



Fondo Sociale Europeo - FSE
Programma Operativo Nazionale 2000/06
"Ricerca, Sviluppo tecnologico ed Alta Formazione
nelle regioni dell'Obiettivo 1" - Misura 1.1 (F.S.E)



Università della Calabria

Dottorato di Ricerca in Ingegneria Chimica e dei Materiali

Tesi

Produzione di Idrogeno dalla reazione di Steam Reforming dell'Etanolo in Reattori a Membrana

Settore Scientifico Disciplinare CHIM/07 – Fondamenti chimici delle tecnologie

Supervisor

Dr. Ing. Angelo Basile

Ch.mo Prof. Enrico DRIOLI

Il Coordinatore del Corso di Dottorato

Ch.mo Prof. Rosario AIELLO

Candidato

Adolfo IULIANELLI

Ciclo XIX

A.A. 2005-2006

**Alle persone che piu' amo
perche' senza di loro la mia vita avrebbe un
senso diverso
perche' ci sono**

INDICE**Capitolo 1: L'idrogeno e le fuel cell: alternative energetiche per il futuro**

1.1 Energia e risorse alternative	pag.	1
1.1.1 Le energie rinnovabili	pag.	3
1.1.2 Le energie alternative	pag.	4
1.2 L'energia e i cambiamenti climatici	pag.	5
1.3 L'idrogeno: un nuovo vettore energetico	pag.	6
1.3.1 elettricità ed idrogeno	pag.	8
1.4 Processi di produzione dell'idrogeno	pag.	9
1.5 Produzione di idrogeno da combustibili fossili	pag.	11
1.5.1 Steam reforming del gas naturale	pag.	11
1.5.2 Gasificazione del carbone	pag.	12
1.5.3 Parziale ossidazione dei combustibili fossili	pag.	13
1.5.4 Autothermal reforming	pag.	14
1.5.5 Hydrocarbon cracking	pag.	14
1.5.6 Gasificazione della biomassa	pag.	15
1.5.7 Reforming solare e termico dei combustibili fossili	pag.	15
1.6 Produzione di idrogeno dall'acqua	pag.	16
1.6.1 Elettrolisi	pag.	16
1.6.2 Fotoelettrolisi	pag.	17
1.6.3 Biofotolisi	pag.	18
1.6.4 Termolisi	pag.	18
1.6.5 Cicli termochimici	pag.	19
1.7 Tecnologia a membrana e reazioni di steam reforming	pag.	20
1.8 L'uso dell'idrogeno in celle a combustibile	pag.	21
1.8.1 AFC (Alkaline fuel cell)	pag.	23
1.8.2 PEMFC (Polymer electrolyte membrane fuel cell)	pag.	23
1.8.3 PAFC (Phosphoric acid fuel cell)	pag.	23
1.8.4 MCFC (Molten carbonate fuel cell)	pag.	23
1.8.5 SOFC (Solid oxid fuel cell)	pag.	24

1.8.6 DMFC (Direct methanol fuel cell)	pag.	24
--	------	----

Capitolo 2: Sistemi e processi di produzione dell'idrogeno a partire dall'etanolo

2.1 Produzione di idrogeno mediante processi di fuel reforming di idrocarburi	pag.	28
2.1.1 Processo di steam reforming	pag.	29
2.1.2 Processo di ossidazione parziale	pag.	30
2.1.3 Processo di autothermal reforming	pag.	31
2.1.4 L'etanolo nei processi di fuel reforming	pag.	31
2.2 Produzione di etanolo	pag.	32
2.3 Reazione di steam reforming dell'etanolo in reattori tradizionali: stato dell'arte		
	pag.	35
2.3.1 Condizioni operative e catalizzatori	pag.	37
2.3.2 Influenza del rapporto molare di alimentazione H_2O/C_2H_5OH	pag.	52

Capitolo 3: Reattori a membrana e meccanismi di trasporto nelle membrane

3.1 Introduzione	pag.	59
3.2 Reattori catalitici a membrana	pag.	60
3.3 Classificazione delle membrane	pag.	62
3.4 Membrane usate nei CMR e negli MR	pag.	63
3.4.1 Membrane dense	pag.	64
3.4.2 Membrane porose	pag.	65
3.5 Configurazione e geometria dei reattori a membrana	pag.	66
3.6 Applicazioni industriali delle membrane	pag.	70
3.7 Meccanismi di trasporto nelle membrane	pag.	77
3.7.1 Meccanismi di trasporto in membrane porose	pag.	77
3.7.1-1 Flusso viscoso	pag.	82
3.7.1-2 Diffusione di Knudsen	pag.	82
3.7.1-3 Diffusione superficiale	pag.	85
3.7.1-4 Diffusione multistrato	pag.	86
3.7.1-5 Condensazione capillare	pag.	86

3.7.1-6 Setaccio molecolare	pag.	87
3.8 Meccanismi di trasporto in membrane dense	pag.	88
3.9 Avvelenamento del palladio e delle sue leghe	pag.	91
3.10 Polarizzazione per concentrazione	pag.	92

Capitolo 4: Steam reforming dell'etanolo: analisi sperimentale

Introduzione	pag.	99
4.1 Apparecchiature sperimentali	pag.	100
4.1.1 Taratura dei mass-flow	pag.	100
4.1.2 Utilizzo del gas-cromatografo	pag.	101
4.1.3 Tarature delle pompe per i reagenti di alimentazione	pag.	102
4.1.4 Rifrattometro di Abbe	pag.	103
4.1.5 Tipologia delle membrane utilizzate nei reattori a membrana	pag.	104
4.1.6 Tipologia dei reattori a membrana utilizzati	pag.	106
4.2 Risultati sperimentali relativi alle membrane MCOMP01, MCOMP02 e MCOMP03	pag.	107
4.2.1 Descrizione dell'impianto sperimentale	pag.	107
4.2.2 Condizioni sperimentali per la reazione di steam reforming dell'etanolo (SRE)	pag.	110
4.2.3 Risultati sperimentali relativi allo steam reforming dell'etanolo per MCOMP01	pag.	112
4.2.4 Risultati sperimentali relativi allo steam reforming del metanolo in MR	pag.	116
4.2.5 Risultati sperimentali dello steam reforming del metanolo per MCOMP01	pag.	117
4.2.6 Deposizione di carbonio in SRE in MR con MCOMP01	pag.	120
4.2.7 Confronti tra SRE e SRM in MR (membrana MCOMP01) e TR	pag.	121
4.3 Risultati sperimentali dello SRE condotto in MR con MCOMP03	pag.	123
4.3.1 Deposizione del carbonio nello SRE condotto in MR con MCOMP03	pag.	125
4.4 Risultati sperimentali relativi allo SRM condotto in MR con MCOMP03	pag.	126

4.5 Confronti tra SRE e SRM in MR (membrana MCOMP03) e TR	pag.	128
4.6 Reazione di SRE condotto in MR con membrana di Pd-Ag	pag.	130
4.6.1 Descrizione dell'impianto sperimentale	pag.	130
4.6.2 Risultati sperimentali	pag.	131
4.7 Risultati sperimentali per lo SRM condotto in MR con membrana di Pd-Ag	pag.	142
4.8 Formazione di depositi di carbonio nello SRE in MR con membrana di Pd-Ag	pag.	154
4.9 Confronti tra SRE e SRM in MR (membrana di Pd-Ag)	pag.	154
4.10 Conclusioni	pag.	155

Capitolo 5: Steam reforming dell'etanolo: influenza del rapporto di alimentazione e della pressione

Introduzione	pag.	157
5.1 Influenza del rapporto molare di alimentazione nello SRE condotto in MR con membrana di Pd-Ag	pag.	157
5.2 Influenza del rapporto molare di alimentazione nello SRM condotto in MR con membrana di Pd-Ag	pag.	165
5.3 Influenza della pressione di reazione nello SRE condotto in MR con membrana di Pd-Ag	pag.	173
5.4 Conclusioni	pag.	176

Capitolo 6: L'uso dell'idrogeno nelle fuel cell a scambio protonico

Introduzione	pag.	179
6.1 Principali variabili nella caratterizzazione di una membrana polimerica	pag.	180
6.1.1 Il poli-solfone solfonato	pag.	182
6.1.2 Il poli-benzimidazolo solfonato	pag.	182
6.1.3 Il poli-eter-eter-chetone solfonato	pag.	183
6.1.4 Il poli-fenossi-benzoil-fenilene solfonato	pag.	184
6.1.5 Il poli-eter-eter-chetone con gruppo Cardo (PEEK-WC)	pag.	184
6.2 Post solfonazione di membrane di PEEK-WC	pag.	185

6.2.1 Materiali e strumentazione nella post-solfonazione di membrane di PEEK-WC	pag. 186
6.2.2 Preparazione delle membrane	pag. 186
6.3 Risultati sperimentali	pag. 190
6.4 Conclusioni	pag. 194

Il seguente lavoro di tesi è stato svolto nell'ambito del Progetto Firb 2004-2006 – Protocollo RBAU01K4HJ – avente titolo: “Propulsore elettrico per la trazione di veicoli: studio di un reformer a membrana per la produzione di idrogeno da idrocarburi”. Il Coordinatore del progetto è il Dr. Silvano Tosti – ENEA mentre il Responsabile scientifico dell'Unità operativa dell'ITM-CNR è il Dr. Angelo Basile.

Gli aspetti riguardanti i reattori a membrana sono stati approfonditi presso l'A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis del Russian Academy of Science (RAS) di Mosca nell'ambito del progetto di cooperazione internazionale CNR-RAS avente titolo “New Catalytic Membranes Containing nanostructures. Synthesis, Simulation and Properties”. Il Responsabile del Progetto (CNR) è il Dr. Angelo Basile mentre il Responsabile del Progetto (RAS) è il Prof. Gennady Terescenko.

Le membrane composite utilizzate nei reattori a membrana trattati in questo lavoro sono state fornite dal Dr. Giovanni Vitulli del CNR-CSMSOA di Pisa e dal Prof. Gustavo Capannelli dell'Università di Genova.

Inoltre, gli aspetti di ricerca riguardanti la solfonazione di membrane polimeriche per PEM fuel cell sono stati approfonditi presso l'Istituto di ricerca GKSS (Germania) nell'ambito del “European Commission Research Directorates General Marie Curie Host Fellowships”. Il Coordinatore del progetto è la Dr. Suzana Perreira Nunes.

Capitolo 1

L'idrogeno e le fuel cell: alternative energetiche per il futuro

1.1 Energia e risorse alternative

L'energia viene prodotta da varie fonti e sotto diverse forme ma l'incessante sfruttamento di queste risorse energetiche ha ampliato la gamma delle problematiche ad esso connesse. Attualmente, l'economia mondiale si fonda sullo sfruttamento dei combustibili fossili (petrolio, carbone e metano), che costituisce circa l'80% del consumo mondiale di energia e concorre notevolmente all'aumento delle concentrazioni in atmosfera di gas ad effetto serra, causa principale dell'alterazione del clima terrestre. Nell'arco temporale di due secoli, a causa della crescente richiesta energetica mondiale, la civiltà industriale ha già bruciato una parte sostanziale delle riserve fossili accumulate nel corso di milioni di anni.

Per quanto attiene al petrolio ed al suo sfruttamento:

- 1) la sua produzione mondiale si è quintuplicata dal 1950 al 1980 per rimanere sostanzialmente costante fino ad oggi;
- 2) dalla fine degli anni '60, la scoperta di nuove riserve petrolifere si è ridotta con una chiara tendenza di lungo periodo, al punto che la media di nuove scoperte nell'ultimo decennio risulta inferiore a meno di un terzo di quella degli anni '50;
- 3) dai primi anni '80 la quantità di petrolio estratto ha superato la quota di quanto ne viene scoperto, nonostante l'uso di tecnologie sempre più sofisticate e risorse finanziarie crescenti.

La quantificazione delle riserve di petrolio ancora esistenti è oggetto di controversia da decenni. Fonti autorevoli e non imputabili di catastrofismo stimano che il picco storico di produzione dei derivati del petrolio sarà probabilmente raggiunto tra il 2006 e il 2008 (Oil & Gas Journal, 2004) [1], a seguito del quale la produzione calerà sul lungo periodo.

A corroborare tale ipotesi, secondo il cosiddetto *modello di Hubbert*, sembra che il petrolio sia in fase di esaurimento (secondo i dati in possesso dall'*International Energy Agency*, le scorte di greggio potrebbero durare ancora per un altro ventennio [5]) e che stia superando il *picco di Hubbert*, identificato dal picco di massima estrazione di petrolio. Se si rivelasse vero, ciò provocherebbe notevoli ripercussioni sull'economia, sullo sviluppo ed il sostentamento energetico della popolazione mondiale nei prossimi decenni ed in particolare del mondo industrializzato, che maggiormente sfrutta i prodotti derivati dal petrolio.

Secondo i dati in possesso Dipartimento sull'Energia della Commissione Europea, la dipendenza dell'Europa dal petrolio sarà ancora massiccia in futuro. Si stima infatti che nel 2030 il petrolio rappresenterà ancora la principale fonte energetica in Europa:

- a) il 90% del suo ammontare proverrà dall'importazione da paesi terzi;
- b) il 34% del fabbisogno totale di energia nell'Unione Europea sarà soddisfatto dallo sfruttamento del petrolio;
- c) il 29% del fabbisogno complessivo sarà soddisfatto dallo sfruttamento del gas naturale;

Di conseguenza, la strategia globale dovrà essere indirizzata verso lo sviluppo di risorse energetiche alternative. Nel contesto del protocollo di Kyoto è emerso che sarà di fondamentale importanza aumentare l'efficienza energetica ed incentivare l'uso di energia pulita e, difatti, la Commissione Europea ha adottato un piano d'azione per favorire il risparmio energetico ed incentivare la ricerca su processi e tecnologie che possano rappresentare un'alternativa all'industria del petrolio. Inoltre, da molte parti del mondo scientifico la via indicata per risolvere il problema energetico del futuro è quella dell'emancipazione dall'utilizzo del petrolio come fonte di sfruttamento energetico, investendo adeguate risorse finanziarie sulla ricerca e sullo sviluppo di fonti alternative il cui sfruttamento, attualmente, soddisfa meno del 20% della produzione energetica mondiale.

1.1.1 Le energie rinnovabili

Delle *energie rinnovabili* fanno parte tutte le risorse derivate dalla radiazione solare in forma diretta (solare, termico, fotovoltaico, etc.) ed indiretta, attraverso il suo effetto sui movimenti dell'aria o dell'acqua (energia idroelettrica, eolica o ricavata dal moto ondoso) o attraverso l'energia fotosintetica accumulata nella biomassa. Si considerano come fonti rinnovabili anche quelle derivate dal calore interno del nostro pianeta (geotermia) e dalle forze gravitazionali (maree).

Le energie rinnovabili potrebbero rappresentare una potenziale risorsa capace di soddisfare parte del fabbisogno energetico mondiale.

L'energia eolica è la tecnologia per generazione di elettricità coi più forti tassi di crescita. Nella sola Unione Europea, tra il 1996 ed il 2003, si è realizzato un incremento medio del 35%, mentre a livello mondiale, la potenza installata nel solo anno 2002 equivale all'intera potenza in funzione nel 1997.

Anche l'energia solare è in forte crescita. Il solare termico, nel corso degli anni '90 è cresciuto oltre l'11% annuo nell'Unione Europea.

Il mercato del fotovoltaico è in crescita ancor più rapida, pur se partendo da basi più ristrette.

Altri settori delle rinnovabili hanno fatto registrare tassi di crescita più moderati ma pur sempre notevoli sul lungo periodo, come la biomassa (6% annuo dal 1995 al 2001) o la geotermia (4%), mentre l'energia idroelettrica ha una crescita intorno all'1%, dato che gli sviluppi del mini-idroelettrico non sono statisticamente percepibili, essendo gran parte del potenziale su larga scala già in uso.

Oggi, circa il 13% della domanda globale di energia è soddisfatto da energie rinnovabili e, secondo le stime dell'*European Renewable Energy Council* [2], esse potrebbero soddisfare quasi il 50% della domanda globale di energia entro il 2040. Tale stima si basa su ipotesi di tassi di crescita di lungo periodo che presumono politiche economiche di sostegno ed investimento simili a quelle messe in atto nel corso del ventesimo secolo per sviluppare l'infrastruttura e i mercati del petrolio, del gas e del nucleare in primo luogo nei paesi industrializzati e poi nei paesi in via di sviluppo. Le risorse naturali possono essere sfruttate in maniera massiccia grazie ai progressi tecnologici compiuti fino ad oggi, mentre la realizzazione di impianti per le energie rinnovabili dipende dai prezzi

relativi delle diverse fonti di energia. Tutto ciò può essere inquadrato nella problematica della transizione tecnologica [6]; difatti, i costi, per larghe economie di scala, sono ancora elevatissimi nonostante le notevoli riduzioni di costo operate nei vari settori delle rinnovabili nel corso degli anni.

Pertanto, la problematica degli (attuali) alti costi e dell'impatto ambientale (eolico e solare), l'atteggiamento ostativo delle multinazionali del petrolio unite alla disomogeneità delle politiche di sviluppo ed investimento dei vari paesi in infrastrutture adatte allo sfruttamento delle rinnovabili hanno notevolmente rallentato lo sviluppo di un'industria alternativa a quella del petrolio.

1.1.2 Le energie alternative

Il concetto di *energie alternative* si usa ancora spesso come sinonimo di *rinnovabili* o di fonti energetiche in grado di permettere uno *sviluppo sostenibile*. La sua definizione nasce per indicarne la loro distinzione da quelle di natura fossile definite *non rinnovabili*. In passato, sono state incluse nella categoria delle fonti *rinnovabili* anche tecnologie che non lo sono e che a tal fine sono state definite *alternative*. Grazie allo sviluppo della tecnologia delle *celle a combustibile*, l'*idrogeno* è il miglior candidato a diventare presto un vettore di energia in uso su larga scala. Esso, difatti, rappresenterebbe uno strumento utilissimo per risparmiare energia, tutelare l'ambiente e svincolarci dallo sfruttamento dei combustibili fossili.

L'idrogeno non è un composto che si trova allo stato libero in natura, pertanto la «nuova economia a idrogeno» potrà essere considerata rinnovabile solo se le grandi quantità di energia necessarie alla sua produzione proverranno da fonti come la biomassa, la quale però può essere considerata una risorsa rinnovabile nei limiti di un'agricoltura e silvicoltura sostenibili, ovvero in cui le quantità di biomassa sfruttate non eccederanno la quota di quelle rigenerate dai cicli di crescita naturali.

1.2 L'energia e i cambiamenti climatici

I cambiamenti climatici legati alle attività dell'uomo sono tra i problemi principali e più gravi del ventunesimo secolo.

Le emissioni di gas serra tendono ad innalzare le temperature globali, comportando una serie di effetti deleteri per il pianeta, tra i quali l'aumento della siccità, incendi, alluvioni ed inondazioni. In assenza di interventi decisi, le emissioni globali di questi pericolosi gas sono destinate a crescere enormemente. E' opinione diffusa di molti scienziati che per evitare pericolosi cambiamenti climatici è necessario ridurre le emissioni di gas serra. Analisi effettuate dal "Intergovernmental Panel On Climate Change" [3] indicano che bisognerebbe abbassare ogni anno del 60% le emissioni globali fino al 2100 per evitare di raggiungere livelli di gas serra in atmosfera superiori al doppio di quelli che c'erano nell'epoca pre-industriale. Un cambiamento del genere richiede infrastrutture specifiche ed ingenti investimenti economici al fine di sviluppare ed introdurre nuove tecnologie. La sostanziale riduzione delle emissioni in atmosfera non sarà comunque sufficiente a evitare cambiamenti climatici già in corso.

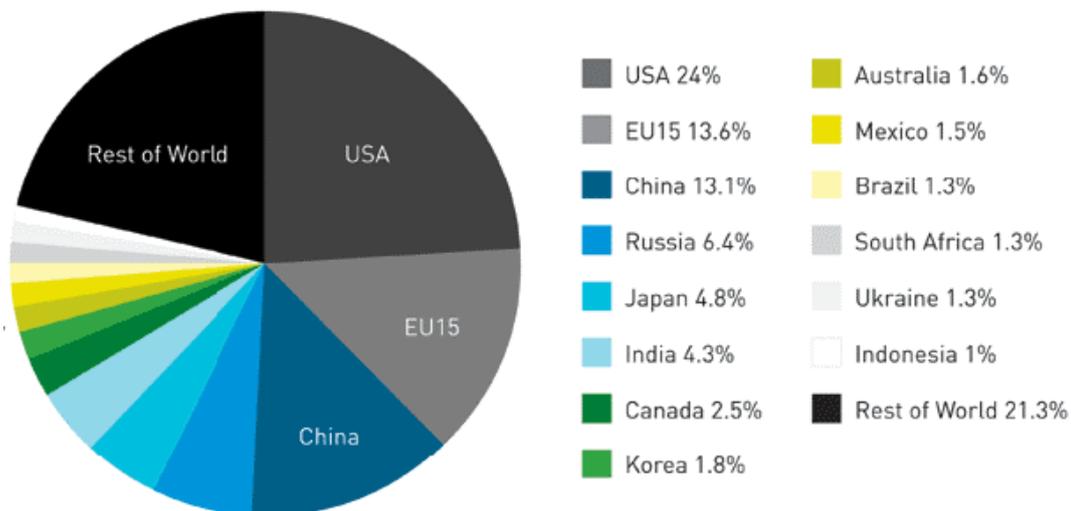


Fig. 1.1 Anidride carbonica totale derivante dall' energia non rinnovabile

Le emissioni dei gas serra provengono da una serie di fonti e attività. Poiché non esistono da parte di molte nazioni dati totali ed esaustivi relativi alle emissioni in atmosfera, risulta complesso tracciare un quadro della situazione globale. Tuttavia, la produzione ed il consumo di energia costituiscono una grande fonte di emissioni; secondo una stima effettuata dal *World Resources Institute* [4] rivela che il 60% circa delle emissioni globali degli ultimi cinque anni è legato al rilascio di biossido di carbonio conseguente all'uso di energia. Difatti, Paesi come Stati Uniti, Unione Europea, Cina, Russia, Giappone e India risultano essere responsabili di quasi la metà delle emissioni globali (rilasciate in totale in atmosfera) e di quasi 2/3 dell'anidride carbonica totale derivante dall'utilizzo di energia (Fig. 1.1) e si prevede che, a causa della crescente economia dei paesi in via di sviluppo, le emissioni da parte di queste nazioni sono destinate a aumentare enormemente nei prossimi 20-30 anni. Inoltre, le emissioni totali rilasciate dai paesi meno sviluppati, che non hanno target di tipo quantitativo e che non sono vincolati dal Protocollo di Kyoto, sono destinate a superare in breve tempo quelle dei paesi industrializzati. E' evidente, pertanto, che affinché risulti efficace, un provvedimento di tipo globale in campo energetico dovrà interessare tutti i Paesi che complessivamente emettono maggiori quantitativi di gas inquinanti con la sottoscrizione di trattati che prevedano un significativo abbattimento dei gas serra.

1.3 L'idrogeno: un nuovo vettore energetico

L'idrogeno (termine coniato dal francese Antoine Lavoiser [7, 8] e derivato dal greco come composizione del verbo γίγνομαι "generare" e ἕρως "acqua") è il primo elemento della tavola periodica, il più semplice degli elementi noti all'uomo e il più abbondante nell'universo (basti pensare che le stelle sono essenzialmente costituite da tale costituente). Ogni atomo contiene unicamente un elettrone ed un protone, mentre l'idrogeno in forma molecolare (H₂) si presenta in condizioni ambiente come un gas incolore ed inodore. Esso non si decompone, non è tossico, nè cancerogeno. Nonostante l'ampiezza delle curve di infiammabilità e di esplosività (limite di infiammabilità: 4% - 75% in volume in aria, 4% - 94% in ossigeno) e di detonazione (18.5% - 59%), i rischi connessi all'estrema volatilità dell'idrogeno possono essere evitati dotando gli impianti

di adeguato sfiumo che impediscano il ristagno. Inoltre, esso non è corrosivo, seppure, a causa dell'alta affinità col carbonio presente negli acciai, possa dare luogo a fenomeni di "infragilimento", minandone la struttura metallica. Sul nostro pianeta, l'idrogeno non esiste come gas, ma si combina con altri elementi, principalmente: ossigeno (O_2) e carbonio (C). Legandosi all'ossigeno esso forma la molecola dell'acqua (H_2O), mentre combinandosi con il carbonio può dare origine a diversi composti quali il metano (CH_4), il carbone ed il petrolio.

L'idrogeno è presente in tutti gli esseri viventi –biomassa- e possiede il più elevato contenuto energetico rispetto ad ogni altro combustibile se rapportato al peso atomico, ma il più basso se rapportato al volume. È l'elemento più leggero e si trova sotto forma gassosa già in condizioni di temperatura e pressione ambiente.

Esso rappresenta una valida soluzione alla necessità di ridurre le emissioni di gas tossici in atmosfera e la possibilità di ottenere energia pulita. La prospettiva di un'economia basata sull'idrogeno porta con sé la promessa di una sostanziale riduzione delle emissioni inquinanti (in generale) e dei gas serra (in particolare), associate al consumo di energia in tutti i settori dell'economia. Nonostante i molti aspetti positivi, sussistono comunque dei problemi legati all'impiego di questo elemento:

- 1) per poter essere utilizzato necessita di essere estratto, presentandosi in natura legato sempre ad altri elementi;
- 2) la miscela con l'ossigeno presente in atmosfera è esplosiva;
- 3) è un gas altamente fugace che necessita di metodi di stoccaggio appropriati.

Sebbene le tecnologie attuali offrano parecchi procedimenti differenti per produrlo, conservarlo ed utilizzarlo, questi sono stati sviluppati principalmente per applicazioni in ambiti industriali per cui l'impiego di idrogeno, considerato come materia prima, risulta economico in quanto il costo di quest'ultimo è ammortizzato dal costo del prodotto finito. I limiti correnti al suo utilizzo come vettore energetico riguardano i livelli di competitività con i combustibili tradizionali di origine fossile in termini di costo, performance e sicurezza. Questi limiti, al contempo, giustificano e sono giustificati dall'assenza di un'infrastruttura adeguata per la generazione, trasmissione, stoccaggio e distribuzione dell'idrogeno agli utenti finali.

1.3.1 Elettricità ed idrogeno

La maggior parte dell'energia utilizzata attualmente proviene dai combustibili fossili, mentre solo il 6% circa proviene da fonti rinnovabili. La produzione di energia da fonti rinnovabili è limitata da risorse primarie – come il sole e il vento – a carattere intermittente e/o distribuzione geografica irregolare e spesso poco favorevole in termini di distanza dalle utenze finali (città, complessi industriali, etc.) Le fonti secondarie, denominate vettori energetici sono funzionali alla trasmissione, immagazzinamento e distribuzione di energia alle utenze finali, dove questa viene trasformata nei diversi servizi (illuminazione, riscaldamento, mobilità, potenza motrice, etc.). L'elettricità, generata da diverse fonti primarie (fossili, rinnovabili ed assimilate come i rifiuti urbani), è una fonte secondaria di energia, estremamente versatile che contribuisce alla fornitura di una vasta gamma di servizi energetici per mezzo di svariate tecnologie di utilizzo finale (dalla lampadina ai motori elettrici ed alle resistenze dissipative, fino a sistemi complessi come elettrodomestici e macchine industriali basate su queste tecnologie). Questa versatilità fa sì che l'energia elettrica copra una frazione sempre crescente dei servizi energetici in tutti i settori dell'economia, dal residenziale al terziario, dal commercio all'industria. I limiti posti dal costo di tecnologie e metodi di stoccaggio dell'energia elettrica ne riducono però l'applicazione nei settori del trasporto a solo quello ferroviario e, in misura inferiore, alle altre forme di trasporto pubblico su strada (tram, filobus) o speciali (metropolitane, funivie e teleferiche).

Al pari dell'elettricità, l'idrogeno è un vettore energetico la cui produzione può avvenire a partire dalle più svariate fonti primarie di energia e l'uso del quale comporta impatti ambientali pressochè irrilevanti. Il legame idrogeno rappresenta una forma di stoccaggio di energia per via chimica, caratteristica che lo rende un'attraente alternativa nei tradizionali combustibili di origine fossile che dominano oggi la fornitura di energia ai vari settori del trasporto. Seppure lo stoccaggio di sue sufficienti quantità a bordo di veicoli rappresenti ancora una sfida tecnologica per via delle sue caratteristiche chimico-fisiche, l'intrinseca capacità di immagazzinare l'energia a lungo e medio termine (senza incorrere in significative perdite) dà luogo all'idea di un mercato dell'energia futuro in cui l'idrogeno si affianchi a quello dell'elettricità. Sarebbe possibile, in tal modo, fornire una più ampia gamma dei servizi energetici per mezzo di due vettori "puliti".

Lo sviluppo di un'infrastruttura energetica basata sull'idrogeno come vettore energetico principale per la trasmissione su larghe distanze e lo stoccaggio di energia, in combinazione con l'energia elettrica a livello di distribuzione all'utenza finale, permetterebbe, inoltre, l'adozione su larga scala di sistemi basati sulle fonti rinnovabili e la riduzione della dipendenza dalle fonti di origine fossile.

1.4 Processi di produzione dell'idrogeno

I processi di produzione dell'idrogeno rispondono all'esigenza di una riduzione dell'inquinamento, se legati all'utilizzo dei combustibili di origine fossile, nei centri urbani ed industriali ed ai problemi climatici. Sul lungo termine, tuttavia, essi contribuiranno inevitabilmente ad accelerare il depauperamento delle risorse fossili mondiali.

I processi di “*fuel reforming*” (reforming di idrocarburi, gasificazione) presentano degli aspetti comuni: tutti prevedono una reazione di reforming primaria che trasforma il combustibile liquido o gassoso in un composto gassoso di sintesi (fuel reformate o syngas) ricco in idrogeno ed in cui sono presenti altre impurità (principalmente monossido di carbonio). Successivamente, sono previsti uno o più livelli di trattamento (clean-up) del gas di sintesi prodotto nel reattore di reforming primario, progettati per convertire il monossido di carbonio in anidride carbonica, a mezzo di reazioni con acqua o con ossigeno. I processi di gasificazione prevedono la produzione di syngas a partire da combustibili solidi e liquidi (idrocarburi e biomassa). Per tutti i processi a valle della sezione di clean-up possono essere previsti ulteriori sistemi di purificazione dell'idrogeno che separano CO₂ ed altre impurità. L'anidride carbonica così separata, se ad alte temperature, può essere processata in sezioni a recupero energetico, per poi essere compressa ed inviata allo stoccaggio.

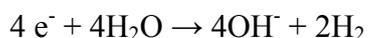
I sistemi di produzione di idrogeno per dissociazione dell'acqua, associati a sistemi basati su fonti di energia rinnovabile, rispondono, invece, sia alle esigenze ambientali-climatiche sia a quelle di sicurezza dell'approvvigionamento energetico.

I processi di dissociazione dell'acqua prevedono la produzione di idrogeno per dissociazione delle molecole di acqua nei componenti elementari idrogeno e ossigeno, secondo diversi tipi di reazioni:

- a) elettrolisi, essa opera separando l'acqua in idrogeno e ossigeno consumando energia elettrica;
- b) elettrolisi di vapore, variante dell'elettrolisi convenzionale, essa riceve parte dell'energia sotto forma di calore, rendendo il processo più efficiente;
- c) dissociazione dell'acqua per via termochimica, la separazione termochimica dell'acqua in idrogeno e ossigeno avviene mediante l'utilizzo di calore e sostanze chimiche intermedie;
- d) dissociazione dell'acqua per via fotoelettrochimica, si utilizzano dei semiconduttori per la separazione dell'acqua a mezzo della radiazione solare;
- e) sistemi fotobiologici, la separazione dell'acqua in questo caso avviene tramite l'utilizzo di microrganismi e a mezzo della radiazione solare;
- f) dissociazione termica dell'acqua, è una separazione per via puramente termica che richiede temperature molto alte (oltre i 1000 °C).

I processi di elettrolisi operano la dissociazione dell'acqua nei componenti elementari (idrogeno e ossigeno) attraverso il passaggio di una corrente elettrica. L'acqua pura viene quindi ionizzata disciogliendo un sale, un acido o una base. Al catodo viene prodotto idrogeno a bassa pressione e con un elevato grado di purezza (~100%) mentre i sottoprodotti acqua e ossigeno devono essere rimossi prima dell'erogazione.

Le reazioni di riduzione (catodo) e di ossidazione (anodo) sono le seguenti:



La cella elettrolitica è costituita dagli elettrodi (anodo e catodo), da un elettrolita e da un setto separatore (membrana). I tipi più comuni sono le celle alcaline, le celle ad elettrolita polimerico e le celle ad alta temperatura, classificate in maniera differente in base all'elettrolita usato ed alla temperatura operativa.

Nei processi termochimici, invece, si giunge alla dissociazione dell'acqua nei suoi componenti (idrogeno e ossigeno) attraverso reazioni di ossidoriduzione di vari composti

intermedi. L'energia necessaria al completamento delle reazioni può essere fornita da un'ampia varietà di sorgenti (solare, combustibili fossili, nucleare).

1.5 Produzione di idrogeno da combustibili fossili

Il modo più economico per produrre idrogeno consiste nell'utilizzo di petrolio o di suoi derivati. Infatti, circa il 97% dell'idrogeno prodotto è ottenuto dai combustibili fossili, mentre soltanto un 3% si ottiene tramite l'elettrolisi dell'acqua [1].

1.5.1 Steam reforming del gas naturale

Attualmente, il processo dello *steam reforming* del gas naturale [9] è sicuramente uno dei sistemi più utilizzati. Il metano viene fatto reagire con vapore acqueo e aria in presenza di un catalizzatore a base di nichel secondo la reazione (1) condotta a 900°C:



Il prodotto della reazione è quello che viene comunemente chiamato "synthesis gas" (o "syngas"), ovvero un gas di sintesi che può essere utilizzato nella preparazione di una serie di prodotti commerciali, tra i quali: l'idrogeno, l'ammoniaca, il metanolo e vari composti chimici organici. Per incrementare la resa in idrogeno, il processo di steam reforming si combina con quello del *water-gas shift reaction* (2) nel quale il monossido di carbonio reagisce con acqua alla presenza di un adeguato catalizzatore:



In alcuni casi, per bilanciare dal punto di vista energetico la reazione endotermica dello steam reforming, si usa accoppiare la reazione di parziale ossidazione del gas naturale (3) con l'aria o con l'ossigeno che, invece, è una reazione fortemente esotermica.



1.5.2 Gasificazione del carbone

Il metodo più antico per la produzione di idrogeno consiste nella gasificazione del carbone. Se riscaldato in condizioni di ridotto apporto di aria (condizione detta *destructive distillation* oppure *pyrolysis*), il carbone viene convertito in una miscela di idrogeno, metano, monossido di carbonio (in proporzioni in genere pari rispettivamente a 50, 35 e 8%), insieme con il catrame di carbone e con il carbon-coke [10,11]. Diversamente, quando il carbone riscaldato viene fatto reagire con il vapore acqueo (4) avviene la reazione *water-gas*:



Questa reazione venne ampiamente utilizzata prima della seconda guerra mondiale per ottenere l'idrogeno indispensabile alla sintesi dell'ammoniaca attraverso il *processo di Haber*.

La maggior parte dell'idrogeno utilizzato a tale scopo viene ricavata dal gas naturale attraverso la reazione di steam-reforming, che non è solo meno inquinante ma anche meno costosa.

La reazione di water-gas è fortemente endotermica e pertanto cessa appena termina l'apporto adeguato di calore. Al contrario, la reazione di combustione del carbone o del carbon-coke in aria è fortemente esotermica. Anche in questo caso, per compensare il calore necessario alla reazione endotermica di water-gas, si procede all'accoppiamento delle due reazioni in modo da raggiungere un equilibrio tra il calore liberato e quello assorbito. Le due reazioni potrebbero essere condotte una di seguito all'altra, o, come avviene solitamente, contemporaneamente, alimentando una miscela di aria e vapore acqueo. Il gas risultante da questa reazione è una miscela di monossido di carbonio, idrogeno, diossido di carbonio e azoto. Usando l'ossigeno al posto dell'aria, si può ottenere un gas con un superiore potere calorifico, ma per molte applicazioni questa non è una scelta molto conveniente. Anche in tale processo, la miscela di gas che si ottiene attraverso la reazione di water-gas può essere migliorata in termini di produzione di idrogeno attraverso la reazione di *water-gas shift*.

Il procedimento della gasificazione del carbone è abbastanza complesso. Negli impianti di gasificazione, un letto di carbone si muove verso il basso attraverso un reattore verticale in controcorrente rispetto ad un flusso in risalita di gas (una miscela di ossigeno e vapore acqueo) in pressione (circa 30 atm). Durante la discesa del carbone la temperatura sale progressivamente. Nella zona superiore avviene la pirolisi, poi la gasificazione ed, infine, la combustione nella zona inferiore dove si raggiungono temperature di 1200 °C. Il potere calorifico del gas risultante varia a seconda che si utilizzi ossigeno puro o una miscela di ossigeno e aria. L'intero ciclo combinato di gasificazione integrata (IGCC, *integrated gasification combined-cycle*) per la generazione dell'elettricità dal carbone, ha la caratteristica di innalzare l'efficienza termica fino a più del 50%, con il vantaggio di ridurre enormemente l'emissione di gas serra. In sintesi, è necessaria l'ottimizzazione del processo di gasificazione del carbone per una produzione efficiente di idrogeno economico e pulito. L'uso di ossigeno per gasificare il carbone ha la capacità potenziale di ridurre i costi ed aumentare l'efficienza dell'intero sistema. Utilizzando aria al posto dell'ossigeno, il costo della separazione del gas diventa molto alto poiché, oltre all'anidride carbonica, si renderà necessario separare anche una grande quantità di azoto. Attualmente, si sta cercando di sviluppare diverse metodologie in modo da avere più opzioni basate sull'utilizzo di metalli, ceramica o membrane polimeriche.

1.5.3 Parziale ossidazione dei combustibili fossili

La parziale ossidazione dei combustibili fossili è un metodo di produzione dell'idrogeno nel quale il combustibile, ossigeno e vapor acqueo vengono combinati in proporzioni tali da essere convertiti in una miscela di idrogeno e monossido di carbonio. Generalmente, il totale di idrogeno prodotto con questa tecnologia rappresenta solo il 75% di quello prodotto grazie a processi di steam-reforming. A seconda della composizione di alimentazione e del tipo di combustibile fossile utilizzato, il processo di ossidazione parziale può procedere sia in maniera catalitica sia in forma non catalitica.

Nell'ultimo caso, esso si sviluppa con temperature elevate (tra i 1100 e i 1500 °C) facendo uso di ogni tipo di combustibile fossile possibile, inclusi gli olii combustibili residui pesanti ed il carbone. Al contrario, il processo catalitico avviene a temperature

significativamente più basse (tra i 600 e i 900 °C) e gli idrocarburi generalmente utilizzati sono di tipo leggero, quali ad esempio il gas naturale e la nafta. Lo svantaggio della reazione di ossidazione parziale è che essa richiede dei costi aggiuntivi legati all'esigenza di utilizzare ossigeno (piuttosto che aria, che darebbe origine agli inquinanti ossidi di azoto ed alla diluizione dell'idrogeno con l'azoto residuo).

1.5.4 Autothermal reforming

Nella reazione di *autothermal reforming*, il processo esotermico di parziale ossidazione viene combinato con quello endotermico dello steam reforming in modo che il processo di gasificazione non richieda in teoria alcun input energetico esterno.

Nel campo della ricerca, nuove tecnologie sono in fase di sviluppo e tra esse rilevante è quella che prevede la progettazione e l'ottimizzazione dei “reattori catalitici caldi” (*hot-reactors*) basati sull'uso dell'ossigeno come ossidante invece che dell'aria. Inoltre, in parallelo si sta incentivando lo sviluppo di tecniche avanzate e meno costose riguardanti la separazione dell'ossigeno.

1.5.5 Hydrocarbon cracking

L'idrogeno può essere prodotto anche attraverso la decomposizione termocatalitica diretta (definita *cracking*) del metano o di altri idrocarburi. Per soddisfare il fabbisogno energetico necessario alla conduzione di tale processo, è stato proposto di utilizzare il calore generato da una “torcia al plasma” o da dischi e torri solari. L'energia richiesta per mole di idrogeno è minore rispetto a quella richiesta dal processo di steam reforming ed, inoltre, il meccanismo è più semplice. Dal processo viene generato un sottoprodotto chiamato *carbone solido pulito* che viene catturato ed immagazzinato molto più facilmente del biossido di carbonio gassoso. Il principale inconveniente di tale sistema di produzione di idrogeno rimane, tuttavia, il problema della progressiva disattivazione del catalizzatore a causa dei depositi di carbonio sulla sua superficie, la cui riattivazione provoca indesiderate emissioni di biossido di carbonio.

1.5.6 Gasificazione della biomassa

Il processo di gasificazione della biomassa non rappresenta una nuova tecnologia. Difatti tale processo non venne più utilizzato con il progressivo sfruttamento del petrolio, inizialmente disponibile in grandi quantità e a basso costo [11].

Attualmente, la biomassa è considerata un'alternativa all'utilizzo del carbone, grazie al suo breve periodo di rigenerazione e al suo ciclo di utilizzo che non è legato ad alcun rilascio di gas-serra in atmosfera.

Col termine *biomassa* si designano materiali quali: il legno, il carbone vegetale, rifiuti biologici (trucioli di legno, segatura, e altri), fango di perforazione, residui delle colture (steli del cotone, gusci del cocco, e altri), etc. La maggior parte di questi materiali possiede un contenuto in acqua che varia tra il 5 e il 30% in peso ed è adatta al processo di gasificazione, sebbene ci siano delle eccezioni e non sia sempre possibile portare a gasificazione alcuni tipi di materiali.

La gasificazione è un processo termochimico che viene usato per la sua conversione in una miscela gassosa contenente generalmente: monossido di carbonio (15-30%), idrogeno (10-20%), metano (2-4%), acqua (6-8%) e i gas inerti quali il biossido di carbonio (5-10%) e azoto (45-60%). Il meccanismo è abbastanza complesso e prevede, nei diversi passaggi: il trattamento della biomassa (livellamento, taglio, disidratazione) e la gasificazione e depurazione dei gas (per rimuovere catrame e polvere). Al fine di abbassare il costo legato alla separazione dell'idrogeno dagli altri gas, in genere si procede a gasificare con ossigeno o vapore.

1.5.7 Reforming solare e termico dei combustibili fossili

L'energia solare può essere utilizzata per produrre gas di sintesi (monossido di carbonio e idrogeno) da gas contenenti metano. Il gas prodotto può essere fatto reagire successivamente con vapore acqueo in modo da spingere il processo verso una maggiore produzione di idrogeno (oltre che alla formazione di biossido di carbonio). Il gas di sintesi derivante dal reforming termico contiene una grande quantità di energia solare

incorporata (fino al 25%) e permette di ottenere elevate efficienze termiche e ridurre le emissioni di biossido di carbonio.

Per quanto riguarda la ricerca, l'obiettivo che si vuole centrare con il reforming solare e termico per la produzione di idrogeno è quello legato all'abbassamento dei costi dell'intero processo.

1.6 Produzione di idrogeno dall'acqua

L'acqua è un'altra enorme riserva naturale che permetterebbe di ricavare una grande quantità di idrogeno con un grado di purezza tale per da poter essere utilizzato direttamente in processi di produzione di energia elettrica avanzati (*celle a combustibile*). Il processo attraverso il quale si rompe la molecola di acqua, tuttavia, richiede a sua volta un cospicuo dispendio di energia, sia essa di tipo elettrico, chimico o termico.

1.6.1 Elettrolisi

L'elettrolisi dell'acqua è compatibile con un ampio numero di tecnologie per la produzione di elettricità sia attuali che future (come ad esempio quelle che prevedono l'uso di carbone o gas naturale con sequestro del biossido di carbonio o le fonti rinnovabili) [12]. L'integrazione dell'elettrolisi dell'acqua con la produzione di elettricità mediante uso di fonti rinnovabili di energia (solare, eolica, idroelettrica, etc.) sarebbe in grado di creare un ciclo di produzione dell'elettricità completamente sostenibile. L'idrolisi può anche essere associata facilmente ad una fonte di energia rinnovabile intermittente come ad esempio una turbina a vento. Ciò rende possibile la creazione di un sistema di funzionamento grazie al quale l'energia in eccesso viene utilizzata per la produzione di idrogeno. Nonostante sia una tecnologia abbastanza matura e conosciuta, solo una piccola percentuale dell'idrogeno prodotto a livello mondiale viene ottenuta grazie alla reazione di elettrolisi, a causa del fatto che si tratta di un meccanismo a grande dispendio energetico. Infatti, quanto più velocemente avviene la generazione dell'idrogeno, tanto maggiore è la potenza richiesta per chilogrammo prodotto. Di conseguenza, si preferisce far lavorare gli impianti di elettrolisi a bassa densità di

corrente (e, quindi, a bassi tassi di produzione) in modo da risultare molto più efficienti. Al giorno d'oggi, sistemi di dimensioni ridotte con elettroliti polimerici (*polymer electrolytes*) possono raggiungere un'efficienza dell'80-85%, mentre unità di ampie dimensioni che utilizzano elettroliti alcalini (*alkaline electrolyte*) possono raggiungere il 70-75% di efficienza. Gli elettrolizzatori a vapore, nei quali parte dell'energia richiesta per scindere la molecola di acqua viene fornita dal calore, possono raggiungere un'efficienza veramente elevata (superiore al 90%), ma attualmente non sono entrati nel circuito commerciale.

Per quanto concerne il settore della ricerca, l'elettrolisi dell'acqua è considerata una delle tecnologie chiave per la distribuzione di idrogeno in quanto essa è compatibile sia con le tecnologie di generazione della potenza già esistenti e in uso sia con quelle alternative considerate “*environmentally friendly*”. In questo settore, sono ingenti gli investimenti per lo sviluppo di sistemi di elettrolisi compatti e a basso costo con un' elevata efficienza; inoltre, si ha allo studio un sistema di integrazione di impianti di elettrolisi con fonti di energia rinnovabili. Difatti, le *pila a combustibile/sistemi di elettrolisi* hanno la capacità potenziale di ridurre i costi dell'intero sistema di produzione, grazie al fatto che combinano due funzioni in una singola unità. Malgrado i notevoli investimenti sia in termini di ricerca sia in investimenti finanziari, la tecnologia legata all'elettrolisi dell'acqua per la produzione di idrogeno presenta ancora il notevole limite degli alti costi energetici di processo.

1.6.2 Fotoelettrolisi

La fotoelettrolisi è uno dei tre possibili metodi di produzione diretta dell'idrogeno mediante l'utilizzo della radiazione solare [13]. La luce viene convertita in energia elettrica e chimica usando un ossido semi-conduttore, come il diossido di titanio (TiO_2), per assorbire i fotoni e fornire ossigeno ed elettroni. Questi fluiscono attraverso un circuito esterno e liberano l'idrogeno passandolo al “*metal counter electrode*”. Grazie al suo costo relativamente basso, il diossido di titanio è molto più conveniente del materiale fotovoltaico. Tuttavia, il titanio possiede una elevata “*band-gap energy*” (equivalente a circa 3.2 eV) ed assorbe energia luminosa solo nell'intervallo ultravioletto dello spettro e non nella parte visibile. L'efficienza di produzione dell'idrogeno di questo sistema varia

tra l'1 e il 2%, valori al di sotto del target commerciale pari al 10%. Per ottenere risultati migliori nello sviluppo di tale tecnologia, la maggior parte delle ricerche nel settore sono mirate a sviluppare una tipologia di assorbimento da parte del diossido di titanio anche nel campo visibile dello spettro, attraverso la modifica della band-gap e delle proprietà di assorbimento della radiazione luminosa.

1.6.3 Biofotolisi

La fotosintesi è un processo che prevede la scissione della molecola d'acqua in ossigeno ed idrogeno; quest'ultimo reagisce con il biossido di carbonio dando luogo a carboidrati. Esistono in natura alcuni gruppi di micro-alghe che sono in grado di rilasciare idrogeno; le alghe verdi, ad esempio, contengono un enzima (*l'idrogenasi*) capace di catalizzare la riduzione dei protoni da parte degli elettroni per formare idrogeno. In ogni caso, dal punto di vista biologico il sistema non è strutturato in modo da poter lavorare in continuo. Ciò è dovuto al fatto che l'enzima è molto sensibile all'ossigeno e viene sintetizzato solo dopo parecchie ore di pre-incubazione al buio in condizioni anaerobiche. Pertanto, quando le alghe producono ossigeno dopo un breve periodo di esposizione alla luce del sole, il tasso di produzione dell'idrogeno decresce. Per superare questo problema, si sta investigando su processi a due stadi di "*biofotolisi indiretta*" nei quali a uno stadio fotosintetico in cui viene fissata l'anidride carbonica segue uno stadio di fermentazione anaerobica che produce l'idrogeno, in assenza di luce. La produzione di idrogeno foto-biologica ha minime implicazioni dal punto di vista dell'inquinamento e del rilascio di gas serra ed è pertanto un'ottima tecnologia da sviluppare. Tale processo però presenta il limite in questa fase iniziale di sviluppo di mostrare un'efficienza di produzione troppo bassa.

1.6.4 Termolisi

La dissociazione dell'acqua è una reazione altamente endotermica. A temperature superiori ai 1500 °C, il vapore acqueo inizia a dissociarsi in idrogeno ed ossigeno con un aumento del tasso di dissociazione al crescere della temperatura ed al diminuire della

pressione. Per la completa dissociazione della molecola di acqua in idrogeno ed ossigeno, sono richieste temperature superiori ai 3200 °C. In ogni caso, è possibile produrre idrogeno dall'acqua a temperature più basse utilizzando dei catalizzatori insieme con membrane permeabili gas-selettive. La continua rimozione dell'ossigeno fa in modo che esso non si ricombini a formare molecole di acqua, cosicché sia consentita la produzione di un'apprezzabile quantità di idrogeno anche a 1000 °C. Tale temperatura può essere facilmente raggiunta indirizzando i raggi solari provenienti da migliaia di specchi verso un accumulatore termico posto sulla cima di una "torre solare". Il problema principale con gli impianti di termolisi sono i bassi tassi di efficienza di conversione e le grosse perdite di calore. E' stato studiato che la radiazione solare-termica possa rendere più semplice e migliorare la decomposizione fotoelettrochimica dell'acqua, permettendo di condurre il processo ad alti valori di temperatura e pressione. La radiazione ricevuta dalla torre solare verrebbe separata nella componente infrarossa per portare acqua pressurizzata a temperature intorno almeno ai 3000 °C e nella radiazione visibile/ultravioletta in modo da indurre la reazione di scissione (*splitting*) dell'acqua. Calcoli di termodinamica suggeriscono che l'energia richiesta viene sostanzialmente ridotta ad alti valori di temperatura e di pressione e pertanto la conversione dell'energia solare in idrogeno dovrebbe raggiungere efficienze attorno al 20%.

1.6.5 Cicli termochimici

E' possibile decomporre l'acqua per formare idrogeno utilizzando energia termica attraverso i *cicli termochimici*. Questi sono l'esatto risultato di una sequenza di reazioni chimiche e portano alla decomposizione dell'acqua in idrogeno e ossigeno attraverso il calore fornito da una fonte esterna. All'interno del ciclo viene fornita energia a una reazione chimica endotermica e viene rilasciata da una reazione esotermica. Il ciclo termochimico permette di produrre idrogeno dall'acqua a temperature molto più basse rispetto a quelle richieste dalla termolisi e permette di arrivare a efficienze del 40- 50%. I cicli possibili sono molteplici e diversi tra loro, fra questi rientrano quelli maggiormente studiati e attualmente meglio conosciuti quali: il "Ciclo zolfo-iodio" ed il "Ciclo calcio-bromo"; entrambi richiedono temperature di processo rispettivamente di 850 e 760 °C

mentre è ancora in fase di studio il “Ciclo rame-cloro” che richiederebbe temperature minori (attorno ai 550 °C). Il problema di tale tecnologia è relativo alla ricerca di un'ottimale combinazione dei cicli termochimici con i concentratori solari e con il calore di scarto proveniente dalle centrali elettriche e/o dai processi industriali, in modo che essa risulti efficace anche nel contenimento dei costi realizzativi.

1.7 Tecnologia a membrana e reazioni di steam reforming

La tecnologia delle membrane integra i sistemi per lo svolgimento di processi chimici quali le reazioni di “*steam reforming*”, “*steam reforming ossidativo*”, “*dry reforming*” e “*water-gas shift*” [14-18]. In generale, le membrane adatte per la produzione di idrogeno possono essere classificate sostanzialmente in: a) membrane non porose (o dense) e b) membrane porose.

Le membrane dense (tipicamente a base di palladio o sue leghe) possono produrre un flusso di idrogeno (permeato attraverso la membrana) praticamente puro e che può essere direttamente utilizzato in una cella a combustibile. In questo tipo di membrane, l'efficienza del processo di separazione dipende dalla capacità del metallo di permettere la diffusione unicamente dell'idrogeno attraverso la membrana. La permeazione avviene attraverso diversi passaggi:

- 1 l'adsorbimento di idrogeno molecolare;
- 2 la dissociazione nella forma monoatomica;
- 3 diffusione;
- 4 ri-associazione;
- 5 desorbimento.

Il flusso di idrogeno è funzione delle caratteristiche di diffusione del materiale che, a loro volta, dipendono dalla temperatura, dallo spessore della membrana e dalla perdita di carico attraverso la membrana.

Una membrana porosa, invece, è costituita da uno strato sottile di un materiale poroso (silice, carbone, zeolite, etc.) su un supporto poroso. L'idrogeno viene trasportato attraverso la struttura porosa della membrana principalmente mediante diffusione molecolare, che è un processo di tipo fisico con caratteristiche che dipendono da una

serie di variabili (diametro dei pori della membrana, tortuosità, etc.). Queste membrane, al contrario di quelle non porose, permettono il passaggio non solo dell'idrogeno ma anche di altre specie in maniera più o meno rilevante. Tali processi a membrana, accoppiati alla tecnologia delle *celle a combustibile*, rappresentano i sistemi più innovativi nel campo della ricerca e dello sviluppo per la produzione di energia pulita.

1.8 L'uso dell'idrogeno in celle a combustibile

Le celle a combustibile (*fuel cell*) sono sistemi elettrochimici capaci di convertire l'energia chimica di un combustibile (in genere idrogeno) in energia elettrica senza l'intervento di un ciclo termico, ottenendo rendimenti di conversione più elevati rispetto a quelli di macchine termiche convenzionali. La nascita delle celle a combustibile risale al 1839, anno in cui l'inglese William Grove riportò i risultati di un esperimento nel quale riuscì a generare energia elettrica in una cella contenente acido solforico e due elettrodi, costituiti da sottili fogli di platino, sui quali arrivavano rispettivamente idrogeno ed ossigeno.

Una fuel cell funziona in modo analogo ad una batteria, in quanto produce energia elettrica attraverso un processo elettrochimico; tuttavia, a differenza di quest'ultima, consuma sostanze provenienti dall'esterno ed è quindi in grado di funzionare senza interruzioni, finché al sistema viene fornito combustibile (idrogeno) ed ossidante (ossigeno o aria).

Una fuel cell è composta da due elettrodi in materiale poroso, separati da un elettrolita, Fig. 1.2. Gli elettrodi fungono da siti catalitici per le reazioni di cella che consumano idrogeno ed ossigeno, con produzione di acqua e passaggio di corrente elettrica nel circuito esterno. L'elettrolita ha la funzione di condurre gli ioni

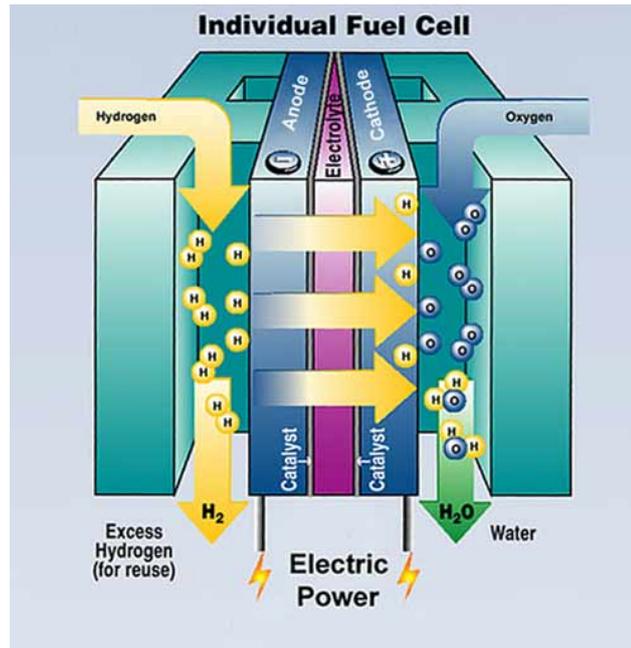


Fig. 1.2 Schema di processo di una fuel cell

prodotti da una reazione e consumati dall'altra, chiudendo il circuito elettrico all'interno della cella. La trasformazione elettrochimica è accompagnata da produzione di calore che è necessario estrarre per mantenere costante la temperatura di funzionamento della cella. Al fine di soddisfare le richieste di potenza e di voltaggio desiderato, più celle possono essere disposte in serie, a mezzo di piatti bipolari, a formare il cosiddetto "fuel cell stack". Gli stack a loro volta sono assemblati in moduli al fine di ottenere generatori della potenza richiesta.

Esistono diverse tecnologie di cella con diverse caratteristiche e diverso grado di sviluppo. Normalmente, le celle vengono classificate sulla base dell'elettrolita utilizzato (celle alcaline, ad elettrolita polimerico, ad acido fosforico, a carbonati fusi, ad ossidi solidi) o alla temperatura di funzionamento (celle a bassa e alta temperatura). In particolare, l'elettrolita determina o condiziona fortemente:

- il campo di temperatura operativo
- il tipo di ioni e la direzione in cui diffondono attraverso la cella
- la natura dei materiali costruttivi
- la composizione dei gas reagenti
- le modalità di smaltimento dei prodotti di reazione
- le caratteristiche di resistenza meccanica e di utilizzo

- la vita della cella.

In Tab. 1.1 sono riassunti i principali tipi di fuel cell e le loro caratteristiche.

1.8.1 AFC (*Alkaline Fuel Cell*)

Le celle alcaline usano un elettrolita costituito da idrossido di potassio ed operano a temperature nell'intervallo 150-200 °C. Esse hanno raggiunto un buon grado di maturità tecnologica e vengono utilizzate soprattutto per usi speciali (applicazioni militari e spaziali) ma dato il loro costo elevato ne è stata fortemente limitata la diffusione.

1.8.2 PEMFC (*Polymer Electrolyte Fuel Cell*)

Questo tipo di cella a combustibile fa uso come elettrolita di membrane polimeriche ad elevata conducibilità protonica e funziona a temperature comprese tra 70 e 100 °C; sono sviluppate soprattutto per la trazione e la generazione/cogenerazione e necessitano di un'alimentazione di idrogeno che abbia un tenore massimo di CO massimo non superiore a 10-20 ppm.

1.8.3 PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*)

Le celle ad acido fosforico operano a temperature prossime ai 200 °C con un elettrolita costituito da una soluzione concentrata di acido fosforico; esse rappresentano la tecnologia più matura per gli usi stazionari, con commercializzazione già avviata per le applicazioni di cogenerazione nei settori residenziale e terziario.

1.8.4 MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*)

Esse usano come elettrolita una soluzione di carbonati alcalini fusa alla temperatura di funzionamento della cella (650 °C) e contenuta in una matrice ceramica porosa; sono utilizzate soprattutto per la generazione di energia elettrica e la cogenerazione.

1.8.5 SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*)

Le celle ad ossidi solidi lavorano a temperatura elevata (circa 900-1000 °C) per assicurare una conducibilità sufficiente all'elettrolita, costituito da materiale ceramico (ossido di zirconio drogato con ossido di ittrio); come le celle a carbonati, sono promettenti soprattutto per la generazione di energia elettrica e la cogenerazione.

1.8.6 DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*)

Le celle a metanolo diretto operano a temperature tra 70 e 120 °C e, come le PEMFC, utilizzano come elettrolita una membrana polimerica. Esse utilizzano metanolo al posto dell'idrogeno come alimentazione ma presentano il grosso limite del cross-over.

Tipo di FC	a BASSA TEMPERATURA			ad ALTA TEMPERATURA	
	AFC	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
Caratteristiche	AFC	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elettrolita	KOH	Membrana polimerica	H ₃ PO ₄	Li ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃	ZrO ₂ drogato
Ione che promuove la reazione di cella	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ⁻²	O ⁻
Temperatura, °C	60-120	70-100	160-220	600-650	800-1000
Catalizzatore	Pt/Pd, Ni	Platino	Platino	Nichel	Non richiesto
Materiali costruttivi	Plastica, grafite, Inconel	mat. grafitici, Metalli	mat. Grafitici	Nichel, Acciaio inossidabile	mat. ceramici, Metalli
Combustibile impianti	IDROGENO puro (99.99%)	IDROGENO, Gas naturale (MeOH, GN)	IDROGENO, Gas naturale, Gas da carbone	IDROGENO, Gas naturale	IDROGENO, Gas naturale, Gas da carbone
Ossidante	Ossigeno (puro)	O ₂ / Aria	O ₂ / Aria	O ₂ / Aria	O ₂ / Aria
Efficienza elettrica (PCI), %	60	40-60	40-50	45-55	45-60
Densità di potenza, mW/cm ²	300-500	300-900	150-300	150	150-270
Stato della tecnologia	Sistemi 5-80 kW	Sistemi 5-250 kW	Impianti dimostrativi fino a 11 MW	Impianti dimostrativi fino a 2 MW	Stack 25 kW Impianto 100 kW
Tempo di avviamento	Minuti	Minuti	1-4 h	5- 10 h	5- 10 h
Applicazioni	appl. spaziali, gener. portatili, trasporto	piccoli generatori per cogenerazione e usi residenziali, trasporto	cogenerazione, potenza distribuita	Cogenerazione industriale, potenza distribuita	Cogenerazione industriale, potenza distribuita
Vantaggi	Densità di potenza elevata	Elettrolita non volatile Minimi problemi di materiali e corrosione Alta densità di potenza Resistenza a CO ₂ Bassi tempi di avviamento	Resistenza a CO ₂ Alta efficienza globale in applicazioni cogenerative Tecnologia matura	Disponibilità di calore ad alta temperatura CO è un combustibile Rendimento elevato Possibilità di reforming interno	Disponibilità di calore ad alta temperatura Non necessario uso di catalizzatori Rendimento elevato Possibilità di reforming interno
Svantaggi	Nessuna resistenza a CO, scarsa al CO ₂ Estrema purezza gas di alimentazione	Bassa tolleranza a CO Problemi di gestione dell'IDROGENOO	Bassa tolleranza a CO	Problemi di vita e stabilità dei materiali Richiesto un ricircolo di CO ₂ Alto tempo di avviamento	Sollecitazioni termiche elevate nei materiali Alto tempo di avviamento
Disponibilità commerciale	Applicaz. speciali	2002-2003 (gen.stazionaria) 2003-2005 (trasporto)	1995-2000	> 2003	> 2005
Obiettivi di costo	-	1500\$/kW (gen.stazionaria) 50\$/kW (trasporto)	1000-1500\$/kW	1000-1500\$/kW	1000-1500\$/kW

Tab. 1.1 Principali tipi di fuel cell e loro caratteristiche

Bibliografia

- [1] U. Romano, TECNOLOGIE DI FRONTIERA PER IL PETROLIO E IL GAS, JUNE 11 (2004) - ROMA (ITALIA).
- [2] Renewable Energy Scenario to 2040, 2002
http://www.erec-renewables.org/documents/targets_2040/EREC_Scenario%202040.pdf.
- [3] <http://www.ipcc.ch/>.
- [4] <http://www.wri.org/>.
- [1] [5] U. Bardi, Un'introduzione all'economia basata sull'Idrogeno, (2002),
<http://www.unifi.it/unifi/surfchem/solid/bardi/energia/idrogeno2002htm>.
- [2] [6] U. Bardi, Prospettive di politica energetica in Italia alla luce del dibattito sulle risorse petrolifere mondiali,
<http://www.unifi.it/unifi/surfchem/solid/bardi/energia/idrogeno2002htm>.
- [7] Enciclopedia della Scienza e della Tecnica, A. Mondatori, (1963) 33-35.
- [8] Enciclopedia della Chimica, USES edizioni scientifiche Firenze, (1976) 341-353.
- [9] A. Heinzl, B. Vogel, P. Hübner, Reforming of natural gas-hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems, *J. of Power Sources*, 105 (2002) 202-207.
- [10] E. Mariani, Chimica Applicata e Industriale, UTET Torino, (1972) 478-489, 547, 575.
- [11] ENI Enciclopedia del Petrolio e del Gas Naturale, Carlo Colombo Editore, (1967) 671-681.
- [12] S. Romer, A. Romer, L'idrogeno, 2002,
http://www.elettricit.ch/new/energia_ambiente/idrogeno.pdf.
- [13] E. Ruberti, Idrogeno: Energia per il futuro, 2000,
<http://www.lescienze.it/special/archivio.php3?id=1690>.
- [14] A. Basile, G.F. Tereschenko, N.V. Orekhova, M.M. Ermilova, F. Gallucci, A. Iulianelli, An experimental investigation on methanol steam reforming with oxygen addition in a flat Pd-Ag membrane reactor, Review, *Int. J. Hydrogen Energy*, 31 (2006) 1615-1622.
- [15] Saracco, G., Neomagus, H.W.J.P., Versteeg, G.F., Van Swaaij, W.P.M. High-temperature membrane reactors: Potential and problems, *Chem. Eng. Sci*, 54 (13-14) (1999), 1997-2017.

- [16] Basile, A., Paturzo, L., Laganà, F., The partial oxidation of methane to syngas in a palladium membrane reactor: Simulation and experimental studies, (2001) *Cat. Today*, 67 (1-3), pp. 65-75.
- [17] Criscuoli, A., Basile, A., Drioli, E., An analysis of the performance of membrane reactors for the water-gas shift reaction using gas feed mixtures, *Cat. Today*, 56 (2000) 53-64.
- [18] Paturzo, L., Gallucci, F., Basile, A., Vitulli, G., Pertici, P., An Ru-based catalytic membrane reactor for dry reforming of methane - Its catalytic performance compared with tubular packed bed reactors, *Cat. Today*, 82 (2003) 57-65

Capitolo 2

Sistemi e processi di produzione dell'idrogeno a partire dall'etanolo

2.1 Produzione di idrogeno mediante processi di fuel reforming di idrocarburi

L'idrogeno, come già detto, è un vettore energetico e poichè non è presente tal quale in natura va generato mediante impiego di energia da fonti primarie. Nonostante esistano numerose modalità di produzione e molte altre siano in fase di sviluppo, esse devono essere differenziate in funzione della quantità richiesta di idrogeno e, soprattutto, della materia prima disponibile.

Dei circa 500 miliardi di Nm^3 di idrogeno commercializzati annualmente nel mondo, la grande maggioranza proviene da fonti fossili. Le frazioni maggiori di questa quota provengono dall'industria petrolchimica, dove l'idrogeno è un sottoprodotto dei processi di raffinazione del petrolio grezzo e viene generato nella fase di *termocracking*, e dall'industria chimica, dove invece viene ottenuto come sotto-prodotto tramite elettrolisi cloro-alcaina nel processo di produzione del PVC.

Attualmente, la produzione mondiale annua di idrogeno come sotto-prodotto ammonta all'incirca a $19 \cdot 10^{10} \text{Nm}^3$ (38%) di cui $1 \cdot 10^{10} \text{Nm}^3$ derivano dall'elettrolisi cloro-alcaina. In ogni caso, la produzione su larga scala economicamente più conveniente è legata ai processi termochimici in cui è prevista la rottura di legami tra carbonio ed idrogeno (*fuel reforming*).

Essi prevedono una reazione di reforming primaria che trasforma il combustibile liquido o gassoso in un composto gassoso di sintesi ricco in idrogeno ed in cui sono presenti altre impurità (principalmente monossido di carbonio). Successivamente, seguono uno o più livelli di pulizia (clean-up) del gas di sintesi (prodotto nel reattore di reforming primario)

in modo da convertire il monossido di carbonio in anidride carbonica a mezzo di reazioni con acqua o con ossigeno al fine di ridurre le concentrazioni di CO nel gas di sintesi

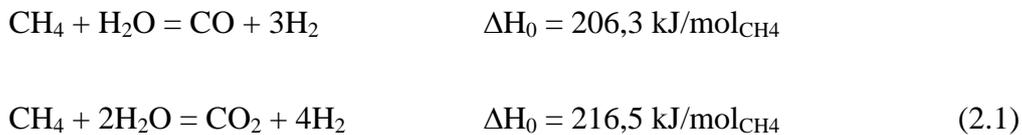
- Nel processo di *steam reforming*, il combustibile è convertito in una miscela gassosa ricca in idrogeno reagendo con vapore in un letto catalitico. Il processo prevede l'uso di diversi combustibili quali gas naturale, alcoli, etc.
- Nell'*ossidazione parziale*, il combustibile reagisce con quantità limitate di ossigeno ed il processo può essere applicato a svariati combustibili di base (gas naturale, oli pesanti, biomassa solida e carbone).
- L'*autothermal reforming* è un processo in cui le reazioni di ossidazione parziale sono combinate con quelle di steam reforming.

2.1.1 Processo di steam reforming

I processi di steam reforming del metano, del metanolo e delle benzine si differenziano nei rapporti di idrogeno/carbonio delle materie prime impiegate.

Attualmente, lo steam reforming del metano è uno dei sistemi più utilizzati per la produzione di idrogeno. Esso è un processo endotermico operato in condizioni severe (3 MPa, $T > 1143$ K). I reformer tradizionali sono costituiti da caldaie a fiamma diretta attraversate da fasci tubieri al fine di assicurare uno scambio termico uniforme.

Lo steam reforming del metano avviene mediante le reazioni endotermiche (2.1):



La presenza della CO₂ prodotta nella seconda reazione di steam reforming dà luogo alla reazione secondaria di reforming con biossido (2.2):



Grazie alle alte temperature di processo, si rendono disponibili grosse quantità di calore nel gas caldo in uscita dal reformer che possono essere utilizzate per il preriscaldamento dei materiali grezzi e la generazione del vapore necessario nel reformer. Altro calore rimane disponibile per preriscaldare l'aria di combustione e la generazione di vapore per altri usi.

Generalmente, il syngas in uscita dal reformer catalitico presenta un rapporto idrogeno-monossido di carbonio di 3:1. Questo scende a 2:1 per materiali meno ricchi in idrogeno, come le nafte leggere. Infine, per la completa rimozione del CO e la sua conversione ad anidride carbonica il gas viene mandato in un reattore di shift in cui avviene la reazione esotermica di water-gas shift (2.3):



Lo steam reforming del metano è un processo ben sviluppato ed altamente commercializzato ed attraverso il quale si produce circa il 48% dell'idrogeno mondiale.

L'interesse verso il metanolo, invece, è legato alla minore quantità di calore richiesta per la reazione di steam reforming (2.4) ed alle basse temperature a cui questa avviene:



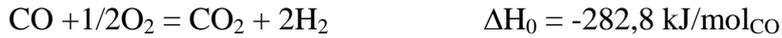
In presenza di catalizzatori a base di rame e zinco e con rapporti vapore/carbonio di circa 1,5 la reazione avviene nell'intervallo di temperatura 523-623 K. Tali caratteristiche rendono lo steam reforming del metanolo interessante per impianti di reforming distribuiti (stazione di rifornimento) e per sistemi di reforming a bordo veicolo.

2.1.2 Processo di ossidazione parziale

Il processo di ossidazione parziale prevede la reazione del materiale di base (gas naturale o altri combustibili fossili) con limitate quantità di ossidante (ossigeno puro o aria), producendo un gas di sintesi composto principalmente da idrogeno e monossido di carbonio. In particolare, la reazione di ossidazione parziale del metano (2.5) è esotermica:



Parte del monossido di carbonio e dell'idrogeno prodotti subiscono le reazioni di combustione (2.6):



A sua volta, l'anidride carbonica dà luogo alla reazione di reforming con biossido sopra descritta (2.2). Sebbene alle alte temperature non sia richiesta presenza di catalizzatori, il loro impiego migliora significativamente la quantità di idrogeno prodotto per mole di metano alimentata e l'efficienza di conversione. La separazione dell'idrogeno e la sua purificazione avvengono, come nel caso dello steam reforming, in reattori di shift.

2.1.3 Processo di autothermal reforming

L'autothermal reforming combina alcuni degli aspetti più interessanti dello steam reforming e dell'ossidazione parziale. In appositi impianti, un idrocarburo (metano o combustibile liquido) reagisce con vapore ed aria per formare un gas ricco d'idrogeno. Le reazioni di steam reforming ed ossidazione parziale descritte in precedenza hanno luogo contemporaneamente ed il gas prodotto deve essere processato in un reattore di shift per l'ottenimento di idrogeno ad elevati indici di purezza.

2.1.4 L'etanolo nei processi di fuel reforming

In generale, le reazioni di steam reforming costituiscono un importante processo per la produzione di idrogeno. Il metano è il principale combustibile utilizzato ma nel processo il suo uso si presenta fortemente dispendioso energeticamente a causa della spiccata endotermicità della reazione di steam reforming. Inoltre, il gas naturale non fa parte delle risorse rinnovabili.

Pur mostrando molteplici vantaggi nel processo di steam reforming, il metanolo risulta essere molto tossico.

Per tale ragione, negli ultimi anni è stato incrementato l'uso dell'etanolo in processi di fuel reforming come alternativa ai combustibili classici (gas naturale, benzine, etc) ed al metanolo stesso.

L'etanolo, infatti, è una risorsa rinnovabile, di facile trasporto, possiede un'alta temperatura di vaporizzazione e presenta, in condizioni ambiente, bassi valori di tossicità [1]. Un ulteriore aspetto positivo dell'etanolo consiste nella possibilità di realizzarne la sua distribuzione mediante l'uso delle infrastrutture attuali e, soprattutto, perché può essere considerato un'agro-risorsa, in quanto ottenibile dalla trasformazione delle biomasse [2].

Di seguito viene riportato per confronto (Tab. 2.1) il prospetto delle proprietà del metano, metanolo ed etanolo, con particolare riguardo al dato sulla tossicità [3].

Tab. 2.1 Proprietà e caratteristiche del metano, metanolo, etanolo in condizione ambiente [3]

	CH ₄	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
Density, g/cm ³	0.72 · 10 ⁻³	0.787	0.789
Combustion heat, KJ/g	55.68	22.67	29.81
Viscosity, g/cm s	1.09 · 10 ⁻⁴ _(g)	5.41 · 10 ⁻³ _(l) 9.68 · 10 ⁻⁵ _(v)	1.2 · 10 ⁻³ _(l)
Specific heat, J/g K	2.22 _(g)	2.53 _(l)	2.41 _(l)
Flammability (in air), % v/v	5.0 _{low} 15.0 _{up}	6.3 _{low} 39.2 _{up}	3.5 _{low} 15.0 _{up}
Autoignition T, K	811	843	698
Flash point, K	288.6 _{open} 285.2 _{closed}	85	286 _{closed}
Toxic acute (ingestion, inhal, skin abs.)	0, 1, 0	3, 2, 2	1, 0, 0
Toxic chronic (ingestion, inhal, skin abs.)	0, 1, 0	2, 2, 2	1, 1, 1
Fire (flame, spontaneous, explosive)	3, 0, 2	3, 0, 2	3, 0, 2
Storage and handling	gaseous fuel	liquid fuel—toxic	liquid fuel

(*) 0 = None; 1 = slight; 2 = moderate; 3 = high.

2.2 Produzione di etanolo

Sia l'etanolo sia il metanolo si presentano allo stato liquido in condizioni ambiente (fatto che li rende più facili e meno pericolosi per il trasporto e lo stoccaggio, ma soprattutto perché essi sono ricavabili da fonti alternative quali le biomasse). L'etanolo, a differenza del metanolo, possiede una bassa tossicità. Inoltre, nelle reazioni di steam reforming l'uso del metanolo comporta una serie di problemi complessivamente correlati alla qualità del catalizzatore utilizzato. Difatti, i catalizzatori selettivi per lo steam reforming del metanolo danno luogo a fenomeni di disattivazione per sinterizzazione a temperature superiori a 280-300 °C. Questo problema è stato tuttavia superato mediante l'utilizzo di

altri tipi di catalizzatori che presentano una maggiore resistenza a più alte temperature ma anche una minore selettività verso la formazione di idrogeno e CO₂, producendo sottoprodotti come metano ed altri composti idrogenati.

Pertanto, l'uso dell'etanolo pare possa offrire una serie di vantaggi piuttosto significativi rispetto all'uso del metanolo.

L'etanolo è uno dei più antichi prodotti ottenuti mediante tradizionale bio-tecnologia. Le sue applicazioni vanno da quelle agroalimentari a quelle chimiche ed al suo uso diretto come combustibile. Automobili alimentate ad etanolo furono pianificate già dal 1880, quando la FORD produsse i primi modelli di macchine ad autotrazione ad etanolo per fattorie [4]. In seguito, l'uso delle benzine e dei diesel, più abbondanti come prodotti dell'industria petrolifera, ne fece arenare il suo utilizzo come combustibile.

Lo studio e la ricerca sul bio-etanolo riprese quando negli anni '70, a causa della crisi petrolifera, il costo dei più comuni combustibili aumentò vertiginosamente innescando la sua rivalutazione come bio-risorsa.

Questo combustibile può essere prodotto da una varietà di biomasse maggiore di quella che presenta il metanolo. La sua estrazione dalle biomasse dipende molto dalla natura del substrato di partenza e la tecnologia attuale è in grado di produrre etanolo da una grande varietà di substrati quali biomasse lignocellulosiche (che comprendono: legni duri e morbidi, erbe, residui agricoli), carte di giornali, carte di ufficio, residui solidi urbani, etc. [5].

Ad oggi, i più grossi produttori sono il Brasile e gli Stati Uniti, ma anche gli altri Paesi stanno aumentando la sua produzione da biomasse. In Fig. 2.1 si riporta la distribuzione percentuale dei maggiori Paesi produttori di etanolo al mondo (a) e la ripartizione della sua produzione nei vari continenti (b).

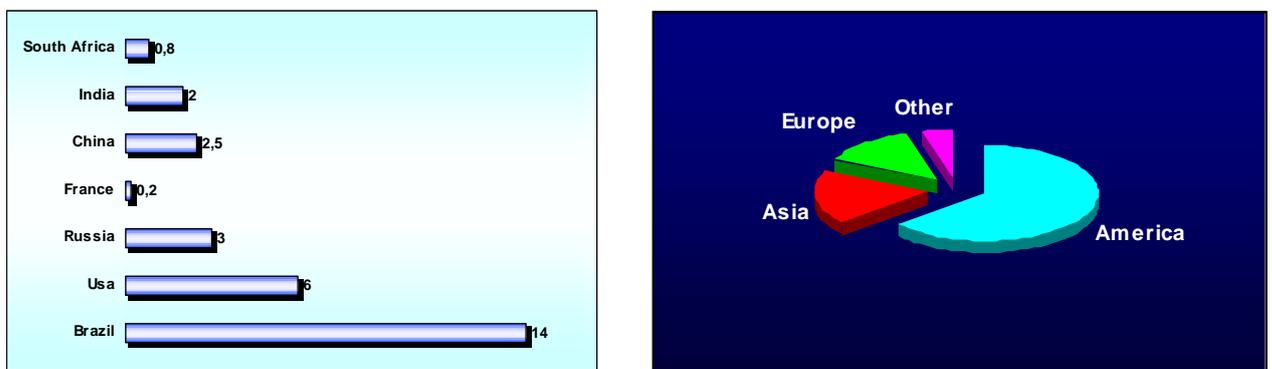


Fig. 2.1 Distribuzione percentuale dei maggiori Paesi produttori di etanolo al mondo (a) e la ripartizione della sua produzione nei vari continenti (b)

Uno schema dell'intero impianto di produzione di etanolo, proposto da Tolan [6], è riportato in Fig. 2.2: il primo stadio è la selezione del substrato da trattare; tutto il resto dipende da questo stadio. Alla fine dell'impianto è, comunque, sempre prevista una sezione di recupero dell'etanolo prodotto.

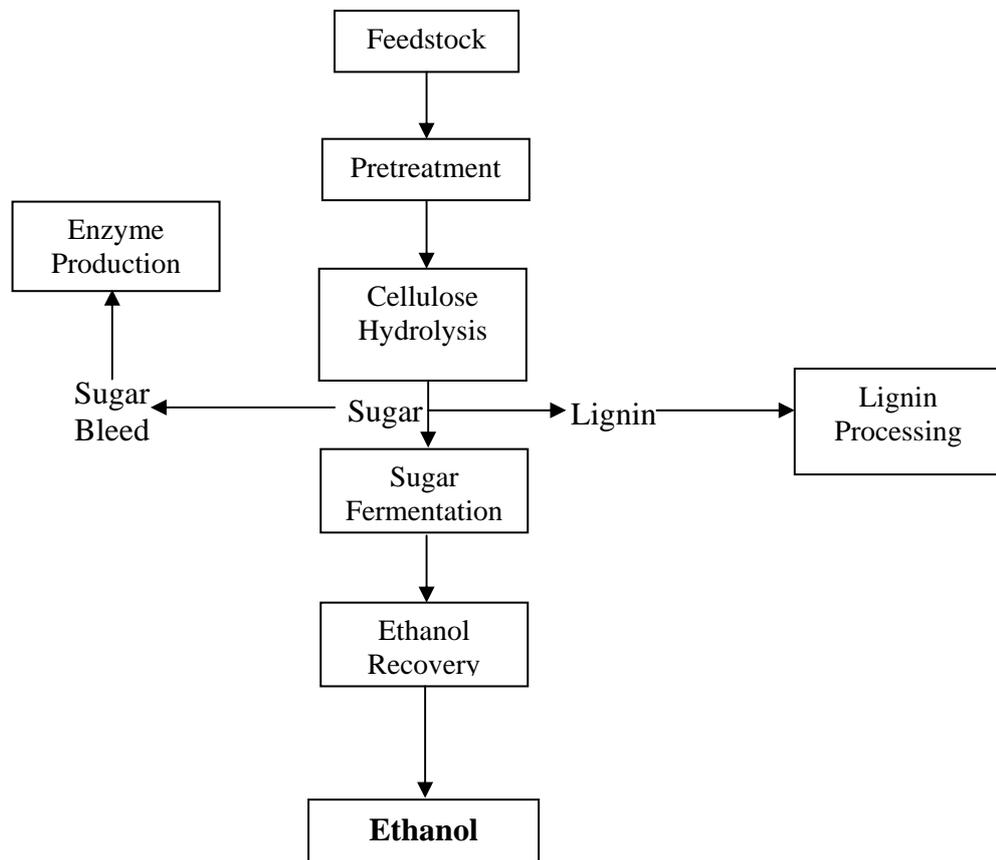


Fig. 2.2 Schema del processo di impianto di produzione dell'etanolo secondo Tolan [6]

Realizzando un'analisi economica, si è dedotto che il costo di questa separazione incide per il 50% circa sul costo totale dell'etanolo prodotto [6].

Un interessante studio simulativo e sperimentale condotto dall'ENEA, [7] verte sulla stima dei costi relativi alla produzione di etanolo da biomasse lignocellulosiche. Un impianto produttivo, capace di processare 25.000 tonnellate/anno di biomassa secca, è in grado di accogliere e trattare tredici tipi di biomasse differenti per qualità e composizione. Le simulazioni hanno permesso di stabilire che da una tonnellata di biomassa si possono ricavare in media 330 litri di etanolo, ad un costo di produzione

variabile tra 0,85 e 1,21 €/l ad un costo della biomassa di 50 €/t. Il rapporto conclude che le rese ed i costi di processo dipendono dal contenuto di cellulosa ed emicellulosa che incrementano le rese di produzione, ma poco incidente è il contenuto di lignina e l'umidità della biomassa di partenza.

2.3 Reazione di steam reforming dell'etanolo in reattori tradizionali: stato dell'arte

Come già evidenziato nel Capitolo I, la crescente necessità di produrre energia alternativa con tecnologie differenti da quelle legate al petrolio, sta impegnando i ricercatori di tutto il mondo a favore dello sviluppo e del perfezionamento di processi che abbiano l'obiettivo di conciliare la produzione di energia con il rispetto dell'ambiente. L'uso della tecnologia a *fuel cell* prevede, in alcuni casi (PEMFC), l'uso di idrogeno come alimentazione al fine di produrre energia elettrica ed ottenere acqua come prodotto di scarto. E' tuttavia nota la necessità di fornire idrogeno ad una PEM fuel cell con un indice di purezza notevolmente alto in modo che il processo sia efficiente. Sorge, pertanto a monte, il problema di come ottenere l'idrogeno in quantità elevate e con determinati standard di purezza. Già da tempo, l'attenzione si è concentrata su combustibili quali il metano, il metanolo, l'etanolo, il dimetil-etero e le benzine. La valutazione su quale di essi sia la migliore fonte da sfruttare per la produzione di idrogeno passa attraverso l'analisi delle variabili da utilizzare. Innanzitutto, è opportuno considerare i costi dei singoli combustibili (Tab. 2.2), la complessità del processo per il loro ottenimento, le quantità disponibili, i prodotti indesiderati derivanti dal trattamento dei medesimi, la loro tossicità e la facilità con cui possono essere stoccati e trattati senza ingenerare pericolo per l'uomo (es.: l'esplosività). Dal punto di vista finanziario, il meno costoso è il gas naturale, che però presenta lo svantaggio di indurre la produzione di non trascurabili quantitativi di CO e CO₂, dannosi entrambi per l'ambiente (in particolare il CO poco tollerato nelle PEMFC per non più di 10-20 ppm). Anche le benzine hanno un basso costo rispetto a quello degli altri combustibili, ma possiedono lo stesso problema del gas naturale, tuttavia, aggravato dal fatto che una benzina è una miscela di centinaia di composti. Il dimetil-etero sarebbe un ottimo vettore per la produzione di idrogeno se non fosse che è il prodotto più costoso, almeno 40 volte più del gas naturale [8]. I

rimanenti due alcoli, metanolo ed etanolo, risultano essere i candidati migliori per la produzione di idrogeno.

Tab. 2.2 Proprietà di alcuni combustibili [8]

Fuel	Liquid density (g/cm ³)	Boiling point (K)	LHV (kJ/g)	LHV (kJ/cm ³)	Price	Cost (\$/kJ) × 10 ⁵
Methane		111.7	50.03		\$4.39/10 ⁶ Btu [18] ^a	~0.55
Methanol	0.7915	337.85	21.10	16.70	\$0.75–0.82/gal [19]	~1.2
Ethanol	0.7851	351.44	27.73	21.77	\$1.20–1.25/gal [19]	~1.6
Dimethyl ether	0.6689	248.31	28.56	18.88	~\$3.00/lb [20]	~23
Gasoline	~0.73		42.7–44.0	~32	~\$0.79/gal [18] ^b	~0.65

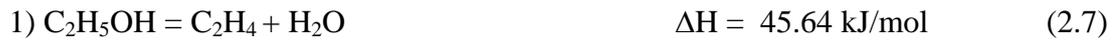
^aValue is for natural gas.

^bAt the refinery.

Il metanolo è stato ed è ancora molto studiato, al punto da essere già stato utilizzato come prodotto di alimentazione in alcuni progetti di sistemi di generazione di H₂ *on-board* dalla Toyota e dalla Daimler-Chrysler. Tuttavia, come precedentemente anticipato, il principale ostacolo del metanolo è la sua alta tossicità. Per tale ragione, sembra che l'etanolo sia un'attrattiva migliore perché molto meno tossico [3], di facile trasporto e perché avente un'alta temperatura di vaporizzazione ed una bassa reattività fotochimica [1].

2.3.1 Condizioni operative e catalizzatori

Come messo in luce da vari autori, i prodotti tipici della reazione di steam reforming dell'etanolo (SRE) sono i seguenti: idrogeno, monossido di carbonio, biossido di carbonio, metano, acetaldeide ed etilene secondo lo schema di reazione riportato di seguito (2.7 – 2.11).



Le temperature critiche e di ebollizione dei prodotti dello SRE sono di seguito riportate in Tab. 2.3.

	T_{ebolliz.} [°C]	T_{critica} [°C]
Etanolo	78.3	243.1
Acqua	100	374.15
H₂	-252.7	-239.9
CO	-191.5	-139
CO₂	-78.4	31.1
CH₃CHO	21	188
CH₄	-161.6	-82.5
C₂H₄	-103.71	9.7

Tab. 2.3 Temperatura critica e di ebollizione di alcuni composti tipici presenti nello steam reforming dell'etanolo

L'uso di adeguati catalizzatori riveste un aspetto cruciale nello SRE al fine di ottenere alte conversioni di etanolo e selettività dell'idrogeno e minimizzare al contempo la produzione di composti secondari. In generale, i catalizzatori sono costituiti da una fase metallica che funge da attivatore catalitico e da un supporto sul quale il metallo viene caricato e distribuito con concentrazioni in peso variabili. Il tipo di metallo, di supporto, come anche la differente concentrazione del primo rispetto al secondo sono variabili che condizionano sia le condizioni operative sia la conversione e la selettività dei prodotti

all'interno del reattore. Molti ricercatori hanno evidenziato che la fase metallica tipica dei catalizzatori per lo SRE è costituita da metalli quali: Rh, Ru, Pd, Pt, Ni, Co, Cu, mentre i supporti più comuni sono costituiti da: Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , e La_2O_3 .

Secondo Liguras *et al.* [9], l'attività dei catalizzatori procede seguendo questo ordine: $\text{Rh} \gg \text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ru}$. Realizzando lo SRE mediante l'uso di un catalizzatore di tipo $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con l' 1% in peso di metallo si riscontra che nell'intervallo tra 600-800 °C la conversione dell'etanolo aumenta fino a giungere al 100% nel limite superiore di temperatura, con alte selettività verso l'idrogeno ed il monossido di carbonio (Fig. 2.3).

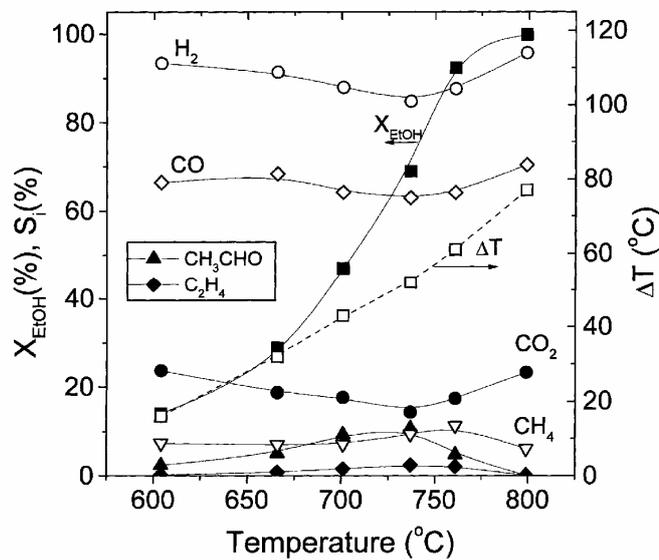


Fig. 2.3 Selettività e conversioni in SRE mediante 1% $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [9]

I prodotti secondari sono invece presenti in piccole concentrazioni. L'etilene, ad esempio, diminuisce all'aumentare della temperatura fino a scomparire a 800°C. A questa stessa temperatura risulta che la selettività dell'idrogeno raggiunga il 95% e l'unico prodotto secondario presente è il metano [9]. Sempre secondo Liguras, la fase metallica all'interno del catalizzatore è il principale promotore dell'andamento delle conversioni e delle selettività dei prodotti al variare della temperatura e la sua influenza varia al variare della tipologia di metallo (Fig. 2.4).

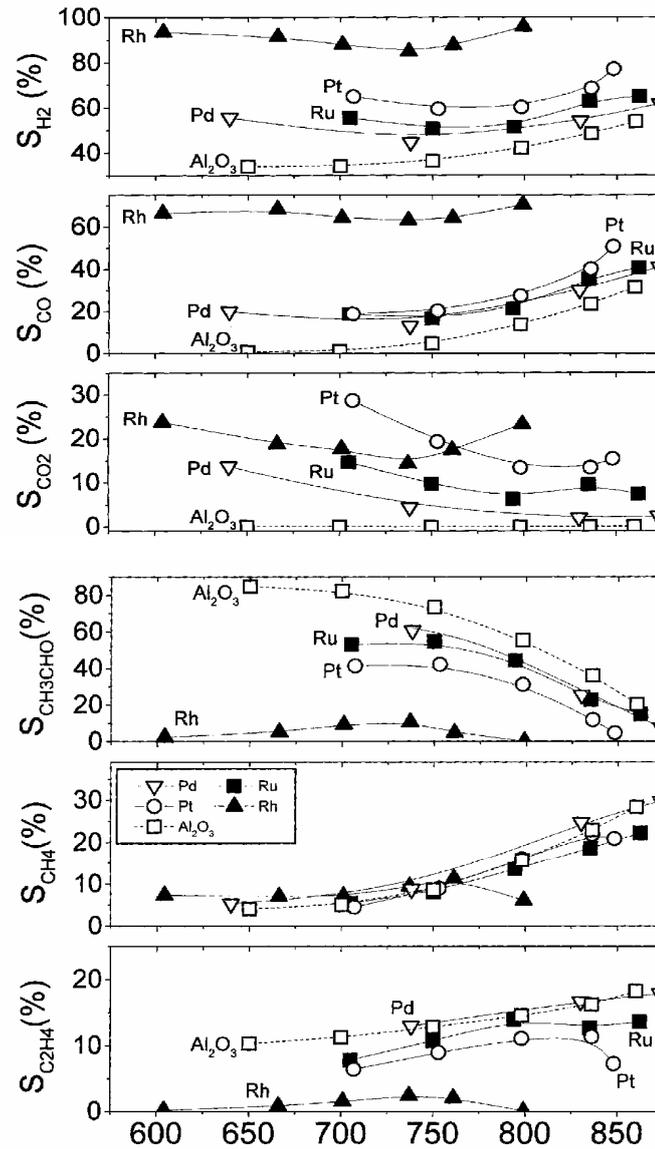


Fig. 2.4 Effetto della differente fase metallica nello SRE sulle selettività [9]

Il Rh, ad esempio, permette di raggiungere una conversione prossima al 100% alla temperatura di circa 750 °C mentre, per ottenere gli stessi risultati, altri metalli necessitano di operare a più alte temperature (Fig. 2.5). Un altro importante parametro è costituito dalla percentuale in peso di metallo distribuito sul supporto. Una maggior quantità di metallo favorisce la selettività dell'idrogeno a scapito di quelle dei prodotti secondari (Fig. 2.6). Inoltre, a parità di temperatura, le conversioni aumentano al crescere della percentuale di fase metallica (Fig. 2.7).

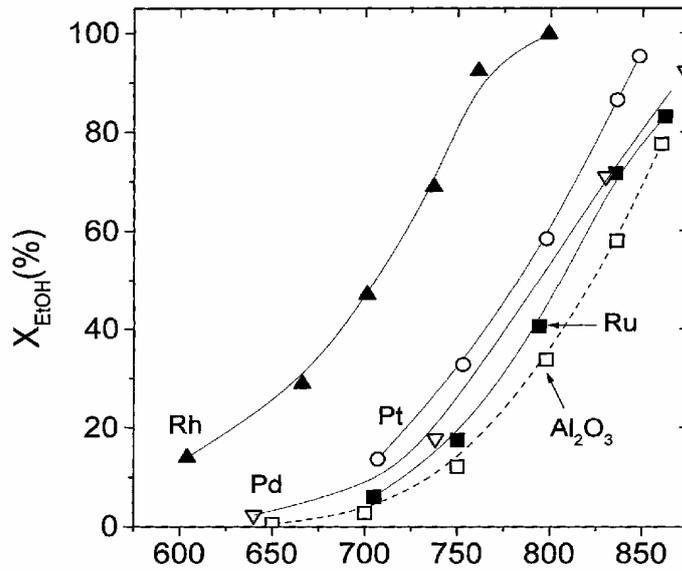


Fig. 2.5 Effetto della fase metallica sulla conversione nello SRE [9]

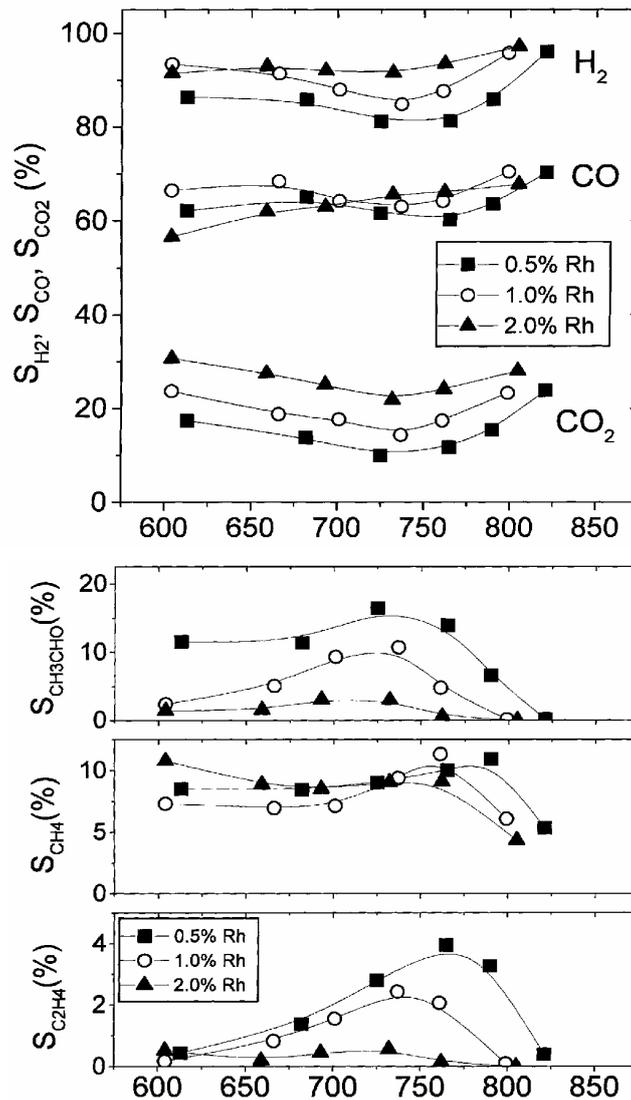


Fig. 2.6 Effetto della percentuale della fase metallica sulla selettività dei prodotti nello SRE [9]

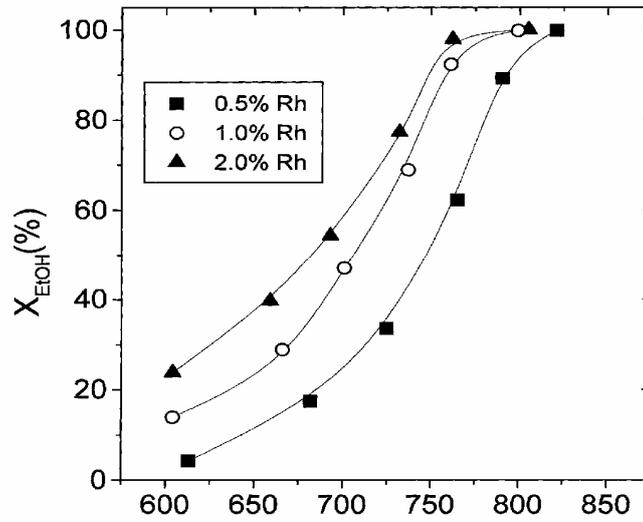


Fig. 2.7 Effetto della differente percentuale di Rh sulla conversione nello SRE [9]

Il rodio risulta essere quindi, un ottimo catalizzatore per lo SRE ma presenta lo svantaggio dell'alto costo che ne ostacola fortemente il suo largo utilizzo. Un'alternativa al rodio è costituita dal rutenio. Con una concentrazione del 5% di Ru su un supporto di Al_2O_3 si ottiene una conversione dell'etanolo di circa il 100% ed una selettività verso l'idrogeno maggiore del 95% a temperature maggiori di 780 °C (Fig. 2.8). Viceversa, percentuali inferiori al 3-5% danno luogo a bassi valori di conversione (Fig. 2.9).

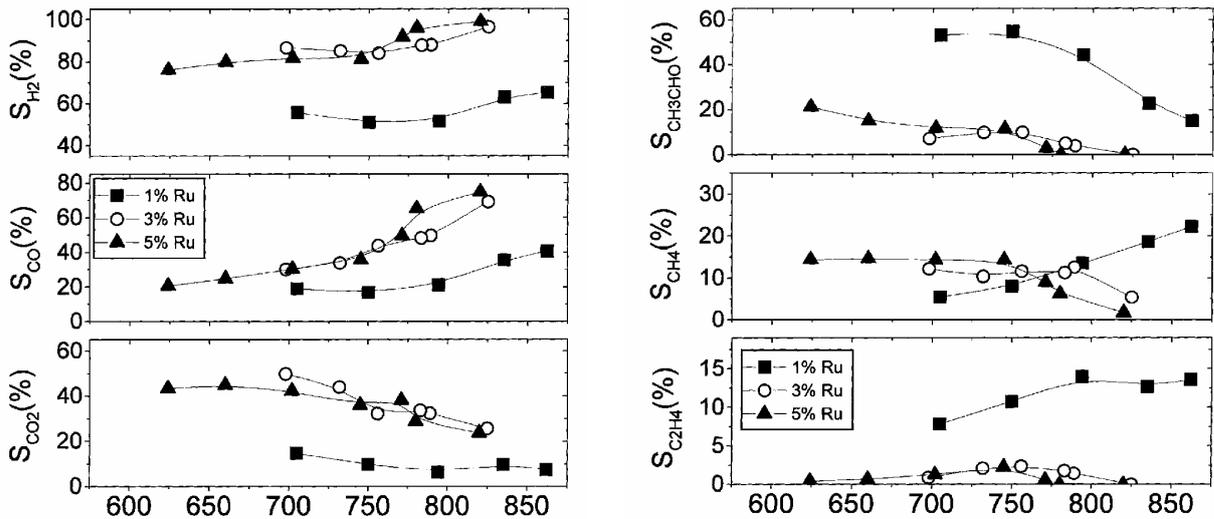


Fig. 2.8 Effetto della differente percentuale di Ru sulla selettività nello SRE [9]

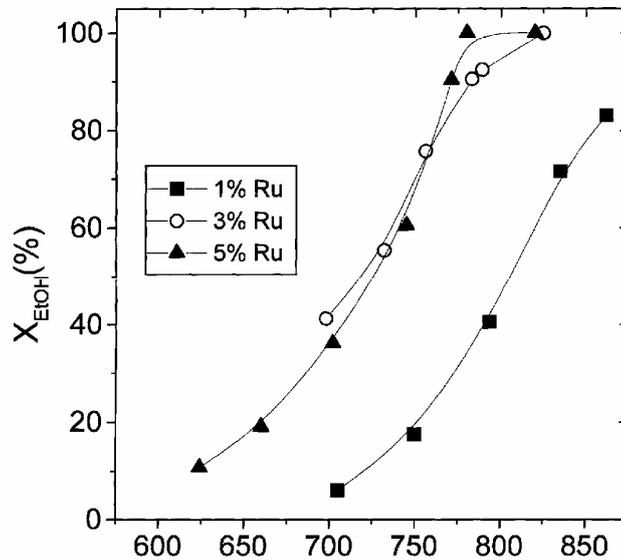


Fig. 2.9 Effetto della differente percentuale di Rh sulla conversione nello SRE [9]

Nelle Figg. 2.10-2.11, si riporta la distribuzione dei prodotti dello SRE condotto mediante l'uso di catalizzatori a base di Ni e Pd al variare della temperatura [10].

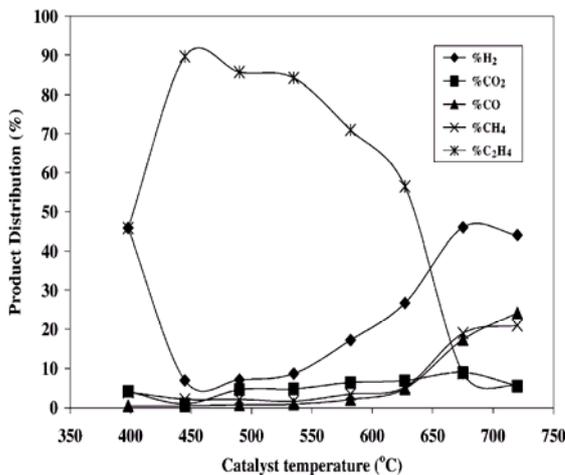


Fig. 2.10 Distribuzione dei prodotti nello SRE mediante l'uso di 5% Ni/Al₂O₃ [10]

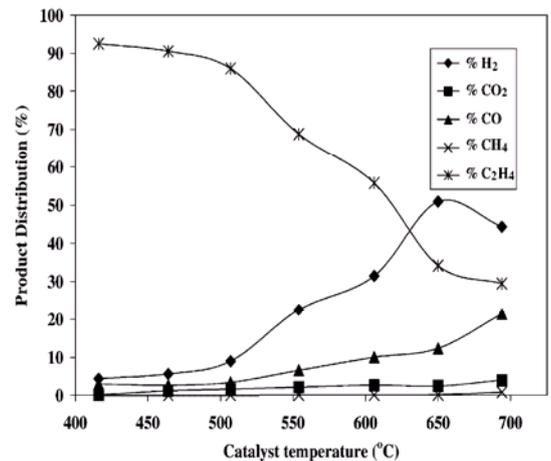


Fig. 2.11 Distribuzione dei prodotti nello SRE mediante l'uso di 0.5% Pd/Al₂O₃ [10]

I catalizzatori, supportati su allumina, mostrano una bassa attività verso la produzione di idrogeno; tuttavia in entrambi i casi si raggiunge una composizione di idrogeno di circa il 50% tra i 650 e i 700°C, mentre per temperature più basse è l'etilene il maggior prodotto di reazione. Come per Liguras, anche secondo Breen *et al.* [10] il rodio presenta

un'ottima attività verso la reazione di SRE consentendo di ottenere alte percentuali di idrogeno (>70%) a 700 °C (Fig. 2.12), mentre il platino non permette di superare il 40% di idrogeno fra i prodotti di reazione nelle migliori condizioni operative (Fig. 2.13).

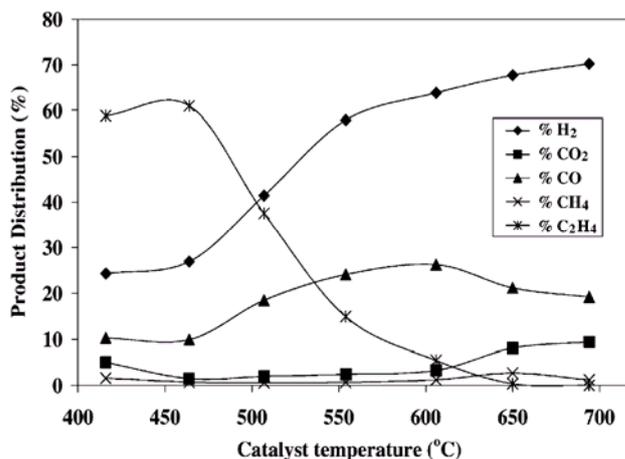


Fig. 2.12 Distribuzione dei prodotti nello SRE mediante l'uso di 1% Rh/Al₂O₃ [10]

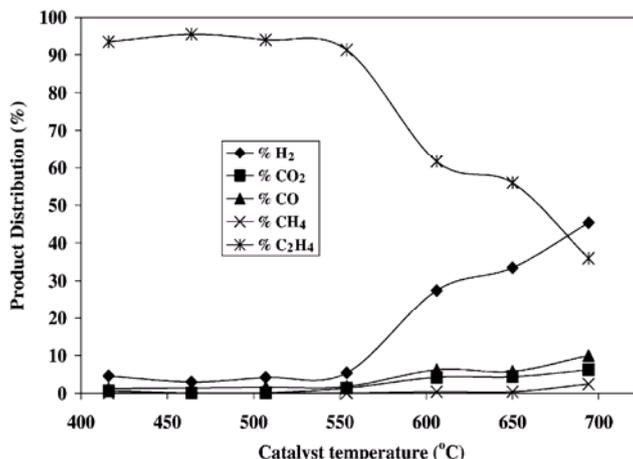


Fig. 2.13 Distribuzione dei prodotti nello SRE mediante l'uso di 1% Pt/Al₂O₃ [10]

Secondo Llorca *et al.* [11], il cobalto supportato su ZnO mostra interessanti risultati in termini di grado di conversione e selettività dell'idrogeno.

Catalyst	Conv. (%)	Selectivity ^a (%)						
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	CH ₃ CHO
Co/ZnO(1)	100	66.0	—	20.8	0.7	1.1	0.5	4.8
Co/ZnO(2)	100	71.3	—	20.2	0.8	0.6	0.1	0.2

Tab. 2.3 Selettività dei prodotti di reazione nello SRE mediante catalizzatori di Co/ZnO

Infatti, la conversione dell'etanolo è completa e le selettività dell'idrogeno sono superiori al 65% (Tab. 2.3). I risultati proposti sono ottenuti a 450 °C, temperatura più bassa di quelle necessarie ad ottenere buoni risultati con altri tipi di catalizzatori. Secondo gli studi condotti da Haga *et al.* [12], dall'uso di Co, impregnato in soluzione come acetato, nitrato e clorato, su un supporto di Al₂O₃, la distribuzione dei prodotti alla temperatura di circa 400 °C risulta essere quella riportata in Tab. 2.4.

Catalyst	Reaction Temp/K	Product composition (%)			
		CO ₂	CO	CH ₄	H ₂
Co(CVD)	673	7.5	23.3	4.9	64.3
Co(Carbonyl)	673	5.1	26.5	5.5	62.9
Co(Acetate)	673	6.5	24.7	5.6	63.2
Co(Nitrate)	673	16.7	11.1	7.2	65.1
Co(Chloride)	673	4.7	27.0	5.2	63.1

Tab. 2.4 Distribuzione dei prodotti nello SRE mediante Co/Al₂O₃ [12]

Le migliori prestazioni sono ottenute quando il cobalto si trova in soluzione come nitrato; in tal caso, l'idrogeno è presente in composizione maggiore tra i prodotti ed è minimizzata la concentrazione del CO, pur essendo favorito l'aumento di CO₂ e di CH₄. Per temperature superiori, la formazione di CO₂ e di CH₄ decresce mentre aumenta quella di CO ed, inoltre, stabilisce che l'attività delle varie fasi metalliche verso la reazione di SRE è nell'ordine: Co > Ni > Rh > Pt, Ru e Cu [13-15].

Facendo uso di catalizzatori a base di nichel e rame supportati su SiO₂, Klouz *et al.* [16] hanno dimostrato di poter raggiungere la conversione completa dell'etanolo anche a basse temperature. I risultati di Fig. 2.14 mostrano il raggiungimento di un'alta selettività dell'idrogeno attorno a 600 °C e della completa conversione dell'etanolo già a partire da 300 °C, facendo uso di un rapporto molare H₂O/EtOH pari a 3.7.

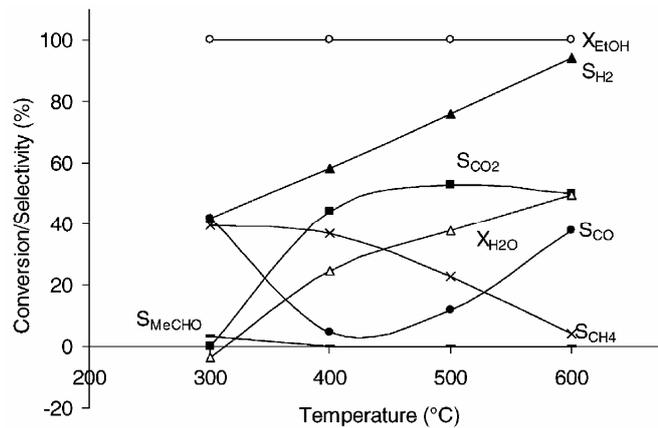


Fig. 2.14 Selettività e conversione nello SRE mediante Ni-Cu/SiO₂ [16]

Un'interessante soluzione per l'ottenimento di alte concentrazioni di H₂ dallo SRE è stata proposta da Freni *et al.* [17]. Gli autori hanno fatto uso di un reattore convenzionale a

letto fisso, diviso in due zone. Nella prima zona, è stato posto un catalizzatore a base di Cu supportato su SiO_2 e la temperatura è stata fissata a circa $370\text{ }^\circ\text{C}$, mentre nella seconda zona è stato posto un catalizzatore a base di Ni supportato su MgO e la temperatura è stata fissata a $650\text{ }^\circ\text{C}$. Le due rispettive temperature sono state scelte sulla base dei migliori risultati ottenuti in due differenti reattori convenzionali in ognuno dei quali è stato caricato uno dei due catalizzatori (Figg. 2.15-2.16).

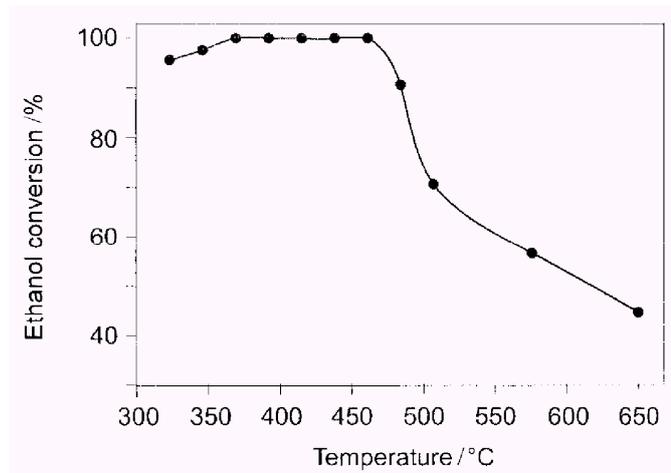


Fig. 2.15 Conversione vs T nello SRE mediante Cu/SiO₂ [17]

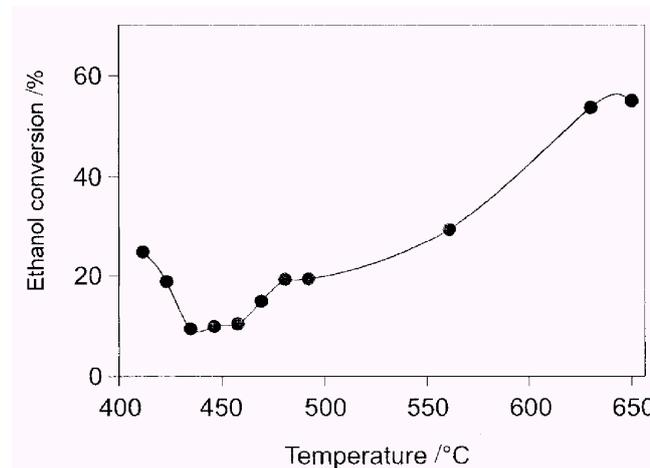


Fig. 2.16 Conversione vs T nello SRE mediante Ni/MgO [17]

Nella soluzione con reattore bizona, i risultati sperimentali ottenuti da Freni sono riportati in Fig. 2.17.

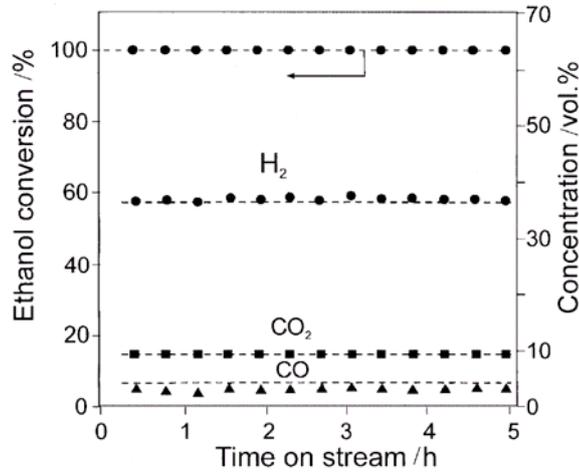


Fig. 2.17 Conversione vs T nello SRE mediante Cu/SiO₂ e Ni/MgO [17]

Con questa soluzione impiantistica sono raggiunte buone concentrazioni di H₂, basse concentrazioni di prodotti secondari, conversione dell'etanolo del 100% e concentrazioni di tutti i prodotti stabili nel tempo. La soluzione di reattore a doppio letto è stata studiata anche da Galvita *et al.* [18], utilizzando come catalizzatori: Pd supportato su Sibunit nella prima sezione e Ni supportato su allumina nella seconda. Operando a 335 °C nella prima zona del reattore, la conversione dell'etanolo è completa, mentre nella seconda zona del reattore, posta a 650-800 °C, viene abbassata la concentrazione del metano. In Fig. 2.18 sono riportate le composizioni nella sola seconda sezione del reattore, con conversione dell'etanolo del 100%.

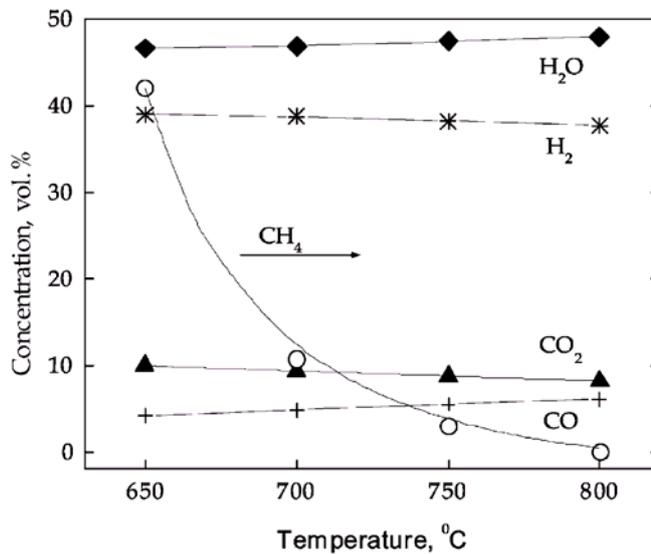


Fig. 2.18 Distribuzione dei prodotti nella 2ª zona del reattore vs T [18]

Mediante l'uso di un catalizzatore a base di nichel supportato su Al_2O_3 , Comas *et al.* [19] hanno studiato lo SRE e concluso che la migliore condizione per cui ottenere un'alta selettività dell'idrogeno (91%) si raggiunge alla temperatura di 550 °C e con un rapporto molare $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ pari a 6:1. Posto $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ pari a 3.3:1; al crescere della temperatura cresce la selettività dell'idrogeno e, contemporaneamente, decrescono le selettività degli altri prodotti di reazione (Fig. 2.19).

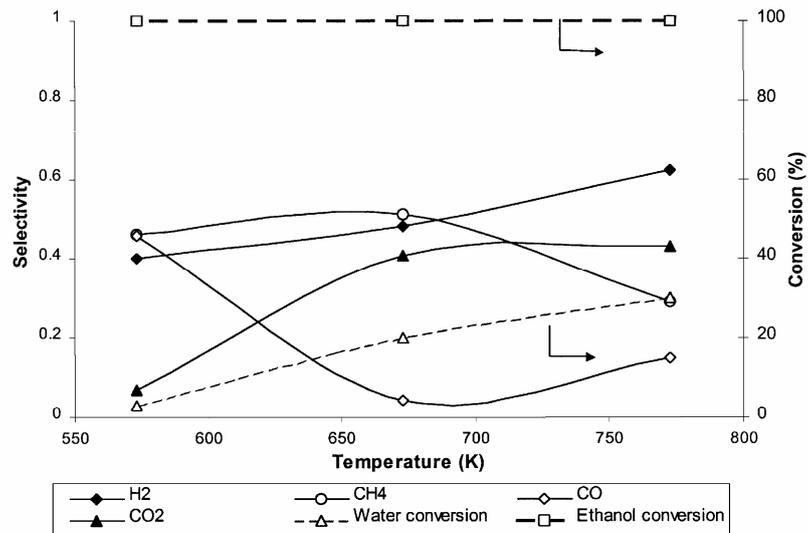


Fig. 2.19 Conversione e selettività vs T nello SRE [19]

Conducendo lo SRE mediante catalizzatori a base di Ni supportato su Y_2O_3 [20], la selettività all'idrogeno si attesta nelle migliori condizioni tra il 50-70% (Figg. 2.20-2.21) [16].

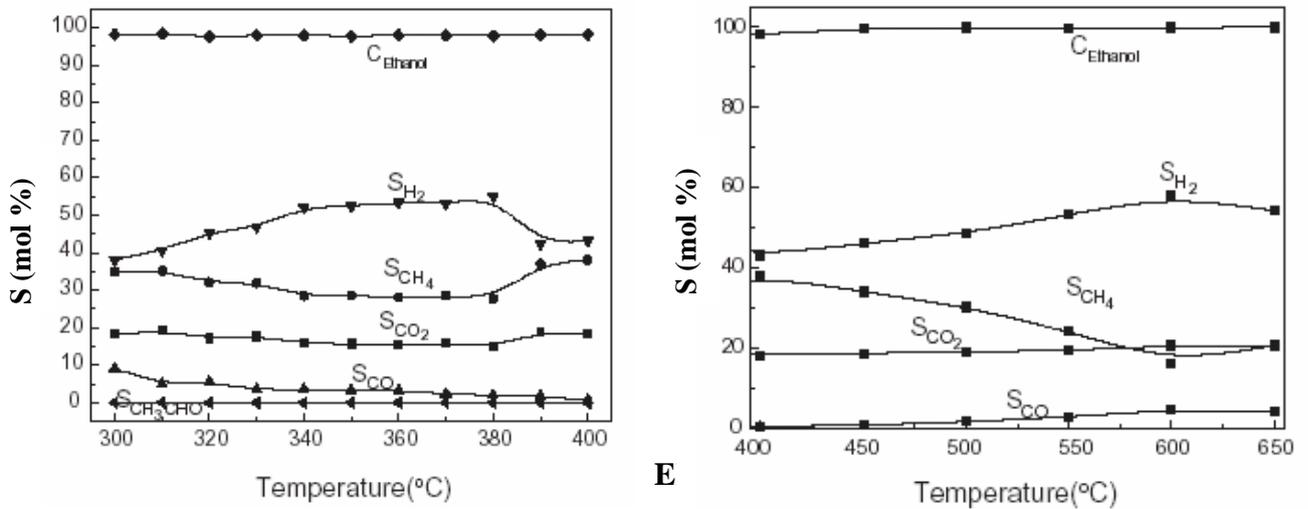


Fig. 2.20-2.21 Selettività vs T nello SRE mediante Ni/ Y_2O_3 [16, 20]

Anche la variazione del supporto di un catalizzatore risulta essere un parametro chiave nell'analisi dei risultati dello SRE svolto in reattori tradizionali. Il Pt, il Pd o il Rh, supportati su CeO_2 o ZrO_2 (Fig. 2.22-2.24), danno risultati diversi in termini di distribuzione dei prodotti rispetto a supporti come l'allumina [9] ed, inoltre, la temperatura influisce considerevolmente sulla loro attività di reazione [10].

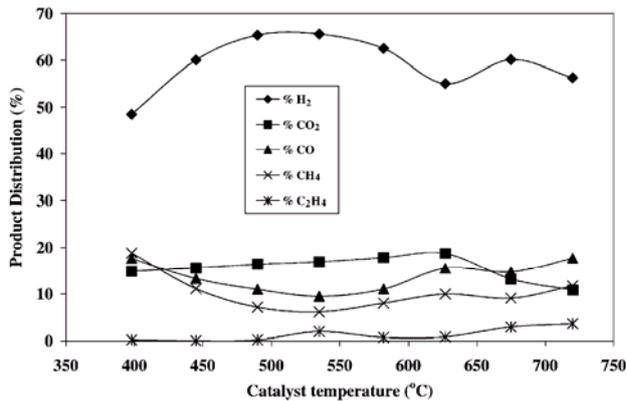


Fig. 2.22 Distribuzione dei prodotti nello SRE mediante 1% Pd/CeO₂/ZrO₂ [10]

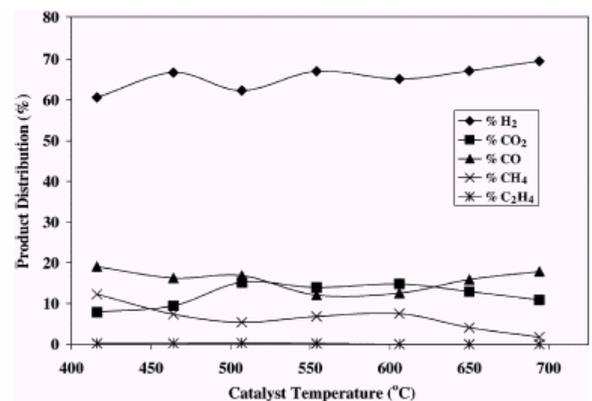


Fig. 2.23 Distribuzione dei prodotti nello SRE mediante 1% Rh/CeO₂/ZrO₂ [10]

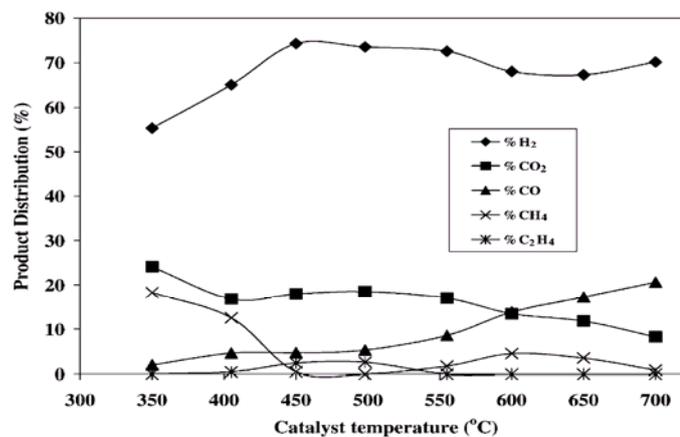


Fig. 2.24 Distribuzione dei prodotti nello SRE mediante 1% Pt/CeO₂/ZrO₂ [10]

Anche utilizzando il cobalto come fase metallica, la variazione del supporto influisce notevolmente sulla selettività dei prodotti di reazione [11]. Difatti, l'uso di supporti quali ZnO, V₂O₅ e Al₂O₃ permette di ottenere conversioni complete a differenza del TiO₂ e MgO in cui, a parità di condizioni operative, le conversioni si attestano rispettivamente attorno al 16 e 29% circa (Tab. 2.4).

Catalyst	Conv. (%)	Selectivity ^a (%)						
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	CH ₃ CHO
Co/MgO	29.3	55.0	0.4	8.2	2.1	2.5	4.2	27.6
Co/Al ₂ O ₃	100	0.8	—	0.3	0.1	98.8	—	—
Co/SiO ₂	87.0	49.8	2.9	3.9	2.1	3.4	0.2	37.7
Co/TiO ₂	16.4	47.4	—	4.4	0.3	13.5	—	34.4
Co/V ₂ O ₅	100	53.5	—	16.1	1.2	19.9	0.3	6.4
Co/ZnO(1)	100	66.0	—	20.8	0.7	1.1	0.5	4.8
Co/ZnO(2)	100	71.3	—	20.2	0.8	0.6	0.1	0.2
Co/La ₂ O ₃	85.0	63.1	—	21.5	1.3	1.1	0.1	0.5
Co/CeO ₂	93.7	69.6	—	21.1	0.1	1.9	0.1	0.8
Co/Sm ₂ O ₃	85.9	64.7	—	21.0	1.6	7.3	0.1	—

Tab. 2.4 Selettività e conversioni mediante Co su differenti supporti

Secondo Srinivas *et al.* [21], utilizzando catalizzatori a base di nichel è possibile operare in condizioni di temperature meno estreme di quelle relative all'uso di Pd, Pt, Rh e Ru, a parità di risultati in termini di distribuzione dei prodotti. Infatti, ad una temperatura di 550°C si ottengono i risultati riportati in Tab. 2.5. Da essi è possibile concludere che la variazione del supporto ma anche delle percentuali relative delle varie fasi del catalizzatore (fase metallica e del supporto) intervengono nel variare la distribuzione dei prodotti dello SRE.

Catalyst	H ₂ in dry gas (vol.%)	CH ₄ (vol.%)	CO (vol.%)	CO ₂ (vol.%)
NiO (40)-CeO ₂ (60)	67.9	7.4	3.0	21.7
NiO (40)-CeO ₂ (5.4)-ZrO ₂ (54.6)	68.0	6.7	3.2	22.1
NiO (40)-CeO ₂ (30)-ZrO ₂ (30)	68.0	6.5	2.9	22.6
NiO (30)-CeO ₂ (35)-ZrO ₂ (35)	69.0	6.0	3.7	21.3
NiO (20)-CeO ₂ (40)-ZrO ₂ (40)	67.5	6.5	3.7	22.3

Tab. 2.5 Distribuzione dei prodotti nello SRE mediante catalizzatori a base di NiO [21]

Anche secondo Kaddouri *et al.* [22] tra 400 e 480 °C l'uso di cobalto supportato su Al₂O₃ permette di ottenere una maggiore produzione di H₂ rispetto all'uso di un supporto di SiO₂ (Fig. 2.25). In queste condizioni, il valore massimo di composizione di H₂ mediante Co/Al₂O₃ è del 67%, mentre mediante Co/SiO₂ è del 62%.

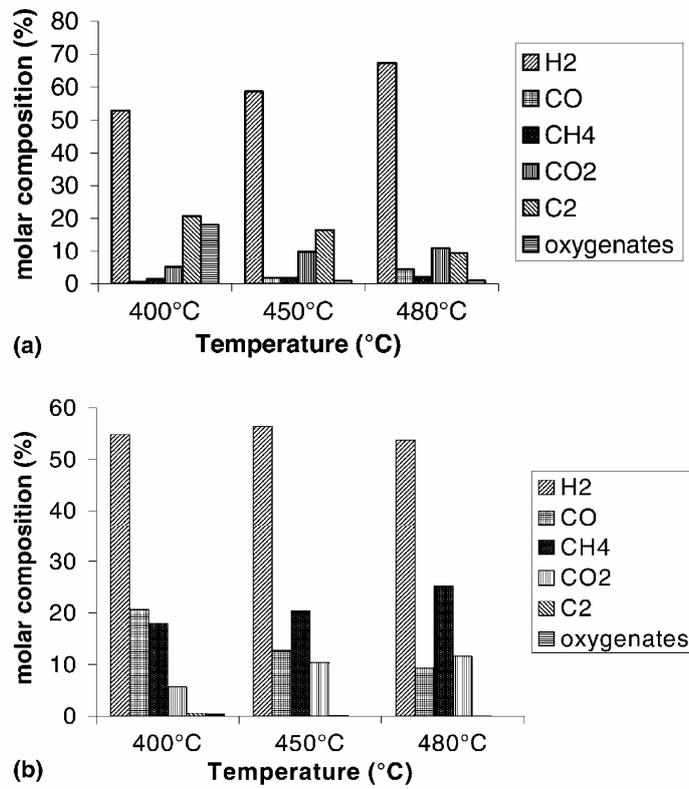


Fig. 2.25 Distribuzione dei prodotti nello SRE mediante: (a) Co/Al₂O₃; (b) Co/SiO₂ [23]

Infine, Batista *et al.* [23] facendo uso di cobalto supportato su Al₂O₃, SiO₂, e MgO hanno ottenuto risultati (Fig. 2.26) leggermente differenti rispetto ad altri autori [11, 22].

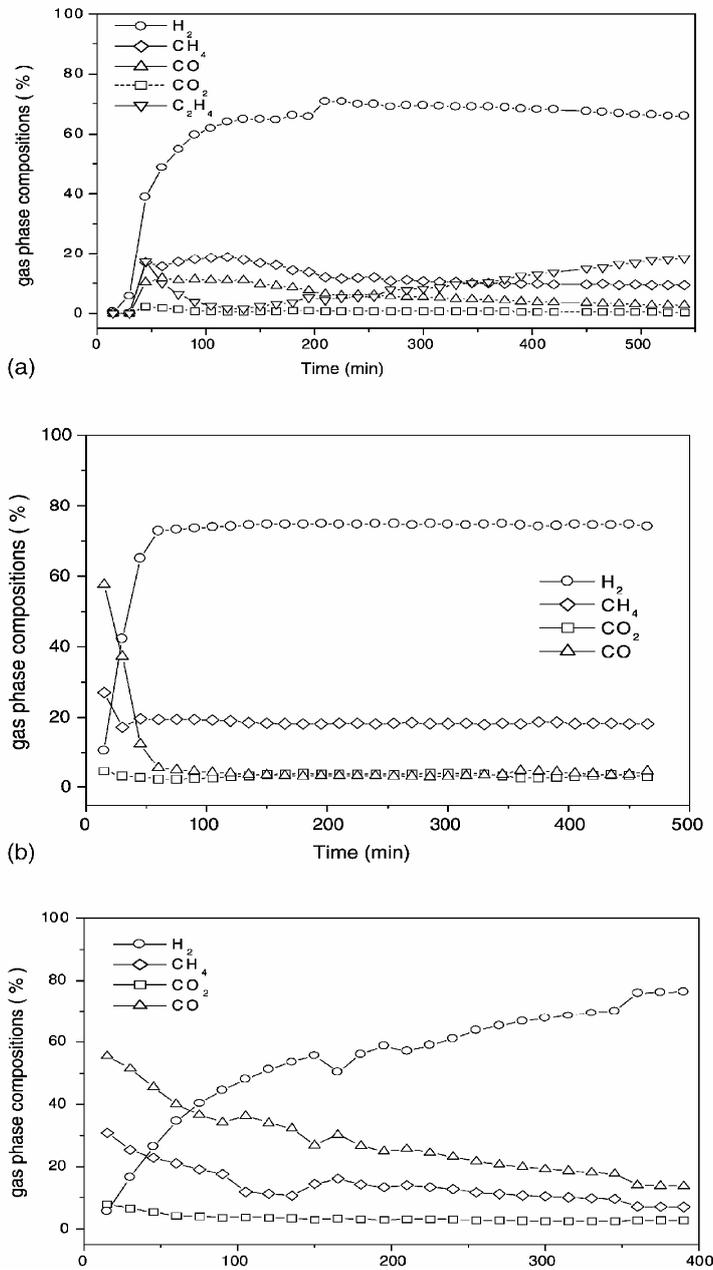


Fig. 2.26 Distribuzione dei prodotti nello SRE a 400 °C mediante
 (a) Co/Al₂O₃, (b) Co/SiO₂, (c) Co/MgO [23]

2.3.2 Influenza del rapporto molare di alimentazione H_2O/C_2H_5OH

Altro importante parametro nello SRE è il rapporto molare di alimentazione $H_2O/EtOH$. Fierro *et al.* [24], operando con un catalizzatore a base di nichel-rame e a $600\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura considerata ottimale per l'attività catalitica) hanno ottenuto i valori di conversione e selettività in funzione del rapporto d'alimentazione mostrati in Fig. 2.27.

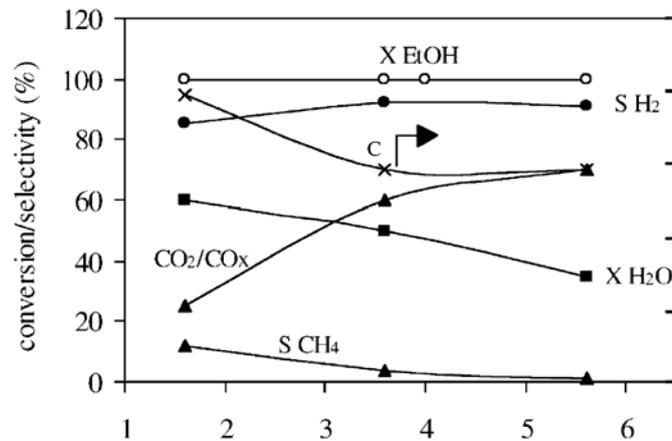


Fig. 2.27 Conversione e selettività vs $H_2O/EtOH$ at $600\text{ }^\circ\text{C}$ [24]

Conversioni completa ed alte selettività dell'idrogeno si raggiungono a rapporti acqua/etanolo pari a circa 3.5.

Gli stessi autori hanno messo in evidenza come la presenza di O_2 (in tal caso si parla di steam reforming ossidativo dell'etanolo, SROE) in alimentazione influenzi le selettività dei prodotti. Tenendo conto di ciò, gli autori hanno ricavato la funzionalità tra conversione e selettività contro il rapporto $O_2/EtOH$, tenendo fisso il rapporto $H_2O/EtOH$ ad un valore di ca. 3.6 e a $600\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 2.28).

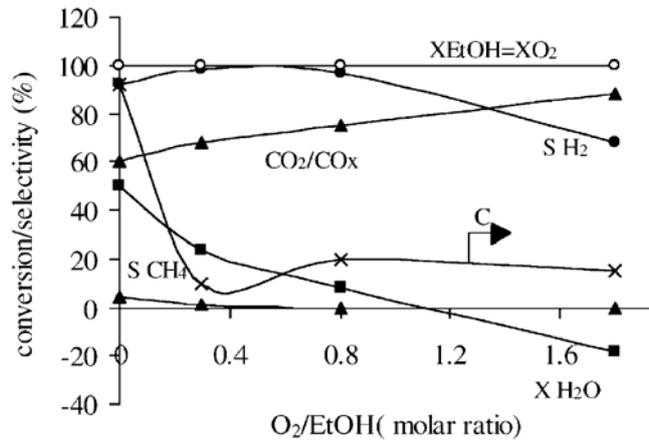


Fig. 2.28 Conversione e selettività vs $O_2/EtOH$ e $H_2O/EtOH = 3.6$ [24]

Da essa si deduce che il miglior rapporto $O_2/EtOH$ è 0.5, poichè la conversione è massima, la selettività dell'idrogeno molto alta, bassa la formazione di coke, di CH_4 e del rapporto CO_2/CO_x . In Tab. 2.6 si riportano alcuni dei migliori risultati estratti dalle Figg. 2.27-2.28, con conversione dell'etanolo completa in ogni caso.

	S_{H_2} (%)	S_{CO_2} (%)	S_{CO} (%)
Diluted conditions: $H_2O/EtOH = 3.7$ and $O_2/EtOH = 0$, $T = 600^\circ C$	96.1	37.6	57.3
On-board conditions: $H_2O/EtOH = 1.6$ and $O_2/EtOH = 0$, $T = 600^\circ C$	61.6	45.3	20.4
On-board conditions: $H_2O/EtOH = 1.6$ and $O_2/EtOH = 0.5$, $T = 700^\circ C$	96.8	40.3	56.9

Tab. 2.6 Influenza combinata dei rapporti $H_2O/EtOH$ e $O_2/EtOH$ [24]

L'uso dell'ossigeno nello SRE è stato sperimentato anche da Klouz *et al.* [16] e i risultati ottenuti sono riassunti nella Tab. 2.7 dove le condizioni sperimentali sono simili a quelle utilizzate in [24].

$T = 600^\circ C$	S_{H_2} (%)	CO_2/CO_x (%)	S_{CH_4} (%)
$H_2O/EtOH$ ratio = 3.7, without addition of O_2	94.2	54.3	3.9
$H_2O/EtOH$ ratio = 1.6, without addition of O_2	85.9	27	12.1
$H_2O/EtOH$ ratio = 1.6, low addition of O_2 : $O_2/EtOH$ ratio = 0.5	92.5	42.7	4.5

Tab. 2.7 Influenza combinata dei rapporti $H_2O/EtOH$ e $O_2/EtOH$ [16]

Nel caso dei dati pubblicati da Liguras *et al.* [9], quanto riportato è stato ottenuto con un rapporto $H_2O/EtOH$ pari a 3:1, a prescindere dal tipo di catalizzatore utilizzato. Nei

risultati di Srivinas *et al.* [21], come anche quelli di Galvita *et al.* [18] (Tab. 2.5 e Fig. 2.18 rispettivamente), il rapporto H₂O/EtOH è stato 8:1.

Il rapporto di alimentazione interviene anche nell'influenza sulla selettività dell'idrogeno secondo Sun *et al.* [20]. Infatti, conducendo la reazione di SRE con un catalizzatore di Ni/Y₂O₃ alla temperatura di 500 °C, si ottiene un differente andamento della selettività dell'idrogeno al variare del rapporto di alimentazione H₂O/EtOH (Fig. 2.29).

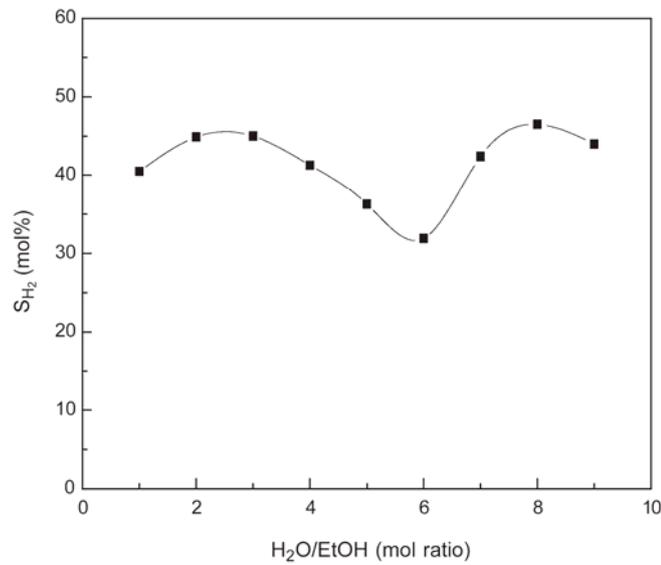


Fig. 2.29 Selettività dell'idrogeno vs H₂O/EtOH ratio at 500° C [20]

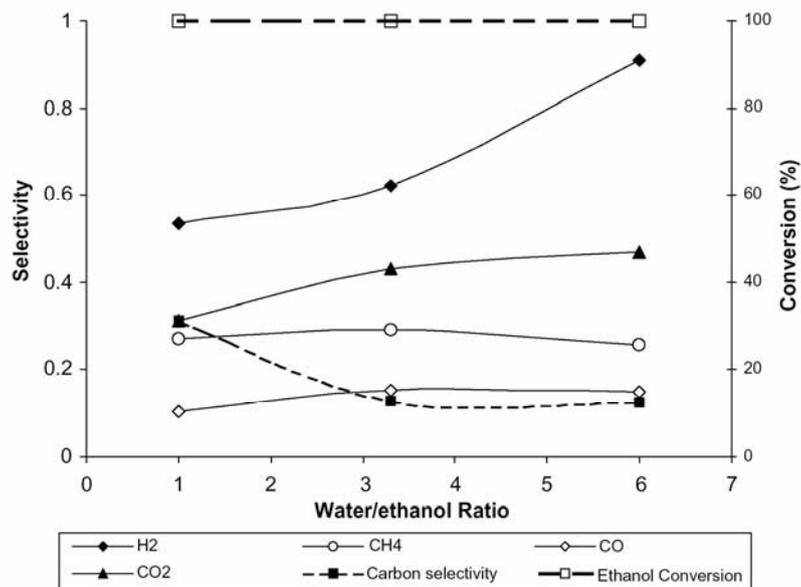


Fig. 2.30 Selettività e conversione vs H₂O/EtOH a 450°C [19]

In ultimo, Comas *et al.* [19] hanno ottenuto una selettività dell'idrogeno superiore all'80% a 450 °C e rapporto H₂O/EtOH pari a 6:1, mentre la conversione è risultata completa già sin da rapporti molari 1:1, in netto contrasto con quanto evidenziato da molti altri autori (Fig. 2.30).

Bibliografia

- [1] V. Klouz, V. Fierro, P. Denton, H. Katz, J.P. Lisse, S. Bouvot-Mauduit, C. Mirodatos, "Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimisation", *J. Pow. Sources*, 105 (2002) 26-34.
- [2] F. Aupretre, C. Descorme, D. Duprez, "Le vaporeformage catalytique: application a la production embarquee d'hydrogene a partir d'hydrocarbures ou d'alcools", *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 26(4) (2001) 93-106.
- [3] G. Maggio, S. Freni, S. Cavallaro, "Light alcohols/methane fuelled molten carbonate fuel cells: a comparative study", *J. Pow. Sources*, 74 (1998) 17-23.
- [4] J. Zaldivar, J. Nielsen and L. Olsson, "Fuel ethanol production from lignocellulose: a challenge for metabolic engineering and process integration", *Appl. Microbiology and Biotech.*, 56 (2001) 17-34.
- [5] J. Lee, "Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol", *J. Biotech.*, 56 (1997) 1-24.
- [6] J.S. Tolan, "Iogen's process for producing ethanol from cellulosic biomass", *Clean Tech. Envir. Policy*, 3 (2002) 339-345.
- [7] E. Viola, I. De Bari, F. Zimbardi, G. Braccio, "Simulazione di processo ed analisi dei costi per un impianto di produzione di etanolo da biomasse lignocellulosiche", Unità Tecnico Scientifica Fonti Rinnovabili e Cicli Energetici Innovativi, ENEA-Trisaia. Rapporto RT/2004/31/ENE, 2004.
- [8] T.A. Semelsberger, L.F. Brown, R.L. Borup, M.A. Inbody, "Equilibrium products from autothermal processes for generating hydrogen-rich fuel-cell feeds", *Int. J. Hydrogen En.*, 29 (2004) 1047-1064.
- [9] D.K. Liguras, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, "Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts", *Appl. Cat.*, 43 (2003) 345-354.
- [10] J.P. Breen, R. Burch, H.M. Coleman, "Metal-catalysed steam-reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications", *App. Cat.*, 39 (2002) 65-74.
- [11] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, P.R. de la Piscina, "Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam reforming", *J. Cat.*, 209 (2002)

306-317.

- [12] F. Haga, T. Nakajima, K. Yamashita, S. Mishima, "Effect of Crystallite Size on the Catalysis of alumina-supported cobalt catalyst for steam reforming of ethanol", *React. Kinet. Catal. Lett.*, 63 (1998) 253-259.
- [13] F.Haga, T.Nakajima, K.Yamashita, S.Mishima, S.Suzuki, Catalytic properties of supported transition metal catalysts for conversion of ethanol in the presence of water vapor, *Chemistry and Industrial Chemistry Journal*, 1 (1997) 33-36.
- [14] F.Haga, T.Nakajima, K.Yamashita, S.Mishima, Effect of particle size on steam reforming of ethanol over alumina-supported cobalt catalyst, *Chemistry and Industrial Chemistry Journal*, 11 (1997) 758-762.
- [15] F.Haga, T.Nakajima, K.Yamashita, S.Mishima, *Cat. Lett.*, 48 (1997) 223-227.
- [16] V. Klouz, V. Fierro, P. Denton, H. Katz, J.P. Lisse, S. Buovot-Mauduit, C. Mirodatos, "Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimisation", *J. Pow. Sources*, 105 (2002) 26-34.
- [17] S. Freni, N. Mondello, S. Cavallaro, G. Cacciola, V.N. Pardon, V.A. Sobyenin, "Hydrogen production by steam reforming of ethanol: a two process", *React. Kinet Catal. Lett.*, 71 (2000) 143-152.
- [18] V.V. Galvita, G.L. Semin, V.D. Beyaev, V.A. Semikolenov, P. Tsiakaras, V.A. Sobyenin, "Synthesis gas production by steam reforming of ethanol", *Appl. Cat.*, 220 (2001) 123-127.
- [19] J. Comas, F. Marino, M. La borde, N. Amadeo, "Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst", *Chem. Eng. J.*, 98 (2004) 61-68.
- [20] J. Sun, X.Q Qiu, F. Wu, W. Zhu, W. Wang, S.Hao, "Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application", *Int. J. Hydrogen En.*, 29 (2004) 1075-1081.
- [21] D. Srinivas, C.V.V. Satyanarayana, H.S. Potdar, P. Ratnasamy, "Structural studies on NiO-CeO₂-ZrO₂ catalysts for steam reforming of ethanol", *App. Cat.*, 246 (2003) 323-334.
- [22] A. Kaddouri, C. Mazzocchia, "A study of the influence of the synthesis conditions upon the catalytic properties of Co/SiO₂ or Co/Al₂O₃ catalysts used for ethanol steam reforming", *Cat. Comm.*, 5 (2004) 339-345.

- [23] M.S. Batista, R.K.S. Santos, E.M. Assaf, J.M. Assaf, E.A. Ticianelli, "Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol", *J. Pow. Sources*, 124 (2003) 99-103.
- [24] V. Fierro, V. Klouz, O. Akdim, C. Mirodatos, "Oxidative reforming of biomass derived ethanol for Hydrogen production in fuel cell applications", *Cat. Today*, 75 (2002) 141-144.
- [25] I. Fishtik, A. Alexander, R. Datta, D. Geana, "A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions", *Int. J. Hydrogen En.*, 25 (2000) 31-45.
- [26] J. P. Shen, C. Song, "Influence of preparation on performance of Cu/Zn-based catalyst for low-temperature steam reforming and oxidative steam reforming of methanol for H₂ production for fuel cells", *Cat. Today*, 77 (2002) 89-98.

Capitolo 3

Reattori a membrana e meccanismi di trasporto nelle membrane

3.1 Introduzione

Le nuove tecnologie ed i nuovi processi di separazione hanno ormai assunto notevole interesse sia nell'ambito della ricerca sia in quello industriale. La crescente attenzione rivolta verso di essi trova giustificazione nell'aumento dei costi energetici, nella spinta economica derivante dal recupero dei materiali nonché dalla necessità di trattare gli effluenti inquinanti e di realizzare processi integrati.

In questo ambito, le tecnologie di separazione a membrana costituiscono un'interessante strada per la realizzazione di processi alternativi a quelli tradizionali.

I principali processi a membrana comprendono:

- processi per la produzione di gas ultrapuri;
- processi con sistemi reattori-separatori integrati;
- processi utilizzati in campo nucleare.

Alla base dello sviluppo interdisciplinare dei processi a membrana vi è sicuramente la produzione di nuovi materiali con specifiche proprietà e l'ampliamento delle conoscenze dei fenomeni di base che governano il trasporto di materia in questi sistemi. Le principali applicazioni industriali utilizzando la tecnologia delle membrane possono riassumersi nel modo seguente:

- recupero dell'idrogeno;
- separazione ossigeno-azoto;
- recupero dell'elio;
- rimozione di gas acidi da idrocarburi leggeri;

- separazione di vapori organici dall'aria;
- cattura dell'anidride carbonica;
- disidratazione dell'aria.

Ulteriori soluzioni tecnologiche, riguardanti il frazionamento, la concentrazione e la purificazione delle miscele gassose mediante l'uso di processi a membrana, presentano ampie prospettive di applicazione. La potenzialità di tali processi va ricercata fondamentalmente nella qualità delle membrane selettive, nell'ingegnerizzazione dei sistemi dotati di apparecchiature a stadi riciccolanti e nella modulazione di tali sistemi.

Attualmente, nell'intento di accostare sempre di più le membrane al mondo dell'industria, la ricerca è indirizzata verso l'uso dei reattori a membrana, indicati come principali candidati al superamento dei reattori tradizionali.

3.2 Reattori catalitici a membrana

Un reattore catalitico a membrana (CMR) è il risultato di una combinazione di un catalizzatore e di una membrana selettiva [53].

La membrana consente di effettuare principalmente la separazione di una o più specie chimiche mentre ha luogo la reazione chimica [49]. Il meccanismo mediante il quale avviene il trasporto selettivo attraverso la membrana varia a seconda delle sue caratteristiche strutturali e chimiche nonché della natura delle interazioni specifiche tra la sua superficie e la fase permeabile.

In genere, un reattore catalitico a membrana opera con rendimenti elevati, alte selettività e costi più contenuti rispetto ad un sistema tradizionale in cui la reazione e la separazione vengono effettuate con due diverse unità di processo. Attualmente, dal punto di vista industriale l'uso dei CMR non è molto esteso. Lo sviluppo delle membrane metalliche e ceramiche, le quali consentono l'uso di un ambiente ad elevate temperature e con presenza di agenti chimici aggressivi, ha però creato i presupposti per il miglioramento della resa di molti processi catalitici e di un loro impiego in ambito industriale. La letteratura tecnica è, infatti, ricca di lavori che evidenziano gli ampi vantaggi dei reattori catalitici a membrana. In particolare, per quei processi limitati dall'equilibrio termodinamico, ad esempio processi di idrogenazione e deidrogenazione catalitica,

l'allontanamento selettivo di uno dei prodotti dall'ambiente di reazione favorisce lo spostamento della reazione verso la formazione di ulteriori prodotti [1].

E' possibile elencare alcuni dei benefici dei CMR per migliorare la resa o la selettività delle reazioni:

a) Rimozione selettiva di uno o più prodotti dall'ambiente di reazione.

Un CMR consente di ottenere una conversione più elevata rispetto ad un reattore tradizionale (TR) per le reazioni limitate da equilibrio termodinamico, oppure di ottenere conversioni analoghe ad un reattore convenzionale in condizioni di temperatura e pressione più blande. A tal proposito, Itoh *et al.* [2,3] hanno condotto la reazione catalitica di deidrogenazione del cicloesano in un TR impaccato mediante l'uso di Pt/Al₂O₃, ottenendo una conversione del 18.7%. Gli stessi esperimenti sono stati realizzati in un reattore a membrana di palladio, ottenendo una conversione del 99.5%. Inoltre, il vantaggio della rimozione selettiva di un elemento dall'ambiente di reazione consiste nell'impedire che esso possa reagire con gli altri elementi del sistema e formare prodotti indesiderati o capaci di avvelenare il catalizzatore.

b) Alimentazione di uno dei reagenti attraverso la membrana.

Un CMR consente di effettuare un'alimentazione controllata di uno dei reagenti in modo da mantenere bassa la concentrazione dello stesso e di favorire determinati percorsi della reazione piuttosto che altri. Se la concentrazione di uno dei reagenti sulla superficie catalitica è limitata da adsorbimento competitivo, l'alimentazione del reagente interessato attraverso la membrana permette di ottenere una concentrazione maggiore di quel reagente sulla superficie del catalizzatore e, quindi, una conversione più elevata.

c) Ottenimento di due zone di reazione distinte nello stesso reattore.

In tal caso, la membrana separa il reattore in due zone. Un'applicazione possibile potrebbe sfruttare il fatto che solamente il componente che è in grado di permeare la membrana può accedere all'altra zona di reazione e fungere eventualmente da reagente in una seconda reazione. Inoltre, la membrana potrebbe scambiare il calore prodotto da una reazione esotermica per innescare una reazione endotermica all'interno dello stesso reattore.

Basov *et al.* [4] hanno realizzato quanto sopra illustrato svolgendo la deidrogenazione del cicloesano (reazione endotermica) accoppiata all'idrogenazione del fenolo a

cicloesano (reazione esotermica), utilizzando una membrana di Pd-Ru. L'idrogeno prodotto dalla deidrogenazione nello shell è stato usato nel lumen come reagente dell'idrogenazione; in tal modo, si è favorito l'abbassamento della concentrazione dell'idrogeno nel lumen, inducendo un aumento della forza spingente per il trasporto di materia.

Ulteriori vantaggi dall'uso dei CMR sono legati alla loro capacità di impedire l'avvelenamento del catalizzatore potendo disporre di una soluzione impiantistica in cui esso è disposto nella parte della membrana opposta a quella in cui vengono alimentati i reagenti, in modo da controllare quale di essi, diffondendo attraverso la membrana, può raggiungere il catalizzatore e reagire.

Ciò consente anche il dosaggio opportuno dei reagenti impedendo il realizzarsi di esplosioni o reazioni non governabili (combustioni, reazioni caratterizzate da un rapido rilascio di energia etc.).

Le configurazioni reattore-membrana sono molteplici. Bisogna innanzitutto distinguere tra un reattore a membrana (MR) ed un reattore catalitico a membrana (CMR).

Difatti, il MR è un sistema costituito da una membrana inerte (capace solo di separazione selettiva) e contiene al suo interno un catalizzatore impaccato.

Il CMR è costituito invece da una membrana che presenta essa stessa attività catalitica.

Il catalizzatore, oltre che sulla membrana, può anche in tal caso esser posizionato all'interno del reattore sotto forma di letto impaccato o fluidizzato. Si parla in questo caso di reattore catalitico a membrana a letto impaccato o fluidizzato.

3.3 Classificazione delle membrane

Una membrana può essere definita come una regione di discontinuità, generalmente caratterizzata da un elevato rapporto "superficie/spessore", attraverso la quale può aversi trasferimento di materia sotto l'azione di una varietà di forze spingenti [49, 53].

Le membrane si presentano in forme molto diverse tra loro, basti considerare la differenza morfologica tra una membrana solida densa con spessore dell'ordine delle centinaia di micro-metri e la configurazione sottile di uno strato molecolare derivante dal contatto di un acido grasso con la superficie libera dell'acqua allo stato liquido. Esse

possono essere classificate secondo la loro natura, struttura e rispetto alle applicazioni in cui vengono utilizzate [5].

Una prima classificazione distingue tra membrane organiche ed inorganiche a seconda che esse siano realizzate con materiali organici o inorganici.

Tra le membrane organiche, quelle di acetato di cellulosa sono tra le prime che hanno trovato un'applicazione commerciale, essendo state impiegate in processi di osmosi inversa e di ultrafiltrazione. Queste membrane mostrano grossi limiti di versatilità; esse sono infatti sensibili a piccole variazioni di pH e non possono essere impiegate in processi ad alta temperatura. Una seconda generazione di membrane organiche realizzate con materiali polimerici, presenta maggiori resistenze alle variazioni di pH; tuttavia, le membrane costituite da questi materiali non possono essere impiegate in processi ad alta temperatura a causa della loro instabilità termica.

Tra le membrane inorganiche, quelle ceramiche e metalliche possiedono caratteristiche tali da renderle tra le più interessanti dal punto di vista applicativo. Le ceramiche sono resistenti alle alte temperature e, in condizioni chimiche aggressive (forti variazioni di pH, solventi organici, etc.), presentano lunga durata e facile manutenzione. Viceversa, gli svantaggi legati al loro uso sono: gli alti costi, la fragilità e la bassa densità di impaccamento. Alcuni tipi di membrane metalliche sono particolarmente adatte per processi di separazione che coinvolgono l'idrogeno.

Le membrane inorganiche possono essere ulteriormente catalogate in base alla loro struttura in: amorfe, semicristalline e cristalline.

3.4 Membrane usate nei CMR e negli MR

Nei CMR vengono utilizzati due tipi di membrane: *non porose (dense)* e *porose*. Le membrane porose si distinguono, secondo la definizione IUPAC ed in base al diametro dei pori, in: microporose $\Phi_{\text{pori}} \leq 2 \text{ nm}$ e macroporose $\Phi_{\text{pori}} > 50 \text{ nm}$ e all'interno di questo intervallo come mesoporose. Le membrane dense sono generalmente metalliche, ad esempio a base di palladio o di sue leghe.

3.4.1 Membrane dense

Tali membrane vengono utilizzate per combinare reazioni catalitiche e processi di separazione selettiva, costituendo il primo tipo di membrane inorganiche largamente studiate.

Oltre al palladio ed alle sue leghe permeabili solo all'idrogeno, altri materiali inorganici si sono rivelati essere permeabili solo a certi gas. Ad esempio, argento e membrane dense di zirconio stabilizzato sono permeabili soltanto all'ossigeno.

Il fattore di separazione dell'idrogeno e dell'ossigeno rispetto agli altri gas, rispettivamente in membrane di palladio ed in quelle di argento, è infinito.

L'idrogeno, in particolare, ha elevati coefficienti di diffusione nei metalli; ad esempio, la diffusione di questo gas a temperatura ambiente attraverso membrane di vanadio corrisponde a circa $2 \cdot 10^{12}$ salti/s; tale valore eccede di circa 15-20 ordini di grandezza quello di altri gas più pesanti, quali ossigeno ed azoto [6]. Lo spessore delle membrane a base di palladio, in generale di pochi micro-metri, costituisce una situazione di compromesso tra diversi aspetti. Una membrana più sottile offre minore resistenza al flusso di gas e quindi una maggiore permeabilità, mentre la fabbricazione di membrane con spessori così bassi crea problemi sia di carattere realizzativi sia di carattere meccanico-resistivo.

In genere, le leghe di palladio sono preferite alle membrane di palladio puro per due ragioni:

- a) l'attività catalitica e la permeabilità all'idrogeno di alcune leghe di palladio sono più elevate rispetto al palladio puro;
- b) il palladio puro diventa fragile dopo ripetuti cicli di adsorbimento e desorbimento di idrogeno, mentre le leghe di palladio e argento risentono molto meno di questo effetto.

Alcuni ricercatori [1] hanno studiato in laboratorio un sistema integrato che sfrutta reazioni catalitiche di idrogenazione e deidrogenazione mediante utilizzo di reattori a membrane selettive all'idrogeno. In particolare, è stata considerata la reazione simultanea di deidrogenazione dell'etilbenzene (fatta avvenire dal lato lumen) e l'idrogenazione del benzene (fatta avvenire dal lato shell), sia in equicorrente sia in controcorrente, tutto ciò sfruttando la selettività della membrana all'idrogeno. Tale sistema ha esibito diversi

vantaggi quali: un'elevata forza spingente per la rimozione dell'idrogeno dalla zona di deidrogenazione ed un'integrazione di energia fra la reazione di deidrogenazione (endotermica) e quella di idrogenazione (esotermica).

Attualmente, oltre al palladio ed alle sue leghe, sono allo studio nuovi materiali per la separazione selettiva dell'idrogeno; in particolare, Prabhu e Oyama [7] hanno preparato una membrana (denominata *Nanosil*) in ambiente di gas inerte e ad alte temperature, mediante deposizione chimica di vapori di tetraetilortosilicato su supporto ceramico. Il *Nanosil* esibisce un'elevata selettività nei confronti dell'idrogeno rispetto ad altri gas quali: CO₂, CH₄ e CO, dovuta presumibilmente ad un processo attivato che coinvolge l'idrogeno in forma atomica. Questo tipo di membrana ha dimostrato di essere stabile a stress termici per oltre 150 ore di utilizzo e per il fatto di essere più economica rispetto al palladio, la rende apprezzabile per un utilizzo industriale su larga scala.

3.4.2 Membrane porose

Numerosi sono i materiali inorganici utilizzati come membrane porose, tra gli altri: titanio, silice, zeolite, metalli amorfi e loro leghe, etc. Nel caso di CMR, le membrane porose sono essenzialmente costituite da vetro, ceramiche composite, argento e zeoliti. Tra le membrane realizzate con materiali inorganici, quelle di ceramica offrono la più alta resistenza alla temperatura, rendendo possibili operazioni a temperature maggiori anche di 1000 °C. Nella scelta della tipologia di membrana, lì dove risulta possibile utilizzare indifferentemente un tipo o l'altro (ad esempio nelle operazioni di separazione o nei reattori a membrana), il rapporto costo/prestazioni risulta essere il parametro di valutazione più importante. Nelle catalisi eterogenee ad alte temperature, il costo delle membrane ceramiche deve essere paragonato al costo della competitiva tecnologia dei reattori catalitici.

Molte membrane di ceramica commerciali presentano dimensioni dei pori tali da renderle adatte solo in applicazioni di microfiltrazione: le membrane di silice, ad esempio, presentano una dimensione dei pori che va da 40 Å a diversi micro-metri. Le membrane ceramiche, tuttavia, presentano una limitazione dovuta alla loro struttura. La tecnologia per realizzare una geometria di membrana di tipo a fibre cave, con elevata densità di impaccamento (area superficiale/unità di volume) e, quindi, con relativa riduzione dei

costi, sono in stato di continuo sviluppo e perfezionamento. Recenti progressi sono stati effettuati nel campo delle membrane porose, sulla base dell'innovativo concetto di "Chemical Valve Membrane". La permeabilità di questo nuovo tipo di membrane (a base di V_2O_3 o V_2O_5) può essere controllata agendo sulle proprietà red/ox della fase gas [8]. In particolare, l'aumento di permeabilità che queste membrane presentano lungo l'asse del modulo rende possibile l'addizione controllata di un reagente. Nell'ossidazione parziale degli alcani, ad esempio, la progressiva conversione di C_nH_{2n+2} dall'ingresso verso l'uscita del reattore fa sì che il rapporto C_nH_{2n+2}/O_2 diminuisca continuamente. L'utilizzo di questo tipo di membrane consente di controllare opportunamente la concentrazione di O_2 all'interno del reattore così da migliorarne l'efficienza e mantenere il rapporto di alimentazione al valore ottimale [9].

3.5 Configurazione e geometria dei reattori a membrana

Una membrana inorganica (catalitica o no) può essere configurata in diversi modi in un reattore catalitico. Essa può rappresentarne una sua parte o costituirne l'intero reattore.

Gli MR possono mostrare geometria tubolare (con flow-through) (Fig. 3.1) o piana (cross flow) (Fig. 3.2 e Fig. 3.3). In quest'ultimo caso, la densità di impaccamento è bassa, ma essa può essere migliorata nel caso di monoliti tubolari multicanali, depositando il catalizzatore all'interno dei pori (membrana catalitica). Esistono comunque altri due tipi di geometria con più alta densità d'impaccamento relativi a reattori a membrana di palladio per applicazioni su larga scala.

In un caso, la membrana è di tipo a spirale piana e forma una doppia spirale con due compartimenti dalla parte opposta della membrana. I bordi del piano sono realizzati lungo le pareti dello shell del reattore. Nell'altro tipo di geometria (anch'essa facente uso di spirali) si ha il massimo numero di spirali potenzialmente impaccabili in un dato volume di reattore.

Fig. 3.4 (a) mostra come le membrane inorganiche possano essere suddivise primariamente in dense e porose. Inoltre, un ulteriore suddivisione prevede che esse possano essere classificate in supportate (asimmetriche) e non supportate (simmetriche). Le membrane dense sono costituite tipicamente da metalli (come il palladio, argento e loro leghe, etc.) o elettroliti solidi (come zirconio stabilizzato). Tra le membrane porose

ceramiche, quelle più spesso utilizzate sono di allumina, strati di zirconio e titanio e membrane *Vycor-glass*. Le membrane di *Vycor-glass* sono generalmente simmetriche, mentre una struttura asimmetrica è spesso richiesta per altri materiali al fine di ottimizzare selettività, permeabilità e resistenza meccanica. La selettività, di solito, aumenta quando i pori diventano più piccoli e diventa infinita quando è riferita all'idrogeno in membrane dense di palladio-argento.

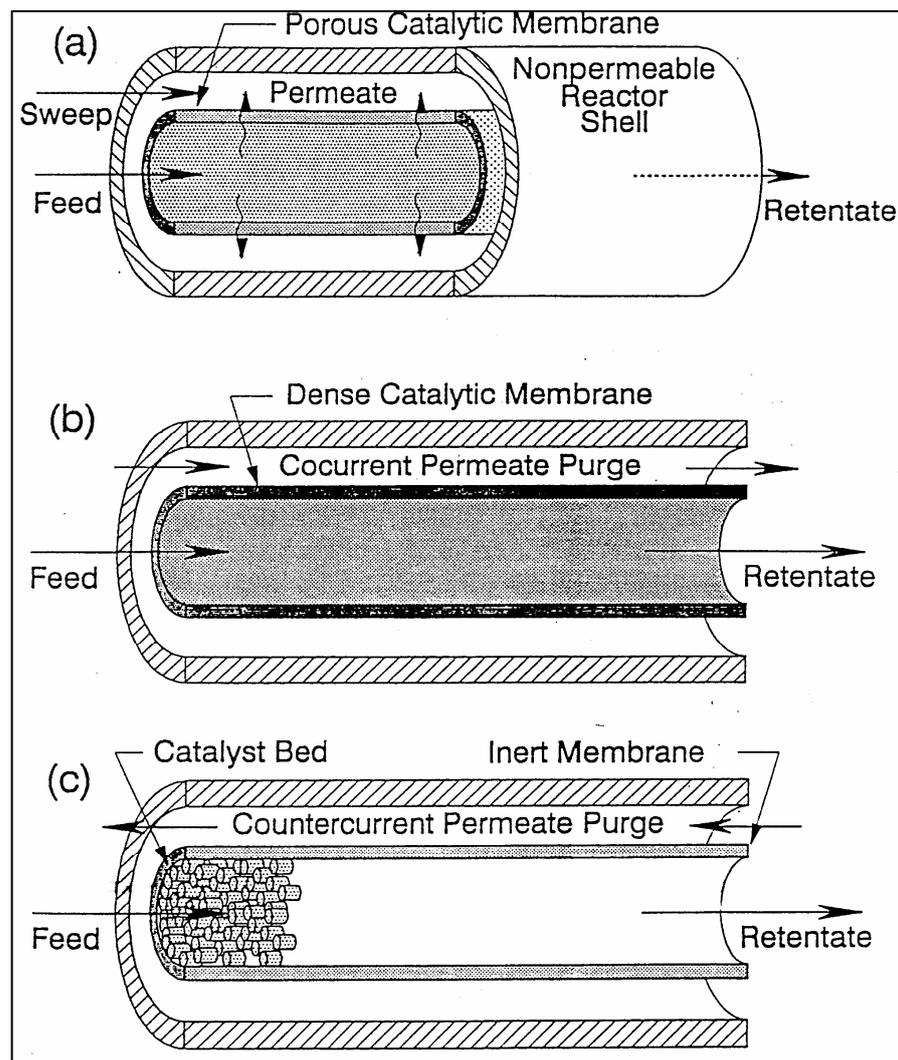


Fig. 3.1 - Rappresentazione schematica di CMR:

- (a) membrana porosa con catalizzatore impregnato (CMR),
- (b) membrana densa con superficie catalitica (CMR),
- (c) membrana porosa che ospita nel lumen dei pellet di catalizzatore (MR).

Fig. 3.4 (b) mostra un reattore a membrana (*membrane-enclosed reactor*) costituito da una membrana inerte che contiene un tradizionale letto fisso di pellet di catalizzatore. Nella stessa figura si riportano la configurazione di una membrana a deposito catalitico

(*catalyst-deposited membrane*) che supporta (anche solo da un lato) delle particelle di catalizzatore depositato (come elettrodi catalitici collocati su membrane di elettrolita solido) e quella di una membrana attiva cataliticamente (*catalytically active membrane*).

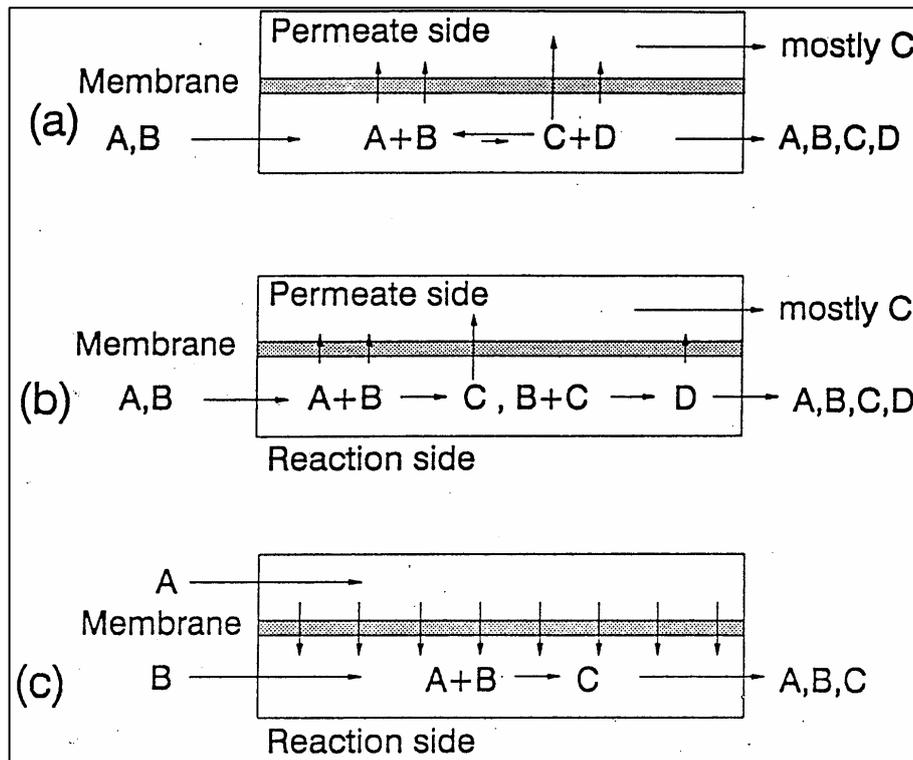


Fig. 3.2 - Applicazioni dei CMR (membrane piane):

- (a) rimozione di un prodotto per una reazione limitata dall'equilibrio,
- (b) rimozione di un prodotto intermedio desiderato,
- (c) addizione controllata di un reagente attraverso la membrana

La Fig. 3.4 (c) mostra i diversi modi in cui un MR può essere esercito per quanto riguarda i modelli di flusso. I flussi in controcorrente o in equicorrente sono caratteristici di membrane tubolari che ben rappresentano il migliore assetto per le applicazioni ingegneristiche. Uno studio comparativo di questi due modelli di flusso è stato condotto da Mohan e Govind [10-12] portando a termine reazioni limitate dall'equilibrio. Essi hanno mostrato che, anche se il flusso in controcorrente consente una migliore distribuzione della forza spingente per il trasporto dei reagenti lungo la membrana, essa può essere svantaggiosa se paragonata al flusso in equicorrente perché porta a effetti di

retrodiffusione (nelle membrane porose) dei prodotti e non sviluppa una forza spingente convenientemente alta laddove i reagenti entrano nel reattore. Gli stessi autori hanno sottolineato che la scelta del corretto modello di flusso non è un problema semplice ma dipende fortemente dalla particolare reazione condotta; ad esempio, la deidrogenazione del cicloesano è condotta meglio in un reattore in controcorrente, mentre la disproporzione del propilene in un reattore in equicorrente.

Recentemente, Basile *et al.* [13] hanno proposto un modello bidimensionale per un reattore a membrana in configurazione tubo e mantello. Questo studio stima il comportamento del reattore nel caso in cui l'alimentazione e lo sweep gas fluiscono in equicorrente e/o in controcorrente a differenti condizioni operative.

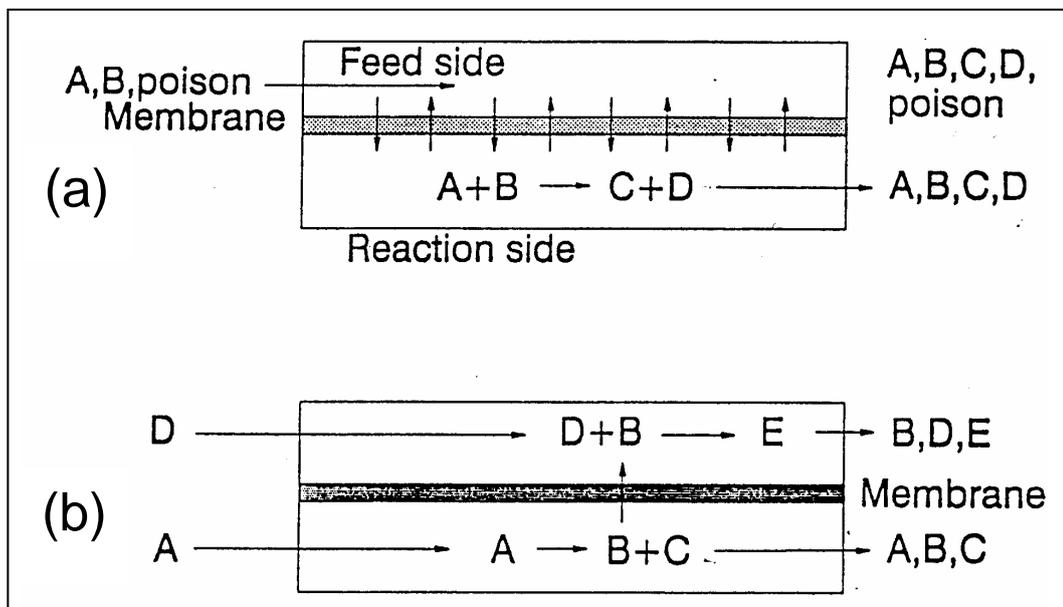


Fig. 3.3 - Applicazioni dei CMR:

- (a) il catalizzatore e l'alimentazione sono separati dalla membrana i reagenti e i prodotti attraversano la membrana, ma non il composto che può avvelenare il catalizzatore
 (b) avvengono due reazioni, il prodotto della reazione 1 è il reagente della reazione 2.

In particolare, gli autori rilevano che a parità di conversione nelle due modalità di flusso, controcorrente ed equicorrente, la prima dà luogo a prestazioni migliori in quanto consente di recuperare una maggiore quantità di idrogeno nel permeato.

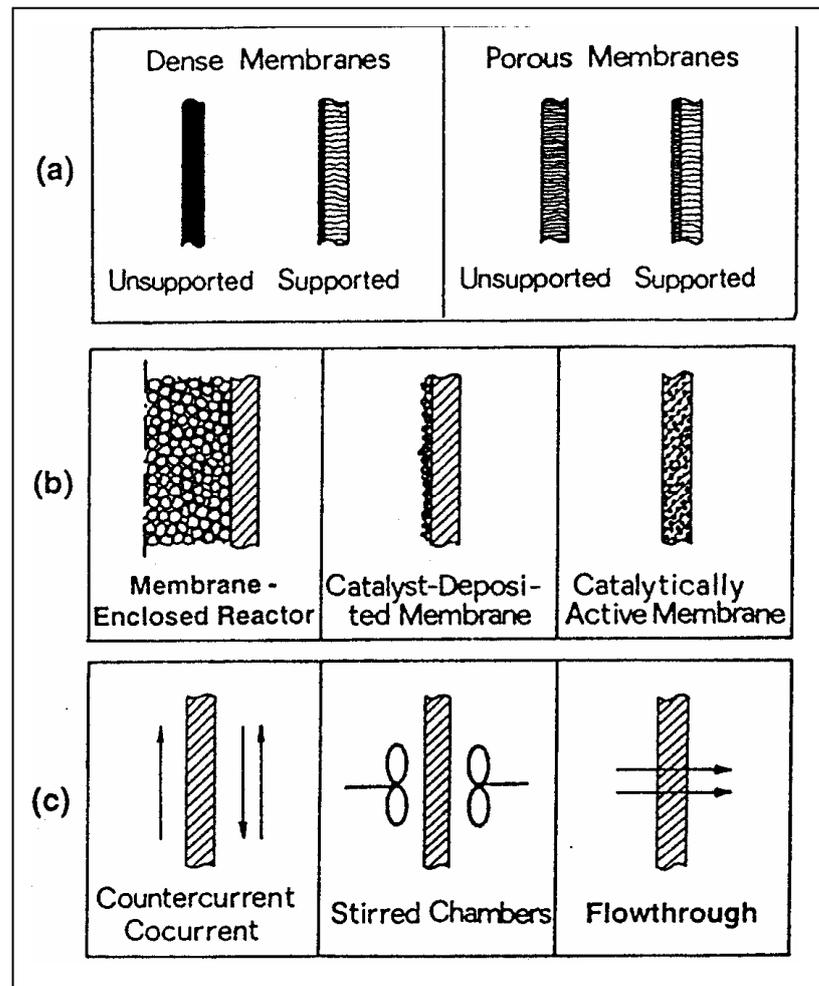


Fig. 3.4 - Alcune caratteristiche dei CMR:

- (a) tipi di membrane,
- (b) possibili combinazioni di catalizzatori e membrane,
- (c) modelli di flusso.

3.6 Applicazioni industriali delle membrane

Sia le membrane dense sia quelle porose, trovano impiego in alcune applicazioni industriali.

La Tokyo Gas Co. Ltd ha realizzato un impianto pilota per la produzione di idrogeno attraverso la reazione di steam reforming del metano condotta in MR abbinata alla reazione di shift del gas d'acqua [50]. Strutturalmente il MR è costituito da un cilindro lungo 1000 mm e di diametro di 600 mm, un forno dal diametro di 180 mm contenente un letto catalitico (alto 735 mm e lungo 38 mm) e 24 membrane tubolari a base di palladio aventi ciascuna una lunghezza di 600 mm. In Fig. 3.5 è riportato uno schema del

reattore. L'alimentazione è costituita da gas di città composto dall'88.5% di metano, 4.6 % di etano, 5.6 % di propano 1.5 % di butano. La reazione è condotta a temperature comprese tra 500 e 550 °C, con conversioni del metano superiori al 70%. L'idrogeno prodotto viene allontanato dall'ambiente di reazione mediante membrane composite tubolari o piane, costituite da un metallo di supporto su cui è stato depositato uno strato denso di palladio, mediante la tecnica di *electroless plating*. L'idrogeno è ottenuto con portate dell'ordine di 4 Nm³/h ed una purezza del 99.999%.

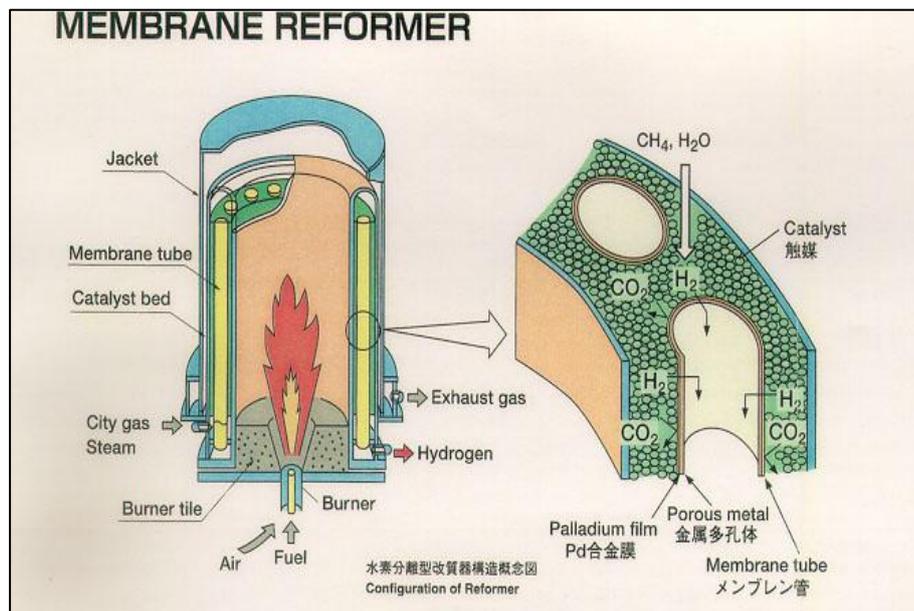


Fig. 3.5 – Reformer a membrana della Tokyo gas Co.

Il sistema descritto presenta notevoli vantaggi quali:

- Aumento della conversione del metano nella reazione di steam reforming del metano, grazie alla separazione selettiva dell'idrogeno per mezzo di membrane di palladio.
- Produzione di idrogeno puro.
- Abbassamento della temperatura di reazione, da 800 °C (in TR) a 500-550 °C.

L'idrogeno ad alta purezza (ovvero con un tasso di CO minore di 10-20 ppm) trova impiego nella tecnologia delle celle a combustibile (fuel cell) ed in particolare nelle "polymer electrolyte membrane fuel cell" [14, 15] (Fig. 3.6). Più in generale, il reformer

si può applicare a sistemi che richiedono idrogeno senza la presenza di CO e/o ad alta purezza. Tale sistema è stato presentato per la prima volta nel 1994.

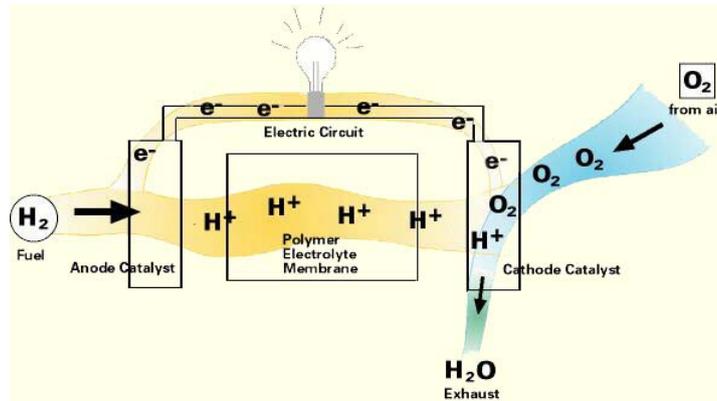


Fig. 3.6 Schema di funzionamento di una PEM fuel cell

La Mitsui Engineering and Shipbuilding Co. Ltd, in collaborazione con la Yamaguchi University, ha realizzato, mediante l'uso di membrane porose a base di zeolite A, dei moduli a membrana utilizzabili in impianti di pervaporazione (PV) [51]. Fig. 3.7 riporta un modulo tubolare a membrana di zeolite A costituito da 17 tubi di lunghezza di 800 mm, diametro interno di 9 mm, diametro esterno di 12 mm con un'area effettiva di membrana di 0.5 m².

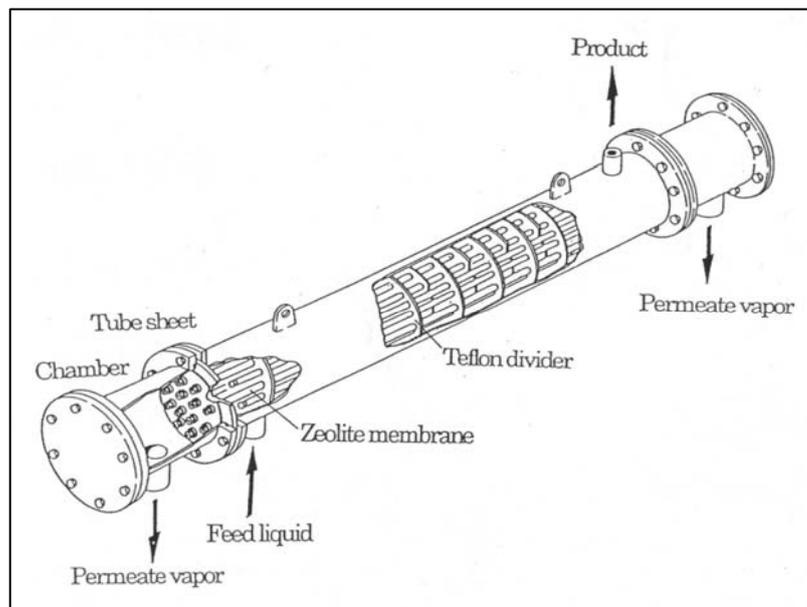


Fig. 3.7 - Modulo a membrana della Mitsui Engineering e Shipbuilding Co. Ltd.

Un impianto di pervaporazione costituito da 6 moduli è in grado di portare la concentrazione di una soluzione acquosa di isopropanolo dal 12.8% allo 0.05% in peso, con una produzione di isopropanolo pari a 10 kg/h. In Fig. 3.8 è riportato una delle 125 unità di membrane di zeolite A, costituenti un modulo recentemente realizzato. L'area effettiva di membrana è di 3.75 m².

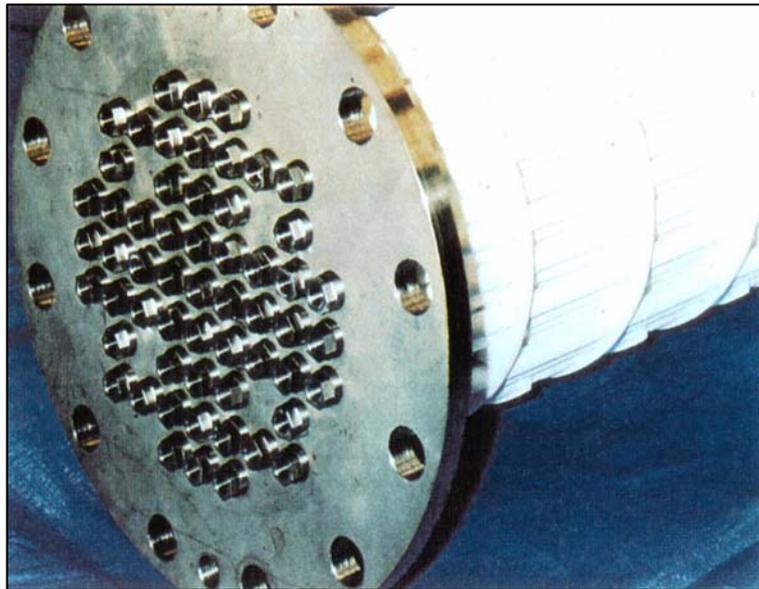


Fig. 3.8 - Modulo da 125 membrane di zeolite A

In un impianto di PV composto da 16 moduli, realizzato dalla Oil Chemical Co., 8 moduli a membrana sono collegati in parallelo e sono connessi ad una pompa da vuoto per dare luogo all'unità di per vaporazione, Fig. 3.9 [52]. L'impianto è costituito da due unità di PV connesse in serie. Una soluzione di etanolo di scarto (al 90% in peso in etanolo) é alimentata alla prima unità di PV a 120°C e 6 atm ad una portata di 600 l/h.

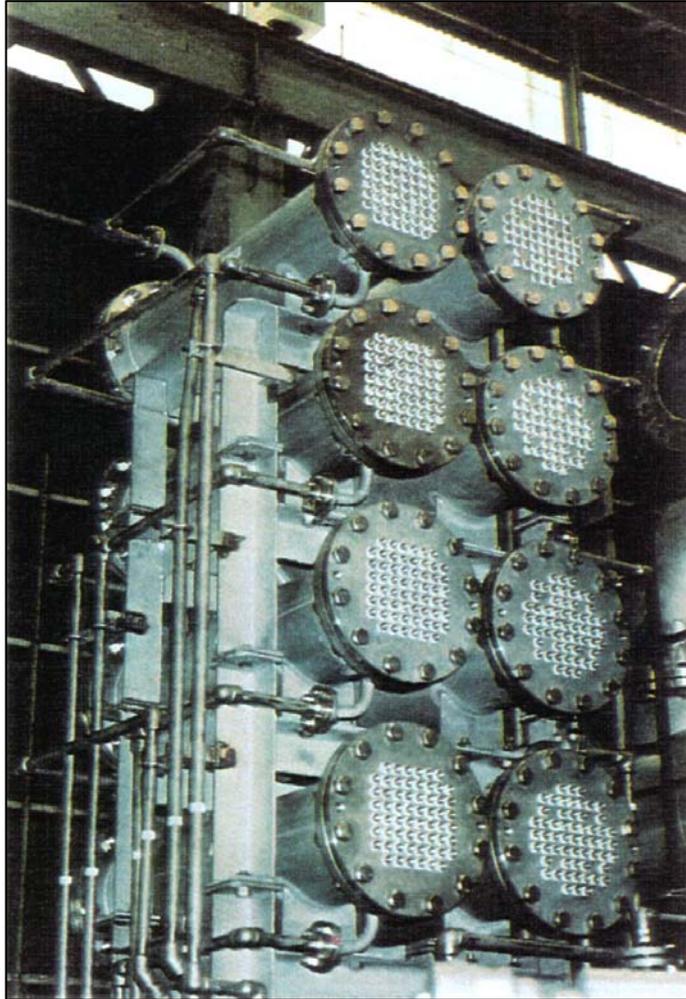


Fig 3.9 - Impianto della Sanwa Oil Chemical Co

La soluzione viene portata ad un contenuto d'acqua dell'1.5% in peso ed alimentata alla seconda unità di PV dopo riscaldamento. Viene prodotta una portata di soluzione di etanolo (16% in etanolo) di 530 l/h e l'impianto è stato in grado di lavorare in continuo per 18 mesi. Fig. 3.10 riporta uno schema rappresentativo dell'impianto di PV.

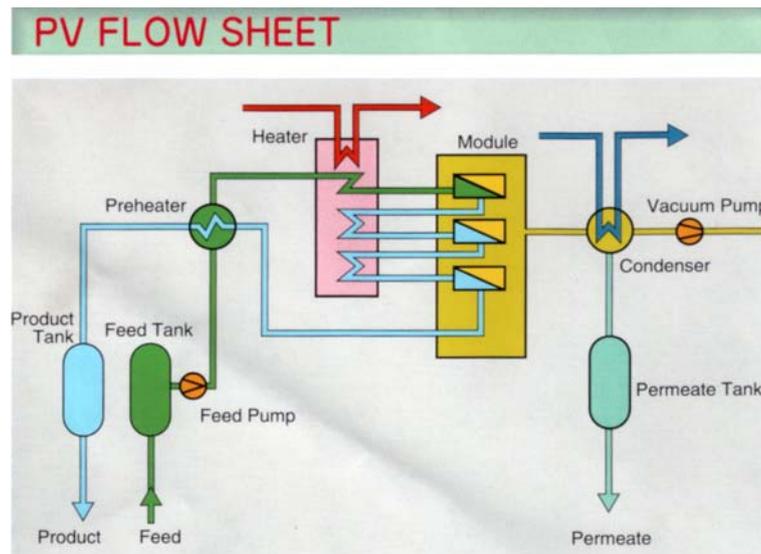


Fig 3.10 – Flow sheet dell'impianto di pervaporazione della Sanwa Oil Chemical Co

La Mitsui Engineering and Shipbuilding Co. Ltd. ha venduto 5 impianti di PV negli ultimi anni e ha provveduto alla sostituzione di diversi moduli a membrana GFT. Ha anche eseguito la sostituzione di moduli a membrana polimerica con moduli a membrana di zeolite A in più di 20 impianti di deidratazione di isopropanolo [51]. È inoltre riuscita a preparare moduli tubolari a membrana di zeolite T e Y su scala semicommerciale per la deidratazione di liquidi organici e per la separazione di liquidi polari organici da liquidi non polari organici (ad esempio, metanolo da MTBE e benzene).

Per completezza in Tab. 3.1 si riportano i processi di separazione industriali che fanno uso di tecnologie a membrana [53].

Processo Separativo	Tipo di Membrana	Forza Spingente	Meccanismi di Separazione
Microfiltrazione	Membrane Simmetriche Porose	Differenza di Pressione idrostatica (0,1-1 atm)	Setacciamento molecolare dovuto al raggio del poro e all'assorbimento
Ultrafiltrazione	Membrane Asimmetriche Microporose	Differenza di Pressione idrostatica (0,5-5 atm)	Setacciamento Molecolare
Osmosi inversa	Membrane Asimmetriche	Differenza di Pressione idrostatica (20-100 atm)	Soluzione Diffusione
Dialisi	Membrana simmetrica microporosa, raggio dei pori 0,1-10 μ m	Gradiente di Concentrazione	Diffusione
Elettrodialisi	Membrana a scambio anionico o cationico	Gradiente di potenziale elettrico	Meccanismi elettrochimici e dimensioni delle particelle
Separazione dei gas	Membrane asimmetriche dense, omogenee	Gradienti di pressioni parziali	Soluzione Diffusione
Membrane liquide supportate	Membrane microporose con fase liquida inorganica	Gradiente di potenziale chimico	Trasporto via carrier
Distillazione a membrana	Membrane microporose	Gradiente di tensione di vapore	Trasporto vapore in membrana idrofoba
Pervaporazione	Membrane polimeriche non porose	Gradiente di tensione di vapore	Soluzione Diffusione

Tab. 3.1 - Processi industriali di separazione con membrane[53]

3.7 Meccanismi di trasporto nelle membrane

Con riferimento alla classificazione delle membrane, anche dal punto di vista del trasporto di materia si riscontrano delle differenze fra membrane dense e membrane porose.

La permeazione dell'idrogeno in membrane dense (di palladio-argento) avviene seguendo un meccanismo di trasporto detto soluzione-diffusione, mentre nel caso di membrane porose il processo di separazione dei gas è controllato da diversi tipi di meccanismi di permeazione spesso competitivi tra loro.

3.7.1 Meccanismi di trasporto in membrane porose

Il flusso J_i di un componente i attraverso la membrana è dato dal prodotto tra la permeabilità P_e della specie stessa attraverso la membrana ed il gradiente della forza spingente (a volte rappresentato dal un gradiente di pressioni parziali Δp_i).

Il flusso, inteso come trasporto di materia di un componente i -esimo da un lato all'altro della membrana, è espresso dalla relazione:

$$J_i = P_e \cdot \Delta p_i / \delta \quad (3.7-1)$$

nella quale δ è lo spessore della membrana.

Il flusso di ciascun componente è influenzato dai vari meccanismi di trasporto e, di conseguenza, ciò si riflette sulla capacità separativa della membrana.

La *selettività* di una membrana è caratterizzata dal cosiddetto *fattore di separazione* α_{ij} che rappresenta una misura della capacità della membrana nel lasciarsi attraversare selettivamente da due componenti.

Il fattore di separazione è maggiore dell'unità quando la frazione molare del componente i risulta aumentata rispetto al componente j sul lato permeato della membrana. Esso è definito dalla relazione:

$$\alpha_{ij} = \frac{F_{iy} / F_{ix}}{F_{jy} / F_{jx}} \quad \Leftrightarrow \quad \alpha_{ij} = \frac{y_i / x_i}{y_j / x_j} \quad (3.7-2)$$

in cui:

y ed x = frazioni molari, rispettivamente, nel permeato e nell'alimentazione,

i e j = componenti della miscela,

F = è la portata molare.

Ad ogni modo, occorre ricordare che la permeabilità non è una proprietà della membrana, bensì del sistema gas-membrana e che il suo valore numerico dipende dalle condizioni in cui la prova viene condotta.

La correlazione che intercorre tra permeabilità e diffusività può essere chiarita da un'analisi dell'effetto dello spessore sulla permeabilità. Si consideri, allo scopo, la membrana in Fig. 3.11, la quale separa due ambienti gassosi ed è permeata da un dato componente in fase gas [53]. Il trasporto di materia può essere ricondotto ai seguenti stadi:

1. diffusione attraverso il film esterno,
2. adsorbimento nella membrana,
3. diffusione attraverso la membrana,
4. desorbimento dalla membrana,
5. diffusione attraverso il film esterno.

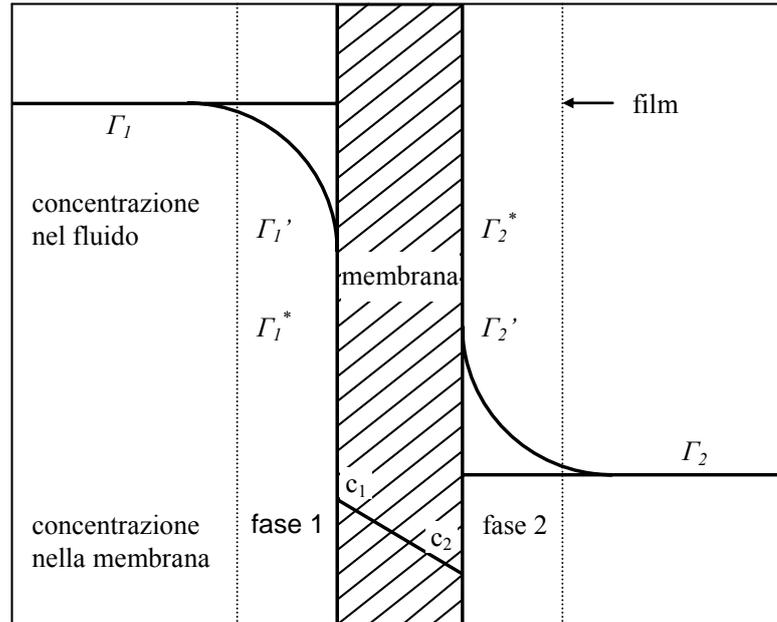


Fig. 3.11 - Schema di trasporto in membrana [53]

Secondo Drioli e Violante [53], ciascun meccanismo è caratterizzato da una propria resistenza al trasporto, ma ai fini pratici è lecito trascurarne qualcuna. Ad esempio, per la permeazione in fase gassosa, gli stadi 1 e 5 in alcuni casi non influenzano il trasporto come anche le resistenze 2 e 4 possono essere trascurate; in tal modo, il processo è controllato dalla diffusione nella membrana. Per quanto riguarda invece la permeazione in fase liquida, al contrario, gli stadi 1, 2, 4 e 5 non sono trascurabili. Poiché in genere è difficile disaccoppiare gli stadi 2 e 4 da 1 e 5, si è soliti raggruppare le resistenze relative agli stadi 1 e 2 e 4 e 5 in due resistenze globali; di conseguenza le equazioni di flusso sui due lati della membrana diventano:

$$Q = A \cdot \frac{\Gamma_1 - \Gamma_1^*}{r_1} = A \cdot \frac{\Gamma_2^* - \Gamma_2}{r_2} \quad (3.7-3)$$

nella quale:

- Q = portata molare del componente considerato
- Γ_i = concentrazione del componente considerato nella fase i
- Γ_i^* = concentrazione del componente considerato sulla membrana dal lato della fase i
- A = superficie di scambio

r_1, r_2 = spessori dei film in cui sono incluse, rispettivamente, le resistenze indotte dai processi di adsorbimento e desorbimento.

Nell'ipotesi in cui risulta applicabile la legge di Henry si ottiene:

$$c_1 = S \cdot \Gamma_1^* \quad (3.7-4)$$

$$c_2 = S \cdot \Gamma_2^* \quad (3.7-5)$$

dove S rappresenta la solubilità nella membrana.

Considerando, inoltre, che in un meccanismo di tipo diffusionale il sistema può essere descritto dalla prima legge di Fick da cui:

$$Q = D \cdot A \cdot \frac{c_1 - c_2}{\delta} \quad (3.7-6)$$

con:

D = coefficiente di diffusione,

c_1 = concentrazione superficiale in membrana dal lato della fase 1,

c_2 = concentrazione superficiale in membrana dal lato della fase 2.

A = superficie; δ = spessore.

Le relazioni (3.7-4) - (3.7-6) si possono combinare per ottenere:

$$Q = \frac{A \cdot D \cdot S \cdot (\Gamma_1 - \Gamma_2)}{D \cdot S \cdot (r_1 + r_2) + \delta} \quad (3.7-7)$$

Si osserva che, se si esprimessero le concentrazioni in termini di pressioni parziali della specie permeante e la permeabilità in funzione della pressione, la portata molare sarebbe uguale a:

$$Q = P_e \cdot A \cdot \frac{P_1 - P_2}{\delta} \quad (3.7-8)$$

Quando a causa di un gradiente di concentrazione, la materia è trasportata da un punto ad un altro si parla di diffusione; in tal caso il flusso di materia, se non vi sono altre forze spingenti, è diretto secondo il verso delle concentrazioni decrescenti.

I meccanismi di trasporto nelle membrane porose sono schematicamente rappresentati [53] (nel verso delle selettività crescenti) in Fig. 3.12.

La varietà di questi meccanismi, che possono anche coesistere (in dipendenza della dimensione dei pori, tortuosità, temperatura, pressione e natura della membrana e delle molecole che la permeano), rende in prima analisi questo tipo di membrane molto più versatili di quelle dense, principalmente perché sono capaci di farsi permeare da un maggior numero di composti.

I possibili meccanismi di trasporto che si verificano nelle membrane porose, così come riportato in Fig. 3.12, sono:

- (a) flusso viscoso
- (b) flusso di Knudsen
- (c) diffusione superficiale
- (d) diffusione multistrato
- (e) condensazione capillare
- (f) setaccio molecolare

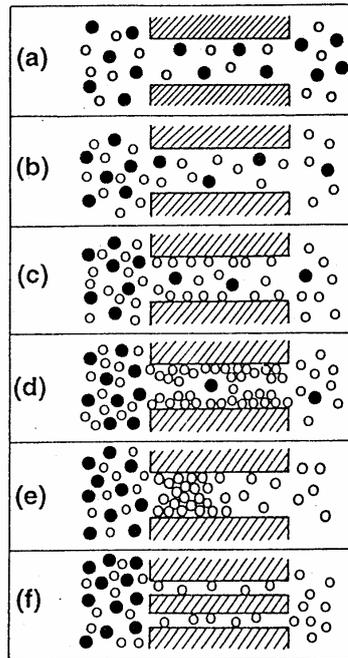


Fig. 3.12 - Meccanismi di trasporto in membrane porose

3.7.1-1 Flusso viscoso

Il flusso viscoso [Fig. 3.12 (a)], indicato anche come flusso alla Poiseuille, ha luogo quando il diametro medio dei pori è molto più grande del libero cammino medio delle molecole; così facendo, gli urti tra le diverse molecole sono più frequenti di quelli tra molecole e pareti porose. In questo caso non è possibile alcuna separazione [16].

3.7.1-2 Diffusione di Knudsen

Al diminuire della dimensione dei pori o all'aumentare del libero cammino medio delle molecole le specie che permeano sono soggette a collisioni sempre più frequenti con le pareti dei pori piuttosto che tra di esse. Diverse molecole fluiscono in maniera quasi indipendente le une dalle altre, in accordo con il cosiddetto flusso di Knudsen [Fig. 3.12 (b)], che è governato dalla seguente espressione per il flusso della specie i -esima attraverso la membrana [16]:

$$J_i = \frac{G}{\sqrt{2 \cdot M_i \cdot R \cdot T}} \cdot \frac{\Delta p_i}{\delta} \quad (3.7-9)$$

nella quale:

- M_i = peso molecolare della specie i -esima (g/mol),
- R = costante dei gas ideali (= 8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹),
- T = temperatura assoluta (K),
- G = fattore geometrico per membrane porose, che tiene conto della porosità della membrana e della tortuosità dei pori.

Nel caso in cui il regime fluidodinamica di Knudsen sia completamente sviluppato, i flussi non sono influenzati dalla pressione assoluta, mentre ciò non vale per il flusso alla Poiseuille. Qualora venga imposto il vuoto al lato permeato, il fattore di separazione più alto, ottenibile con il flusso di Knudsen per una miscela di due componenti, è pari a:

$$\alpha_{ij} = \sqrt{M_j / M_i} \quad (3.7-10)$$

Per tale ragione le molecole più piccole vengono meglio trasferite operando in questo regime.

Alte selettività sono osservate solo nella separazione dell'idrogeno da molecole organiche più grandi; per questa ragione, le deidrogenazioni sono le reazioni limitate da equilibrio maggiormente esaminate nei reattori a membrana porosa.

Tuttavia, quando ha luogo il regime di flusso di Knudsen, l'aumento ottenibile nella conversione è limitato molto spesso dalla permeazione dei reagenti [16-19].

Il libero cammino può essere calcolato come:

$$\lambda = k \cdot \frac{T}{\sqrt{2} \cdot \sigma \cdot P} \quad (3.7-11)$$

con:

- λ = libero cammino medio (m),
- k = costante di Boltzmann ($1.38066 \cdot 10^{-32} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$),
- T = temperatura assoluta (K),
- P = pressione assoluta (Pa),
- σ = diametro di collisione molare medio (m).

La Tab. 3.2 riporta alcuni valori rappresentativi del libero cammino medio di diversi gas a valori di pressione e temperatura che è possibile avere negli MR.

Libero cammino medio [nm]							
Gas	σ_{ij} [nm] (*)	500 K			800 K		
		0,1 MPa	1,0 MPa	5,0 MPa	0,1 MPa	1,0 MPa	5,0 MPa
He	0,2576	234	23	4,7	375	37	7,5
H ₂	0,2915	183	18,3	3,7	293	29	5,9
Ar	0,3465	129	12,9	2,6	207	20,7	4,1
CO	0,3706	113	11,3	2,3	181	18,1	3,6
N ₂	0,3749	111	11,1	2,2	177	17,7	3,5
CO ₂	0,3897	102	10,2	2,0	164	16,4	3,3
Butano	0,4997	62	6,2	1,2	100	10,0	2,0
Cicloesano	0,6093	42	4,2	0,8	67	6,7	1,3

Tab. 3.2 Libero cammino medio per alcuni gas

[(*) J. O., C. F. Curtiss, and R. B. Bird, (1954) Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1110-1112]

3.7.1-3 Diffusione superficiale

La diffusione superficiale [Fig. 3.12 (c)] può avvenire parallelamente al trasporto di Knudsen; ha luogo quando le molecole del gas che permea vengono adsorbite sulle pareti dei pori per poi migrare lungo la loro superficie [20]. È per mezzo di questo meccanismo che le molecole adsorbite vengono trasportate in maniera selettiva (anche se le selettività sono piuttosto basse, a meno che i pori non siano sufficientemente piccoli). Per di più queste molecole riducono le dimensioni effettive dei pori a seguito del loro posizionamento sulle pareti del poro, ostruendo ulteriormente il canale di trasporto delle diverse specie molecolari.

I legami di adsorbimento tra le molecole e le superfici dei pori possono essere attribuiti a dei siti attivi della membrana: ad esempio i siti acidi nelle membrane di γ -allumina [21]. Talvolta questi siti attivi sono responsabili della promozione di reazioni indesiderate e perciò devono essere neutralizzati per mezzo di trattamenti chimici specifici [22,23]. Anche l'impregnazione del catalizzatore può influenzare o promuovere la diffusione superficiale [24,26-28].

Ulhorn *et al.* [25] hanno formulato un'espressione quantitativa per il calcolo del contributo del flusso superficiale ai flussi di permeazione.

A causa di una progressiva diminuzione della forza dei legami tra molecole e superfici, questo tipo di regime di flusso diventa meno significativo man mano che la temperatura cresce, anche se è proprio grazie alle alte temperature che il CMR può divenire una valida alternativa adatta ai reattori in fase gas convenzionali.

Quando si ha la diffusione superficiale, è necessario prendere in considerazione anche l'adsorbimento competitivo delle diverse specie chimiche. In letteratura sono riportati diversi esempi di trasporto mediante diffusione superficiale attraverso membrane porose [26-28]. Un esempio è rappresentato dalla diffusione superficiale del cicloesano durante la sua deidrogenazione che riduce l'efficienza della separazione dell'idrogeno prodotto (rispetto alla diffusione tipo Knudsen).

3.7.1-4 Diffusione multistrato

Quando le interazioni molecola-superficie sono particolarmente forti, Ulhorn *et al.* [25, 29] propongono l'esistenza di un altro meccanismo di trasporto: la diffusione multistrato [Fig. 3.12 (d)], che può essere vista come una sorta di regime di flusso intermedio tra diffusione superficiale e condensazione capillare.

3.7.1-5 Condensazione capillare

La condensazione capillare [Fig. 3.12 (e)] si ha quando un componente della miscela è un vapore che può condensare all'interno dei pori a causa di forze capillari che sono sufficientemente forti solo a temperature relativamente basse ed in presenza di pori abbastanza piccoli. Il condensato riempie i pori (e può bloccare la diffusione di gas attraverso di essi) e successivamente evapora dal lato permeato della membrana, dove è necessario che la pressione parziale del componente stesso venga mantenuta bassa [30].

Se la dimensione dei pori è piccola e abbastanza omogenea e i pori sono uniformemente distribuiti sulla membrana, questo meccanismo può dare selettività molto alte (fattori di separazione tra 80 e 1000 [23, 31]).

La condensazione capillare favorisce generalmente il trasferimento di molecole relativamente grandi [32]; ad esempio, la rimozione preferenziale del metanolo dall'ambiente di reazione suggerisce la possibilità di utilizzare i CMR per incrementare la conversione nella sintesi del metanolo a partire da CO₂ e H₂ [31].

L'equazione di Kelvin afferma che la condensazione si può verificare in piccoli pori anche se la pressione parziale di quel componente è inferiore alla sua tensione di vapore. Tale equazione evidenzia un equilibrio termodinamico tra la fase gas e quella fluida all'interno di un poro [53]:

$$p = p_s \cdot e^{\left(\frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{r \cdot \rho \cdot R \cdot T}\right)} \quad (3.7-12)$$

nella quale:

- p = tensione di vapore nel bulk in presenza di pori capillari (Pa),
- p_s = tensione di vapore nel bulk (riferita alle condizioni normali) (Pa),
- γ = tensione superficiale del fluido condensato nel poro (Pa·m),
- θ = angolo di contatto tra il fluido condensato e la parete del poro,
- ρ = densità molare del liquido condensato (mol/m³),
- r = raggio medio dei pori (m).

L'equazione di Kelvin predice un valore limite superiore della tensione di vapore p . La condensazione, in alcuni casi, è stata osservata a pressioni significativamente inferiori a quelle da essa stessa previste.

3.7.1-6 Setaccio molecolare

Il meccanismo di setaccio molecolare [Fig. 3.12 (f)] ha luogo quando il diametro dei pori è sufficientemente basso da permettere solo a molecole di piccole dimensioni di diffondere, negando alle molecole più grandi. Le membrane a setaccio molecolare possono dare luogo ad elevati fattori di separazione in un intervallo di temperatura limitato solo dalla stabilità della membrana stessa. Questo tipo di diffusione, nella quale i pori hanno dimensioni molecolari, è indicato come *diffusione selettiva* o *diffusione configurazionale*.

Come esempio si può citare un lavoro [33] in cui un film di zeolite con diametro dei pori pari a 0,4 nm è stato depositato su un supporto di acciaio inossidabile. Per una alimentazione equimolare di CH₄, C₂H₆ e C₃H₈ a 15 atm, il permeato è risultato essere costituito da 73,5% di CH₄, 26% di C₂H₆ e solo dallo 0,5% di C₃H₈. In questo caso la membrana di zeolite è estremamente selettiva nella diffusione delle molecole più piccole. Ciò rappresenta una separazione molto maggiore di quella che può essere ottenuta mediante una diffusione di tipo Knudsen.

3.8 Meccanismi di trasporto in membrane dense

Per introdurre la legge di Sievert, si può fare riferimento al sistema idrogeno-palladio: quando l'idrogeno in fase gas è in equilibrio con quello presente nel palladio (in forma di H \cdot), la sua concentrazione sulla superficie del palladio è direttamente proporzionale alla radice quadrata della pressione parziale dell'idrogeno in fase gas:

$$c_{H_2} = S \cdot \sqrt{p_{H_2}} \quad (3.8-1)$$

dove S è la costante di Sievert [34].

La dipendenza dalla radice quadrata, è dovuta alla dissociazione dell'idrogeno:



Tale reazione superficiale di adsorbimento \leftrightarrow desorbimento è caratterizzata da un flusso che ha la seguente espressione:

$$-\frac{dC_H}{dt} = k_P \cdot C_H^2 - k_0 \cdot p_{H_2} \cdot (1 - \theta)^2 \quad (3.8-3)$$

con:

C_H = concentrazione superficiale di idrogeno (mol/m²),

p_{H_2} = pressione parziale di idrogeno (Pa),

θ = copertura superficiale (grado di ricoprimento) di idrogeno,

k_P = coefficiente di desorbimento (m²/mol·s),

k_0 = coefficiente di adsorbimento (mol/m²·s·Pa).

In generale, l'idrogeno nei metalli presenta coefficienti di diffusione molto più elevati rispetto ad altri gas. Un andamento tipo Arrhenius è stato confermato da diverse stime sperimentali del coefficiente di diffusione dell'idrogeno nel palladio:

$$D = D_0 \cdot e^{\left(-\frac{E_D}{R \cdot T}\right)} \quad (3.8-4)$$

con:

D_0 = fattore pre-esponenziale (cm^2/sec),

E_D = energia di attivazione diffusionale, ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$),

R = costante dei gas ($= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

T = temperatura assoluta (K).

Secondo la legge di Sievert, il flusso permeativo dell'idrogeno in membrane di palladio-argento si esprime come:

$$J = P_e \cdot (p_1^{0.5} - p_2^{0.5}) \quad (3.8.5)$$

Esprimendo la dipendenza della permeabilità dalla temperatura secondo una legge di tipo Arrhenius:

$$P_e = P_{e0} \cdot e^{-E_a / RT} \quad (3.8-6)$$

in cui E_a è l'energia apparente di attivazione, R la costante dei gas e T la temperatura e P_{e0} può esprimersi come prodotto della diffusività per la solubilità:

$$P_{e0} = D \cdot S \quad (3.8-7)$$

Attraverso le membrane in lega di palladio, come è mostrato nella Fig. 3.13, le molecole subiscono:

- un chemiadsorbimento dissociativo reversibile sulla superficie della membrana;
- una dissoluzione reversibile dell'idrogeno atomico nel reticolo metallico della membrana;
- diffusione dell'idrogeno atomico nel metallo con successiva ricombinazione e desorbimento dell'idrogeno in forma molecolare.

Ciascuno di questi stadi intermedi può diventare limitante in dipendenza della temperatura, pressione e composizione della miscela gassosa.

In accordo con i risultati sperimentali, il flusso permeativo può essere ricavato per mezzo del classico modello soluzione-diffusione (legge di Sievert + legge di Fick), che porta alla seguente espressione:

$$J = P_{e0} \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot \frac{\sqrt{p_{H_2}|_1} - \sqrt{p_{H_2}|_2}}{\delta} \quad (3.8-8)$$

in cui i pedici 1 e 2 rappresentano i lati della membrana sui quali avviene il trasporto di idrogeno (adsorbimento e desorbimento).

La permeabilità P_e dipende generalmente dalla temperatura attraverso una relazione tipo Arrhenius (3.8-6) e la relazione 3.8-8 può essere denominata anche *Legge di Richardson*.

La dipendenza di J dalla differenza delle radici quadrate di p_{H_2} è dovuta alla dissociazione superficiale delle molecole di idrogeno. Un'analisi più dettagliata sul meccanismo di trasporto nelle membrane a base di leghe di palladio è fornita da Shu *et al.* [39].

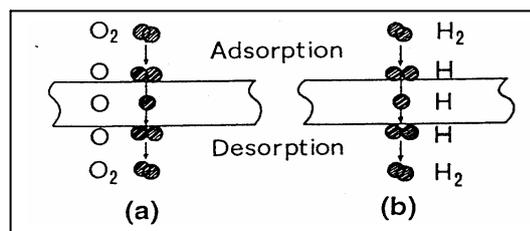


Fig. 3.13 Meccanismo di trasporto in membrane metalliche:
(a) membrana di argento (per l'ossigeno)
(b) membrana di palladio (per l'idrogeno)

Come per l'idrogeno in membrane dense di palladio, è stata studiata la permeazione dell'ossigeno attraverso membrane di argento [37]. La permeabilità dell'ossigeno attraverso membrane di argento è tuttavia inferiore di circa tre ordini di grandezza rispetto a quella dell'idrogeno nel palladio nelle medesime condizioni sperimentali e si è osservato che lo stadio limitante del trasporto dell'ossigeno si ha nella zona di desorbimento dell'ossigeno.

Altre specie molecolari possono essere chemisorbite sulle membrane di palladio e argento, ma la loro solubilità è troppo bassa per intaccare significativamente la selettività dell'idrogeno e/o dell'ossigeno attraverso esse, rispettivamente. Di conseguenza, possono considerarsi infiniti i fattori di separazione idrogeno (o ossigeno)/altri gas [34,36,37].

3.9 Avvelenamento del palladio e delle sue leghe

In presenza di impurità gassose, la superficie accessibile del palladio (e sue leghe) può essere ridotta dal chemiadsorbimento di tali specie, con conseguente riduzione del tasso di permeazione. Se l'avvelenamento è grave, l'adsorbimento dell'idrogeno diventa lo stadio limitante del processo e si ha deviazione dalla legge di Sievert. Tale fenomeno è stato studiato per CO, CO₂ e CH₄ a differenti concentrazioni [41].

La presenza della CO causa un avvelenamento della membrana in tutto il range delle concentrazioni (0,2% - 9% vol) studiate da Chabot *et al.* [41]. Per i valori più alti di concentrazione (4,3% e 9%), l'avvelenamento avviene al di sotto dei 300 °C e cresce rapidamente al diminuire della temperatura, diventando praticamente totale a 150 °C. Per concentrazioni più basse (0,2% - 2%), il calo del tasso di permeazione diventa considerevole solo a temperature inferiori ai 200 °C. Non vi è alcun problema, per qualunque valore di concentrazione, se si lavora a temperature comprese tra i 300 e i 375 °C. Al di sopra dei 375 °C una buona parte della CO reagisce con l'idrogeno per dare CH₄, CO₂ e H₂O (la superficie della membrana agisce, probabilmente, da catalizzatore).

Prove di rigenerazione hanno mostrato che l'avvelenamento provocato dalla CO non è permanente: si riesce a riportare la membrana alle condizioni iniziali di funzionamento mediante riscaldamento sotto vuoto a temperature più alte di 250 °C.

L'avvelenamento dovuto al metano e al biossido di carbonio, separatamente o in miscela, è molto meno importante di quello prodotto dalla CO e si osserva solo a temperature

inferiori a 150 °C. Quando si aggiunge monossido di carbonio alle miscele di CH₄ e CO₂, gli effetti che si manifestano sono analoghi a quelli osservati in presenza della sola CO. Occorre inoltre ricordare che il trasporto di gas in membrane dense può dar luogo a fenomeni di polarizzazione per concentrazione analoghi a quelli che si verificano nei processi di membrana con soluzioni liquide.

3.10 Polarizzazione per concentrazione

Quando per effetto di una forza spingente, una miscela viene inviata sulla superficie di una membrana, si ha un accumulo delle specie meno permeabili e, viceversa, un impoverimento dei componenti più permeabili sullo strato limite adiacente alla membrana, causando un gradiente di concentrazione nello strato limite, come mostrato in Fig. 3.14. Questo fenomeno è noto come *polarizzazione per concentrazione* [42].

La polarizzazione per concentrazione, teoricamente, esiste in tutti i processi di separazione che prevedono l'uso di membrane, a causa della permeabilità selettiva della membrana stessa. Essa dà origine a seri effetti negativi nei processi di separazione, in quanto porta ad una diminuzione della forza spingente disponibile per le specie che permeano maggiormente attraverso la membrana e ad un aumento per le specie meno permeabili. Tale effetto porta di fatto ad una riduzione dell'efficienza globale della separazione e provoca l'aumento dei costi di capitale e dei costi di esercizio [42].

Per i processi di separazione a membrana per liquidi (osmosi inversa ed ultrafiltrazione), la polarizzazione per concentrazione è ovvia. A causa della minore permeazione dei gas e della loro maggiore diffusività (4-5 ordini di grandezza maggiore di quella dei liquidi), è generalmente riconosciuto che la polarizzazione per concentrazione praticamente non ha alcun effetto sui processi di separazione gassosa [43-45], nonostante il fatto che le membrane subiscano dilatazione e che il trasporto competitivo tra i gas abbia mostrato diminuire l'efficienza di separazione della membrana.

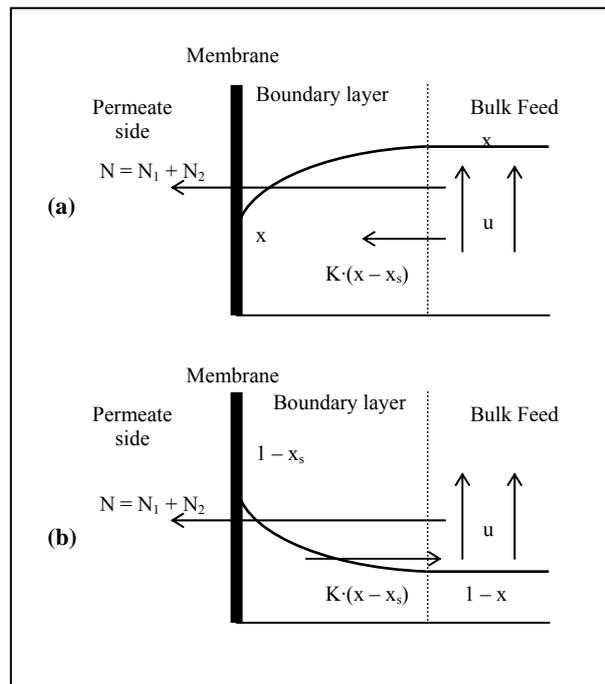


Fig. 3.14 Profili delle frazioni molari dei gas dal lato alimentazione sotto condizioni stabili di separazione:
(a) gas più permeabile
(b) gas meno permeabile

Recentemente, il progresso nei materiali per membrane e lo sviluppo delle tecnologie per la loro fabbricazione hanno sostanzialmente migliorato il processo delle separazioni a membrana [42].

È stato riportato che il trasferimento di materia attraverso le membrane è influenzato non solo dalla resistenza delle membrane, ma anche dalla resistenza data dalla corrente gassosa nel modulo della membrana [46]. La velocità di permeazione del gas più permeabile diminuisce in presenza del gas meno permeabile. Viceversa, la velocità di permeazione del gas meno permeabile aumenta in presenza del gas più permeabile. Questo fenomeno è stato osservato in assenza di dilatazione e altri cambiamenti della membrana [47, 48].

La ricerca punta all'importanza della polarizzazione per concentrazione nei processi di separazione gassosa: questo fenomeno non è stato ben studiato nonostante il fatto che i risultati ottenuti dai sistemi a membrana in fase liquida non possono essere direttamente applicati ai sistemi gassosi per le grosse differenze nell'analisi di questi due sistemi. Gaohong *et al.* [42] hanno presentato un modello matematico per analizzare sia l'effetto delle proprietà di separazione della membrana sia l'effetto dei parametri operativi sulla

polarizzazione per concentrazione nei processi di separazione gassosa: la polarizzazione è stata analizzata in termini di flussi di permeato (sia di quello del gas più permeabile sia di quello del gas meno permeabile) e di efficienza di separazione. Il modello matematico si è reso necessario per far fronte al breve tempo di vita delle membrane analizzate.

Il tasso di permeazione è un fattore dominante nella polarizzazione per concentrazione: alti valori della velocità di permeazione danno origine ad una maggiore intensità di questo fenomeno; si abbassa l'efficienza della separazione e la polarizzazione per concentrazione va considerata nella fase di analisi e progettazione del sistema di separazione.

L'aumento della velocità del gas in alimentazione risulta utile per diminuire, ma non eliminare, la polarizzazione per concentrazione. Gli effetti della pressione di esercizio sulla polarizzazione sono lievi per una differenza fissata di pressione attraverso la membrana, mentre per una data pressione nel lato permeato un cambiamento nella pressione del gas in alimentazione cambia il flusso di permeato e la polarizzazione diminuisce.

Infine, la composizione dell'alimentazione non influenza la polarizzazione per concentrazione, sebbene possa invece influenzare il flusso di permeato.

Bibliografia

- [1] S.S.E.H. Elnashaie, T. Moustafa, T. Alsoudani, and S.S. Elshishini, Modeling and basic characteristic of novel integrated dehydrogenation-hydrogenation membrane catalytic reactors, A review, *Can. J. Chem. Eng.*, 69 (1991) 1036-1060.
- [2] N. Itoh, A membrane reactor using palladium, *AIChE J.*, 9(33) (1987) 1576-1578.
- [3] N. Itoh, Simulation of bifunctional palladium membrane reactors, *J. Chem. Eng. Japan*, 1 (23) (1990) 81-87.
- [4] N.L. Basov, V.M. Gryaznov, *Membr. Katal.*, 117 (1985).
- [5] L. Paturzo, A. Basile, E. Drioli, High temperature membrane reactors and integrated membranes operations, *Reviews in Chem. Eng.*, 18 (6) (2002) 511-551.
- [6] J. Shu, B.P.A. Grandjean, A. Vanneste, S. Kaliaguine, Catalytic palladium-based membrane reactors – A review, *Can. J. Chem. Eng.*, 18 (6) (2002) 511-551.
- [7] A.K. Prabhu, S.T. Oyama, Highly hydrogen selective ceramic membranes: application to the transformation of greenhouse gases, *J. Membrane Sci.*, 176 (2000) 233-248.
- [8] Julbe A., Ferrusseng D., Cot D., Guizard C., The chemical valve membrane: A new concept for an auto-regulation of O₂ distribution in membrane reactors, *Catalysis Today*, 67 (2000) 139-149.
- [9] A. Julbe, D. Ferrusseng, C. Guizard, Porous ceramic membranes for catalytic reactors-overview and new ideas, *J. Membrane Science*, 181 (2001) 3-20.
- [10] K. Mohan, R. Govind, Analysis of a cocurrent membrane reactor, *AIChE J.*, 32 (12) (1986) 2083-2086.
- [11] K. Mohan, R. Govind, Analysis of equilibrium shift in isothermal reactors with a permselective wall, *AIChE J.*, 34 (9) (1988) 1493-1503.
- [12] K. Mohan, R. Govind, Studies on membrane reactors, *Sep. Sci and Technol.*, 23 (1988) 1715-1733.
- [13] A. Basile, L. Paturzo, F. Gallucci, Co-current and counter-current modes for water gas shift membrane reactor, *Cat. Today*, 82 (2003) 275-281.
- [14] L. Paturzo, A. Basile, A. Iulianelli, J.C. Jansen, I. Gatto, E. Passalacqua, High temperature proton exchange membrane fuel cell using a sulfonated membrane obtained via H₂SO₄ treatment of PEEK-WC, *Cat. Today*, 104 (2005) 213-218.

- [15] A. Basile, L. Paturzo, A. Iulianelli, I. Gatto, E. Passalacqua, Sulfonated PEEK-WC membranes for proton-exchange membrane fuel cell: Effect of the increasing level of sulfonation on electrochemical performances, *J. Membrane Sci.*, 281 (2006) 377-385.
- [16] S. T. Hwang, K. Kammermeyer, *Techniques in Chemistry: Membranes in Separation*, Wiley Interscience, New York (1975).
- [17] T. Kameyama, M. Dokya, M. Fujishige, H. Yykokawa, K. Fukuda, Possibility for effective production of hydrogen sulphide by means of a porous Vycor Glass membrane, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 20 (1981) 97-99.
- [18] N. Itoh *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 9(10) (1984) 835.
- [19] N. Itoh *et al.*, *Int. Chem. Eng.*, 25(1) (1985) 138.
- [20] A. Kapoor, R. T. Yang, C. Wong, Surface diffusion, *Catal. Rev.*, 31 (1989) 129-214.
- [21] H. Knozinger, P. Ratnasamy, Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 17 (1978) 31-70.
- [22] V. T. Zaspalis, Ph. D. Thesis, Twente University, NL (1990).
- [23] J. L. Falconer *et al.*, *The Handbook of Membrane Separation* (S. A. Stern and R. D. Noble, eds.), Dekker, New York, 1993.
- [24] K. Keizer, R. J. R. Ulhorn, R. J. van Vuren, A. J. Burggraaf, Gas separation mechanisms in microporous modified γ -Al₂O₃ membranes, *J. Membrane Sci.*, 39 (1988) 285-300.
- [25] Zaspalis, V.T., van Praag, W., Keizer, K., van Ommen, J.G., Ross, J.R.H., Burggraaf, A.J, Inorganic porous membranes as catalytic active materials: concept and experiments *ACS Symp. Ser.*, 34 (1989) 536.
- [26] R. J. R. Ulhorn, K. Keizer, A. J. Burggraaf, Gas and surface diffusion in modified γ -alumina systems, *J. Membrane Sci.*, 46 (1989) 225-241.

- [27] Y. Liu, A. G. Dixon, Y. H. Ma, W. R. Moser, Permeation of ethylbenzene and hydrogen through untreated and catalytically-treated alumina membranes, *Sep. Sci. Technol.*, 25 (1990) 1511-1521.
- [28] Y. M. Ma, Y. L. Becker, W. R. Moser, A. G. Dixon, *ICIM'91*, Montpellier, France (1991) 337-346.
- [29] R. J. R. Ulhorn, K. Keizer, A. J. Burggraaf, Gas transport and separation with ceramic membranes. Part I. Multilayer diffusion and capillary condensation, *J. Membrane Sci.*, 66 (1992) 259-269.
- [30] S. Kitao, M. Ishizaki, M. Asaeda, *ICIM'91*, Montpellier, France (1991) 175-180.
- [31] D. P. Sperry, J. L. Falconer, R. D. Noble, Methanol—hydrogen separation by capillary condensation in inorganic membranes, *J. Membrane Sci.*, 60 (1991) 185.
- [32] K. H. Lee, S. T. Hwang, Transport of condensable vapors through a microporous vycor glass membrane, *J. Coll. Int. Sci.*, 110(2) (1986) 544-555.
- [33] H. Suzuki, U. S. Pat. 4699892 (1987).
- [34] N. Itoh, *Studies in Surf. Sci. and Cat.*, 54 (Eds. M. Misano, Y. Moro-oka, S. Kimura) Elsevier (1990) 268.
- [35] J. Philpott, D.R. Coupland, *Chem. Ind.*, 31 (1988) 679.
- [36] T. Graham, *Phyl. Trans. Roy. Soc. (London)*, 159 (1866) 399.
- [37] L. C. Beavis, Oxygen permeation through silver, *Rev. Sci. Instrum.*, 43(1) (1972) 122.
- [38] G. Saracco, V. Specchia, Catalytic inorganic-membrane reactors: Present experience and future opportunities, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 36(2) (1994) 305-384.
- [39] J. Shu, B.P.A. Grandjean, A. Van Neste, S. Kaliaguine, Catalytic palladium-based membrane reactors. A review, *Can. J. Chem. Eng.*, 69 (1991) 1036-1060.
- [40] V. M. Gryaznov, V. I. Vedernikov, S. G. Gulyanova, *Trans. Kinet. Katal.*, 27 (1986) 142.
- [41] J. Chabot, J. Montel, J. Sannier, Catalyst study for the decontamination of glove-box atmospheres containing tritium at MPC levels, *Fusion Technology* 14 (1988) 933-938.
- [42] He Gaohong, M. Yongli, P. L. Yue, G. Chen, Theoretical study on concentration polarization in gas separation membrane processes, *J. Membrane Sci.*, 153 (1998) 243-258.

- [43] H. Strathmann, Membrane separation processes, *J. Membrane Sci.*, 9 (1981) 121-189.
- [44] R. T. Chern, W. J. Koros, B. Yui, H. B. Hopfenberg, V. T. Stannett, Selective permeation of CO₂ and CH₄ through kapton polyimide: effects of penetrant competition and gas-phase nonideality, *J. Polym. Sci.*, 22 (1984) 1061-1084.
- [45] R. Rautenbach, R. Albrecht, Membrane Processes, Wiley, New York, 1989.
- [46] K. L. Wang, S. H. McCray, D. D. Newbold, E. L. Cussler, Hollow fiber air drying, *J. Membrane Sci.*, 72 (1992) 231-244.
- [47] J. C. S. Wu, H. Sabol, G. W. Smith, D. L. Flowers, P. K. T. Liu, Characterization of hydrogen-permselective microporous ceramic membranes, *J. Membrane Sci.*, 96 (1994) 275-287.
- [48] I. J. Chung, K. R. Lee, S. T. Hwang, Separation of CFC-12 from air by polyimide hollow-fiber membrane module, *J. Membrane Sci.*, 105 (1995) 177-185.
- [49] W.J. Koros, Y.H. Ma, T. Shimidzu, Terminology for membranes and membrane processes, *J. Membrane Sci.*, 120 (1996) 149-159.
- [50] http://www.tokyo-gas.co.jp/index_e.html.
- [51] <http://www.mes.co.jp/english/>.
- [52] <http://www.epa.gov/R5Super/ecology/html/casestudies/cosdenoil.htm>.
- [53] V. Violante, E. Drioli, Reattori catalitici a membrana, 1994, ENEA – Dipartimento Energia, Settore Fusione Termonucleare Controllata.

Capitolo 4

Steam reforming dell'etanolo: analisi sperimentale

Introduzione

L'idrogeno prodotto dai reattori tradizionali necessita di uno stadio di purificazione dai sottoprodotti (in particolare CO) prima di esser inviato come alimentazione ad una fuel cell. Diversamente, l'uso dei reattori a membrana consente di realizzare sia la reazione chimica sia la separazione dell'idrogeno dalla zona di reazione mediante un unico dispositivo.

Di seguito si riportano i risultati sperimentali relativi alla reazione di steam reforming dell'etanolo mediante utilizzo di reattori a membrane inorganiche.

Gli obiettivi che si è inteso raggiungere sono stati i seguenti:

- testare le membrane in modo da verificarne i vantaggi derivanti dal loro uso nei MR rispetto ai sistemi tradizionali;
- studiare il comportamento delle membrane utilizzate al fine di massimizzare la quantità di idrogeno prodotto ed il suo fattore di recupero;
- confrontare i risultati ottenuti dallo steam reforming dell'etanolo (SRE) rispetto allo steam reforming del metanolo (SRM) in MR;
- confronti con dati di letteratura.

4.1 Apparecchiature sperimentali

4.1.1 Taratura dei mass-flow

La taratura dei mass flow si è resa necessaria per il controllo della portata del gas di sweep (azoto) e di tutti i prodotti previsti dalle reazioni di SRE e SRM. A meno del gas di sweep, la taratura degli altri gas è stata realizzata affinché fosse possibile riprodurre le varie miscele campione da cui calcolare i *fattori di risposta*, utili nelle analisi gascromatografiche delle miscele reali. Nelle Figg. [4.1 - 4.5] sono riportati gli andamenti delle portate dei vari gas al variare della percentuale di apertura dei mass-flow ad essi abbinati.

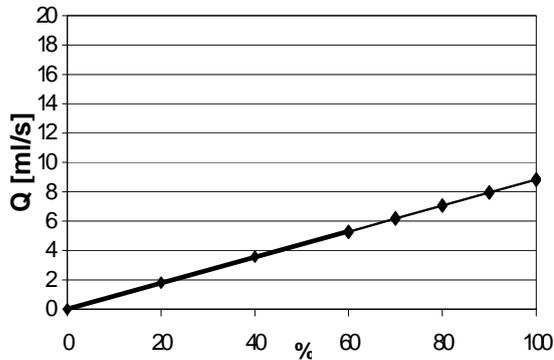


Fig. 4.1 Portate per mass-flow N₂

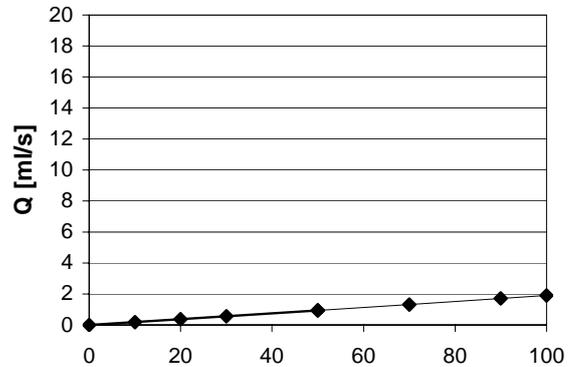


Fig. 4.2 Portate per mass-flow H₂

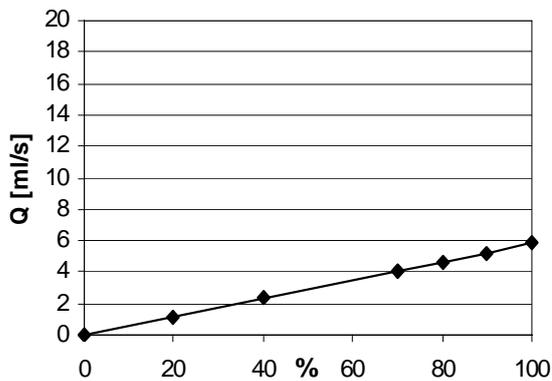


Fig. 4.3 Portate per mass-flow CH₄

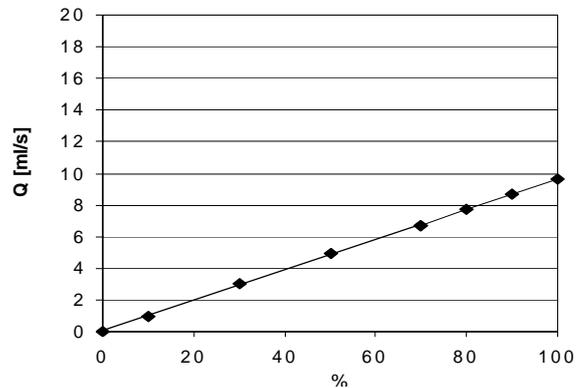


Fig. 4.4 Portate per mass-flow CO₂

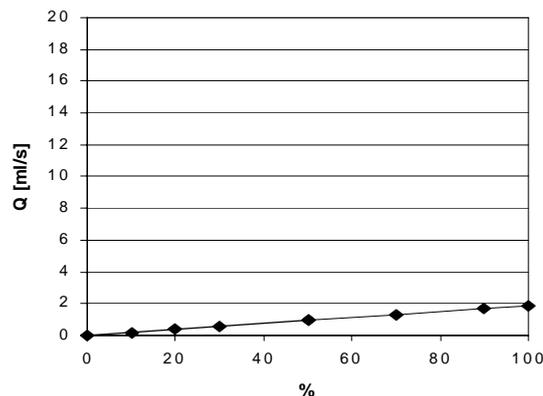


Fig. 4.5 Portate per mass-flow CO

4.1.2 Utilizzo del gas-cromatografo

Il gas-cromatografo utilizzato nella sperimentazione è un HP di tipo 6890 Series GC System. In esso sono presenti due valvole, per ciascuna delle quali si hanno tre colonne (Porapak R 50/80 - 8 ft x 1/8 inch; Carboxen™ 1000 - 15 ft x 1/8 inch ed un setaccio molecolare), mentre il programma di gestione associato allo strumento è il “System GC”. L’elio è stato il gas di trasporto utilizzato con portate differenti per le due suddette valvole. I gas provenienti dal lumen dei reattori a membrana o dall’uscita del reattore tradizionale sono stati analizzati mediante la colonna Porapak, mentre solo nel caso di reattore a membrana, i gas provenienti dal permeato sono stati analizzati mediante la Carboxen™. Sono stati registrati i tempi caratteristici dei picchi di rilevazione dei gas puri e i valori delle loro aree caratteristiche (idrogeno, monossido di carbonio, anidride carbonica, metano ed etilene per una colonna e idrogeno e azoto per l’altra). In Tab. 4.1 sono riportati i valori delle aree relative ai gas puri ottenute al gas-cromatografo.

Gas puro	Area al GC
H ₂	546
CO	19150
CO ₂	21000
CH ₄	11509
C ₂ H ₄	18500

Tab. 4.1 Aree caratteristiche dei gas

Tutti i risultati, in termini di composizioni e selettività, sono stati elaborati mediante l’uso dei *fattori di risposta*, calcolati a partire da valori noti di concentrazione di una miscela campione, per poi essere utilizzati nelle analisi delle miscele reali.

$$f_i = \%i_{\text{nota}} * (A_{i\text{-TOT}} / A_i)$$

$$\%i = (f_i * A_i) / \sum(f_i * A_{i\text{-TOT}})$$

dove:

f_i = fattore di risposta dell' i -esimo composto;

A_i = area dell' i -esimo componente, presente in una miscela, rilevata al gas-cromatografo;

A_{i-TOT} = sommatoria delle aree degli i -esimi composti della miscela del reattore a membrana;

$\%i$ = composizione nota dell' i -esimo prodotto

Per comparazione e verifica è stato realizzato un ulteriore calcolo delle composizioni delle miscele reali come rapporto tra l'area del generico composto in miscela e quella mostrata quando esso è presente come gas puro:

$$\%i = A_i / A^*i$$

$\%i$ = composizione dell' i -esimo prodotto;

A^*i = area dell' i -esimo componente, presente come gas puro;

4.1.3 Taratura delle pompe per i reagenti di alimentazione

Le pompe utilizzate per l'alimentazione dei reagenti liquidi sono di tipo FMI Lab Pump QG6. Nelle Figg. 4.6 - 4.7 si riportano i valori di portate al variare dell'indicatore di pompaggio.

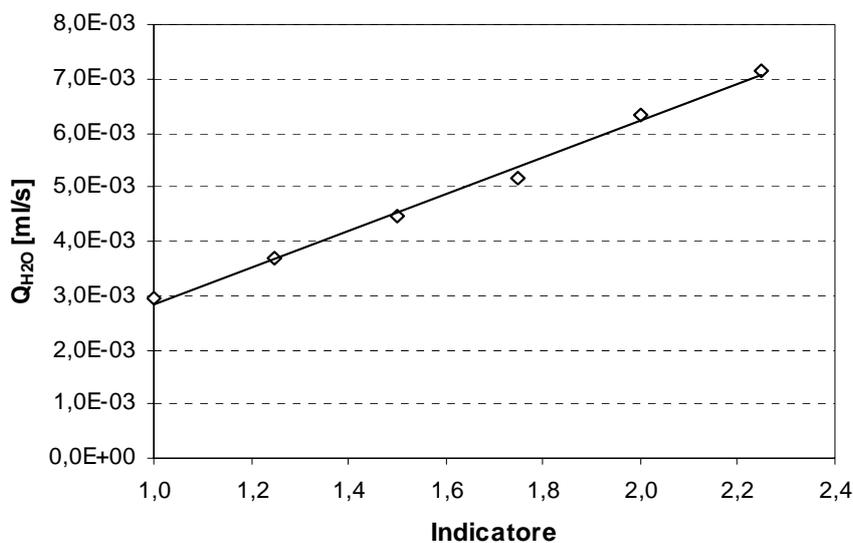


Fig. 4.6 Retta di taratura pompa acqua

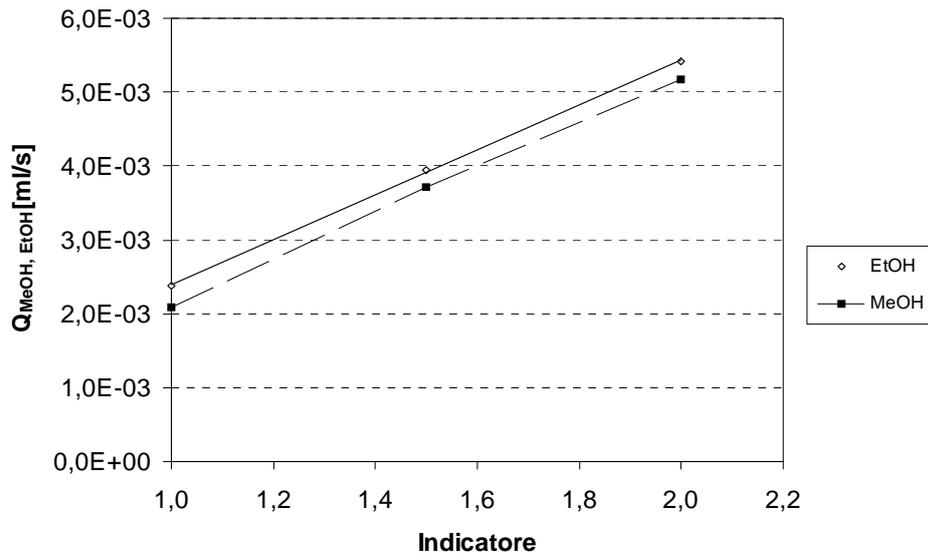


Fig. 4.7 Retta di taratura pompa MeOH, EtOH

4.1.4 Rifrattometro di Abbe

L’analisi della concentrazione di etanolo e/o metanolo del condensato in uscita dai TR e MR è stata realizzata mediante rifrattometro di Abbe. Lo strumento, previa precedente taratura di miscele acqua/metanolo ed acqua/etanolo a concentrazioni note, permette di restituire, tramite un parametro “d”, la concentrazione incognita della miscela reale. La taratura e l’analisi delle miscele sono effettuate a 25°C. Per mantenere costante la temperatura dello strumento, si ricorre ad una portata d’acqua che, mediante una pompa, è inviata allo strumento e ricircolata passando per un recipiente a temperatura controllata. Di seguito, sono proposti i grafici relativi alla taratura dello strumento per miscele acqua-metanolo, (Fig. 4.8), e acqua-etanolo (Fig. 4.9).

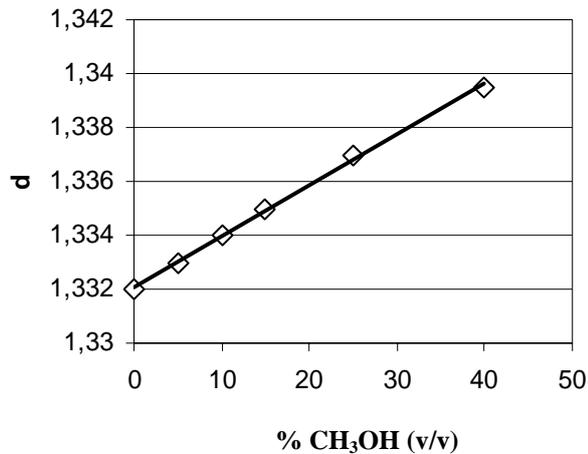


Fig. 4.8 Taratura mix CH₃OH/acqua per rifrattometro di Abbe

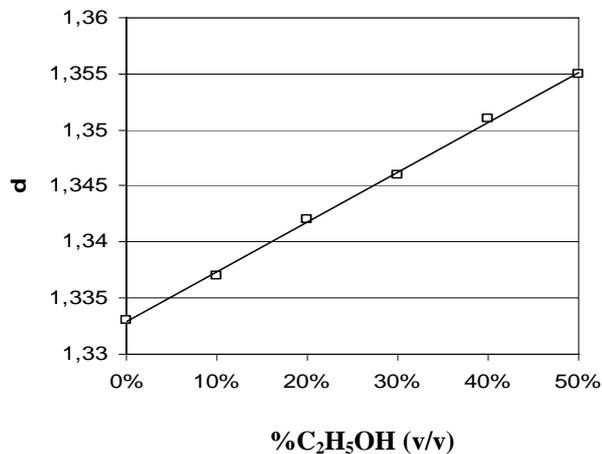


Fig. 4.9 Taratura mix EtOH/acqua per rifrattometro di Abbe

4.1.5 Tipologia delle membrane utilizzate nei reattori a membrana

Le membrane inorganiche utilizzate durante la sperimentazione sono state quattro, tre di tipo composito (Pd-Ag/ceramico) ed una densa di palladio-argento. Le tre membrane composite, costituite da un supporto ceramico in Al₂O₃-TiO₂ e per comodità indicate con le sigle MCOMP01, MCOMP02 e MCOMP03, sono state trattate per la realizzazione di uno strato di deposito di palladio-argento.

1) Sulla membrana MCOMP01 è stato depositato palladio a partire da una soluzione di Pd/mesitilene, 1-esene (concentrazione in Pd pari a 2.0 mg/ml), ottenuta per reazione tra vapori di Pd e vapori di mesitilene e di 1-esene (1/1 in volume). La membrana è stata trattata con due porzioni da 6 ml ciascuna di soluzione, operando in atmosfera di

idrogeno (1 atm) per circa 24 ore. In una seconda fase, è stato depositato argento mediante l'impiego di due porzioni da 6 ml ciascuna di una soluzione Ag/acetone (concentrazione in Ag pari a 0,5 mg/ml), ottenuta per reazione tra vapori di Ag ed acetone. La deposizione è stata ottenuta per evaporazione sotto vuoto dell'acetone. La membrana con i due metalli depositati (24 mg di Pd e 6 mg di Ag) è stata lavata con 3 porzioni da 6 ml ciascuna di acetone distillato e seccata sotto vuoto [4].

2) Sulla membrana MCOMP02 è stato depositato palladio a partire da una soluzione di Pd/mesitilene, 1-esene (concentrazione in Pd pari a 2 mg/ml) impiegando due porzioni da 3 ml ciascuna di soluzione, operando sempre in atmosfera di ad 1 atm e per circa 24 ore. Similmente alla prima membrana, è stato depositato argento impiegando di 2 porzioni da 3 ml ciascuna di una soluzione Ag/acetone (concentrazione in Ag pari a 0,5 mg/ml). La deposizione anche in questo caso è stata ottenuta per evaporazione sotto vuoto dell'acetone. La membrana con i due metalli depositati (12 mg di Pd e 3 mg di Ag) è stata lavata con 3 porzioni da 3 ml ciascuna di acetone distillato e seccata sotto vuoto [4].

3) Sulla membrana MCOMP03 sono stati depositati allo stesso tempo palladio e argento da una soluzione di Pd-Ag/acetone (concentrazione Pd pari a 1,3 mg/ml, Ag pari a 0,4 mg/ml), ottenuta per vaporizzazione contemporanea di Pd e di Ag in presenza di acetone, utilizzando un reattore a più elettrodi. La membrana è stata trattata con due porzioni da 5,0 ml di soluzione ciascuna. La deposizione è avvenuta per evaporazione sotto vuoto dell'acetone. La membrana con i due metalli depositati (13 mg di Pd e 4 mg di Ag) è stata lavata, infine, con 3 porzioni da 6 ml ciascuna di acetone distillato ed anch'essa seccata sotto vuoto. Tutte le membrane sono porose e asimmetriche e la dimensione media dei pori è pari a 100 nm; esse hanno forma tubolare e ai bordi sono vetrificate [4].

4) La membrana tubolare di palladio-argento è costituita da un foglio di Pd-Ag arrotolato e saldato ai bordi a due supporti in acciaio; la membrana, chiusa in una delle due estremità, è stata prodotta mediante la tecnica di laminazione nei laboratori dell'ENEA di Frascati. I dettagli di tale tecnica sono descritti in Tosti *et al.* [2]. Il limite della temperatura di utilizzo per questa membrana è di 450°C.

4.1.6 Tipologia dei reattori a membrana utilizzati

In Fig. 4.10 sono riportate le rappresentazioni dei diversi tipi di reattori a membrana utilizzati durante la sperimentazione.

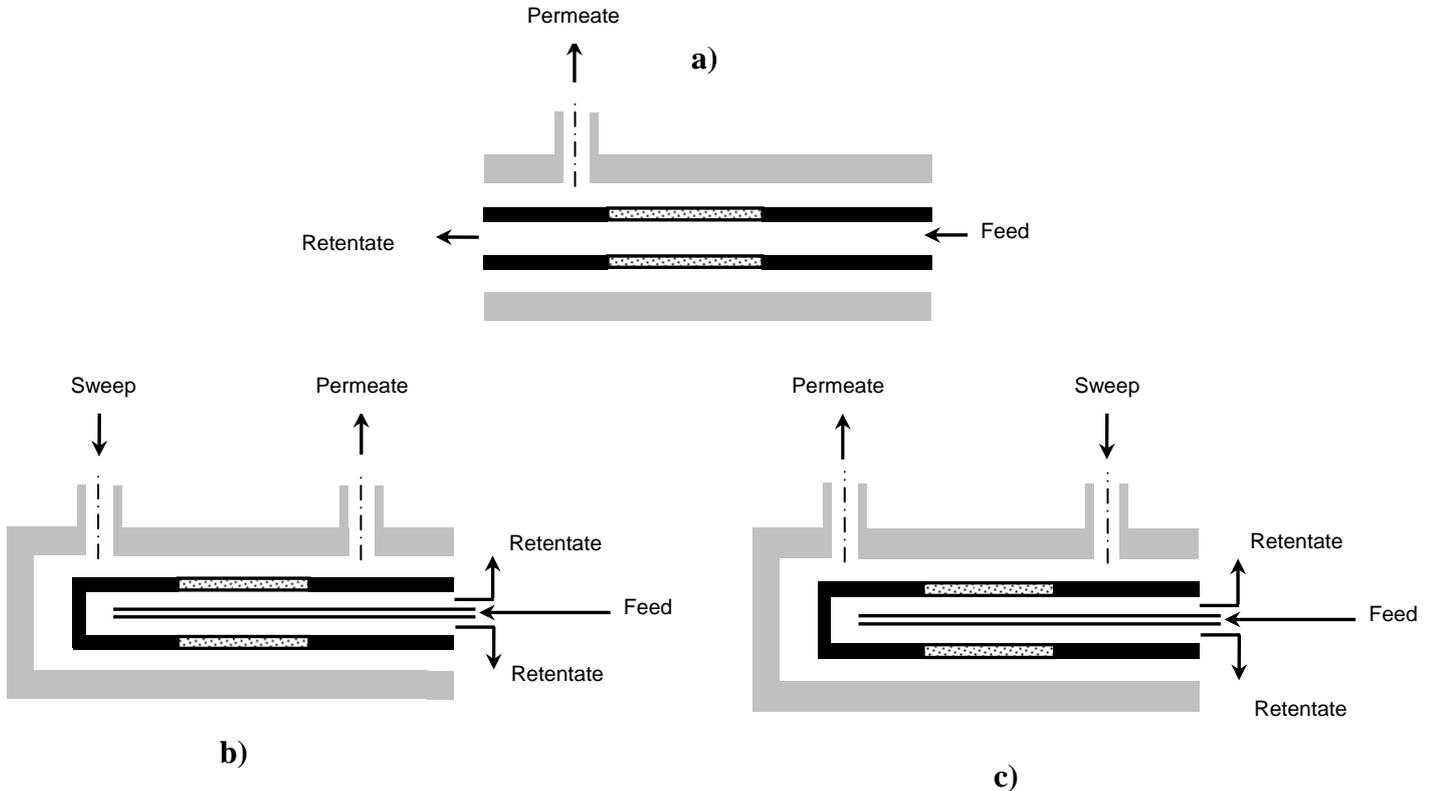


Fig. 4.10 Reattori a membrana

In Fig. 4.10 (a) è rappresentata la tipologia di reattore a membrane composite, mentre nelle Figg. 4.10 (b) e 4.10 (c) sono mostrate le due soluzioni del reattore a membrana densa di Pd-Ag. Il primo caso è in assenza di gas di sweep e pertanto la sezione d'ingresso dello shell è chiusa. Le configurazioni di Figg. 4.10 (b) e 4.10 (c) mostrano le soluzioni di MR con uso di gas di sweep nelle due differenti modalità di flusso (equi e contro corrente, rispettivamente).

4.2 Risultati sperimentali relativi alle membrane MCOMP01, MCOMP02 e MCOMP03

4.2.1 Descrizione dell’impianto sperimentale

Lo schema dell’impianto sperimentale per i MR è riportato in Fig. 4.11. La prima zona è quella di pompaggio dei reagenti mediante l’uso di due pompe a pistone del tipo FMI LAB Pump (Model QG6).

La seconda zona è quella di preriscaldamento dei reagenti che, dalla fase liquida a temperatura ambiente, passano a quella vapore. La terza zona è rappresentata dal reattore a membrana.

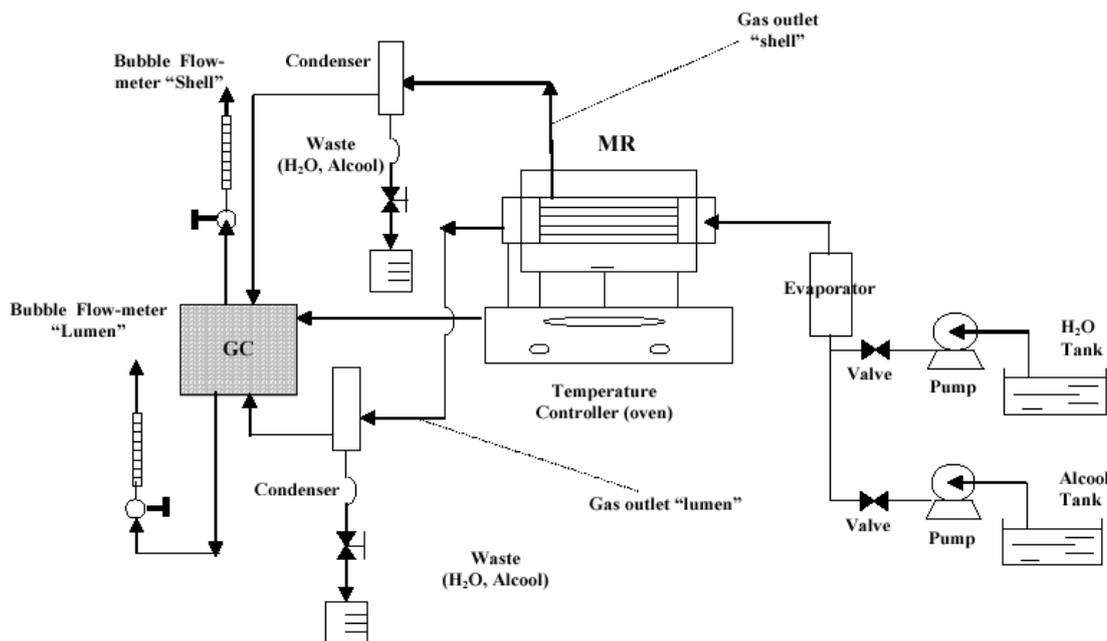


Fig. 4.11 Schema dell’impianto sperimentale

Esso è costituito da un modulo in acciaio e presenta due aperture per il lato lumen (alimentazione e ritentato) che favoriscono l’ingresso dei reagenti e l’uscita del retentato. Un’ulteriore apertura è presente nel mantello per favorire l’uscita del permeato.



Fig. 4.12 Modulo a membrana

Il modulo del reattore a membrana (con membrana MCOMP02) è mostrato in Fig. 4.12. La membrana è ancorata all'interno del modulo in acciaio per mezzo di due anelli di acciaio e due di grafite; al suo interno, è presente il catalizzatore (circa 3 g) impaccato tra due strati di sferette di vetro atti ad evitarne la sua fuoriuscita all'esterno della membrana. L'alimentazione dei reagenti e l'uscita dei prodotti è realizzata mediante un tubo di $\frac{1}{4}$ di pollice; all'interno del modulo è presente una termocoppia che misura la temperatura del reattore. Due flangie, provviste di viti, permettono la chiusura delle sezioni di ingresso e di uscita del modulo garantendone la tenuta. Essa viene realizzata dalla compressione delle flangie sul modulo che induce l'espansione degli anelli di grafite che sigillano la sezione del lumen separandola completamente dallo shell.

I reagenti, prima dell'ingresso al reattore, vengono preriscaldati e giungono nel lumen in fase vapore. All'uscita del reattore, l'impianto è provvisto di strozzature e manometri per il controllo della pressione sui due rami del reattore. Sulla linea del retentato e del permeato sono presenti due condensatori atti a separare l'acqua e l'alcool non reagiti dalla corrente gassosa. Essi vengono raccolti all'interno di un contenitore in vetro, tramite apertura di una valvola on-off situata alla base dei condensatori e successivamente analizzati per valutarne le concentrazioni. Tale analisi viene realizzata mediante rifrattometro di Abbe.

Le correnti gassose uscenti dai condensatori vengono inviate al gas-cromatografo in modo da determinare le composizioni dei gas presenti. La portata dei gas provenienti dal gas cromatografo è determinata mediante due flussimetri a bolla.

Per il riscaldamento del modulo ed il preriscaldamento dei reagenti è utilizzato un nastro riscaldante che avvolge interamente sia il modulo di reazione sia il tratto di tubo previsto per il preriscaldamento. Infine, tutto il sistema (zona preriscaldamento e reattore) viene ricoperto da fogli di alluminio e da strati di lana di vetro coibentanti per impedire dispersioni di calore e garantire l'uniformità delle temperature; un ulteriore strato di fogli di alluminio è utilizzato per evitare la dispersione di polvere di lana di vetro nell'ambiente circostante. In Fig. 4.13 si riporta foto dell'impianto descritto.



Fig. 4.13 Foto dell'impianto sperimentale

4.2.2 Condizioni sperimentali per la reazione di steam reforming dell’etanolo (SRE)

La reazione di steam reforming dell’etanolo è un argomento di studio piuttosto recente e la letteratura è incentrata prevalentemente sullo studio dei reattori tradizionali. Di seguito, sono mostrati i risultati degli esperimenti relativi allo steam reforming dell’etanolo in MR e successivamente il confronto con i risultati dello steam reforming del metanolo. Le condizioni operative previste sono state: pressione nel lumen del reattore pari a 1,3 bar e 1 bar nello shell, rapporto molare acqua/etanolo pari a 4,5/1 e assenza di sweep-gas. La temperatura all’interno del reattore è stata variata nell’intervallo 350-600°C. La portata di H₂O (liquida) è di 1.034·10⁻² ml/s (5.744·10⁻⁴ mol/s), mentre la portata di C₂H₅OH (liquido) è di 7,488·10⁻³ ml/s (1,278·10⁻⁴ mol/s). Le possibili reazioni riportate in letteratura per il catalizzatore utilizzato sono le seguenti:



Mediante prove preliminari, riprodotte anche nel seguito, si è potuto scartare la reazione di decomposizione dell’etanolo (4.1) in quanto sia nel reattore a membrana sia in quello tradizionale non è stata rilevata la presenza di etilene. La verifica sulla presenza di altri eventuali sottoprodotti (ad esempio acetaldeide, la cui reazione di formazione non è riportata nello schema) è stata realizzata sia sui gas in uscita dal reattore sia sulla miscela liquida condensata ed in entrambi i casi ne è stata accertata l’assenza. Pertanto, i gas attesi dalle prove sperimentali sono: H₂, CO₂, CH₄ e CO. Preliminarmente, per le membrane MCOMP01 e MCOMP03 sono state realizzate prove di permeabilità ai gas puri per verificare la selettività (alla permeazione) dell’idrogeno rispetto agli altri gas ($\alpha_{\text{H}_2/\text{altri gas}} = P_{\text{H}_2}/P_{\text{altri gas}}$). Durante il montaggio della membrana MCOMP02 all’interno dell’apposito modulo, si è verificata una lesione in una delle sezioni terminali della membrana. Di conseguenza, non è stato possibile realizzare alcun esperimento su di

essa. In Tab. 4.2 sono mostrate le permeabilità all’idrogeno e le selettività per la membrana MCOMP01.

T [°C]	P _{H₂} [mol·m/s·bar·m ²]	α _{H₂/CO₂} -	α _{H₂/CH₄} -	α _{H₂/CO} -	α _{H₂/N₂} -
350	0.0199	2.88	2.84	4.52	2.34
400	0.0161	2.33	2.56	4.03	2.30
450	0.0158	2.29	2.72	4.39	2.59
500	0.0137	1.99	2.69	4.15	2.63
550	0.0135	1.99	2.70	4.50	2.60
600	0.0115	2.21	2.61	3.97	2.25

Tab. 4.2 Permeabilità e selettività vs temperatura per la membrana MCOMP01

La membrana MCOMP03 ha mostrato analoghi risultati alla MCOMP01. Di seguito sono elencate le espressioni utilizzate per calcolare le selettività (alla reazione) ed il grado di conversione per la reazione di steam reforming dell’etanolo:

$$C_2H_5OH \text{ conversion, } (X_{C_2H_5OH}, \%) = \frac{C_2H_5OH_{in} - C_2H_5OH_{out}}{C_2H_5OH_{in}} \cdot 100 \quad (4.6)$$

$$H_2 \text{ selectivity, } (S_{H_2}, \%) = \frac{H_{2,out}}{H_{2,out} + CO_{out} + CO_{2,out} + CH_{4,out}} \cdot 100 \quad (4.7)$$

$$CO \text{ selectivity, } (S_{CO}, \%) = \frac{CO_{out}}{H_{2,out} + CO_{out} + CO_{2,out} + CH_{4,out}} \cdot 100 \quad (4.8)$$

$$CO_2 \text{ selectivity, } (S_{CO_2}, \%) = \frac{CO_{2,out}}{H_{2,out} + CO_{out} + CO_{2,out} + CH_{4,out}} \cdot 100 \quad (4.9)$$

$$CH_4 \text{ selectivity, } (S_{CH_4}, \%) = \frac{CH_{4,out}}{H_{2,out} + CO_{out} + CO_{2,out} + CH_{4,out}} \cdot 100 \quad (4.10)$$

Il pedice “out” si riferisce ai gas in uscita dal reattore a membrana (quindi la somma delle portate uscenti dal retentato e dal permeato del reattore).

4.2.3 Risultati sperimentali relativi allo steam reforming dell’etanolo per MCOMP01

In Fig. 4.14 sono riportati i valori di selettività dei gas uscenti dal reattore a membrana nell’intervallo 350-600°C.

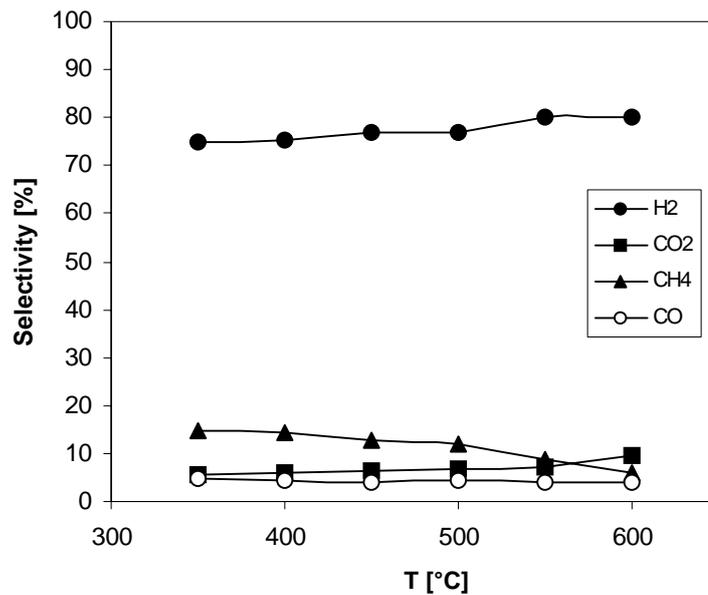


Fig. 4.14 Selettività per SRE in MR con membrana MCOMP01 vs temperatura

In particolare, la selettività dell’idrogeno mostra valori compresi tra il 70% e l’80% all’aumentare della temperatura così come aumenta la percentuale di CO₂ a scapito di una riduzione di CH₄. La reazione (4.3), favorita da un aumento di temperatura, produce CH₄ e CO₂, mentre la reazione (4.5) favorisce il consumo del metano. In Fig. 4.15 sono mostrate le portate di idrogeno: nel lumen esse aumentano con la temperatura, mentre nello shell rimangono sostanzialmente invariate. L’incremento delle portate di idrogeno nel lumen è dovuto all’aumento del grado di conversione, Fig. 4.16, dove è mostrato il confronto tra le conversioni ottenute in TR e MR.

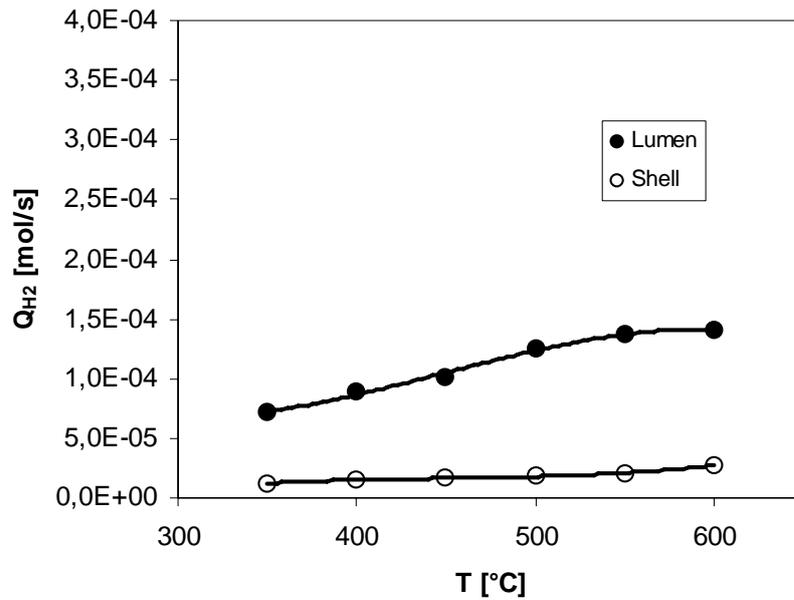


Fig. 4.15 Portate di idrogeno nel lumen e nello shell per SRE in MR con MCOMP01 vs temperatura

Durante le prove sperimentali si è indirettamente appurata la formazione di coke a causa dell'impossibilità di chiudere i bilanci sul carbonio entro una percentuale d'errore accettabile. A valle di ogni prova di reazione è stato inviato idrogeno all'interno del reattore a membrana con la conseguente formazione di CH_4 , indice della presenza di coke sul catalizzatore. Dalla quantità di metano formato è stato possibile determinare il carbonio in esso contenuto e, confrontato con quello mancante nelle prove di reazione a ciascuna temperatura, lo scarto è stato contenuto all'interno del 5%. In Fig. 4.16 è mostrato il confronto tra le conversioni ottenute da SRE in TR e in MR (MCOMP01).

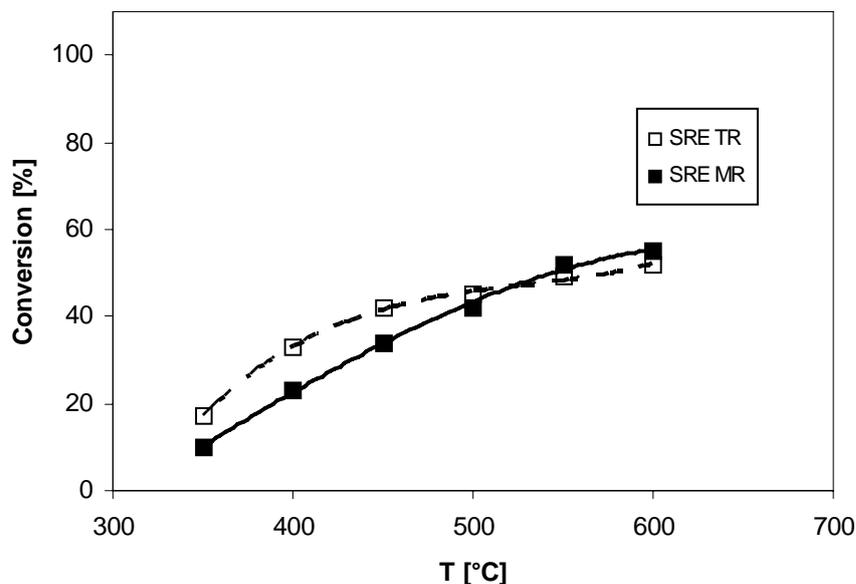


Fig. 4.16 Confronto delle conversioni per lo SRE tra MR con MCOMP01 e TR

Solo per temperature superiori a 500 °C, a causa del fatto che a temperature più elevate la quantità di reagenti permeati attraverso la membrana diminuisce e si converte nei prodotti, il sistema a membrana presenta valori praticamente uguali a quelli del tradizionale [3]. In Tab. 4.5, sono riportati i valori di selettività dei prodotti di reazione in TR.

In Fig. 4.17 è riportato lo schema dell'impianto sperimentale che fa uso del reattore tradizionale per lo SRE. Sia in TR sia in MR sono state adottate le stesse condizioni sperimentali.

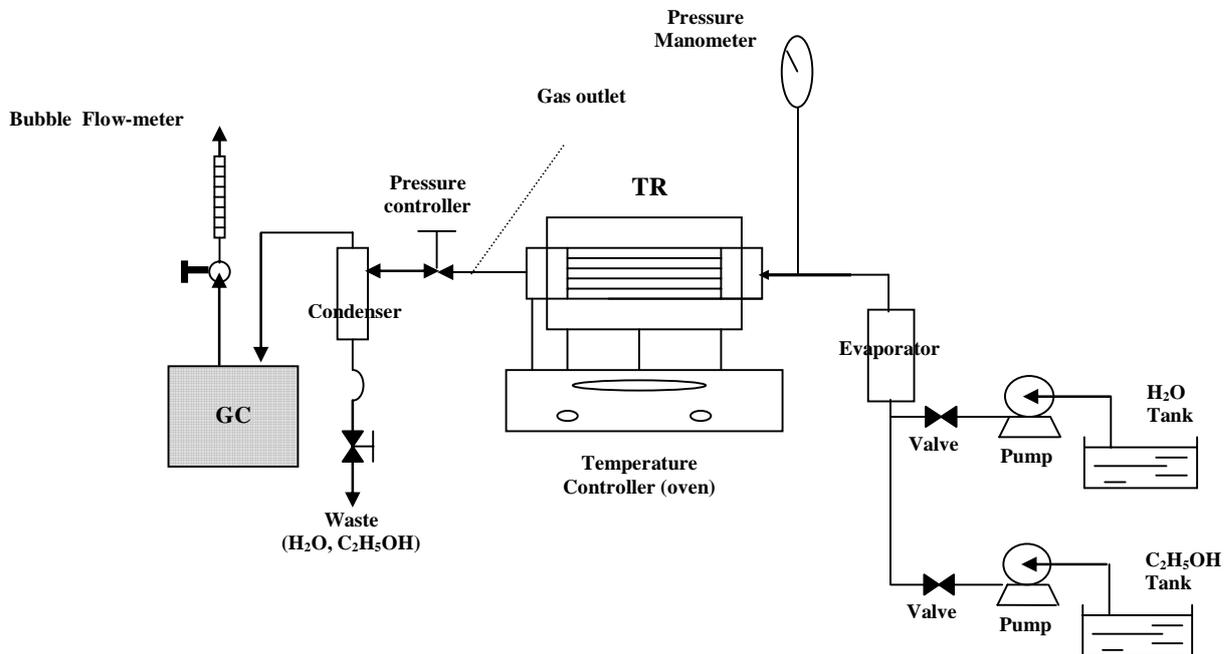


Fig. 4.16 Schema dell'impianto tradizionale per la reazione di SRE

T [°C]	H ₂ %	CO ₂ %	CH ₄ %	CO %
350	43,2	25,0	31,7	0,1
400	55,1	24,5	20,0	0,4
450	64,7	24,7	9,6	1,0
500	68,6	23,6	5,3	2,5
550	69,2	22,9	4,8	2,6
600	70,3	21,7	5,8	2,4

Tab. 4.3 Selettività vs temperatura per SRE in TR

Comparando le selettività dell’idrogeno da SRE in TR (Tab. 4.3) e MR (Fig. 4.14), risulta che le selettività dell’idrogeno in MR sono più alte rispetto a quelle del sistema tradizionale di circa il 30% alle basse temperature e di circa il 10% alle alte temperature. Le portate di idrogeno complessivamente prodotto in MR risultano più alte di quelle ottenute in TR (Fig. 4.18) per effetto dello spostamento dell’equilibrio delle reazioni (4.2) e (4.4) verso destra (causato dall’allontanamento selettivo dell’idrogeno attraverso la membrana di palladio-argento) che provoca un aumento delle conversioni e conseguentemente una maggiore selettività e produzione di idrogeno.

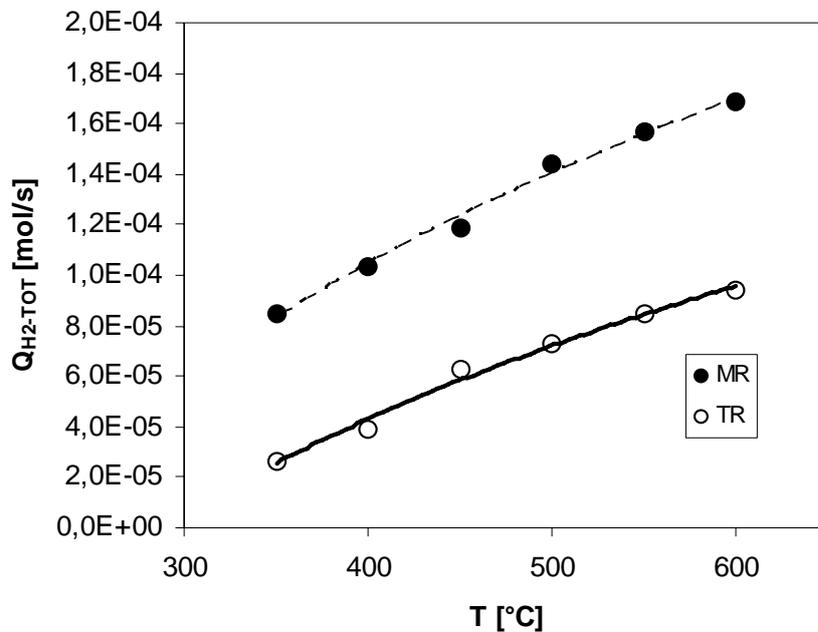
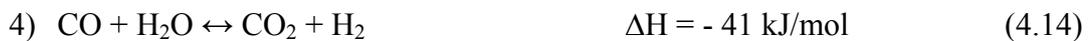


Fig. 4.18 Portata complessiva di H₂ per SRE in MR con MCOMP01 e in TR

4.2.4 Risultati sperimentali relativi allo steam reforming del metanolo in MR

Già da diversi anni, la reazione di steam reforming del metanolo (SRM) è ambito di ricerca di molti ricercatori. Anche per lo SRM, le condizioni operative sono state scelte in modo da usare un rapporto molare acqua/metanolo pari a 4,5/1, ovvero la portata di H₂O (liquida) è stata di $1.034 \cdot 10^{-2}$ ml/s ($5.744 \cdot 10^{-4}$ mol/s), mentre la portata di CH₃OH (liquido) è stata di $5.170 \cdot 10^{-3}$ ml/s ($1.278 \cdot 10^{-4}$ mol/s). La temperatura è stata variata nell'intervallo 350-600°C, con una pressione operativa di 1,3 bar nel lumen del reattore e di 1 bar nello shell. Il catalizzatore utilizzato è stato, come per lo SRE, 5% Ru-Al₂O₃ in quantità pari a 3 g. Le reazioni considerate per lo SRM su questo catalizzatore sono le seguenti:



La reazione (4.11) è relativa allo steam reforming del metanolo, la (4.12) alla decomposizione del metanolo, la (4.13) è la reazione di metanazione e la (4.14) è la reazione di water gas shift (WGS). Analogamente a quanto precedentemente descritto per lo SRE, anche in questo caso è stata verificata la presenza di altri sottoprodotti di reazione.

4.2.5 Risultati sperimentali dello steam reforming del metanolo per MCOMP01

In Fig. 4.19 sono riportate le selettività dello SRM in MR, mentre in Fig. 4.20 sono riportate quelle relative al TR.

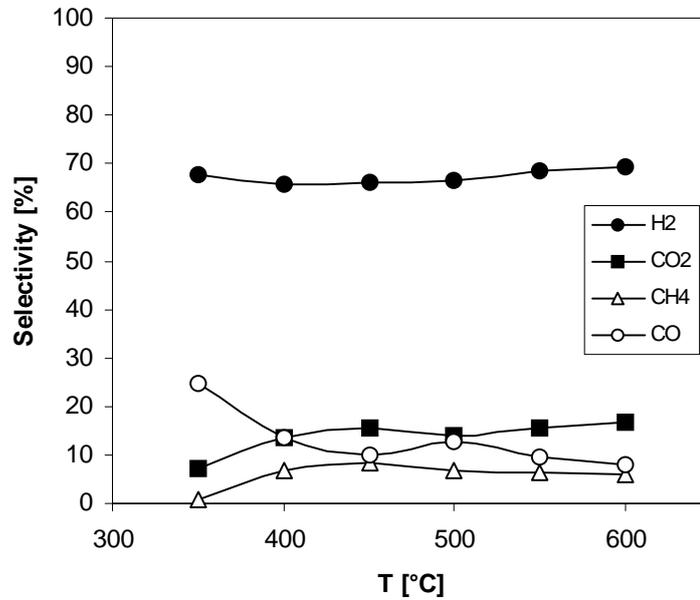


Fig. 4.19 Selettività per SRM in MR con membrana MCOMP01 vs temperatura

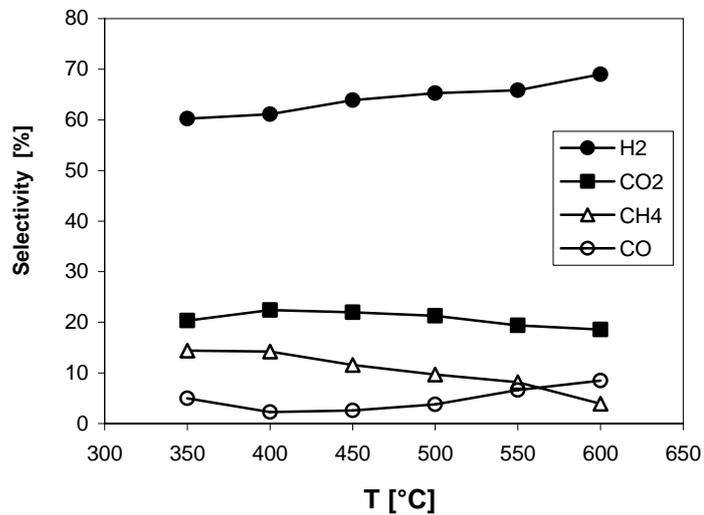


Fig. 4.20 Selettività per SRM in TR vs temperatura

I risultati mostrano che le selettività dell'idrogeno sono superiori a quella ottenute in TR fino a circa 450 °C, mentre a temperature più alte i valori sono comparabili ed a 600 °C

la tendenza si inverte. Ciò accade per effetto della diminuzione della permeabilità dell'idrogeno all'aumentare della temperatura (vedasi Tab. 4.4) ed alla permeazione dei reagenti non processati attraverso la membrana che impediscono un incremento della selettività dell'idrogeno alle alte temperature [4]. In Fig. 4.21 sono mostrate le portate di idrogeno nel lumen e nello shell, mentre in Fig. 4.22 è mostrato il confronto tra le conversioni dello SRM in MR ed in TR al variare della temperatura.

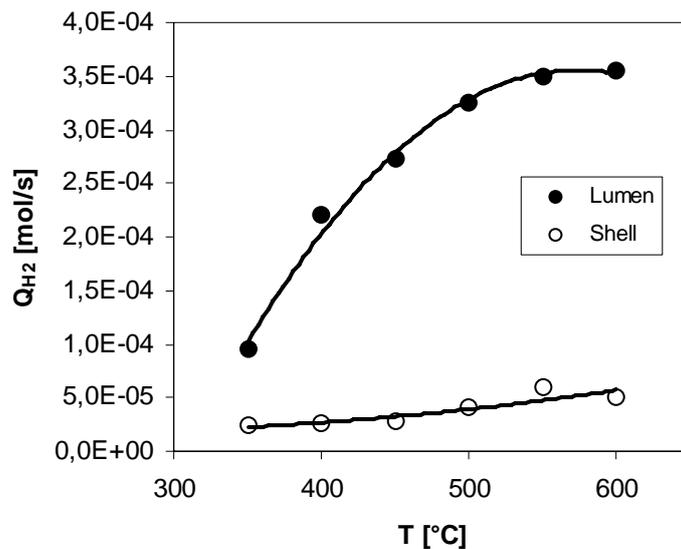


Fig. 4.21 Portate molari di idrogeno nel lumen e shell per SRM in MR con MCOMP01

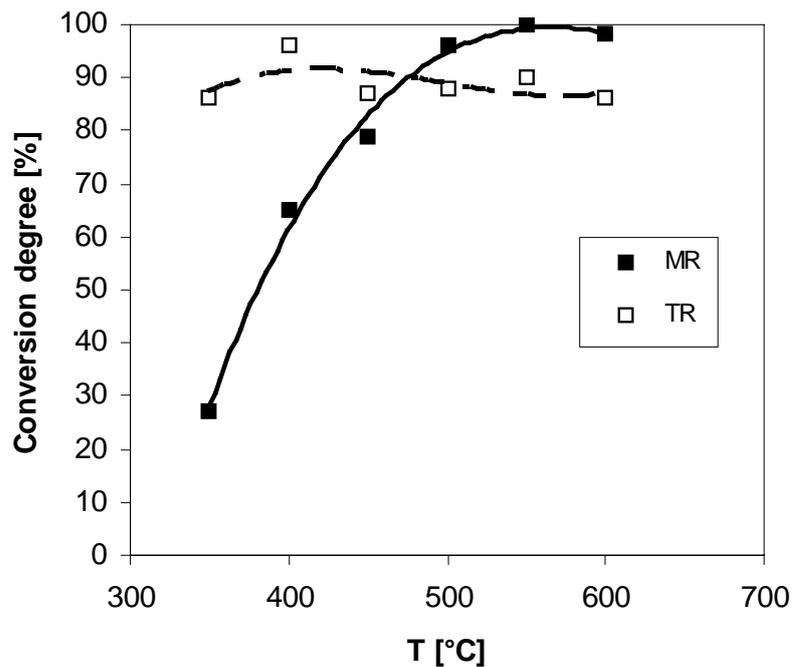


Fig. 4.22 Grado di conversione vs temperatura per SRM in MR (MCOMP01) e TR [2]

All'aumentare della temperatura, la portata di idrogeno prodotto aumenta nel lumen (Fig. 4.21) a causa dell'aumento della conversione (Fig. 4.22). Essa cresce con la temperatura perchè quest'ultima favorisce le reazioni (4.11) e (4.12), con un conseguente incremento dell'idrogeno prodotto. In Fig. 4.22, che riporta un confronto tra la conversione in MR e TR, è mostrato come a basse temperature la conversione del metanolo è nettamente più bassa in MR, mentre a temperature superiori a 480-500 °C è maggiore che in TR. Tale fenomeno è dovuto al fatto che in MR, a basse temperature, è maggiore il volume di reagenti non processati che permea attraverso la membrana, mentre a temperature più alte, riducendosi la permeabilità, esso diminuisce [4]. Nel reattore tradizionale, invece, la conversione mostra un andamento pressoché costante al variare della temperatura.

4.2.6 Deposizione di carbonio in SRE in MR con MCOMP01

Sia in TR sia in MR è stata osservata deposizione di carbonio soltanto per la reazione di steam reforming dell’etanolo [3]. L’ammontare del deposito di carbonio sulla superficie del catalizzatore è stato determinato al termine di ogni test di reazione ed al fine di misurarne la sua quantità, il reattore è stato riscaldato alla temperatura di 450 °C usando azoto sotto pressione atmosferica per due ore. Successivamente, è stato usato idrogeno per favorire la reazione di gasificazione del carbonio depositato. Il metano è stato l’unico prodotto di reazione e si è anche stabilito che il carbonio depositato è di tipo “soft” [13]. La deposizione del carbonio è probabilmente riconducibile alla seguente reazione [12]:



Essa, pertanto, è un ulteriore parametro che contribuisce alla disattivazione del catalizzatore durante la reazione di SRE. In Tab. 4.4 sono riportati I dati sulla deposizione del carbonio in TR e in MR, la quale segue il comportamento della conversione dell’etanolo alle varie temperature: essa aumenta all’aumentare della temperatura di reazione.

	ESR – MR	ESR – TR
T [°C]	Coke [g/s]	Coke [g/s]
350	2.61E-04	5.55E-04
400	3.42E-04	5.91E-04
450	4.51E-04	5.59E-04
500	5.12E-04	5.70E-04
550	7.63E-04	5.86E-04
600	8.21E-04	5.96E-04

Tab. 4.4 Deposizione del carbonio al variare della temperatura in TR e MR con MCOMP01 per SRE

4.2.7 Confronti tra SRE e SRM in MR (membrana MCOMP01) e TR

Dal confronto tra SRE e SRM in MR (con membrana MCOMP01) e TR è possibile affermare che [3]:

- la portata di idrogeno complessivamente prodotto dallo SRE in MR è minore rispetto a quello prodotto dallo SRM in MR (Fig. 4.23);
- la portata di idrogeno complessivamente prodotto dallo SRE in TR è minore rispetto a quello prodotto dallo SRE in MR (Fig. 4.23);
- le selettività dell'idrogeno ottenute dallo SRE in MR sono superiori a quelle ottenute dallo SRM in MR (Tab. 4.5);
- il grado di conversione dello SRM sia in MR sia in TR è nettamente più elevato di quello dello SRE in MR e TR (questo lavoro e dati di letteratura) (Fig. 4.24);
- la deposizione del carbonio è presente soltanto nello SRE sia in TR sia in MR;

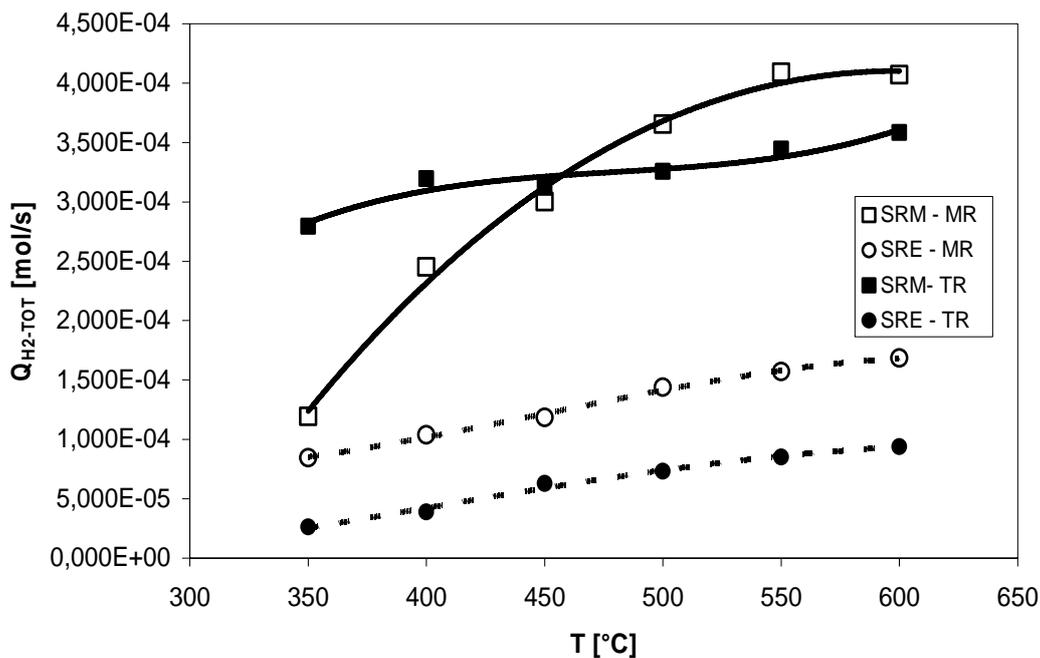


Fig. 4.23 Portata di idrogeno complessivamente prodotta da SRM e SRE vs temperatura in MR e TR

T [°C]	SRE	SRM
	S _{H2} [%]	S _{H2} [%]
350	75,0	67,6
400	75,5	65,7
450	76,7	66,2
500	77,1	66,3
550	80,1	68,7
600	80,1	69,2

Tab. 4.5 Selettività per SRE e SRM in MR con MCOMP01

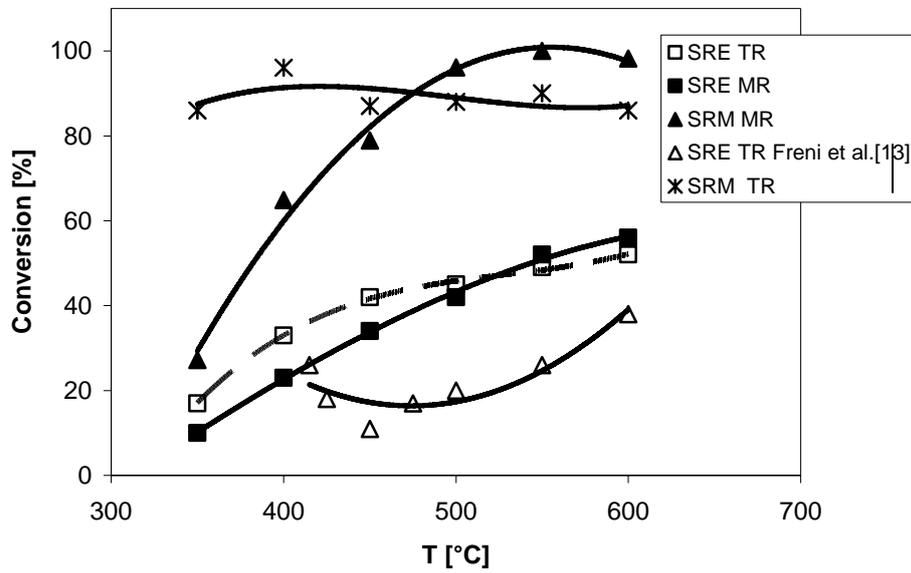


Fig. 4.24 Grado di conversione vs temperatura

4.3 Risultati sperimentali dello SRE condotto in MR con MCOMP03

Lo steam reforming dell’etanolo condotto in MR con la membrana MCOMP03 mostra le selettività riportate in Fig. 4.25.

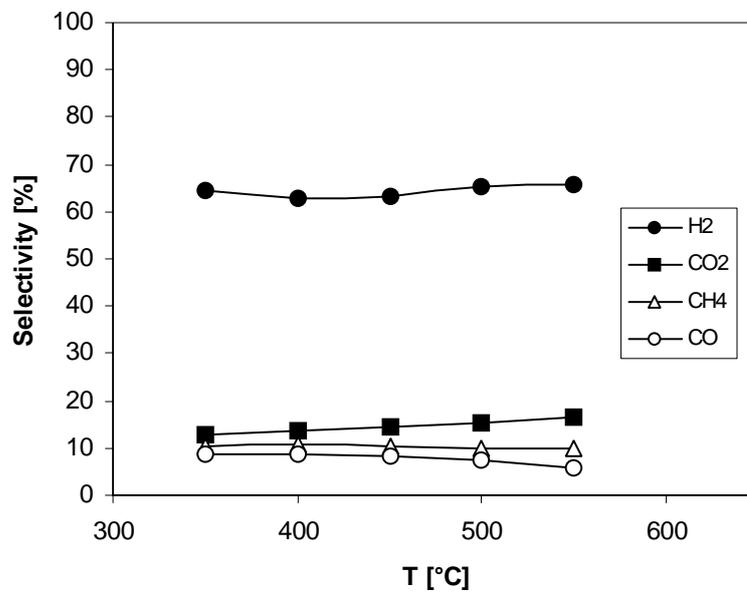


Fig. 4.25 Selettività per SRE in MR con MCOMP03 vs temperatura

Le selettività dell’idrogeno sono comprese tra il 60% e il 70%, mentre la selettività di CO₂ aumenta e quella di CH₄ diminuisce con l’aumentare della temperatura. Il meccanismo che spiega tali risultati è lo stesso illustrato precedentemente (Paragrafo 4.2.5). In Tab. 4.6 sono riportate le selettività per lo SRE in TR.

T [°C]	H ₂ %	CO ₂ %	CH ₄ %	CO %
350	43,16	24,99	31,71	0,14
400	55,09	24,51	20,02	0,38
450	64,67	24,71	9,63	0,99
500	68,61	23,61	5,33	2,45
550	69,2	22,95	4,82	2,61

Tab. 4.6 Selettività dello SRE in TR

Le selettività dell’idrogeno in MR sono maggiori che in TR fino alla temperatura di 400°C, mentre quelle di CO sono più alte a tutte le temperature. Inoltre, i valori ottenuti

da SRE in MR con MCOMP03 sono mediamente inferiori di circa dieci punti percentuali rispetto a quelle ottenute facendo uso di MCOMP01. In Fig. 4.26 sono mostrate le portate di idrogeno nelle due sezioni del reattore a membrana.

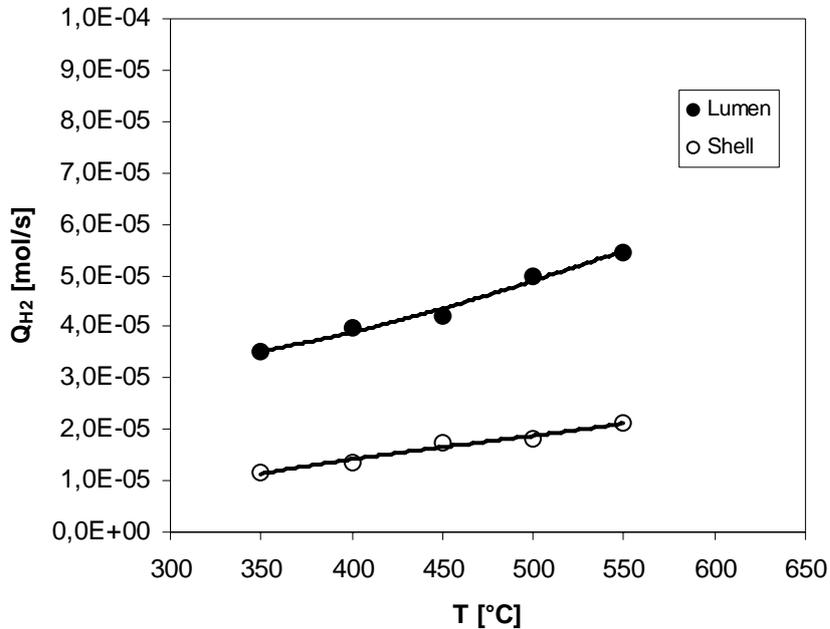


Fig. 4.26 Portate di idrogeno nel lumen e nello shell per SRE in MR con MCOMP03 vs temperatura

Le prestazioni della membrana MCOMP03 per lo SRE risultano inferiori a quelle della membrana MCOMP01 anche in termini di portate molar di idrogeno. In ultimo, il grado di conversione dell’etanolo in MR è più basso che in TR al variare della temperatura a causa dell’elevata permeazione dei reagenti attraverso la membrana (Fig. 4.27).

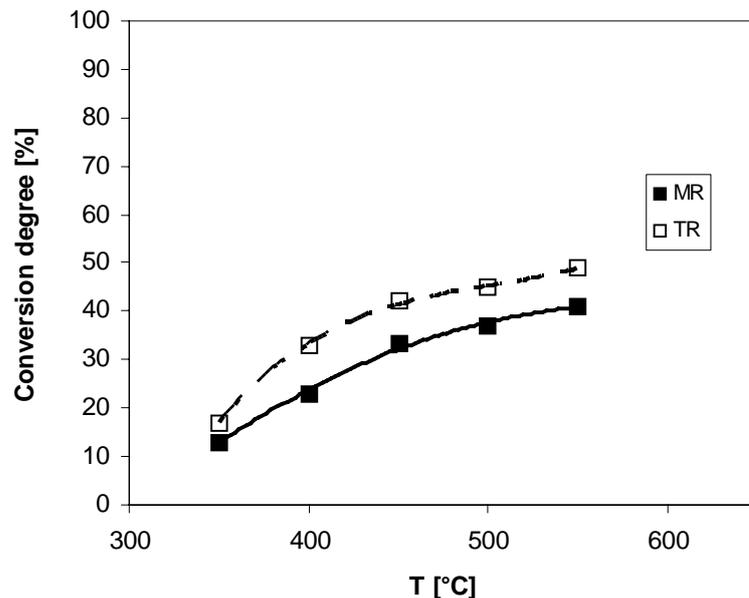


Fig. 4.27 Confronto delle conversioni per lo SRE tra MR con MCOMP03 e TR

Anche con l'uso della membrana MCOMP03 è stata rilevata la deposizione di carbonio e, per la chiusura dei bilanci di amteria, si è operato con la stessa modalità descritta nel Paragrafo 4.2.5. Infine, le portate di idrogeno complessivamente prodotto mediante SRE in MR risultano più alte di quelle ottenute in TR fino a 475 °C (Fig. 4.28). Infatti, nell'intervallo 350 – 450 °C, le selettività dell'idrogeno in MR sono nettamente più alte che in TR, mentre a temperature superiori esse si eguagliano e prevale l'effetto della maggiore conversione che si ottiene dal TR; di conseguenza ad alte temperature, la portata complessiva di idrogeno in TR è maggiore di quella in MR.

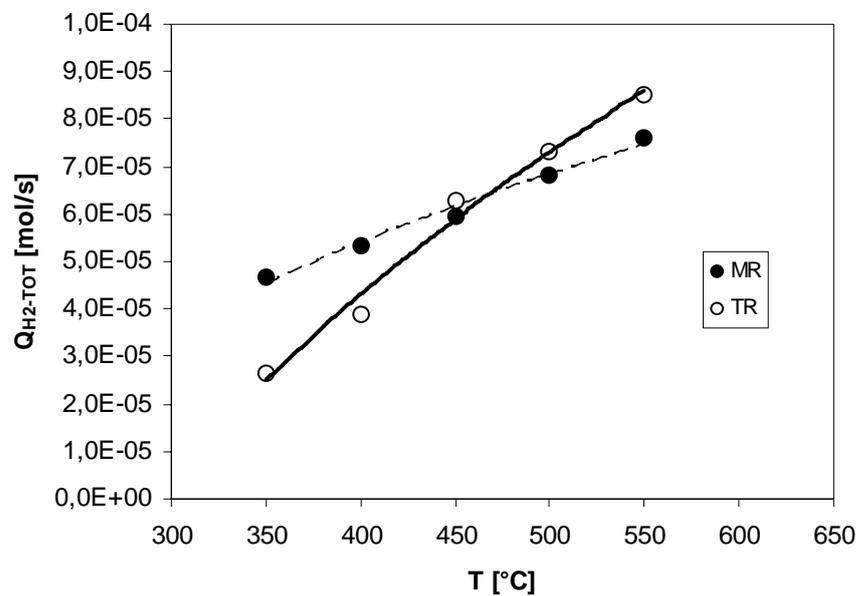


Fig. 4.28 Portata totale di H₂ per SRE in MR con MCOMP03 e TR

4.3.1 Deposizione del carbonio nello SRE condotto in MR con MCOMP03

Anche in questo caso, come visto precedentemente nel MR con MCOMP01, è possibile riportare l'andamento delle portate al variare della temperatura (Tab. 4.7).

ESR – MR2	
T [°C]	Coke [g/s]
350	3.05E-04
400	3.99E-04
450	5.19E-04
500	6.08E-04
550	6.71E-04
600	-

Tab. 4.7 Deposizione del carbonio al variare della temperatura per SRE in MR con MCOMP03

4.4 Risultati sperimentali relativi allo SRM condotto in MR con MCOMP03

Come mostrato nello SRE, anche lo steam reforming del metanolo condotto in MR con MCOMP03 mostra valori di selettività dell'idrogeno più bassi di quelli ottenuti facendo uso della membrana MCOMP01. Utilizzando la MCOMP03 in MR, la selettività dell'idrogeno si attesta attorno al 60 % per ogni temperatura (Fig. 4.29). Le conversioni in MR sono inferiori a quelle ottenute nel sistema tradizionale a causa dell'elevata permeabilità dei reagenti attraverso la membrana (Fig. 4.30). A conferma di ciò, è stato registrato un volume dei reagenti condensati dal permeato maggiore rispetto al retentato [4]. In Fig. 4.31 sono riportate le portate di idrogeno complessivamente prodotto dallo SRM nel lumen e nello shell del reattore a membrana.

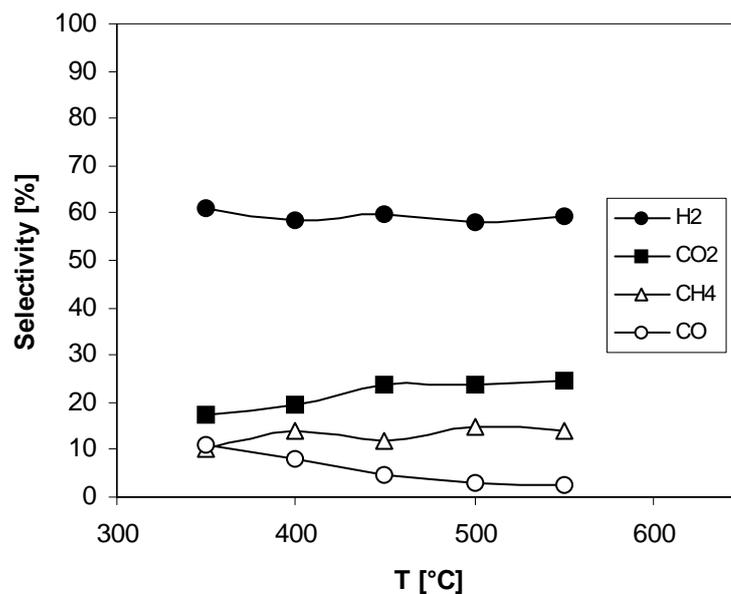


Fig. 4.29 Selettività per SRM in MR con MCOMP03 vs temperatura

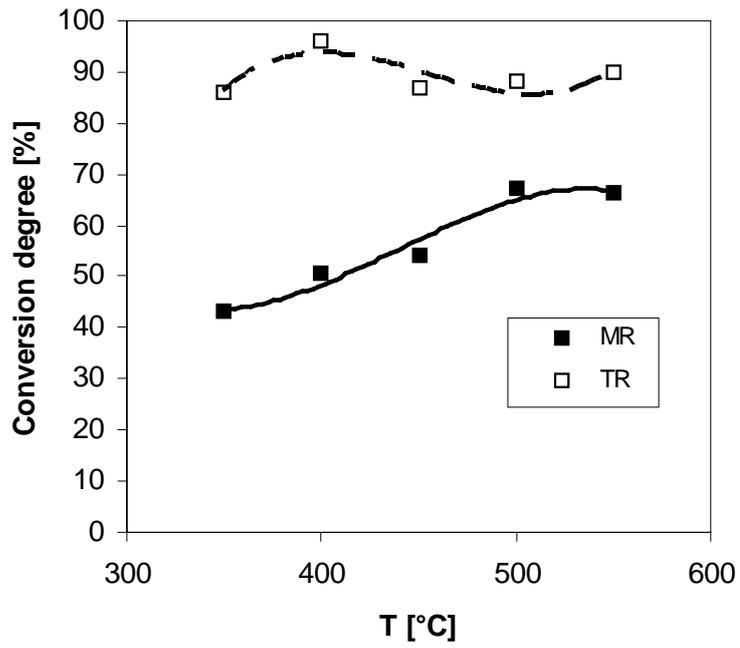


Fig. 4.30 Grado di conversione per TR e MR con MCOMP03

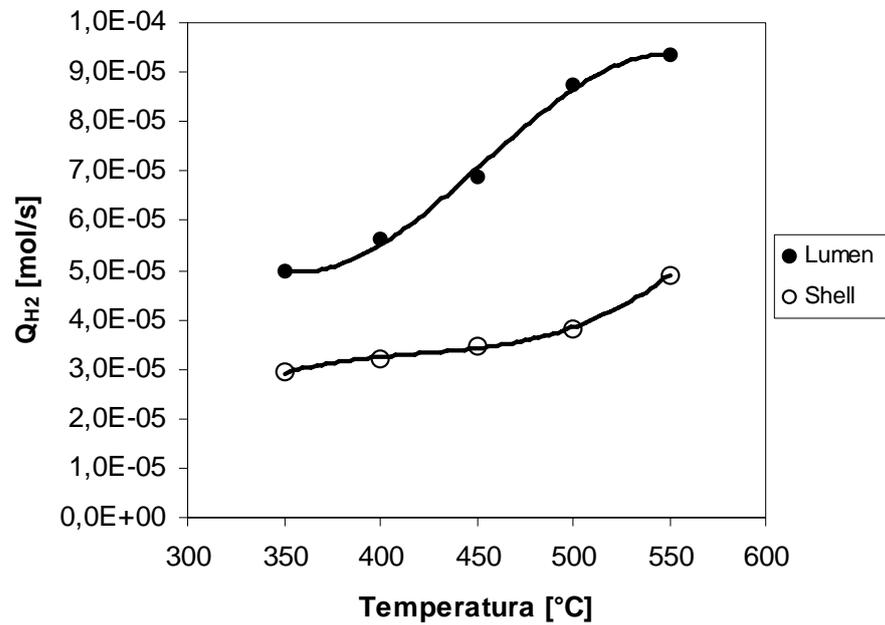


Fig. 4.31 Idrogeno prodotto nel lumen e shell in MR con MCOMP03 vs temperatura

4.5 Confronti tra SRE e SRM in MR (membrana MCOMP03) e TR

Dal confronto tra SRE e SRM in MR (con membrana MCOMP03) ed in TR, è possibile affermare che [3]:

- le portate di idrogeno complessivamente prodotto dallo SRM in MR e in TR sono rispettivamente maggiori di quelle prodotte mediante SRE (Fig. 4.32);
- la portata di idrogeno complessivamente prodotto dallo SRM in TR è maggiore di quello prodotto in MR (Fig. 4.32);
- le selettività dell'idrogeno nello SRE in MR sono superiori a quelle ottenute nello SRM in MR (Tab 4.8);
- i gradi di conversione nello SRE sia in MR sia in TR sono rispettivamente inferiori a quelli ottenuti mediante SRM (Fig. 4.33);
- la deposizione del carbonio è presente solo per lo SRE in TR e MR con MCOMP03

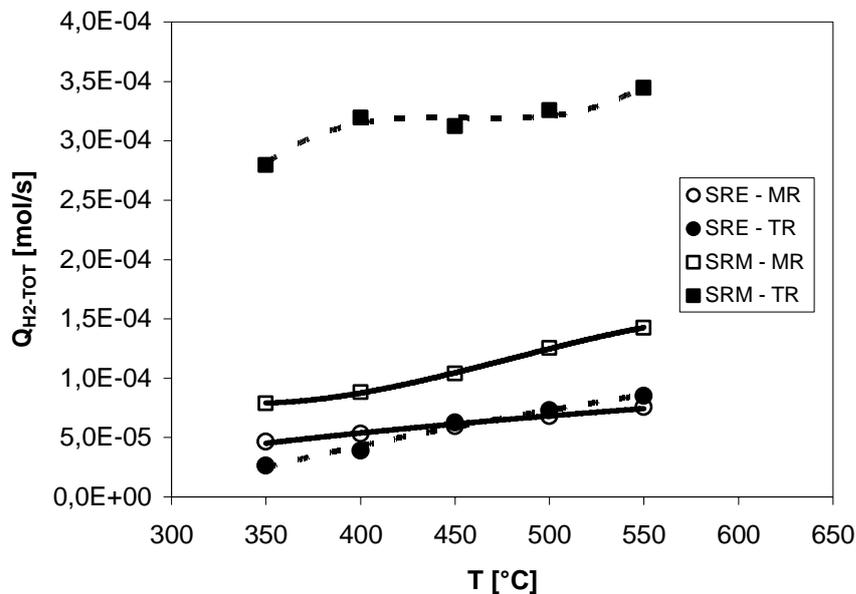


Fig. 4.32 Idrogeno complessivamente prodotto da SRM e SRE vs temperatura

	SRE	SRM
	MR	MR
T [°C]	S _{H2} [%]	S _{H2} [%]
350	64,5	61,1
400	63	58,3
450	63,2	59,7
500	65,4	58,1
550	65,6	59,2

Tab. 4.8 Selettività per SRE e SRM in MR con MCOMP03

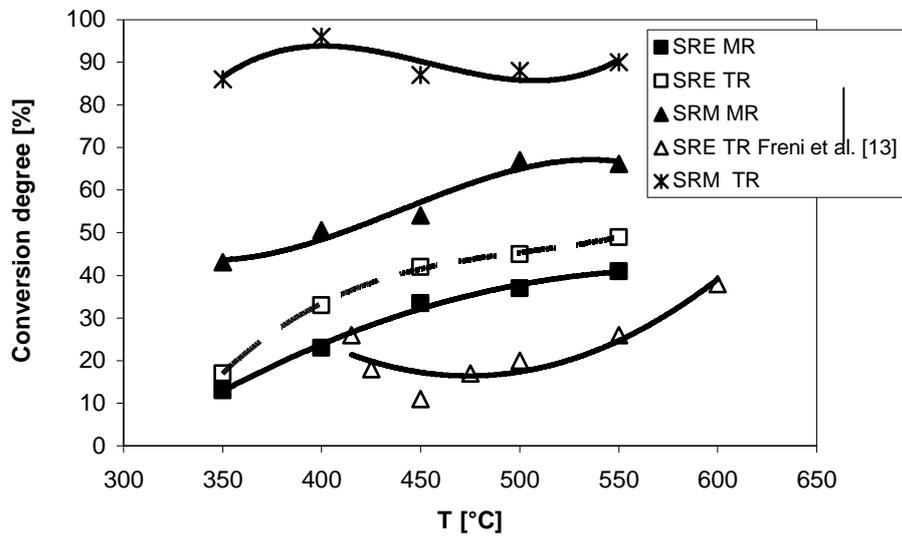


Fig. 4.33 Grado di conversione vs temperatura

4.6 Reazione di SRE condotto in MR con membrana di Pd-Ag

4.6.1 Descrizione dell’impianto sperimentale

Facendo uso della membrana densa di Pd-Ag, l’impianto sperimentale per lo steam reforming dell’etanolo (Fig. 4.34 (a)) cambia poco rispetto ai precedenti.

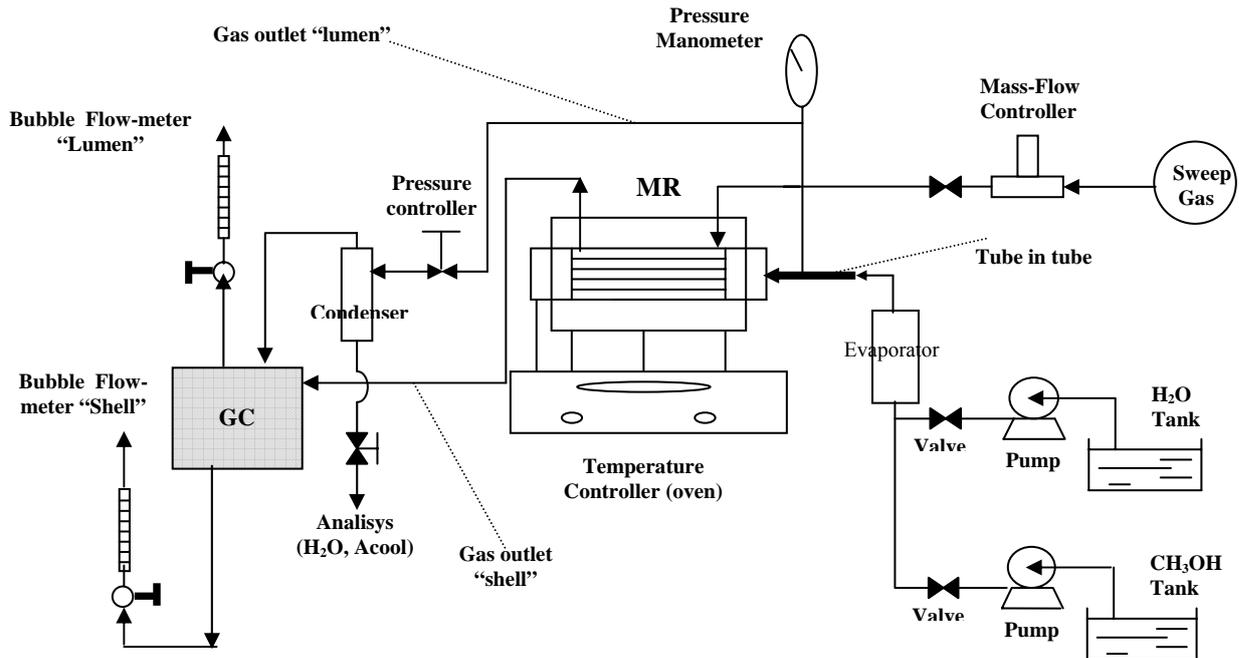


Fig. 4.34 (a) Impianto sperimentale con reattore a membrana di Pd-Ag

Il reattore a membrana è uno degli elementi di differenza; esso, infatti, è costituito da un modulo d’acciaio (Fig. 4.34 (b)) in cui l’ingresso e l’uscita del lumen sono realizzati mediante una soluzione tubo in tubo posta attraverso l’unica sezione aperta del modulo.

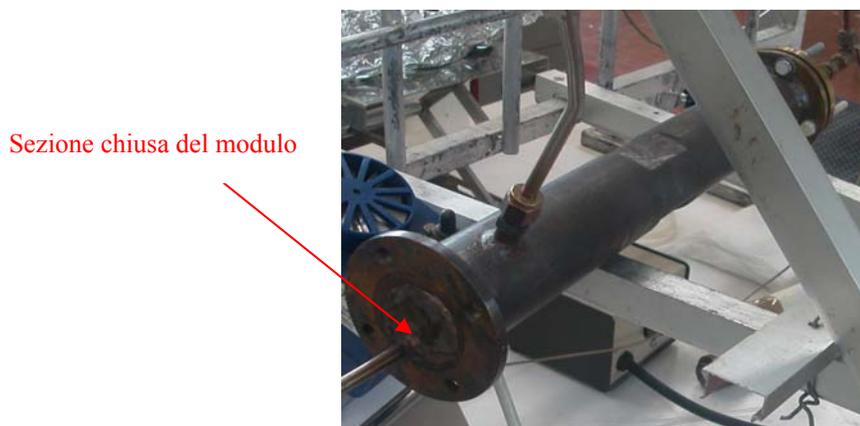


Fig. 4.34 (b) Modulo a membrana

La membrana tubolare di palladio-argento è anch'essa chiusa in una sua estremità. L'immissione dei reagenti è realizzata attraverso il tubo più piccolo che penetra nel modulo fino all'estremità chiusa del supporto della membrana; l'uscita dei prodotti dal lumen avviene mediante il tubo grande collegato ad una flangia. Essa impedisce che i gas fuoriescano verso l'esterno. Per mezzo di viti, la flangia viene avvitata al modulo garantendone la tenuta. Avviata la reazione, i reagenti giungono nel lumen e impattano contro l'estremità chiusa del supporto della membrana invertendo la direzione del moto verso la zona d'uscita dei gas. Il retentato passa attraverso il tubo grande ed è veicolato verso la zona di condensazione. In questa zona dell'impianto, gli eventuali reagenti non processati condensano e vengono conservati in un contenitore in vetro per essere analizzati successivamente mediante rifrattometro di Abbe. I composti non condensati del retentato e del permeato sono inviati al gas cromatografo per l'analisi delle composizioni. In uscita dal gas cromatografo, mediante flussimetri a bolla si determinano le portate delle due correnti. Il gas di lavaggio è costituito da azoto, le cui portate sono regolate tramite un mass flow controller.

4.6.2 Risultati sperimentali

Realizzando lo steam reforming dell'etanolo (e del metanolo) in MR mediante una membrana densa di Pd-Ag, si può ottenere un parziale recupero di idrogeno nello shell e favorire la reazione verso una sua maggiore produzione. Usando un gas di lavaggio nel permeato può essere aumentato il recupero, mentre la differente modalità di flusso (equi e contro corrente) ha influenza sia sul recupero di idrogeno sia sulla conversione dei reagenti.

Le condizioni operative utilizzate sono: $p = 1.3$ bar pressione lato lumen, $p = 1$ bar pressione lato shell, rapporto molare acqua-etanolo 4.5/1, catalizzatore: Ru-Al₂O₃ 5% (massa catalizzatore 3 g), e temperature comprese tra 350 e 450°C.

Inizialmente, sono stati realizzati esperimenti di permeazione ai gas puri: la membrana densa di Pd-Ag mostra una completa selettività alla permeazione dell’idrogeno rispetto agli altri gas e sono rispettate sia la legge di Arrhenius (Fig. 4.35) che quella di Sievert (Fig. 4.36).

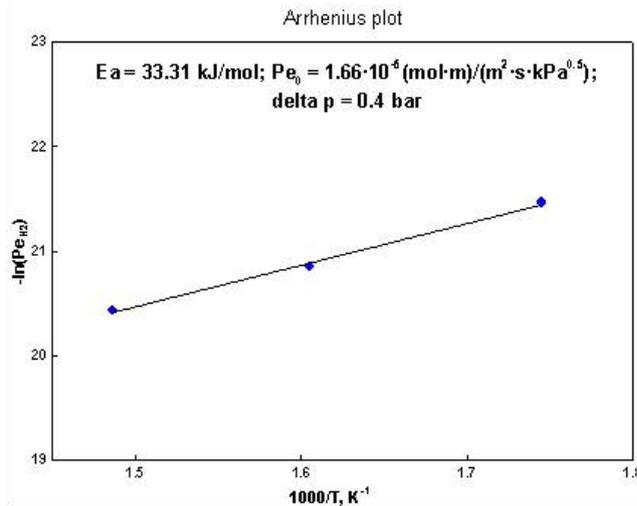


Fig. 4.35 Permeabilità dell’idrogeno vs 1000/T

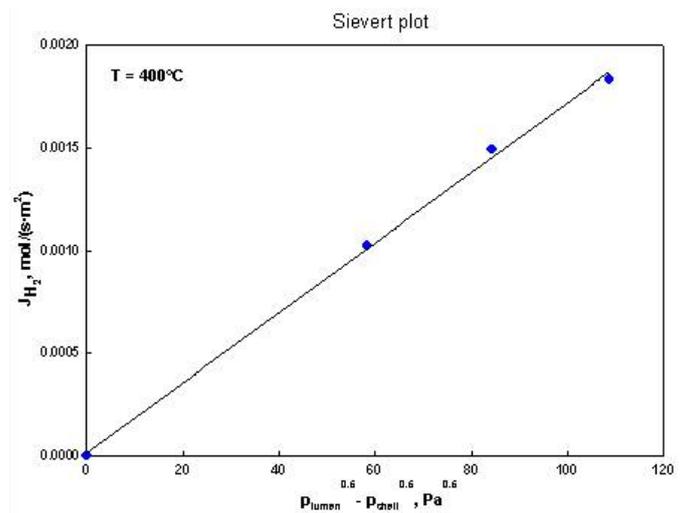


Fig. 4.36 Flusso di idrogeno vs differenza di radice quadrata delle pressioni parziali dell’idrogeno nel lumen e nello shell

L’andamento lineare della permeabilità nei diagrammi di Arrhenius e di Sievert ha permesso il calcolo dell’energia apparente di attivazione E_a , pari a 33.31 kJ/mol, e del fattore pre-esponenziale P_{e0} , pari a $1.66 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{m}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{kPa}^{0.5})$. Di conseguenza, la dipendenza della permeabilità dell’idrogeno dalla temperatura può essere espressa mediante la seguente legge:

$$Pe = 1.66 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(-33.31/RT) \quad \text{mol}\cdot\text{m}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{kPa}^{0.5}) \quad (4.16 \text{ (a)})$$

Infine, il flusso dell’idrogeno permeante attraverso la membrana al variare sia della temperatura sia della forza spingente è descritto mediante l’equazione di Richardson:

$$J_{H_2} = \frac{Pe_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \cdot (\sqrt{P_{H_2, \text{lumen}}} - \sqrt{P_{H_2, \text{shell}}})}{\delta} = 3.32 \cdot 10^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{4006.5}{T}\right) \cdot (\sqrt{P_{H_2, \text{lumen}}} - \sqrt{P_{H_2, \text{shell}}})$$

(4.16 (b))

dove δ (pari a 50 micro-metri) è lo spessore della membrana.

In Tab. 4.9 è mostrato il confronto tra i parametri di permeazione presenti nella recente letteratura su differenti membrane di Pd-Ag: i risultati relativi alla membrana di Pd-Ag utilizzate in questo lavoro sono coerenti con quelli ottenuti da altri autori.

Ea (kJ/mol)	Pe₀ [10⁻⁵ mol·m/(s·m²·kPa^{0.5})]	Reference
33.31	1.66	Questo lavoro
48.50	9.33	Tosti <i>et al.</i> [1]
29.73	7.71	Basile <i>et al.</i> [5]
15.70	2.19	Koffler <i>et al.</i> [6]
15.50	2.54	Balovnev [7]
18.45	1.02	Itoh <i>et al.</i> [8]
12.48	0.38	Itoh <i>et al.</i> [9]

Tab. 4.9 Confronto tra i parametri di permeazione relativi alla membrana di Pd-Ag con dati di letteratura

Nelle Figg. 4.37 - 4.38 sono riportati gli andamenti delle selettività in MR in configurazione equi e contro corrente, a 350 °C. In condizioni di massima portata di sweep-gas, la selettività dell’idrogeno raggiunge valori di circa l’80% in modalità di flusso contro corrente e del 72% in equi corrente. In Fig. 4.39, sono mostrate le portate di idrogeno complessivamente prodotto nelle due differenti configurazioni, a 350 °C.

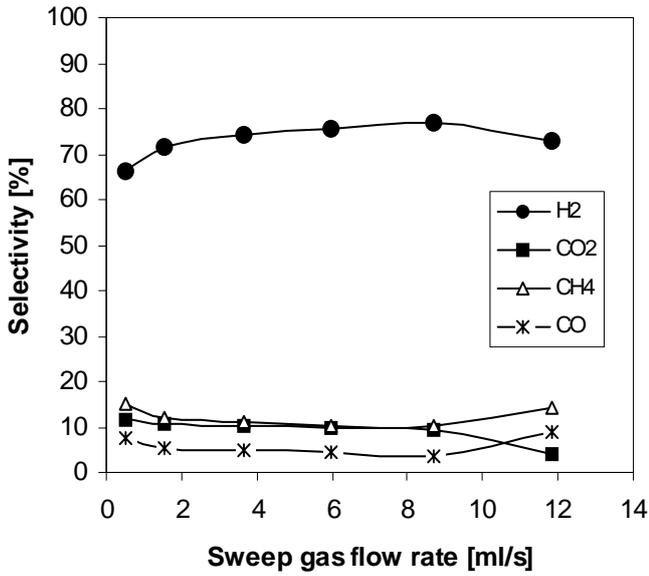


Fig. 4.37 Selettività dei gas per SRE in MR con membrana di Pd-Ag a $T = 350^{\circ}\text{C}$, modo: equi corrente

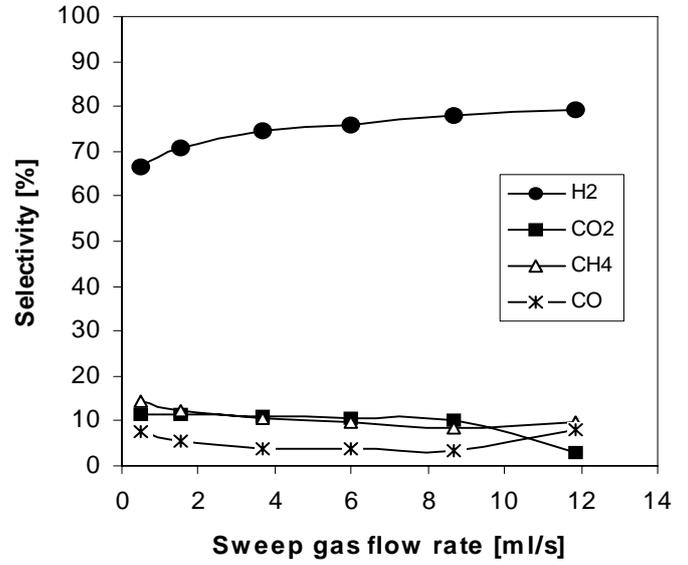


Fig. 4.38 Selettività dei gas per SRE in MR con membrana di Pd-Ag a $T = 350^{\circ}\text{C}$, modo: contro corrente

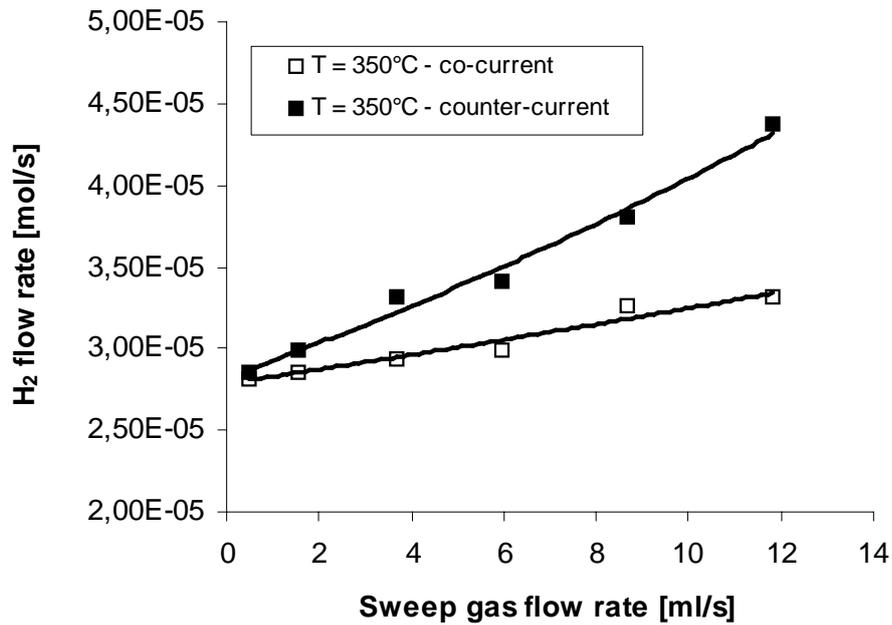


Fig. 4.39 Idrogeno prodotto vs portata di sweep gas a 350°C per SRE in MR con membrana di Pd-Ag

Aumentando la portata di sweep-gas, la quantità di idrogeno prodotta in contro corrente è maggiore di quella prodotta in equi corrente. Infatti, la due modalità di flusso del gas di lavaggio influenzano in modo diverso i profili di pressione parziale dell'idrogeno lato lumen e lato shell. Ciò è confermato dai risultati della modellazione ottenuti su questo tipo di membrana dalla reazione di steam reforming del metano, in mancanza di dati cinetici per lo steam reforming dell'etanolo, Fig. 4.40 [11].

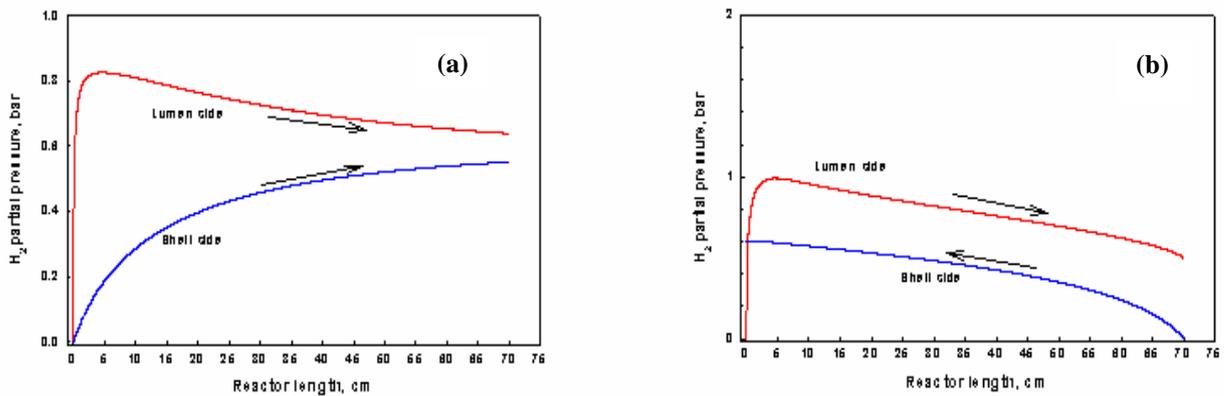


Fig. 4.40 Distribuzione delle pressioni parziali di idrogeno in MR, modalità di flusso: equi corrente (a) e controcorrente (b)

Teoricamente, in flusso controcorrente è possibile ottenere un recupero di idrogeno anche del 100%: per adeguate lunghezze del reattore la pressione parziale dell'idrogeno nel lumen può annullarsi (Fig. 4.40 (b)). Nelle medesime condizioni sperimentali, in flusso equi corrente la pressione parziale dell'idrogeno nel lumen tende al valore asintotico di quella dello shell (Fig. 4.40 (a)). Di conseguenza, nei primi tratti del reattore la differenza di pressioni parziali dell'idrogeno tra lumen e shell è più alta in configurazione equi corrente ma, all'aumentare della lunghezza del reattore, essa tende a diminuire e la configurazione contro corrente risulta essere più efficace.

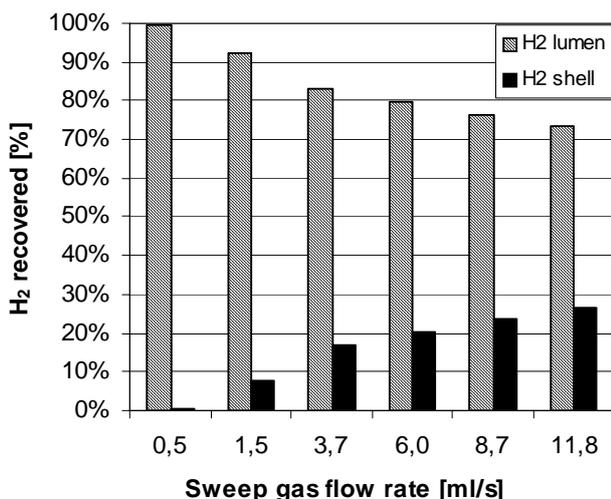


Fig. 4.41 Idrogeno recuperato vs portata di sweep gas a T = 350°C, modo equi corrente

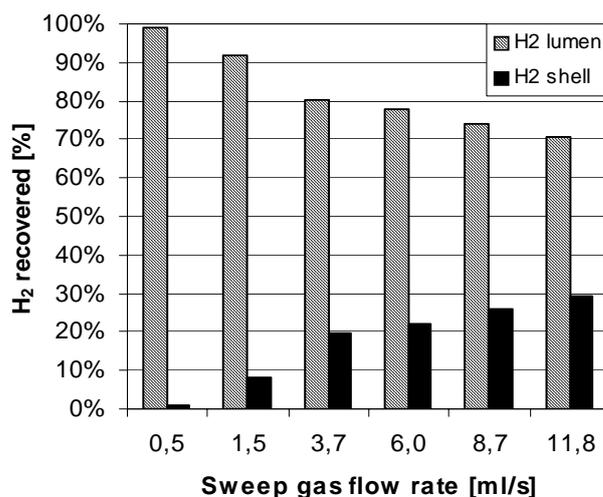


Fig. 4.42 Idrogeno recuperato vs portata di sweep gas a T = 350°C, modo contro corrente

Nelle Figg. 4.41 e 4.42 sono mostrati le portate di idrogeno recuperato nello shell rispetto a quello complessivamente prodotto. Maggiori portate di sweep gas comportano un abbassamento della sua pressione parziale nello shell; pertanto, aumentando la differenza di pressione parziale dell'idrogeno trans-membrana si ha maggiore permeazione e quindi maggiori quantità di idrogeno allontanato. A 350 °C e per tutte le portate di sweep gas, il recupero di idrogeno è sempre maggiore in contro corrente e, nelle migliori condizioni, si attesta attorno al 30% (Fig. 4.42) mentre è pari al 26% in equi corrente (Fig. 4.41).

Nelle Figg. 4.43-4.46, sono riportate le selettività nello SRE in MR alle temperature di 400 e 450 °C.

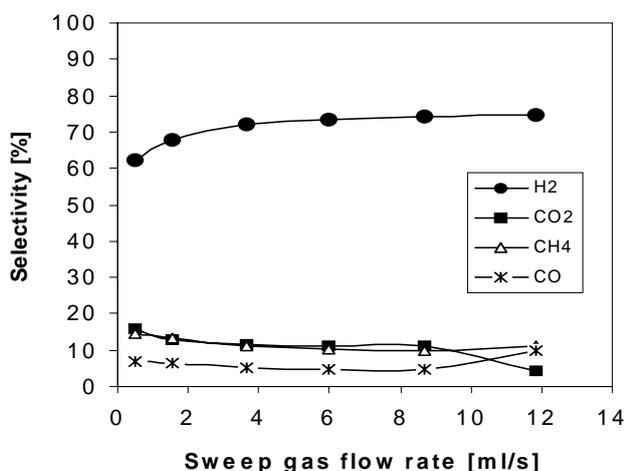


Fig. 4.43 Selettività dei gas per SRE in MR con membrana di Pd-Ag a T = 400°C, modo equi corrente

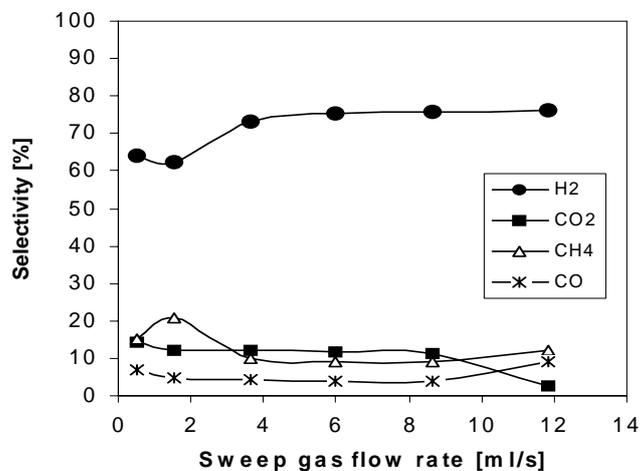


Fig. 4.44 Selettività dei gas per SRE in MR con membrana di Pd-Ag a T = 400°C, modo contro corrente

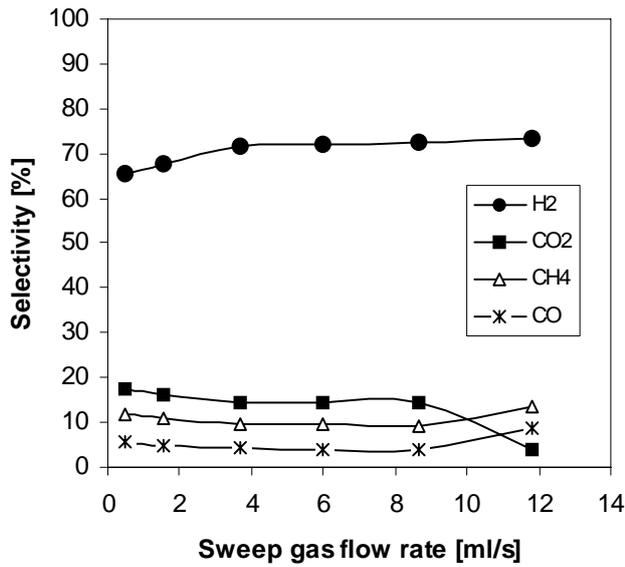


Fig. 4.45 Selettività dei gas per SRE in MR con membrana di Pd-Ag a T = 450°C, modo equi corrente

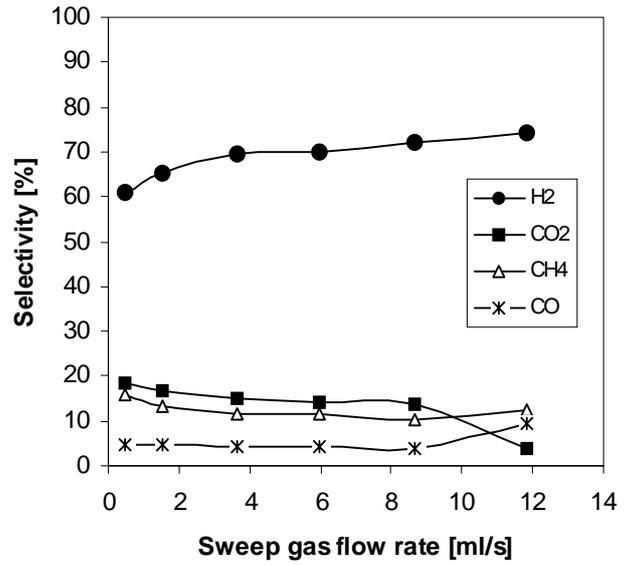


Fig. 4.46 Selettività dei gas per SRE in MR con membrana di Pd-Ag a T = 450°C, modo contro corrente

In Fig. 4.46-bis sono riportate le selettività nello SRE in TR per temperature comprese tra 350 e 450 °C. La selettività dell'idrogeno in TR, a differenza di quella mostrata in MR, tende ad aumentare all'aumentare della temperatura perché quest'ultima favorisce l'aumento della conversione (è favorito la reazione di steam reforming del metano) e quindi della maggiore produzione di idrogeno rispetto agli altri sottoprodotti di reazione.

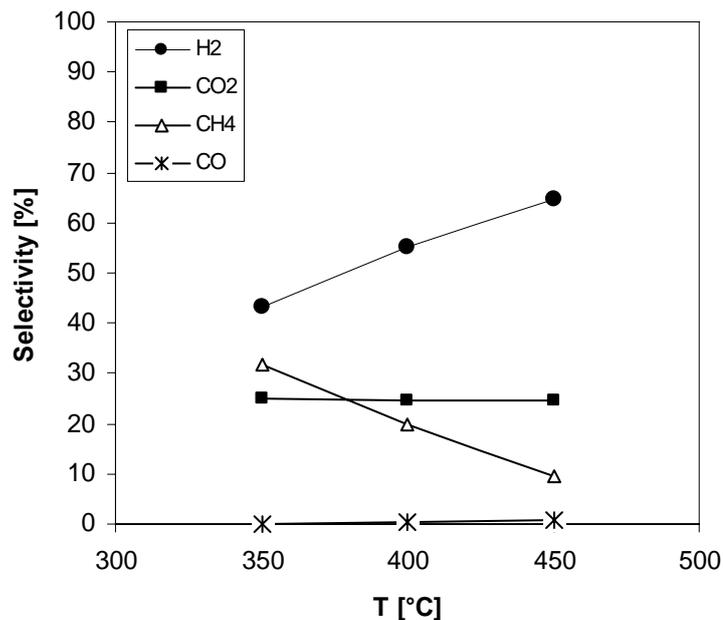


Fig. 4.46-bis Selettività nello SRE in TR vs temperatura

Le selettività dell'idrogeno in MR sono superiori a quelle ottenute in TR per ogni configurazione e temperatura. In MR, a 350 °C e massima portata di sweep gas, sia in equi sia in controcorrente, la selettività dell'idrogeno (migliori risultati) è maggiore di oltre il 20% rispetto a quella ottenuta in TR. Nelle Figg. 4.47 e 4.48 si riportano le portate di idrogeno complessivamente prodotto alle temperature di 400 e 450 °C, al variare della portata e della configurazione di sweep gas.

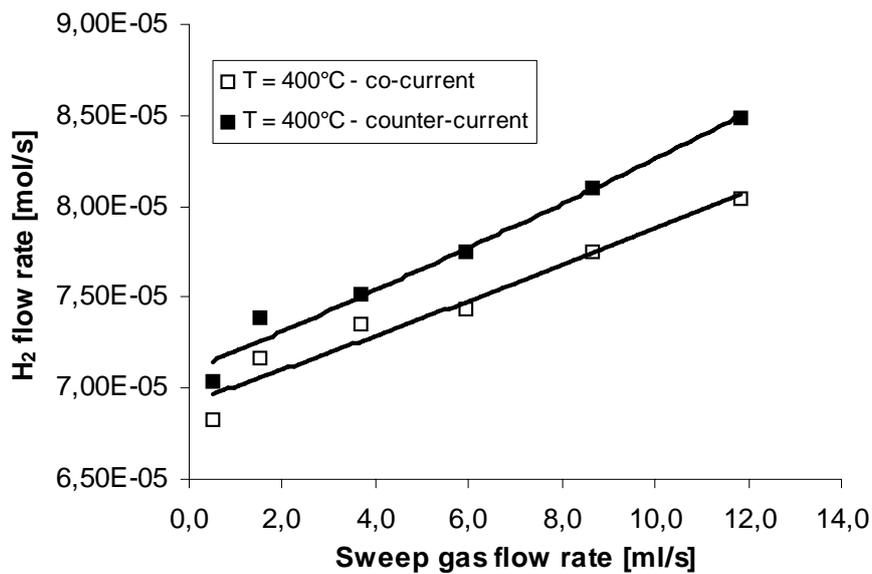


Fig. 4.47 Idrogeno prodotto vs portata di sweep gas a 400°C per SRE in MR con membrana di Pd-Ag.

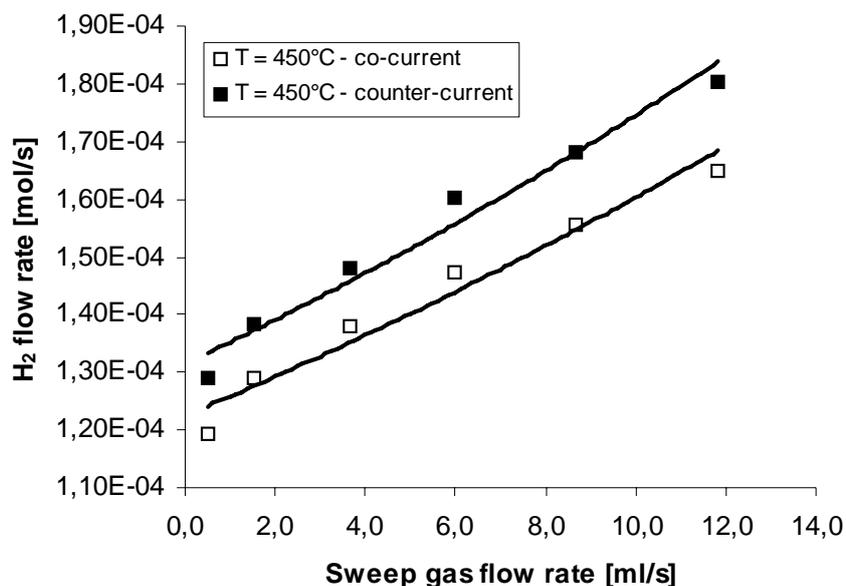


Fig. 4.48 Idrogeno complessivamente prodotto vs portata di sweep gas a 450°C per SRE in MR con membrana di Pd-Ag

All'aumentare della temperatura ed in configurazione controcorrente, la produzione di idrogeno cresce considerevolmente e a 450 °C è pari a circa 4 volte quella prodotta a 350 °C (Figg. [4.39, 4.47 e 4.48]). Ciò è dovuto all'aumentare del recupero di idrogeno all'aumentare della temperatura (come previsto dall'equazione di Richardson) inducendo un aumento del grado di conversione (Fig. 4.53) per lo spostamento degli equilibri di reazione relativi all'allontanamento selettivo dell'idrogeno dal lumen. Nelle Figg. 4.49 e 4.50 sono illustrati i recuperi di idrogeno nelle due configurazioni alla temperatura di 400 °C, mentre gli stessi a 450 °C sono mostrati nelle Figg. 4.51 e 4.52.

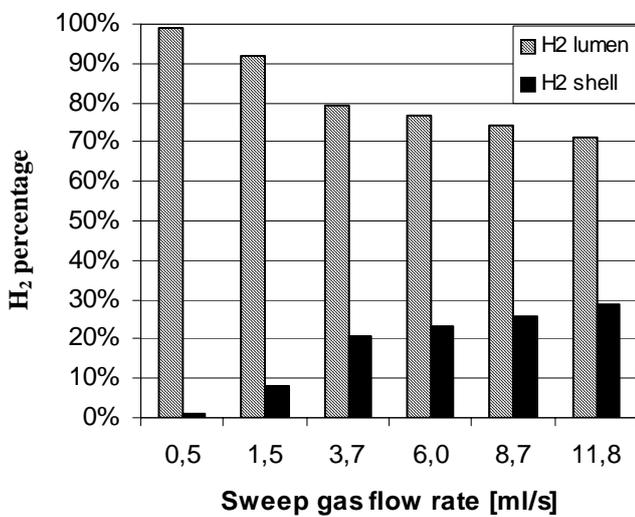


Fig. 4.49 Idrogeno recuperato vs portata di sweep gas a T = 400°C e modo equi corrente

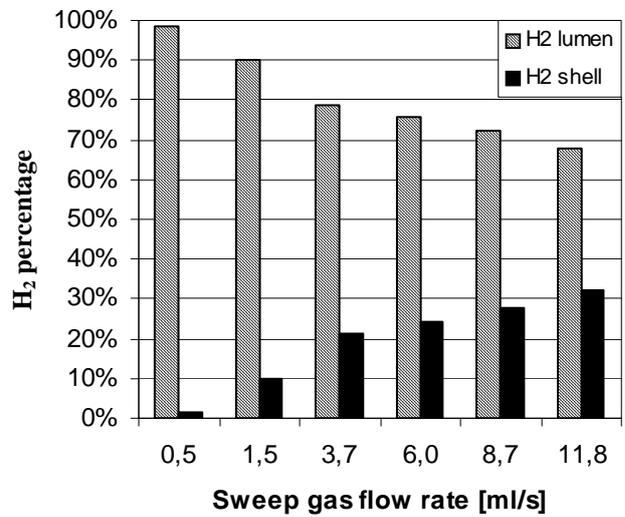


Fig. 4.50 Idrogeno recuperato vs portata di sweep gas a T = 400°C e modo contro corrente

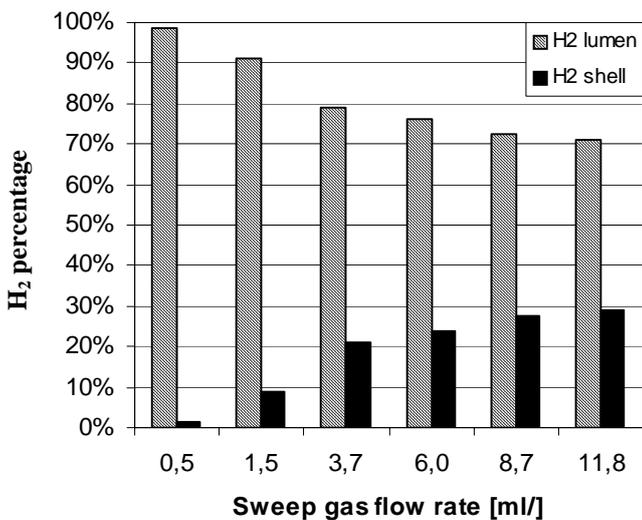


Fig. 4.51 Idrogeno recuperato vs portata di sweep gas a T = 450°C e modo equi corrente

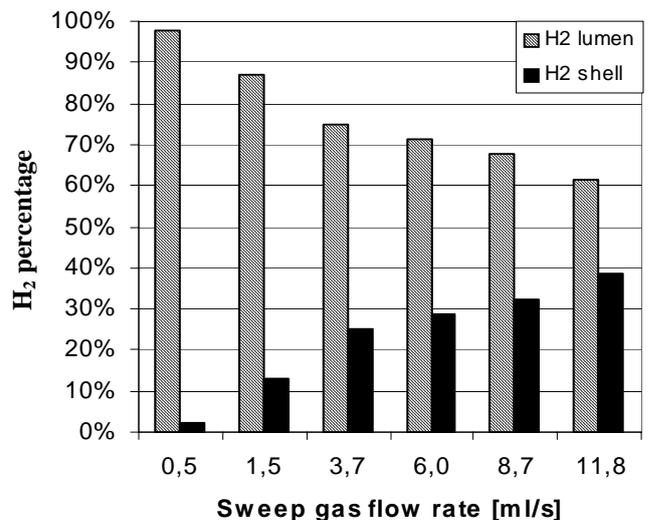


Fig. 4.52 Idrogeno recuperato vs portata di sweep gas a T = 450°C e modo contro corrente

In configurazione controcorrente e a 450 °C, si ottiene il maggior recupero di idrogeno pari a circa il 38% sul totale prodotto, mentre per la configurazione in equicorrente esso si attesta attorno al 30%. In Fig. 4.53, al variare della portata e della configurazione di sweep gas si riportano le conversioni dell'etanolo in MR con la temperatura, mentre in Fig. 4.54 sono riportate quelle ottenute in TR.

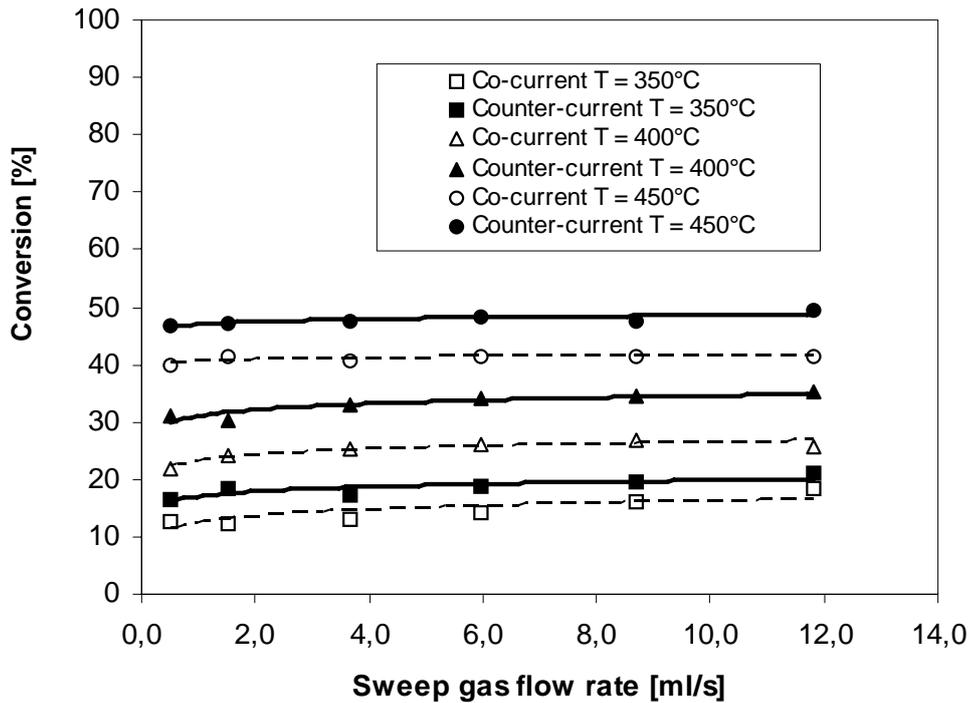


Fig. 4.53 Conversione per SRE in MR nell'intervallo 350-450°C

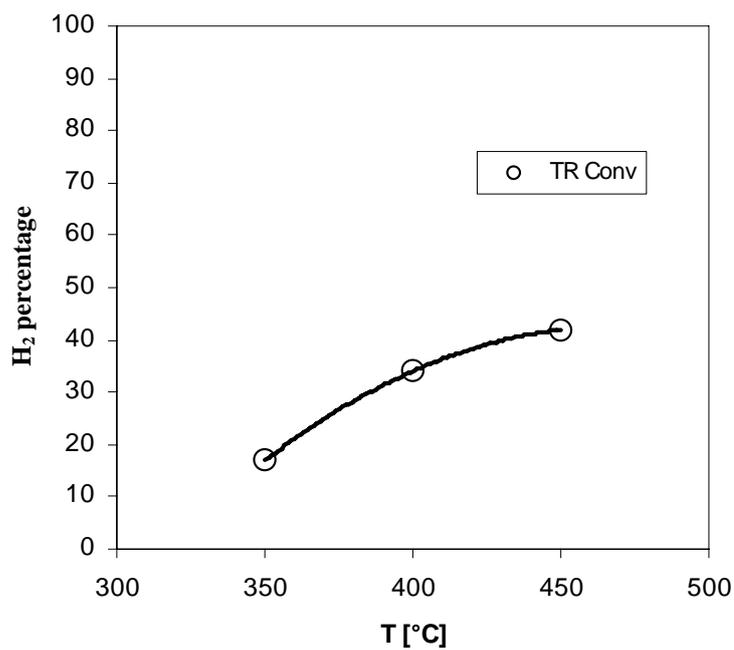


Fig. 4.54 Conversione per SRE in TR nell'intervallo 350-450°C

In configurazione controcorrente e massima portata di sweep gas, le conversioni in MR sono maggiori di quelle ottenute in TR per ogni temperatura, mentre in configurazione equi corrente solo a 450 °C sono comparabili o di poco superiori.

In Tab. 4.10 è riportato il riassunto delle conversioni in MR; nelle migliori condizioni (configurazione controcorrente, massima portata di sweep gas e $T = 450\text{ °C}$), le conversioni in MR e TR differiscono di circa il 10%.

MR	T = 350°C		T = 400°C		T = 450°C	
	Conv [%]		Conv [%]		Conv [%]	
	Co-current	Counter-current	Co-current	Counter-current	Co-current	Counter-current
$Q_{\text{sweep-gas}}$ [ml/s]						
0,5	12,7	16,3	21,7	30,9	40,0	46,8
1,5	12,1	18,4	24,3	30,4	41,3	47,0
3,7	13,2	17,4	25,2	32,8	40,6	47,7
6,0	14,3	18,6	26,1	34,0	41,5	48,2
8,7	16,2	19,4	26,8	34,6	41,4	47,7
11,8	18,2	21,2	25,6	35,1	41,4	49,6

Tab. 4.10 Conversioni in MR per SRE

La bassa conversione ottenuta sia in MR sia in TR è dovuta alla formazione di coke che ha causato una perdita di efficienza nel catalizzatore. A tale conclusione si è giunti dopo aver scartato l’ipotesi della presenza di ulteriori prodotti di reazione non considerati. Inoltre, per ulteriore verifica è stata inviata una portata di idrogeno all’interno del reattore e, dall’analisi gas-cromatografica, è stata evidenziata presenza di CH_4 . Dopo opportuna calibrazione dei fattori di risposta da miscele campione $\text{H}_2\text{-CH}_4$, è stata calcolata la quantità di coke trasformato in CH_4 . Complessivamente, dalla chiusura dei bilanci di materia sul carbonio, si ha avuto un errore non superiore al 6% sia in MR sia in TR.

4.7 Risultati sperimentali per lo SRM condotto in MR con membrana di Pd-Ag

Anche per lo steam reforming del metanolo sono state usate le seguenti condizioni di reazione: pressione lato lumen 1.3 bar, rapporto acqua-metanolo 4.5/1, catalizzatore: Ru-Al₂O₃ 5% (3 g), e temperature comprese tra 350 e 450 °C.

A 450 °C, in condizione di massima portata di sweep gas e flusso controcorrente, la selettività dell'idrogeno raggiunge circa il 73% superando quella ottenuta in flusso equi corrente di circa il 12% (Figg. 4.55 - 4.56). La presenza di CO₂ come secondo prodotto di reazione è da attribuire alle reazioni (4.11) e (4.14); infatti, la permeazione del solo idrogeno attraverso la membrana e l'azione della reazione di WGS spostano gli equilibri delle reazioni (4.11) e (4.14) verso destra [azione della WGS solo nella reazione (4.14)], favorendo l'incremento di CO₂ e la diminuzione di CO. In configurazione contro corrente, le percentuali di CO e CO₂ raggiungono valori più bassi rispetto all'equi corrente. In termini di recupero di idrogeno, a 450 °C la configurazione contro corrente è più efficace dell'equi corrente: alla massima portata di sweep gas, i recuperi nelle due configurazioni differiscono di circa il 30% (Figg. 4.57 e 4.58).

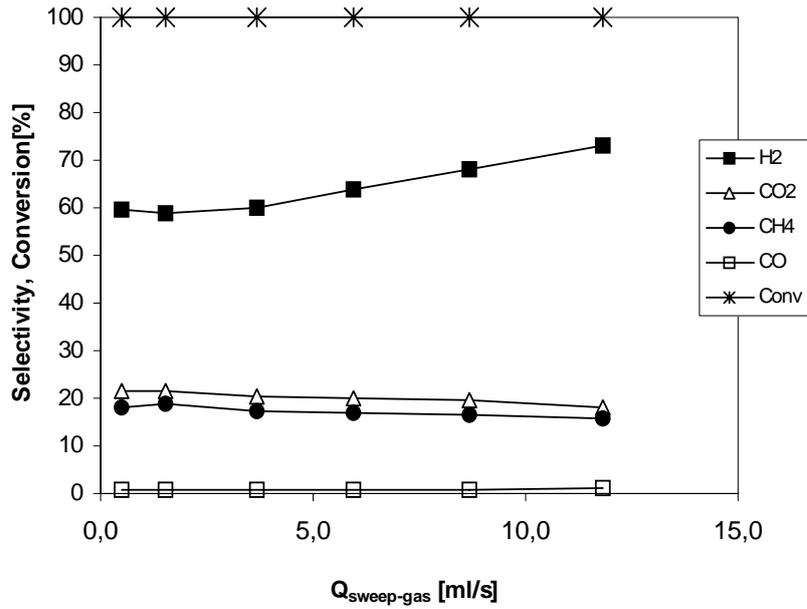


Fig. 4.55 Selettività e conversione vs portata di sweep gas per SRM su MR a 450°C, configurazione: contro corrente

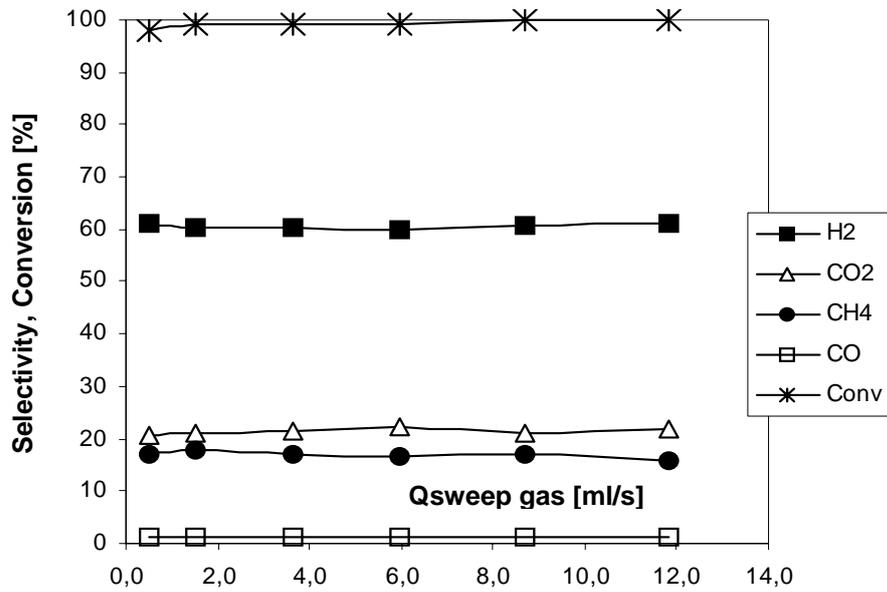


Fig. 4.56 Selettività e conversione vs portata di sweep gas per SRM su MR a 450°C, configurazione: equi corrente

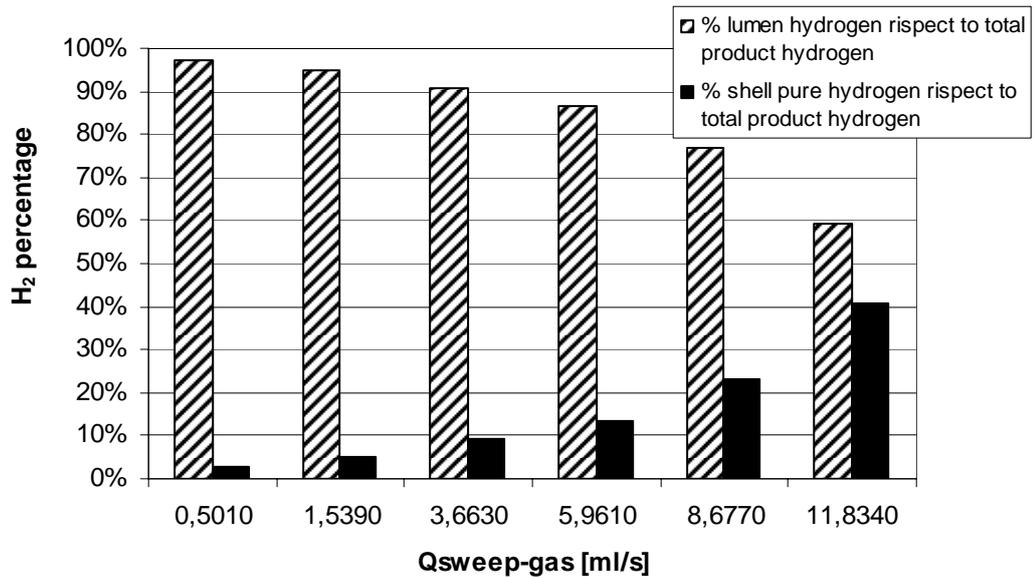


Fig. 4.57 Idrogeno recuperato vs portata di sweep-gas per SRM su MR a 450°C, configurazione: contro corrente

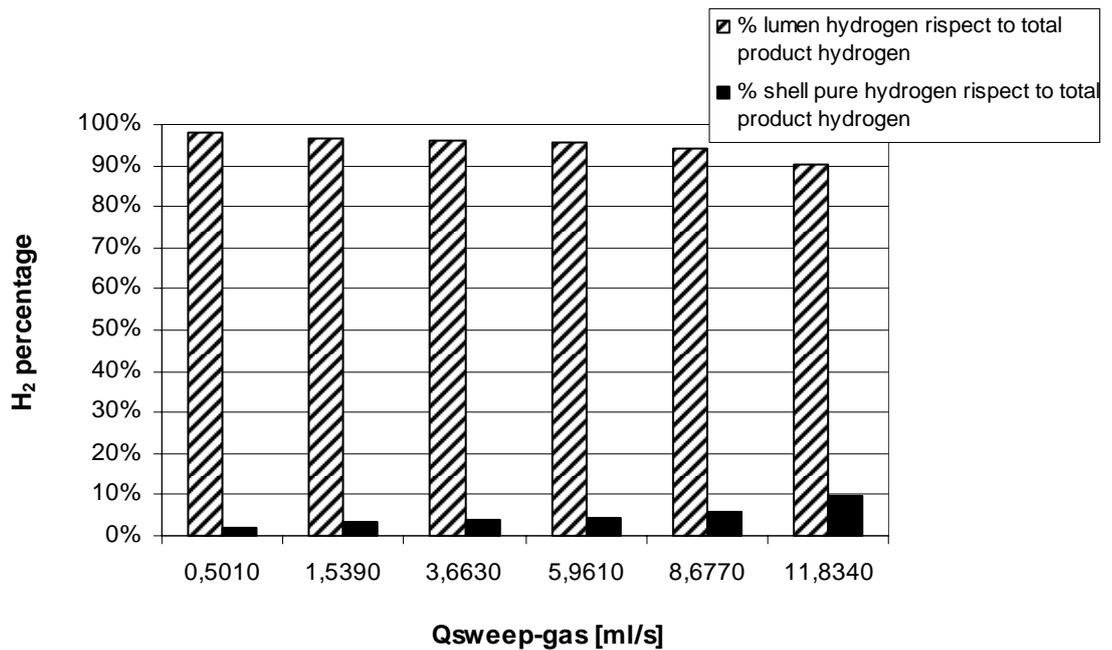


Fig. 4.58 Idrogeno recuperato vs portata di sweep-gas per SRM su MR a 450°C, configurazione: equi corrente

In queste condizioni sperimentali, il recupero si attesta ad oltre il 40% mentre in equi corrente è circa il 10% (Figg. 4.57 e 4.58). A 450 °C e in configurazione controcorrente, la portata di idrogeno nel lumen è comparabile a quella in equi corrente, mentre nello

shell risulta nettamente più alta (Figg. 4.59 e 4.60). Ciò è dovuto al differente effetto della configurazione contro corrente sulla reazione rispetto all'equi corrente.

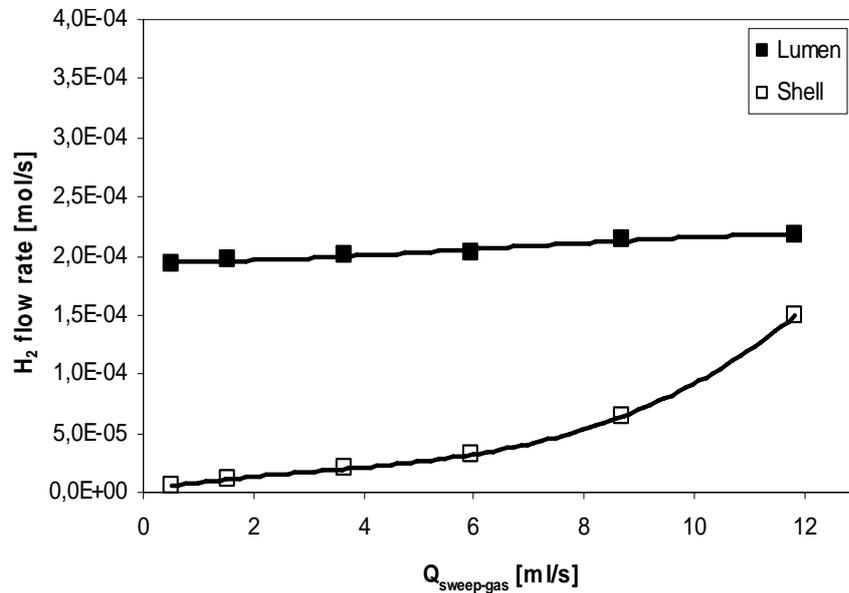


Fig. 4.59 Portata di idrogeno prodotta per SRM in MR vs portata di sweep-gas a 450°C, configurazione: contro corrente

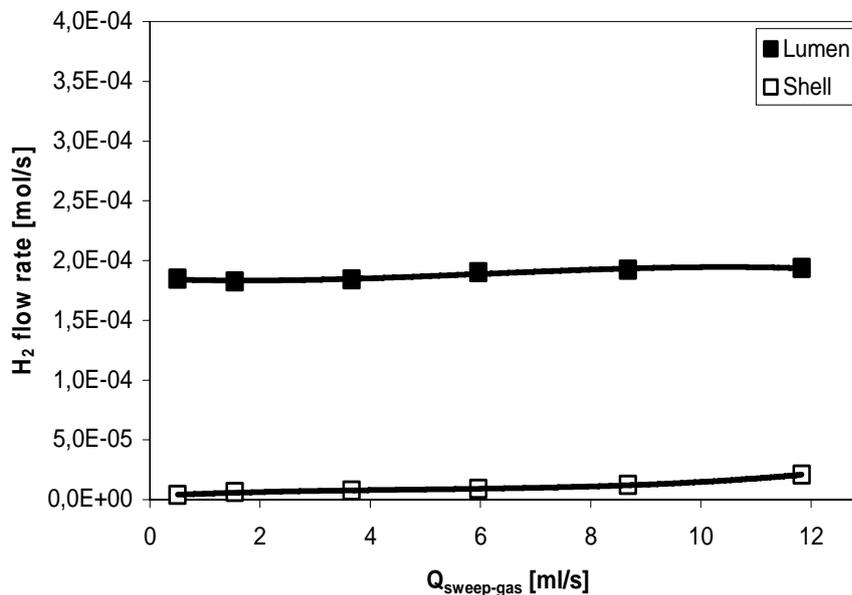


Fig. 4.60 Portata di idrogeno prodotta per SRM in MR vs portata di sweep-gas a 450°C, configurazione: equi corrente

Anche in termini di grado di conversione si ha una sensibile differenza tra configurazione equi e contro corrente. A basse portate di sweep-gas, la conversione in equi corrente è compresa tra il 90% ed il 100%, mentre in contro corrente è sempre pari al 100% (Figg.

4.55 e 4.56). Nelle Figg. 4.61 e 4.62, si riportano le selettività a 400 °C nelle due differenti modalità di flusso.

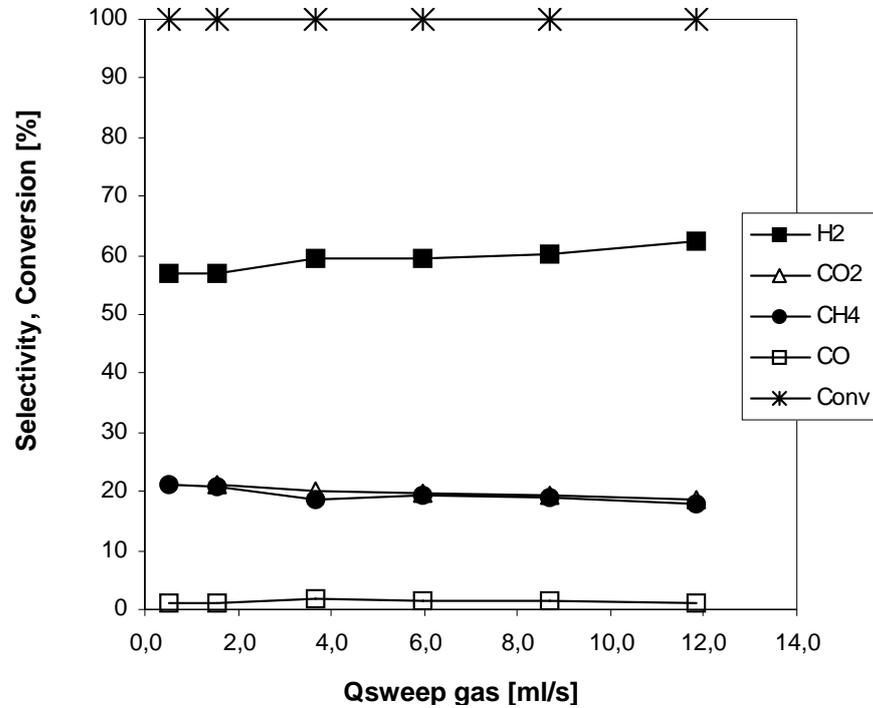


Fig. 4.61 Selettività e conversione vs portata di sweep per SRM su MR a 400°C, configurazione: contro corrente

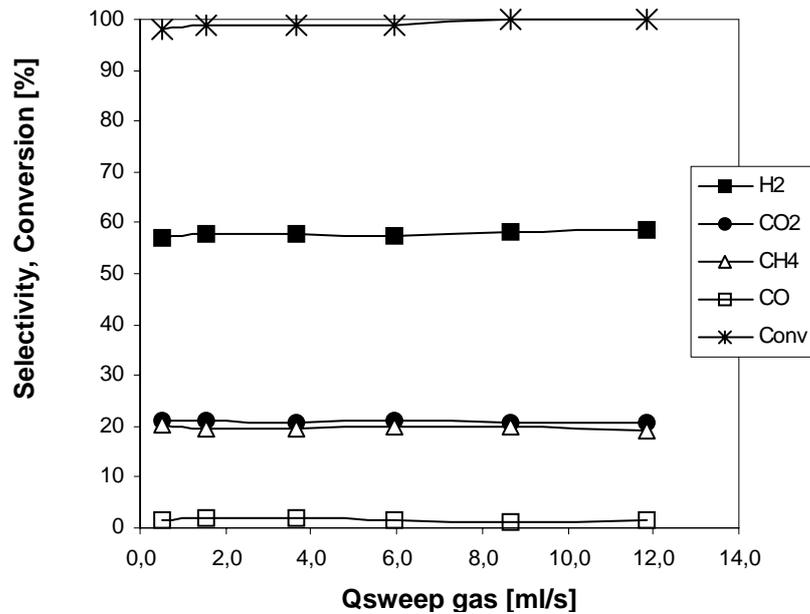


Fig. 4.62 Selettività e conversione vs portata di sweep per SRM su MR a 400°C, configurazione: equi corrente

A 400 °C, le selettività dei composti nelle due configurazioni non differiscono notevolmente, a differenza di quanto mostrato a 450 °C. Varia, invece, il recupero di idrogeno che in configurazione controcorrente ed alla massima portata di sweep gas (Fig. 4.63)

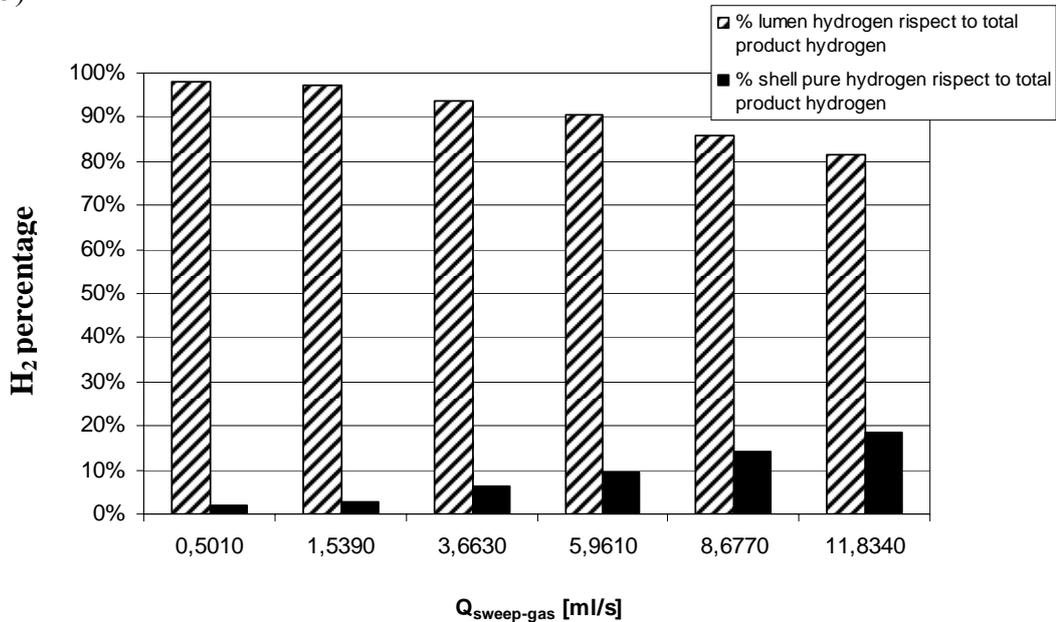


Fig. 4.63 Idrogeno recuperato vs portata di sweep-gas per SRM su MR a 400°C, configurazione: contro corrente

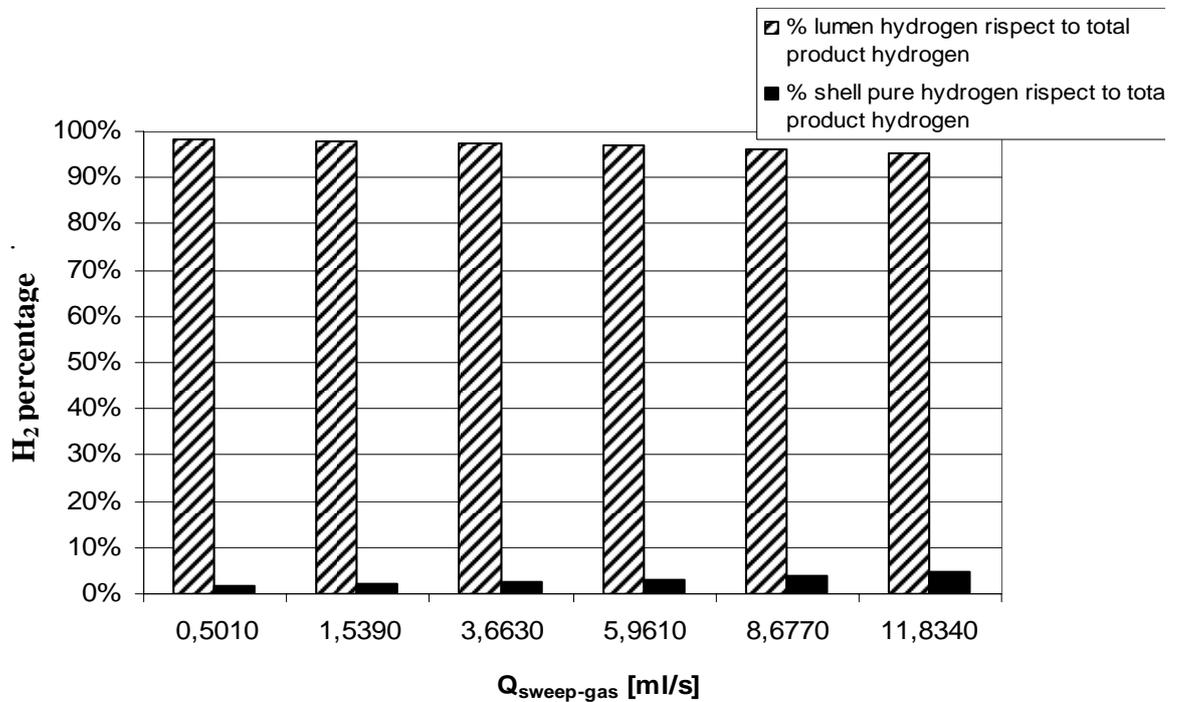


Fig. 4.64 Idrogeno recuperato vs portata di sweep-gas per SRM su MR a 400°C, configurazione: equi corrente

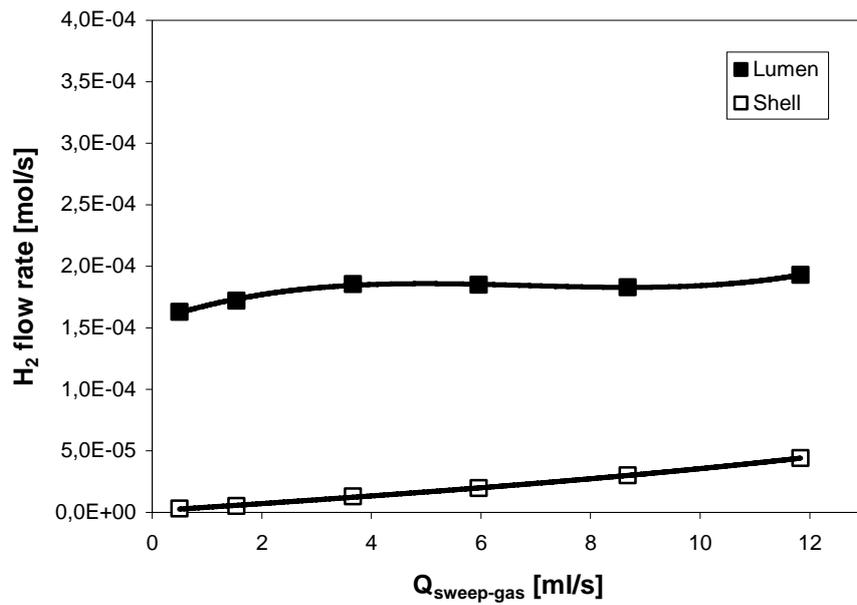


Fig. 4.65 Portata di idrogeno prodotta per SRM in MR vs portata di sweep-gas a $T = 400^\circ\text{C}$, configurazione: contro corrente

Nelle Figg. 4.65 e 4.66 si riportano gli andamenti delle portate di idrogeno complessivamente prodotto a 400°C in equi e contro corrente. Nel rispetto dell'equazione di Richardson, esse mostrano valori più bassi a parità di condizioni rispetto a quelle ottenute a 450°C .

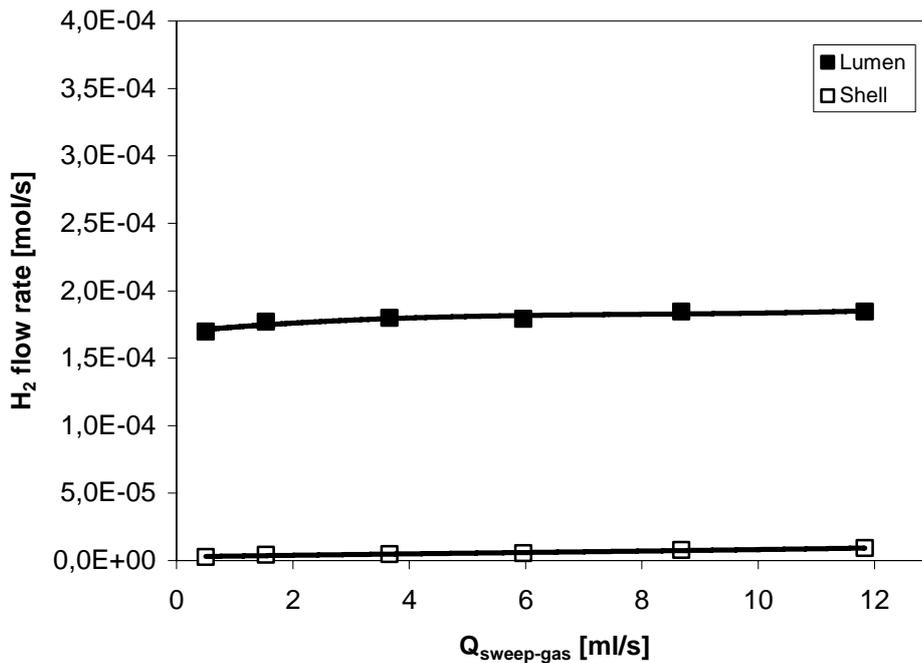


Fig. 4.66 Portata di idrogeno prodotta per SRM in MR vs portata di sweep-gas a 400°C , configurazione: equi corrente

Anche a 400 °C le conversioni nelle due configurazioni differiscono lievemente a vantaggio del flusso in controcorrente (Figg. 4.61 e 4.62). I valori di selettività ottenuti in modalità contro ed equi corrente a 350 °C non differiscono sostanzialmente da quelli ottenuti a 400 °C (Figg. 4.67 e 4.68).

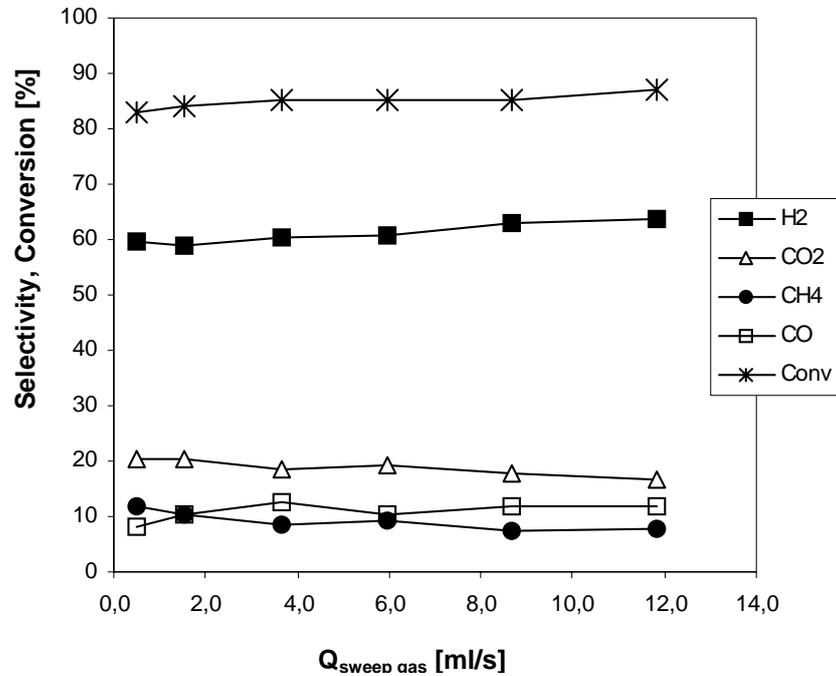


Fig. 4.67 Selettività e conversione vs portata di sweep per SRM su MR a 350°C, configurazione: contro corrente

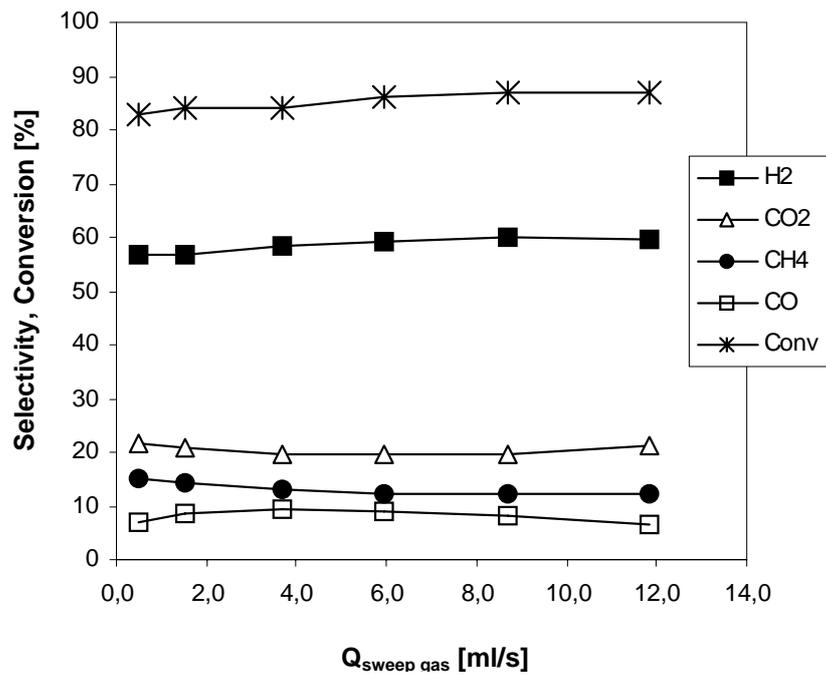


Fig. 4.68 Selettività e conversione vs portata di sweep per SRM su MR a 350°C, configurazione: equi corrente

Anche a 350 °C, il recupero di idrogeno in flusso contro corrente è maggiore che in equi corrente, attestandosi (alla massima portata di sweep gas) nel primo caso attorno al 16% (Fig. 4.69) e nel secondo al 4% (Fig. 4.70).

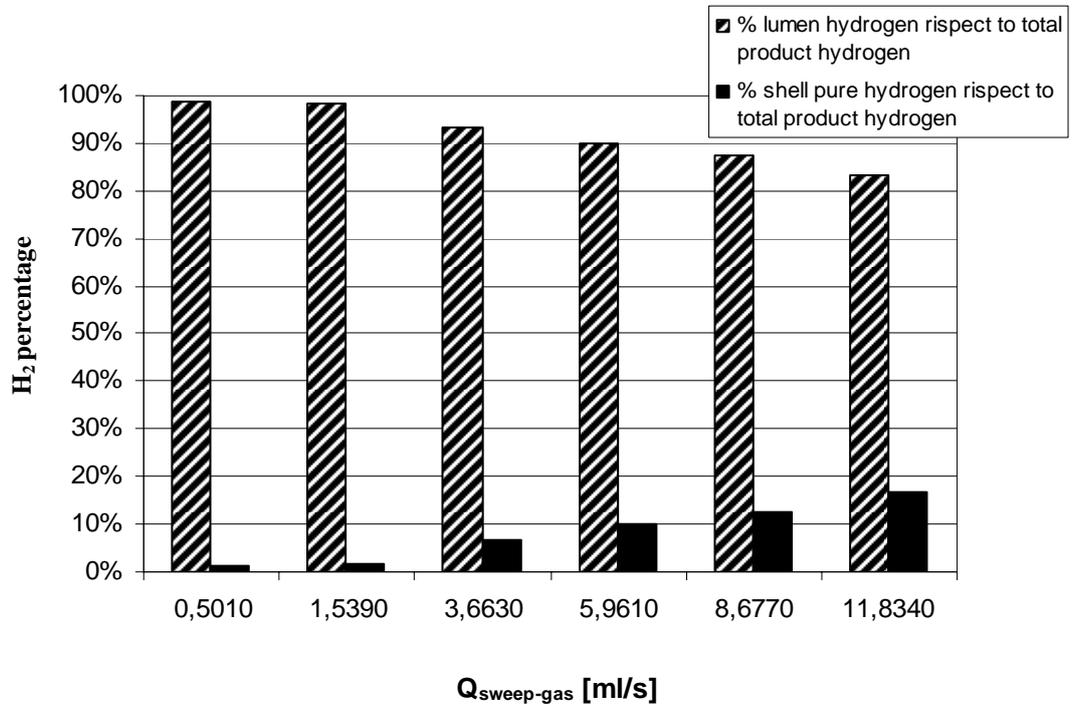


Fig. 4.69 Idrogeno recuperato vs portata di sweep-gas flow per SRM su MR a 350°C, configurazione: contro corrente

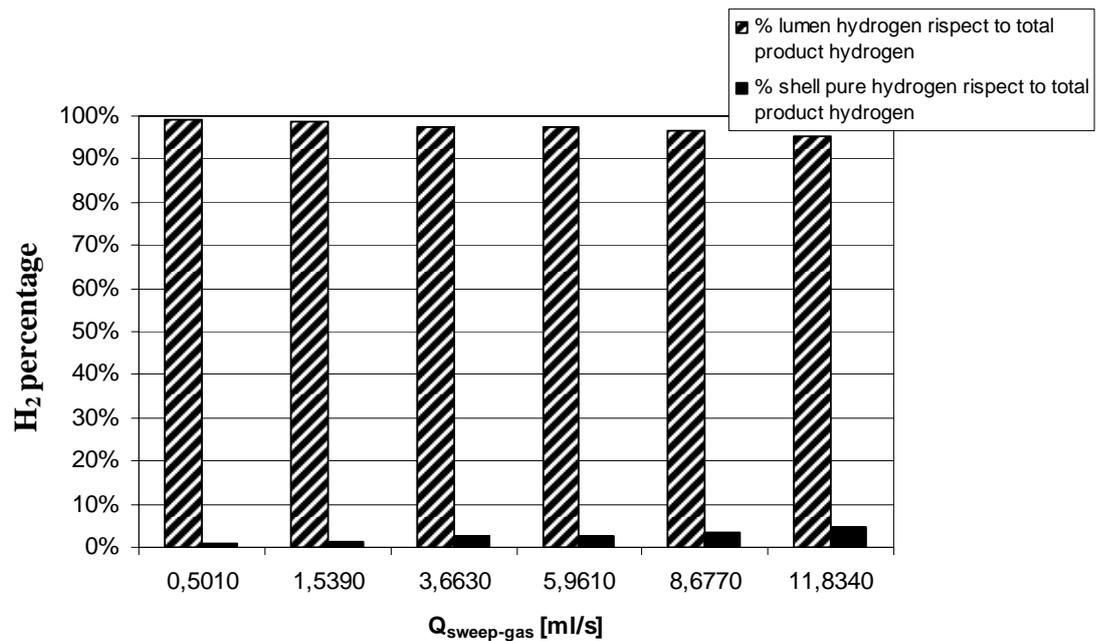


Fig. 4.70 Idrogeno recuperato vs portata di sweep-gas per SRM su MR a 350°C, configurazione: equi corrente

Le portate molari di idrogeno nel lumen e nello shell sono riportate nelle due differenti configurazioni nelle Figg. 4.71 e 4.72.

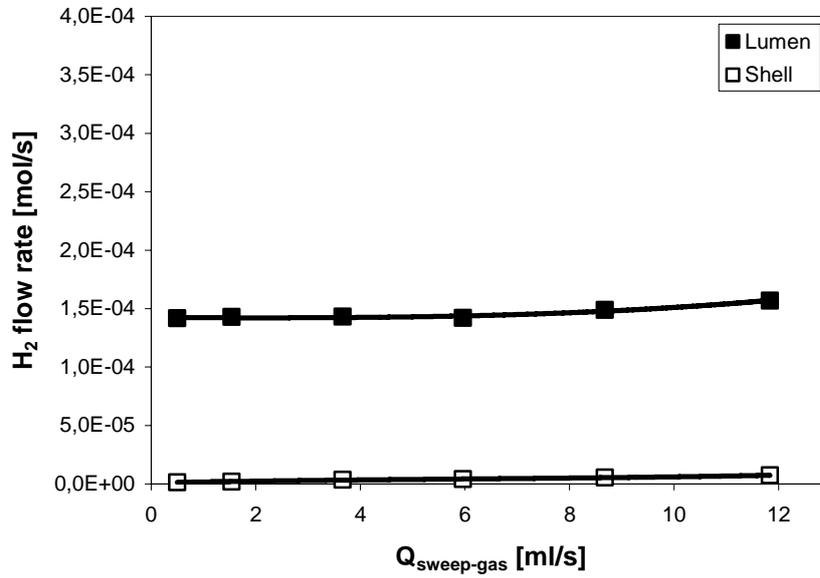


Fig. 4.71 Portata di idrogeno prodotta per SRM su MR vs portata di sweep-gas a 350°C, configurazione: equi corrente

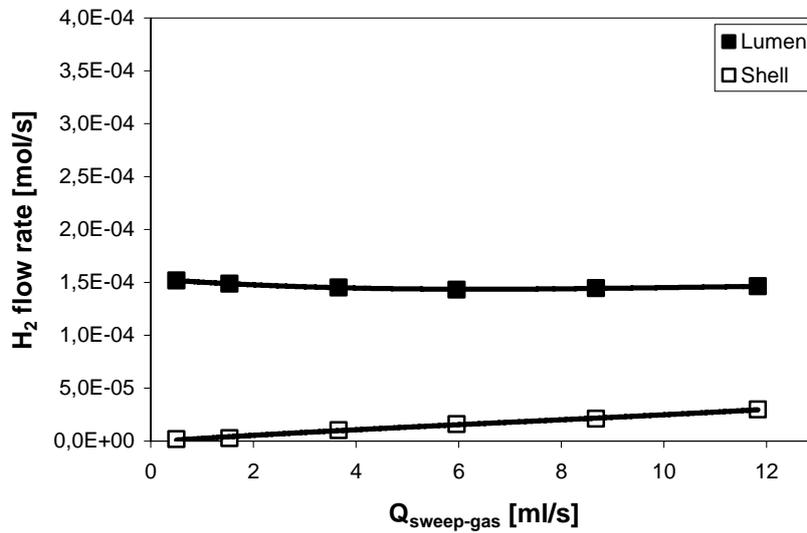


Fig. 4.72 Portata di idrogeno prodotta per SRM su MR vs portata di sweep-gas a 350°C, configurazione: contro corrente

Anche a 350 °C, variando la configurazione, le portate di idrogeno non differiscono nel lumen ma solo nello shell. In Tab. 4.11 si riportano i valori di selettività ottenuti dallo SRM in TR. Nelle migliori condizioni, la selettività dell'idrogeno in MR supera di quasi il 10% quella ottenuta in TR.

T [°C]	S _{H2} [%]	S _{CO2} [%]	S _{CH4} [%]	S _{CO} [%]
350	60,3	20,3	14,4	5,0
400	61,1	22,4	14,2	2,2
450	63,9	22,0	11,6	2,6

Tab. 4.11 Selettività per SRM in TR

In Tab. 4.12 si riportano le portate di idrogeno complessivamente prodotto nello SRM in MR (massima portata di sweep gas) e in TR.

T [°C]	Q _{H2-TOT} [mol/s]		
	MR		TR
	Equi corrente	Contro corrente	
350	8,79E-04	1,04E-03	2,80E-04
400	8,59E-04	9,09E-04	3,20E-04
450	8,79E-04	1,04E-03	3,12E-04

Tab. 4.12 Idrogeno complessivamente prodotto da SRM in MR e TR

In tutti i casi, i risultati ottenuti in MR sono migliori di quelli in TR.

Di seguito, si riportano i valori dei recuperi di idrogeno (Tabb. 4.13 e 4.14) e delle conversioni (Tab. 4.15), variando temperatura, configurazione e portata di sweep gas.

Equi corrente	T = 350°C		T = 400°C		T = 450°C	
	lumen [%]	shell [%]	lumen [%]	shell [%]	lumen [%]	shell [%]
Q _{sweep-gas} [ml/s]						
0,501	99,1	0,9	98,4	1,6	98,0	2,0
1,539	98,6	1,4	97,7	2,3	96,7	3,3
3,663	97,6	2,4	97,4	2,6	96,1	3,9
5,961	97,3	2,7	97,0	3,0	95,5	4,5
8,677	96,4	3,6	96,0	4,0	94,1	5,9
11,834	95,5	4,5	95,3	4,7	90,3	9,7

Tab. 4.13 Recupero di idrogeno al variare della temperature in configurazione equi corrente

Contro-corrente	T = 350°C		T = 400°C		T = 450°C	
	lumen [%]	shell [%]	lumen [%]	shell [%]	lumen [%]	shell [%]
Q _{sweep-gas} [ml/s]						
0,5010	98,8	1,2	98,2	1,8	97,3	2,7
1,539	98,2	1,8	97,1	2,9	94,9	5,1
3,663	93,4	6,6	93,5	6,5	90,7	9,3
5,961	89,9	10,1	90,4	9,6	86,4	13,6
8,677	87,3	12,7	85,9	14,1	77,1	22,9
11,834	83,1	16,9	81,4	18,6	59,3	40,7

Tab. 4.14 Recupero di idrogeno al variare della temperature in configurazione equi corrente

MR	Co-current mode			Counter-current mode		
	Q _{sweep-gas} [ml/s]	350°C	400°C	450°C	350°C	400°C
Methanol Conversion [%]						
0.501	83	98	98	83	100	100
1.539	84	99	99	84	100	100
3.663	86	99	99	86	100	100
5.961	86	99	99	86	100	100
8.677	87	100	100	87	100	100
11.834	87	100	100%	87	100	100
TR	86	88	87			

Tab. 4.15 Conversioni per SRM su MR con membrana di Pd-Ag

A differenza di quanto ottenuto nello SRE, le conversioni nello SRM variano da un minimo dell’83% ad un massimo del 100%. Inoltre, conducendo la reazione di steam reforming con il metanolo, non è stata rilevata formazione di coke e la chiusura dei bilanci sul carbonio è stata confermata per tutti gli esperimenti all’interno del 5% di errore.

4.8 Formazione di depositi di carbonio nello SRE in MR con membrana di Pd-Ag.

Anche in questo caso, è stata riscontrata presenza di depositi di carbonio sul catalizzatore ed in Tab. 4.16 ne sono riportati i risultati al variare della temperatura e della portata di sweep gas.

$Q_{\text{sweep-gas}}$ [ml/s]	coke [g/s]		
	T = 350°C	T = 400°C	T = 450°C
0.5	3.27E-04	4.73E-04	4.48E-04
1.5	4.17E-04	3.93E-04	5.52E-04
3.7	3.98E-04	6.77E-04	6.79E-04
6.0	4.42E-04	7.34E-04	6.61E-04
8.7	4.66E-04	7.52E-04	6.89E-04
11.8	5.12E-04	7.58E-04	7.71E-04

Tab. 4.16 Carbonio depositato al variare della temperatura nello SRE in MR con membrana densa di Pd-Ag

4.9 Confronti tra SRE e SRM in MR (membrana di Pd-Ag)

Dal confronto tra SRE e SRM in MR (con membrana densa di Pd-Ag), i risultati sperimentali hanno mostrato che [3]:

- la selettività dell’idrogeno nello SRE è maggiore che nello SRM (migliori risultati: 80% nello SRE, 73% nello SRM);
- le conversioni nello SRM sono migliori che nello SRE (massimo scarto: 50% in più nello SRM);
- il recupero di idrogeno nello SRM è superiore a quello ottenuto nello SRE (migliori risultati: 42% in SRM e 37% in SRE);
- assenza di formazione di coke nello SRM, formazione di coke nello SRE;
- le portate molari di idrogeno complessivamente prodotto nello SRM sono maggiori di quelle ottenute nello SRE (migliori risultati: $Q = 1,8 \cdot 10^{-4}$ mol/s nello SRE, $Q = 1,04 \cdot 10^{-3}$ mol/s nello SRM);
- depositi di carbonio sono stati riscontrati solo nello SRE.

4.10 Conclusioni

Lo steam reforming dell’etanolo realizzato in reattori a membrana densa di palladio-argento ha dato luogo a migliori risultati in termini di conversioni, idrogeno prodotto e recuperato nello shell rispetto all’uso di MR a membrane composite. Ciononostante, comparando tali risultati con quelli ottenuti dallo steam reforming del metanolo condotto in reattori a membrana operanti nelle medesime condizioni, non sempre sono stati evidenziati dei vantaggi bensì peggiori prestazioni o svantaggi come la formazione di depositi di carbonio.

Resta da approfondire lo studio dell’influenza di altri parametri quali il rapporto molare di alimentazione e la pressione di reazione sulla reazione di steam reforming dell’etanolo che verrà realizzato nel capitolo successivo.

Bibliografia

- [1] S. Tosti , A. Adrover , A. Basile , V. Camilli , G. Chiappetta , V. Violante , “Characterization of thin wall Pd-Ag rolled membranes ”, *Int. J. Hydrogen En.*, 28 (2003) 105-112.
- [2] S. Tosti, L. Pettinali, D. Lecci, F. Marini, V. Violante, “Method for bonding thin foils made of metal alloys selectively permeable to hydrogen particularly providing membrane devices and apparatus for carrying out the same”, *European Patent*, EP 1184125.
- [3] A. Basile, A. Iulianelli, F. Gallucci, S. Tosti, E. Drioli, “Methanol steam reforming and Ethanol steam reforming in Membrane Reactors: Experimental Study”, *International Journal of Hydrogen En.*, in press.
- [4] A. Basile, S. Tosti, G. Capannelli, G. Vitulli, A. Iulianelli, F. Gallucci, E. Drioli, “Co-current and counter-current modes for methanol steam reforming membrane reactor: Experimental study“, *Catal. Today*, 118 (2006) 237-245.
- [5] A. Basile, L. Paturzo, F. Laganà, “The partial oxidation of methane to syngas in a palladium membrane reactor: simulation and experimental studies”, *Catal. Today*, 67 (2001) 65–75.
- [6] S.A. Koffler, J.B. Hudson, G.S. Ansell, “Hydrogen permeation through alpha-palladium”, *Trans. AIME*, 245 (1969) 1735-1740.
- [7] Y.A. Balovnev, “Diffusion of hydrogen in palladium”, *Russ. J. Phys. Chem.*, 48 (1974) 409-410.
- [8] N. Itoh, W.C. Xu, K. Haraya, “Basic experimental study on palladium membrane reactors”, *J. Membrane Sci.*, 66 (1992) 149-155.
- [9] N. Itoh, W.C. Xu, “Selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone using palladium-based membranes as catalysts”, *Applied Cat. A: General*, 107 (1993) 83-100.
- [10] S. Freni, N. Mondello, S. Cavallaro, G. Cacciola, V.N. Pardon, V.A. Sobyanin, “Hydrogen production by steam reforming of ethanol: a two process”, *React. Kinet Catal. Lett.*, 71 (2000) 143-152.
- [11] F. Gallucci, A. Comite, G. Capannelli, A. Basile, “Steam reforming of methane in a membrane reactor: An Industrial Case Study”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 2994-3000.
- [12] V. Klouz, V. Fierro, P. Denton, H. Katz, J.P. Lisse, S. Bouvot-Mauduit and C. Mirodatos, “Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimisation”, *J. Power Sources*, 105 (2002) 26-34.
- [13] A. Shamsi, J.P. Baltrus, J.J. Spivey, “Characterization of coke deposited on Pt/alumina catalyst during reforming of liquid hydrocarbons”, *Appl. Catal. A: General*, 293 (2005) 145-152.

Capitolo 5

Steam reforming dell'etanolo: influenza del rapporto di alimentazione e della pressione

Introduzione

I risultati sperimentali delle reazioni di steam reforming dell'etanolo e del metanolo illustrati nel Capitolo IV hanno evidenziato che l'uso di membrane dense di palladio-argento in MR ha permesso di ottenere i migliori risultati in termini di idrogeno complessivamente prodotto, di conversione e recupero di idrogeno rispetto all'uso di membrane composite.

Per tale ragione, si è inteso particolarizzare lo studio dell'influenza di alcuni parametri, quali la pressione di esercizio ed il rapporto molare di alimentazione, nella reazione di steam reforming dell'etanolo condotta in reattori a membrana di palladio-argento. Nelle stesse condizioni operative, si è inteso poi studiare l'influenza del rapporto di alimentazione sullo steam reforming del metanolo facendo però uso di un catalizzatore più specifico per questa reazione. I risultati proposti sono frutto di una serie di 4 esperimenti, il cui errore è rimasto contenuto all'interno del 4%.

5.1 Influenza del rapporto molare di alimentazione nello SRE condotto in MR con membrana di Pd-Ag

Le condizioni operative utilizzate nella conduzione di tali esperimenti sono state:

Pressione di esercizio: 1.2 bar.

Intervallo di temperature operativo: 300 – 400 °C.

Tipo di catalizzatore: Ru-Al₂O₃ 5%.

Massa di catalizzatore: 3 g.

Intervallo di rapporto molare di alimentazione (H₂O/C₂H₅OH): 3:1 – 9:1.

Portata molare di gas di lavaggio (N₂): 2.3·10⁻⁴ mol/s.

Modalità di flusso: controcorrente.

La scelta della modalità di flusso in controcorrente trova giustificazione nel fatto che in tutti i precedenti risultati sperimentali essa ha permesso di ottenere maggiore conversione, recupero e produzione di idrogeno rispetto alla modalità in equicorrente. Al contempo, si è deciso di utilizzare un’unica portata molare di gas di lavaggio poiché la sua influenza sul sistema di reazione/permeazione dell’idrogeno è stata analizzata nel capitolo precedente. Il sistema di reazioni adottato per descrivere il processo di steam reforming dell’etanolo come anche le relazioni per il calcolo della conversione e delle selettività di reazione sono gli stessi di quelli utilizzati nel Capitolo IV.

Di seguito, sono riportate le conversioni dell’etanolo a diverse temperature ed al variare del rapporto molare di alimentazione (Fig. 5.1).

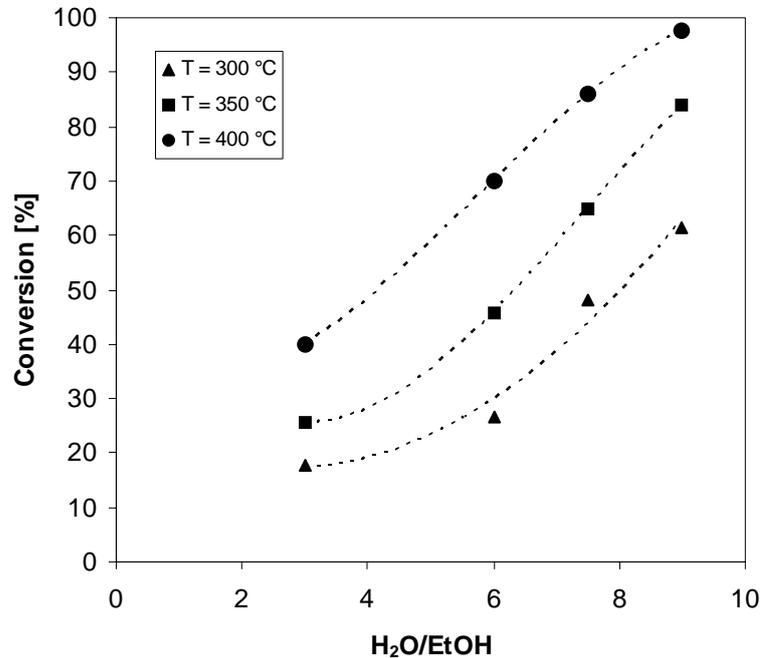


Fig. 5.1 Conversione dell’etanolo vs rapporto molare di alimentazione a varie temperature in MR

La conversione dell’etanolo aumenta al crescere della temperatura e con l’incremento del rapporto molare H₂O/C₂H₅OH. Nei reattori tradizionali operanti a temperature inferiori a

600 °C i valori di conversione sono molto bassi e sono favorite le reazioni di deidrogenazione dell’etanolo in acetaldeide e di disidratazione dell’etanolo in etilene, a causa dell’acidità dei supporti utilizzati (es. Al_2O_3). A 300 °C la reazione di deidrogenazione dell’etanolo è favorita nei reattori tradizionali [1], mentre l’utilizzo di un MR con membrana di palladio-argento, permettendo l’allontanamento dell’idrogeno dalla zona di reazione, favorisce la reazione di steam reforming dell’etanolo a scapito di quella di deidrogenazione e, per tale ragione, non è stata riscontrata formazione di acetaldeide tra i prodotti di reazione durante gli esperimenti. A 400 °C, la reazione di decomposizione dell’acetaldeide è completa con la formazione di CO e CH_4 [3] e la reazione di steam reforming del metano e della water gas shift (WGS) controllano la distribuzione dei prodotti [1]. Anche in questo caso, il reattore a membrana, consentendo l’allontanamento selettivo dell’idrogeno dalla zona di reazione ed il suo recupero nello shell, sposta gli equilibri delle reazioni di steam reforming dell’etanolo, del metano e della reazione di WGS verso i prodotti, favorendo, quindi, una maggiore conversione. Per quanto riguarda la formazione dell’etilene, essa è molto bassa a causa dell’alta selettività del rutenio verso la formazione di CO_2 , CH_4 , CO e H_2 , quando esso è presente in alte percentuali di distribuzione su un supporto a base di Al_2O_3 [2]. A 400 °C e rapporto di alimentazione 3:1, la conversione dell’etanolo in MR è circa il 40% (Fig. 5.1). Lo stesso valore viene raggiunto in un TR operante con il medesimo catalizzatore e rapporto molare di alimentazione alla temperatura di 700 °C [2]. L’utilizzo di un MR permette pertanto di ottenere le stesse conversioni di un TR ma operando con una temperatura di esercizio più bassa di circa 300 °C. Secondo alcuni autori [1,2,4], il rapporto $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ pari a 3:1 nei TR rappresenta il valore ottimale per ottenere le più alte selettività di reazione dell’idrogeno, mentre la conversione dell’etanolo non è influenzata dal rapporto di alimentazione operando a temperature superiori a 500 – 600 °C, essendo completa già sin da bassi valori di $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1.5:1 - 3:1). In un MR operante a 300 – 400 °C, il rapporto molare di alimentazione presenta invece una decisa influenza sulla conversione dell’etanolo. In questo intervallo di temperature, lo steam reforming del metano (formatosi dalla decomposizione dell’acetaldeide e dell’etanolo) e la reazione di WGS controllano la distribuzione dei prodotti ed una maggior presenza di acqua fa sì che il monossido di carbonio (formatosi dallo steam reforming del metano) venga trasformato in idrogeno e biossido. L’azione delle membrana favorisce

l’allontanamento selettivo dell’idrogeno spostando verso i prodotti gli equilibri di tali reazioni (Cap. IV eqq. 4.4 e 4.5) con un conseguente incremento della conversione dell’etanolo. La selettività dell’idrogeno assume valori compresi tra il 60 ed il 70% ed è massima a 400 °C e rapporto molare di alimentazione pari a 6:1 (Figg. 5.2 – 5.4).

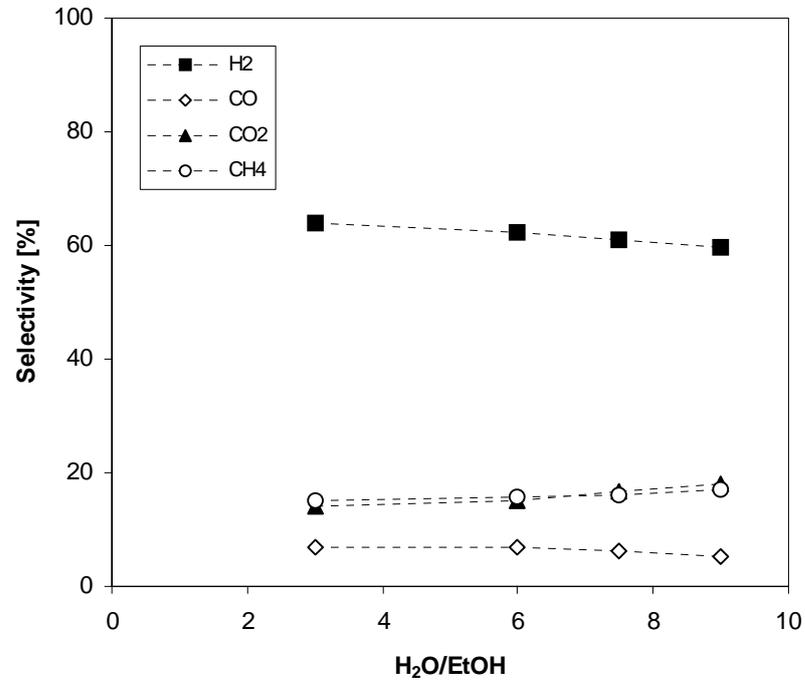


Fig. 5.2 Selettività dei prodotti dello SRE in MR vs H₂O/EtOH a 300 °C

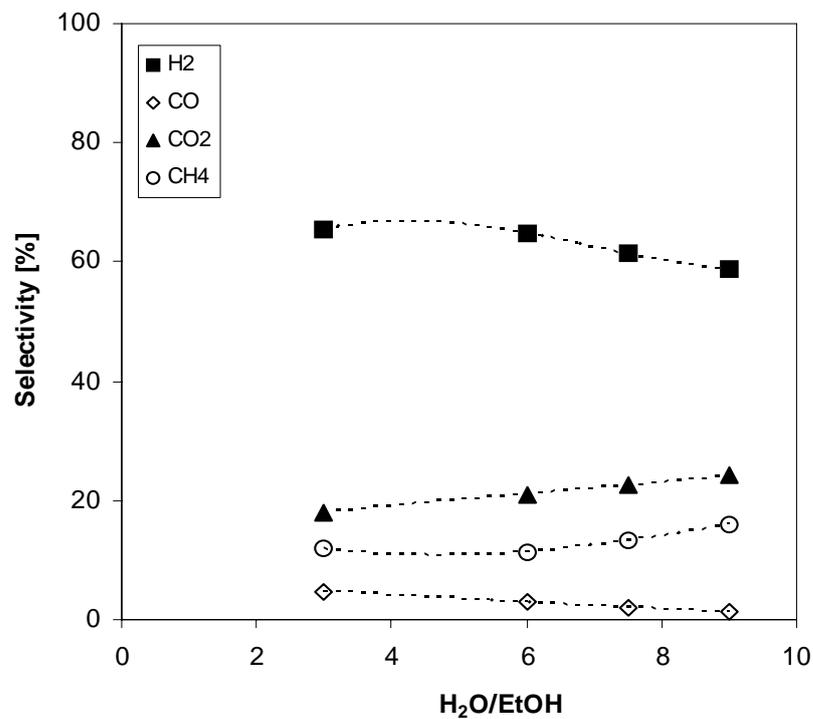


Fig. 5.3 Selettività dei prodotti dello SRE in MR vs H₂O/EtOH a 350 °C

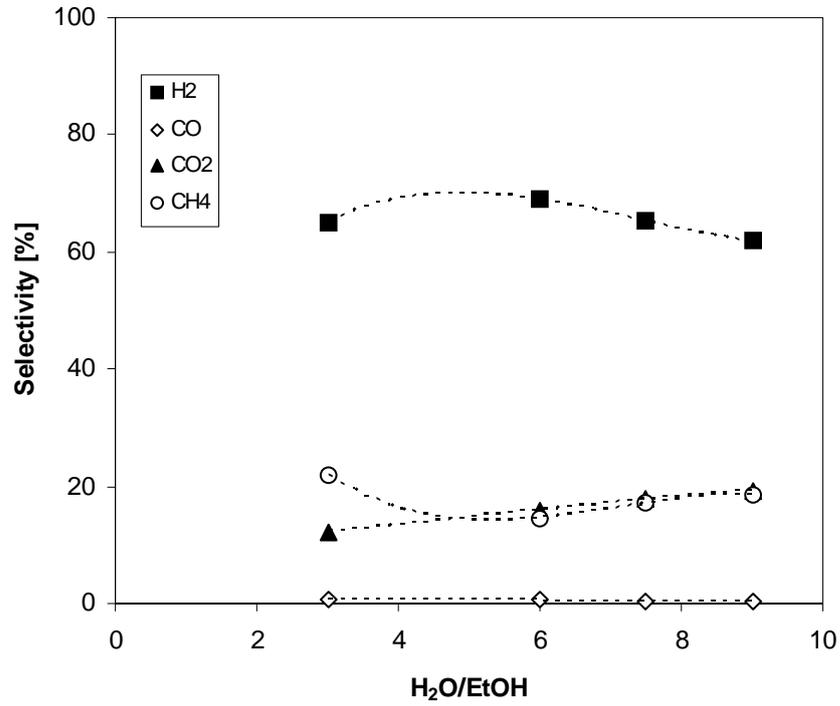


Fig. 5.4 Selettività dei prodotti dello SRE in MR vs H₂O/EtOH a 400 °C

In Figg. 5.5 – 5.7, sono riportate le portate molarie di idrogeno prodotto in funzione del rapporto molare di alimentazione.

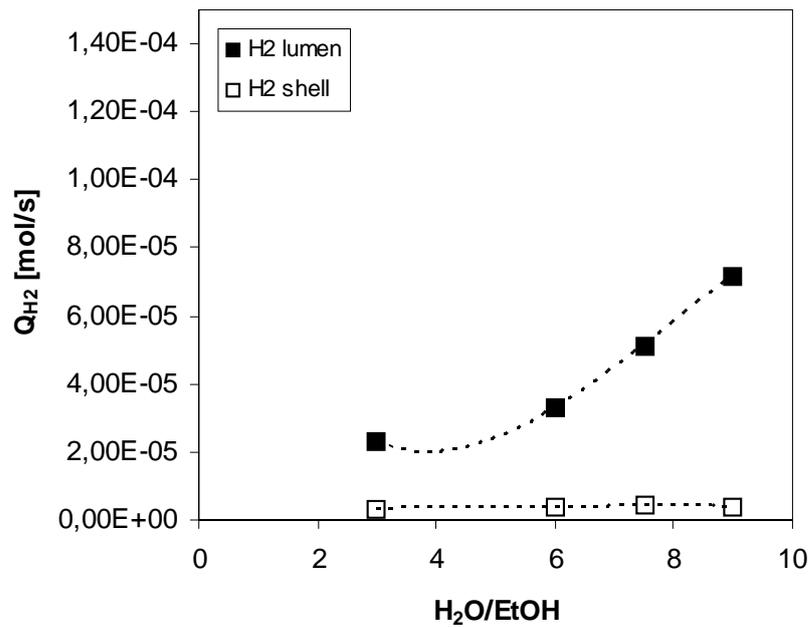


Fig. 5.5 Portata molare di idrogeno nel lumen e shell da SRE in MR vs H₂O/EtOH a 300 °C

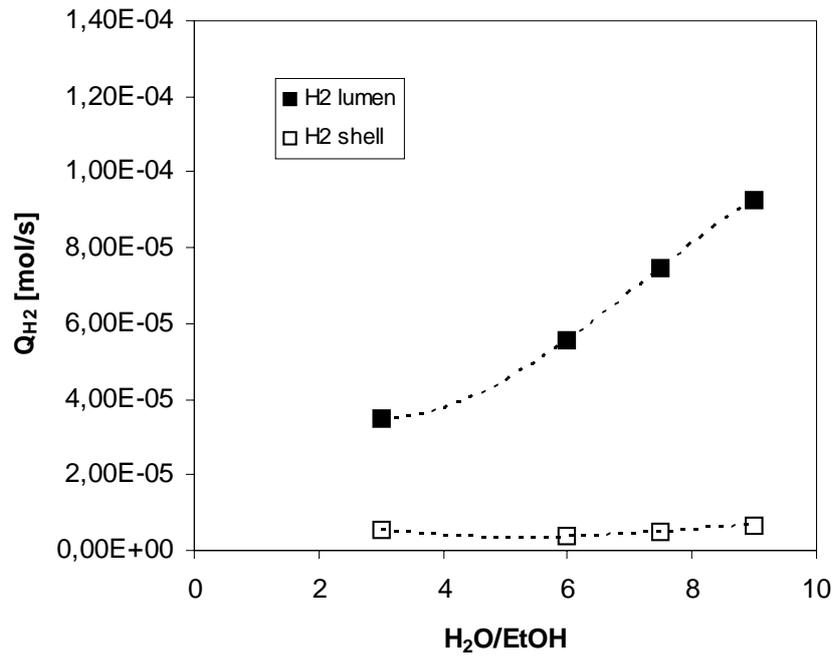


Fig. 5.6 Portata molare di idrogeno nel lumen e shell da SRE in MR vs H₂O/EtOH a 350 °C

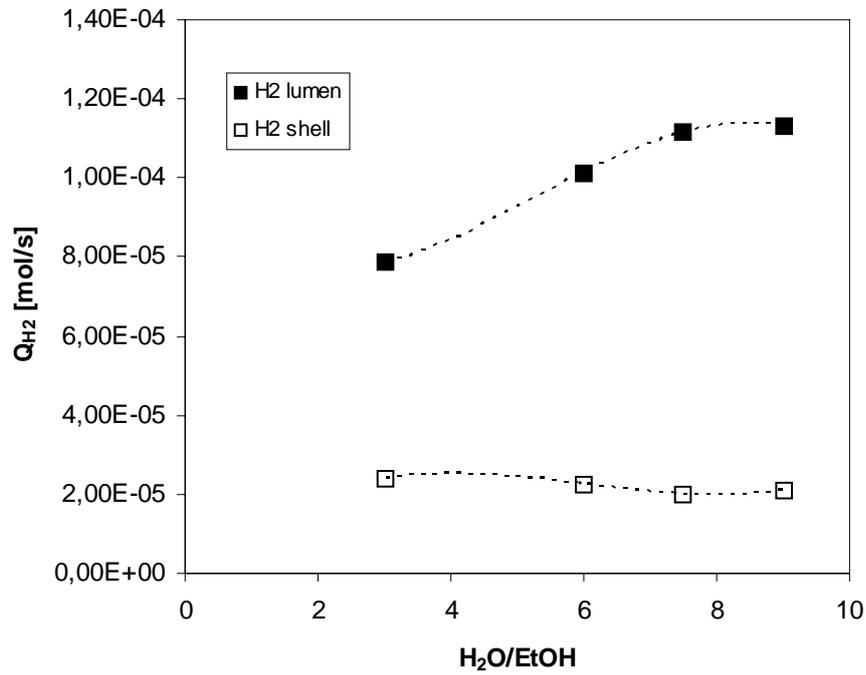


Fig. 5.7 Portata molare di idrogeno nel lumen e shell da SRE in MR vs H₂O/EtOH a 400 °C

L'aumento della temperatura favorisce una maggiore permeabilità dell'idrogeno e ciò favorisce un incremento di portata sia nel lumen sia nello shell.

In Fig. 5.8 è riportato il confronto tra le portate molari di idrogeno complessivamente prodotto al variare della temperatura e del rapporto H_2O/C_2H_5OH .

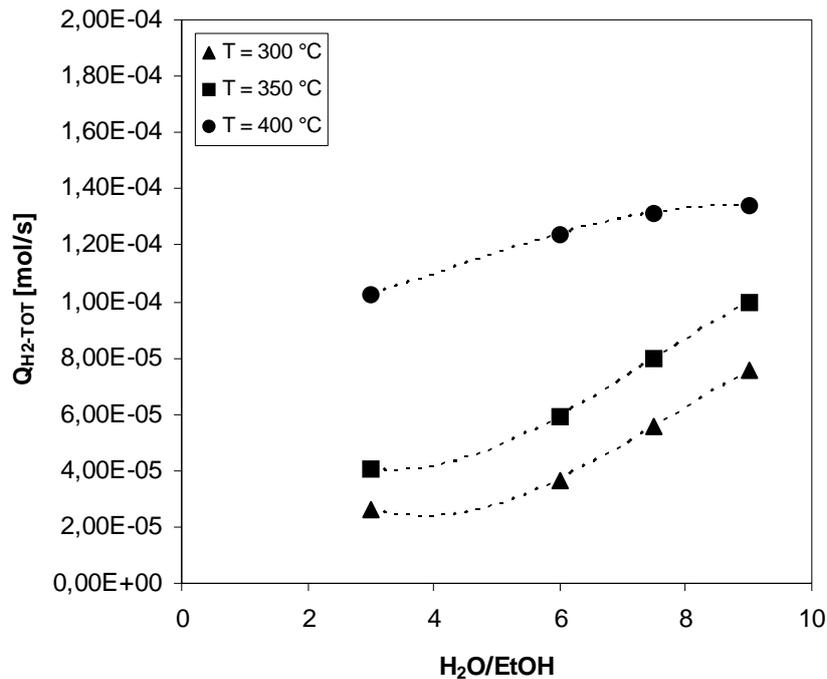


Fig. 5.8 Portata molare di idrogeno complessivamente prodotto vs $H_2O/EtOH$ nello SRE in MR a varie temperature

L'influenza del rapporto di alimentazione diminuisce sulla produzione di idrogeno all'aumentare della temperatura. Difatti, a 400 °C il massimo rapporto molare di alimentazione (9:1) favorisce un aumento della portata totale di idrogeno di circa il 30% rispetto a quello ottenuto con il rapporto molare più basso (3:1), mentre a 350 °C l'incremento è di circa il 150% e a 300 °C del 190%. Ciò si deve al fatto che alla temperatura più alta dell'intervallo considerato, la membrana presenta più alte permeabilità dell'idrogeno (rispetto a quelle relative a 300 e 350 °C) che, causando un maggiore allontanamento di idrogeno dalla zona di reazione, inducono lo spostamento dell'equilibrio della reazione di SRE verso i prodotti e quindi verso una maggiore produzione di idrogeno. Pertanto, a 400 °C l'effetto della temperatura sulla permeabilità dell'idrogeno (e quindi verso una sua maggiore produzione) è più marcato rispetto

all’influenza del rapporto molare di alimentazione, mentre a temperature più basse l’incremento della produzione di idrogeno è più dovuto alla variazione del rapporto molare di alimentazione. A 300 o 350 °C, essendo più basse le permeabilità dell’idrogeno, è più blando l’effetto sullo spostamento dell’equilibrio verso una sua maggiore produzione causato dall’allontanamento dell’idrogeno dalla zona di reazione. In Figg. 5.9 – 5.11 sono riportati i recuperi dell’idrogeno in funzione del rapporto H_2O/C_2H_5OH ed al variare della temperatura.

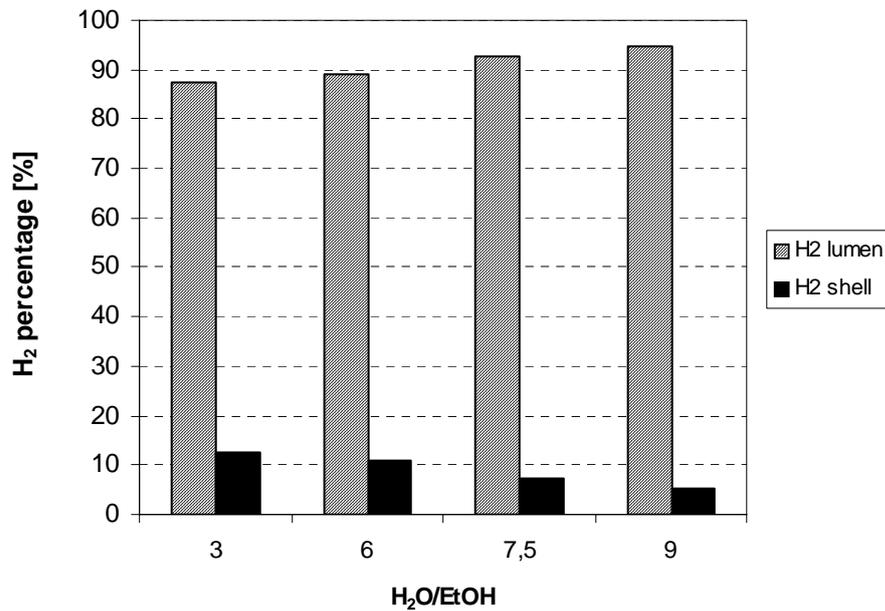


Fig. 5.9 Idrogeno nel lumen e shell vs rapporto molare di alimentazione per SRE in MR a 300 °C

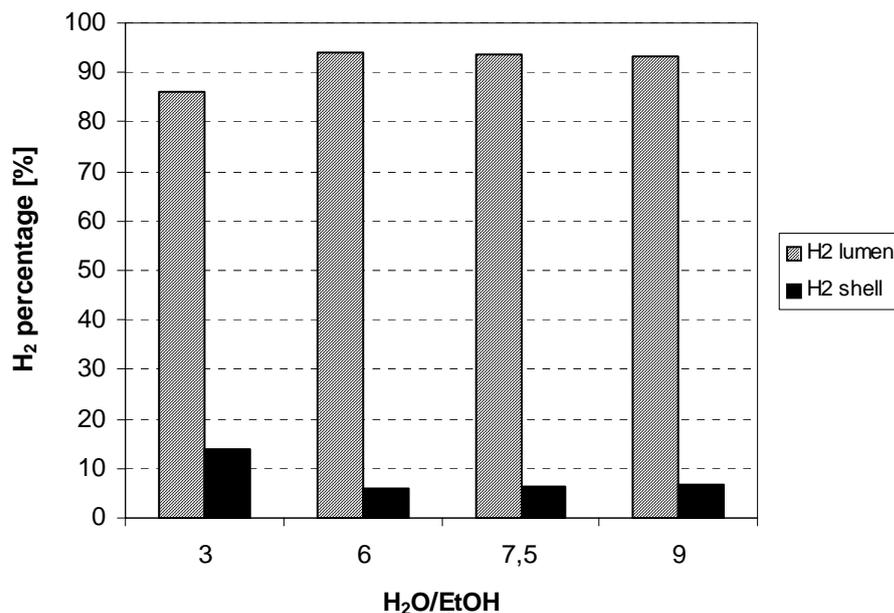


Fig. 5.10 Idrogeno nel lumen e shell vs rapporto molare di alimentazione per SRE in MR a 350 °C

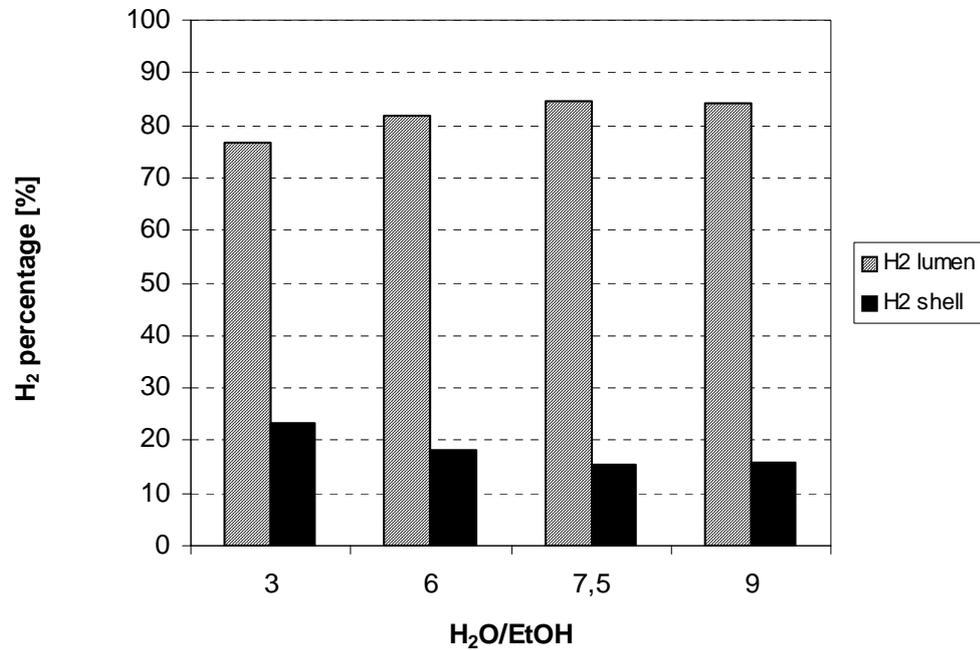


Fig. 5.11 Idrogeno nel lumen e shell vs rapporto molare di alimentazione per SRE in MR a 400 °C

Al crescere della temperatura, aumenta la permeabilità dell'idrogeno attraverso la membrana ed è favorito un maggior recupero per quasi tutti i rapporti di alimentazione. La migliore percentuale di recupero (23%) è stata ottenuta a 400 °C e rapporto H₂O/C₂H₅OH pari a 3:1.

5.2 Influenza del rapporto molare di alimentazione nello SRM condotto in MR con membrana di Pd-Ag

In una seconda fase della campagna sperimentale, si è deciso di operare con un catalizzatore più specifico per la reazione di steam reforming del metanolo in modo da ottimizzare il processo di reazione facendo uso delle migliori condizioni operative possibili.

I catalizzatori principalmente utilizzati nello steam reforming del metanolo sono quelli a base di rame poichè mostrano un'alta attività di reazione a relativamente basse temperature (200 – 300 °C) ed un'alta selettività verso la produzione di idrogeno e anidride carbonica [5-7]. Il principale svantaggio derivante dal loro uso è la bassa resistenza alle alte temperature di esercizio. Infatti, temperature superiori a 300 °C inducono un cambio nella struttura del catalizzatore causandone la sua rapida disattivazione [8]. Inoltre, nei TR lo steam reforming del metanolo è normalmente accompagnato da deposizione di carbonio sulla superficie del catalizzatore capace di provocarne la sua disattivazione [9]. Per far fronte a questo inconveniente, è stato utilizzato un catalizzatore a base di CuO, Al₂O₃, ZnO e MgO.

Le condizioni operative dello SRM sono uguali a quelle utilizzate per lo SRE ad eccezione dell'intervallo di temperature operative (250 – 300 °C), in modo da prevenire eventuali problemi di decomposizione del catalizzatore. Le conversioni in funzione del rapporto molare di alimentazione a varie temperature sono riportate in Fig. 5.12.

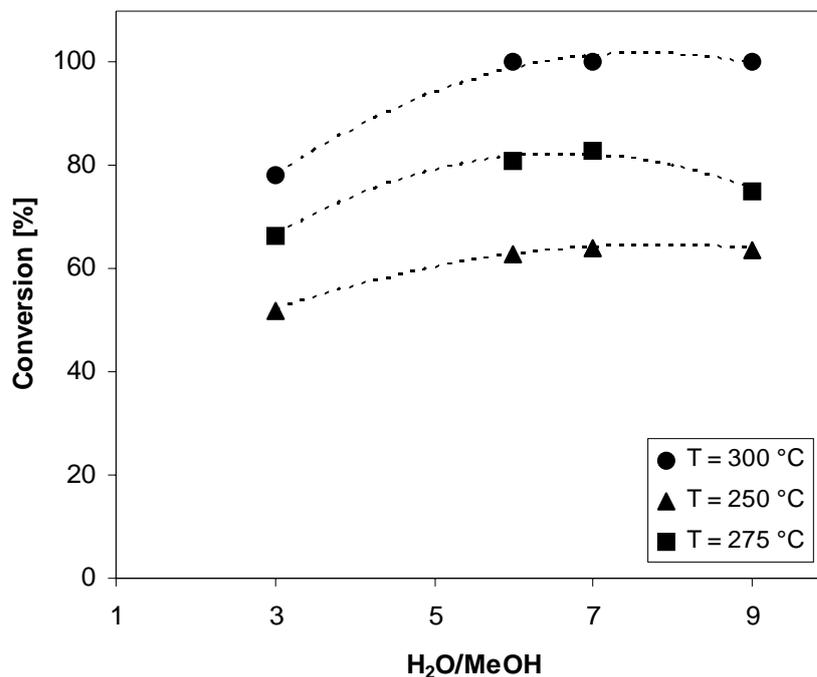


Fig. 5.12 Conversione vs rapporto di alimentazione nello SRM in MR

Anche per lo SRM, aumentando la temperatura di esercizio la conversione aumenta e giunge a completezza a 300 °C e rapporto H₂O/CH₃OH 6:1. Il rapporto di alimentazione non esercita un'influenza molto marcata sul sistema di reazione e, per ciascuna delle

temperature investigate, la conversione assume valore costante già sin dal rapporto H_2O/CH_3OH 6:1. A causa dell’uso del catalizzatore a base di ossido di rame, lo steam reforming del metanolo non presenta formazione di metano tra i prodotti (Figg. 5.13 – 5.15), mentre la selettività dell’idrogeno è compresa tra il 70 e l’80% e quella del monossido di carbonio non supera l’1%.

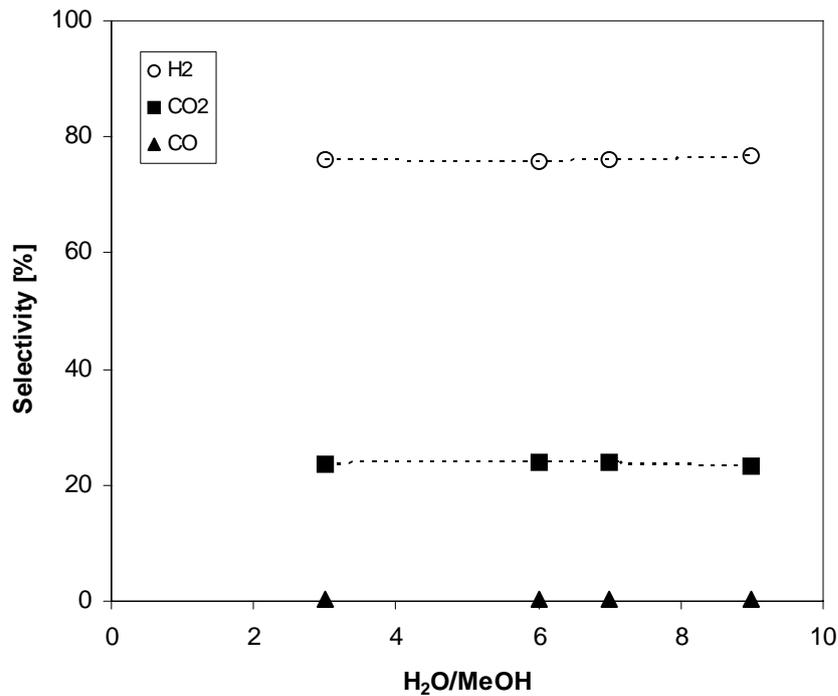


Fig. 5.13 Selettività vs rapporto molare di alimentazione per lo SRM in MR a T = 250 °C

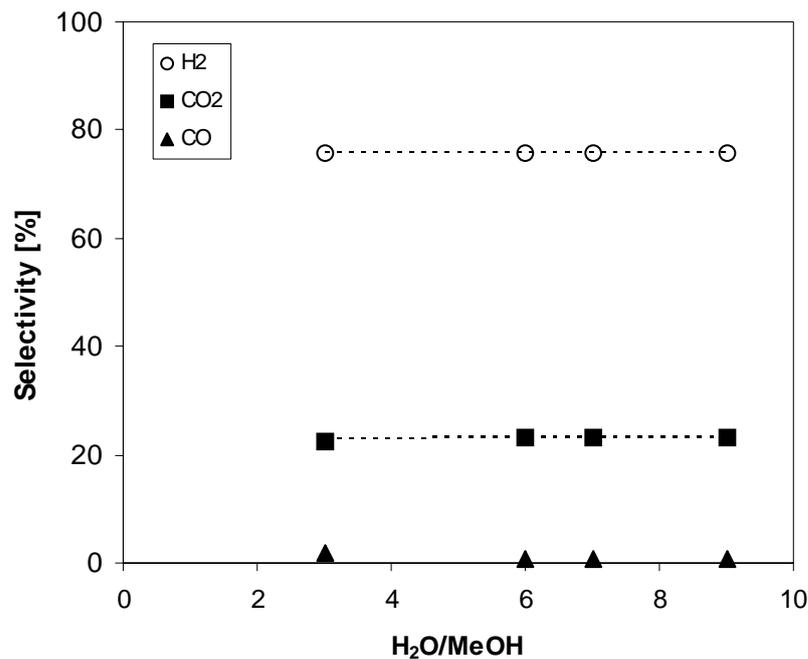


Fig. 5.14 Selettività vs rapporto molare di alimentazione per lo SRM in MR a T = 275 °C

Per quanto riguarda la produzione di idrogeno, l'andamento delle portate di idrogeno è pressochè costante al variare del rapporto di alimentazione poiché una maggiore presenza di acqua non favorisce una maggiore produzione di idrogeno dalla reazione di WGS in quanto la presenza di monossido è molto modesta (Figg. 5.16 – 5.18).

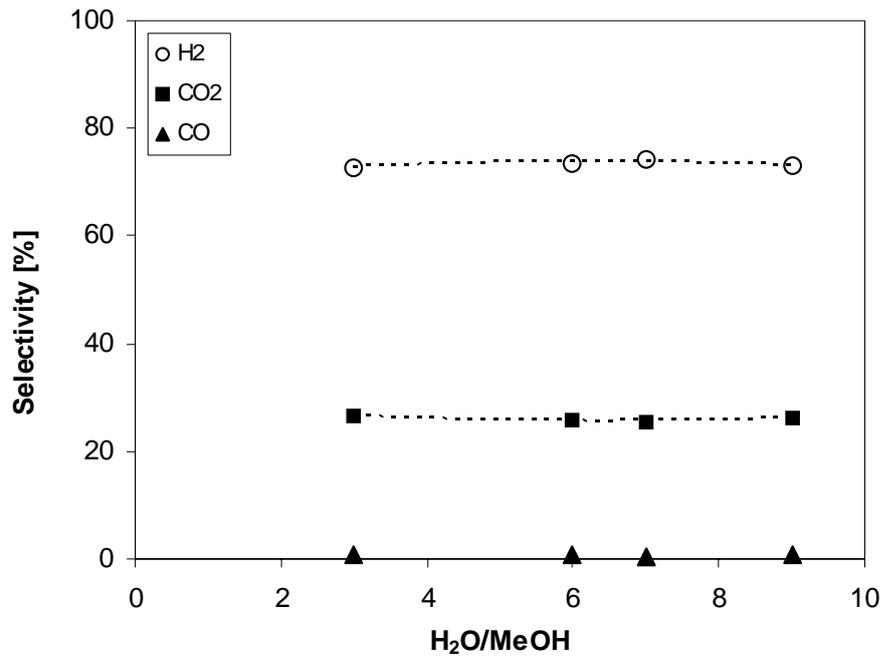


Fig. 5.15 Selettività vs rapporto molare di alimentazione per lo SRM in MR a T = 300 °C

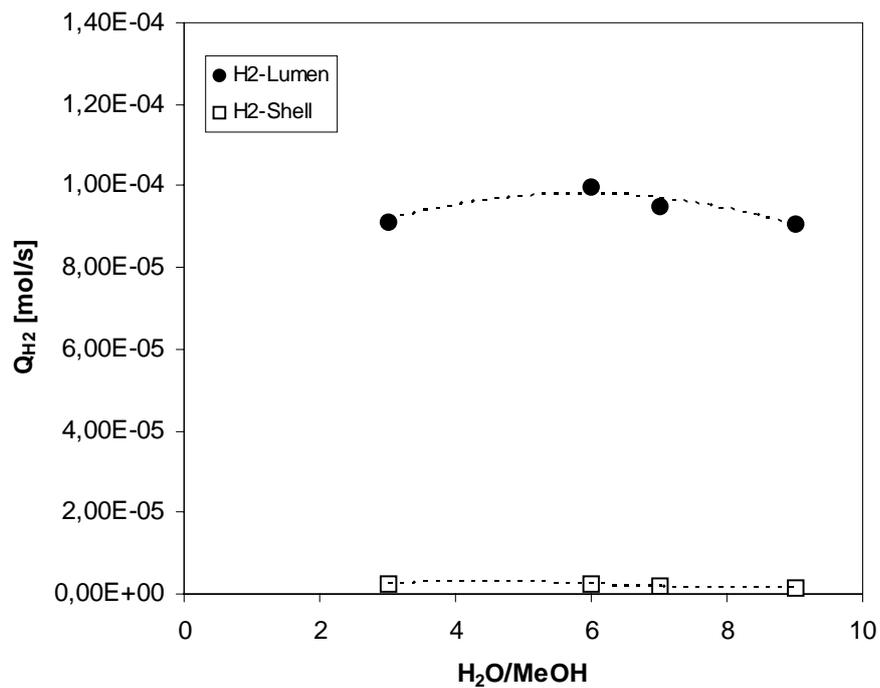


Fig. 5.16 Idrogeno nel lumen e shell da SRM in MR vs H₂O/MeOH a 250 °C

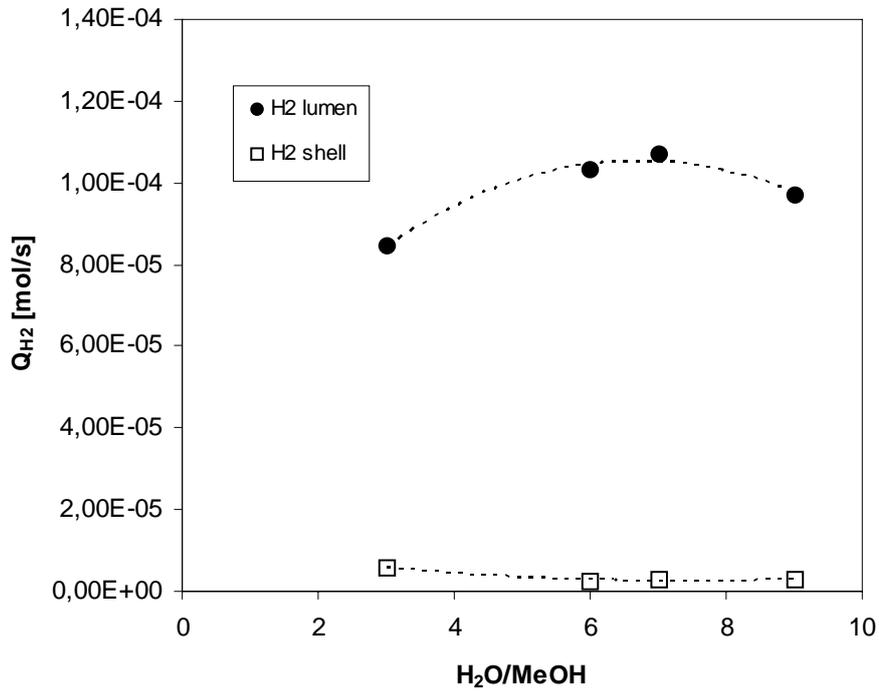


Fig. 5.17 Idrogeno nel lumen e shell da SRM in MR vs H₂O/MeOH a 275 °C

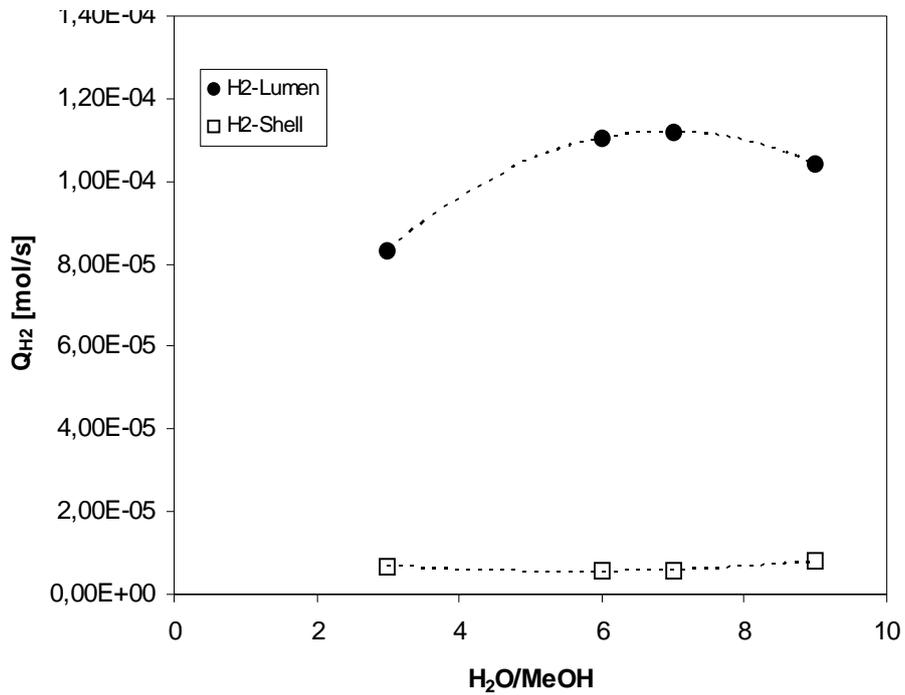


Fig. 5.18 Idrogeno nel lumen e shell da SRM in MR vs H₂O/MeOH a 300 °C

A basse temperature (es. 250 °C), la permeabilità dell'idrogeno attraverso la membrana è relativamente bassa. Aumentando la temperatura è possibile notare una crescita della portata di idrogeno complessivamente prodotto (Fig. 5.19), dovuta a quanto analogamente osservato per lo SRE nel Paragrafo 5.1.

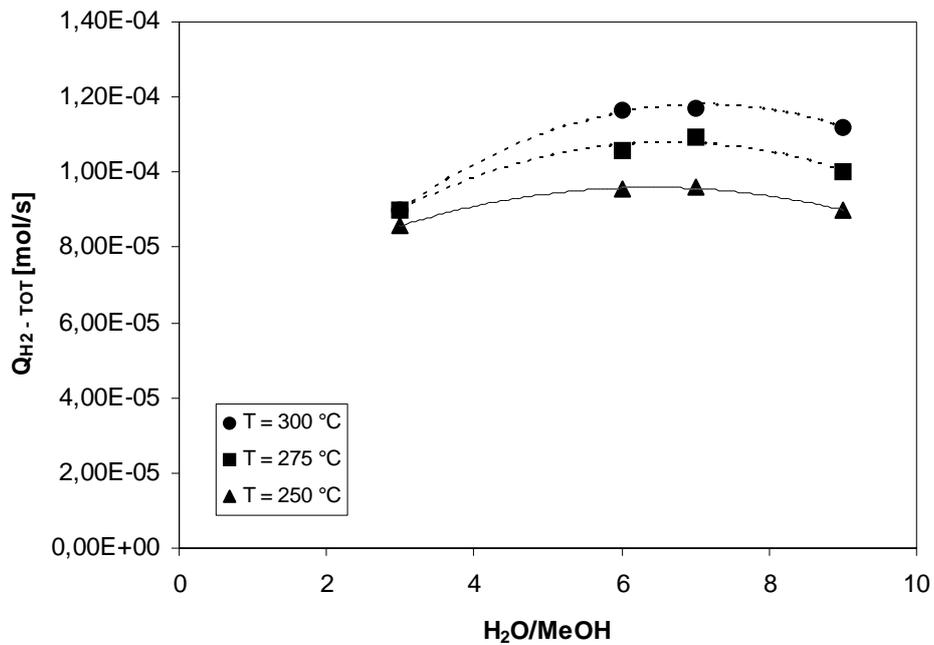


Fig. 5.19 Idrogeno complessivamente prodotto da SRM in MR vs $H_2O/MeOH$ al variare della temperatura

I valori di recupero di idrogeno sono riportati nelle figure Figg. 5.20 – 5.22.

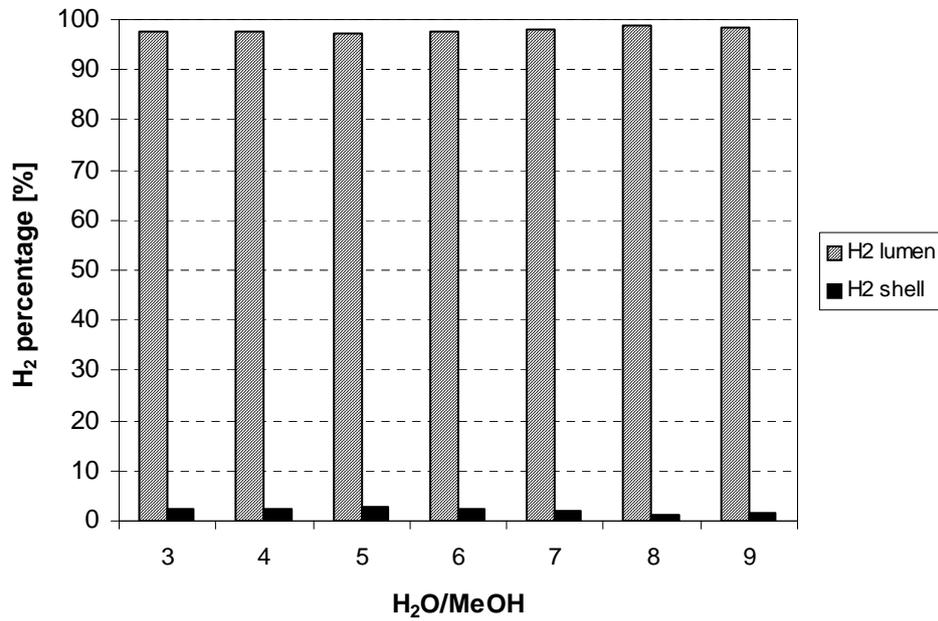


Fig. 5.20 Idrogeno nel lumen e shell vs rapporto molare di alimentazione nello SRM in MR a 250 °C

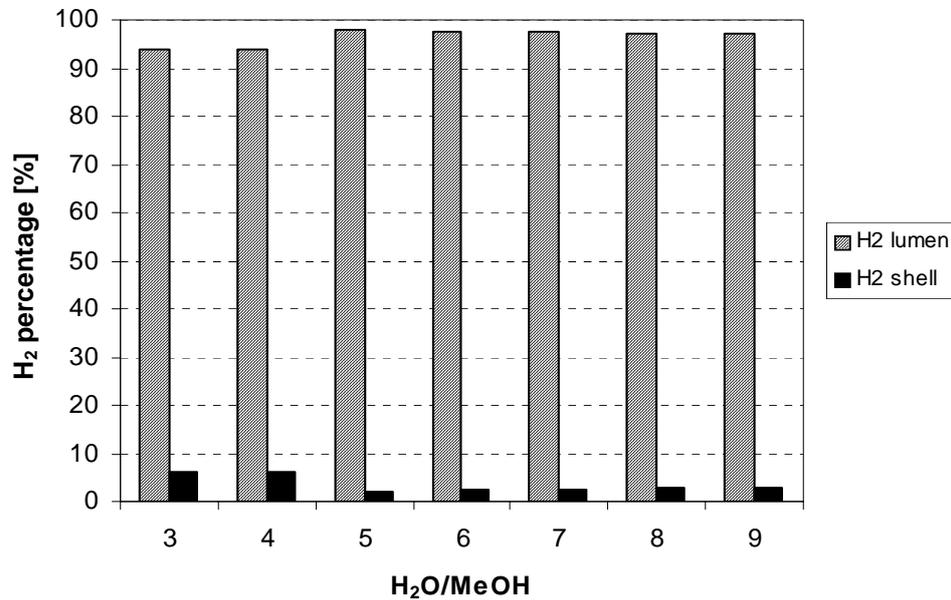


Fig. 5.21 Idrogeno nel lumen e shell vs rapporto molare di alimentazione nello SRM in MR a 275 °C

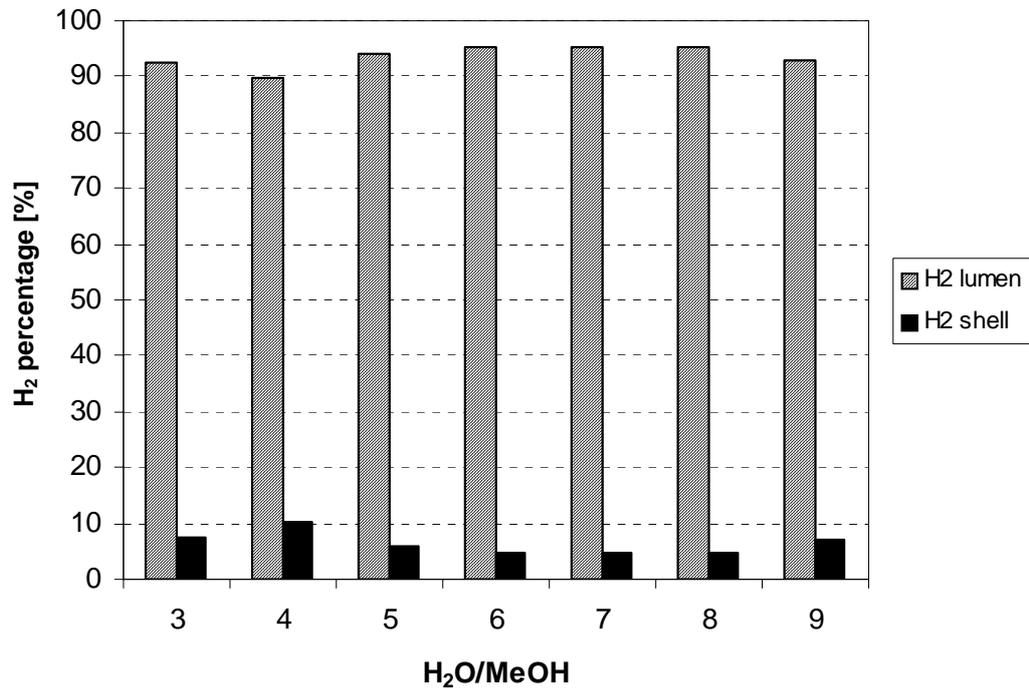


Fig. 5.22 Idrogeno nel lumen e shell vs rapporto molare di alimentazione nello SRM in MR a 300 °C

Anche in questo caso, i valori di recupero sono più alti all’aumentare della temperatura per effetto delle più alte permeabilità dell’idrogeno. Il miglior risultato si ottiene a 300 °C e rapporto molare di alimentazione 4:1, dove esso raggiunge il valore del 10%.

In ogni caso, i modesti valori di recupero sono dovuti alla portata di lavaggio usata nello shell, la quale è stata posta costante in tutti gli esperimenti. Il suo valore non ha consentito un sufficiente abbassamento della pressione parziale dell’idrogeno nello shell e di conseguenza la forza spingente non è risultata tale da consentire più alti recuperi di idrogeno.

5.3 Influenza della pressione di reazione nello steam reforming dell’etanolo condotto in MR

Ultima variabile investigata è stata la pressione di reazione. In questo caso sono state scelte le seguenti condizioni operative sulla base dei risultati ottenuti dai precedenti esperimenti:

Rapporto molare di alimentazione pari a 7:1.

Portata totale dei reagenti: $3.34 \cdot 10^{-4}$ mol/s.

Modalità di flusso del gas di lavaggio (N_2): controcorrente.

Portata di gas di lavaggio: $2.3 \cdot 10^{-4}$ mol/s.

Temperatura di esercizio: 350 °C.

Catalizzatore utilizzato. Ru- Al_2O_3 5%.

Massa di catalizzatore: 3 g.

Intervallo di pressione di reazione (assolute): [2 – 3] bar.

Tipo di membrana: densa di palladio-argento.

Si è scelto di operare ad una temperatura di 350 °C per evitare possibili rotture della membrana di palladio-argento (limite operativo 450 °C a pressione di 1 bar) legate alle più alte pressioni di esercizio.

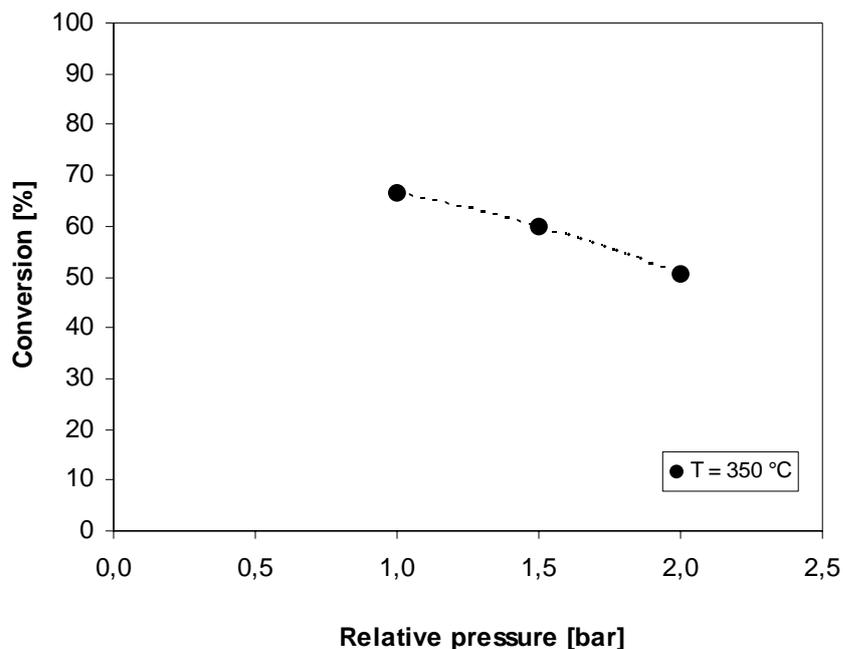


Fig. 5.23 Conversione dell’etanolo vs pressione relativa di esercizio a 350 °C

La pressione di esercizio ha una duplice influenza sul sistema di reazione [10]:

- La prima è legata alla termodinamica della reazione e, quindi, essendo il sistema di reazione di steam reforming dell’etanolo una reazione che procede con aumento del numero di moli, un incremento della pressione ne sfavorisce la conversione.
- La seconda è relativa alla permeazione dell’idrogeno: un incremento della pressione aumenta la forza spingente tra il lumen e lo shell della membrana dando luogo ad un maggiore flusso di idrogeno. Allontanando l’idrogeno dalla zona di reazione, per il principio di Le Chatelier l’equilibrio della reazione di SRE viene spostato verso i prodotti, favorendo l’aumento della conversione.

In Fig. 5.23 sono riportate le conversioni dell’etanolo al variare della pressione (relativa) di esercizio. Essa decresce all’aumentare della pressione poiché il contributo dovuto all’effetto di tale aumento sulla termodinamica della reazione è, evidentemente, maggiore di quello che esso ha sulla permeazione dell’idrogeno. Di conseguenza, la produzione di idrogeno (Fig. 5.24) è sfavorita da un aumento di pressione e risulta, in termini complessivi, più bassa se confrontata con quella ottenuta a valori di pressione minori e a parità delle altre condizioni operative (Fig. 5.8).

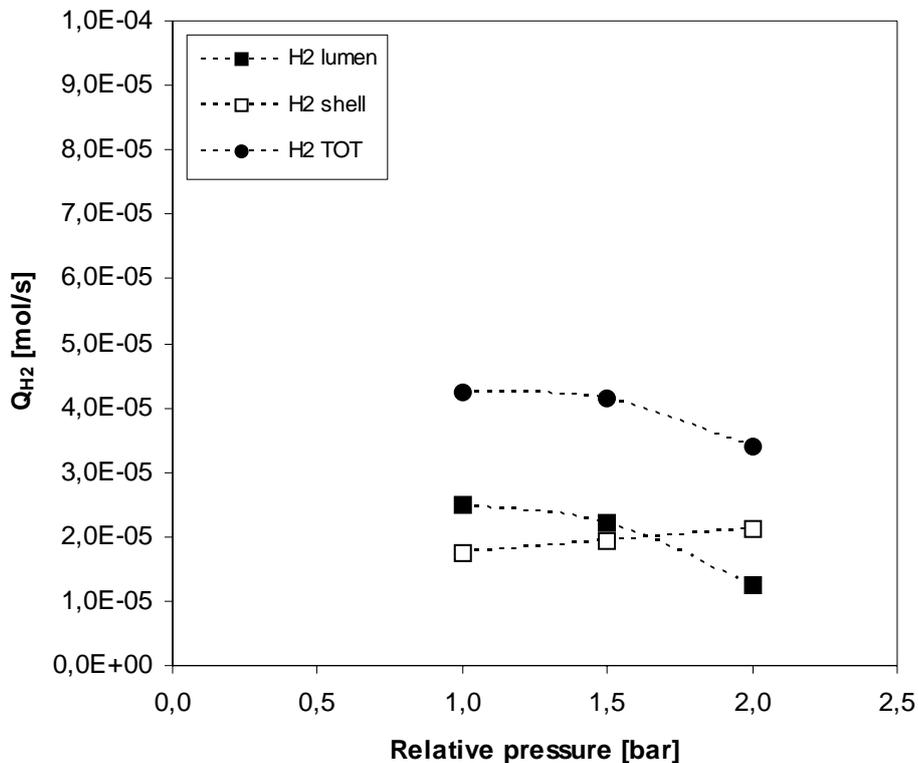


Fig. 5.24 Portata di idrogeno nel lumen, nello shell e complessivamente prodotto vs pressione relativa di esercizio a 350 °C

Per pressioni superiori a 1.5 bar relativi, la portata di idrogeno nello shell è maggiore di quella nel lumen poiché cresce la forza spingente sulla membrana ed aumenta la permeabilità dell’idrogeno. Ciò si ripercuote anche sul recupero di idrogeno (Fig. 5.25) che alla pressione di 2 bar è superiore al 60% di quello complessivamente prodotto.

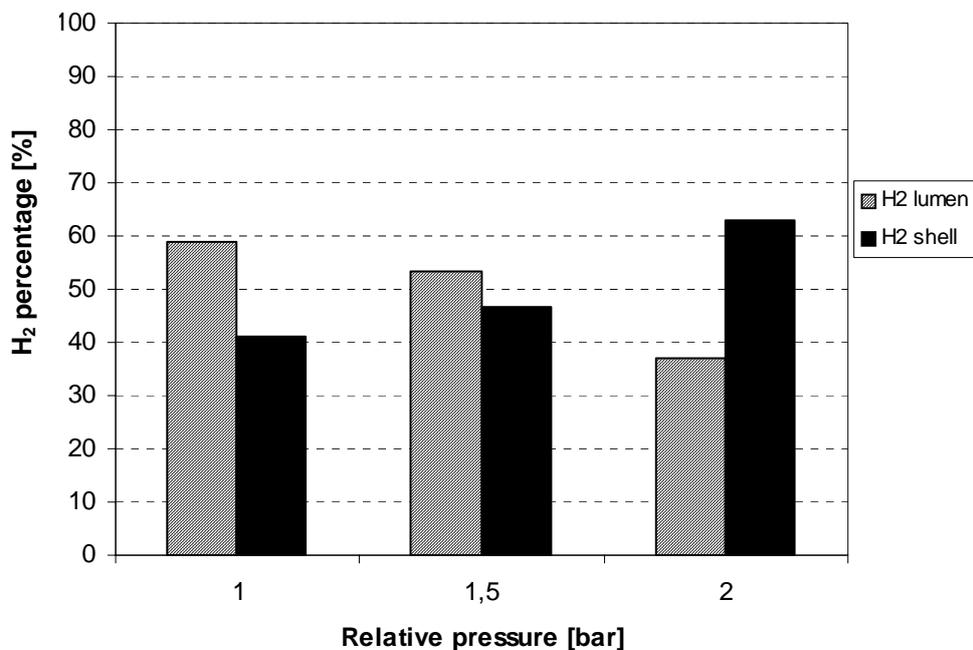


Fig. 5.25 Idrogeno nel lumen e nello shell vs pressione relativa di esercizio a 350 °C

Al variare della pressione, la selettività dell’idrogeno assume valori compresi tra il 40 ed il 50%, quella del metano e del biossido tra il 20 ed il 30%, mentre quella del monossido di carbonio al di sotto dello 0.5% (Fig. 5.26).

Le selettività dell’idrogeno sono più basse rispetto a quelle ottenute a pressioni inferiori (Fig. 5.3) e a parità delle altre condizioni operative poiché l’effetto che l’aumento della pressione ha sulla termodinamica della reazione è tale da sfavorire la conversione dell’etanolo e, di conseguenza, anche la selettività dell’idrogeno.

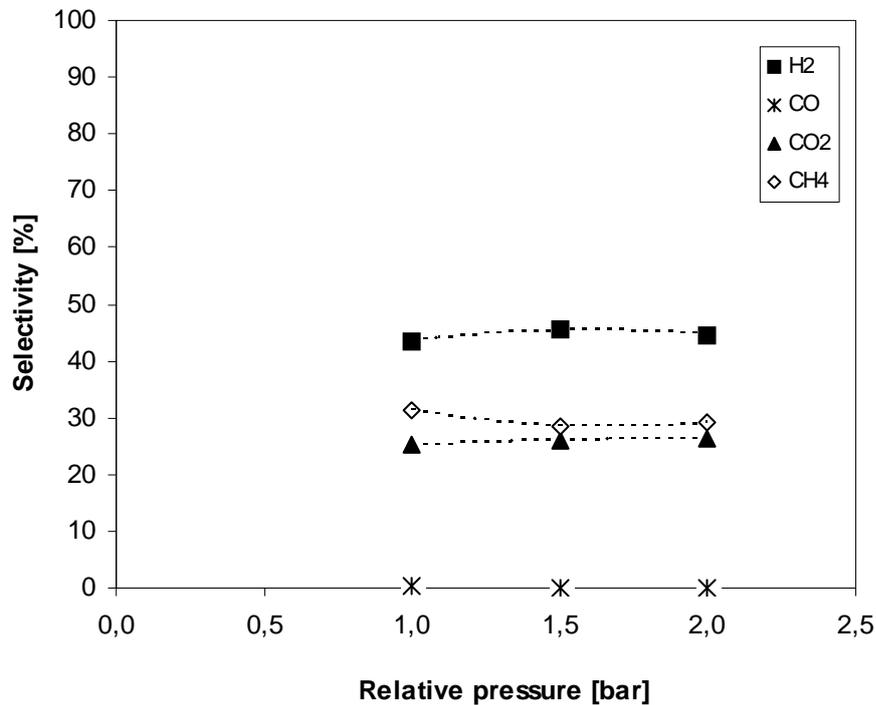


Fig. 5.26 Selettività dei gas vs pressione relativa di esercizio a 350 °C

5.4 Conclusioni

L’uso di due differenti catalizzatori nello SRE e SRM non consente di fare confronti diretti ma è possibile riassumere quali siano i migliori risultati ottenuti:

- nello SRE la conversione è completa a 400 °C e rapporto molare di alimentazione 9:1, mentre per lo SRM a 300 °C e rapporto di alimentazione 6:1;
- la più alta selettività di reazione dell’idrogeno nello SRE è pari al 66% a 400 °C e rapporto molare di alimentazione 6:1, mentre per lo SRM è del 78% a 250 °C e rapporto molare 3:1;
- la massima portata di idrogeno prodotto dallo SRE è pari a $1.37 \cdot 10^{-4}$ mol/s a 400 °C e rapporto molare 9:1, mentre dallo SRM è pari a $1.17 \cdot 10^{-4}$ mol/s a 300 °C e rapporto molare 6:1;

- a pressione di 1 bar, la migliore percentuale di recupero di idrogeno nello SRE è pari al 23% a 400 °C e rapporto $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 3:1, mentre nello SRM è pari al 10% a 300 °C e rapporto $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ 4:1;
- dall’indagine sull’effetto della pressione sulla sola reazione di SRE, si è stabilito che a 350 °C, rapporto molare di alimentazione 7:1 e pressione assoluta di 3 bar è stato ottenuto il miglior recupero di idrogeno pari al 63%.

Bibliografia

- [1] V. Klouz, V. Fierro, P. Denton, H. Katz, J.P. Lisse, S. Bouvot-Mauduit, C. Mirodatos, "Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle : process optimisation", *J. Power Sou.*, 105 (2002) 26-34.
- [2] D.K. Liguras, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, "Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts", *Appl. Catal. B: Environm.*, 43 (2003) 345-354.
- [3] S. Cavallaro, V. Chiodo, A. Vita, S. Freni, "Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol on Rh/Al₂O₃ catalyst", *J. Power Sou.*, 123 (2003) 10-16.
- [4] J. Sun, X. Oiu, F. Wu, W. Zhu, W. Wang, S. Hao, "Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application", *Int. J. Hydrogen En.*, 29 (2004) 1075-1081.
- [5] L. Alejo, R. Lago, M.A. Peña and J.L.G. Fierro, "Partial oxidation of methanol to produce hydrogen over Cu-Zn-based catalysts", *Appl. Catal. A: General*, 162 (1997) 281-297.
- [6] G.C. Shen, S. Fujita, S. Matsumoto and N. Takezawa, "Steam reforming of methanol on binary Cu/ZnO catalysts: Effect of preparation condition upon precursor, surface structure and catalytic activity", *J. Molecular Catal. A: Chem.*, 124 (1997) 123-136.
- [7] J. Grotendorst, J. Dornseiffer, "Computer-aided modelling and simulation of the thermodynamics of steam reforming", *Math. and Comp. in Simulation*, 51 (2000) 451-471.
- [8] T.L. Reitz, S. Ahmed, M. Krumpelt, R. Kumar and H.H. Kung, "Characterization of CuO/ZnO under oxidizing conditions for the oxidative methanol reforming reaction", *J. Molecular Catal. A: Chem.*, 162(1-2) (2000) 275-285.
- [9] Y.M. Lin and M.H. Rei, "Study on the hydrogen production from methanol steam reforming in supported palladium membrane reactor", *Catal. Today*, 67 (2001) 77-84.
- [10] A. Basile, F. Gallucci, A. Iulianelli, S. Tosti, E. Drioli, "The pressure effect on ethanol steam reforming in membrane reactor: experimental study", *Desalination*, 200 (2006) 671-672.

Capitolo 6

L'uso dell'idrogeno nelle fuel cell a scambio protonico

Introduzione

Come già presentato nel Capitolo I, alcuni tipi di celle a combustibile rappresentano una tecnologia alternativa capace di coniugare la produzione di “energia pulita” con l'uso di una risorsa rinnovabile quale è l'idrogeno. In particolare, le celle a combustibile di tipo polimerico prevedono l'uso di una corrente di idrogeno ad alto tasso di purezza mentre la membrana costituisce il cuore dell'intero processo di scambio protonico.

Questi tipi di celle a combustibile di tipo polimerico si suddividono, come noto, in PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) e DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) ed in entrambi i tipi vengono utilizzate membrane polimeriche.

Attualmente, la membrana più utilizzata nelle PEMFC e nelle DMFC è il Nafion (Fig. 6.1), prodotto dalla DuPont, del quale ne detiene il brevetto. Il Nafion è un polimero perfluorinato che presenta come vantaggi:

- una buona stabilità chimica ed elettrochimica;
- un'ottima resistenza termica e meccanica;
- un'ottima conducibilità protonica.

Viceversa esso possiede anche degli svantaggi quali:

- gli alti costi (non inferiori a 800-1000 US\$/m²);
- il decadimento della conducibilità protonica e della resistenza meccanica al di sopra dei 100 °C a causa della disidratazione della membrana;
- l'alto cross-over del combustibile alimentato (in particolare il metanolo nelle DMFC).

Da anni, la comunità scientifica è impegnata nello studio di polimeri alternativi al Nafion che possiedano proprietà elettrochimiche ad esso simili, costi realizzativi più contenuti e

caratteristiche tali da minimizzare il cross-over dell'alimentazione. Nel presente capitolo verrà presentata la preparazione di membrane (a base di PEEK-WC) sottoposte ad un trattamento di post solfonazione atto a garantire buone caratteristiche di resistenza termomeccaniche e tali da fornire bassi cross-over dell'alimentazione (idrogeno e/o metanolo) e buone caratteristiche di conducibilità protonica.

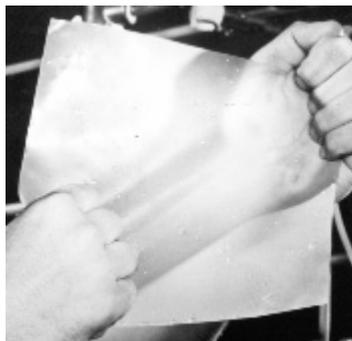


Fig. 6.1 Nafion prodotto dalla DuPont

6.1 Principali variabili nella caratterizzazione di una membrana polimerica

Diverse sono le variabili che influenzano il buon funzionamento di una membrana polimerica in una cella a combustibile e tutte risultano correlate a vario livello tra loro. Di seguito, se ne propone l'elenco:

- conducibilità protonica;
- capacità di scambio ionico;
- viscosità intrinseca;
- permeabilità ai gas di interesse;
- water uptake;
- grado di solfonazione;
- spessore della membrana;
- stabilità termica e meccanica;
- umidità relativa;
- metodo di preparazione del polimero e della membrana;
- conducibilità protonica;
- weight loss;

- intervallo di temperature operative;
- durata e costi.

Alcuni dei più comuni polimeri proposti come alternativi al Nafion non sono di tipo perfluorinato ma provvisti di gruppi solfonici innestati lungo la catena polimerica. Alla maggior presenza di gruppi solfonici nella matrice polimerica è infatti dovuta una più alta conducibilità protonica. Alcuni dei polimeri solfonati maggiormente studiati in letteratura sono i seguenti:

- il poli-solfone-solfonato (S-PSU);
- il poli-benzimidazolo solfonato (S-PBI);
- il poli-eter-eter-chetone solfonato (S-PEEK);
- il poli-fenossi-benzoil-fenilene solfonato (S-PPBP).

In Tab. 6.1 ne sono riassunte le principali caratteristiche (tra gli altri è inserito il Nafion per comparazione).

PSU e SPSU	Alta stabilità termica e chimica	Alti valori di capacità di scambio ionico	Bassi valori di conducibilità protonica	Intervallo di temperatura compreso tra 25 e 80°C	Dipendenza delle proprietà dal grado di solfonazione
PBI e PBIs	Alta stabilità termica	Bassi valori di capacità di scambio ionico	Bassi valori di conducibilità protonica	Intervallo di temperatura compreso tra 25 e 150°C	Dipendenza delle proprietà dal grado di solfonazione e dall'interazione tra protoni e l'azoto presente sull'anello benzenico
PBIs trattato termicam.	Alta stabilità termica	Bassi valori di capacità di scambio ionico	Bassi valori di conducibilità protonica	Intervallo di temperatura compreso tra 25 e 200°C	Dipendenza delle proprietà dalla durata del trattamento termico post-solfonazione
PBIs complessati	Alta stabilità termica	-	Buoni valori di conducibilità protonica	Intervallo di temperatura compreso tra 25 e 200°C	Possibilità di innestare gruppi solfonici o polimeri benzil-solfonati
PEEK e PEEKK solfonati	Bassa stabilità termica	Alti valori di capacità di scambio ionico	Alti valori di conducibilità protonica	Intervallo di temperatura compreso tra 25 e 80°C	Dipendenza delle proprietà dal grado di idratazione, dalla microstruttura del polimero e dal grado di solfonazione
PPBP solfonato	Alta stabilità termica	-	Alti valori di conducibilità protonica	Intervallo di temperatura compreso tra 25 e 150°C	Alta stabilità della conducibilità protonica a $T > 100^\circ\text{C}$ in relazione ad un elevato stato di idratazione legato alla flessibilità della catena polimerica
Nafion117	Alta stabilità termica	Medio-alti valori di capacità di scambio ionico	Molto alti valori di conducibilità protonica	Intervallo di temperatura compreso tra 25 e 150°C	Degrado delle proprietà conduttive sopra i 100°C , alto costo ed elevate valori di cross-over

Tab. 6.1 Principali caratteristiche di alcuni polimeri usati in celle a combustibile di tipo polimerico

6.1.1 Il poli-solfone solfonato

Rispetto al Nafion, i poli-solfoni-solfonati risultano più stabili chimicamente, presentano una maggiore capacità di scambio ionico ma una minore conducibilità protonica, a causa dall'alta idrofobicità e flessibilità delle loro catene polimeriche.

In ogni caso, la conducibilità protonica degli S-PSU dipende dal grado di solfonazione e tipicamente varia in un intervallo compreso tra 10^{-6} S/cm⁻¹ e 10^{-2} S/cm⁻¹[1,11]. Di conseguenza, gli S-PSU non costituiscono a tutt'oggi una valida alternativa alle prestazioni fornite dal Nafion.

6.1.2 Il poli-benzimidazolo solfonato

Il PBI solfonato presenta un'elevata stabilità termica, bassi valori di IEC e bassa conducibilità protonica rispetto al Nafion; inoltre, le proprietà di scambio protonico sono influenzate dalla variazione del grado di solfonazione [2].

La sua bassa conducibilità protonica è dovuta alla forte interazione tra protoni e l'azoto atomico presente sull'anello dell'imidazolo e, normalmente, il suo valore è compreso tra 10^{-6} S/cm⁻¹ e 10^{-4} S/cm⁻¹ (per temperature comprese tra 25 e 150 °C) [2].

Gli ottimi risultati mostrati dal BPI in termini di basso cross-over hanno spinto molti ricercatori verso ulteriori studi al fine di incrementarne la sua conducibilità protonica. Un tentativo, che sembrava potesse dare i risultati auspicati, è stato realizzato mediante l'uso di trattamenti di post-solfonazione mirati alla complessazione del polimero con l'aggiunta di acidi inorganici [3-4]. Tali trattamenti hanno dato luogo ad un iniziale incremento dei valori di conducibilità la cui stabilità, però, non è stata garantita nel tempo. Viceversa, essi hanno causato problemi di avvelenamento degli elettrodi della fuel cell per effetto del rilascio di acido dal polimero. Pertanto, anche il PBI non costituisce attualmente una valida alternativa al Nafion.

6.1.3 Il poli-eter-eter-chetone solfonato

Altra categoria di polimeri studiata per applicazioni in celle a combustibile a scambio protonico è quella dei poliarili, in particolare i poli-eter-eter-chetoni solfonati.

Gli S-PEEK (come anche gli S-PEEKK) presentano, rispetto al Nafion, buone caratteristiche di stabilità e costi di produzione più contenuti. Le proprietà degli S-PEEK possono essere influenzate da diversi fattori quali:

- il grado di idratazione;
- le differenza nelle microstruttura del polimero;
- il grado di solfonazione.

Negli ultimi anni sono state studiate anche miscele di polimeri in cui l'interazione acido-base dei poli-eter-eter-chetoni con polimeri basici quali il PBI ed il PES (poli-eter-solfone) potesse sviluppare migliori proprietà elettrochimiche e, al contempo, maggiori resistenze al cross-over dell'alimentazione. In Fig. 6.2 sono riportati alcuni dei più

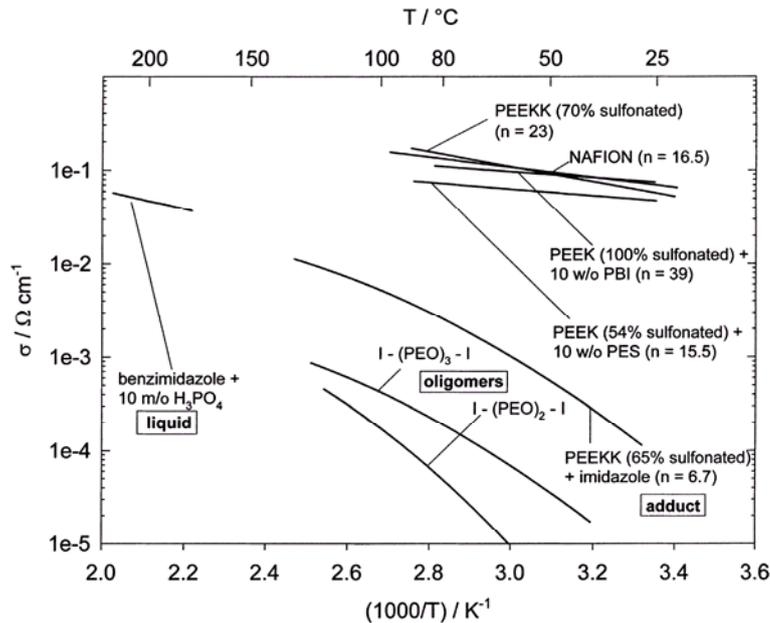


Fig. 6.2 Conducibilità protoniche di vari polimeri a base di S-PEEK [5]

significativi valori di conducibilità protonica dei S-PEEK presenti in letteratura (assieme ad altri polimeri e al Nafion per comparazione), espressi in funzione della temperatura e parametrizzati in funzione del grado di solfonazione e dello stato di idratazione della

membrana [5]. E' possibile notare che la conducibilità protonica di alcuni campioni di S-PEEK al 100% di umidità relativa risulta più alta di quella del Nafion per temperature prossime a 100 °C [4,5]. Nonostante le ottime caratteristiche di tipo conduttivo, gli S-PEEK presentano anche degli svantaggi quali:

- il peggioramento della conducibilità protonica (similmente al Nafion) in mancanza di un ottimale stato di umidificazione del polimero;
- la sua insolubilità nei più comuni solventi chimici.

In definitiva, gli S-PEEK rappresentano una valida alternativa all'uso del Nafion nelle celle a combustibile di tipo polimerico.

6.1.4 Il poli-fenossi-benzoil-fenilene solfonato

Il poli-fenossi-benzoil-fenilene (PPBP) solfonato mostra di essere un interessante polimero a scambio protonico poiché termicamente stabile e per la sua elevata conducibilità protonica ($> 10^{-2}$ S/cm). Il grado di solfonazione influenza la temperatura di decomposizione del PPBP solfonato nonché la sua conducibilità protonica, la quale dipende anche dallo stato di idratazione del polimero e dalla temperatura operativa della fuel cell [5]. Il principale vantaggio del PPBP solfonato è rappresentato dalla stabilità della conducibilità protonica per temperature superiori a 100 °C [5]. Ciò è dovuto alla flessibilità della catena del polimero che gli consente di rimanere in stato idratato anche ad alte temperature, al contrario di quanto accade per il Nafion.

Il PPBP solfonato, pertanto, rappresenta anch'esso un'ottima alternativa all'uso del Nafion nelle PEMFC e nelle DMFC.

6.1.5 Il poli-eter-eter-chetone con gruppo Cardo (PEEK-WC)

Il PEEK-WC è ottenuto per condensazione della fenoltaleina con il 4,4'-diclorobenzofenone [6]. La sostanziale differenza tra questo polimero ed il più comune PEEK consiste nella presenza del gruppo lattone (o cardo) nella sua struttura.

La sintesi del PEEK-WC solfonato (S-PEEK-WC) a vari gradi di solfonazione ha dato luogo a buoni risultati in termini di conducibilità protonica, ad ottime caratteristiche di stabilità termo-chimica e a bassi costi di realizzazione [7-10]. La solfonazione del

PEEK-WC può essere realizzata mediante due diverse procedure. La prima prevede l'uso di acido solforico concentrato, mentre la seconda di acido clorosolfonico in eccesso [7-10]. Lo svantaggio che comporta la solfonazione del PEEK-WC realizzata secondo tali procedure consiste nell'impossibilità di superare un grado di solfonazione di circa l'80% senza che ciò produca effetti di degradazione, di infragilimento della membrana e di un alto cross-over dell'alimentazione.

6.2 Post solfonazione di membrane di PEEK-WC

Il PEEK-WC, presentando nella sua struttura il gruppo Cardo (Fig. 6.3), risulta essere più amorfo del normale PEEK. Ciò ne consente una maggiore solubilità, anche quando il PEEK-WC risulta solfonato, in diversi solventi organici polari, quali: CHCl_3 , CH_2Cl_2 , DMF, DMA, DMSO e THF. Tale aspetto è molto vantaggioso se si tiene conto che il normale PEEK risulta insolubile in quasi tutti i più comuni solventi organici.

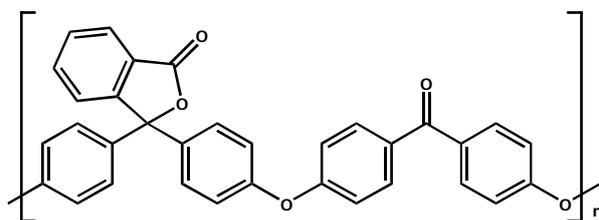


Fig. 6.3 Struttura del PEEK-WC

Al fine di coniugare buone prestazioni elettrochimiche con ottime resistenze termomeccaniche e bassi valori di cross-over, si è fatto uso di una procedura di post solfonazione mirata ad evitare gli inconvenienti legati all'aggressività delle procedure di solfonazione classiche riportate nel Par. 1.1.5 del presente capitolo.

6.2.1 Materiali e strumentazioni nella post solfonazione di membrane di PEEK-WC

Il PEEK-WC è stato fornito dal Changchun Institute of Applied Chemistry (Accademia Sinica – Cina), mentre l'acido solforico (96%) ed il dimetilacetammide sono stati acquistati dalla Carlo Erba-Italia.

- Le misure FT-IR sul polimero sono state realizzate mediante uno spettrofotometro di tipo BRUKER IFS 28.
- Per la misura della temperatura di transizione vetrosa e di fusione è stato utilizzato un calorimetro a scansione differenziale di tipo Pyris Diamond Perkin-Elmer.
- La permeazione dei gas è stata determinata mediante uno strumento GKSS Pressure increase Forschungszentrum .
- Le misure di concentrazione nelle prove di pervaporazione con miscele di acqua/metanolo sono state realizzate con un gas-cromatografo di tipo Agilent Technologies 6890N.
- La conducibilità protonica è stata determinata mediante uno spettroscopio ad impedenza elettrica di tipo IM6 Zahner.

6.2.2 Preparazione delle membrane

Diverse soluzioni di PEEK-WC sono state preparate dissolvendo il polimero in dimetilacetammide in modo da ottenere per tutte una concentrazione del 33 % in peso. Esse sono state tenute sotto agitazione a temperatura ambiente per 24 h.

Le soluzioni, lasciate per 30 minuti sotto vuoto a temperatura ambiente, sono state successivamente versate su apposite lastre di vetro e quindi stese (mediante un coltello posto a 150 μm) in modo da realizzare diversi film di membrane. Questi sono stati posti a 80 °C e sotto vuoto in modo da eliminare la soluzione in eccesso e le membrane così ottenute hanno mostrato uno spessore finale di 35 μm .

Come previsto dal processo di post-solfonazione, i campioni di membrane di PEEK-WC sono stati immersi in due soluzioni di acido solforico a differenti concentrazioni (24 e 48 %) per 24 h. Di seguito, sono stati sottoposti a vari cicli di lavaggio con acqua distillata e

posti a 60 °C sotto vuoto al fine di rimuovere l'eccesso della soluzione acida. I due differenti tipi di membrane ottenuti, denominati SPEEK-WC24 e SPEEK-WC48 (dalla concentrazione della soluzione di partenza: 24 e 48 % in H₂SO₄) sono stati sottoposti alle seguenti caratterizzazioni:

- Per valutarne la stabilità, i campioni sono stati posti in acqua distillata a 50, 80 e 100 °C per 24 h, a seguito delle quali non è stato registrato alcun segno di degradazione o decomposizione.
- In relazione alla determinazione della capacità di scambio ionico (IEC), i campioni di SPEEK-WC24 e SPEEK-WC48 sono stati lavati in acqua distillata e seccati a 80 °C sotto vuoto per 24 h. Registrato il loro peso in condizioni completamente dry, sono stati immersi in una soluzione satura di NaCl a temperatura ambiente e per 24 h. Le soluzioni dei diversi campioni sono state titolate con una soluzione 0.1 N di NaOH utilizzando rosso fenolo come indicatore di viraggio.

La IEC è stata definita come i milliequivalenti di protoni scambiati per peso di polimero secco (meq_{H+}/g) [9,10]. Assumendo che in tale procedura siano i gruppi solfonici ad essere scambiati, il grado di solfonazione (DS) è stato definito come numero di gruppi SO₃H per numero di unità ripetitive:

$$DS = \frac{IEC \times MW_{\text{PEEK-WC}}}{1 - (IEC \times MW_{\text{SO}_3\text{H}})} \quad (6.1)$$

dove MW_{SO₃H} = 81 g/mol, MW_{PEEK-WC} = 496.5 g/mol e la IEC è misurata in eq_{H+}/g.

- Per la determinazione del water uptake, i campioni di SPEEK-WC24 e SPEEK-WC48 sono stati immersi in acqua distillata a 80 °C per 24 h e successivamente pesati in condizioni completamente umide. Di seguito, essi sono stati posti a 80 °C sotto vuoto per 24 h in modo da registrare il loro peso in condizioni

completamente 'dry'. Il water uptake è stato calcolato come indicato dalla relazione seguente:

$$\text{Water uptake (wt. \%)} = \left[\frac{(\text{wet weight} - \text{dry weight})}{\text{dry weight}} \right] \times 100 \quad (6.2)$$

- Le permeabilità delle membrane ai gas d'interesse sono state misurate a 25 °C e 80 °C mediante la seguente relazione:

$$P = \frac{L \times V_{\text{perm}} \times (273.15\text{K})}{A \times T \times \Delta P \times (76\text{cmHg})} \left(\frac{dP}{dt} \right) \quad (6.3)$$

dove L è lo spessore della membrana (cm), V_{perm} è il volume di permeato (cm^3), A è la superficie della membrana (cm^2), T è la temperatura assoluta (K), ΔP è la differenza di pressione tra l'alimentazione ed il permeato (cmHg) e dP/dt è la variazione di pressione di permeato nel tempo (cmHg/s).

- Le misure di pervaporazione, atte a misurare il cross-over del metanolo attraverso i campioni di SPEEK-WC24 e SPEEK-WC48, sono state realizzate a 25 e 60 °C mediante l'uso di miscele acqua-metanolo in concentrazioni variabili (25, 50, 75 e 90 % (v/v)). Lo schema dell'impianto di pervaporazione è illustrato in Fig. 6.4. La pressione nella zona di alimentazione è stata posta pari a 1 bar mentre quella del permeato pari a meno di 3 mbar. Il permeato, sottoforma di vapore, viene condensato mediante un bagno di idrogeno liquido. Il flusso totale (J_{tot}) e quello del metanolo ($J_{\text{CH}_3\text{OH}}$) sono stati valutati in accordo con le seguenti equazioni:

$$J_{\text{total}} = \frac{W_{\text{perm}}}{t \times A} \quad (6.4)$$

$$J_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{D_{\text{CH}_3\text{OH}} \times c_{\text{CH}_3\text{OH}}}{(D_{\text{CH}_3\text{OH}} \times c_{\text{CH}_3\text{OH}}) + (D_{\text{H}_2\text{O}} \times c_{\text{H}_2\text{O}})} \times J_{\text{total}} \quad (6.5)$$

dove:

W_{perm} è la massa della soluzione permeata in stato vapore (g),

t è il tempo di permeazione (min),

A è la superficie di membrana (cm^2),

$D_{\text{CH}_3\text{OH}}$ e $D_{\text{H}_2\text{O}}$ sono le densità (g/cm^3) del metanolo e dell'acqua, rispettivamente,

$c_{\text{CH}_3\text{OH}}$ e $c_{\text{H}_2\text{O}}$ sono le concentrazioni nel permeato del metanolo e dell'acqua, rispettivamente.

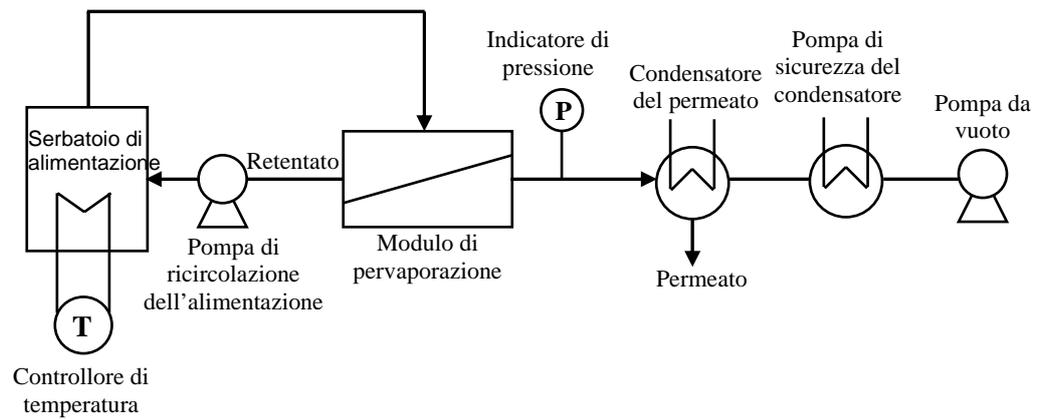


Fig. 6.4 Impianto di pervaporazione

- La presenza dei gruppi solfonici nei campioni di SPEEK-WC24 e SPEEK-WC48 è stata accertata mediante analisi FT-IR (in un intervallo caratteristico $1070\text{-}900\text{ cm}^{-1}$) per diretta comparazione con l'analisi condotta su campioni di PEEK-WC puro.
- Le analisi DSC sono state realizzate utilizzando 8 mg di ciascun campione di membrana e sono state costituite da due cicli di riscaldamento, realizzati ad una velocità di $15\text{ °C}/\text{min}$ sotto atmosfera di azoto.
- Le misure di conducibilità protonica sono state realizzate sui campioni in un intervallo di temperatura [$40\text{-}100\text{ °C}$] al 100% di umidità relativa a frequenze comprese tra $10\text{ Hz} - 1\text{ MHz}$.

6.3 Risultati sperimentali

Le analisi FT-IR condotte sui campioni di SPEEK-WC24 e SPEEK-WC48 hanno confermato la presenza di gruppi solfonici per diretta comparazione dei loro spettri con quello del PEEK-WC puro (Fig. 6.5). I picchi rilevati a 1030-1020 cm^{-1} corrispondono al tipico stiramento simmetrico dei gruppi solfonici ($-\text{SO}_3\text{H}$) [10,11]. La seconda serie di picchi, rilevata a 920-930 cm^{-1} , potrebbe essere dovuta ad un aumento del livello di solfonazione, causato da una sostituzione elettrofila degli atomi di idrogeno nell'anello aromatico del PEEK-WC con i gruppi solfonici [10,12].

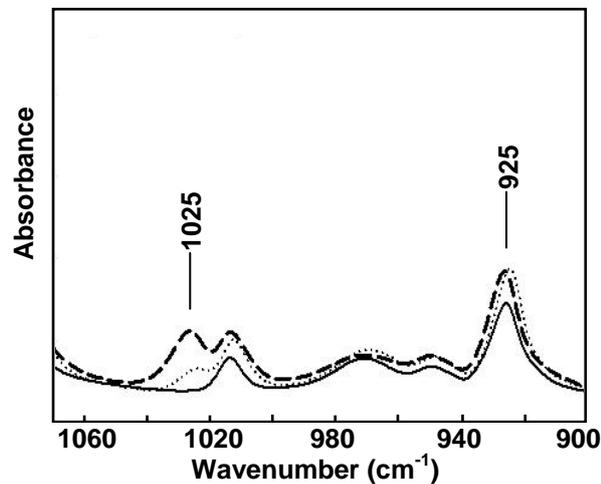


Fig. 6.5 Analisi FTIR di PEEK-WC (—), SPEEK-WC24 (.....) e SPEEK-WC48 (- - -)

Per quanto riguarda le proprietà termiche, il PEEK-WC puro possiede una temperatura di transizione vetrosa di 228 °C ed una di degradazione di 454 °C.

Le analisi DSC condotte sulle membrane post-solfonate, costituite da due differenti riscaldamenti (Fig. 6.6 (a) e (b)), hanno mostrato che sia per il SPEEK-WC24 sia per il SPEEK-WC48 la temperatura di transizione vetrosa è di circa 220 °C.

La presenza di un picco nel secondo ciclo di riscaldamento (registrato a circa 230 °C) è probabilmente dovuta ad una maggiore cristallinità dei campioni causata da un successivo riarrangiamento molecolare durante il processo di raffreddamento [9,10].

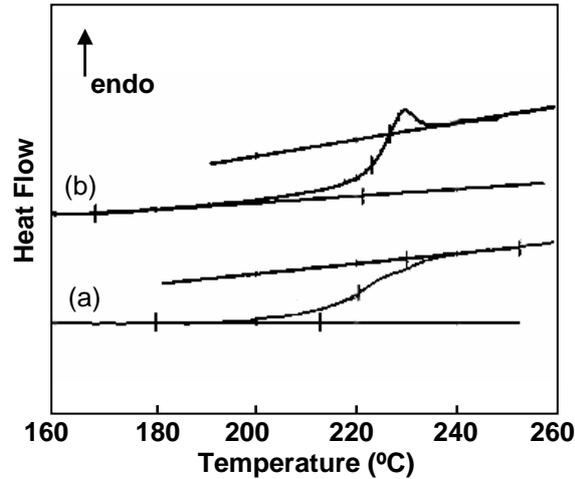


Fig. 6.6 Analisi DSC per SPEEK-WC48 relativi al primo (a) ed al secondo riscaldamento (b)

L'influenza della capacità di scambio ionico e del grado di solfonazione sulle proprietà elettrochimiche delle membrane sono state studiate e comparate con quelle del Nafion[®] 117. L'incremento del livello di solfonazione delle membrane comporta un incremento della IEC e del DS (Tab. 6.2) [9,10].

Difatti, la IEC del SPEEK-WC24 è pari a 0.169 meq_{H+}/g ed il DS al 8.48%, mentre per il SPEEK-WC48 (che presenta un maggiore stato di solfonazione) la IEC è pari a 0.217 meq_{H+}/g ed il DS al 10.97%. Confrontando questi risultati con quelli del Nafion (0.931 meq_{H+}/g e 122.7% per IEC e DS rispettivamente), le membrane post solfonate mostrano valori più bassi a causa del loro minore stato di solfonazione. Ciò è dovuto al loro più basso stato di solfonazione causato probabilmente dalla maggiore concentrazione dei gruppi solfonici sulla superficie dei campioni piuttosto che all'interno loro matrice polimerica.

Membrane	IEC (meq _{H+} /g)	DS (%)	Water uptake (wt.%)
SPEEK-WC24	0.169	8.48	8.3
SPEEK-WC48	0.217	10.97	9.4
Nafion [®] 117 [10]	0.931	122.7	23

Tab. 6.2 IEC, DS e water uptake a 80 °C per SPEEK-WC24, SPEEK-WC48 e Nafion117

Il più alto valore di water uptake (Tab. 6.2) mostrato dal SPEEK-WC48 rispetto al SPEEK-WC24 è dovuto al maggior grado di solfonazione e parimenti quello del Nafion[®] 117 è nettamente più elevato (23% [10]) rispetto alle membrane post solfonate poiché il suo grado di solfonazione è circa 122.7%.

La permeazione dei gas è un parametro di valutazione molto importante poiché da esso è possibile stabilire l'entità del cross-over dell'alimentazione gassosa. Pertanto, per entrambe le membrane in stato completamente umido è stata misurata la permeabilità all'idrogeno ed all'ossigeno sia a 25 sia a 80 °C. Per comparazione, le stesse misure sono state realizzate anche su campioni di PEEK-WC puro e di Nafion[®] 117 (Tab. 6.3). Sia a 25 che a 80 °C, le permeabilità dei gas risultano più alte nei campioni di membrane aventi un più alto grado di solfonazione; infatti, la permeabilità dell'idrogeno a 25 °C passa dai 6.00 barrer del PEEK-WC puro agli 8.48 barrer dello SPEEK-WC24 e ai 35.50 barrer del SPEEK-WC48.

Membrane	P (barrer ^a)			
	25 °C		80 °C	
	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂
SPEEK-WC24	8.48	0.67	30.50	10.00
SPEEK-WC48	35.50	8.24	49.00	13.90
PEEK-WC ^b	6.00	0.70	n/a	n/a
Nafion [®] 117 ^c	60.00	1.00	180.0	90.00

^a barrer = 10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm / cm² s cmHg

^b [14]

^c A 25 °C [13] e a 80 °C [4]

Tab. 6.3 Confronto delle permeabilità di H₂ e O₂ a 25 e 80 °C tra membrane post solfonate di PEEK-WC, PEEK-WC puro e Nafion 117

Il cross-over del metanolo attraverso le membrane polimeriche e' generalmente tanto maggiore quanto più aumenta la temperatura ed il contenuto di metanolo nella miscela di alimentazione.

Utilizzando l'impianto di pervaporazione schematizzato in Fig. 6.4, a 25 °C il SPEEK-WC48 ha mostrato un flusso di metanolo (pari a 7.75×10⁻⁵-1.38×10⁻⁴ g/min cm²) più basso rispetto a quello del Nafion[®]117 (2.17×10⁻³-3.55×10⁻³ g/min cm²). Ciò può esser

attribuito alla differenza tra la microstruttura delle membrane post solfonate e quella del Nafion[®] 117. In presenza di acqua, i gruppi solfonici nella microstruttura del Nafion[®] 117 possono aggregarsi e formare un cluster idrofilico tale da generare canali polari che favoriscono il passaggio delle molecole di metanolo. Viceversa, per le membrane post solfonate, a causa dei legami poliaromatici rigidi, non è possibile la generazione di tali canali e, di conseguenza, il cross-over del metanolo è più basso rispetto a quello del Nafion[®]117 (Tab. 6.5).

	25°C	60°C
	P _{CH₃OH} [barrer ^a]	
Nafion117	21300	60000
SPEEK-WC 48	18	30,3

$$^a \text{ barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm} / \text{cm}^2 \text{ s cmHg}$$

Tab. 6.5 Permeabilità del metanolo a 25 e 60°C per le membrane SPEEK-WC48 e Nafion117

Le proprietà elettriche delle membrane SPEEK-WC24 e SPEEK-WC48 sono state studiate sulla base delle impedenze complesse misurate applicando una corrente alternata a varie frequenze ed in Fig. 6.7 sono riportate le conducibilità protoniche nell'intervallo di temperature 40-100 °C e 100% di umidità relativa dei campioni.

La conducibilità protonica aumenta al crescere della temperatura e del grado di solfonazione dei campioni. Difatti, quella mostrata dal SPEEK-WC48 è più alta rispetto a quella del SPEEK-WC24 e a 100 °C essa è pari a $7.0 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ per il primo, mentre è $5.5 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ per il secondo.

I bassi valori di conducibilità mostrati dalle membrane post solfonate sono probabilmente dovuti all'assenza di gruppi solfonici all'interno del bulk nonché alla diminuzione dell'energia di attivazione per la conducibilità protonica ad elevate temperature [12]. Per comparazione, il Nafion[®] 117 ha invece mostrato un valore di conducibilità protonica di $6.9 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ a 100 °C e 100% di umidità relativa.

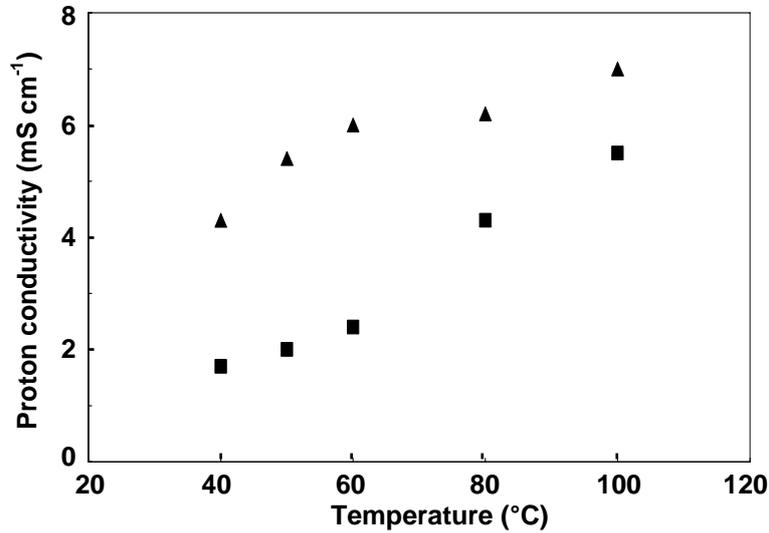


Fig. 6.7 Conducibilità protonica per SPEEK-WC24 (■) e SPEEK-WC48 (▲); R.H. pari al 100%

6.4 Conclusioni

La procedura di post solfonazione di membrane di PEEK-WC (con soluzioni di acido solforico al 24 e 48%) ha dato luogo a campioni dotati di un'ottima stabilità termica e meccanica, bassi valori di cross-over di idrogeno e metanolo ma anche bassi valori di conducibilità protonica. Ciò permette di affermare che l'uso di tali membrane sembra più opportuno per celle a combustibile di tipo DMFC, dove il modesto cross-over dell'alimentazione rispetto al Nafion117 è nettamente l'aspetto più importante.

D'altro canto, le basse permeabilità all'idrogeno evidenziate sia dai campioni di SPEEK-WC24 sia da quelli di SPEEK-WC48 permetterebbero il loro impiego, migliorando le conducibilità protoniche, anche nelle PEMFC.

Bibliografia

- [1] F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, E. Passalacqua, "Sulfonated polysulfone as promising membranes for polymer electrolyte fuel cells", *J. Appl. Polymer Sci.*, 177 (2000) 1250-1257.
- [2] P. Staiti, F. Lufrano, A.S. Aricò, E. Passalacqua, V. Antonucci, "Sulfonated polybenzimidazole membranes-preparation and physico-chemical characterization", *J. Membrane Sci.*, 188 (2001) 71-78.
- [3] Maria J. Ariza, Deborah J. Jones, Jacques Rozière, "Role of post-sulfonation thermal treatment in conducting and thermal properties of sulfuric acid sulfonated poly(benzimidazole) membranes", *Desalination*, 147 (2002) 183-189.
- [4] D.J. Jones, J. Rozière, "Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications", *J. Membrane Sci.*, 185 (2001) 41-58.
- [5] T. Kobayashi, M. Rikukawa, K. Sanui, N. Ogata, "Proton-conducting polymers derived from poly(ether-etherketone) and poly(4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylene)", *Solid State Ionics*, 106 (1998) 219-225.
- [6] A. Gordano, G. Clarizia, A. Torchia, F. Trotta, E. Drioli, "New membranes from PEEK-WC and its derivatives", *Desalination*, 145 (2002) 47-52.
- [7] F. Trotta, E. Drioli, G. Moraglio, E. Baima Poma, "Sulfonation of Polyetheretherketone by Chlorosulfuric Acid", *J. Appl. Pol. Sci.*, 70 (1998) 477-482.
- [8] E. Drioli, A. Regina, M. Casciola, A. Oliveti, F. Trotta, T. Massari, "Sulfonated PEEK-WC membranes for possible fuel cell applications", *J. Membrane Sci.*, 228 (2004) 139.
- [9] L. Paturzo, A. Basile, A. Iulianelli, J.C. Jansen, I. Gatto, E. Passalacqua, "High temperature proton exchange membrane fuel cell using a sulfonated membrane obtained via H₂SO₄ treatment of PEEK-WC", *Catal. Today*, 104 (2005) 213.
- [10] A. Basile, L. Paturzo, A. Iulianelli, I. Gatto, E. Passalacqua, "Sulfonated PEEK-WC membranes for proton-exchange membrane fuel cell: Effect of the increasing level of sulfonation on electrochemical performances", *J. Membrane Sci.*, 281 (2006) 377-385.
- [11] J.F. Blanco, Q.T. Nguyen, P. Schaezel, "Novel hydrophilic membrane materials:

- sulfonated polyethersulfone Cardo”, *J. Membr. Sci.*, 186 (2001) 267-279.
- [12] G. Zundel, “Hydrate structures, intermolecular interactions and proton conducting mechanism in polyelectrolyte membranes – infrared results”, *J. Membrane Sci.*, 11 (1982) 249-274.
- [13] T. Skai, H. Takemaka, N. Wakabayashi, Y. Kawarni, E. Torikai, “Gas permeation properties of solid polymer electrolyte (SPE) membranes”, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 1328-1332.
- [14] G. Golemme, E. Drioli, F. Lufrano, “Gas transport properties of high performance polymers”, *Polymer Sci.*, 36 (1994) 1647-1652.

Ringraziamenti

Desidero ringraziare il Prof. Enrico Drioli per il supporto e le opportunità offertemi nel corso dei tre anni di dottorato.

La mia stima e riconoscenza va all'Ing. Angelo Basile per la sua opera di indirizzo e per i suoi suggerimenti riguardo alla mia attività di ricerca.

Un affettuoso ringraziamento va all'amico e collega Fausto Gallucci per i tanti momenti di lavoro ed esperienze passati assieme; se ho paura dell'aereo ora è anche colpa sua.

Un particolare ringraziamento va ad Adele Brunetti, per il suo aiuto e per sapere di poter contare su di lei

Un caro saluto va agli amici Francesco Scura, Antonella Piscioneri e Paola Bernardo con i quali ho passato tante ore di lavoro in laboratorio

Un grazie di cuore va all'amica Simona per il suo aiuto offertomi nelle battute finali della tesi.

Ed, infine, un grazie a tutti gli amici dell'ITM-CNR e del Dipartimento di Ingegneria Chimica che a vario titolo hanno contribuito alla buona riuscita di questo lavoro di dottorato.