

**POLITECNICO DI MILANO**

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in  
Ingegneria Energetica



**Caratterizzazione sperimentale di un reattore a membrana per  
la produzione di idrogeno**

Relatore: Prof. Stefano CAMPANARI

Co-relatore: Ing. Gioele DI MARCOBERARDINO

Tesi di Laurea di:

Francesco SOSIO Matr. 771281

Anno Accademico 2012 - 2013



*Ai miei genitori*



*Desidero ringraziare il Professore Stefano Campanari per il prezioso ruolo di coordinatore e per la disponibilità dimostrata.*

*Un grazie particolarmente sentito all'ingegnere Di Marcoberardino per il tempo che mi ha dedicato e la disponibilità con cui mi ha assistito durante ogni fase della realizzazione di questo lavoro.*

*Non avrei mai potuto raggiungere questo traguardo senza l'appoggio della mia famiglia che mi ha dato l'opportunità di intraprendere questo percorso durante il quale mai mi ha fatto mancare il suo sostegno. Un grazie a papà, a mamma e alle mie sorelle.*

*Grazie a Federica che ha condiviso con me questo traguardo, sopportandomi e supportandomi di giorno in giorno.*

*Un ringraziamento speciale a tutti i miei Amici.*



---

## Sommario

Sommario .....	- 7 -
Indice delle figure .....	- 11 -
Indice dei grafici .....	- 13 -
Indice delle tabelle .....	- 17 -
Sommario .....	- 20 -
Abstract .....	- 21 -
Introduzione .....	- 22 -
1 I reattori a membrana .....	- 25 -
1.1 La tecnologia dei reattori a membrana .....	- 25 -
1.2 Principio di funzionamento dei reattori a membrane .....	- 26 -
2 Il banco di prova.....	- 37 -
2.1 Descrizione del banco membrane.....	- 37 -
2.2 Process Flow Diagram.....	- 37 -
2.3 Piping and instrumentation diagram.....	- 40 -
2.3.1 Sistema di alimentazione dei reagenti.....	- 40 -
2.3.2 Sezione del reattore a membrana .....	- 43 -
2.3.3 Sezione di controllo e analisi .....	- 48 -
2.4 Controllo della pressione in anello chiuso.....	- 50 -
2.5 Procedura di accensione e gestione del banco.....	- 52 -
2.6 Programma di controllo .....	- 55 -
3 Caratterizzazione della membrana .....	- 57 -
3.1 Cenni teorici ai supporti densi a base Palladio .....	- 57 -
3.2 Sperimentazione .....	- 59 -
3.2.1 Prove di sensitività e dipendenza del coefficiente “n” dalla temperatura.....	- 69 -
4 Prove sperimentali.....	- 73 -
4.1 Determinazione del campo di funzionamento del reattore a membrana e definizione del set di prove .....	- 74 -
4.2 Gestione del banco durante la sperimentazione .....	- 75 -

---

4.3	Prove di reazione con driving force nulla.....	- 80 -
4.3.1	Il problema del reforming inverso.....	- 80 -
4.3.2	Prima campagna sperimentale.....	- 84 -
4.3.3	Seconda campagna sperimentale.....	- 88 -
4.3.4	Terza campagna di reforming .....	- 89 -
4.3.5	Confronto tra le prove di reazione con driving force nulla.....	- 93 -
4.4	Prove di reforming con permeazione .....	- 94 -
4.4.1	Prima campagna di reforming con permeazione.....	- 94 -
4.4.2	Seconda campagna di reforming con permeazione.....	- 96 -
4.5	Confronto dei risultati ottenuti dalle prove di reforming con permeazione .....	- 100 -
4.6	Confronto tra le configurazioni testate.....	- 101 -
5	Errori strumentali e propagazione degli errori .....	- 109 -
5.1	Stima dell'incertezza associata alla singola misurazione.....	- 109 -
5.2	Caratteristiche delle misure .....	- 111 -
5.2.1	Misure di temperatura .....	- 111 -
5.2.2	Misure di portata .....	- 113 -
5.2.3	Misura di pressione .....	- 114 -
5.2.4	Misura di composizione .....	- 115 -
5.3	Propagazione dell'errore .....	- 118 -
5.3.1	Propagazione dell'errore nel calcolo dell'H <sub>2</sub> retentato .....	- 118 -
5.3.2	Propagazione dell'errore al calcolo della portata di retentato .....	- 119 -
5.3.3	Propagazione dell'errore al calcolo della conversione del metano .....	- 120 -
6	Modello matematico monodimensionale del reattore a membrana .....	- 121 -
6.1	Variabili di ingresso e principali assunzioni .....	- 121 -
6.1.1	Proprietà fisiche e composizione della miscela .....	- 122 -
6.1.2	Zona Alimentazione: reazioni e modelli cinetici .....	- 124 -
6.1.3	La membrana all'interno del modello.....	- 128 -
6.1.4	Catalizzatore.....	- 129 -
6.2	Teoria calcolo numerico .....	- 129 -
6.3	Bilancio materiale.....	- 131 -



---

6.4	Bilancio energetico .....	- 132 -
6.4.1	Coefficiente globale di scambio termico.....	- 133 -
6.4.2	Bilancio energetico lato alimentazione .....	- 135 -
6.4.3	Bilancio energetico lato gas caldi .....	- 136 -
6.4.4	Bilancio energetico lato permeato.....	- 138 -
6.5	Calibrazione del modello in base alle prove sperimentali.....	- 139 -
6.5.1	Confronto risultati sperimentali e risultati simulazione .....	- 140 -
6.5.2	Risultati simulazioni per la configurazione driving force nulla-	140 -
6.5.3	Effetto dell'assorbimento competitivo di altre specie.....	- 143 -
6.5.4	Modello del reattore in configurazione reforming con permeazione	- 145 -
6.5.5	Modello del reattore con hot gas come sorgente di calore .....	- 148 -
7	Analisi della filiera per la produzione dell'etanolo .....	- 153 -
7.1	La materia prima.....	- 154 -
7.2	Layout di processo.....	- 155 -
7.2.1	Premessa.....	- 155 -
7.2.2	Steam explosion .....	- 156 -
7.2.3	Gestione degli zuccheri derivanti dall'idrolisi dell'emicellulosa....	- 158 -
7.2.4	Idrolisi della cellulosa .....	- 159 -
7.2.5	Fermentazione .....	- 160 -
7.2.6	Distillazione .....	- 161 -
7.2.7	Trattamento delle acque reflue.....	- 162 -
7.2.8	Recupero energetico.....	- 163 -
7.3	Esempio di bilancio energetico per impianto di produzione di etanolo di II generazione.....	- 164 -
7.4	Cinetiche del reforming di etanolo .....	- 173 -
8	Conclusioni .....	- 179 -
9	Appendice .....	I
9.1	Appendice A .....	I
9.2	Appendice B .....	XVII

---

9.3	Appendice C .....	XXI
10	Bibliografia .....	XXV

---

## Indice delle figure

Figura 0.1. Suddivisione delle fonti da cui viene prodotto l'idrogeno .....	- 23 -
Figura 1.1. Assetto di un impianto di tubolar steam reforming.....	- 25 -
Figura 1.2. Assetto di un reformer a membrane .....	- 26 -
Figura 1.3. Principio di funzionamento delle membrane .....	- 27 -
Figura 1.4. Esempio di membrana in configurazione flusso incrociato .....	- 28 -
Figura 1.5. flussi equicorrenti .....	- 29 -
Figura 1.6. Configurazione controcorrente.....	- 29 -
Figura 1.7. Relazione tra la tolleranza all'H <sub>2</sub> S e la temperatura (conversione fissata al 95%) .....	- 32 -
Figura 1.8. Schema di un reattore a membrana a letto fluido per il reforming del CH <sub>4</sub> . .....	- 34 -
Figura 2.1. Il banco di prova presso il laboratorio di microcogenerazione ..	- 38 -
Figura 2.2. Proces Flow diagram.....	- 39 -
Figura 2.3. Schema P&ID.....	- 42 -
Figura 2.4. Schema descrittivo della struttura della membrana.....	- 45 -
Figura 2.5. Schema del reattore di Reforming.....	- 46 -
Figura 2.6. Configurazione forno e reattore .....	- 47 -
Figura 2.7. Schema di controllo della pressione del reattore con il regolatore PID .....	- 51 -
Figura 2.8. Prima pagina del front panel del programma di controllo del banco .....	- 55 -
Figura 2.9. Aspetto della schermata di regolazione della pressione.....	- 56 -
Figura 3.1. Esempio di posizione tetraedrica e ottaedrica .....	- 58 -
Figura 6.1. Schema del reattore a membrane studiato nel modello monodimensionale .....	- 121 -
Figura 6.2. Calore specifico del monossido di carbonio .....	- 123 -
Figura 6.3. Esempio di divisione del reattore imponendo la conversione limite $X_{CH_4} < 0,01$ .....	- 130 -
Figura 6.4. Direzione dei flussi del bilancio energetico lato alimentazione.-	135 -
Figura 6.5. Direzione flussi del bilancio energetico lato gas caldi.....	- 137 -
Figura 6.6. Direzione flussi del bilancio energetico lato permeato .....	- 138 -
Figura 7.1. Schema del processo di produzione dell'etanolo .....	- 156 -
Figura 7.2. Schema del reattore di steam explosion .....	- 157 -
Figura 7.3. Schema del sistema per il recupero degli zuccheri C <sub>5</sub> .....	- 159 -
Figura 7.4. Schema del processo di distillazione.....	- 161 -
Figura 7.5. Schema dei flussi di acqua in ingresso e in uscita dai diversi moduli del processo.....	- 169 -



---

## Indice dei grafici

Grafico 2.1	Andamento della permeabilità di diversi materiali in funzione della temperatura.....	- 31 -
Grafico 2.2	Tendenza nella formazione di carbonio in funzione della pressione .....	- 33 -
Grafico 3.1	Prima campagna a 450 [°C] .....	- 63 -
Grafico 3.2	Campagne di permeazione a 450°C.....	- 64 -
Grafico 3.3	Profilo di temperatura sulla membrana.....	- 65 -
Grafico 3.4	Determinazione dell'equazione linearizzata del flusso .....	- 66 -
Grafico 3.5	Confronto tra i valori sperimentali e quelli calcolati .....	- 67 -
Grafico 4.1	Andamento temperature per il controllo della vaporizzazione .....	- 77 -
Grafico 4.2	Calo di temperatura corrispondente all'avvio delle reazioni di reforming .....	- 78 -
Grafico 4.3	Andamento del profilo di T rilevato dalla TI-804 nell'istante in cui viene attivata la permeazione.....	- 79 -
Grafico 4.4	Picco negativo di portata in corrispondenza di uno scarico condensa.....	- 79 -
Grafico 4.5	Andamento del consumo di idrogeno legato alle reazioni di metanazione .....	- 81 -
Grafico 4.6	Confronto tra i profili di temperatura per una portata di 0,5 NI/min .....	- 82 -
Grafico 4.7	Confronto tra i profili di temperatura per una portata di 1 NI/min .....	- 83 -
Grafico 4.8	Conversione prima campagna di reazione con driving force nulla .....	- 86 -
Grafico 4.9	Portata di idrogeno prima campagna di reazione con driving force nulla .....	- 86 -
Grafico 4.10	Valori di portate rilevati per la prima campagna con driving force nulla .....	- 87 -
Grafico 4.11	Conversione terza campagna di reforming con driving force nulla .....	- 90 -
Grafico 4.12	Portata di retentato terza campagna di reforming con driving force nulla.....	- 91 -
Grafico 4.13	Valori di portate rilevati per la terza campagna con driving force nulla .....	- 92 -
Grafico 4.14	Confronto tra le campagne di reforming con driving force nulla .....	- 93 -
Grafico 4.15	Conversione terza campagna di reforming e permeazione .....	- 97 -

---

Grafico 4.16 Portate di retentato e permeato per la terza campagna di reforming e permeazione .....	- 97 -
Grafico 4.17 Portata di idrogeno terza campagna di reforming e permeazione .....	- 98 -
Grafico 4.18 Valori di portate rilevati per la terza campagna di reforming e permeazione .....	- 98 -
Grafico 4.19 Andamento dell'HRF nella seconda campagna di reazione e permeazione .....	- 99 -
Grafico 4.20 Confronto conversione con e senza permeazione: space time: $97,13 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}/\text{moliCH}_4$ .....	- 102 -
Grafico 4.21 Esempio andamento portate prova di reforming con permeazione(0,5 NI/min CH <sub>4</sub> ) .....	- 104 -
Grafico 4.22 Esempio andamento portate prova di reforming (0,5 NI/min CH <sub>4</sub> ).....	- 104 -
Grafico 4.23 Confronto conversione con e senza permeazione: space time $48,56 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}/\text{moliCH}_4$ .....	- 105 -
Grafico 4.24 Confronto campagne di reforming con driving force nulla al variare dello space time .....	- 106 -
Grafico 4.25 HRF complessivo.....	- 107 -
Grafico 5.1 Esempio della distribuzione delle misure relative alla TI-806 .....	- 112 -
Grafico 5.2 Esempio della distribuzione delle misure relative alla termocoppia TI-802 .....	- 113 -
Grafico 5.3 Esempio della distribuzione delle misure relative all'FI-906...	- 113 -
Grafico 5.4 Esempio della distribuzione delle misure relative al PT-801 ..	- 114 -
Grafico 5.5 Curve di taratura del gascromatografo.....	- 116 -
Grafico 6.1. Prova 575°C 5 bar(a) .....	- 142 -
Grafico 6.2. Prova 600°C 5 bar(a) .....	- 143 -
Grafico 6.3. Andamenti forniti dalla simulazione per la prova 600°C, 5 bar(a).....	- 147 -
Grafico 6.4. Andamenti forniti dalla simulazione per la prova 575°C, 5 bar(a).....	- 148 -
Grafico 6.5. Andamento della conversione e dell'HRF in funzione della temperatura per configurazione equicorrente .....	- 149 -
Grafico 6.6. Andamento della T hot gas e della T alimentazione lungo il reattore per la configurazione equicorrente .....	- 150 -
Grafico 6.7. Confronto in termini di prestazioni per 2 differenti portate di hot gas .....	- 150 -
Grafico 6.8. Confronto in termini di conversione del metano e HRF tra configurazione equicorrente e controcorrente .....	- 151 -
Grafico 6.9 Confronto in termini di profili di temperatura tra configurazione equicorrente e controcorrente .....	- 151 -
Grafico 7.1. Suddivisione della potenza elettrica installata nell'impianto ...	- 166 -

---

Grafico 7.2. Ripartizione energetica dei vari flussi di acqua .....	- 167 -
Grafico 7.3. Flussi entalpici del vapore .....	- 172 -
Grafico 7.4. Suddivisione della potenza richiesta.....	- 173 -





---

## Indice delle tabelle

Tabella 2.1. correlazioni temperatura-pressione.....	- 44 -
Tabella 2.2. Composizione catalizzatore.....	- 47 -
Tabella 3.1 Risultati ottenuti dalle prove di permeabilità.....	- 62 -
Tabella 3.2. Andamento di $R^2$ in funzione del coefficiente "n".....	- 63 -
Tabella 3.3. Riassunto dei valori $R^2$ ottenuti per le campagne 1 e 2.....	- 64 -
Tabella 3.4. Riassunto dei risultati ottenuti.....	- 67 -
Tabella 3.5. Confronto dei risultati ottenuti.....	- 68 -
Tabella 3.6. Risultati analisi di sensitività.....	- 70 -
Tabella 4.1 Riassunto delle condizioni operative indagate.....	- 74 -
Tabella 4.2. Caratteristiche delle campagne di reazione con driving force nulla.....	- 75 -
Tabella 4.3. Caratteristiche delle campagne di reazione con driving force diversa da zero.....	- 75 -
Tabella 4.4. Risultati della prima campagna sperimentale di reazione con driving force nulla.....	- 85 -
Tabella 4.5. Risultati della seconda campagna sperimentale di reforming con driving force nulla.....	- 88 -
Tabella 4.6. Valori di portata della prima campagna con driving force nulla.....	- 89 -
Tabella 4.7. Risultati della terza campagna di reforming.....	- 90 -
Tabella 4.8. Risultati della prima campagna di reforming e permeazione.....	- 95 -
Tabella 4.9. Valori di portata della prima campagna con permeazione.....	- 95 -
Tabella 4.10. Risultati della seconda campagna di reforming e permeazione.....	- 96 -
Tabella 4.11. Confronto tra i valori di conversione ottenuti.....	- 100 -
Tabella 4.12. Incremento della conversione del metano in funzione della temperatura.....	- 103 -
Tabella 4.13. Incremento della conversione del metano in funzione della pressione.....	- 103 -
Tabella 5.1. Intervalli di confidenza associati a diversi fattori di copertura.....	- 111 -
Tabella 5.2. Risultati prova di Reforming 550°C, 6 bar.....	- 117 -
Tabella 5.3. Risultati prova di reforming e permeazione 600°C 4 bar.....	- 117 -
Tabella 5.4. Coefficienti correttivi.....	- 119 -
Tabella 6.1. Coefficienti delle costanti cinetiche nel modello di Xu & Froment [36].....	- 127 -
Tabella 6.2. Coefficienti delle costanti cinetiche del modello Namaguchi & KiKuchi [37].....	- 127 -

Tabella 6.3	Coefficienti delle costanti cinetiche del modello Hou&Hughes [38]	- 127 -
Tabella 6.4.	Valori degli eta per le prove di reforming con driving force nulla	- 140 -
Tabella 6.5.	Confronto risultati per prova a 550°C 5 bar	- 141 -
Tabella 6.6.	Confronto risultati per prova a 575°C 5 bar	- 141 -
Tabella 6.7.	Confronto risultati per prova a 600°C 5 bar	- 141 -
Tabella 6.8.	Valore degli eta associati alla configurazione reforming con permeazione	- 145 -
Tabella 6.9.	Confronto dati sperimentali e dati simulazione per una condizione 575°C 5 bar(a)	- 145 -
Tabella 6.10.	Confronto dati sperimentali e dati simulazione per una condizione 600°C 5 bar(a)	- 146 -
Tabella 6.11.	Risultati prove con hot gas	- 149 -
Tabella 7.1.	Composizione della paglia di mais	- 154 -
Tabella 7.2	Suddivisione della potenza elettrica richiesta dall'impianto	- 165 -
Tabella 7.3.	Richiesta di acqua calda	- 166 -
Tabella 7.4.	Richiesta di acqua fredda	- 167 -
Tabella 7.5.	Consumo di vapore	- 170 -
Tabella 8.6.	Coefficienti delle costanti cinetiche nel modello 4:V.Mas, M.L. Bergamini:	- 177 -
Tabella 8.7.	Coefficienti delle costanti cinetiche del modello 5:V.Mas, M.L. Bergamini:	- 177 -
Tabella 8.8.	Coefficienti delle costanti cinetiche del modello 6: V.Mas, G. Garcia power law [52]	- 177 -
Tabella 8.9.	Coefficienti delle costanti cinetiche del modello 7: Akande: Power law [53]	- 177 -
Tabella 9.1.	Prima campagna di reforming	I
Tabella 9.2.	Prima campagna di reforming	II
Tabella 9.3.	Prima campagna di reforming	III
Tabella 9.4.	Prima campagna di reforming	IV
Tabella 9.5.	Prima campagna di reforming	V
Tabella 9.6.	Prima campagna di reforming	VI
Tabella 9.7.	Prima campagna di reforming	VII
Tabella 9.8.	Prima campagna di reforming	VIII
Tabella 9.9.	Seconda campagna di reforming	IX
Tabella 9.10.	Seconda campagna di reforming e permeazione	X
Tabella 9.11.	Terza campagna di reforming	XI
Tabella 9.12	Terza campagna di reforming	XII
Tabella 9.13.	Terza campagna di reforming	XIII
Tabella 9.14.	Terza campagna di reforming e Permeazione	XIV
Tabella 9.15.	Terza campagna di reforming e Permeazione	XV
Tabella 9.16.	Terza campagna di reforming e permeazione	XVI

---

Tabella 9.17. Valori raccolti nella prove di permeazione del 18/02/2014.....	XVII
Tabella 9.18. Valori raccolti nella prove di permeazione del 18/02/2014.....	XVII
Tabella 9.19. Valori raccolti nella prove di permeazione del 25/02/2014.....	XVIII
Tabella 9.20. Valori raccolti nella prove di permeazione del 25/02/2014.....	XVIII
Tabella 9.21. Valori raccolti nella prove di permeazione del 25/02/2014.....	XIX
Tabella 9.22. Valori raccolti nella prove di permeazione del 26/02/2014.....	XIX
Tabella 9.23. Valori raccolti nella prove di permeazione del 26/02/2014.....	XX
Tabella 9.24. Componentistica del banco.....	XXI
Tabella 9.25. Misuratori di portata (gas).....	XXII
Tabella 9.26. Misuratori di portata (liquido).....	XXII
Tabella 9.27. Misuratori di temperatura.....	XXIII
Tabella 9.28. Sistemi di controllo della temperatura.....	XXIII
Tabella 9.29. Sistemi di misura della pressione.....	XXIV
Tabella 9.30. Sistemi di controllo della pressione.....	XXIV
Tabella 9.31. Analizzatore di composizione.....	XXIV

---

## Sommario

Questo lavoro di tesi si propone di caratterizzare un reattore a membrana per la produzione di idrogeno da metano. La prima parte del lavoro si concentra sulla determinazione dei parametri caratteristici della membrana analizzata ovvero il coefficiente pre-esponenziale " $P_0$ ", l'energia di attivazione " $E_a$ " e il coefficiente della driving force " $n$ ". Nella seconda parte si valutano le prestazioni del reattore in termini di conversione e "*Hydrogeny recovery factor*" per le due configurazioni adottabili: reforming con driving force nulla e reforming con permeazione. All'interno di questa trattazione si considerano differenti valori di temperatura, di pressione e di "*space time*", al fine di determinare il comportamento del dispositivo su un ampio campo di funzionamento. I risultati ottenuti vengono confrontati con quelli delle simulazioni condotte sfruttando un modello matematico stazionario monodimensionale elaborato in ambiente Matlab. Dall'analisi dei dati raccolti si confermano i benefici derivanti dall'impiego della membrana e dall'adozione di elevate temperature e pressioni operative. A conclusione del lavoro viene proposta una panoramica sulla tecnologia di produzione di etanolo di seconda generazione: esso può essere impiegato in alternativa al metano per alimentare il reattore.

PAROLE CHIAVE: Reattore a membrana, produzione di idrogeno, permeazione, reforming

---

## Abstract

This work would characterized a membrane reactor for hydrogen production from methane. The first part of the work is focused on the determination of the characteristic parameters of the analyzed membrane : the pre-exponential factor "P0" the activation energy "Ea" and the driving force coefficient "n" . In the second part we evaluate the performance of the reactor in terms of conversion and " Hydrogeny recovery factor" for two configurations: reforming without permeation and reforming with permeation. In order to determine the device's behavior in a wide operative range, we consider different values of temperature, pressure and "space time". The results obtained are compared with the simulations carried out using a stationary one-dimensional mathematical model developed in Matlab . The analysis of the data set confirm the benefits arising from the use of the membrane and the adoption of high operating temperatures and pressures . In conclusion is given an overview of the production technology of second generation ethanol : it can be used to feed the reactor in place of methane.

KEYWORDS: membrane reactor, hydrogen production, permeation, reforming

## Introduzione

L'incremento delle emissioni di gas serra e la costante crescita della domanda energetica a livello mondiale stanno spingendo l'interesse della ricerca scientifica verso l'individuazione di tecnologie volte alla riduzione dell'impatto ambientale e all'aumento del grado di efficienza. Tra i dispositivi che meglio hanno raccolto questa sfida spiccano le fuel cells.

Fra queste, quelle che meglio si prestano al settore dei trasporti e che appaiono promettenti anche per le applicazioni nel settore della microgenerazione per utenze civili, sono le "Proton Exchange Membrane" (PEM). Il successo di questa tecnologia dipende però in maniera decisiva dalla capacità di produrre in modo efficiente l'idrogeno utilizzato dalle celle PEM come alimentazione.

Sebbene quest'ultimo sia l'elemento chimico più abbondante nell'universo, sul nostro pianeta esso si presenta prevalentemente legato ad altre specie chimiche per formare acqua ( $H_2O$ ) o idrocarburi ( $C_xH_y$ ): è quindi necessario provvedere a rompere i legami con cui si lega alle altre specie per renderlo disponibile in forma molecolare e quindi sfruttabile nelle fuel cells. Nel caso delle PEM, soprattutto se operanti a bassa temperatura, insorge l'ulteriore problematica connessa al grado di purezza dell'idrogeno alimentato. Questa tipologia di fuel cells risulta infatti particolarmente sensibile, in termini di prestazione e vita utile, alla presenza di inquinanti (CO) nella corrente di alimentazione. Tale particolarità rende necessario disporre di processi di produzione di idrogeno ad elevata purezza. A questo proposito i reattori a membrana permettono di contenere le frazioni teoriche di inquinanti nell'idrogeno separato entro valori prossimi allo 0%. Questi, se confrontati con i limiti classici delle PEM a bassa temperatura (10-20 ppm), permettono di operare con fattore di utilizzo estremamente elevati (fino al 100%), cosa che non è possibile fare nel caso di alimentazione con idrogeno diluito. Tale aspetto consente di ottenere importanti benefici sul rendimento del dispositivo.

I reattori a membrana si propongono pertanto come un'ottima alternativa alla tecnologia tradizionale, dove, negli impianti microgenerativi, i prodotti del reforming, una volta inviati al PROX (per l'abbattimento della frazione di CO), vengono indirizzati direttamente all'anodo della PEM, che è quindi alimentata con una miscela di idrogeno diluito.

Come si può osservare dal grafico riportato in Figura 0.1, la produzione mondiale di idrogeno è basata essenzialmente sul reforming di idrocarburi leggeri [1], che si caratterizza per rendimenti, intesi come rapporto tra effetto utile (produzione di idrogeno ed energia elettrica) e l'energia in ingresso con il combustibile, tra l'80 e il 90% [2].

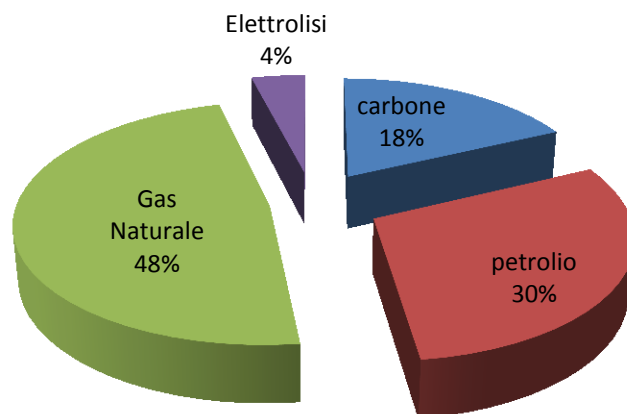


Figura 0.1. Suddivisione delle fonti da cui viene prodotto l'idrogeno

Il seguente lavoro si propone di analizzare le prestazioni di un reattore a membrana per la produzione di idrogeno da metano. In particolare si vogliono studiare i benefici derivanti dall'impiego di un reattore membranato, ossia di un reformer attrezzato con tubazioni in apposito materiale (lega Pd-Ag) in grado di separare selettivamente l'idrogeno, prodotto dalle reazioni che avvengono al suo interno, dagli altri prodotti (essenzialmente  $\text{CO}_2$ , CO e  $\text{CH}_4$  non reagito). Tra i vari aspetti si intende evidenziare i benefici in termini di conversione del metano e semplificazione di impianto rispetto a una tecnologia tradizionale. I dati sperimentali uniti alle simulazioni numeriche saranno sfruttati per delineare il comportamento del reformer su un ampio campo di condizioni di funzionamento.

Nel primo capitolo viene analizzata la tecnologia dei reattori a membrana. E' proposta una panoramica degli aspetti più importanti che giustificano il loro impiego all'interno di impianti destinati alla produzione di  $\text{H}_2$ .

Si prosegue descrivendo nel secondo capitolo il banco di prova utilizzato durante l'attività sperimentale. Si individuano a tal proposito le sue sezioni principali e si descrivono i componenti e l'attrezzatura installata. Viene inoltre riportato l'iter di accensione, conduzione e spegnimento dello stesso.

Il terzo capitolo è dedicato all'esposizione della procedura sperimentale ed analitica seguita per determinare i parametri caratteristici delle membrane installate sul reformer: permeabilità, energia di attivazione ed esponente della driving force.

Il lavoro prosegue nel quarto capitolo con la descrizione delle prove sperimentali di reforming con e senza permeazione. All'interno di questo, viene inoltre riportata l'analisi dei dati ottenuti nelle due diverse configurazioni di funzionamento del reattore.

---

Il quinto capitolo propone un'analisi delle misure sperimentali dal punto di vista dell'incertezza di misura e dei fenomeni di propagazione dell'errore.

In questa prima parte del lavoro di tesi si evidenziano i benefici derivanti dall'utilizzo di reattori a membrana. A parità di condizioni operative, l'introduzione dell'azione della membrana, determina un incremento del valore di conversione raggiunto, oltre che la realizzazione di un flusso di idrogeno ad elevata purezza. Per tale modalità di funzionamento si sono verificati i benefici derivanti dall'incremento di temperatura e pressione, oltre che dall'adozione di "space time" ridotti.

Il sesto capitolo è quindi dedicato all'analisi del modello monodimensionale sviluppato per la simulazione del comportamento di un reattore di reforming (con o senza membrane). Si è constatato che l'approssimazione monodimensionale, non tenendo conto dell'effettiva distribuzione radiale della pressione parziale dell'idrogeno, sovrastima il flusso di permeato. Per quel che riguarda invece la simulazione del comportamento del reattore in assenza di permeazione, i risultati ottenuti sono soddisfacenti.

In una logica di produzione di idrogeno da filiera "total green", il settimo capitolo propone un'analisi del processo di produzione di etanolo di seconda generazione.

Sono infine presentate le conclusioni del lavoro e gli sviluppi futuri attesi per il proseguimento delle attività trattate in questa tesi.



# 1 I reattori a membrana

## 1.1 La tecnologia dei reattori a membrana

L'idrogeno può essere prodotto a partire dal gas snaturale sfruttando le reazioni di reforming (parziale e totale) e di water gas shift.



L'assetto odierno di un impianto di tubular steam reforming per la produzione di idrogeno a partire da idrocarburi leggeri è quello riportato in Figura 1.1.

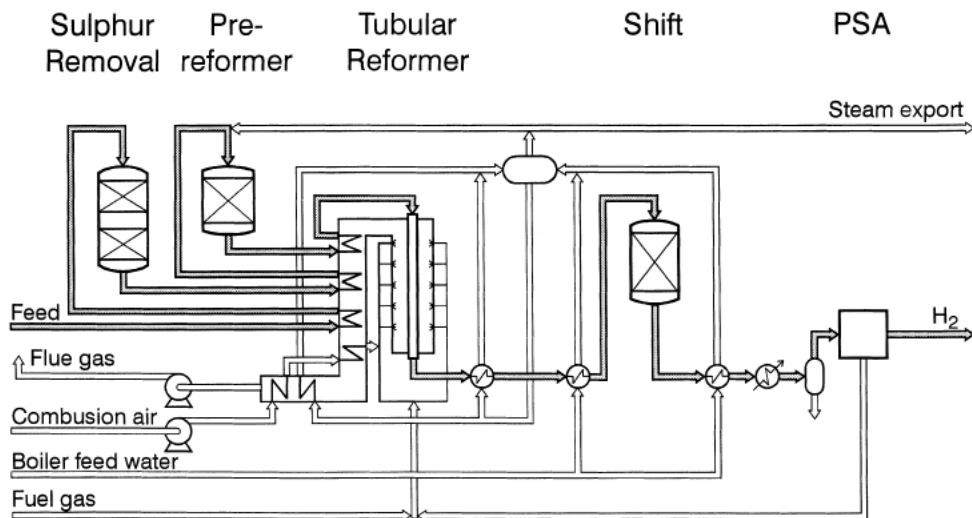


Figura 1.1. Assetto di un impianto di tubular steam reforming

Come appare ben chiaro dallo schema proposto, la capacità di ottenere in uscita una corrente di idrogeno ad elevata purezza è legata all'impiego un elevato numero di reattori, ciascuno dei quali adibito a promuovere una specifica reazione chimica. La sezione di purificazione dell'idrogeno presenta un unico reattore di water gas shift in modo tale da non spingere troppo la conversione del CO ad H<sub>2</sub> e garantire così agli off gas separati nel PSA un potere calorifico

minimo, che permetta loro di essere bruciati ed alimentare così parzialmente il forno del reforming.

L'efficienza di questi impianti, come è già stato detto, è elevata: maggiore dell'80% [2], ma anche i costi sono alti: per questo motivo l'industria dell'idrogeno è fortemente interessata a individuare delle strategie che permettano di ridurre i costi di produzione.

L'applicazione di reattori a membrane rientra in questa logica di sviluppo, in quanto permetterebbe di semplificare notevolmente lo schema impiantistico, grazie alla possibilità di eliminare la sezione destinata alla purificazione dell'idrogeno (il reattore di water gas shift e il PSA) e a parità di conversione consentirebbe di operare a temperature più contenute, beneficiando dell'azione introdotta dalle membrane. Un possibile schema di impianto potrebbe essere quello proposto in Figura 1.2 nel quale il numero di reattori si riduce notevolmente e la complessità maggiore rimane confinata al circuito di recupero del calore da destinare alla produzione di vapore.

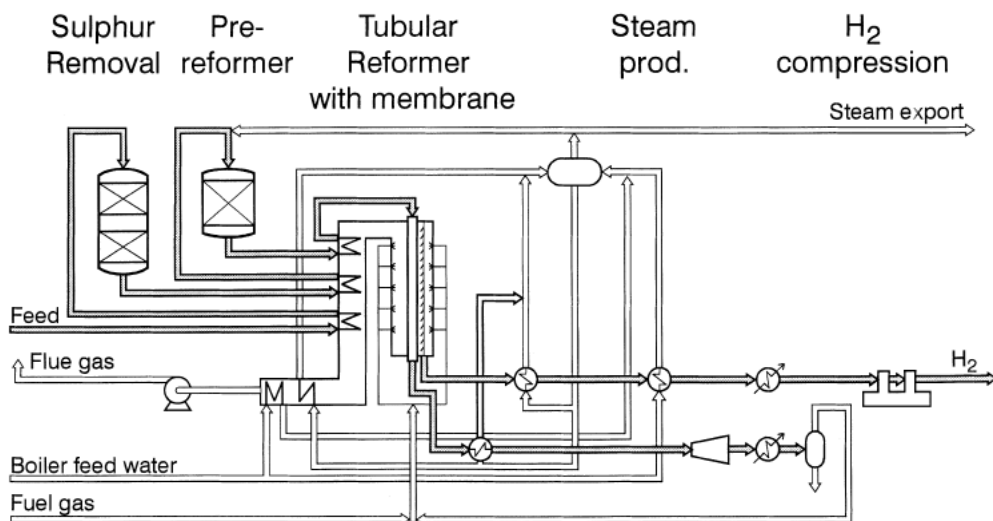


Figura 1.2. Assetto di un reformer a membrane

## 1.2 Principio di funzionamento dei reattori a membrane

Il principio di funzionamento dei reattori a membrane è ben riassunto dalla Figura 1.3: la membrana non viene confinata a una zona dell'impianto in cui avviene la separazione dei prodotti, ma è integrata direttamente all'interno del reattore di reforming. In questo modo oltre al vantaggio economico derivante dalla semplificazione dell'impianto, si aggiunge un vantaggio termodinamico: la

membrana, sottraendo in maniera continuativa l'idrogeno prodotto nella zona di reforming, sposta in modo deciso l'equilibrio delle reazioni verso i prodotti incrementando così la produttività del reattore.

In un unico passaggio si ha quindi la possibilità di ottenere una corrente di idrogeno puro senza dover spendere ulteriori risorse (economiche ed energetiche) nelle unità di purificazione.

La separazione dell'idrogeno dagli altri prodotti è ottenuta sfruttando unicamente la differenza di pressione parziale dell' $H_2$  esistente tra le due facce della membrana. Per questo motivo, la produzione diretta di idrogeno in pressione risulta più problematica: l'aumento della pressione sul lato permeato comporta una diminuzione del flusso, questo può essere ripristinato ai valori iniziali solamente accettando di incrementare la pressione del lato retentato. Va ricordato però che le reazioni di reforming sono reazioni caratterizzate da un aumento del numero di moli e quindi sono favorite alle basse pressioni.

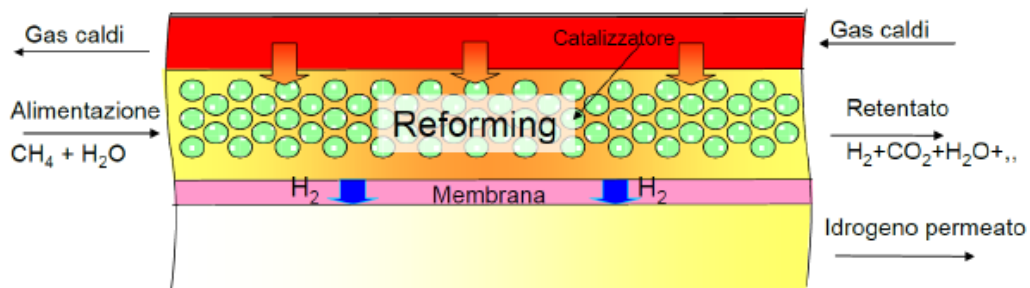


Figura 1.3. Principio di funzionamento delle membrane

Le modalità di integrazioni delle membrane in un reattore chimico dipendono da due fattori principali: il primo è relativo alla strategia adottata per smaltire il flusso permeato, il secondo riguarda invece la tipologia di membrana installata.

Analizzando il primo aspetto (lato alimentazione e lato permeato) si possono distinguere tre diversi casi:

- Assenza di sweep gas;
- Flusso di sweep gas equicorrente all'alimentazione;
- Flusso di sweep gas controcorrente all'alimentazione;

I reattori a membrane funzionanti in assenza di sweep gas sono dispositivi che non adottano nessun flusso per ridurre la pressione parziale della specie permeata sul lato permeato. Nel serbatoio di raccolta le specie permeate sono libere di miscelarsi determinando così un campo di pressioni parziali uniforme.

In questo caso il flusso di gas puro che si può ottenere dal dispositivo è limitato dalla pressione che si genera sul lato permeato: maggiore è questo valore più si riduce la driving force a cavallo della membrana con una conseguente riduzione della permeazione. Una strategia per migliorare questa situazione sta nell'adottare una pompa a vuoto in grado di portare la pressione del lato permeato a valori prossimi allo zero.

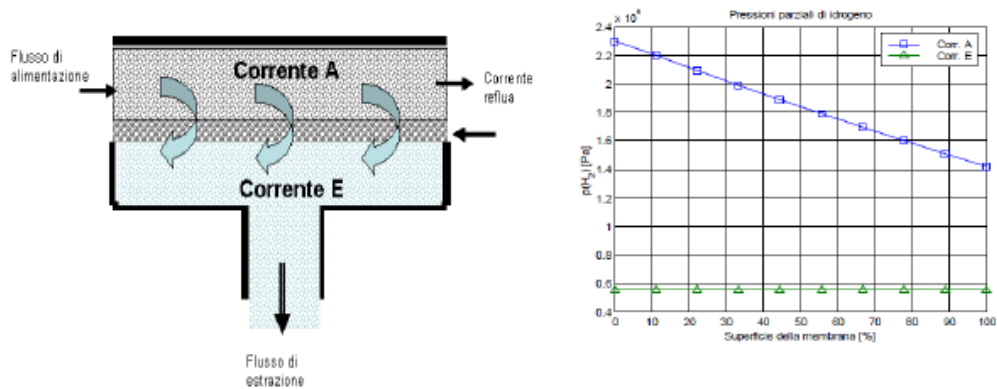


Figura 1.4. Esempio di membrana in configurazione flusso incrociato

La capacità di separazione della membrana può essere migliorata alimentando una corrente di sweep gas sul lato permeato. Questa consiste in un flusso di gas inerte rispetto ai prodotti da evacuare e facilmente separabile da questi: riducendo la pressione parziale delle specie permeate viene amplificata la driving force a disposizione e quindi si incrementa il flusso che permea attraverso la membrana.

Nel caso di membrane selettive all'idrogeno il vapore d'acqua rappresenta un ottimo candidato come sweep gas: il suo impiego risponde appieno alle specifiche sopra riportate.

Nella configurazione sweep gas equicorrente al flusso di alimentazione, i due flussi corrono paralleli e con la stessa direzione come indicato dalla Figura 2.5.

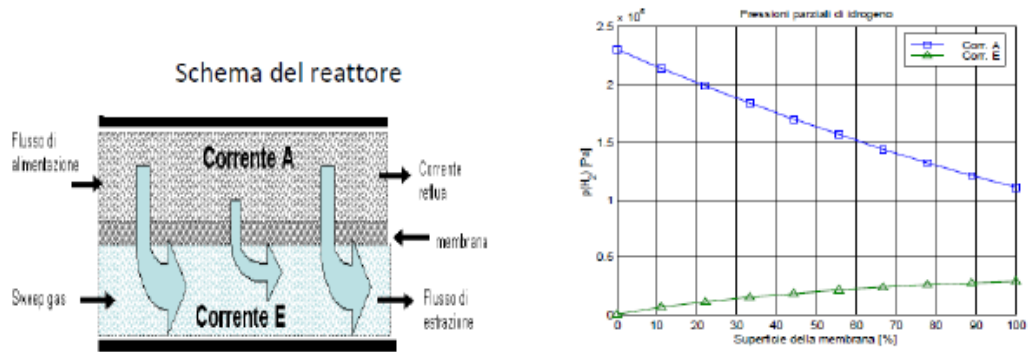


Figura 1.5. Configurazione equicorrente

Come si osserva dalla Figura 1.5, la driving force tende a diminuire procedendo lungo la membrana, che rappresenta il limite più stringente di questa strategia. La configurazione controcorrente di cui è riportato un esempio in Figura 1.6 è la soluzione che assicura i risultati migliori.

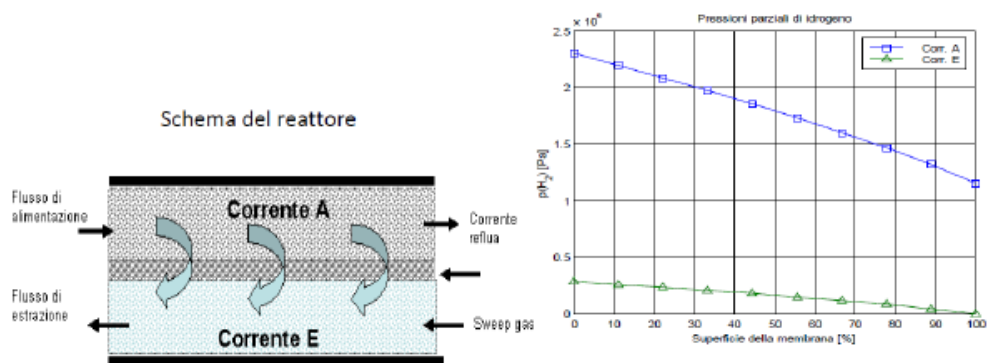


Figura 1.6. Configurazione controcorrente

In questo caso infatti, non viene evidenziata nessuna tendenza asintotica ad annullare la driving force tra le due facce della membrana e quindi risulta essere la soluzione, che a parità di permeato, minimizza la superficie di membrana. Nel caso ideale di superficie infinita la quantità di gas separato corrisponderebbe a tutta quella contenuta nel lato alimentazione.

Per quel che riguarda la classificazione delle membrane rispetto alla tipologia si individuano due diverse categorie:

- Membrane polimeriche;
- Membrane inorganiche;

Le membrane polimeriche non assicurano i livelli di selettività richiesti dalle applicazioni per cui è destinato l'idrogeno, per questo motivo non risultano di particolare interesse al settore in analisi.

Le membrane inorganiche si suddividono a loro volta in due sottofamiglie:

- Membrane porose
- Membrane dense

Nelle membrane porose la separazione è regolata dalle dimensioni e dalla distribuzione dei pori presenti sulla loro superficie: si distinguono in membrane mesoporose in cui il diametro dei pori è compreso tra 1 e 25  $\mu\text{m}$  e membrane microporose nelle quali il diametro medio dei pori è inferiore a 1  $\mu\text{m}$  (di interesse per la separazione dell'idrogeno). A seconda del caso studiato si hanno meccanismi di trasporto differenti per i quali può essere valutata o meno l'interazione della specie permeata con il materiale utilizzato per realizzare la membrana.

La temperatura di funzionamento di queste membrane sono limitate (nell'intorno dei 350°C) e la loro selettività risulta tutt'ora non soddisfacente, per questo motivo è richiesta l'installazione di ulteriori dispositivi per la purificazione dell'idrogeno permeato.

Le membrane inorganiche dense sfruttano invece la selettività di un metallo verso la specie che si intende separare.

Nel caso dell'idrogeno si è osservato che il trasporto attraverso la membrana densa è vincolato a un esclusivo meccanismo di tipo soluzione-diffusione: si raggiunge in questo modo un livello di selettività estremamente elevato che rende la tecnologia delle membrane dense tra le più promettenti.

Il Grafico 1.1 [3] evidenzia quali sono i metalli che favoriscono maggiormente la permeazione dell'idrogeno.

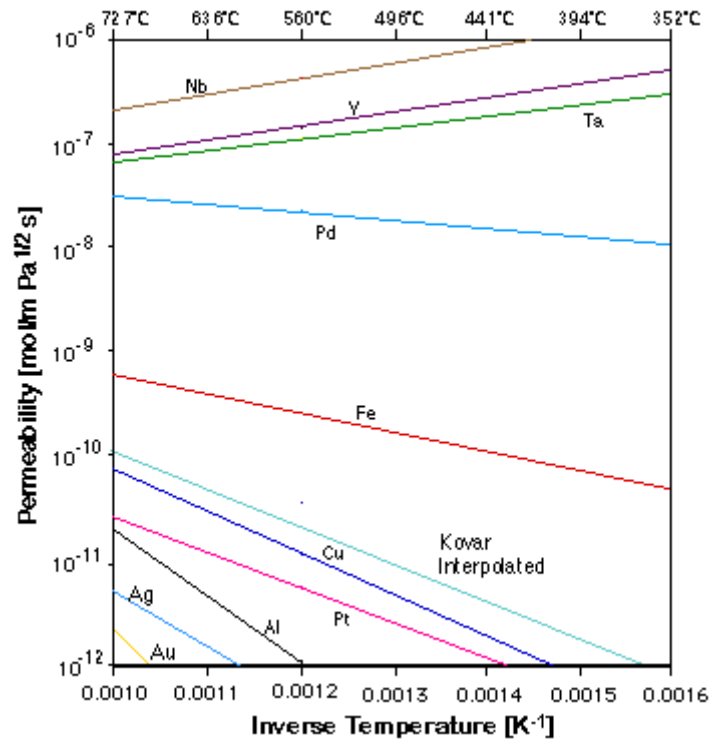


Grafico 1.1. Andamento della permeabilità di diversi materiali in funzione della temperatura

Il Niobio (Nb) il Vanadio (Nb) e il Tantalio (Ta) nel range di temperature indagato (352-727°C) presentano un elevato valore di permeabilità, alle alte temperature manifestano però la tendenza a formare superficialmente degli ossidi che peggiorano la permeazione [4], per questo motivo il metallo che meglio si presta alla realizzazione di coating densi è il palladio (Pd).

Le temperature di funzionamento sono comprese tra i 300 e i 600°C, con valori di permeabilità crescenti con la temperatura. A fronte di questo aspetto è necessario ricordare che, per le membrane realizzate in palladio, al crescere della temperatura cresce anche la solubilità dell'idrogeno al suo interno, con conseguenti problemi di idrogenazione. Per ovviare a questo problema si è soliti inserire in lega al palladio dell'argento, che però non può essere portato a temperature superiori ai 650°C (altrimenti evapora). L'unico grado di libertà a disposizione per incrementare la permeabilità è quindi ridurre lo spessore.

Le membrane dense sono comunemente caratterizzate da una struttura asimmetrica, ossia vengono fabbricate depositando sopra a una matrice di supporto il materiale o la lega che costituisce la membrana vera e propria.

In questo modo il supporto garantisce la resistenza meccanica necessaria al buon funzionamento del dispositivo, mentre il sottile strato metallico depositato svolge la funzione di strato selettivo. Il supporto utilizzato deve interferire il

meno possibile con il processo di permeazione, ossia la sua resistenza al trasporto di materia deve essere la più piccola possibile.

Tra le membrane dense vanno ricordate le proton conducting che però si trovano ancora a uno stadio iniziale di sviluppo.

Un aspetto importante da valutare per quel che riguarda la vita utile dei reattori a membrane è la loro sensibilità all'avvelenamento da  $H_2S$  e da depositi di carbonio. La continua sottrazione dell'idrogeno dalla zona di reforming rende particolarmente sensibile il catalizzatore a fenomeni di disattivazione.

La permeazione dell'idrogeno prodotto comporta una riduzione del numero di moli e quindi un aumento della pressione parziale dell' $H_2S$ , che si rende così particolarmente pericoloso [5]. In Figura 1.7 è riportata la tolleranza all' $H_2S$  per diverse condizioni operative, in particolare, si osserva come all'aumentare dell'idrogeno rimosso la percentuale di  $H_2S$  accettabile nella corrente di alimentazione diviene sempre minore.

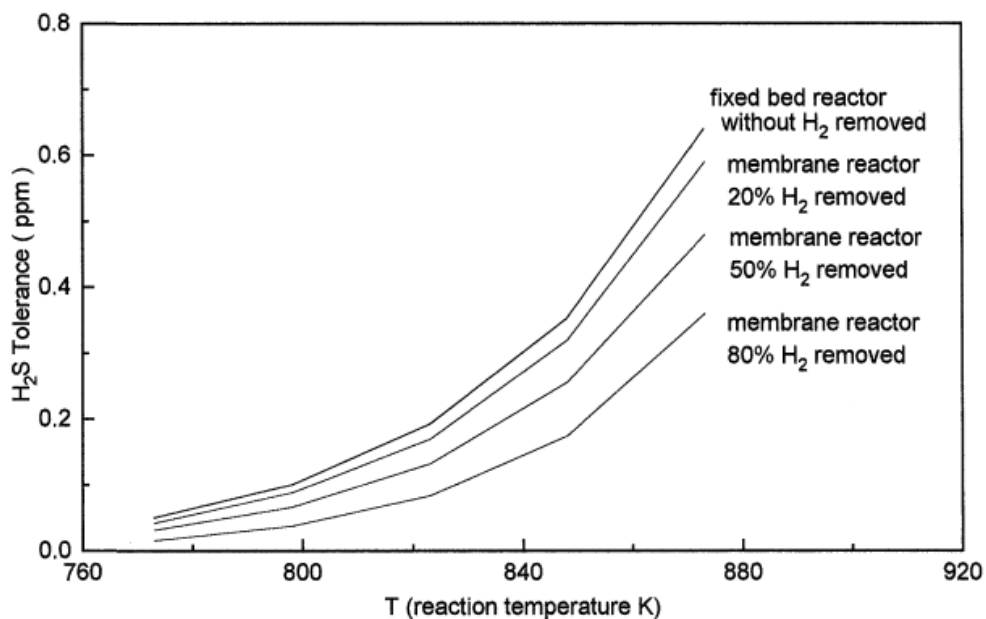


Figura 1.7. Relazione tra la tolleranza all' $H_2S$  e la temperatura (conversione fissata al 95%)

La rimozione dell'idrogeno, oltre ad amplificare i rischi di avvelenamento da parte dell'acido solfidrico, rende il catalizzatore vulnerabile alla disattivazione per deposizione di carbonio. La sottrazione continua dell'idrogeno prodotto favorisce infatti la reazione di decomposizione del metano con la conseguente formazione di depositi carboniosi [5].

Wagner e Froment (1992) hanno derivato un indice per valutare il rischio del fenomeno appena descritto:



$$V_{CH_4} = \frac{p_{H_2}^2 / p_{CH_4}}{e^{-9573/T+11,62}} \quad (1.1)$$

Per valori di  $V_{CH_4}$  minori di 1 si verifica la formazione di carbonio.

Il Grafico 1.2 riporta la risposta di un reattore a membrane al fenomeno appena descritto. Si può osservare come all'aumentare della pressione il problema si faccia meno marcato: questo è da associare al fatto che la reazione di decomposizione del metano ( $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ ) è inibita alle alte pressioni.

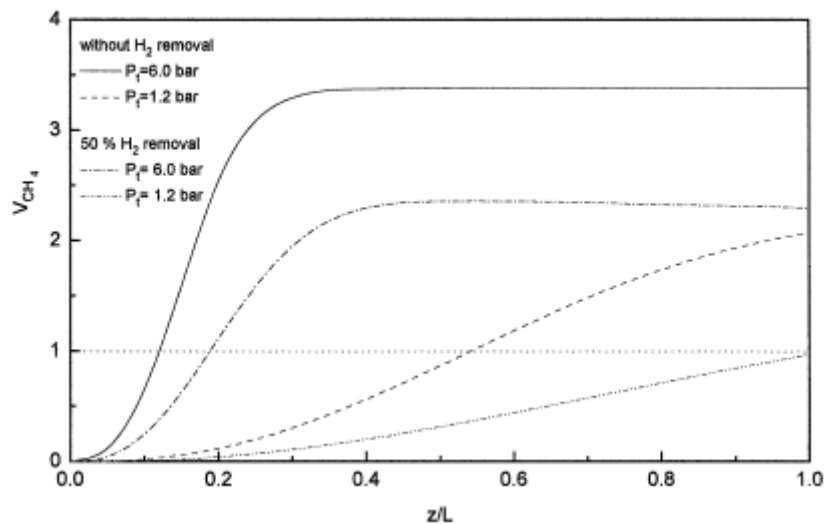


Grafico 1.2. Tendenza nella formazione di carbonio in funzione della pressione

Da un confronto tra la tecnologia tradizionale e quella dei reattori a membrane dense è possibile fare alcune considerazioni riassuntive che mettono alla luce per quest'ultimi le seguenti particolarità:

- Le temperature di funzionamento al fine di preservare la membrana sono decisamente più contenute, 400-650°C. Questo permette di utilizzare materiali più economici e contenere le perdite exergetiche.
- Il completamento della reazione viene raggiunto lavorando su due differenti aspetti: temperatura di funzionamento e quantitativo di idrogeno separato. Quest'ultimo parametro è fortemente dipendente dalla superficie membranata disponibile e dalla di pressione di lavoro.
- I fenomeni di avvelenamento da  $H_2S$  e di disattivazione per deposito di carbonio sono problematiche molto più sentite rispetto al caso di riferimento.

- Produzione e separazione dell'idrogeno avvengono contestualmente: questo determina sia vantaggi economici sia vantaggi termodinamici: infatti la continua sottrazione dell'idrogeno impedisce alla reazione il raggiungimento della condizione di equilibrio, determinando così benefici in termini di conversione dei reagenti in prodotti.

Un'ulteriore classificazione dei reattori a membrana riguarda le possibili configurazioni che il letto catalitico può assumere: nel caso di reattori per la produzione di idrogeno si possono infatti distinguere “letti fissi” e “letti fluidi”.

La tecnologia basata sui letti fissi prevede di far fluire i gas che costituiscono l'alimentazione del reattore attraverso un letto catalitico non dotato di alcun regime di moto.

Questa configurazione presenta due notevoli criticità:

- La granulometria del catalizzatore deve essere appositamente valutata per evitare di incorrere a cavallo del reattore in perdite di carico eccessive;
- Il controllo della temperatura del “letto catalitico” è estremamente difficoltoso.

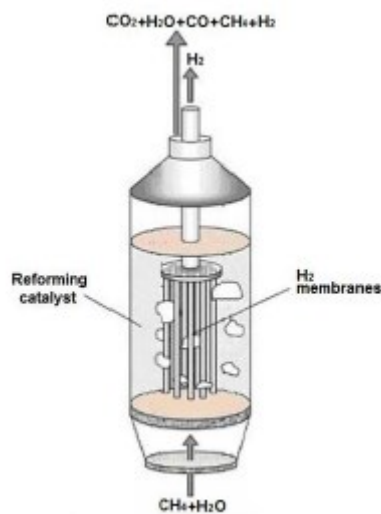


Figura 1.8. Schema di un reattore a membrana a letto fluido per il reforming del CH<sub>4</sub>.

Un'alternativa al “letto fisso” è rappresentata dal “letto fluido” di cui è fornito uno schema riassuntivo in Figura 1.8. In questo caso la membrana è immersa in un catalizzatore costituito da particelle estremamente fini e dotate di un movimento di continuo rimescolamento ottenuto sfruttando la corrente di

alimentazione. Questa configurazione permette un miglior controllo del campo di temperatura intorno alla membrana che è uniformato dall'azione di scambio termico promossa dal letto fluido. Inoltre, essendo il catalizzatore costituito da particelle di piccole dimensioni, si limitano fortemente le problematiche relative all'assorbimento e alla diffusione dei reagenti sulle superfici catalitiche. Di contro, l'utilizzo di questa tipologia di reattore presenta alcune problematiche: la prima, relativa ai costi maggiori dovuti alla complessità dell'impianto connesso al sistema di fluidizzazione del letto. Inoltre, è obbligatorio mantenere il reattore in posizione verticale al fine di garantirne il corretto funzionamento.



## **2 Il banco di prova**

### **2.1 Descrizione del banco membrane**

Il banco di prova per la sperimentazione di reattori a membrana per la produzione di idrogeno da combustibili leggeri, installato presso il laboratorio di Microgenerazione (LMC) del Politecnico di Milano, risponde alla necessità di analizzare le prestazioni di questi dispositivi in termini di conversione del combustibile e separazione dell'idrogeno prodotto. La Figura 2.1 mostra la struttura del banco.

La disposizione della componentistica impiegata è pensata per assicurare un corretto funzionamento della strumentazione di misura e del reattore.

La struttura del banco prevede tre zone fondamentali: una sezione di alimentazione dei gas tecnici e dei fluidi di lavoro, il reattore a membrana e una sezione di misura delle correnti di uscita dal reattore: permeato e retentato.

Nel seguito saranno analizzate le diverse sezioni.

### **2.2 Process Flow Diagram**

Il Process Flow Diagram è un ottimo strumento per individuare rapidamente i flussi di un impianto e le connessioni esistenti tra i suoi principali componenti.

Come si può osservare dalla Figura 2.2 la prima zona dell'impianto è costituita dalla sezione di alimentazione.

Attraverso l'utilizzo di mass flow controller calibrati ciascuno per uno specifico gas tecnico si riesce a controllare con un'ottima precisione i quantitativi di gas che si vogliono inviare all'impianto.

Per quel che riguarda la gestione dei flussi liquidi si fa affidamento a una pompa a membrana volumetrica compatta, che lavora con azionamento intelligente a motore passo-passo.

Le caratteristiche di questi componenti così come quelle di tutta l'attrezzatura impiegata durante le prove sono riportati nell'Appendice C.

A valle di questa sezione si trova un generatore di vapore che permette di vaporizzare i liquidi alimentati e di preriscaldare la miscela che deve essere introdotta nel reattore. Lo scopo di questo dispositivo è quello di assicurare all'ingresso del reformer una miscela omogenea dotata di un adeguato livello termico.

Il reattore a membrana che costituisce il cuore del banco di prova è collocato all'interno di un forno elettrico, che provvede a fornire la potenza termica necessaria a sostenere le reazioni endotermiche di reforming.

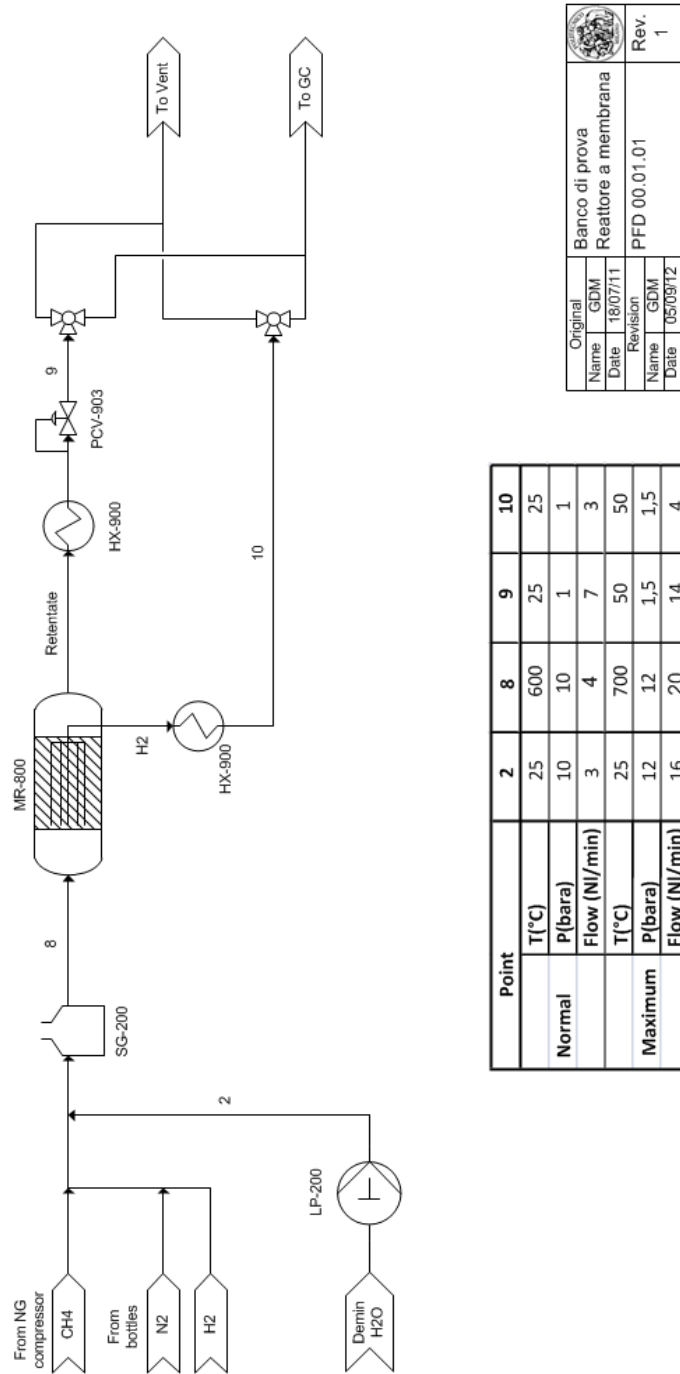
L'assenza degli hot-gas per la cessione di calore al reattore così come quella della corrente di sweep gas destinata a evacuare l'idrogeno permeato attraverso le membrane ha permesso di semplificare notevolmente la progettazione dell'impianto.

Le correnti in uscita dal reattore (flusso di H<sub>2</sub> permeato e corrente di retentato) sono quindi raffreddate in uno scambiatore acqua-gas (HX\_900) e attraverso l'impiego di una serie di valvole sono indirizzate o verso lo scarico o verso l'unità di gascromatografia.

Dalla tabella riportata assieme al diagramma di process flow si evince che le condizioni più severe di temperatura e di pressione sono rispettivamente di 700°C e 12 bar assoluti, raggiunti nella zona calda dell'impianto. Per questo motivo il sistema sarà dimensionato per sopportare sollecitazioni coerenti con i livelli di temperatura e pressione riportati.



Figura 2.1. Il banco di prova presso il laboratorio di microocogenerazione



Original	Banco di prova		
Name	Reattore a membrana		
Date	18/07/11	PFD 00.01.01	
Revision			Rev.
Name	GDM	1	
Date	05/09/12		

Point	2	8	9	10
T(°C)	25	600	25	25
P(bar)	10	10	1	1
Flow (NI/min)	3	4	7	3
T(°C)	25	700	50	50
P(bar)	12	12	1,5	1,5
Flow (NI/min)	16	20	14	4

Figura 2.2. Process Flow diagram

## 2.3 Piping and instrumentation diagram

Il Piping and instrumentation diagram (P&ID) consiste in un dettagliato schema costruttivo che individua le interconnessioni esistenti tra i vari componenti dell'impianto, il sistema di tubazioni e la strumentazione installata per monitorare l'avanzamento del processo.

In questo paragrafo sono descritte con precisione le tre sezioni in cui può essere suddiviso l'impianto, dove si illustra la funzione della componentistica impiegata in ciascuna di queste.

In Appendice C è riportata una tabella riassuntiva delle caratteristiche del materiale e della strumentazione utilizzata che risulta utile per comprendere al meglio lo schema riportato in Figura 2.3.

### 2.3.1 Sistema di alimentazione dei reagenti

Il sistema di alimentazione dei reagenti provvede ad assicurare l'alimentazione del reattore di reforming con una corrente che abbia le specifiche desiderate.

Questa prima sezione è composta dalla seguente componentistica:

- Tre mass flow controller: (FIC-102, FIC-302, FIC-402) per la regolazione delle portate di gas tecnici;
- La pompa di alimentazione per la fase liquida (LP-200) seguita da una valvola di non ritorno (CV-201);
- Il desolfatore (DES-100) per l'abbattimento dello zolfo contenuto nel gas naturale;
- La valvola di sicurezza con scarico convogliato (PSV-203);
- Un pressostato (PSH-801) collegato al sistema di controllo della valvola di contropressione per la regolazione della pressione dell'impianto;
- Lo steam generator (SG-200) destinato alla vaporizzazione dell'acqua e al preriscaldamento della corrente di alimentazione;

Accanto alla componentistica sopra elencata viene impiegata la seguente strumentazione di misura:

- Termocoppia (TI-202) utilizzata dal controllore di temperatura del generatore di vapore (TIC-202);
- Termocoppia (TE-203) per la misura della temperatura in uscita dal generatore di vapore. Questa è collocata direttamente a contatto con la parete del tubo metallico che esce dal generatore di vapore;
- Trasmettitore di pressione (PT-801) per il monitoraggio del livello di pressione dell'impianto;



- Un manometro (PI-801) per la lettura diretta del valore di pressione nell'impianto.

Possono essere elencati inoltre i seguenti organi di comando predisposti a gestire il flusso di gas:

- Un Elettrovalvola (FV-101) predisposta per consentire l'ingresso allo steam generator della miscela bifase acqua-gas.

Come si osserva dallo schema di Figura 2.3 il gas naturale può essere prelevato dalla mandata di un compressore a vite, installato presso i laboratori del Dipartimento di Energia.

Il gas naturale viene fatto fluire attraverso la colonna di desolfurazione (colonna che sfrutta 2 diversi tipi di sorbenti): in questo modo si riduce il rischio di avvelenamento del catalizzatore da parte dello zolfo.

Durante lo svolgimento delle prove sperimentali si è deciso di utilizzare il metano puro in bombole piuttosto che alimentare il gas naturale proveniente dalla rete per 2 motivi:

- Il compressore del gas naturale non è in grado di assicurare l'adeguata sovrappressione per svolgere le prove alle diverse condizioni operative;
- La composizione del CH<sub>4</sub> in bombola risulta nota e non soggetta alle fluttuazioni temporali che caratterizzano invece il gas di rete, questo assicura una maggior precisione durante la fase di chiusura del bilancio sul carbonio.

Il flusso risultante dal miscelamento dei gas tecnici, dopo aver superato l'elettrovalvola a 2 vie FV-101, è pronto ad essere miscelato con l'acqua. La regolazione della portata di acqua da inviare al reattore è affidata a una pompa a membrana volumetrica con azionamento intelligente a motore passo-passo. Questo tipo di controllo permette di garantire un flusso di mandata praticamente costante con un notevole vantaggio per quel che riguarda la stabilità di funzionamento del reattore. Attualmente, questo dispositivo non può essere controllato in remoto, ma richiede l'intervento dell'operatore direttamente sulla sua console di comando.

La miscela bifase a questo punto entra nel generatore di vapore dove l'acqua viene vaporizzata così da garantire all'ingresso del reattore una miscela monofase con un opportuno livello termico.

A guardia del complesso finora descritto si trova una valvola di sicurezza tarata a un livello di pressione di 11 bar.

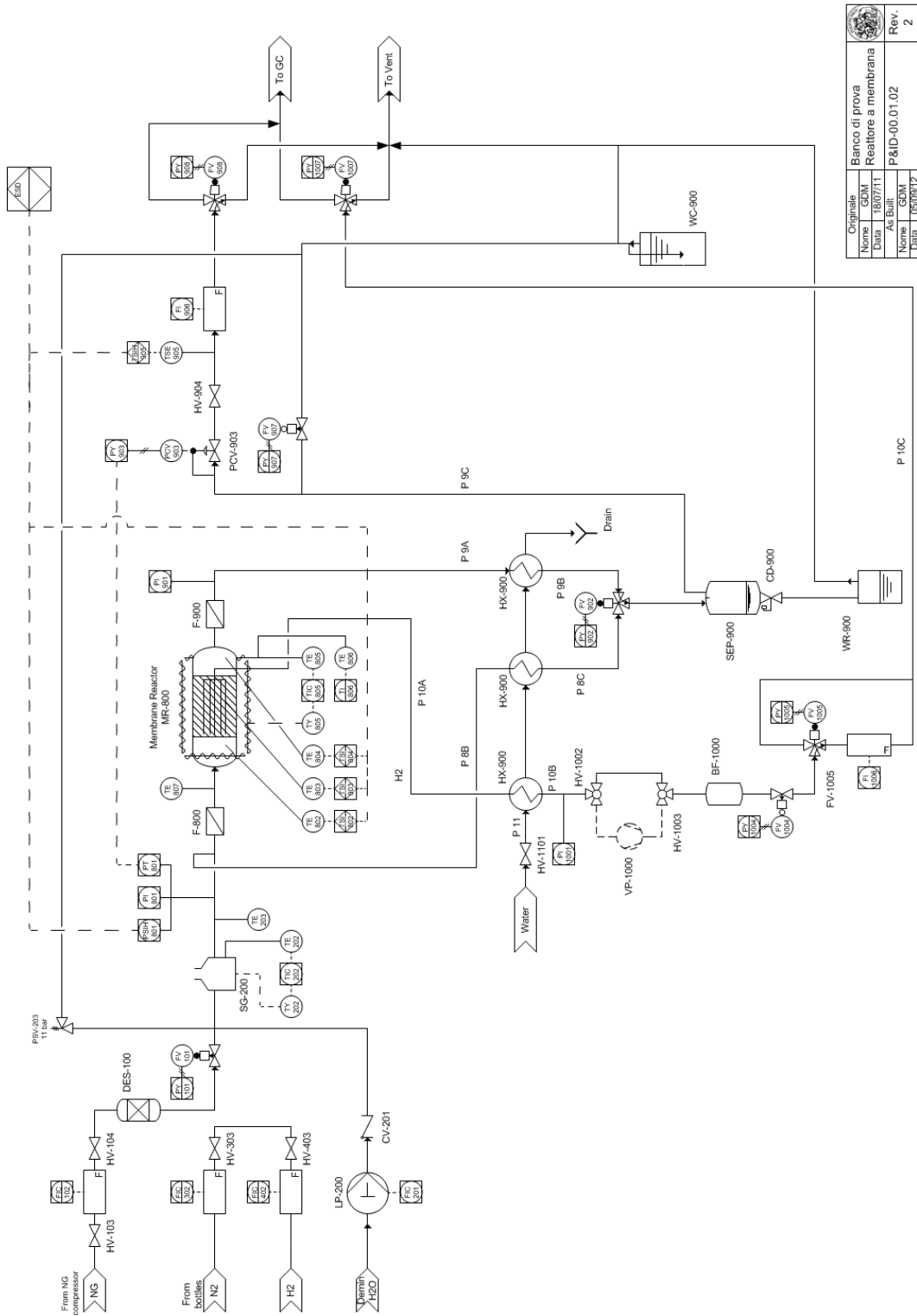


Figura 2.3. Schema P&ID

### 2.3.2 Sezione del reattore a membrana

Sono associati due soli componenti:

- Il reattore a membrane (MR-800) che è il luogo fisico dove avvengono le reazioni di reforming e la permeazione dell'idrogeno che viene raccolto nel buffer;
- Il forno a resistenza elettrica i cui dati sono riportati in tabella nell'Appendice C;

Nonostante il ridotto numero di dispositivi questa è una zona in cui sono installati un notevole numero di sensori (principalmente di temperatura) essendo questa la sede di tutte le reazioni e i meccanismi che si intendono indagare. L'elenco della sensoristica presente è il seguente:

- Tre termocoppie (TE 802, TE 803 TE 804), alloggiare all'interno di un pozzetto di diametro 1/8" inserito all'interno del reattore, per il monitoraggio del profilo di temperatura del letto catalitico;
- Una termocoppia (TI 807) per la lettura della temperatura in ingresso al reattore. Questa è collocata a diretto contatto con i gas caldi nella zona alta del reattore;
- Un manometro: (PI-901) per la lettura della pressione della corrente di retentato a valle del reattore;
- Un termocoppia (TI-805) destinata alla regolazione della temperatura del forno.

Per quel che riguarda gli organi di controllo predisposti in questa zona è da ricordare un solo elemento

- Un elettrovalvola a 3 vie (FV-902) predisposta a garantire il by-pass della miscela d'alimentazione del reattore;

La miscela che lascia lo steam generator percorre una tubazione elicoidale realizzata attorno al reattore, come indicato dalla Figura 2.5, allo scopo di assicurare la completa vaporizzazione dell'acqua e garantire un maggior preriscaldamento del flusso.

Completato questo passaggio la miscela fa il suo ingresso nel reattore dove, grazie alla presenza del catalizzatore (130 g di Nickel supportato su Allumina) e all'apporto di calore proveniente dal forno, si avviano le reazioni di conversione del metano.

Per una più accurata descrizione del reattore si rimanda al paragrafo 2.3.2.1.

Attraverso l'azionamento della valvola a 3 vie FV-902 è inoltre possibile escludere il reattore, in questo modo si può indirizzare l'alimentazione direttamente al circuito di raffreddamento. Tale predisposizione è nata essenzialmente per motivi di sicurezza e per tutelare il reattore in caso di malfunzionamento dell'impianto.

L'uscita del reattore lato retentato è attrezzata con un manometro (PI-901) che, assieme al medesimo tipo di strumento (PI-801) montato all'ingresso del reformer, fornisce utili informazioni per determinare la caduta di pressione a cavallo di quest'ultimo.

### 2.3.2.1 Il reattore a membrana

Il reattore, oggetto della sperimentazione effettuata grazie al banco membrane, è stato acquistato dalla società americana R.E.B. specializzata nella costruzione di dispositivi destinati alla produzione e alla purificazione di idrogeno [6]

Il reattore tubolare contiene al suo interno 10 tubi membranati di diametro 3,18 mm e altezza 200mm per una superficie laterale complessiva di 200cm<sup>2</sup>. Tale superficie è determinante per definire la capacità produttiva del dispositivo.

La struttura del reattore è in Inconel mentre il supporto delle membrane contenute al suo interno è in Inconel 750X. L'utilizzo di questi materiali permette al reattore di operare in un range di temperature che va dai 400°C ai 700°C con pressioni massime che possono arrivare a 10 bar. Naturalmente la temperatura di funzionamento è strettamente legata alla pressione operativa: a tal proposito nella tabella sotto riportata sono elencate in base alla temperatura di funzionamento le pressioni massime consentite.

Tabella 2.1. correlazioni temperatura-pressione

TEMPERATURA [°C]	PRESSIONE [bar]
400	11
500	11
525	11
550	11
575	7,6
600	5,1
625	3,8
650	3,4

Il reattore tubolare è alto 508 mm e ha un diametro di 25 mm. I 10 tubi membranati all'interno sono chiusi all'estremità superiore, mentre le estremità

inferiori aperte convergono in un unico pozzetto per la raccolta dell'idrogeno permeato. La struttura della membrana può essere suddivisa nei seguenti 3 strati:

- un supporto poroso realizzato in Inconel 750 X al quale è affidato il compito di garantire la resistenza meccanica necessaria al corretto funzionamento del reattore;
- uno strato esterno di lega Palladio-Argento ( $\text{Pd}_{0,77}\text{-Ag}_{0,23}$ ) dello spessore di  $3\ \mu\text{m}$ ;
- Uno strato interno di lega Palladio-Argento ( $\text{Pd}_{0,77}\text{-Ag}_{0,23}$ ) dello spessore di  $1,5\ \mu\text{m}$ ;

La Figura 2.4 illustra schematicamente quanto appena descritto.

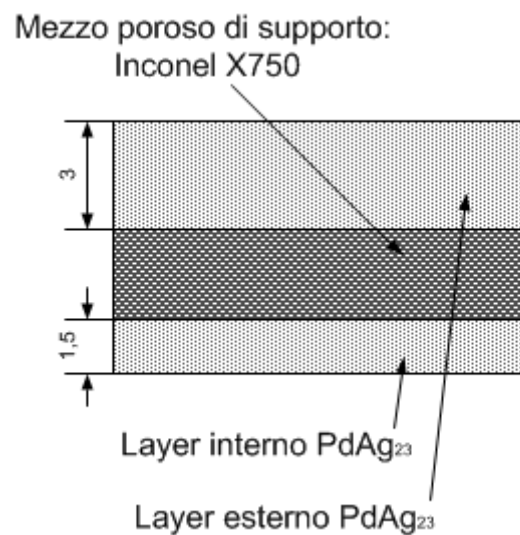


Figura 2.4. Schema descrittivo della struttura della membrana

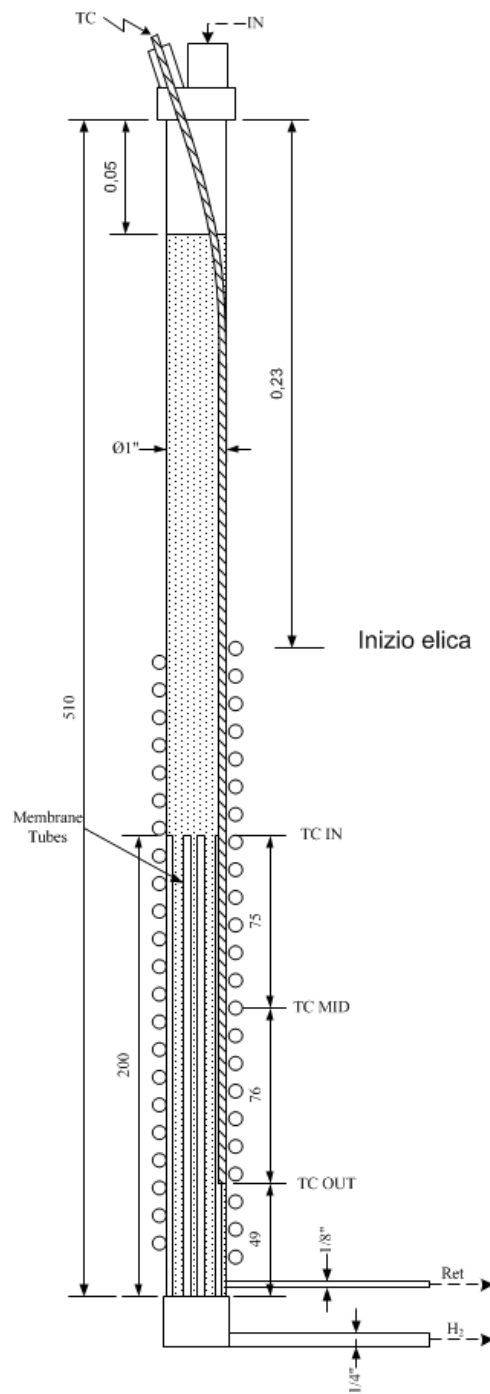


Figura 2.5. Schema del reattore di Reforming

Il catalizzatore impiegato è Nickel supportato su Allumina con un campo di mesh 20-100 (0,841-0,149 mm) e con la composizione in Tabella 2.2:

Tabella 2.2. Composizione catalizzatore

COMPONENTE CHIMICO	% IN PESO
OSSIDO DI NICKEL	65-75
OSSIDO DI ALLUMINA	10-20
SILICIO AMORFO	10-20

Il catalizzatore forma, all'interno del reattore, un letto fisso il cui campo di temperatura può essere indagato attraverso l'ausilio delle termocoppie opportunamente sfalsate tra di loro e libere di scorrere all'interno di un pozzetto annegato nel letto catalitico.

Il calore necessario a sostenere le reazioni di reforming è assicurato dalla presenza di un forno elettrico in grado di raggiungere la temperatura massima di 900°C.

I dispositivi sono quelli mostrati in Figura 2.6, dalla quale si può osservare che il reattore viene alloggiato all'interno di un'apposita cavità passante sulle cui pareti è organizzata la resistenza elettrica che determina la produzione di calore. Il reattore non è inserito completamente all'interno del forno, la cui altezza è pari a 440mm, ma sporge da questo di circa 70 mm, è stato pertanto necessario isolare questa zona in modo da ridurre al minimo le dispersioni termiche verso l'esterno.



Figura 2.6. Configurazione forno e reattore

Il forno dispone di un proprio sistema di regolazione della temperatura basato sul segnale proveniente dalla termocoppia (TE-805) di tipo K che misura direttamente la temperatura della parete del reattore.

### 2.3.3 Sezione di controllo e analisi

La sezione di controllo è quella che presenta la maggior complessità impiantistica dovendo assolvere ai diversi compiti qui elencati:

- Garantire il corretto raffreddamento delle correnti di gas in uscita dal reattore (permeato e retentato) ed eventualmente di quella di by-pass;
- Provvedere alla regolazione della pressione del reattore strozzando opportunamente la linea di scarico del reattore attraverso l'azione di una valvola di contropressione;
- Occuparsi della gestione dei flussi in uscita dal reattore in modo da "attivare" o escludere l'azione delle membrane e indirizzare i flussi verso l'unità di analisi o verso lo scarico.

La componentistica installata prevede:

- Lo scambiatore di calore (HX-900) del tipo acqua-fumi dimensionato per una portata di retentato di 20 NI/min e una portata di permeato di 8 NI/min ed un salto di temperatura compreso tra i 250 e i 25°C;
- Il separatore di fase (SEP-900) destinato a separare la fase liquida da quella gassosa: la sua funzione è quella di tutelare il mass flow meter posto a valle destinato alla misura del flusso di retentato;
- Il raccoglitore di condensa (CD-900);
- Un buffer (BF-1000) che funge da serbatoio dell'idrogeno permeato o da stabilizzatore di portata nel caso in cui la valvola FV-1004 sia aperta;
- Una colonna di raffreddamento (WC-900) destinata a garantire il raffreddamento delle correnti gassose in caso di mal funzionamento dell'impianto.

Per quel che riguarda gli organi di controllo questa sezione prevede un elevato numero di elementi:

- Valvola di contropressione (PCV-903): è l'elemento destinato a realizzare la pressione desiderata all'interno del reattore e a laminare la corrente di retentato fino alla pressione ambiente;



- Convertitore elettropneumatico (E/P-903): converte il segnale elettrico proveniente dalla logica di controllo in un segnale di pressione che viene inviato alla camera d'aria della PCV-903;
- Valvola a 2 vie (FV\_1004) per l'apertura o la chiusura del buffer
- Valvola a 2 vie (FV-907) per includere o escludere la PCV-903 dal circuito;
- Valvola a 3 vie (FV-1005) per indirizzare il flusso di idrogeno verso lo scarico o verso il misuratore di flusso;
- Valvola a 3 vie (FV-908) per indirizzare il flusso di retentato verso lo scarico o verso l'unità di analisi dei gas;
- Valvola a 3 vie (FV-1007) per inviare il flusso di idrogeno o al gas cromatografo o allo scarico;
- Valvola a sfera (HV-1002) a 3 vie per consentire l'allacciamento della pompa a vuoto;
- Valvola a sfera (HV-1003) a 3 vie per consentire l'allacciamento della pompa a vuoto;
- Rubinetto (HV-1101) per regolare il flusso di acqua in ingresso allo scambiatore.

Per quel che riguarda la strumentazione installata, in questa porzione di impianto sono presenti i seguenti elementi:

- Il mass flow meter (FI-906) per la misura del flusso di retentato;
- Il mass flow meter (FI-1006) per la misura del flusso di idrogeno;
- La termoresistenza (TSE-905) associata al proprio termostato (TSIH-905);
- Il manometro (PI-1001) per la lettura della pressione dell'idrogeno contenuto nel buffer di accumulo.

Dal reattore escono due correnti: la prima è quella del retentato mentre la seconda è quella relativa all'idrogeno permeato.

Il flusso di retentato è inviato allo scambiatore di calore per essere raffreddato; l'esperienza derivante dalle numerose prove svolte ha messo in luce come il circuito di collegamento del reattore allo scambiatore, non essendo coibentato, smaltisce il calore associato al gas rendendo superflua la presenza dello scambiatore stesso. A causa del raffreddamento della corrente gassosa, parte del vapore contenuto condensa dando luogo a una miscela bifase, per separare la corrente gassosa da quella liquida è previsto un separatore di fase (SEP-900) connesso ad un apposito scaricatore di condensa (CD-900).

Il flusso che lascia il separatore di fase entra nella valvola di contropressione: tale dispositivo assolve a 2 compiti:

- Controlla la pressione del retentato;
- Lamina il flusso stesso fino alla pressione ambiente.

La valvola di contropressione è a controllo automatico. Questo permette una risposta più veloce del sistema alle variazioni di pressione e allo stesso tempo evita l'intervento esterno di un operatore. L'impulso di comando è inviato da un convertitore elettropneumatico legato al sistema in circuito chiuso con il segnale di pressione fornito dal trasduttore PT-801. La regolazione della pressione procede secondo quanto riportato nel paragrafo 2.4.

Il mass flow meter, che segue la valvola di contropressione, misura a questo punto la portata di retentato che, attraverso l'ausilio della FV-908, può essere poi indirizzato o allo scarico o alla sezione di analisi.

La corrente di idrogeno in uscita dal reattore, una volta raffreddata attraverso lo scambiatore HX-900, è convogliata verso il buffer dove la pressione dell'idrogeno è monitorata attraverso il manometro (PI-1001).

Sfruttando il sistema di valvole poste a valle del serbatoio BF-1000, si possono adottare 2 diverse configurazioni di funzionamento:

- Scarico del buffer chiuso: in questo caso una volta che la pressione dell'idrogeno nell'BF-1000 uguaglia la pressione parziale all'interno del reattore la permeazione si blocca e il reattore funziona con driving force nulla;
- Scarico del buffer aperto: la membrana è libera di lavorare essendo garantita la driving force a cavallo della stessa. L'idrogeno che entra nel buffer viene immediatamente convogliato all'esterno così da mantenere la differenza di pressione.

La linea dell'idrogeno in ingresso al buffer presenta inoltre due valvole a sfera a 3 vie (HV-1002 e HV-1003): queste sono state predisposte in previsione dell'installazione di una pompa a vuoto destinata ad aumentare la driving force a cavallo della membrana. La presenza della pompa permetterebbe di ridurre la pressione parziale dell'idrogeno permeato con effetti benefici sulla permeazione; si propone quindi come ottima alternativa alla corrente di sweep gas che il reattore acquistato non prevede.

La valvola FV1007 permette infine di indirizzare la corrente di idrogeno verso lo scarico o verso il gascromatografo.

## **2.4 Controllo della pressione in anello chiuso**

Il controllo Proporzionale-Integrativo-Derivativo (PID) è un sistema di retroazione negativa ampiamente utilizzato nella logica di controllo. Il

controllore acquisisce in ingresso un valore da un processo e lo confronta con un valore di riferimento. La differenza, il cosiddetto segnale di errore, viene quindi usato per determinare il valore della variabile di uscita del controllore, che è la variabile manipolante del processo. La reazione all'errore può essere modulata il che rende questo sistema molto versatile.

Il PID regola l'uscita in base a:

- Il valore del segnale di errore (azione proporzionale);
- I valori storici del segnale di errore (azione integrale);
- La velocità con cui il segnale d'errore varia (azione derivativa).

Nella sperimentazione del reattore a membrana, la variabile di processo è la pressione operativa dello stesso.

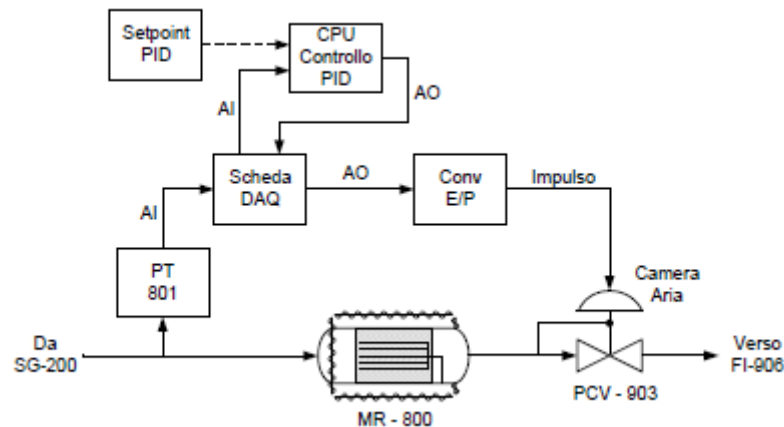


Figura 2.7. Schema di controllo della pressione del reattore con il regolatore PID

Il sistema di controllo, schematizzato in Figura 2.7, comprende il trasmettitore di pressione PT-801 a monte del reattore, il convertitore elettropneumatico (E/P) e il regolatore di contropressione PCV-903. L'inserimento di questi 3 componenti consente infatti un'efficace controllo della pressione di lavoro del reattore.

Le fasi di controllo della pressione possono essere così riassunte: il trasmettitore di pressione a monte del reattore invia il segnale di pressione a monte del reattore al sistema di controllo elaborato in Labview; il convertitore E/P riceve in ingresso il segnale AO proveniente dalla scheda DAQ e lo trasmette attraverso un segnale di pressione (circuitto aria compressa) alla camera d'aria che comanda il regolatore di contropressione.

L'impulso di pressione è legato al sistema di controllo in circuito chiuso con il segnale proveniente dal trasmettitore di pressione: il convertitore E/P è legato al regolatore di contropressione Air-loaded che presenta un rapporto 1:3 tra la pressione dell'aria inviata grazie all'E/P e la pressione di controllo nella camera d'aria della valvola. Perciò il range di pressione a cui deve lavorare l'E/P è 0-4 bar (che corrisponde al range 0-12 bar del regolatore).

## 2.5 Procedura di accensione e gestione del banco

La procedura di utilizzo del banco membrane prevede due fasi operative ben distinte tra di loro:

- Fase di controllo e di preriscaldamento del reattore;
- Fase operativa.

La prima fase comprende tutte quelle operazioni necessarie a garantire il corretto funzionamento della componentistica installata. Questa, viene svolta solitamente il giorno prima della conduzione delle prove sperimentali e può essere riassunta nelle seguenti operazioni:

- Prova di tenuta dell'impianto con azoto;
- Controllo della pressione dei gas tecnici e del livello dell'acqua demineralizzata da destinare alle reazioni di stem reforming e water gas shift;
- Avvio della fase di preriscaldamento: attraverso rampe di temperature di circa 50°C ogni 20 minuti. Tale fase termina quando le temperature di controllo dello SG e del forno raggiungono rispettivamente i 300°C e i 380°C.

Il preriscaldamento del banco ha lo scopo di ridurre al minimo lo stress meccanico a cui è sottoposto il reattore, in modo tale da tutelare sia le membrane che il piping (principalmente quelli della zona ad alta temperatura dove gli stress meccanici sono importanti).

Terminata la fase di preriscaldamento si procede con la fase operativa. I passaggi che caratterizzano questa sono:

- Completamento della fase di messa in temperatura dell'impianto: al fine di evitare gradienti di temperatura troppo elevati si raggiungono le condizioni di temperatura desiderate accompagnando l'aumento di questa con il flusso di una corrente di inerte (azoto);

- Avvio della fase di vaporizzazione: attraverso l'ausilio della pompa LP-200 si introduce nell'impianto la portata di acqua desiderata. Dall'esperienza acquisita nella gestione di questa fase si è notato che la strategia migliore è di avviare la vaporizzazione con una portata di acqua pari a 15-20 ml/h e per incrementarla di volta in volta (con gradini di 20 ml/h) solamente quando la temperatura in ingresso al reattore (TI-805) si stabilizza;
- Messa in pressione: una volta raggiunta la completa vaporizzazione della portata d'acqua si procede alla messa in pressione dell'impianto. I gradini di pressione non devono superare i 0,7 bar in modo tale da evitare oscillazioni di pressione eccessive. Particolare attenzione deve essere riservata a tutti i casi in cui si opera ad alta pressione in quanto durante i transitori di assestamento è facile superare i limiti di sicurezza con il conseguente blocco dell'impianto;
- Switch: raggiunte le condizioni di temperatura e pressione desiderate si può procedere a cambiare la composizione dei gas in alimentazione in modo tale da passare da una miscela azoto-vapore a una miscela idrocarburo-vapore; L'idrocarburo nel nostro caso è  $\text{CH}_4$  ma il reformer è in grado di lavorare con diversi idrocarburi leggeri;
- Conduzione della prova: avviate le reazioni di reforming l'attenzione maggiore deve essere riservata al periodico svuotamento dello scaricatore di condensa al fine di preservare la strumentazione posta a valle. Anche la movimentazione delle termocoppie predisposte per indagare la temperatura a diverse altezze del letto catalitico deve avvenire con la massima cautela;
- Spegnimento del banco: lo spegnimento del banco è una procedura molto importante che se ben eseguita evita che il letto catalitico si sporchi e che il sistema subisca stress. La prima operazione da eseguire durante lo spegnimento è tornare ad un'alimentazione vapore-azoto e lasciare fluire la miscela così composta per circa 20 minuti: in questo modo si effettua un lavaggio del letto catalitico al fine di rimuovere eventuali depositi di carbonio. Successivamente si procede a diminuire gradualmente la portata di acqua e la pressione dell'impianto mantenendo il flusso di azoto e le temperatura fisse, in modo tale da assicurare la completa vaporizzazione dell'acqua presente nell'impianto. L'ultimo passaggio prevede di abbassare la temperatura del forno e dello steam generator fino al loro spegnimento, solo a questo punto è possibile interrompere il flusso di azoto.

Le termocoppie TI-802, TI-803 e TI-804 durante tutte le fasi che precedono l'avvio del reforming è bene che siano posizionate nella zona alta del reattore in

quanto, è qui che si raggiungono le temperature più elevate che definiscono la soglia di allarme per la quale è previsto l'arresto dell'apparato sperimentale.

La gestione del banco è realizzata attraverso l'utilizzo di un programma di controllo implementato in Labview, questo permette all'operatore di monitorare tutte le grandezze di interesse e di regolare con semplicità la pressione operativa. Come già accennato nei paragrafi precedenti la regolazione della temperatura dello steam generator e del forno devono essere invece eseguite manualmente operando direttamente sui dispositivi in questione.

## 2.6 Programma di controllo

Il programma di controllo e gestione del banco si suddivide in 3 differenti pagine che complessivamente permettono all'operatore di intervenire e monitorare un buon numero di parametri.

La prima pagina ha la forma riportata in Figura 2.8. Oltre all'accensione dell'impianto permette all'operatore di muoversi in tre diverse direzioni:

- Gestire il sistema di valvole che regolano il percorso delle correnti gassose all'interno dell'impianto: basta infatti agire sui booleani in corrispondenza di queste per attivarle. Per quel che riguarda le valvole a 3 vie la direzione del flusso prescelto viene visualizzata direttamente sullo schema di impianto attraverso un'indicazione luminosa (di colore verde) che si attiva in corrispondenza della via attivata;
- Monitorare le temperature del letto catalitico, la pressione imposta al reattore e i flussi di retentato e permeato;
- Visualizzare quali sono i valori di pressione o di temperatura che determinano la messa in allarme dell'impianto.

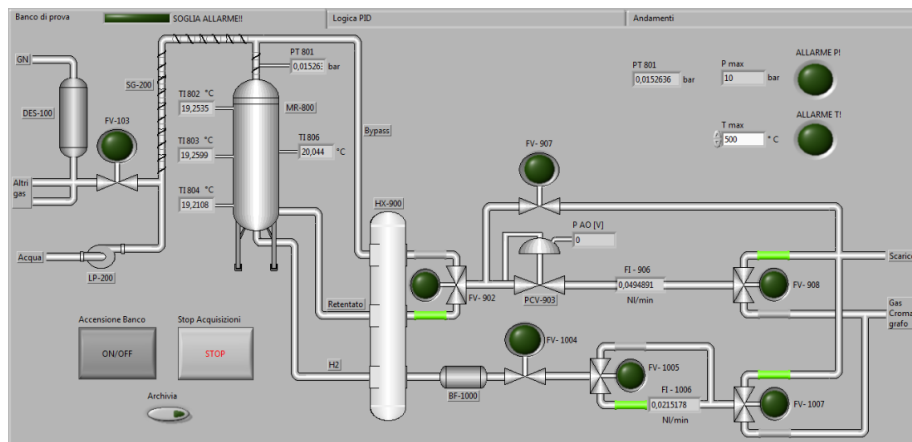


Figura 2.8. Prima pagina del front panel del programma di controllo del banco

La seconda pagina è invece destinata alla gestione della pressione dell'impianto, accedendovi si può attivare il PID associato al controllo della valvola PCV-903 in modo da imporre il valore di pressione che si desidera. Intervenendo sugli appositi riquadri è possibile modificare le costanti del PID per ottenere la risposta migliore dal sistema. A questo proposito si è fatto un ampio lavoro per individuare la terna che permettesse di intervenire sulla pressione con la massima velocità possibile, ma soprattutto che fosse in grado di mantenere tale grandezza attorno al valore di set point desiderato con oscillazioni il più

contenute possibile. I valori che sono stati individuati sono i seguenti: costante proporzionale 0,2, costante integrativa 0,38 e costante derivativa 0,01. E' inoltre possibile intervenire manualmente sul valore di tensione inviato al convertitore elettropneumatico associato alla valvola di contropressione in modo tale da controllare manualmente il livello di chiusura di quest'ultima. Come indicato dalla Figura 2.9 sono previsti 2 diagrammi: sul primo viene graficato il valore di pressione letta sull'impianto (in bianco) e quella imposta dall'operatore (in rosso), sul secondo viene invece graficato il segnale in tensione inviato al convertitore elettropneumatico.

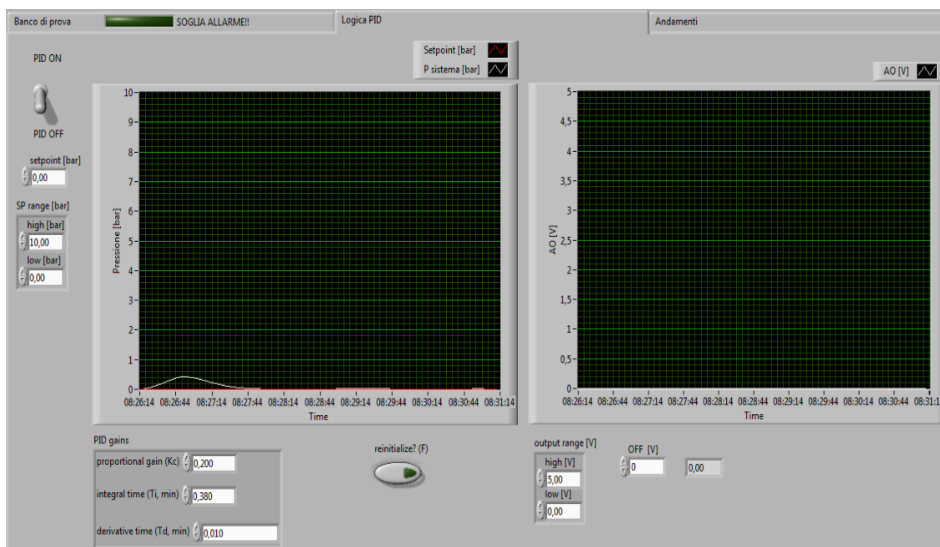


Figura 2.9. Aspetto della schermata di regolazione della pressione

La terza e ultima pagina è invece associata alla visualizzazione dei grafici che descrivono l'andamento temporale di tutte le grandezze monitorate. L'operatore può aprire 3 differenti schermate, ognuna delle quali è destinata alla visualizzazione di una ben specifica grandezza: sulla prima vengono visualizzate le temperature (TI-802, TI-803, TI-804 e TI-806), sulla seconda i flussi di permeato e retentato e i rispettivi segnali in tensione, mentre sulla terza è monitorata la pressione operativa.

Il programma permette inoltre di acquisire e di registrare i dati monitorati su di un file di testo con un tempo di campionamento pari a 0,5 secondi.



## 3 Caratterizzazione della membrana

### 3.1 Cenni teorici ai supporti densi a base Palladio

I meccanismi che regolano il trasporto dell'idrogeno all'interno di un layer di Palladio sono fenomeni molto complessi. In prima analisi possono però essere individuate le seguenti fasi:

- L'assorbimento dell'idrogeno molecolare (allo stato gassoso) sulla superficie metallica;
- La dissociazione dell'idrogeno molecolare adsorbito, in idrogeno atomico;
- La diffusione degli atomi di idrogeno nella membrana mentre gli elettroni interagiscono con il reticolo metallico della stessa;
- Il desorbimento degli atomi di idrogeno sull'altro lato della membrana e ricombinazione di questo in forma molecolare.

Studiando il processo da un punto di vista atomico, si osserva che a seguito delle collisioni delle molecole di idrogeno con la superficie metallica, si verifica una dissociazione di queste, a cui segue una migrazione dell'idrogeno atomico dovuta alla differente concentrazione di quest'ultimo sulle due facce delle membrane [7]. Tale meccanismo si basa pertanto su di un processo del tipo soluzione-diffusione che può essere descritto in maniera efficace dalla legge di Fick:

$$J = D \cdot \frac{C_H - C_L}{d} \quad (3.1)$$

In uno stato quasi stazionario si può considerare la concentrazione proporzionale al coefficiente di solubilità e alla radice quadrata della pressione parziale dell'idrogeno. Si ottiene così la seguente espressione:

$$J = D \cdot S \cdot \frac{P_H^{0,5} - P_L^{0,5}}{d} \quad (3.2)$$

Il prodotto "D·S" prende il nome di "permeabilità" ed è legata alla temperatura secondo una relazione del "tipo Arrhenius", si ottiene così l'espressione nota come legge di Richardson:

$$J = P_{e0} \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot \frac{P_H^{0,5} - P_L^{0,5}}{d} \quad (3.3)$$

Durante la fase di migrazione gli atomi di idrogeno, dotati di elevata mobilità, occupano i siti interstiziali presenti all'interno del reticolo cristallino determinando così una deformazione di questo e realizzando degli idruri metallici.

La struttura del Palladio è di tipo cubica a facce centrate e dispone di un sito interstiziale ottaedrico e due siti interstiziali tetraedrici: questi però, per il criterio di Westlake, non hanno dimensioni sufficienti per ospitare gli atomi di idrogeno. La Figura 3.1 rappresenta schematicamente questa situazione: la sfera azzurra di dimensioni maggiori indica il sito ottaedrico mentre la seconda è collocata in corrispondenza di uno dei due siti tetraedrici.

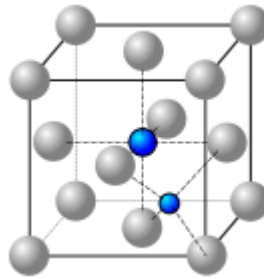


Figura 3.1. Esempio di posizione tetraedrica e ottaedrica

La fase iniziale dell'assorbimento è caratterizzata dalla formazione sulla superficie dello strato di palladio di isolate porzioni di idruro (fase  $\alpha$ ), caratterizzate da basse concentrazioni di idrogeno.

L'assorbimento superficiale è seguito dalla fase di penetrazione, durante la quale il reticolo metallico si deforma in maniera proporzionale alla concentrazione di idrogeno. Per elevati valori di concentrazione, le interazioni tra atomi e reticolo si fanno particolarmente intense, promuovendo così la nucleazione e la crescita dello strato d'idruro  $\alpha$  [7]. Per queste concentrazioni, si è osservato come la tendenza degli atomi di idrogeno sia quella di ri-arrangiarsi per formare con il palladio una seconda fase idruro-metallo detta  $\beta$ .

La fase  $\beta$  si differenzia da quella  $\alpha$  per il maggior quantitativo di idrogeno contenuto e per i parametri di reticolo più elevati.

Operando con temperature e pressioni dell'idrogeno per le quali coesistono sia la fase  $\alpha$  che quella  $\beta$  (nel sistema Pd-H<sub>2</sub> la temperatura critica è pari a 288°C) nasce nel reticolo cristallino uno stato di stress che può determinare fenomeni di rottura meccanica (infragilimento da idrogeno). Sebbene le comuni condizioni di utilizzo delle membrane determinino la presenza della sola fase  $\alpha$ , è bene

prevedere l'aggiunta in lega di metalli in grado aumentare il potenziale della transizione  $\alpha$ - $\beta$ .

L'argento si presta molto bene a questo compito in quanto, in lega con il palladio, da origine a strutture a reticolo cubico a facce centrate che non si differenziano molto dalle caratteristiche del reticolo del palladio puro.

La lega Pd<sub>70%</sub>-Ag<sub>23%</sub> rappresenta il miglior compromesso per assicurare un'ottima stabilità meccanica e una contenuta riduzione della permeabilità.

### 3.2 Sperimentazione

Risulta del tutto evidente come l'analisi del funzionamento del reattore a membrane non può prescindere dall'individuazione dei parametri che descrivono il comportamento della membrana. Nella sua forma più generica l'equazione (3.3) può essere scritta come indicato dalla (3.4).

$$J = P_{e0} \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot \frac{P_H^n - P_L^n}{d} \quad (3.4)$$

Il termine " $P_H^n - P_L^n$ " è definito "*driving force*" e rappresenta il termine che identifica la forza motrice sotto la quale si avvia il fenomeno di permeazione dell'idrogeno.

Si osserva come siano tre le grandezze che devono essere individuate per descrivere in maniera completa il comportamento della membrana:

- Il coefficiente pre-esponenziale di permeabilità " $P_{e0}$ ";
- L'energia di attivazione per la permeazione " $E_a$ ";
- L'esponente della driving force " $n$ ".

Tale espressione correla, attraverso l'ausilio dei coefficienti sopra riportati, la pressione e la temperatura di esercizio all'andamento del flusso di idrogeno permeato attraverso la membrana.

L'individuazione di questi parametri è resa possibile grazie alla conduzione di una serie di prove aventi per l'appunto lo scopo di caratterizzare il flusso di idrogeno recuperabile dal dispositivo.

Il coefficiente che merita maggior attenzione è l'esponente della driving force " $n$ ": per questo motivo l'attività sperimentale che viene descritta in questo capitolo si propone come principale obiettivo la caratterizzazione di tale parametro. Il motivo che giustifica la particolare attenzione riservata all'individuazione di questa grandezza risiede nel fatto che il valore che assume è strettamente connesso alla selettività della membrana.

La teoria sviluppata nell'ambito delle membrane afferma che " $n$ " può assumere i valori compresi tra 0,5 e 1. Teoricamente per membrane infinitamente selettive (come lo sono le membrane dense) " $n$ " assume il valore 0,5.

Il possibile discostamento di " $n$ " dal valore teorico può essere imputabile a numerosi fattori: ad esempio, nelle membrane supportate caratterizzate da un layer particolarmente sottile è possibile che i meccanismi di trasporto relativi al mezzo poroso si impongano come fenomeni dominanti, determinando così uno spostamento dell'esponente " $n$ " verso il valore unitario. Ciò è verificabile studiando il tipo di meccanismo che regola lo scambio di materia attraverso i pori (meccanismo di Knudsen o Poiseuille) [8].

In altri casi la deviazione dal valore 0,5 è imputabile alla presenza di difetti sulla superficie della membrana o a una riduzione della sua capacità operativa da imputare all'adsorbimento sulla superficie di contaminanti come C o CO. L'effetto del CO è particolarmente gravoso alle basse temperature operative e determina un decadimento delle prestazioni delle membrane in quanto inibisce la capacità della superficie attiva di operare la dissociazione dell'idrogeno in forma molecolare. E' pertanto estremamente importante operare una fase di rigenerazione della membrana e del relativo letto catalitico prima di eseguire i test di permeabilità: a questo proposito si è proceduto portando il reattore membranato a una temperatura di 550°C ed alimentando per un tempo di 3h una miscela di vapor acqueo ed idrogeno. L'idrogeno grazie al suo potere riducente provvede ad eliminare l'eventuale ossigeno presente nel reattore mentre il vapore d'acqua permette di eliminare gli eventuali depositi carboniosi.

In conclusione si può affermare che la stima del coefficiente " $n$ " permette di trarre delle conclusioni immediate sul corretto funzionamento della membrana e sulla selettività della membrana stessa.

Oltre a tale coefficiente si è andato a definire altre due importanti grandezze: " $E_a$ " e " $P_0$ ". I valori associati a queste due parametri sono considerati piuttosto consolidati in letteratura, ma in ogni caso risulta interessante riuscire a definirli per proporre poi un confronto con quelli ottenuti dai vari autori.

Le prove sperimentali destinate a individuare i valori dei coefficienti sopra riportati prevedono di alimentare al reattore di reforming una corrente di idrogeno puro misurando al variare delle condizioni operative (in termini di temperatura e pressione), il flusso di idrogeno permeato. Un accorgimento importante da rispettare durante la conduzione di questa tipologia di sperimentazioni è quello di garantire ai tubi membranati una portata di idrogeno superiore a quella che sono in grado di permeare: in questo modo si esclude il rischio di sottostimare le prestazioni delle membrane a causa di una carenza dell'idrogeno alimentato al reattore. A tal fine si è operato assicurandosi che il segnale del mass flow meter posto sulla linea del retentato fosse costantemente

superiore ai 0,2-0,4 V a cui corrisponde una portata di 0,4-0,45 NI/min di idrogeno.

Un altro aspetto a cui si deve prestare attenzione riguarda la necessità di ridurre al minimo le perdite di carico sul circuito del permeato: in caso contrario infatti si va a ridurre la driving force a disposizione della permeazione senza però riuscire a individuare l'entità di questa, vista l'assenza degli opportuni strumenti.

Per ovviare a questa problema si è provveduto a realizzare un collegamento diretto tra il condotto di uscita del permeato dal reattore e il relativo mass flow meter: si è garantito in questo modo una connessione caratterizzata da perdite di carico del tutto trascurabili.

Dal punto di vista operativo, per ciascuna temperatura di funzionamento del forno, si è proceduto a monitorare il flusso di permeato variando di volta in volta la pressione operativa con gradini di 0,5 bar in modo da disporre di una campionatura piuttosto fitta.

La necessità di disporre di numerose prove a temperatura costante e pressione variabile è direttamente legata al calcolo di "n", in queste condizioni infatti è possibile ritenere costante il contributo della temperatura sulla permeabilità e di conseguenza è possibile slegare il flusso permeato da questa variabile. In altre parole è possibile trascurare nell'equazione 3.4 il termine (3.5) che descrive la dipendenza del flusso permeato dalla temperatura.

$$P_{e0} \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (3.5)$$

Come si può osservare dall'equazione sopra riportata la permeabilità delle membrane è dipendente dalla temperatura secondo una relazione del tipo Arrhenius [8].

La variazione della portata di idrogeno permeato tra una prova e l'altra è a questo punto legata unicamente al termine:

$$(P_H^n - P_L^n) \quad (3.6)$$

e quindi una volta noti i valori  $P_H$  (pressione sul lato alimentazione) e  $P_L$  (pressione sul lato permeato) al coefficiente "n".

Sfruttando la funzione  $R^2$  di excel (tale funzione permette di calcolare il quadrato del coefficiente di Pearson), calcolata tra il termine (3.6) e il flusso di permeato misurato, è possibile individuare quale valore di "n" interpola nel modo migliore la distribuzione delle misure di permeato. Il coefficiente "n" così trovato rappresenta il coefficiente della driving force della membrana testata.

Confrontando i risultati ottenuti è quindi possibile individuare quale coefficiente interpola nella maniera più accurata i valori raccolti.

L'individuazione del corretto valore di “*n*”, associato alla membrana testata, rappresenta un'operazione di fondamentale importanza per definire nei passaggi successivi i parametri  $P_0$  e  $E_a$

In accordo con i limiti introdotti dal reattore, per quel che riguarda le minime perdite di carico a cavallo dello stesso, si è deciso di indagare quattro livelli di temperatura considerando per ciascuno di questi le pressioni comprese tra i 3 e i 5,5 bar (assoluti).

La Tabella 3.1 riassume brevemente i valori di flusso permeato (in NI/min) per ciascuna prova.

Tabella 3.1. Risultati ottenuti dalle prove di permeabilità

T [°C]	3 [bara]	3,5 [bara]	4 [bara]	4,5 [bara]	5 [bara]	5,5 [bara]
450	1,363	1,652	1,937	2,209	2,479	2,721
	1,289	1,577	1,863	2,088	2,332	2,569
475	1,362	1,656	1,929	2,193	2,441	2,689
	1,329	1,626	1,902	2,168	2,428	2,688
500	1,474	1,779	2,064	2,343	2,605	2,847
	1,405	1,702	1,973	2,236	2,459	2,707
525	1,461	1,761	2,055	2,331	2,586	2,835

Nell'Appendice B sono riportati tutti i valori rilevati durante le singole prove.

Eseguendo le valutazioni numeriche sopra descritte per ogni set di prove eseguite, si è ottenuto la situazione descritta nel Grafico 3.1 e nel Grafico 3.2, dove sull'asse delle ascisse sono indicati i valori delle driving force mentre sull'asse delle ordinate è rappresentato il flusso di permeato misurato nelle varie condizione operativa. Per ciascuna serie di dati, che si differiscono per il coefficiente “*n*” utilizzato, è riportata la relativa curva di tendenza e il valore di  $R^2$  ad essa connessa: in rosso è evidenziato il valore associato alla serie che meglio descrive il comportamento della membrana.

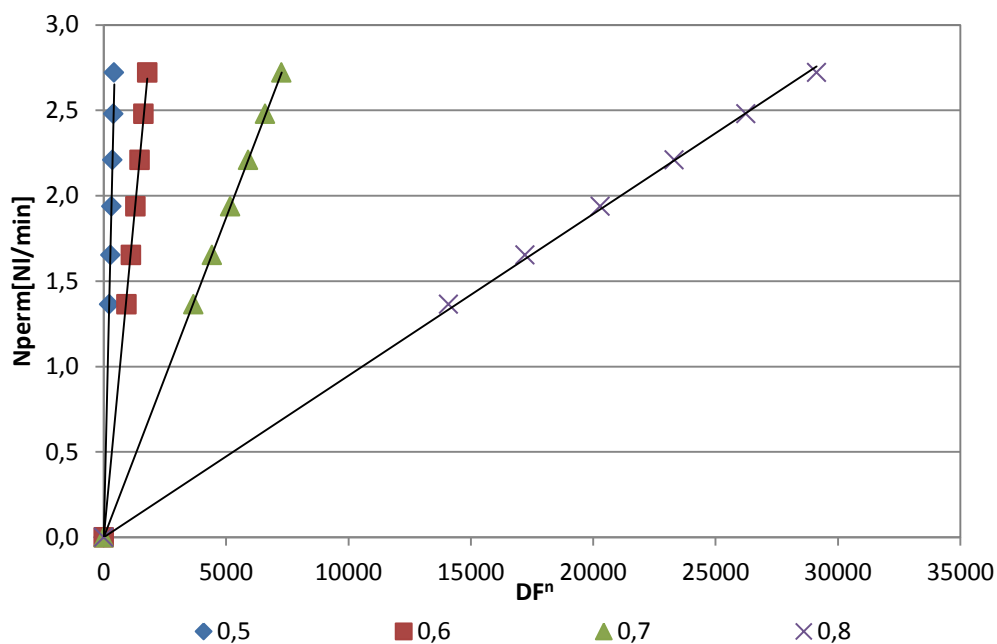


Grafico 3.1. Prima campagna a 450 [°C]

Alle serie riportate nel Grafico 3.1 corrispondono i valori di “R<sup>2</sup>” riportati nella Tabella 3.2, da cui si evince che il coefficiente “n” che meglio interpola i risultati ottenuti si colloca nell’intorno di 0,7.

Tabella 3.2. Andamento di R<sup>2</sup> in funzione del coefficiente “n”

	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
R <sup>2</sup>	0,996446	0,998935	0,999959	0,999399	0,997150	0,993117

Restringendo il campo di indagine ai valori di “n” compresi tra 0,69 e 0,73 si ottengono i valori riportati in Tabella 3.3.

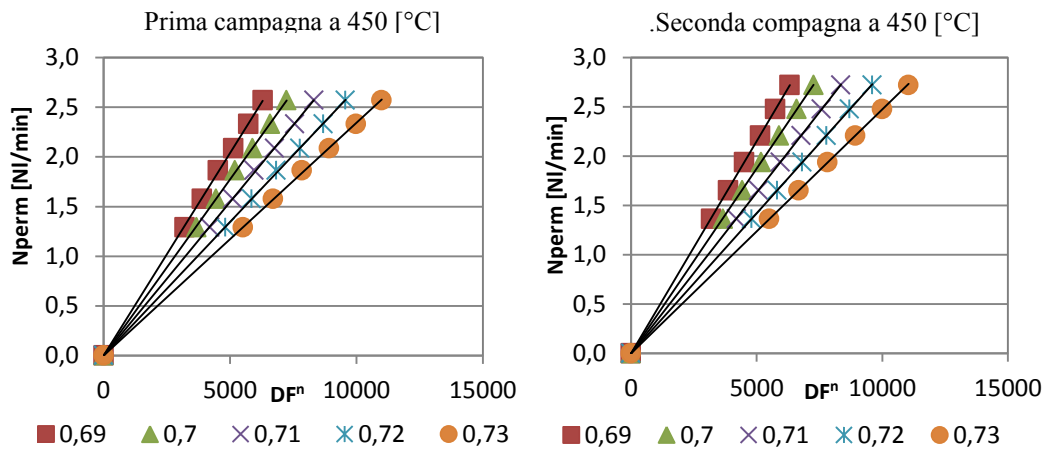


Grafico 3.2.Campagne di permeazione a 450°C

Tabella 3.3. Riassunto dei valori  $R^2$  ottenuti per le campagne 1 e 2

	0,69	0,70	0,71	0,72	0,73
$R^2_{camp1}$	0,999926	0,999959	0,999976	0,999977	0,999962
$R^2_{camp2}$	0,999818	0,999831	0,999829	0,999812	0,999778

Dai risultati ottenuti si osserva come il valore di “ $n$ ” che meglio descrive i dati raccolti sia 0,71: esso rappresenta un’ottima media tra 0,72 e 0,7 che sono i valori ottimi ottenuti rispettivamente per la prima e la seconda campagna. Il valore così definito è comunque soggetto a una certa fluttuazione. Una più accurata valutazione del coefficiente “ $n$ ” richiederebbe la necessità di effettuare le prove di permeazione in assenza del letto catalitico: a questo proposito si rimanda al sottoparagrafo 3.2.1 dove viene trattata in maniera più accurata questo discorso.

Una importante problematica riscontrata durante la conduzione delle prove è relativa alla non uniformità del profilo di temperatura lungo la membrana: il Grafico 3.3 (relativo per una prova di permeabilità condotta a 450 °C e 4,5 bar) mostra la variazione della temperatura lungo l’intera lunghezza del reattore. Per quel che riguarda il calcolo del coefficiente pre-esponenziale “ $P_{e0}$ ” e dell’energia di attivazione “ $E_a$ ” si è deciso di utilizzare come temperatura caratteristica della prova quella fornita dalla sonda TI-803. E’ comunque chiaro che la prima modifica che dovrà essere effettuata sul banco di sperimentazione riguarda per l’appunto la sostituzione del forno attualmente in dotazione, con un apparecchio più sofisticato in grado di garantire un profilo di temperatura il più



possibile costante. Tale necessità è evidenziata in maniera ancora più esplicita dai risultati relativi alle prove di reforming che saranno trattati nei capitoli seguenti.

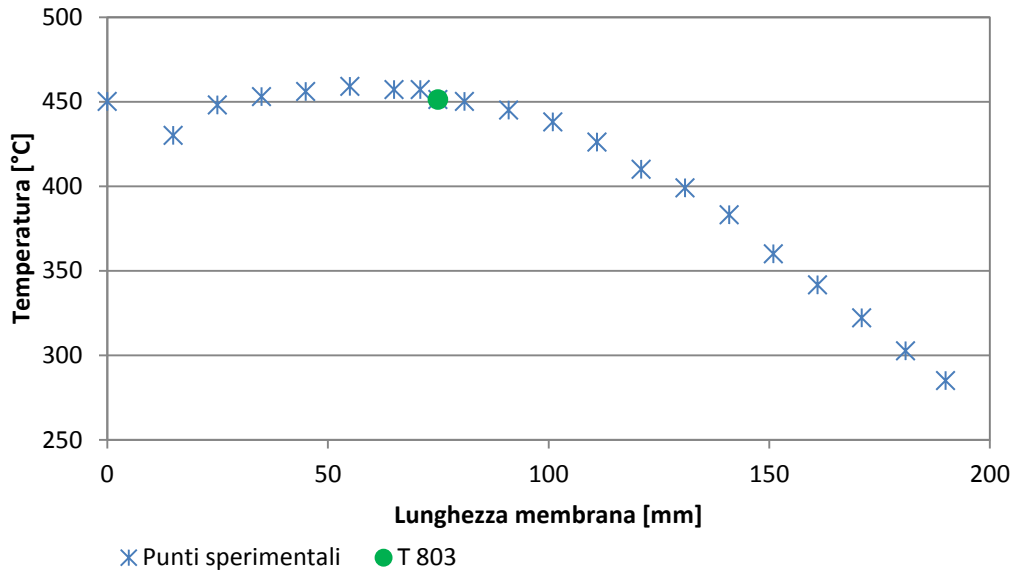


Grafico 3.3. Profilo di temperatura sulla membrana

Oltre al lavoro sopra descritto per la determinazione del coefficiente “ $n$ ” si è lavorato per individuare le altre due grandezze di interesse: “ $E_a$ ” e “ $P_0$ ”.

A questo proposito a partire dall’equazione (3.7) è proceduto operando una linearizzazione dell’espressione come indicato di seguito:

$$J = P_{e0} \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot \frac{P_H^n - P_L^n}{d} \cdot A \quad (3.7)$$

$$\frac{J}{\frac{P_H^n - P_L^n}{d} \cdot A} = P_{e0} \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}; \quad (3.8)$$

$$\ln\left(\frac{J}{\frac{P_H^n - P_L^n}{d} \cdot A}\right) = \ln\left(P_{e0} \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}\right); \quad (3.9)$$

$$\ln\left(\frac{J}{\frac{P_H^n - P_L^n}{d} \cdot A}\right) = \ln(P_{e0}) + \left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right); \quad (3.10)$$

Dove è possibile eseguire le seguenti sostituzioni:

$$C = \ln\left(\frac{J}{\frac{P_H^n - P_L^n}{d} \cdot A}\right); \quad (3.11)$$

$$A = \ln(P_{e0}); \quad (3.12)$$

$$B = -E_a; \quad (3.13)$$

$$x = \frac{1}{R \cdot T} \quad (3.14)$$

Si ottiene in questo modo la linearizzazione dell'equazione di partenza come illustrato dall'equazione (3.15):

$$C = A + B \cdot x \quad (3.15)$$

Partendo dai risultati ricavati dalle prove sperimentali e dal coefficiente “n”, calcolato in precedenza, si procede graficando la grandezza “C” in funzione di “x”.

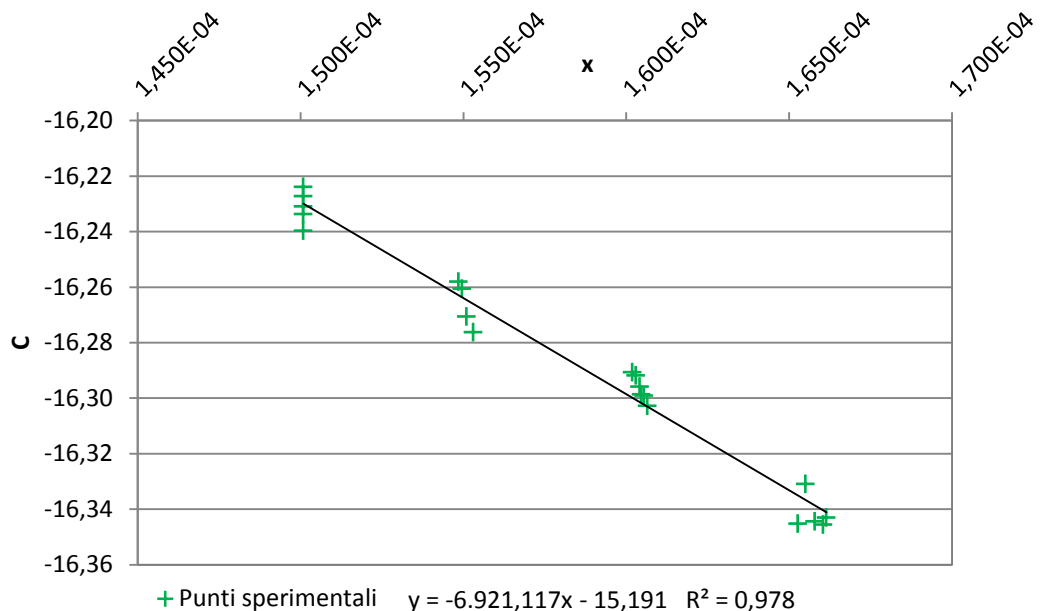


Grafico 3.4. Determinazione dell'equazione linearizzata del flusso

I valori dell'intercetta e del coefficiente angolare ottenuti dalla retta interpolante sono riportati sul Grafico 3.4. Come si può facilmente osservare, il valore della pendenza non è altro che il coefficiente "B" dell'espressione (3.15), mentre il valore dell'intercetta risulta essere il coefficiente "A".

Noti "A" e "B" si possono calcolare i valori del coefficiente pre-esponenziale "P<sub>e0</sub>" e dell'energia di attivazione "E<sub>a</sub>".

I risultati ottenuti dalle prove di permeazione sono riassunti in Grafico 3.4:

Tabella 3.4. Riassunto dei risultati ottenuti

Grandezza	Valore	Unità di misura
$E_a$	6986,503	$\left[ \frac{J}{mol} \right]$
$P_0$	$1,65 \cdot 10^{-10}$	$\left[ \frac{mol \cdot m}{m^2 \cdot s \cdot Pa^n} \right]$
$n$	0,71	[-]

Eseguendo un confronto tra i valori dei flussi di permeato rilevati durante le prove sperimentali e quelli invece calcolati a partire dai coefficienti trovati, si ottiene un'ottima correlazione come si può osservare dal Grafico 3.5. Tale situazione conferma l'affidabilità dei valori individuati.

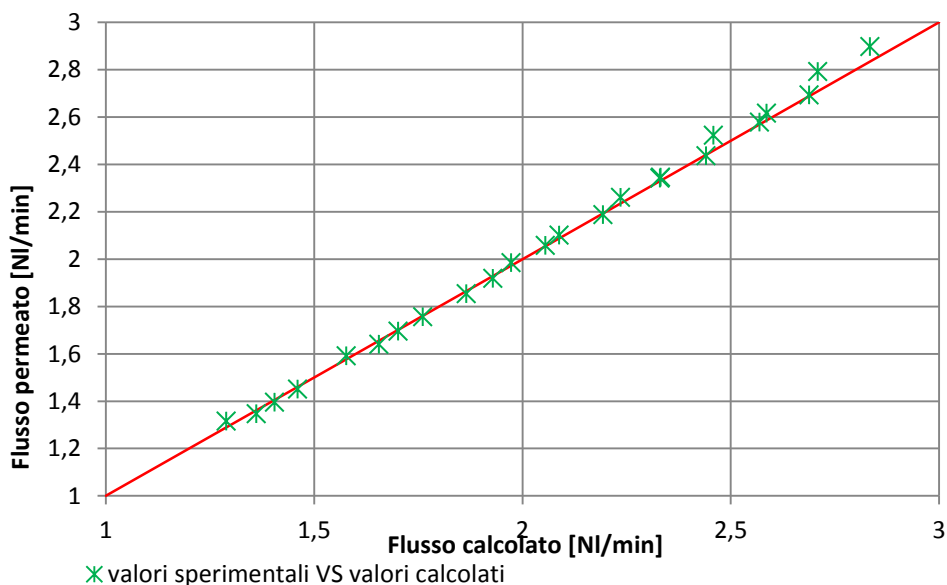


Grafico 3.5. Confronto tra i valori sperimentali e quelli calcolati

A questo punto risulta estremamente interessante proporre un confronto tra i valori ottenuti e quelli proposti dagli altri autori: la Tabella 3.5 si propone di svolgere questa funzione nella maniera più snella possibile:

Tabella 3.5. Confronto dei risultati ottenuti

$P_{0H_2}$ $\left[ \frac{mol \cdot m}{m^2 \cdot s \cdot Pa^n} \right]$	$E_a$ $\left[ \frac{KJ}{mol} \right]$	$\delta$ [ $\mu m$ ]	$n$ [-]	$T_{max}$ [K]	Selettività $\left[ \frac{P_{H_2}}{P_x} \right]$	Tipo	Ref.
$1,65 \cdot 10^{-10}$	7	4,5	0,71	798	>2000	Pd/Ag <sub>23</sub> -ELP	Questo lavoro
$7,33 \cdot 10^{-8}$	19	8	0,5	873	$\infty$	Pd-ELP	[9]
$1,02 \cdot 10^{-7}$	8,2	8,6	0,5	773	$\infty$	Pd/Ag <sub>23</sub> -ELP	[10]
$4,39 \cdot 10^{-7}$	12,5	20	0,5	773	n/a	Pd-ELP	[11]
$2,08 \cdot 10^{-10}$	16,7	6	1	823	$\infty$	Pd-ELP	[12]
$2,10 \cdot 10^{-11}$	11	14	1	773	311,5	Pd-ELP	[13]
$1,23 \cdot 10^{-7}$	21	13	0,5	893	Unstable	Pd-ELP	[14]
$5,82 \cdot 10^{-8}$	13	11	0,5	823	Unstable	Pd/Ag <sub>12</sub> -ELP	[14]
$3,53 \cdot 10^{-10}$	14,9	4	1	773	$\infty$	Pd-ELP	[15]
$1,37 \cdot 10^{-7}$	16,9	2,5	0,5	773	>10000	Pd/Ag <sub>20</sub> -ELP	[16]
$1,43 \cdot 10^{-7}$	11	19	1	723	400-600	Pd-ELP	[17]
$1,87 \cdot 10^{-6}$	16,5	24	0,5	723	$\infty$	Pd/Ag-ELP	[18]
$9,30 \cdot 10^{-11}$	16,4	3,8	1	873	Unstable	Pd-ELP	[19]
$4,20 \cdot 10^{-9}$	4,7	30	0,5	923	n/a	Pd/Ag-ELP	[20]
$5,22 \cdot 10^{-8}$	7,9	150	0,5	673	n/a	Pd/Ag-ELP	[21]
$1,51 \cdot 10^{-3}$	77	6	0,5	713	n/a	Pd-ELP	[22]
$8,18 \cdot 10^{-4}$	80	2,5	0,5	723	n/a	Pd/Ag-ELP	[22]
$3,98 \cdot 10^{-8}$	7,8	2,5	0,5	723	>10000	Pd/Ag-ELP	[23]
$2,84 \cdot 10^{-11}$	12	4,5	1	903	$\infty$	Pd/Ag	[24]

I valori ricavati durante la fase di sperimentazione si collocano perfettamente all'interno dei risultati proposti in letteratura.

Appare chiaro come, l'introduzione di un mezzo poroso di supporto introduca una resistenza alla diffusione dell'idrogeno di notevole entità: uno studio condotto da Hui Li nel quale si mettono a confronto una membrana a base di palladio di spessore 2  $\mu\text{m}$  e la stessa, ma depositata su di un mezzo poroso di supporto ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), evidenzia come il layer di Palladio contribuisca solo per il 4% alla resistenza complessiva del dispositivo [25]. Valori del tutto simili sono stati rilevati nel lavoro pubblicato da Pan, nel quale, allo strato di palladio si attribuisce solamente il 5% della resistenza totale alla diffusione dell'idrogeno [26].

Un ulteriore fattore che penalizza la permeabilità è di sicuro rappresentato dalla non uniformità del campo di temperatura lungo la membrana: la zona terminale del dispositivo analizzato, si trova infatti a una temperatura ben minore della sezione posta a monte e pertanto penalizza le prestazioni del dispositivo.

Nel caso di membrane di modesto spessore il "*rate-determining step*" può essere attribuito ai meccanismi che avvengono a livello superficiale (dissociazione della molecola di idrogeno, adsorbimento sulla superficie, ricombinazione e desorbimento) o a cavallo dell'eventuale mezzo poroso di sostegno. In questi casi, non essendo più la permeazione attraverso la membrana densa il passaggio critico, trova giustificazione la deviazione di "*n*" dal valore teorico 0,5 [27].

In generale il funzionamento ad alta temperatura migliora le prestazioni della membrana incrementando la velocità di assorbimento e desorbimento, oltre che a garantire un'efficiente rimozione degli eventuali inquinanti presenti sulla superficie della membrana.

Un altro importante aspetto che nelle membrane di spessore contenuto determina la deviazione di "*n*" dal valore ideale, si riscontra quando la pressione parziale dell'idrogeno diviene elevata: in questi caso infatti ci si trova a lavorare in una zona in cui l'isoterma di adsorbimento non è lineare ma presenta una certa concavità che determina l'allontanamento del coefficiente "*n*" dal valore 0,5.

### **3.2.1 Prove di sensitività e dipendenza del coefficiente "*n*" dalla temperatura**

Le misure effettuate durante le prove di permeazione sono affette da errori estremamente contenuti (l'incertezza associata alle misure del mass flow meter dedicato alla lettura dell'idrogeno è dell'ordine dei millilitri) per questo motivo il valore del coefficiente "*n*" che se ne ricava può essere considerato un'ottima valutazione del parametro indagato.

A conferma del lavoro svolto si sono effettuate alcune prove di sensitività al fine di constatare la stabilità del coefficiente trovato. Durante lo svolgimento di queste si è imposto una variazione sul valore di pressione del lato alimentato e del flusso di permeato misurato del  $\pm 5\%$ . Come si può osservare dalla Tabella 3.6, nel quale sono riportati i risultati ottenuti:

Tabella 3.6. Risultati analisi di sensitività

n	0,69	0,7	0,71	0,72	0,73	0,74
Nperm +5%	0,9999384	0,9999638	0,9999768	0,9999772	0,9999652	0,9999406
Nperm -5%	0,9999384	0,9999638	0,9999768	0,9999772	0,9999652	0,9999406
n	0,69	0,7	0,71	0,72	0,73	0,74
P +5%	0,9997538	0,9998221	0,9998775	0,9999198	0,9999492	0,9999655
P -5%	0,9999749	0,99995	0,9999216	0,9998769	0,9998204	0,9997518
n	0,71	0,72	0,73	0,74	0,75	0,76
Nperm +5%	0,9998775	0,9999198	0,9999492	0,9999655	0,9999689	0,9999592
P +5%	0,9998775	0,9999198	0,9999492	0,9999655	0,9999689	0,9999592
Nperm -5%	0,9998775	0,9999198	0,9999492	0,9999655	0,9999689	0,9999592
P -5%	0,9998775	0,9999198	0,9999492	0,9999655	0,9999689	0,9999592
n	0,67	0,68	0,69	0,7	0,71	0,72
Nperm +5%	0,9999804	0,999983	0,9999749	0,99995	0,9999216	0,9998769
P -5%	0,9999804	0,999983	0,9999749	0,99995	0,9999216	0,9998769
Nperm -5%	0,9999804	0,999983	0,9999749	0,99995	0,9999216	0,9998769
P -5%	0,9999804	0,999983	0,9999749	0,99995	0,9999216	0,9998769

Nel range indagato si sono rilevate variazioni minime sul valore di “*n*” e solamente in corrispondenza dei casi per cui viene modificata la pressione di esercizio.

Come accennato nel paragrafo 3.2 si è osservata una certa dipendenza del coefficiente “*n*” rispetto alla temperatura operativa alla quale sono condotte le diverse prove di permeazione: incrementando il valore di temperatura, il coefficiente che meglio interpola il di flusso di idrogeno permeato tende a diminuire.

Tale comportamento è in linea con i risultati proposti dalla letteratura: Patil [28] propone ad esempio un andamento di “*n*” in funzione della temperatura dettato dall’espressione (3.16) dalla quale risulta evidente la decrescita “*n*” in seguito ad un incremento della temperatura operativa:

$$n = -3,90979 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 4,96376 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,569705 \quad (3.16)$$

Tale comportamento è in linea con quello verificato durante le prove di permeazione: si è però scelto di non proporre nessuna relazione analitica che legghi il valore di “*n*” alla temperatura operativa, in quanto le prove sono state eseguite su di un reattore contenente catalizzatore, inoltre il forno impegnato non è in grado di garantire un profilo di temperatura adeguatamente costante lungo l’intera lunghezza dei tubi membranati. Quello che però risulta interessante sottolineare è la conferma della tendenza del coefficiente “*n*” ad assumere valori tanto più prossimi allo 0,5 quanto maggiore è la temperatura operativa.





---

## 4 Prove sperimentali

In questo capitolo si vogliono indagare le prestazioni del reattore in termini di capacità produttiva nelle due differenti configurazioni adottabili che, facendo riferimento alla driving force a cavallo della membrana, sono:

1. Prove di reazione con driving force nulla;
2. Prove di reazione con permeazione.

Le prime si riferiscono alle prove sperimentali per le quali la FV-1004, posta a valle del buffer, ne impedisce lo scarico. In questo assetto la permeazione a cavallo della membrana si blocca non appena la pressione dell'idrogeno accumulato nel BF-1000 uguaglia quella dell'idrogeno prodotto nel reattore.

Nell'assetto "reazione con permeazione" la FV-1004 viene mantenuta aperta, di conseguenza l'idrogeno permeato è libero di evacuare il buffer determinando così una sua differente pressione parziale sulle due facce della membrana: tale situazione garantisce una driving force diversa da zero.

Al fine di valutare le prestazioni del reattore in termini di conversione del metano e di produzione e separazione dell'idrogeno, saranno effettuate prove a diverse condizioni operative, ciascuna caratterizzata da differenti valori di temperatura, pressione e portata di alimentazione.

Per quel che riguarda la valutazioni delle prestazioni in termini di capacità del dispositivo di separare l'idrogeno prodotto durante le reazioni di reforming, si introduce l' "Hydrogen recovery factor" (HRF):

$$HRF = \frac{N_{H_2,permeato}}{4 \cdot N_{CH_4,alim} + N_{H_2,alim}} \quad (4.1)$$

La conversione del metano è invece definita dall'equazione (4.2):

$$X_{CH_4} = \frac{N_{CH_4,IN} - N_{CH_4,OUT}}{N_{CH_4,IN}} \quad (4.2)$$

Un altro importante parametro che deve essere definito è il bilancio di carbonio ( $\Delta C$ ): questo parametro rappresenta la variazione percentuale tra il carbonio in ingresso al sistema e quello calcolato per la corrente di retentato.

Il  $\Delta C$  è un comodo strumento per verificare la bontà delle misurazioni eseguite: nel caso queste fossero esenti da errori tale parametro assume il valore nullo, in caso contrario esso cresce tanto più quanto le misurazioni effettuate sono affette

da errori. Un' altra possibile motivazione per la quale il  $\Delta C$  si scosta dallo zero è imputabile alla presenza di fughe lungo le linee del banco.  
 Il parametro  $\Delta C$  è definito dall'equazione 4.3.

$$\Delta C = \frac{N_{C_{in}} - N_{C_{out}}}{N_{C_{in}}} \cdot 100 =$$

$$= \frac{N_{CH_{4in}} - N_{CO_{2out}} - N_{CO_{out}} - N_{CH_{4out}}}{N_{CH_{4in}}} \cdot 100 \quad (4.3)$$

Per quel che riguarda il rapporto “*steam to carbon*” (S/C), si è deciso di operare con un rapporto fisso e pari a 3. Tale scelta dipende dalla volontà di evitare problemi di deposizione di carbonio sul catalizzatore con conseguente peggioramento delle prestazioni del reattore.

#### 4.1 Determinazione del campo di funzionamento del reattore a membrana e definizione del set di prove

Il campo di funzionamento del reattore è vincolato superiormente dalla necessità di tutelare le membrane ed inferiormente dalle perdite di carico che il letto catalitico e la conformazione dei condotti di scarico introducono a cavallo del reattore.

I limiti massimi di esercizio (pressione e temperatura) sono già stati descritti nel Capitolo 2; per quel che invece concerne le perdite di carico sul reattore si è proceduto svolgendo una serie di prove sperimentali a vari livelli di temperatura con l'obiettivo di determinare (grazie alla presenza degli indicatori di pressione PI-801 e PI-901), per ogni condizione di funzionamento, la perdita di carico a cavallo del reattore.

Si è potuto così definire il “set” di prove realizzabili, a questo proposito la Tabella 4.1 riporta (in verde) le coppie pressione-temperatura che sono state analizzate.

Tabella 4.1. Riassunto delle condizioni operative indagate

	500 [°C]	550 [°C]	575 [°C]	600 [°C]
3 [barg]				
4 [barg]				
5 [barg]				
6 [barg]				

Come sarà discusso in maniera più approfondita nei paragrafi successivi, la fase di sperimentazione è suddivisa su più campagne che si differenziano per la

portata di alimentazione, per il livello di isolamento e per il valore della driving force. La Tabella 4.2 riassume brevemente le specifiche per le prove caratterizzate da driving force nulla, mentre la Tabella 4.3 si riferisce alle campagne con permeazione.

Tabella 4.2. Caratteristiche delle campagne di reazione con driving force nulla

	Portata di metano	Portata di acqua	Livello di isolamento
	[Nl/min]	[g/h]	
Campagna 1	1	145	Basso
Campagna 2	1	145	Basso
Campagna 3	0,5	73	Alto

Tabella 4.3. Caratteristiche delle campagne di reazione con driving force diversa da zero

	Portata di metano	Portata di acqua	Livello di isolamento
	[Nl/min]	[g/h]	
Campagna 1	1	145	Basso
Campagna 2	0,5	73	Basso

Ogni prova è stata ripetuta almeno due volte per verificare la riproducibilità dei risultati, nell'Appendice sono riportati i risultati raccolti nelle varie fasi di sperimentazione. Sono state considerate valide le prove per le quali il bilancio di carbonio si chiude entro il 93%: tale scelta dipende da valutazioni circa la propagazione degli errori, commessi in fase di misura, ai risultati dei calcoli effettuati: questo argomento sarà trattato in maniera specifica nel capitolo 5.

## 4.2 Gestione del banco durante la sperimentazione

Anche se la gestione del banco è già stata descritta nel paragrafo 2.5, qui si vogliono riportare solamente alcune particolarità riscontrate durante lo svolgimento delle prove.

Prima di poter avviare la fase di introduzione di acqua nel reattore, è necessario completare il preriscaldamento del dispositivo, accompagnando questo con il flussaggio di una corrente di inerte (nel nostro caso azoto), al fine di uniformare la temperatura. Quest'ultima, nel momento in cui si introduce l'acqua nell'impianto, assolve l'ulteriore compito di fluido motore: garantisce infatti il trascinarsi della corrente liquida verso lo steam generator.

L'avvio della fase di vaporizzazione dell'acqua è sempre accompagnata da una certa difficoltà da parte del PID nel mantenere le condizioni di pressione desiderata. La variabilità del flusso visto dalla valvola di contropressione "PCV-903" è dovuta ai regimi di moto che si susseguono durante le varie fasi della vaporizzazione della miscela di alimentazione.

La fase di vaporizzazione può dirsi completa nel momento in cui la TE 203 supera la temperatura di saturazione (per la condizione di pressione imposta) e contemporaneamente la TE 807 sorpassa la TE 203

Quanto appena descritto è riportato nel Grafico 4.1 in cui si possono individuare varie fasi del processo di vaporizzazione: va osservato che nel momento in cui la TE 203 supera la TE 807, la prima continua a crescere con un conseguente incremento delle caratteristiche del vapore prodotto. Le condizioni valide per l'avvio della fase di sperimentazione sono state poste, per una portata di CH<sub>4</sub> in alimentazione pari a 1 NI/min, a una temperatura di ingresso al reattore nell'intorno dei 250°C; mentre nel caso in cui la portata di metano alimentato sia pari a 0,5 NI/min, tale temperatura scende in un'intorno di 140°C. Questi valori sono stati scelti in quanto corrispondono alle massime condizioni di temperatura che il vapore prodotto riesce a raggiungere: la notevole differenza tra i 2 casi (alimentazione di CH<sub>4</sub> pari a 1 NI/min o 0,5 NI/min) è indice della necessità di riprogettare il generatore di vapore in modo tale da garantire prestazioni migliori anche nel caso in cui la portata di alimentazione sia contenuta. In questo caso infatti i coefficienti di scambio termico si attestano su valori più bassi con un conseguente peggioramento delle caratteristiche del vapore prodotto: questa situazione determina temperature in ingresso al reattore di reforming minori, quindi prestazioni di quest'ultimo non brillanti dovendo sacrificare parte del dispositivo per scaldare la miscela di alimentazione fino alla temperatura operativa desiderata.

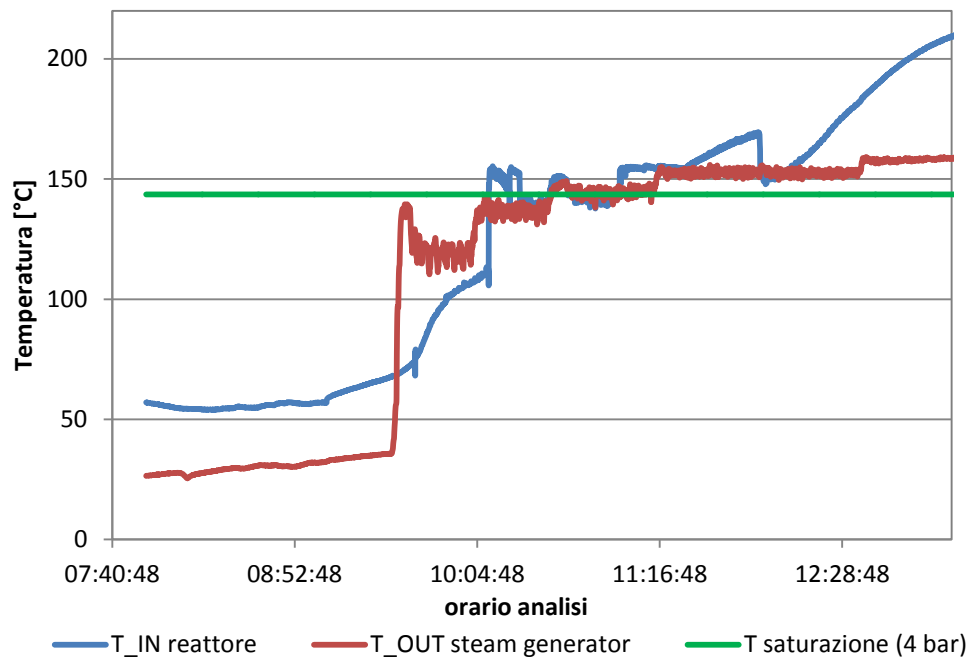


Grafico 4.1. Andamento temperature per il controllo della vaporizzazione

La dinamica connessa alla fase di vaporizzazione è molto lenta, ciò impone dei tempi di preparazione del reattore molto lunghi (superiori alle 3 ore) prima di poter avviare la prova.

L'esperienza accumulata lungo tutta la fase di sperimentazione ha messo alla luce oltre alle problematiche connesse alla vaporizzazione una serie di difficoltà relative all'innescio delle reazioni di reforming. Queste, infatti, sono accompagnate da un aumento del numero di moli e quindi del flusso volumetrico che transita nel reattore e nella porzione di impianto a valle di questo. Tale situazione impone alla valvola di controcompressione una graduale apertura in modo tale da garantire le condizioni operative desiderate: aumenta il flusso da smaltire e contemporaneamente le perdite di carico che questo determina.

Terminata la fase di vaporizzazione e completato lo switch tra azoto e metano si assiste a un brusco calo delle temperature relative al letto catalitico del reattore: questa situazione sta ad indicare l'avvio delle reazioni di reforming. Queste sono globalmente endotermiche e determinano un'importante riduzione del livello termico del reattore, tanto più importante quanto più la conversione del  $\text{CH}_4$  è spinta.

Il Grafico 4.2 riporta la situazione sopra descritta per una generica prova condotta durante la fase di sperimentazione.

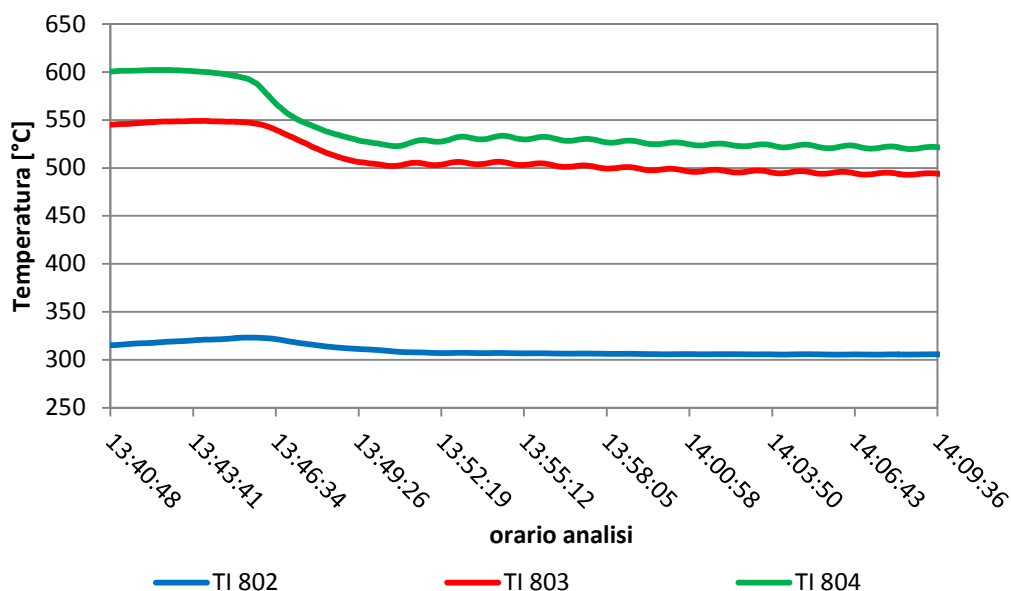


Grafico 4.2. Calo di temperatura corrispondente all'avvio delle reazioni di reforming

Situazione del tutto analoga a quella sopra riportata, si verifica nel momento in cui da una configurazione con driving force nulla si passa a una configurazione a membrane attive (driving force diversa da zero): il Grafico 4.3 mostra l'andamento della temperatura TI 804 rilevato in corrispondenza di tale operazione.

Questo comportamento, sottolinea la capacità della membrana di migliorare la conversione del metano, grazie all'azione di massa che introduce. Essa, sottraendo in maniera continuativa uno dei prodotti di reazione, nella fattispecie l'idrogeno, determina uno squilibrio delle reazioni chimiche verso i prodotti e di conseguenza determina un'accelerazione delle reazioni.

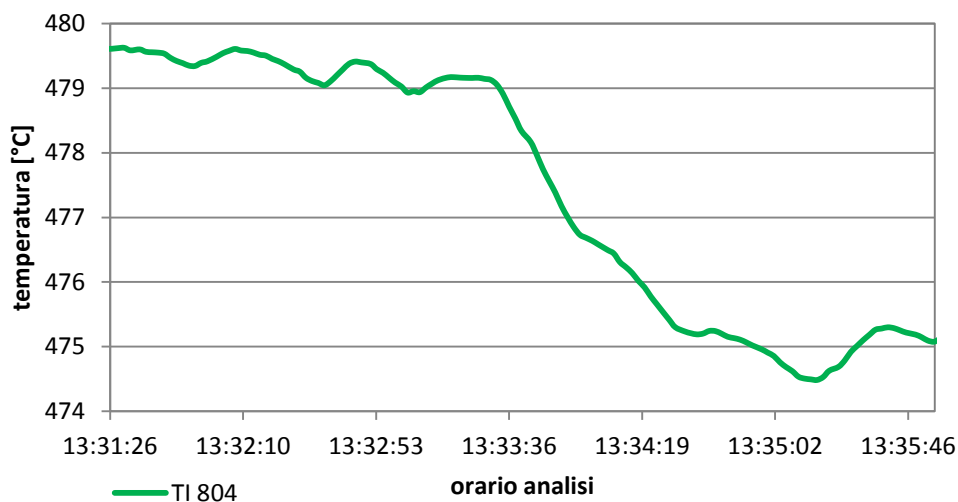


Grafico 4.3. Andamento del profilo di T rilevato dalla TI-804 nell'istante in cui viene attivata la permeazione

Le prove condotte si caratterizzano per una durata di circa 1 ora e 20 minuti ciascuna, tempo necessario al gascromatografo di effettuare 20 campionature per ciascuna condizione testata. Il software di gestione del banco nel frattempo rileva e salva i valori delle temperature e della pressione con una frequenza di 0,5 secondi.

Per concludere la trattazioni delle problematiche riscontrate durante la gestione del banco, merita di essere citata quella inerente alle operazioni di scarico condensa.

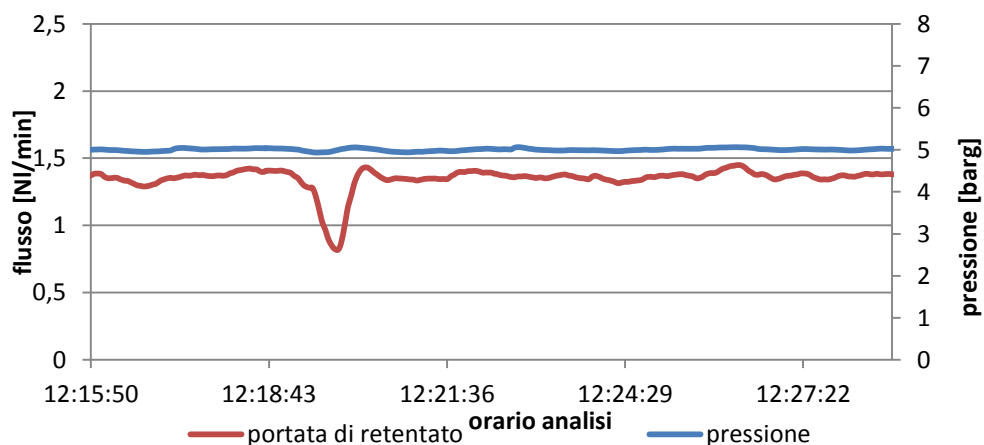


Grafico 4.4. Picco negativo di portata in corrispondenza di uno scarico condensa

Le operazioni di scarico della condensa accumulata nel relativo serbatoio devono essere condotte periodicamente (ogni 20 min circa per una portata di acqua di 145 ml/h) per evitare che il misuratore di portata installato sulla linea del retentato possa entrare in contatto con del liquido, questo ne determinerebbe infatti il danneggiamento. Tale operazione deve essere condotta con la massima cautela, per turbare al minimo il funzionamento della valvola di contropressione e per evitare fughe di gas: il Grafico 4.4 evidenzia il picco (negativo) di portata in corrispondenza di una brusca apertura del rubinetto per lo scarico della condensa.

### **4.3 Prove di reazione con driving force nulla**

Le prove di reforming sono state suddivise su 3 differenti campagne di sperimentazione: la prima caratterizzata da una portata di CH<sub>4</sub> pari a 1 NI/min, la seconda anch'essa relativa a una portata di 1 NI/min di CH<sub>4</sub>, ma con condizioni di isolamento migliorate, la terza invece relativa a una portata di metano di 0,5 NI/min e condizioni di isolamento pari a quelle della seconda campagna sperimentale.

L'obiettivo delle campagne di reazione con driving force nulla è quello di individuare le prestazioni del reattore nel caso in cui la valvola FV-1004, a valle del buffer, sia chiusa e quindi la permeazione bloccata.

Queste prove sono sicuramente le più critiche da gestire in termini di controllo della pressione essendo caratterizzate dai flussi maggiori e quindi dalle perdite di carico più importanti.

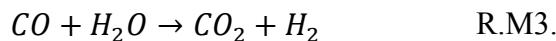
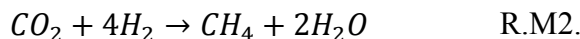
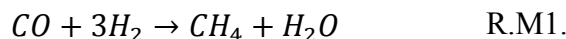
#### **4.3.1 Il problema del reforming inverso**

La scelta di sostituire l'isolamento del reattore è dovuta alle basse conversioni del metano registrate durante la prima campagna di sperimentazione. Il forno in dotazione è dotato di un controllo della temperatura dipendente dalla misura della termocoppia TI-806 posta a contatto con la parete metallica esterna del reattore ad un'altezza pari a 282 mm dall'estremità inferiore. Tale configurazione non permette di controllare in maniera adeguata la temperatura che si ha sulla porzione terminale del reattore, dove inoltre non è affacciata alcuna resistenza elettrica in grado di cedere il calore richiesto per sostenere le reazioni di reforming. Il conseguente profilo di temperatura ha determinato una situazione per la quale le reazioni di reforming rallentavano fino al punto di bloccarsi per essere sostituite da reazioni di metanazione.

Tale situazione ha determinato il peggioramento delle conversione del metano.

Le principali reazioni di metanazione sono le seguenti:





Tali reazioni essendo esotermiche ( $\Delta H_{R,4}$ : -206,3kJ/mol,  $\Delta H_{R,5}$ : -165,1kJ/mol,  $\Delta H_{R,6}$ : -41,2kJ/mol) sono favorite in un range di temperatura dell'ordine dei 350-400°C. Le reazioni di idrogenazione del CO e della CO<sub>2</sub> sono catalizzate dal Nickel, mentre la reazione di Water gas shift è promossa dalla presenza di catalizzatori a base ferrosa.

La reazione R.M2. è inibita fino a quando la conversione del CO raggiunge il suo massimo (ossia fino a quando la concentrazione del CO scende al di sotto dei 200-300 ppm) [29] [30].

Il Grafico 4.5 è tratto da uno studio di Zhang [30] e illustra il consumo di H<sub>2</sub> in un reattore catalizzato al Nickel e alimentato con una miscela di H<sub>2</sub> (39%), CO (20%), H<sub>2</sub>O (20%) e CO<sub>2</sub> (20%): in nero il profilo corrispondente a catalizzatore fresco e in rosso quello relativo a catalizzatore usurato.

Le condizioni operative nella zona terminale del reattore, in base alla temperatura imposta dal forno, coprono i valori compresi tra i 300 e i 500°C: sono pertanto compatibili con quelle richieste dalle reazioni di metanazione.

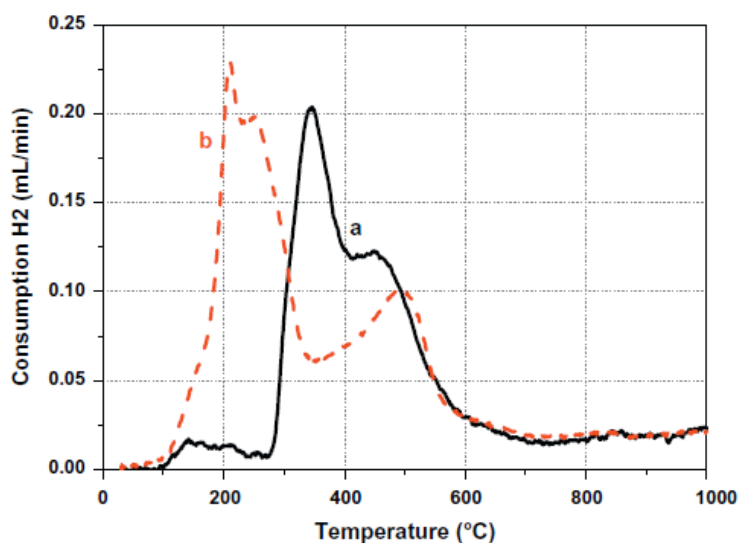


Grafico 4.5. Andamento del consumo di idrogeno legato alle reazioni di metanazione

Questo fenomeno è avvalorato dai risultati relativi dall'analisi dei gas, che mostrano un livello di CO estremamente contenuto (nell'ordine dello 0,01%).

L'obiettivo del lavoro di rifacimento dell'isolamento sulla testa e sul fondo del reattore si propone per l'appunto il contenimento delle dispersioni termiche che

caratterizzano queste zone: garantendo temperature maggiori, oltre ad evitare l'insorgere di reazioni di metanazione non desiderate, è possibile raggiungere condizioni di equilibrio per cui l'idrogeno prodotto risulta maggiore.

Il Grafico 4.6 e il Grafico 4.7 propongono un confronto tra i profili di temperatura rilevati sul reattore prima e dopo l'intervento di sostituzione dell'isolamento: si osserva come nella zona terminale del reattore si sia riusciti a migliorare notevolmente la dispersione termica passando nel primo caso da un valore di  $\Delta T$  (tra la temperatura massima rilevata e quella di uscita) pari a  $160^{\circ}\text{C}$  a uno di circa  $15^{\circ}\text{C}$ , mentre nel secondo da  $80^{\circ}\text{C}$  a  $17,1^{\circ}\text{C}$ . E' da notare che i grafici proposti non indicano la temperatura effettiva di uscita dei gas dal reattore, in quanto le sonde di temperature non sono in grado di raggiungere la zona in questione: queste si fermano 50 mm sopra al punto di scarico.

Il miglioramento dell'isolamento sul fondo del reattore si è dimostrato utile per garantire temperature più favorevoli in uscita, non si può dire la stessa cosa per quel che riguarda il lavoro svolto sulla parte alta del reattore. Il reformer, come già accennato, non è completamente inserito all'interno del forno, ma sporge da questo per un'altezza di circa 70mm: incrementando il livello di isolamento della porzione alta del forno si è andato a ridurre le dispersioni termiche che in buona parte garantivano il riscaldamento della prima parte del reattore. La miscela entra quindi in una zona per la quale non è previsto alcun riscaldamento, di conseguenza risulta necessario sacrificare parte del reattore stesso allo scopo di effettuare un preriscaldamento della miscela di alimentazione fino alle condizioni di temperatura idonee, con una conseguente penalizzazione della resa del dispositivo.

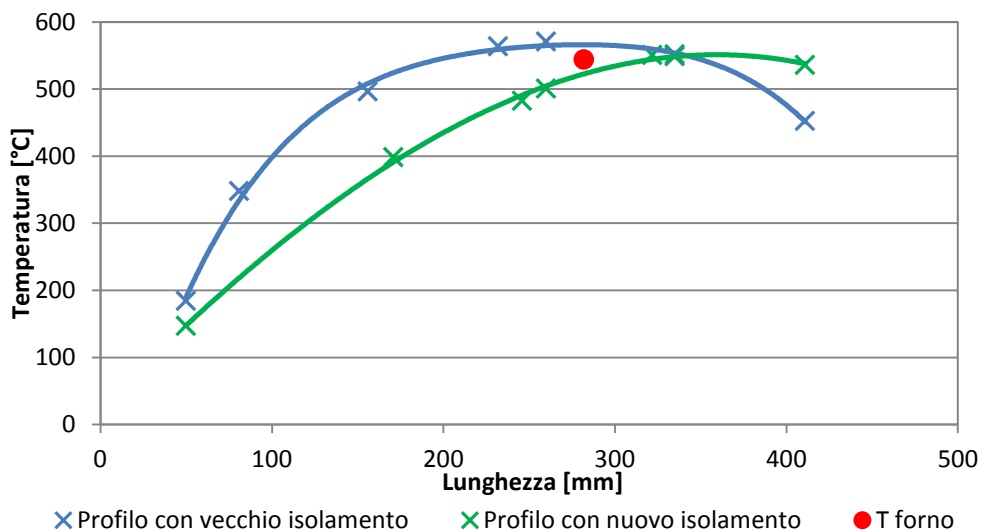


Grafico 4.6. Confronto tra i profili di temperatura per una portata di 0,5 NI/min

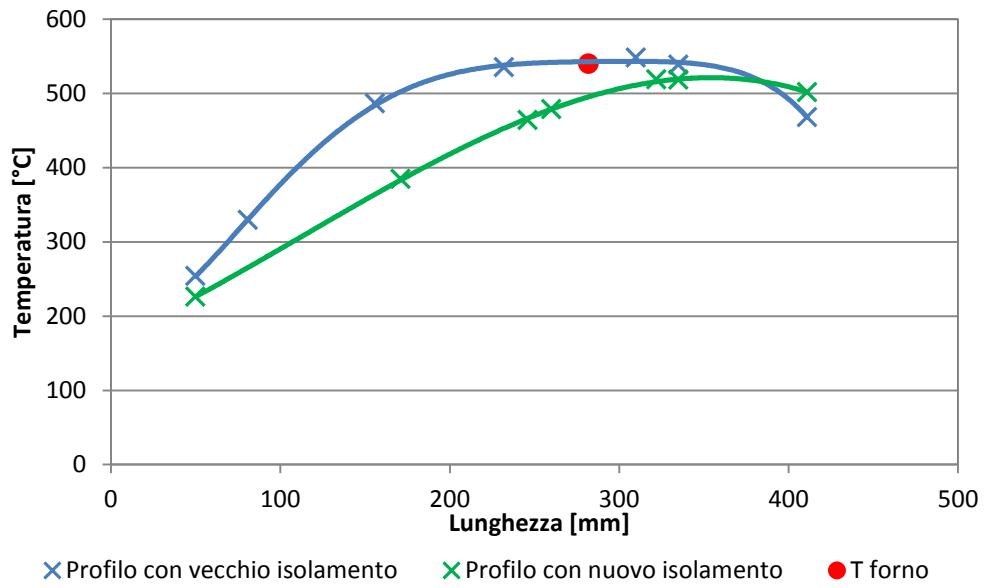


Grafico 4.7. Confronto tra i profili di temperatura per una portata di 1 NI/min

### 4.3.2 Prima campagna sperimentale

La prima campagna sperimentale si caratterizza per i seguenti parametri:

- Portata di metano alimentato 1 NI/min;
- Portata di acqua 145 ml/h (rapporto “S/C” pari a 3);

Considerando una quantità di catalizzatore pari a 0,130 kg si ottiene il seguente valore di “*space time*” (rapporto tra quantità di catalizzatore e la portata di *feed* alimentata):

- “*space time*”: 48,56 g<sub>cat</sub>·h/moli<sub>CH<sub>4</sub></sub>.

La Tabella 4.4 riassume in maniera sintetica i risultati ottenuti in termini di portata di retentato e conversione, mentre i grafici riportati di seguito illustrano gli andamenti delle grandezze di maggior interesse (conversione, portata di retentato, portata di H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e CO). Si osserva che le cinetiche di reazione di reforming aumentano all’aumentare della temperatura di esercizio ed inoltre, essendo reazioni caratterizzate dall’incremento del numero di moli, sono favorite alle basse pressioni.

L’incremento del monossido di carbonio in funzione della temperatura (in questa campagna di sperimentazione si veda il Grafico 4.10) è da imputare all’azione combinata di due fattori: il primo è inerente al fatto che al crescere della temperatura la reazione di reforming si fa più spinta con un conseguente incremento del CO prodotto, il secondo è legato al fatto che all’aumentare della temperatura corrisponde un rallentamento della reazione di “*water gas shift*”, che essendo esotermica si trova ad operare in condizioni ad essa più sfavorevoli. I livelli di conversioni del metano registrati sono molto contenuti: per far fronte a questa situazione nelle prove successive si è scelto di lavorare con uno “*space time*” maggiore, cercando inoltre di migliorare il profilo termico del forno isolando meglio il dispositivo.

Tabella 4.4. Risultati della prima campagna sperimentale di reazione con driving force nulla

Data	NinCH4 [Nl/min]	P [bara]	TI-806 [°C]	N Ret [Nl/min]	X <sub>CH4</sub> [%]	ΔC [%]
15/10/2013	1	3,002	493,2	1,222	11,26	1,41
11/10/2013	1	3,003	540,1	1,322	15,39	2,72
14/10/2013	1	3,008	540,9	1,289	17	4,68
14/10/2013	1	3,001	589,8	1,504	21,08	3,74
08/10/2013	1	4,005	541,2	1,207	15,41	5,13
28/10/2013	1	4,004	564,2	1,258	17,7	5,82
09/10/2013	1	4,003	588,8	1,38	18,67	4,21
30/10/2013	1	5,004	541,4	1,14	15,42	6,24
31/10/2013	1	5,003	539,9	1,146	14,12	5
30/10/2013	1	5,003	565,9	1,196	16,09	5,62
31/10/2013	1	5,002	564,5	1,194	16,07	5,55
30/10/2013	1	5,002	590,7	1,256	17,88	5,88

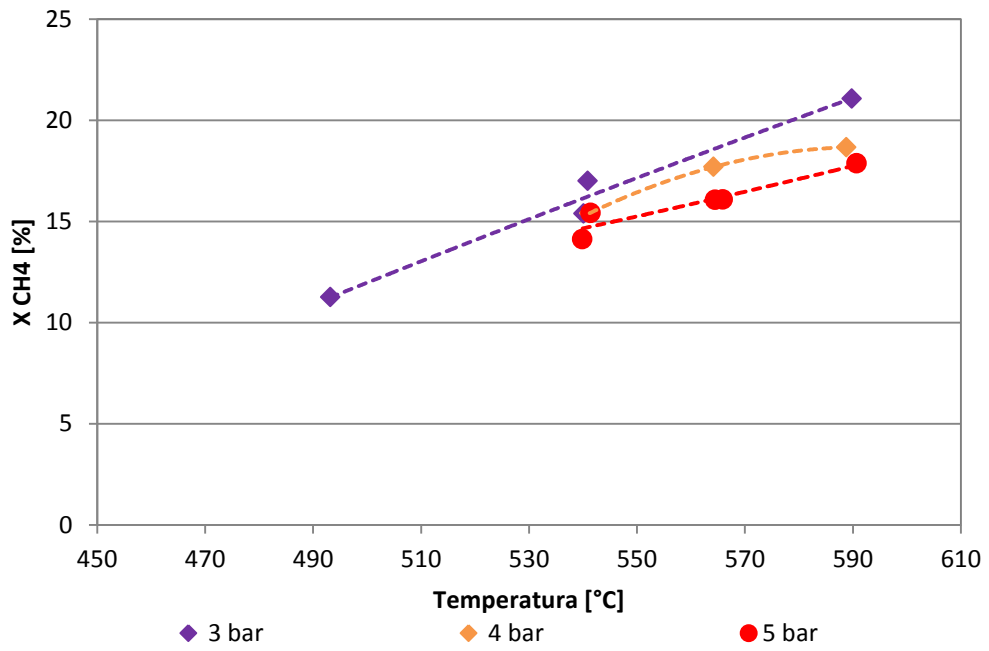


Grafico 4.8. Conversione prima campagna di reazione con driving force nulla

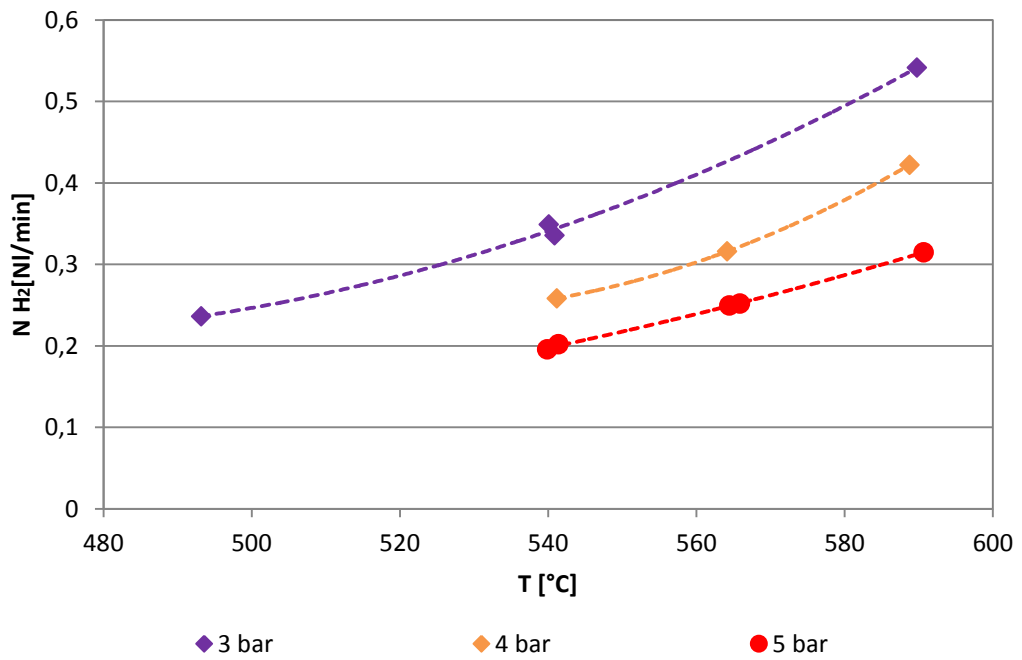


Grafico 4.9. Portata di idrogeno prima campagna di reazione con driving force nulla

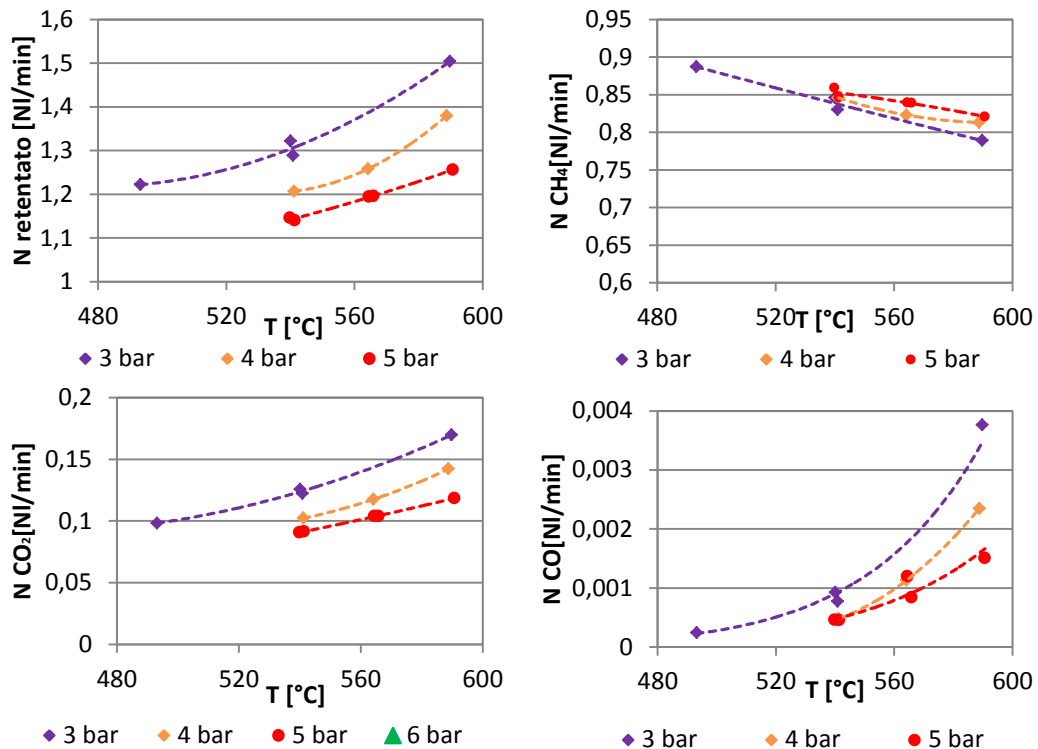


Grafico 4.10. Valori di portate rilevati per la prima campagna con driving force nulla

Osservando gli andamenti riportati nei grafici Grafico 4.8, Grafico 4.9 e Grafico 4.10 si può constatare la coerenza tra i risultati raccolti: tutte le grandezze monitorate indicano infatti un aumento della conversione con l'incremento della temperatura di funzionamento del reformer.

La portata di retentato, per tutti i livelli di pressione indagati, mostra un andamento crescente con la temperatura: questa tendenza è giustificata dal fatto che le reazioni di reforming si caratterizzano per un incremento del numero di moli. L'incremento della portata di retentato è pertanto un sintomo del miglioramento del comportamento del dispositivo.

Alle stesse conclusioni si giunge analizzando l'andamento degli elementi costituenti la corrente di retentato: si osserva a questo proposito un incremento dei prodotti di reazione a discapito dei reagenti. La frazione molare di metano scende costantemente con la temperatura mentre le frazioni di idrogeno, anidride carbonica e monossido di carbonio mostrano un comportamento opposto.

Osservando l'andamento della conversione si evidenzia ancora una volta la necessità di disporre di profili di temperatura costanti lungo l'intera lunghezza del reattore per raggiungere prestazioni migliori.

Per quel che riguarda invece la pressione operativa del reattore tutte le grandezze monitorate concordano sul fatto che gli incrementi di pressione

sfavoriscono la conversione del metano alimentato. Questo comportamento è da imputare alla natura delle reazioni di reforming, le quali essendo caratterizzate da un incremento del numero di moli, offrono i risultati migliori alle basse pressioni. Dall'analisi dei grafici proposti si osserva infatti che incrementando la pressione operativa, la conversione scende coerentemente con la diminuzione della portata di retentato. Per quel che riguarda le singole specie si verifica una diminuzione della portata di idrogeno, anidride carbonica e monossido di carbonio, ovvero dei prodotti di reazione, mentre cresce la portata di metano non convertito.

### 4.3.3 Seconda campagna sperimentale

La seconda campagna di reforming per quel che riguarda la corrente di alimentazione e l'assetto del letto catalitico si caratterizza per i medesimi parametri delle prove precedenti:

Si contraddistingue invece da quest'ultime (per le quali la conversione del combustibile non risulta soddisfacente) per la sostituzione e il miglioramento dell'isolamento del reattore e dello steam generator. L'obiettivo di questa operazione è quello di migliorare i profili di temperatura (soprattutto nella zona terminale) in modo tale da raggiungere livelli di conversione maggiori.

La Tabella 4.5 riassume i risultati delle prove in termini di conversione mentre la Tabella 4.6 riporta i valori delle portate di interesse. Nonostante il fatto che le prove siano state eseguite a una pressione maggiore rispetto a quelle della precedente campagna (quindi in condizioni meno favorevoli per le reazioni di reforming), si osserva che i livelli di conversione, sebbene non ancora soddisfacenti, sono migliorati ad indicare i benefici offerti dal nuovo isolamento del reattore.

Tabella 4.5. Risultati della seconda campagna sperimentale di reforming con driving force nulla

Data	NinCH4	P	TI-806	X CH4	ΔC
	[NI/min]	[bara]	[°C]	[%]	[%]
04/12/2013	1	5,996	541,2	14,19	-1,82
03/12/2013	1	6,000	568,1	17,17	-1,88
04/12/2013	1	6,000	562,3	14,67	-4,97



Tabella 4.6.Valori di portata della prima campagna con driving force nulla

data	N_ret	N_CH <sub>4</sub>	N_H <sub>2</sub>	N_CO	N_CO <sub>2</sub>
	[NI/min]	[NI/min]	[NI/min]	[NI/min]	[NI/min]
04/12/2013	1,485	0,858	0,467	0,003	0,157
03/12/2013	1,643	0,828	0,625	0,007	0,184
04/12/2013	1,641	0,853	0,591	0,006	0,190

In questa campagna si è scelto di non procedere con prove a pressioni differenti sebbene le prestazioni abbiano registrato un miglioramento, si è preferito indagare il livello di conversione del metano agendo direttamente sulla quantità di “feed”.Gli effetti derivanti da questa operazione sono illustrati nei paragrafi successivi.

#### 4.3.4 Terza campagna di reforming

La terza campagna di reforming si caratterizza per i seguenti parametri:

- Portata di metano alimentato 0,5 NI/min;
- Portata di acqua 73 ml/h (rapporto “S/C” pari a 3);

Considerando una quantità di catalizzatore pari a 0,130 kg si ottiene il seguente valori di “space time”:

- “space time”: 97,13 g<sub>cat</sub>·h/moli<sub>CH<sub>4</sub></sub>.

La scelta di ridurre la portata di reagenti ha lo scopo determinare il miglioramento delle prestazioni, tale configurazione corrisponde infatti a una situazione per la quale viene raddoppiata la quantità di catalizzatore disponibile ai reagenti.

Come si osserva dai risultati ottenuti questa configurazione permette di raggiungere risultati decisamente migliori confermando i benefici derivanti dall’utilizzo di “space time” maggiori.

Tabella 4.7. Risultati della terza campagna di reforming

Data	NinCH <sub>4</sub> [Nl/min]	P [bara]	TI-806 [°C]	N <sub>ret</sub> [Nl/min]	XCH <sub>4</sub> [%]	ΔC [%]
05/12/2013	0,5	4,003	539,1	0,77	17,99	0,9
06/12/2013	0,5	4,001	538,1	0,755	19,47	2,48
05/12/2013	0,5	3,998	562,7	0,857	20,55	-0,6
06/12/2013	0,5	4,000	561,4	0,858	20,75	-0,67
05/12/2013	0,5	3,999	587,6	0,955	25,12	-0,86
06/12/2013	0,5	4,000	586,6	0,964	25,08	-1,25
10/12/2013	0,5	5,005	541,3	0,724	16,74	1,37
12/12/2013	0,5	5,008	542,9	0,708	17,53	2,48
10/12/2013	0,5	5,002	562,9	0,798	18,56	-0,27
12/12/2013	0,5	4,998	565,9	0,8	18,79	-0,22
10/12/2013	0,5	4,996	586,3	0,882	22,04	-0,87
13/12/2013	0,5	6,002	539,5	0,674	16,04	2,42
13/12/2013	0,5	6,002	560,5	0,745	18,56	1,67

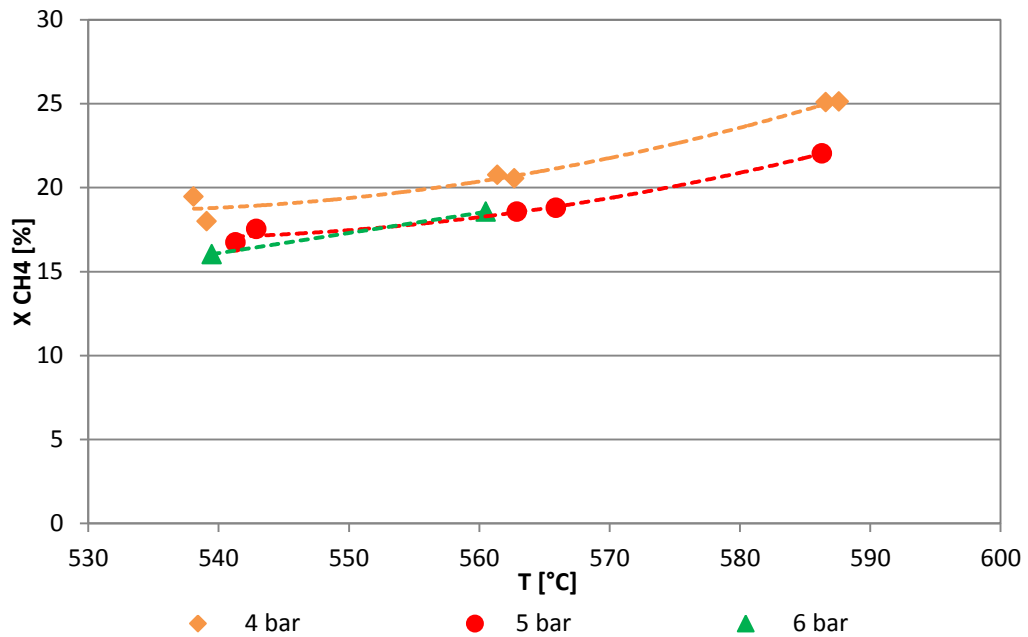


Grafico 4.11. Conversione terza campagna di reforming con driving force nulla

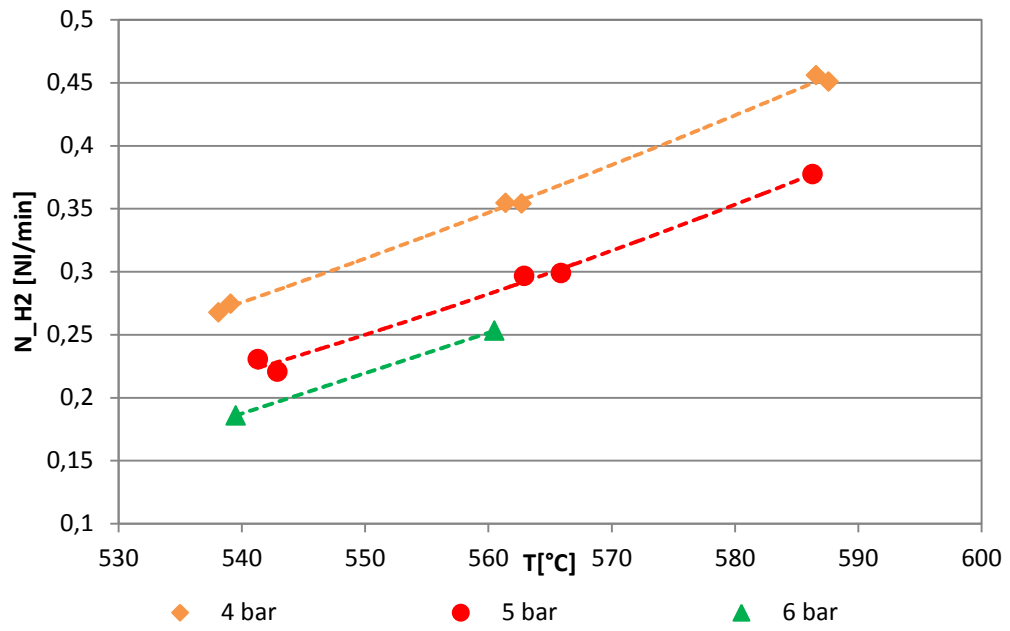


Grafico 4.12. Portata di retentato terza campagna di reforming con driving force nulla

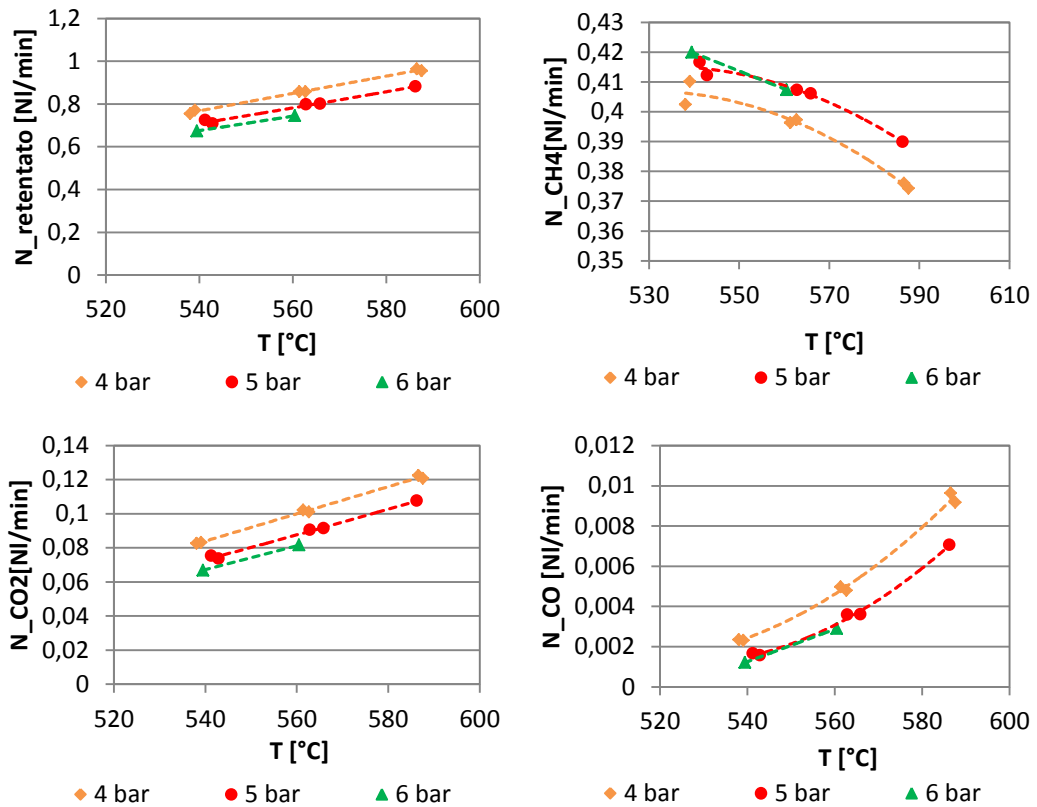


Grafico 4.13. Valori di portate rilevati per la terza campagna con driving force nulla

Anche per questa campagna di sperimentazione, viene confermata da tutti i parametri valutati la tendenza del reformer a offrire le prestazioni migliori alle temperature di funzionamento maggiori.

Per quel che riguarda invece la pressione di esercizio, si evidenzia come le conversioni migliori vengono raggiunte per i valori più contenuti. Tale comportamento è in linea con la teoria sviluppata a riguardo delle reazioni di reforming: queste infatti determinando un incremento del numero di moli e pertanto raggiungono i risultati migliori per le pressioni di esercizio più contenute. Tale particolarità è però in contrasto con la maggior parte delle applicazioni industriali per le quali è richiesto idrogeno in pressione.

### 4.3.5 Confronto tra le prove di reazione con driving force nulla

Il Grafico 4.14 offre una panoramica complessiva sulle prove effettuate: si può osservare come in seguito al contenimento delle dispersioni termiche e all'aumento dello "space time" le prestazioni del reattore abbiano registrato dei miglioramenti tra il 16% e il 34%.

Migliori prestazioni potranno essere raggiunte solamente garantendo temperature di ingresso al reattore più elevate (così che non debba essere sacrificato parte di questo per compiti di preriscaldamento) e sostituendo il forno, così da assicurare un profilo di temperatura uniforme e sufficientemente elevato.

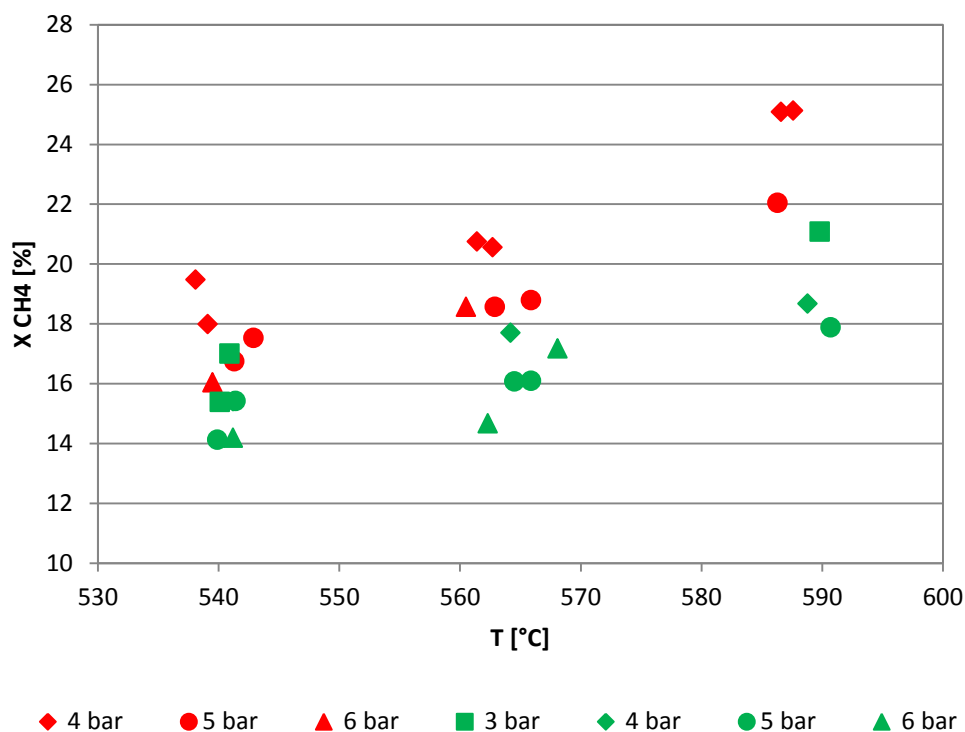


Grafico 4.14. Confronto tra le campagne di reforming con driving force nulla

Come riportato nei paragrafi precedenti e confermato dal Grafico 4.14, il reattore a membrana, operante in assetto driving force nulla, permette di raggiungere i livelli di conversione più alti per le prove che si caratterizzano da temperature elevate e basse pressioni. Nel Grafico 4.14 sono riportate in rosso le prove condotte con "space time" 97,13 g<sub>cat</sub>·h/mol<sub>CH<sub>4</sub></sub> mentre in verde le prove caratterizzate per valore di "space time" pari a 48,56 g<sub>cat</sub>·h/mol<sub>CH<sub>4</sub></sub>.

## 4.4 Prove di reforming con permeazione

L'esperienza acquisita durante la prima campagna di reforming con driving force nulla, ha suggerito di avviare la sperimentazione sul reattore in configurazione reforming con permeazione solamente in seguito ai lavori di rifacimento dell'isolamento in modo tale da garantire risultati soddisfacenti.

Le prove condotte sono state suddivise su 2 differenti campagne di sperimentazione che si differenziano per il valore di "*space time*" adottato.

L'obiettivo delle campagne condotte è quello di determinare i benefici in termini di prestazione del reattore nel momento in cui le reazioni di reforming godono dell'azione di massa dovuta alla permeazione dell'idrogeno prodotto. In tale configurazione, la sottrazione in maniera continuativa dell'idrogeno prodotto determina uno sbilanciamento delle reazioni verso i prodotti assicurando rese migliori.

L'aspetto più interessante che viene analizzato è quello legato all'effetto della pressione operativa dell'impianto: tale parametro, se da un punto di vista influenza negativamente le reazioni di reforming, dall'altro giova sulla capacità operativa della membrana: Si intende pertanto individuare quale aspetto tra i due è quello che influenza maggiormente la conversione.

### 4.4.1 Prima campagna di reforming con permeazione

Per la prima campagna di reforming con permeazione le specifiche della corrente di alimentazione sono le seguenti:

1. Portata di metano alimentato pari a 1 NI/min;
2. Portata di acqua alimentata: 145 ml/h. (rapporto "S/C" pari a 3).

Considerando una quantità di catalizzatore pari a 0,130 kg si ottiene il seguente valore di "*space time*"

- "*space time*": 48,56 g<sub>cat</sub>·h/mol<sub>CH<sub>4</sub></sub>.

Le conversioni raggiunte e i valori di HRF delle prove considerate valide sono riassunti in Tabella 4.8, mentre la Tabella 4.9 riporta i valori delle portate di interesse.

Visti i modesti valori di conversione ottenuti dalle prove a 6 bar si è scelto di non procedere eseguendo ulteriori esperienze a pressioni differenti, ma di avviare direttamente una seconda campagna caratterizzata da "*space time*" maggiori.

Tabella 4.8. Risultati della prima campagna di reforming e permeazione

data	N <sub>in</sub> CH <sub>4</sub> [NI/min]	Pressione [bar]	TI-806 [°C]	X CH <sub>4</sub> [%]	HRF [%]	ΔC [%]
04/12/2013	1	6,001	540,1	18,06	6,65	-0,16
04/12/2013	1	6,001	541,3	18,58	6,85	0,14
03/12/2013	1	6,005	564,2	24,33	11,10	0,59
04/12/2013	1	6,000	564,4	21,7	10,95	-1,25

Tabella 4.9. Valori di portata della prima campagna con permeazione

data	N <sub>perm</sub> [NI/min]	N <sub>ret</sub> [NI/min]	N <sub>CH<sub>4</sub></sub> [NI/min]	N <sub>H<sub>2</sub></sub> [NI/min]	N <sub>CO</sub> [NI/min]	N <sub>CO<sub>2</sub></sub> [NI/min]
04/12/2013	0,266	1,384	0,819	0,382	0,003	0,179
04/12/2013	0,274	1,387	0,814	0,389	0,003	0,195
03/12/2013	0,444	1,449	0,757	0,455	0,006	0,231
04/12/2013	0,438	1,443	0,783	0,430	0,006	0,224

Osservando i valori riportati in Tabella 4.8, le prestazioni più soddisfacenti sono garantite dalle configurazioni che prevedono elevate temperature e alte pressioni di esercizio. Si verifica pertanto che l'azione svolta della membrana impone condizioni operative differenti rispetto ai casi per i quali la driving force è nulla.

Come verrà discusso in maniera più approfondita nei paragrafi che seguono, l'andamento del flusso di retentato, in termini di portata e composizione molare, si differenzia dalle prove precedenti a causa della permeazione dell'idrogeno prodotto.

L'andamento dell'HRF risulta perfettamente in linea con quello della conversione raggiunta: questo fatto è da imputare all'aumento della concentrazione (e quindi della pressione parziale) dell'idrogeno prodotto che può permeare attraverso i tubi membranati.

Un aspetto che dovrà essere valutato con le prossime prove è quello relativo all'effetto della pressione sulle prestazioni del dispositivo: se infatti da una parte questa influisce negativamente sulla conversione del metano, dall'altro punto di vista garantisce driving force elevate e quindi alti flussi di permeato. Come illustrato nel capitolo 2, la continua rimozione di idrogeno dalla corrente reagente grazie alla membrana, determina uno sbilanciamento delle reazioni verso i prodotti e di conseguenza l'incremento dei livelli di conversione del metano raggiungibili.

#### 4.4.2 Seconda campagna di reforming con permeazione

La seconda campagna di reforming con permeazione, come già detto, si differenzia dalla precedenti per il valore dello “*space time*” adottato. Le prove condotte si caratterizzano per le seguenti portate di reagenti alimentati:

1. Portata di metano: 0,5NI/min;
2. Portata di acqua: 145ml/h (rapporto “*S/C*” pari a 3).

Considerando una quantità di catalizzatore pari a 0,130 kg si ottiene il seguente valori di “*space time*”:

- “*space time*”: 97,13 g<sub>cat</sub>·h/mol<sub>CH<sub>4</sub></sub>.

La Tabella 4.10 propone i risultati delle prove.

Come si osserva dai risultati ottenuti, tale configurazione permette di raggiungere prestazioni più brillanti rispetto alla configurazione adottata nella precedente campagna.

Tabella 4.10. Risultati della seconda campagna di reforming e permeazione

Data	N <sub>inCH<sub>4</sub></sub>	P	TI-806	N <sub>ret</sub>	N perm	X CH <sub>4</sub>	HRF	ΔC
	[NI/min]	[bar(a)]	[°C]	[NI/min]	[NI/min]	[%]	[%]	[%]
19/12/2013	0,5	4,004	541,2	0,704	0,17	23,3	8,50	2,52
19/12/2013	0,5	4,000	566,6	0,716	0,312	32,19	15,60	3,88
05/12/2013	0,5	3,991	592	0,735	0,462	40,86	23,10	1,93
19/12/2013	0,5	3,999	591,9	0,733	0,483	41,14	24,15	1,7
10/12/2013	0,5	5,004	541	0,617	0,257	27,6	12,85	6,9
12/12/2013	0,5	5,001	540,2	0,637	0,257	24,69	12,85	3,36
10/12/2013	0,5	4,999	561,7	0,641	0,402	33,34	20,10	3,53
12/12/2013	0,5	5,003	565,2	0,637	0,408	34,32	20,40	4,16
10/12/2013	0,5	4,896	586,6	0,614	0,562	47,36	28,10	0,9
12/12/2013	0,5	6,001	541,3	0,58	0,324	28,3	16,20	6,36
13/12/2013	0,5	6,003	560,5	0,579	0,479	36,75	23,95	4,19
19/12/2013	0,5	6,003	565,1	0,57	0,483	38,8	24,15	6,03



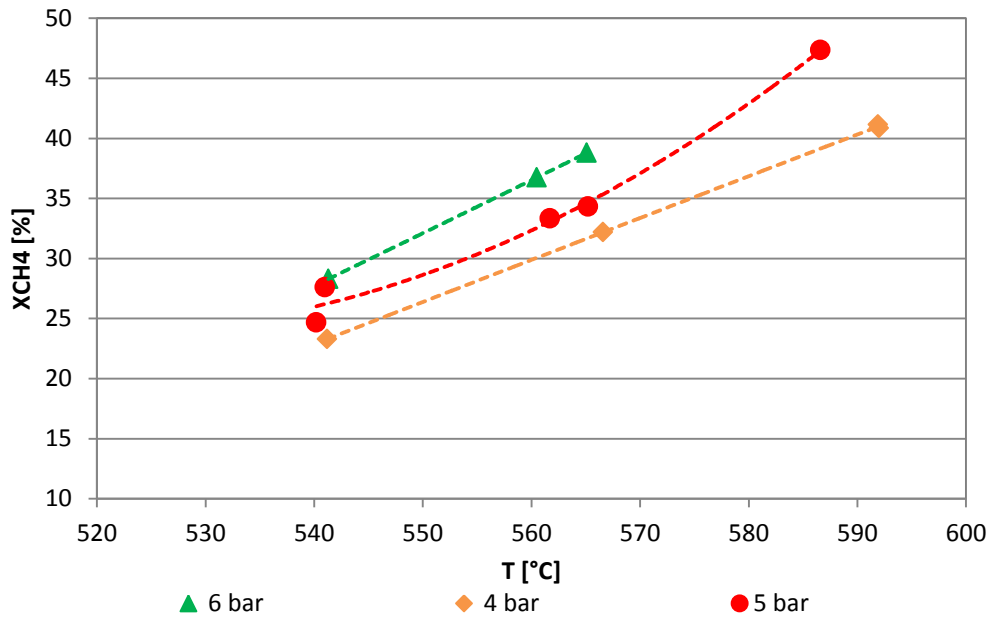


Grafico 4.15. Conversione terza campagna di reforming e permeazione

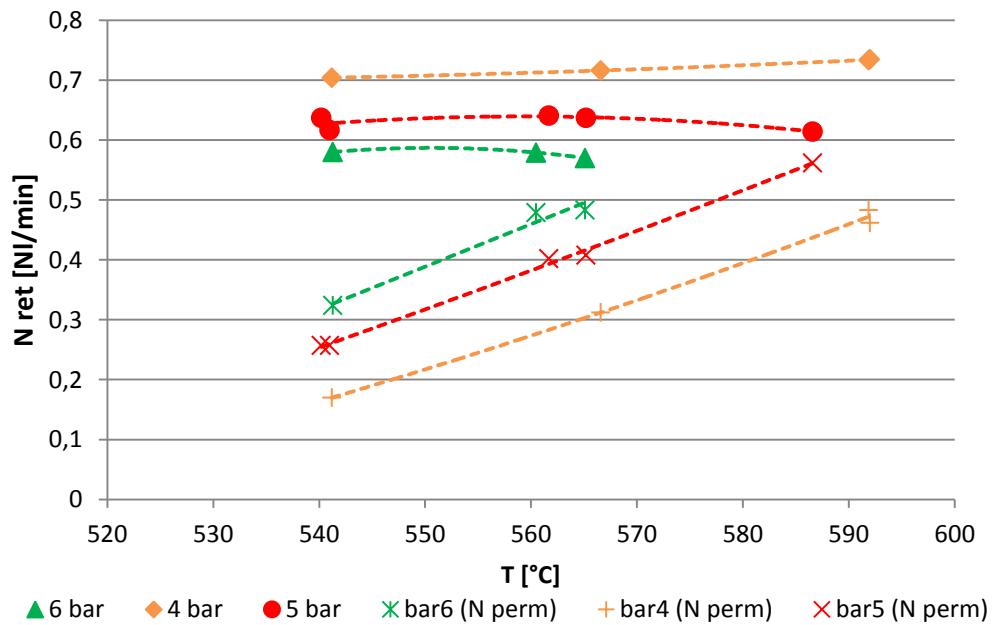


Grafico 4.16. Portate di retentato e permeato per la terza campagna di reforming e permeazione

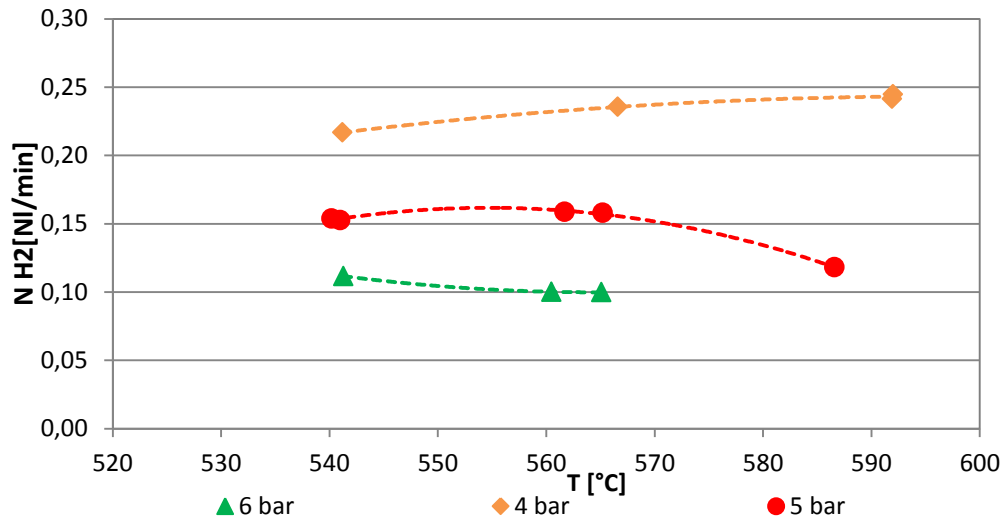


Grafico 4.17. Portata di idrogeno terza campagna di reforming e permeazione

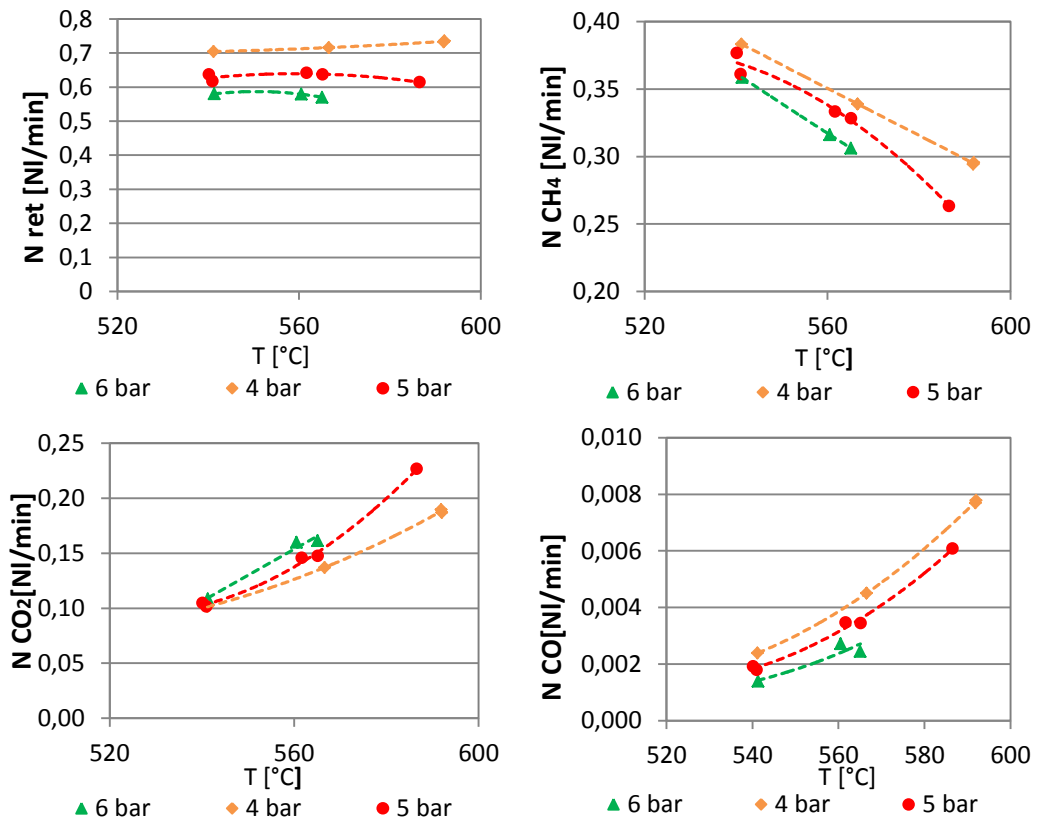


Grafico 4.18. Valori di portate rilevati per la terza campagna di reforming e permeazione

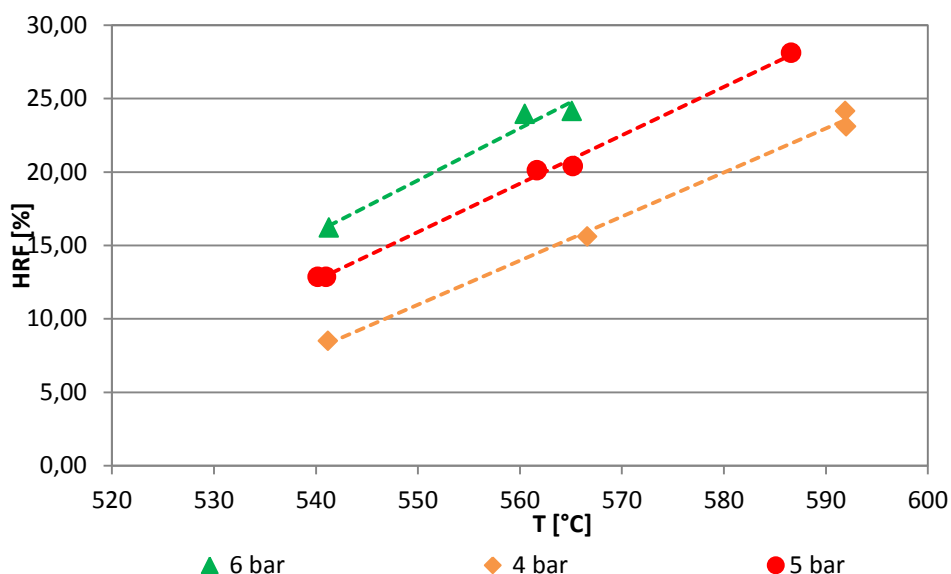


Grafico 4.19. Andamento dell'HRF nella seconda campagna di reazione e permeazione

Anche per le prove di reazione con permeazione si verificano i benefici legati all'innalzamento della temperatura operativa: questa agisce positivamente sia sulle reazioni che sulla permeabilità della membrana determinando in questo modo incrementi di conversione, portata di permeato e di HRF.

Per quel che riguarda l'analisi delle portate di permeato e di retentato, si osserva come le prime rispondano positivamente sia ad innalzamenti di temperatura che di pressione: l'innalzamento del livello termico migliora infatti la permeabilità della membrana mentre l'incremento della pressione operativa garantisce driving force elevate.

Al contrario di quanto verificato durante le prove di reazione con driving force nulla, quelle con permeazione mostrano un andamento della portata di retentato costante, o in leggera decrescita con la temperatura. Questo andamento risulta evidente per le prove condotte ad alta pressione, durante le quali il flusso di idrogeno permeato è elevato e quindi si verifica un'importante impoverimento della corrente di retentato dal quale è sottratto. Per quel che riguarda la prova a 4 bar invece, il discorso è differente: la driving force a cavallo della membrana, essendo più contenuta, non permette di raggiungere i flussi di permeato registrati per le altre prove e quindi il flusso di retentato si attesta su valori maggiori. Incrementando la temperatura e di conseguenza la conversione, questo fenomeno si esalta determinando un incremento della portata di retentato da imputare essenzialmente all'aumento della frazione molare di idrogeno come mostrato nel Grafico 4.17.

Analizzando l'andamento delle portate degli altri elementi costituenti il flusso di retentato si osserva come queste siano in linea con quello che ci si aspetta. I prodotti di reazione, anidride carbonica e monossido di carbonio, crescono al crescere del livello di conversione raggiunto mentre la portata di metano non convertito diminuisce. Per quel che riguarda il CO, i valori più elevati si registrano per le prove caratterizzate dalle conversioni più contenute. Il suo andamento è in generale favorito dall'incremento della temperatura, che sostiene l'avanzamento delle reazioni di reforming (responsabili della sua produzione) e sfavorisce eventuali reazioni di water gas shift.

Infine per quel che riguarda l'HRF si osserva lo stretto legame con la pressione di esercizio: l'incremento della driving force e di conseguenza del flusso di permeato permettono di incrementarne il valore. Effetto del tutto simile è assicurato dall'innalzamento della temperatura, che contribuisce a migliorare la permeabilità della membrana e quindi il flusso di idrogeno separato.

#### 4.5 Confronto dei risultati ottenuti dalle prove di reforming con permeazione

Dal confronto dei risultati ottenuti dalla campagna di reforming con permeazione, risultano evidenti i benefici derivanti dall'adozione di valori di "space time" maggiori. Un confronto tra i risultati ottenuti viene proposto nella Tabella 4.11.

Tabella 4.11. Confronto tra i valori di conversione ottenuti

<i>Space time</i> [g <sub>cat</sub> ·h/mol <sub>CH<sub>4</sub></sub> ]	Temperatura [°C]	X CH <sub>4</sub> [%]
48,56	540	18,06-18,58
97,13	565	21,7-25,33

Dai valori riportati si osserva come l'incremento percentuale in termini di conversione va dal 52% (alla temperatura di 540°C) al 59% (alla temperatura di 565°C). Se tali valori vengono confrontati con quelli ottenuti per le prove di reforming con driving force nulla, l'aumento della conversione risulta più marcato: tale situazione sottolinea i forti benefici introdotti dalle membrane sulla capacità operativa del reattore.

Un'altra interessante particolarità osservata durante le campagne sperimentali riguarda l'effetto della temperatura sulla portata di retentato e di permeato: operando a pressione costante l'incremento di temperatura determina l'aumento della corrente di permeato mantenendo invece costante la portata di retentato. Tale situazione evidenzia i benefici che l'aumento di temperatura comporta sulla permeabilità della membrana.

Osservando poi l'andamento della conversione in funzione della pressione, si evidenzia come l'aumento di questa produca notevoli miglioramenti sui valori ottenuti. Tale comportamento mette alla luce come i benefici legati all'aumento della driving force risultino essere notevolmente più importanti rispetto al peggioramento delle condizioni operative delle reazioni di reforming.

I valori calcolati e riportati sul Grafico 4.17 e sul Grafico 4.18 rispecchiano la tendenza del reattore a fornire le migliori prestazioni operando a pressioni elevate, ossia con elevati valori di driving force. Infatti nel caso in cui questa non risulta essere sufficientemente elevata, la corrente di retentato si arricchisce in idrogeno (come si osserva dalle prove condotte a 4 bar) a discapito dell'HRF.

Il miglioramento delle prestazioni può essere conseguito, oltre che agendo in direzione della diminuzione della pressione del lato permeato (inserendo nel circuito un pompa a vuoto) e del miglioramento della cessione di calore al reattore di reforming, alimentando al reattore una miscela caratterizzata da un rapporto "S/C" minore. Operando in tale senso l'idrogeno prodotto durante le reazioni di reforming risulta meno diluito e quindi la sua permeazione facilitata. In contrapposizione a questo aspetto, è però da evidenziare il rischio di incorrere in problemi di disattivazione del catalizzatore, dovuti a deposizione di carbonio: un rapporto "S/C" pari a 2,5 potrebbe essere comunque un buon compromesso.

#### **4.6 Confronto tra le configurazioni testate**

Questo paragrafo si propone di fornire una panoramica complessiva dei risultati ottenuti dal lavoro sperimentale svolto.

Tra i diversi grafici proposti, il più significativo è il Grafico 4.20 attraverso il quale si descrivono i benefici, in termini di conversione, derivanti dall'attivazione dei meccanismi di permeazione dell'idrogeno prodotto durante le prove caratterizzate da "*space time*" di 97,13 g<sub>cat</sub>·h/moliCH<sub>4</sub>. In rosso sono riportate le prove con driving force nulla e in verde quelle con permeazione attiva. Oltre a questo aspetto è possibile visualizzare gli effetti derivanti sia da incrementi di temperatura che di pressione.

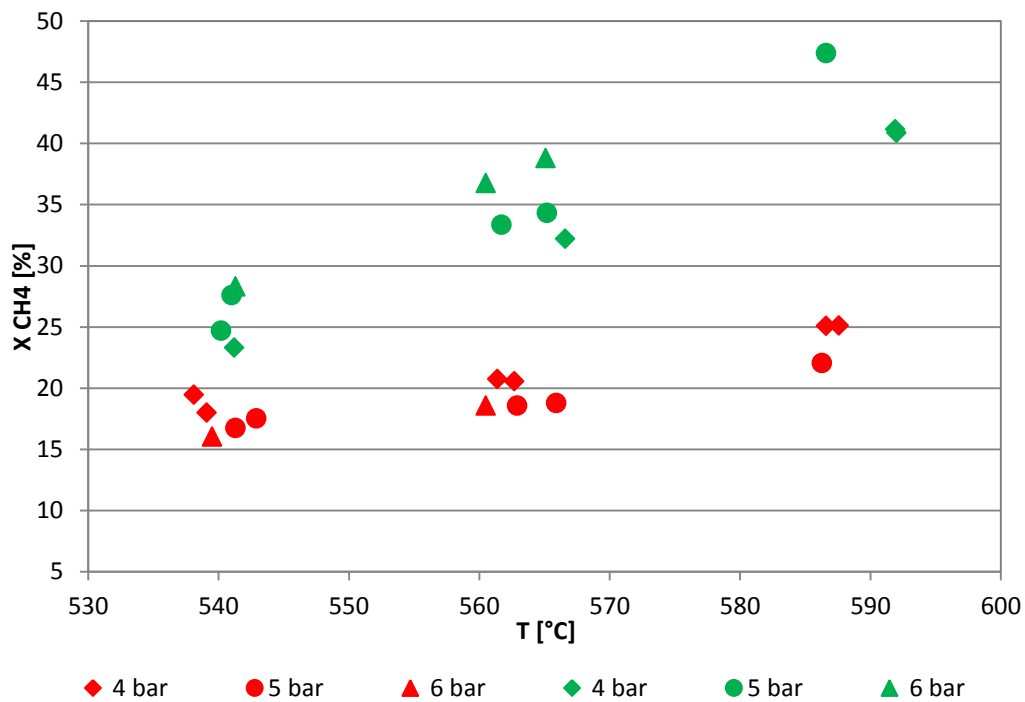


Grafico 4.20. Confronto conversione con e senza permeazione: space time:  $97,13 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}/\text{moliCH}_4$

Nel caso delle prove con driving force nulla appare del tutto evidente che l'incremento di pressione influenza in maniera negativa il comportamento del reattore, al contrario l'aumento del livello termico del dispositivo permette di raggiungere performance migliori.

Esaminando invece i risultati relativi alle prove condotte con permeazione attiva, entrambe le variabili ricoprono una notevole importanza, ma tra le due è la temperatura quella che determina gli effetti più importanti. A questo proposito, basta fare riferimento alla Tabella 4.12 e alla Tabella 4.13 per verificare questo comportamento. Nella prima vengono riportati i livelli di conversione e dell'HRF registrati per ciascuna pressione di esercizio al variare della temperatura operativa, mentre la seconda offre lo stesso tipo di analisi, ma per temperature fisse e pressioni variabili

Tabella 4.12. Incremento della conversione del metano in funzione della temperatura

	550		575		600		Errore relativo massimo
	[°C]		[°C]		[°C]		[%]
4[bar(a)]	23,3		32,19		40,86	41,14	76,57
5[bar(a)]	27,6	24,69	33,34	34,32	47,36		71,59
6[bar(a)]	28,3		36,75	38,8			37,10

Tabella 4.13. Incremento della conversione del metano in funzione della pressione

	4		5		6		Errore relativo massimo
	[bar]		[bar]		[bar]		[%]
550[°C]	23,3		27,6	24,69	28,3		21,46
575[°C]	32,19		33,34	34,32	36,75	38,8	20,53
600[°C]	40,86	41,14	47,36				15,91

Si può osservare che i benefici derivanti da incrementi della temperatura sono più importanti rispetto a quelli ottenuti agendo sulla pressione.

Tale situazione, come già è stato ricordato, è da imputare al fatto che la temperatura agisce positivamente sia sulle reazioni di reforming che sulla permeabilità della membrana, mentre la pressione determina effetti positivi unicamente a livello di driving force.

Alla luce di queste osservazioni per garantire prestazioni brillanti è intrascendibile la necessità di assicurare temperature adeguatamente alte su di tutto il reattore.

Esaminando il Grafico 4.21 e il Grafico 4.22 si osserva come nel caso di reattore con membrane attive, a seguito di un incremento di temperatura, la portata di metano non convertito all'interno della corrente di retentato diminuisce con una pendenza evidentemente più marcata rispetto a quella delle prove caratterizzate da driving force nulla. Questo andamento è giustificato dall'azione svolta dalla permeazione, la quale permette di raggiungere livelli di conversioni più elevati sebbene si operi a temperature più contenute: la permeazione, determinando lo sbilanciamento delle reazione verso i prodotti, sopperisce in parte all'effetto della temperatura di lavoro.

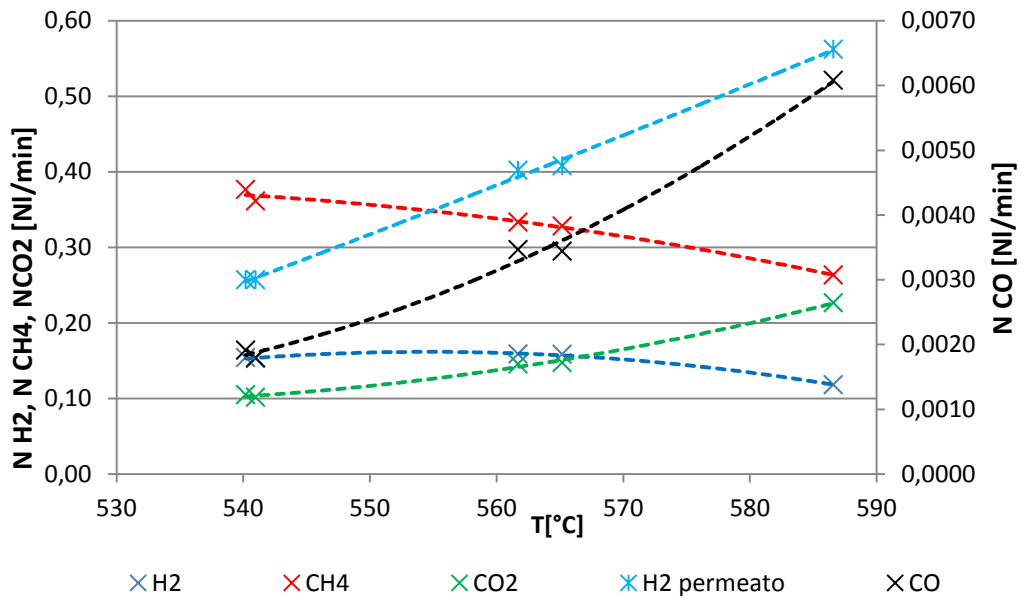


Grafico 4.21. Esempio andamento portate prova di reforming con permeazione(0,5 NI/min CH4)

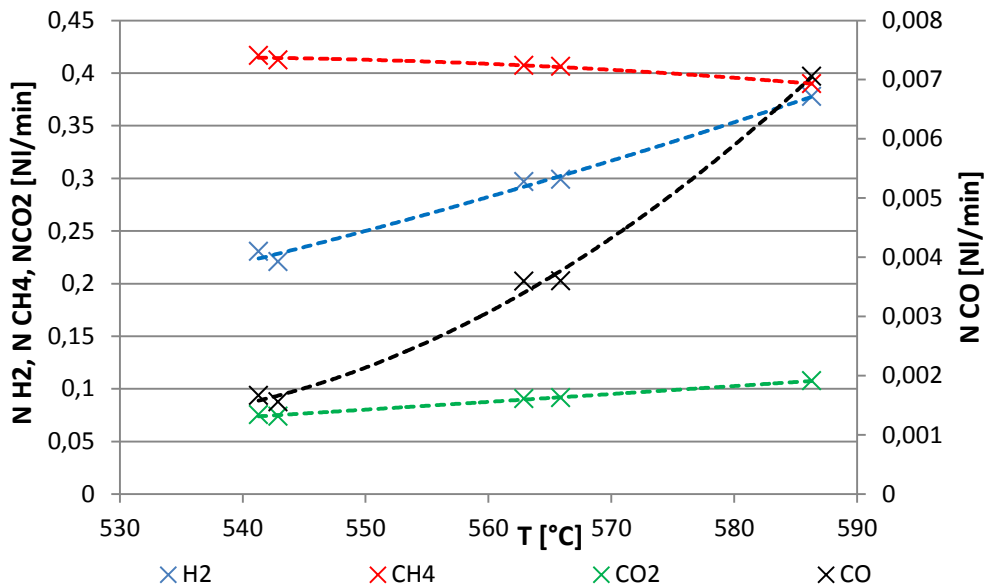


Grafico 4.22. Esempio andamento portate prova di reforming (0,5 NI/min CH4)

Il Grafico 4.23 offre un'idea di questo concetto: in esso sono graficati i risultati delle prove condotte a 6 bar per una portata di alimentazione di 1 NI/min di metano e per le due modalità di funzionamento: driving force nulla e



permeazione attiva. Si osserva come per le prove nell'intorno dei 540°C si registra un aumento della conversione che passa dal 14,19% al 18,58%, mentre per le temperature maggiori la conversione sale da un valor medio del 16% a oltre il 24%.

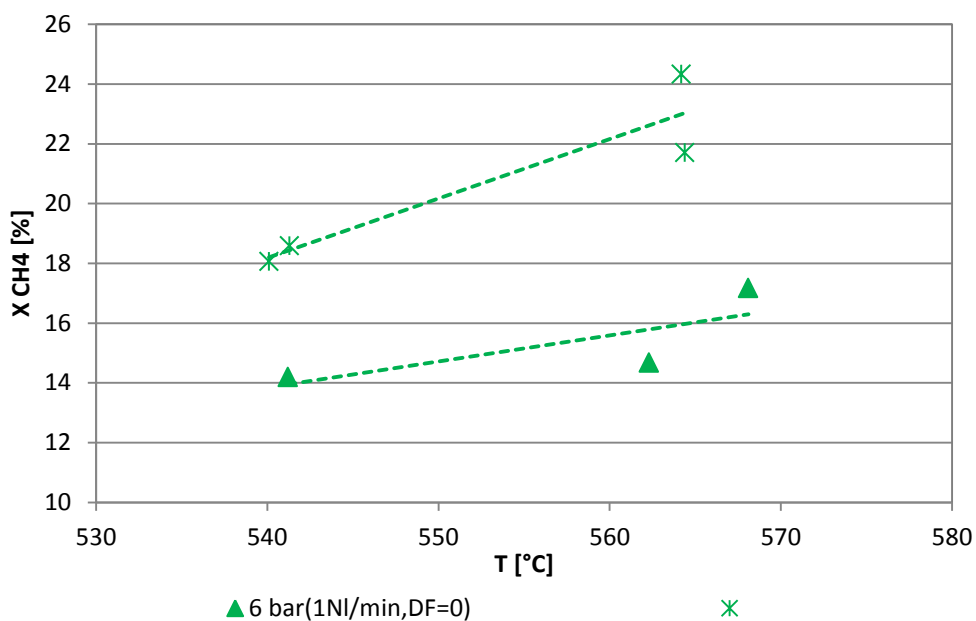


Grafico 4.23. Confronto conversione con e senza permeazione: space time 48,56  $\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}/\text{moliCH}_4$

Alle stesse conclusioni, circa l'importanza della permeazione sulle prestazioni del reattore, si arriva se si analizza l'andamento della portata di anidride carbonica. Il suo andamento è strettamente connessa al livello di conversione raggiunto nel reformer.

Il Grafico 4.24 riporta invece gli andamenti della conversione in funzione dello "space time" adottato per le prove di reforming con driving force nulla: in rosso sono graficate le prove con "space time" 97,13  $\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}/\text{moliCH}_4$ , in verde quelle per il valore di 48,56  $\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}/\text{moliCH}_4$ . E' chiaro come valori più contenuti di questo parametro consentono di ottenere conversioni migliori: aumenta infatti il tempo di contatto tra la corrente di alimentazione e il letto catalitico e quindi diminuisce la possibilità che parte dei reagenti attraversi il letto catalitico senza essere adsorbita dal catalizzatore.

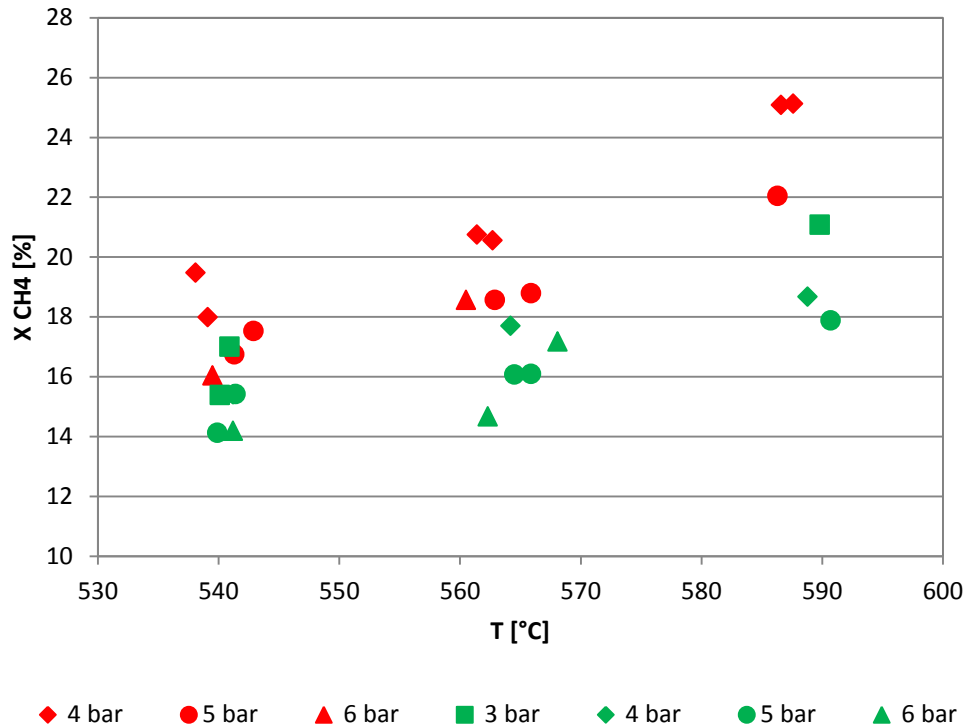


Grafico 4.24. Confronto campagne di reforming con driving force nulla al variare dello space time

Il Grafico 4.25 conferma ulteriormente quanto riportato nelle righe precedenti mostrando l'andamento dell'HRF che risulta costantemente in crescente con temperatura e pressione. Questo parametro assume un ruolo fondamentale per dispositivi destinati a fornire in uscita una corrente di idrogeno puro.

Come si osserva dalle diverse serie riportate, temperatura e pressione risultano fondamentali per ottenere valori soddisfacenti, ma non è possibile trascendere dal livello di conversione del *feed* alimentato. Si osserva infatti che le prestazioni più soddisfacenti si riferiscono alle prove caratterizzate da "*space time*" maggiori, per le quali il livello di conversione si attesta su valori più alti rispetto alle prove condotte con *space time* minori.

Il miglioramento di questo parametro è pertanto strettamente connesso al miglioramento del livello di conversione raggiunto dal reattore: maggiore è la conversione del dispositivo maggiore è la pressione parziale dell'idrogeno e quindi la driving force alla quale è associata il flusso di idrogeno che permea attraverso la membrana.

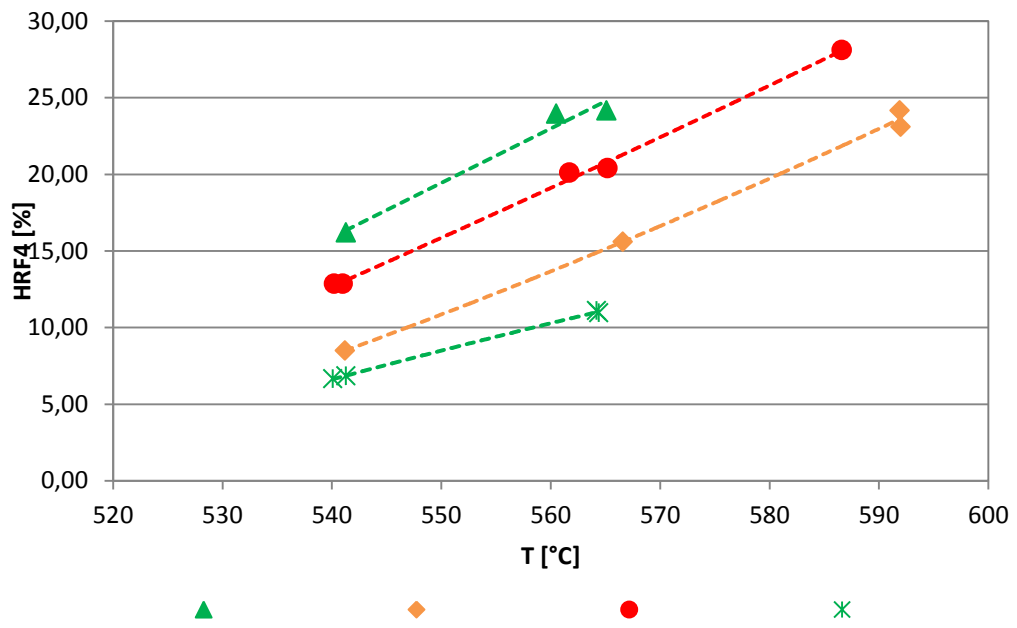


Grafico 4.25. HRF complessivo



---

## 5 Errori strumentali e propagazione degli errori

Le misure rilevate dagli strumenti utilizzati per monitorare il funzionamento del reattore a membrana necessitano di essere analizzate prima della rielaborazione dei dati. E' infatti necessario associare a ciascuna misura il corrispondente intervallo di incertezza in modo da poter definire il "grado di confidenza" di queste.

E' inoltre ragionevole cercare di valutare in che modo l'errore commesso in fase di misura si propaghi nei risultati ottenuti dalla campagna sperimentale.

Questo tipo di analisi è estremamente utile per individuare i punti deboli della catena di misura ossia capire su quali strumenti e su quali metodologie di misura ci si deve concentrare per ottenere risultati migliori.

### 5.1 Stima dell'incertezza associata alla singola misurazione

L'attività di acquisizione dei dati è stata accompagnata passo passo da una corrispondente attività di valutazione degli errori, al fine di individuare le incertezze correlate a ciascuna misurazione e determinare in che modo queste si propagano ai risultati finali.

A questo proposito le fonti di incertezza si dividono in due macro categorie [31]:

- Incertezze casuali;
- Incertezze sistematiche.

Per quel che riguarda la seconda categoria, è buona norma assicurarsi di ridurle al minimo prima di avviare l'attività sperimentale. Esse sono per lo più da attribuire all'utilizzo di strumenti non tarati o utilizzati in maniera non conforme a quanto richiesto dal costruttore. Durante l'attività svolta in laboratori si è fatto affidamento a strumentazione provvista di adeguato certificato di taratura, installata secondo le indicazioni fornite dalle case costruttrici e utilizzate rispettando le condizioni ambientali suggerite per garantire il loro corretto funzionamento. Per questo motivo il contributo delle incertezze sistematiche può essere trascurato rispetto alle altre fonti di errore.

Per quel che riguarda invece le incertezze casuali, non è possibile cercare di annullarle prima della fase di misurazione vera e propria, in quanto sono da attribuire a tutti quei fenomeni non controllabili che influenzano le misurazioni stesse. Esse sono rilevabili ripetendo le misure e applicando sul campione così raccolto un'analisi di tipo statistico che permette di valutarne l'entità.

Di seguito è riportata brevemente la logica adottata nel lavoro di tesi per affrontare la problematica relativa alla valutazione degli errori casuali.

Potendo trascurare il contributo degli errori sistematici per i motivi sopra citati, sono state effettuate durante ciascuna prova un elevato numero di misurazioni per ogni grandezza di interesse (temperature, portate, pressione e composizione).

Disponendo in questo modo di un buon numero di campioni (per quel che riguarda le misure di flusso, temperature e pressione sono stati raccolti per ciascuna prova dai 2000 ai 3000 valori) la miglior stima della grandezza da valutare corrisponde alla media delle misure effettuate.

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N} \quad (5.1)$$

Per individuare l'incertezza associata alla stima così calcolata risulta necessario individuare per prima cosa l'incertezza media associata alle singole misure effettuate: si sfrutta a questo proposito il concetto di deviazione standard; questa è lo strumento per caratterizzare l'affidabilità delle misure:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (5.2)$$

A giustificazione dell'utilizzo di questo parametro si può dimostrare che se si raccoglie una certa quantità "x" di campioni, usando sempre lo stesso metodo e considerando che tutte le sorgenti di incertezza sono piccole e casuali, i risultati saranno distribuiti attorno al valor vero "x<sub>vero</sub>" conformemente alla curva di Gauss [31].

L'incertezza associata alla stima della misura viene calcolata a questo punto sfruttando la (5.2) per definire la deviazione standard della media:

$$\bar{\sigma}_x = \frac{\sigma_x}{\sqrt{N}} \quad (5.3)$$

Questo valore rappresenta l'errore associato alla media delle misure e deriva come dimostrato da una serie di analisi di tipo statistico.

Dalla teoria dell'analisi degli errori si può affermare che nel caso in cui la distribuzione dei dati raccolti sia normale (cosa che ci si aspetta se le misurazioni effettuate sono molte e gli strumenti ben tarati), allora la probabilità che una misura cada entro una deviazione standard dal valore vero è del 68%.

Di conseguenza se si usa come valore di incertezza della misura il valore della deviazione standard si ha la fiducia al 68% che la misura ricada entro un intervallo  $\pm \sigma$  dal valore vero.

La percentuale che esprime la probabilità che la misura ricada entro un certo intorno dal valore vero prende il nome di livello di confidenza.

Volendo incrementare il livello di confidenza associato a una certa misura, è necessario ampliare l'intervallo di incertezza moltiplicando il valore della deviazione standard per un opportuno coefficiente che prende il nome di fattore di copertura. In Tabella 5.1 sono riportati i livelli di confidenza associati ai fattori di copertura più comuni:

Tabella 5.1. Intervalli di confidenza associati a diversi fattori di copertura

FATTORE DI COPERTURA	LIVELLO DI CONFIDENZA
1	68,23%
2	95,45%
3	99,73%

Per le misure sperimentali di questo lavoro si è scelto di utilizzare un fattore di copertura 2.

## 5.2 Caratteristiche delle misure

Di seguito si riportano alcuni brevi commenti per ciascuna tipologia di misurazione effettuata, si rimanda all'Appendice per la consultazione di tutti i risultati raccolti durante il lavoro di sperimentazione.

### 5.2.1 Misure di temperatura

La criticità della misura di temperatura nel letto catalitico risiede essenzialmente nel posizionare le tre termocoppie alloggiare nel pozzetto di misura all'altezza corretta.

L'operazione di posizionamento degli strumenti di misura è stata eseguita con l'ausilio di un'asta graduata con sensibilità del millimetro. All'interno di quest'ambito particolare attenzione va prestata nel garantire la corretta distanza relativa tra gli elementi sensibili degli strumenti.

Un'alternativa che permetterebbe di ridurre l'incertezza su questa tipologia di misurazione è l'utilizzo di una termocoppia multipoint che evita la necessità di spostare in continuazione i sensori.

Una volta collocate le termocoppie, le misurazioni effettuate sono affette da una certa fluttuazione da imputare essenzialmente al differente grado di avanzamento delle reazioni per ciascun istante: si può pertanto affermare che ogni condizione di funzionamento del reattore è caratterizzata da un equilibrio dinamico. A parità di condizioni al contorno, per ciascuna posizione delle termocoppie, si è osservato che la distribuzione dei dati raccolti è affetta da una fluttuazione massima di 4 °C. Si è pertanto scelto quest'ultimo valore come incertezza delle misure di temperatura.

Per quel che riguarda invece la misura della temperatura del forno, utilizzata dallo stesso PID, non si sono osservate particolari criticità se non quella dovuta allo sdoppiamento del segnale che provoca una discrepanza di circa 6 °C tra i valori letti sul controllore presente sul forno e quello riportato dal programma di gestione del banco.

Il Grafico 5.1 e il Grafico 5.2 riportano a scopo di esempio la distribuzione delle misure fornite da una delle termocoppie (TI-802) alloggiata all'interno del pozzetto di misura e quella relativa alla termocoppia TI-806 destinata a monitorare la temperatura del forno.

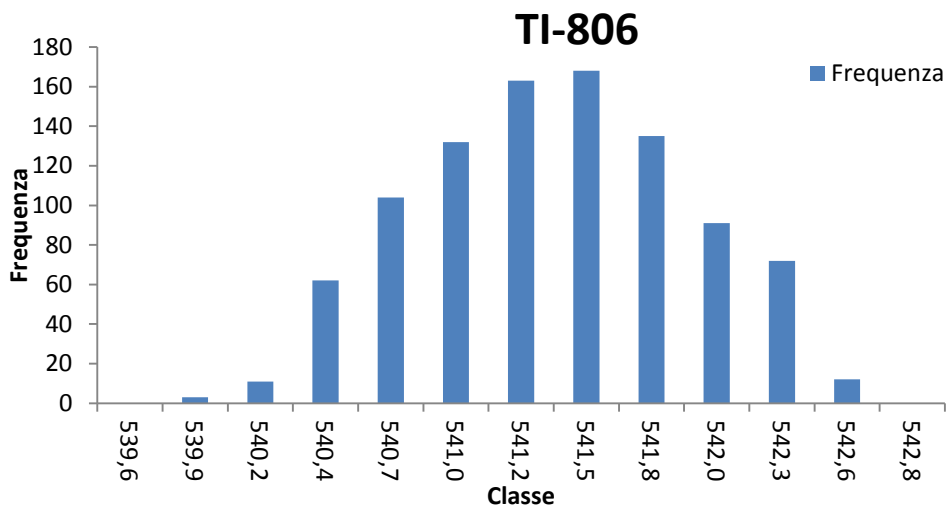


Grafico 5.1. Esempio della distribuzione delle misure relative alla TI-806



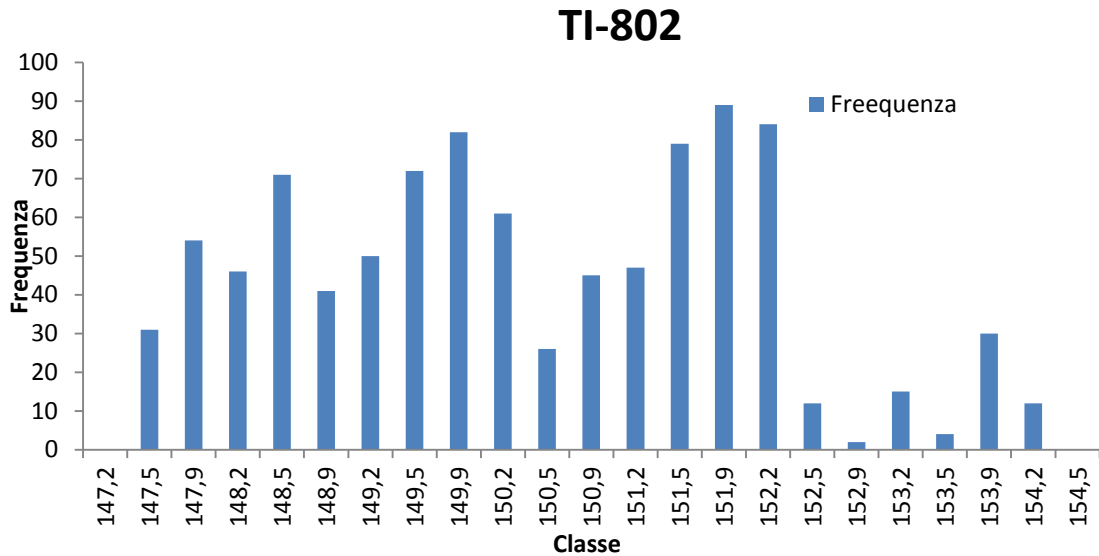


Grafico 5.2. Esempio della distribuzione delle misure relative alla termocoppia TI-802

### 5.2.2 Misure di portata

I mass flow meter utilizzati per monitorare la corrente di retentato e di permeato sono strumenti estremamente precisi (sensibilità dell'ordine dei millilitri) e per questo motivo garantiscono misure affidabili.

Come si può osservare dal Grafico 5.3, la distribuzione delle misure si concentra in maniera molto stretta attorno al valor medio, questo è indice di incertezze casuali estremamente ridotte.

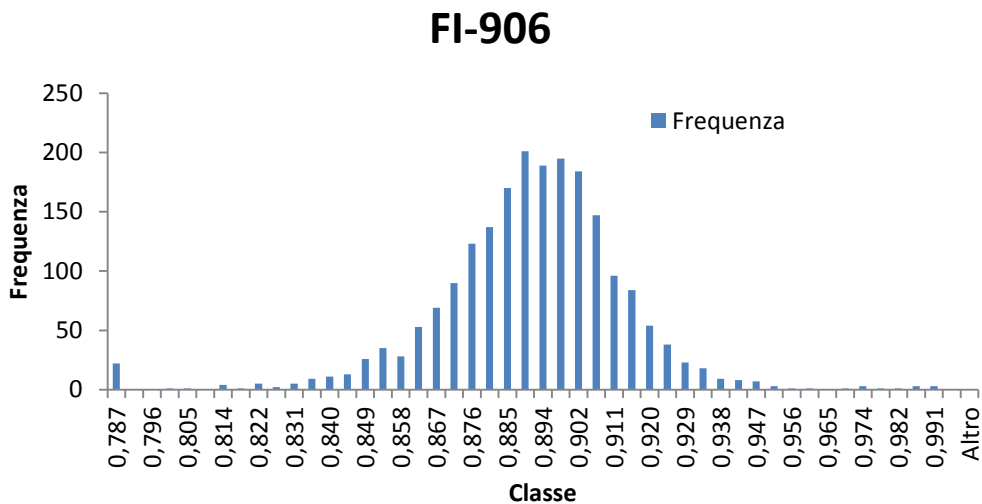


Grafico 5.3. Esempio della distribuzione delle misure relative all'FI-906

Una fonte di errore, relativo alla misurazione della portata della corrente di retentato, è da imputare alle fase di scarico della condensa durante la quale è facile provocare la fuga di parte di miscela.

Come si spiegherà più dettagliatamente in seguito la misura fornita dal mass flow meter installato sulla linea del retentato non corrisponde al valore del flusso reale, in quanto questo strumento è tarato rispetto a un flusso di CO<sub>2</sub> mentre durante il suo utilizzo è attraversato da una miscela di diversi gas. Per questo motivo per risalire alla portata reale è necessario conoscere la composizione del flusso e sfruttare dei coefficienti forniti dal costruttore in modo tale da ricostruire la portata effettiva: questi passaggi determinano il propagarsi dell'incertezza associata a questo tipo di misura

Per il mass flow meter del permeato non si presentano queste complicazioni essendo questo tarato direttamente rispetto all'H<sub>2</sub>.

### 5.2.3 Misura di pressione

La misura di pressione non evidenzia nessuna criticità se non quella già ricordata per le misure di retentato legata ai fenomeni di disturbo connessi allo scarico della condensa. A parte questa fatto, grazie alla stabilità della grandezza misurata e all'utilizzo di un trasduttore particolarmente sensibile, le misure effettuate si discostano poco dal valor medio. In particolar il Grafico 5.4 mostra a titolo di esempio come tutte le misure effettuate per il caso riportato si concentrino in un intervallo di 0,15 bar attorno al valor medio.

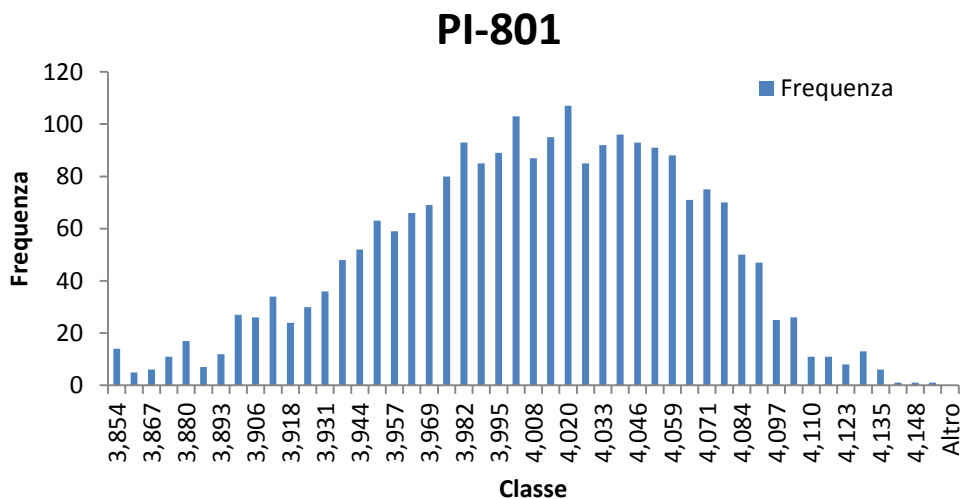


Grafico 5.4. Esempio della distribuzione delle misure relative al PT-801

#### 5.2.4 Misura di composizione

La misura della composizione del retentato è di sicuro la fase più delicata dell'intera attività di sperimentazione.

Questa è rilevata da un micro gascromatografo presente presso il Laboratorio di Microgenerazione del Politecnico di Milano.

La bontà delle misurazioni eseguite dipende sostanzialmente dall'incertezza delle bombole di taratura utilizzate, oltre che dal numero di prove eseguite. Sono quindi due le fonti di incertezza casuale: la prima relativa alla composizione delle bombole, la seconda invece connessa a tutti quei fenomeni che influenzano le misurazioni vere e proprie.

Le due fonti di errore saranno sommate in quadratura in modo da restituire una stima attendibile dell'incertezza che accompagna la misura delle frazioni molari. Per quel che riguarda il metano e l'azoto si è effettuata la taratura sfruttando i mass flow controller installati presso il laboratorio, questi hanno permesso di realizzare miscele di taratura con composizioni diverse. Il discorso è differente per quel che riguarda l'anidride carbonica e il monossido di carboni: per tali elementi si sono sfruttate bombole di taratura di syngas presenti in laboratorio.

Il gascromatografo non è predisposto per funzionare con un doppio carrier gas, per questo motivo si è deciso di utilizzare elio come tale in quanto risulta più preciso rispetto agli altri gas. Di contro l'elio non permette la lettura della frazione di idrogeno presente nella corrente analizzata, per questo motivo l'idrogeno è stato calcolato come frazione a uno.

Il Grafico 5.5 mostra le curve di taratura ottenute per la seconda e terza campagna sperimentale: conoscendo infatti, dalla taratura dello strumento, le equazioni che per ogni elemento legano al valore dell'aria di rilascio la corrispondente frazione molare è possibile calcolare con maggior precisione il valore di quest'ultima.

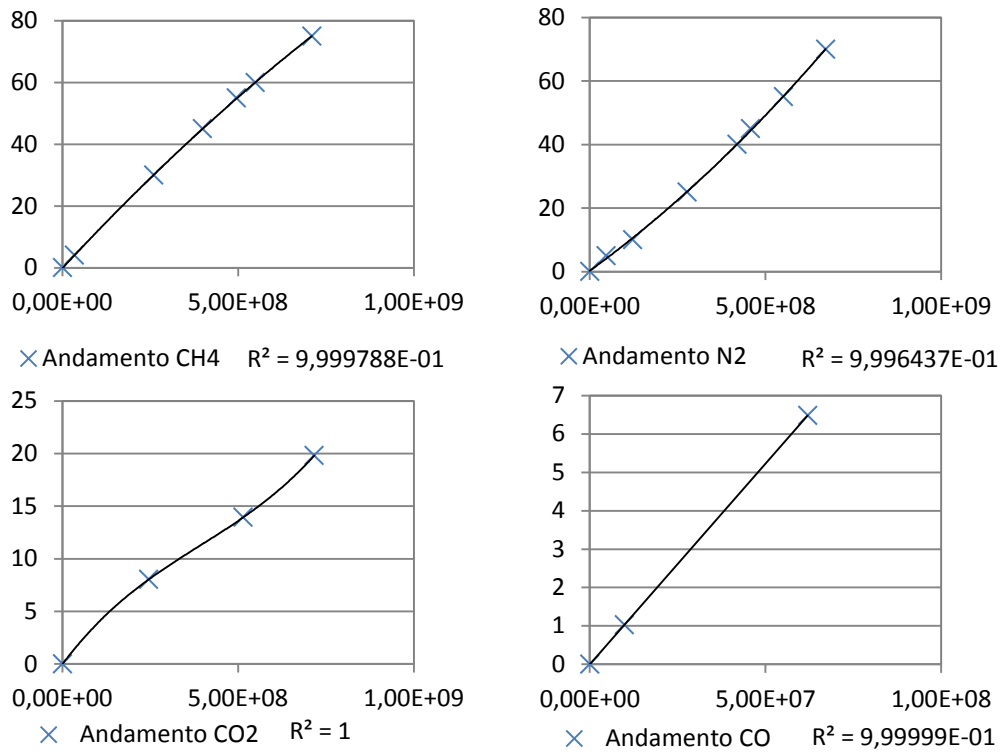


Grafico 5.5. Curve di taratura del gascromatografo

Osservando i risultati relativi alle prove condotte, si è riscontrato come la misura relativa al CO sia quella accompagnata dall'incertezza maggiore.

Analizzando ad esempio la prova di reforming (550°C e 6 bar) eseguita il 04 Dicembre 2013 si osserva la seguente situazione:

	$X_i$ [%]	$\delta_{X_i}$ [%]	$\delta_{X_i} / X_i$ [%]
H <sub>2</sub>	31,45	1,39	4,42
CH <sub>4</sub>	57,77	1,37	2,37
CO	0,20	0,01	5
CO <sub>2</sub>	10,54	0,23	2,18

Tabella 5.2. Risultati prova di Reforming 550°C, 6 bar

La situazione migliora nel caso in cui la misura del CO sia dell'ordine dell'1%, in questo caso come si può osservare dai dati relativi alla prova di reforming e permeazione (600°C, 4 bar) del 19/12/2013 la situazione è la seguente:

	$X_i$ [%]	$\delta_{X_i}$ [%]	$\delta_{X_i} / X_i$ [%]
H <sub>2</sub>	32,94	1,02	3,10
CH <sub>4</sub>	40,15	0,86	2,14
CO	1,05	0,02	1,90
CO <sub>2</sub>	25,85	0,53	2,05

Tabella 5.3. Risultati prova di reforming e permeazione 600°C 4 bar

Risulta del tutto evidente che la misura del CO non è particolarmente precisa: questo fatto è da imputare principalmente all'impossibilità di tarare lo strumento per delle frazioni molari di monossido di carbonio al di sotto dell'1%: le bombole di riferimento disponibili coprono infatti frazioni molari di CO che vanno dall'1,02% al 6,48%.

La situazione potrebbe essere migliorata affidando la misura del monossido di carbonio ad uno strumento dedicato: in questo modo l'incertezza associata alla misura si ridurrebbe notevolmente.

Per quel che concerne l'affidabilità delle misure di CO si può affermare che per valori di monossido di carbonio maggiori dello 0,4%, la misura può essere ritenuta veritiera, al contrario misure di CO dell'ordine dello 0,01%, sono accompagnate da valori di incertezza dello stesso ordine di grandezza e quindi sono inaffidabili.

Nell'Appendice C sono riportate le tabelle riassuntive relative ai risultati raccolti durante tutta la fase di sperimentazione accompagnati dalle relative incertezze calcolate secondo i criteri illustrati in questo capitolo.

### 5.3 Propagazione dell'errore

Un aspetto molto interessante per quel che riguarda l'analisi dei dati raccolti consiste nel verificare in che maniera l'errore commesso durante la fase di misurazione si propaga ai risultati.

Prima di procedere con la trattazione di questo argomento riportiamo alcune semplificazioni adottate:

- Vengono trascurati le incertezze connessi alla resistenza dei cavi di collegamento;
- Sono trascurate le incertezze associate alla presenza delle schede di acquisizione: questi dispositivi sono schede di acquisizione a 32 BIT quindi l'incertezza associata alla gestione del segnale può essere trascurata.

Come accennato nei paragrafi precedenti uno degli scopi principali dell'analisi della propagazione dell'errore è individuare quali sono i punti deboli della catena di misura, in modo da poter effettuare successivamente interventi in grado di ridurre concretamente le incertezze sui risultati finali.

Nel caso in cui le fonti di incertezza siano casuali e indipendenti tra di loro, l'incertezza associata a una funzione "f" che coinvolge "n" variabili affette da incertezza può essere calcolata a partire dal seguente principio :

$$\delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \delta x\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \delta z\right)^2} \quad (5.4)$$

Nei sotto-paragrafi che seguono vengono riportate alcune considerazioni relative a ciascuna grandezza calcolata.

#### 5.3.1 Propagazione dell'errore nel calcolo dell'H<sub>2</sub> retentato

Come già spiegato nel capitolo 5.2 la misura della composizione del retentato è eseguita grazie un gascromatografo utilizzando elio come carrier gas. Per questo motivo lo strumento non è in grado di rilevare l'idrogeno presente nella corrente analizzata.

La stima dell' $H_2$  è pertanto effettuata valutando il complemento a uno rispetto alla somma delle frazioni molari degli altri elementi rilevati secondo la seguente equazione:

$$x_{H_2} = 100 - (x_{CO_2} + x_{CO} + x_{CH_4}) \quad (5.5)$$

Al risultato ottenuto deve essere associata la corrispondente incertezza, per questo motivo si applica alla (5.5) la formula per la propagazione dell'incertezza ottenendo così la seguente equazione:

$$\delta x_{H_2} = \sqrt{\delta_{CO_2}^2 + \delta_{CO}^2 + \delta_{CH_4}^2} \quad (5.6)$$

Analizzando i risultati ottenuti si evidenzia come l'incertezza del risultato finale dipenda ovviamente dalla bontà delle misure eseguite.

### 5.3.2 Propagazione dell'errore al calcolo della portata di retentato

La portata di miscela che compone il retentato è misurata per mezzo del mass flow meter FI-906 tarato rispetto alla  $CO_2$ . Per questo motivo è necessario rielaborare il valore fornito per determinare il flusso che realmente attraversa lo strumento.

Conoscendo la composizione della miscela e i coefficienti correttivi forniti dal costruttore per ogni singola specie chimica, è possibile risalire alla portata effettiva: è infatti sufficiente calcolare il parametro  $C_2$  e moltiplicare la portata letta per quest'ultimo.

$$C_2 = \frac{\left(\sum_{i=1}^N \frac{x_i}{B_i}\right)^{-1}}{B_{tar}} \quad (5.7)$$

I coefficienti  $B_i$  sono stati ottenuti dal certificato di taratura dello strumento e assumono i valori riportati in Tabella 5.4.

Tabella 5.4. Coefficienti correttivi

Elemento	$B_i$
$H_2$	1,01
$CH_4$	0,76
$N_2$	1
$CO_2$	0,74
CO	1

Dove nel nostro caso  $B_{tar}$  è relativo alla  $CO_2$ .

$$N_{effettivo} \left[ \frac{Nl}{min} \right] = N_{effettivo} \cdot C_2 \quad (5.8)$$

Applicando il criterio della propagazione dell'errore a questo calcolo si osserva come l'incertezza sul valore del CO determini un'importante amplificazione dell'incertezza sulla portata di retentato.

Osservando l'equazione (5.9) per il calcolo dell'incertezza relativa al coefficiente  $C_2$  si osserva come risulta necessario disporre di misure particolarmente precise sul CO soprattutto in quei casi in cui la percentuale rilevata è piccola, in caso contrario il termine  $\delta_{CO}$  posto al numeratore non è in grado di compensare il termine  $x_{co}^2$  al denominatore.

$$\delta_{CO_2} = \sqrt{\sum (\delta_{CO_2} \cdot \frac{1}{B_i \cdot x_i^2})^2} \cdot \frac{1}{B_{CO_2}} \quad (5.9)$$

Preso atto di questa problematica, nei calcoli dell'incertezza associata alla portata di retentato, ma ancor di più in quelli relativi alla conversione del  $CH_4$ , il valore di incertezza che accompagna la misura non vuole essere un indicatore del range di valori all'interno del quale può variare la stessa, ma piuttosto una spia della presenza all'interno del sistema di misurazione di uno o più elementi particolarmente delicati che richiedono di essere migliorati.

### 5.3.3 Propagazione dell'errore al calcolo della conversione del metano

Il calcolo della conversione del  $CH_4$  è eseguito per mezzo della seguente equazione:

$$X_{CH_4} = \frac{N_{alim} - N_{retentato} \cdot X_{CH_4}}{N_{alim}} \quad (5.10)$$

L'incertezza associata a questa misura è fortemente influenzata da quella che accompagna la misura di portata del retentato, pertanto le osservazioni proposte nel paragrafo 5.3.2 si mantengono del tutto valide anche per questo caso.



---

## 6 Modello matematico monodimensionale del reattore a membrana

I risultati sperimentali ottenuti dal banco membrane sono stati utilizzati per la calibrazione di un modello matematico monodimensionale elaborato in ambiente Matlab dall'Ing. Di Marcoberardino [32]. Il modello è in grado di simulare il comportamento di un generico reattore a membrana. Il sistema è infatti studiato in modo tale da consentire all'utente di agire su una serie di parametri operativi come ad esempio pressione, temperatura, composizione della corrente di alimentazione e sulla configurazione del reattore stesso (dimensioni, e configurazione geometrica delle membrane) in modo tale da poter simulare una notevole varietà di casistiche.

### 6.1 Variabili di ingresso e principali assunzioni

L'assunzione che sta alla base del modello proposto è che i profili di temperatura e di composizione si sviluppino unicamente lungo una coordinata spaziale che nello specifico corrisponde all'asse di simmetria del reattore. L'obiettivo di questa semplificazione è consentire un calcolo il più rapido possibile che possa fornire una prima indicazione sulla risposta del sistema simulato.

Il modello per descrivere il comportamento del reattore a membrane sfrutta lo schema riportato in Figura 6.1

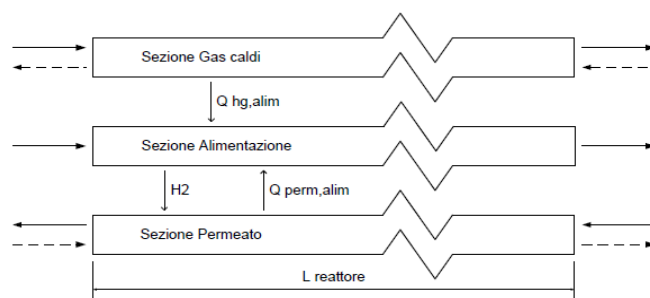


Figura 6.1. Schema del reattore a membrane studiato nel modello monodimensionale

Lo schema proposto evidenzia le sezioni del reattore e i flussi che le interessano, nello specifico: il flusso di gas caldi che garantiscono la cessione di calore ( $Q_{hg,alim}$ ) necessario per sostenere le reazioni di reforming, il flusso che

costituisce la corrente di alimentazione del reattore e quello che è la corrente di retentato, il flusso di idrogeno permeato che può essere evacuato dalla sezione permeato attraverso l'ausilio di una corrente di sweep gas. Le correnti sopra citate sono accompagnate dai relativi flussi di energia che garantiscono la corretta simulazione del dispositivo.

La direzione della corrente di alimentazione è fissata arbitrariamente da destra verso sinistra mentre quella della corrente dei gas caldi e dello sweep gas può essere modificata a piacere.

### 6.1.1 Proprietà fisiche e composizione della miscela

Le correnti che fluiscono all'interno del reattore sono miscele di gas: le proprietà fisiche e termodinamiche di queste influenzano la velocità delle reazioni che avvengono nella sezione di alimentazione e lo scambio convettivo tra le differenti sezioni.

Nota la portata e le composizione delle miscele il calore specifico è calcolato come la sommatoria dei calori specifici mediati rispetto alle corrispondenti frazioni massiche ( $Y_i$ ) delle specie chimiche a cui si riferiscono:

$$cp = \sum_{sp=i} Y_i \cdot C_{pi} \left[ \frac{KJ}{KgK} \right] \quad (6.1)$$

Densità, conduttività termica e viscosità dinamica sono calcolate partendo dalle condizioni di una miscela di gas ideali.

$$\rho_{mix} = \frac{P \cdot M_{w,mix}}{R \cdot T} \left[ \frac{Kg}{m^3} \right] \quad (6.2)$$

$$\lambda_{mix} = \sum_{sp=i} \frac{X_i \cdot \lambda_i}{\sum_j (X_j \cdot \Phi_{ij})} \left[ \frac{W}{m \cdot K} \right] \quad (6.3)$$

$$\mu_{mix} = \sum_{sp=i} \frac{X_i \cdot \mu_i}{\sum_j (X_j \cdot \Phi_{ij})} \left[ \frac{Kg}{m \cdot s} \right] \quad (6.4)$$

Dove il termine rappresenta l'interazione tra la specie i-esima e j-esima e viene definito nel seguente modo:

$$\Phi_{ij} = \left[ \frac{\left[ 1 + \left( \frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \cdot \left( \frac{M_{w,j}}{M_{w,i}} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[ 8 \cdot \left( 1 + \frac{M_{w,j}}{M_{w,i}} \right) \right]^{1/2}} \right] \left[ \frac{Kg}{m \cdot s} \right] \quad (6.5)$$

Se  $i = j$  il termine  $\Phi_{ij}$  è unitario.

I calori specifici, le conduttività termiche e le viscosità dei singoli componenti della miscela vengono approssimati con un'espressione lineare in funzione della temperatura, ad esempio il calore specifico è calcolato nel seguente modo

$$C_{p,i}(T) = C_{p1,i} \cdot T + C_{p,2} \quad (6.6)$$

I valori dei coefficiente lineari e dei termini noti sono ricavati dal database Fluidprop considerando un intervallo di temperatura compreso tra i 200 e i 1000°C. In Figura 6.2 si propone un confronto tra l'andamento ideale (in funzione della temperatura) del calore specifico del monossido di carbonio e quello invece ottenuto dalla linearizzazione operata sfruttando i coefficienti  $C_{p1,co}$  e  $C_{p2,co}$ .

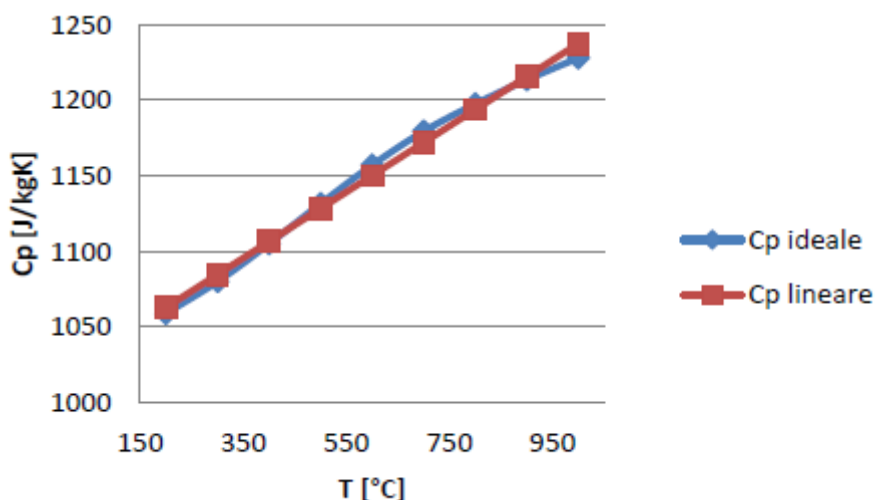


Figura 6.2. Calore specifico del monossido di carbonio

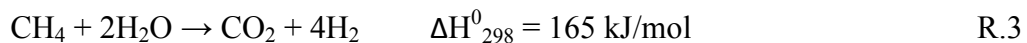
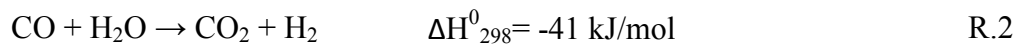
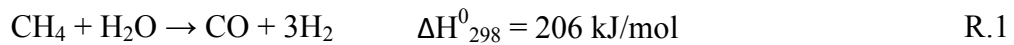
Per quel che riguarda la struttura e le tubazioni del reattore, il materiale comunemente utilizzato è l'acciaio inossidabile austenitico che in prima approssimazione una conduttività termica costante e pari a 16 W/m·K.

### 6.1.2 Zona Alimentazione: reazioni e modelli cinetici

In base alla composizione iniziale della miscela, il modello 1D consente di operare una scelta tra più reazioni che coinvolgono i componenti della corrente di alimentazione lungo il reattore. La produzione di idrogeno può infatti essere ottenuta attraverso le seguenti reazioni:

1. Reazione di reforming e water gas shift dove la miscela in ingresso sarà costituita essenzialmente da CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O oppure dai prodotti uscenti da un processo di pre-reforming.
2. Solo reazione di water gas shift dove la miscela alimentata è costituita da CO e H<sub>2</sub>O.
3. Reforming autotermico con un alimentazione costituita prevalentemente da CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O e un comburente (aria o O<sub>2</sub>) atto a sostenere le reazioni di combustione
4. Reazioni di reforming su di una miscela di metanolo e acqua.

Per quel che riguarda la prima possibilità, le reazioni principali che coinvolgono la miscela in alimentazione sono le seguenti:



Le reazioni R.1 e R.2 sono rispettivamente la reazione di steam reforming del metano e la reazione di water gas shift, la R.3 è la combinazione delle prime due.

Per calcolare la variazione della composizione della miscela reagente, il modello matematico ricorre a delle relazioni che descrivono le cinetiche di reazione. I modelli cinetici che trovano il maggior campo in letteratura sono riassunti nella tabella sottostante:

<p>Modello: 1 di Xu &amp; Froment [33]</p>	$r_1 = \frac{\frac{K_1}{p_{H_2}^{2,5}} \cdot \left( p_{CH_4} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 \cdot p_{CO}}{K_{eq1}} \right)}{DEN^2}$ $r_2 = \frac{\frac{K_2}{p_{H_2}} \cdot \left( p_{CO} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}{K_{eq2}} \right)}{DEN^2}$ $r_3 = \frac{\frac{K_3}{p_{H_2}^{3,5}} \cdot \left( p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 \cdot p_{CO_2}}{K_{eq3}} \right)}{DEN^2}$
	$DEN = 1 + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CH_4} \cdot p_{CH_4} + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{H_2O} \cdot \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$
<p>Modello 2: Numaguchi &amp; Kikuchi [34]</p>	$r_1 = \frac{K_1}{p_{H_2}^{1,596}} \cdot \left( p_{CH_4} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 \cdot p_{CO}}{K_{eq1}} \right)$ $r_2 = \frac{K_2}{p_{H_2O}} \cdot \left( p_{CO} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}{K_{eq2}} \right)$
<p>Modello 3: Hou &amp; Hughes [35]</p>	$r_1 = \frac{\frac{K_1}{p_{H_2}^{1,25} \cdot p_{H_2O}^{0,5}} \cdot \left( p_{CH_4} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 \cdot p_{CO}}{K_{eq1}} \right)}{DEN^2}$ $r_2 = \frac{\frac{K_2}{p_{H_2}^{0,5} \cdot p_{H_2O}^{0,5}} \cdot \left( p_{CO} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}{K_{eq2}} \right)}{DEN^2}$ $r_3 = \frac{\frac{K_3}{p_{H_2}^{1,75} \cdot p_{H_2O}} \cdot \left( p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 \cdot p_{CO_2}}{K_{eq3}} \right)}{DEN^2}$
	$DEN = 1 + K_{H_2} \cdot p_{H_2}^{0,5} + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{H_2O} \cdot \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$

Le costanti di reazione  $r_j$  sono espresse in  $\frac{mol}{Kg,cat \cdot s}$

Le costanti di equilibrio delle reazioni R.1, R.2 e R.3 dipendono dalle reazioni e non dal modello cinetico, quindi sono valide per tutti i modelli:

$$K_{eq_1} = 119,8 \cdot 10^{21} \cdot e^{\left(\frac{26830}{R \cdot T}\right)} \quad [Pa^2] \quad (6.7)$$

$$K_{eq_2} = 1,767 \cdot 10^{-2} \cdot e^{\left(\frac{4400}{R \cdot T}\right)} \quad [-] \quad (6.8)$$

$$K_{eq_1} = K_{eq_1} \cdot K_{eq_2} \quad [Pa^2] \quad (6.9)$$

Dove la T è espressa in Kelvin

Per quel che riguarda le costanti di adsorbimento  $K_i$  delle specie chimiche presenti nella corrente di alimentazione queste sono esprimibili per mezzo dell'equazione di Van't Hoff e hanno coefficienti diversi in base al modello cinetico:

Modello 1: Xu & Froment	$K_{H_2} = 6,12 \cdot 10^{-14} \cdot e^{\left(\frac{82,9 \cdot 10^{-3} J/mol}{R \cdot T}\right)}$	$[Pa^{-1}]$	(6.10)
	$K_{CO} = 8,23 \cdot 10^{-10} \cdot e^{\left(\frac{70,65 \cdot 10^{-3} J/mol}{R \cdot T}\right)}$	$[Pa^{-1}]$	(6.11)
	$K_{CH_4} = 6,65 \cdot 10^{-9} \cdot e^{\left(\frac{38,28 \cdot 10^3 J/mol}{R \cdot T}\right)}$	$[Pa^{-1}]$	(6.12)
	$K_{H_2O} = 1,77 \cdot 10^5 \cdot e^{\left(\frac{88,68 \cdot 10^3 J/mol}{R \cdot T}\right)}$	$[-]$	(6.13)
Modello 3: Hou & Hughes	$K_{H_2} = 1,796 \cdot 10^{-11} \cdot e^{\left(\frac{140 \cdot 10^3 J/mol}{R \cdot T}\right)}$	$[Pa^{-1}]$	(6.14)
	$K_{CO} = 5,127 \cdot 10^{-16} \cdot e^{\left(\frac{93,4 \cdot 10^3 J/mol}{R \cdot T}\right)}$	$[Pa^{-1}]$	(6.15)
	$K_{H_2O} = 9,251 \cdot e^{\left(\frac{-15,9 \cdot 10^3 J/mol}{R \cdot T}\right)}$	$[Pa^{-1}]$	(6.16)

Infine le costanti cinetiche delle reazioni  $K_j$  sono esprimibili attraverso la legge di Arrhenius:

$$K_j = A_j \cdot e^{\left(-\frac{E_j}{R \cdot T}\right)} \quad (6.17)$$

Dove  $A_j$  e  $E_j$  cambiano a seconda del modello considerato, come si osserva dalle seguenti tabelle

Tabella 6.1. Coefficienti delle costanti cinetiche nel modello di Xu & Froment [36]

Modello X&F	$A_j \left( \frac{\text{mol} \cdot \text{Pa}^{0,5}}{\text{Kg}_{cat} \cdot \text{s}} \right)$	$E_j \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)$
R.1	$371,1 \cdot 10^{15}$	$2,401 \cdot 10^5$
R.2	$5,431 [\text{Pa}^{0,5}]$	$6,713 \cdot 10^4$
R.3	$89,6 \cdot 10^{15}$	$24,39 \cdot 10^4$

Tabella 6.2. Coefficienti delle costanti cinetiche del modello Namaguchi & KiKuchi [37]

Modello N&K	$A_j \left( \frac{\text{mol} \cdot \text{Pa}^{0,5}}{\text{Kg}_{cat} \cdot \text{s}} \right)$	$E_j \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)$
R.1	2502,2	$1,069 \cdot 10^5$
R.2	$2,45 \cdot 10^{-3} [\text{Pa}^{0,5}]$	$5,450 \cdot 10^4$
R.3	0	0

Tabella 6.3. Coefficienti delle costanti cinetiche del modello Hou&Hughes [38]

Modello H&H	$A_j \left( \frac{\text{mol} \cdot \text{Pa}^{0,5}}{\text{Kg}_{cat} \cdot \text{s}} \right)$	$E_j \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)$
R.1	$1,0531 \cdot 10^{11}$	$2,092 \cdot 10^5$
R.2	$6,028 \cdot 10^{-4} [\text{Pa}^{0,5}]$	$1,540 \cdot 10^4$
R.3	$1,944 \cdot 10^5$	$1,094 \cdot 10^4$

Per ciò che riguarda il funzionamento del reattore con la sola reazione di water gas shift a bassa temperatura, il modello elaborato considera il modello cinetico proposto da Langmiur [39] per un intervallo di temperatura compreso tra i 300°C e i 400°C:

$$r_2 = \frac{K \cdot K_{CO} \cdot K_{H_2O} \cdot \left( p_{CO} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}{K_{eq}} \right)}{DEN^2} \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{Kg}_{cat} \cdot \text{s}} \right] \quad (6.18)$$

$$\text{Con } DEN = 1 + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CH_4} \cdot p_{CH_4} + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{H_2O} \cdot \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$$

Dove le costanti di adsorbimento, di velocità e di equilibrio della reazione sono già inserite all'interno del modello matematico:

$$K_{CO} = e^{\left(\frac{3064}{1,987 \cdot T} + \frac{6,74}{1,987}\right)} \quad [Pa^{-1}] \quad (6.19)$$

$$K_{CO_2} = e^{\left(\frac{-12542}{1,987 \cdot T} + \frac{18,45}{1,987}\right)} \quad [Pa^{-1}] \quad (6.20)$$

$$K_{H_2O} = e^{\left(\frac{-6216}{1,987 \cdot T} + \frac{12,77}{1,987}\right)} \quad [Pa^{-1}] \quad (6.21)$$

$$K = e^{\left(\frac{-29364}{1,987 \cdot T} + \frac{40,32}{1,987}\right)} \cdot 10^3 / 60 \quad \left[ \frac{mol}{Kg_{cat} \cdot s} \right] \quad (6.22)$$

$$K_{eq} = e^{\left(\frac{4577}{T} - 4,33\right)} \quad [-] \quad (6.23)$$

Le pressioni parziali delle specie chimiche reagenti varieranno lungo il reattore per 2 motivi:

1. La portata della miscela e la sua composizione evolvono a causa delle reazioni e della permeazione dell'idrogeno
2. La corrente di alimentazione subisce delle cadute di pressione non trascurabili provocate dall'attraversamento del letto impaccato formato dal catalizzatore.

Quest'ultime sono calcolabili attraverso l'equazione di Ergun:

$$\left| \frac{\Delta p}{\Delta z} \right| = \frac{150 \cdot \mu_{mix} \cdot (1 - \varepsilon_v)^2}{d_p^2 \cdot \varepsilon_v^3} \cdot \varepsilon_\infty + \frac{1,75 \cdot \rho_{mix} \cdot (1 - \varepsilon_v)^2}{d_p^2 \cdot \varepsilon_v^3} \cdot v_\infty^2 \quad (6.24)$$

Dove  $d_p$  è pari a 0,5 mm e  $\varepsilon_v$ , che rappresenta la frazione di vuoto, ossia il complemento a uno del rapporto tra il volume occupato dal catalizzatore e il volume della sezione anulare di alimentazione, si è preso pari a 0,5.

### 6.1.3 La membrana all'interno del modello

Nel processo di permeazione come si è già potuto mostrare nei capitoli precedenti l'equazione che regola il flusso di idrogeno separato è la (3.3):

$$J = P_{e0} \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot \frac{P_H^n - P_L^n}{d} \quad \left[ \frac{mol}{m^2 \cdot s} \right] \quad (6.25)$$



Nel modello elaborato si fa pertanto riferimento all'equazione (3.3) per caratterizzare il flusso di H<sub>2</sub> separato dalla corrente di retentato.

E' importante osservare che sebbene l'effetto della temperatura determini importanti vantaggi in termini di permeabilità del dispositivo il layer di Palladio-Argento si degrada per temperature superiori a 873-973 K.

#### 6.1.4 Catalizzatore

Nel modello si assume come diametro del catalizzatore un valore pari a 0,5 mm che risulta essere un buon compromesso tra l'esigenza di garantire una rapida diffusione dei reagenti nei pori dello stesso (rapida attivazione dei processi di reazione) e quella di evitare l'introduzione di perdite di carico eccessive.

Nel modello si assume che il catalizzatore sia distribuito in modo uniforme lungo il reattore: per questo motivo è interessante definire la densità del letto impaccato, che risulta essere costante in ogni sezione del reformer, per mezzo della seguente equazione:

$$\rho_{cat} = \frac{m_{cat} \cdot \varepsilon_v \cdot f_{dil}}{V_{ref}} \quad \left[ \frac{Kg_{cat}}{m^3} \right] \quad (6.26)$$

Dove  $\varepsilon_v$  è la frazione di vuoto, assunta pari a 0,5 e  $f_{dil}$  è un fattore moltiplicativo che rappresenta la diluizione del letto catalitico lungo il reattore.

## 6.2 Teoria calcolo numerico

Il calcolo numerico alla base del modello matematico definisce, a partire dai dati di ingresso del sistema, l'andamento delle principali variabili operative: la composizione (o le portate molarie delle specie chimiche) e le temperature delle miscele che attraversano il reattore. Esso si basa sul bilancio energetico e di massa espressi in forma differenziale, che vengono analizzati in maniera più dettagliata nei capitoli 6.3 e 0.

Le ipotesi alla base del modello sviluppato sono le seguenti:

1. Sistema in regime stazionario;
2. Profili di velocità completamente sviluppati nella regione di ingresso;

La conseguenza diretta di tali ipotesi è che i profili delle variabili calcolate si sviluppano lungo la sola coordinata  $z$  (asse del reattore) in quanto le derivate rispetto alle altre coordinate risultano essere nulle.

Il modello matematico divide il reattore in tanti intervalli di lunghezza  $\Delta L$  dove  $L$  è la lunghezza totale del reattore. In questo modo le equazioni differenziali sono ricondotte a espressioni polinomiali dove le incognite sono in funzione della coordinata  $z$ . Sotto questo condizioni il modello può essere definito a volumi finiti 1D, dove i volumi sono sezioni di lunghezza  $\Delta L$  del reattore, le cui caratteristiche sono espresse in funzione della sola coordinata assiale  $z$ .

La lunghezza arbitraria dell'intervallo  $\Delta L$  deve portare a convergenza i modelli cinetici utilizzati per il calcolo delle velocità di reazione  $r_j$ . Per questo motivo si è definito un criterio per la definizione dell'intervallo arbitrario: ogni cella può avere una lunghezza diversa dall'altra secondo la seguente condizione limite:

$$X_{CH_4} = \frac{N_{CH_4}^{IN} - N_{CH_4}^{OUT}}{N_{CH_4}^{IN}} < 0,01 \quad (6.27)$$

Dove  $X_{CH_4}$  è la conversione del metano.

La Figura 6.3 mostra, a titolo di esempio, il risultato di una simulazione che sfrutta il concetto di conversione limite: la lunghezza delle prime celle è molto piccola allo scopo di far fronte ai problemi di convergenza dovuti alla rapidità con cui avvengono le reazioni nella prima porzione del reattore, in seguito la lunghezza del reattore cresce fino ad arrivare ad un valore che rimane costante fino alla sezione di uscita del dispositivo.

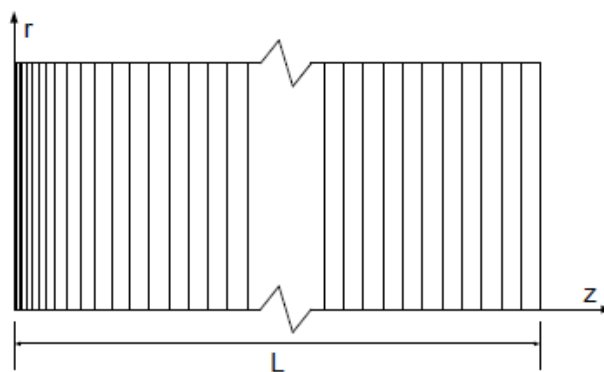


Figura 6.3. Esempio di divisione del reattore imponendo la conversione limite  $X_{CH_4} < 0,01$

Una volta definita la lunghezza (valutando la conversione a cavallo di questa) della cella il calcolo numerico prosegue cercando le radici delle espressioni polinomiali del bilancio materiale e di energia, come viene descritto in maniera dettagliata nei capitoli successivi. I risultati ottenuti diverranno le condizioni di ingresso per l'intervallo successivo. Il processo step by step prosegue fino al calcolo dell'ultima cella ossia fino a quando la somma degli intervalli analizzati uguaglia la lunghezza del reattore.

### 6.3 Bilancio materiale

Nella sezione anulare attraversata dalla corrente di alimentazione, le specie chimiche reagiscono modificando la composizione della portata molare lungo il reformer. Il bilancio di massa, o bilancio materiale, e riferito alle moli delle sostanze in gioco, per l'i-esimo componente presente nella miscela è così espresso:

$$\frac{dN_i}{dz} = \rho_{cat} \cdot \frac{V}{L} \cdot \sum_{j=1}^3 v_{ij} \cdot r_j - J_i \cdot \frac{S_{mem}}{L} \quad \left[ \frac{mol}{m \cdot s} \right] \quad (6.28)$$

I termini geometrici sono riferiti al reattore e sono rispettivamente L la lunghezza definita lungo l'asse z, V il volume attraversato dal flusso in alimentazione e S<sub>mem</sub> la superficie della membrana. Il termine v<sub>ij</sub> rappresenta il coefficiente stechiometrico del componente i-esimo nella J-esima reazione. Infine il termine J<sub>i</sub>, richiamato nel paragrafo 6.1.3 è nullo per tutte le specie i-esime tranne che per l'idrogeno visto che la membrana è selettiva.

Note le condizioni al contorno:

$$z = 0 \begin{cases} N_{alim} = N_{alim}^{IN} \\ X_i = X_i^{IN} \\ P_{alim} = P_{alim}^{IN} \\ T_{alim} = T_{alim}^{IN} \end{cases}$$

L'equazione differenziale (6.28) può essere ricondotta all'equazione lineare

$$N_i^{OUT} = N_i^{IN} + V_{cella} \cdot \rho_{cat} \cdot \left( \sum_j v_{ij} \cdot r_j \right) - J_i \cdot \pi \cdot D_{mem} \cdot \Delta L \quad (6.29)$$

Poiché, per definizione dell'intervallo ΔL la variazione della temperatura a cavallo della cella è modesta, le velocità di reazione sono calcolate imponendo

$T=T_{alim}^{IN}$ . Perciò l'unica incognita è evidentemente la portata molare in uscita dall'*i*-esimo componente.

$D_{mem}$  [m] è il diametro esterno della membrana mentre il volume della cella [m<sup>3</sup>] di lunghezza  $\Delta L$  è dato da:

$$V_{cella} = \frac{V}{L} \cdot \Delta L \quad (6.30)$$

Nell'equazione (6.29) l'ultimo addendo, che riguarda il flusso molare di idrogeno  $J_{H_2}$ , può essere nullo se le pressioni parziali lato alimentazione e lato permeato sono identiche (caso banale) o se nella sezione dell'intervallo  $\Delta L$  considerato la miscela reagente non è a contatto con la membrana. Il secondo caso è facilmente verificabile se:

- $L_{mem} < L$ , la lunghezza del tubo rivestito con la membrana è minore della lunghezza totale del reformer
- $L_{mem} = L$  ma in una zona viene impedita la permeazione

Un secondo bilancio materiale viene calcolato sulla sezione del permeato dove alla corrente di sweep gas (se presente) viene sommata algebricamente la portata molare di idrogeno permeato per cui valgono le stesse considerazioni discusse nel precedente paragrafo. In questo caso la miscela non reagisce, quindi si deve porre  $r_j=0$  nell'equazione (6.23) per ottenere la seguente relazione lato permeato

$$N_{perm,i}^{OUT} = N_{perm,i}^{IN} + J_i \cdot \pi \cdot D_{mem} \cdot \Delta L \quad \left[ \frac{mol}{s} \right] \quad (6.31)$$

## 6.4 Bilancio energetico

Accanto alle reazioni di reforming e di permeazione dell'idrogeno attraverso la membrana, il reattore è interessato da una serie di scambi di energia tra le diverse correnti che lo attraversano.

Anche per questo aspetto, il metodo di calcolo adottato nel modello matematico consente di ricondurre le equazioni differenziali, che governano lo scambio termico per ciascuna sezione, a delle semplici equazioni lineari nell'intervallo  $\Delta L$  definito dalle condizioni limite (vedi paragrafo 6.2).

Il modello assume come temperatura di riferimento per il calcolo delle entalpie 25°C.

#### 6.4.1 Coefficiente globale di scambio termico

Prima di esaminare le relazioni che permettono di studiare i profili di temperatura delle correnti che attraversano il reattore, sono descritte le considerazioni adottate per il calcolo dei coefficienti convettivi globali di scambio termico.

Il coefficiente convettivo di scambio termico del lato gas caldi e lato permeato è facilmente riconducibile alla teoria elementare ed è quindi espresso rispettivamente:

$$h_{eq} = \frac{Nu_{hg} \cdot \lambda_{mix,hg}}{D_{eq,hg}} \quad \left[ \frac{W}{m^2 \cdot K} \right] \quad (6.32)$$

$$h_{perm} = \frac{Nu_{perm} \cdot \lambda_{mix,perm}}{D_{eq,hg}} \quad \left[ \frac{W}{m^2 \cdot K} \right] \quad (6.33)$$

Dove  $D_{eq,i}$  è il diametro equivalente [m] che viene calcolato in base alla configurazione geometrica adottata.

Nel caso di flusso laminare, il calcolo del numero di Nusselt viene da una relazione lineare per tubi concentrici [40] nella quale i coefficienti variano a seconda della direzione del calore

$$Nu = f \left( \frac{D_i}{D_0} \right) \quad (6.34)$$

Dove  $D_i$  e  $D_0$  sono rispettivamente il diametro interno ed esterno della sezione considerata. I coefficienti dipendono inoltre dalla tipologia dello scambio di calore: a temperatura costante, a calore costante.

Nel caso di flusso laminare turbolento la relazione utilizzata è la seguente [11]

$$Nu = \frac{\frac{f}{8} \cdot Pr \cdot (Re - 1000)}{1 + 12,7 \cdot \left( \frac{f}{8} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot (Pr^{\frac{2}{3}} - 1)} \quad (6.35)$$

Con

$$f = (0,79 \cdot \log Re - 1,64)^{-2} \quad (6.36)$$

Per quanto riguarda il lato alimentazione, nel calcolo del coefficiente convettivo si deve tener conto che la corrente attraversa un mezzo poroso (il letto catalitico).

Li & Finlayson [41] propongono la seguente relazione, adottata nel modello 1D:

$$h_{w,alim} = 0,17 \cdot \frac{\lambda_{mix,alim}}{d_p} \cdot \left(\frac{Pr}{0,7}\right)^{1/3} \cdot Re_p^{0,79} \quad \left[\frac{W}{m^2K}\right] \quad (6.37)$$

Il termine  $h_{w,alim}$  indica il coefficiente convettivo calcolato alla parete della sezione anulare. Nella relazione appare il numero di Reynolds equivalente che può essere espresso mediante la seguente relazione:

$$Re_p = \frac{\rho_{mix,alim} \cdot v_{alim} \cdot d_p}{\mu_{mix,alim}} \quad (6.38)$$

Dove la  $v_{alim}$  è la velocità del flusso indisturbato.

In conclusione, il calore scambiato tra due sezioni concentriche nell'intervallo  $\Delta L$  è espresso come:

$$Q_{i,alim} = U_{i,alim} \cdot S_{cella} \cdot \Delta T_{ML} \quad [W] \quad (6.39)$$

Il coefficiente globale di scambio termico è approssimato al vaso di una lastra piana ed è definito a seconda delle sezioni considerate:

$$U_{hg,alim} = \left(\frac{1}{h_{w,alim}} + \frac{s_{alim}}{\lambda_{met}} + \frac{1}{h_{hg}}\right)^{-1} \quad \left[\frac{W}{m^2K}\right] \quad (6.40)$$

$$U_{perm,alim} = \left(\frac{1}{h_{w,alim}} + \frac{s_{mem}}{\lambda_{met}} + \frac{1}{h_{perm}}\right)^{-1} \quad \left[\frac{W}{m^2K}\right] \quad (6.41)$$

Il calcolo della superficie di scambio della cella dipende dalla configurazione geometrica in studio: in generale si può considerare che sarà sempre data dal perimetro della cella (corona circolare, quadrato, rettangolo) moltiplicato per l'intervallo  $\Delta L$ .

Dal momento che la temperatura delle diverse correnti si può ritenere uniforme nel piccolo intervallo  $\Delta L$ , il  $\Delta T_{ml}$  è per semplicità calcolato come:

$$\Delta T_{ml,\Delta T} = T_i - T_{alim} \quad (6.42)$$

### 6.4.2 Bilancio energetico lato alimentazione

I flussi di energia che entrano in gioco nel bilancio energetico lato alimentazione e le rispettive direzioni convenzionali sono riassunte nella Figura 6.4

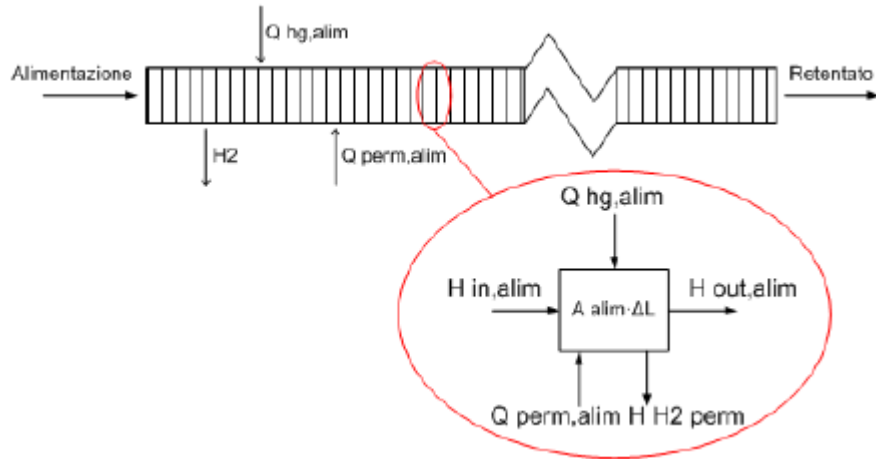


Figura 6.4. Direzione dei flussi del bilancio energetico lato alimentazione

Nel modello matematico l'unica incognita è la temperatura della corrente di alimentazione uscente dalla cella, infatti il resto dei termini è già noto:

1.  $H_{in,alim}$  [W]: entalpia legata alla portata molare in ingresso, calcolata a partire dalle portate molari delle specie pure in ingresso:

$$H_{in,alim} = \sum_i N_i^{IN} \cdot \left( \Delta H_{298K,i}^0 + MM_i \cdot \int_{298K}^{T_{alim}^{IN}} C_{p,i}(T) dT \right) \quad (6.43)$$

2.  $H_{out,alim}$  [W]: entalpia legata alla portata di alimentazione in uscita dalla cella, calcolata allo stesso modo della precedente:

$$H_{out,alim} = \sum_i N_i^{OUT} \cdot \left( \Delta H_{298K,i}^0 + MM_i \cdot \int_{298K}^{T_{alim}^{OUT}} C_{p,i}(T) dT \right) \quad (6.44)$$

Dove  $N_{iout}$  è il risultato del bilancio di materia (eq (6.31))

3.  $Q_{hg,alim}$  [W]: calore scambiato con i gas caldi espresso dall'equazione (6.39) inserendo l'espressione del coefficiente globale di scambio termico dell'equazione (6.40)

4.  $Q_{perm,alim}$  [W]: calore scambiato con la corrente che attraversa la sezione del permeato, ottenuto, come per il flusso dei gas caldi, a partire dall'equazione (6.39) dove  $U_{i,alim}$  è espresso dall'equazione (6.41) In questo caso la superficie di scambio  $S_{cella}$  è relativo al diametro esterno della membrana.
5.  $H_{H_2,perm}$  [W]: calore associato alla portata di idrogeno permeato

$$H_{H_2perm} = J_{H_2} \pi \cdot D_{mem} \cdot \Delta L \cdot \int_{298K}^{T_{alim}^{IN}} C_{p,H_2}(T) dT \quad (6.45)$$

Ricordando l'espressione (6.6) del  $C_{p,i}(T)$  gli integrali semplici diventano polinomi di secondo grado.

L'equazione della conservazione dell'energia riferita alla sezione di alimentazione, facendo riferimento alle indicazioni della Figura 6.3 può essere così formulata:

$$H_{out,alim} = H_{in,alim} + Q_{hg,alim} + Q_{sw,alim} - H_{H_2,perm} \quad (6.46)$$

Facilmente risolvibile in Matlab grazie alla funzione roots. Il polinomio di secondo grado presenta due radici di cui solamente una è fisicamente accettabile.

Come già discusso in precedenza il calcolo numerico procede step by step, in questo modo il modello è in grado di costruire il profilo di temperatura della corrente di alimentazione. L'elaborazione dei dati per le altre correnti è del tutto simile a quello proposto in questo paragrafo, con la semplificazione che le miscele non sono coinvolte in reazioni chimiche.

### 6.4.3 Bilancio energetico lato gas caldi

Il bilancio energetico lato hot gas è più semplice del precedente, infatti la composizione della miscela è costante lungo tutto il reattore poiché la sezione dei gas caldi non è interessata da alcuna reazione chimica né scambio di massa. La Figura 6.5 evidenzia le direzioni dei flussi di energia.



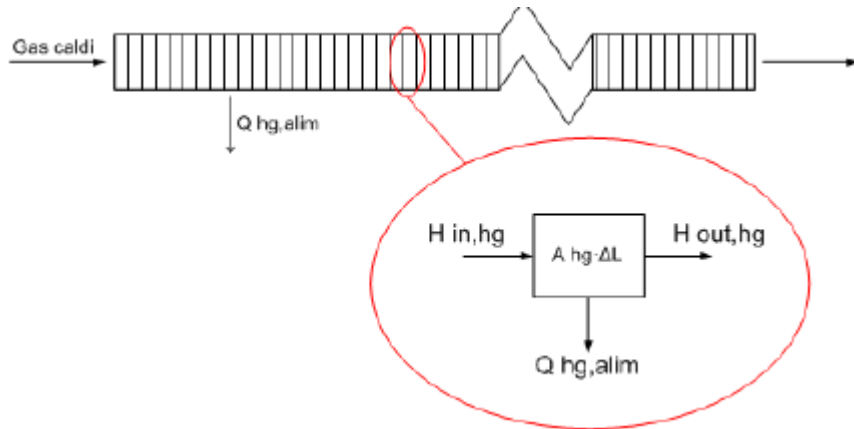


Figura 6.5. Direzione flussi del bilancio energetico lato gas caldi

La direzione della corrente dei gas caldi si riferisce al caso generico di Figura 6.1 e quindi a un caso equicorrente.

Le entalpie di ingresso e di uscita dalla cella sono definite come in precedenza:

$$H_{in,hg} = \sum_i N_i^{IN} \cdot \left( \Delta H_{298K,i}^0 + MM_i \cdot \int_{298K}^{T_{hg}^{IN}} C_{p,i}(T) dT \right) \quad (6.47)$$

$$H_{out,alim} = \sum_i N_i^{OUT} \cdot \left( \Delta H_{298K,i}^0 + MM_i \cdot \int_{298K}^{T_{hg}^{OUT}} C_{p,i}(T) dT \right) \quad (6.48)$$

Il bilancio può essere così formulato

$$H_{out,hg} = H_{in,hg} - Q_{hg,alim} \quad [W] \quad (6.49)$$

Dove i termini legati all'entalpie di ogni singola specie chimica della miscela si annullano dal momento che le portate molari sono costanti.

### 6.4.4 Bilancio energetico lato permeato

L'equazione dell'energia per la sezione di passaggio del permeato è simile al bilancio (6.46) per la sezione di alimentazione dal momento che tra le due sezioni avviene uno scambio sia termico che di massa. Le direzioni convenzionali dei flussi sono riassunte in Figura 6.6.

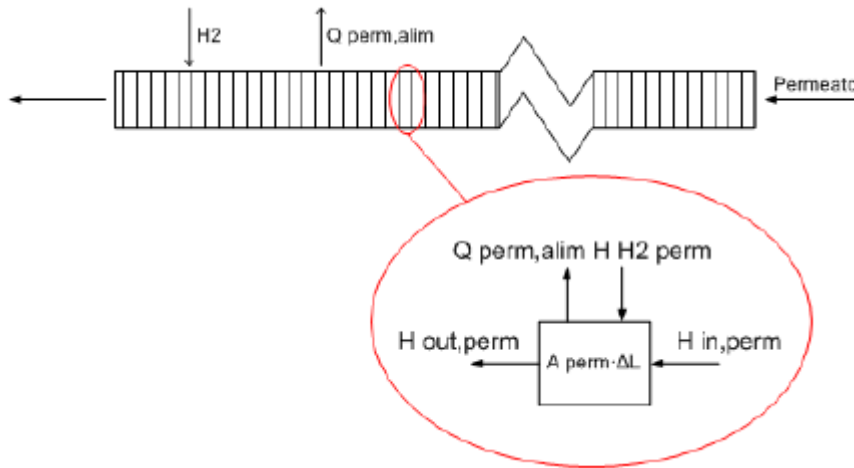


Figura 6.6. Direzione flussi del bilancio energetico lato permeato

La direzione della corrente del permeato si riferisce ad un caso generico, che nella fattispecie corrisponde a una configurazione controcorrente.

Le entalpie di ingresso e di uscita dalla cella sono definite come negli altri casi

$$H_{in,perm} = \sum_i N_i^{IN} \cdot \left( \Delta H_{298K,i}^0 + MM_i \cdot \int_{298K}^{T_{perm}^{IN}} C_{p,i}(T) dT \right) \quad (6.50)$$

$$H_{out,perm} = \sum_i N_i^{OUT} \cdot \left( \Delta H_{298K,i}^0 + MM_i \cdot \int_{298K}^{T_{perm}^{OUT}} C_{p,i}(T) dT \right) \quad (6.51)$$

Dove  $N_{i,perm}^{OUT}$  è il risultato del bilancio di materia (equazione (6.31)).

Il bilancio relativo alla corrente del permeato può essere così formulato:

$$H_{out,perm} = H_{in,perm} + H_{H_2perm} - Q_{perm,alim} \quad [W] \quad (6.52)$$

Dove i termini legati all'entalpie di formazione di ogni singola specie chimica della miscela si annullano dal momento che le portate molari sono costanti ad eccezione dell'idrogeno molecolare che, per la definizione di stato termodinamico standard, ha  $\Delta H_{298K,H_2}^0=0$ .

## 6.5 Calibrazione del modello in base alle prove sperimentali

In seguito alle prove sperimentali, può essere quindi effettuata una calibrazione del modello matematico descritto sinora.

L'operazione di calibratura del modello consiste nell'individuare la terna di rendimenti da associare alle espressioni delle cinetiche implementate nel codice, in modo tale da garantire che i risultati forniti corrispondano nella maniera più precisa possibile ai risultati sperimentali ottenuti durante le prove.

Il modello Matlab descritto finora, si differenzia però dall'apparato sperimentale impiegato per i seguenti aspetti: la corrente di sweep gas, che nel modello è utilizzato per evacuare l'idrogeno permeato, non è prevista per il reattore a membrana testato in laboratorio, inoltre il calore necessario al sostentamento delle reazioni è fornito da un forno elettrico e non da una corrente di gas caldi. Per ovviare a queste discrepanze si è agito modificando opportunamente il modello Matlab: per quel che riguarda la corrente di sweep gas è stato sufficiente porla pari a zero, mentre per il discorso riguardante la cessione del calore, vista la complessità del sistema e l'assenza di importanti dati per affrontarlo, si è risolto imponendo direttamente all'interno del codice il profilo di temperatura dell'alimentazione, rilevato durante la fase di sperimentazione.

In particolare si è osservato che una modellizzazione basata su semplici relazioni di scambio termico tra superfici cilindriche concentriche non garantisce un profilo di temperatura conforme con quello rilevato sperimentalmente: tale discrepanza è da imputare principalmente ai seguenti fattori:

1. Le dimensioni del reattore (in termini di lunghezza) sono superiori a quelle della zona calda del forno;
2. Il sistema di controllo della temperatura del forno è basata su un'unica presa di temperatura il che non garantisce un profilo di temperatura uniforme sul reattore.

### 6.5.1 Confronto risultati sperimentali e risultati simulazione

Facendo riferimento alle cinetiche proposte da Xu & Froment, nei sottoparagrafi 6.5.2 e 6.5.4 vengono proposti i risultati ottenuti dalle simulazioni relative a differenti condizioni operative valutate in fase di sperimentazione, mentre nel sottoparagrafo 6.5.5 si sono riportati i risultati nell'ipotesi di sfruttare gas caldi (in configurazione equicorrente o controcorrente) come fonte di calore per il sostentamento del processo.

### 6.5.2 Risultati simulazioni per la configurazione driving force nulla

Il caso di reforming con driving force nulla è quello più semplice da simulare in quanto non deve essere valutato l'effetto della permeazione sull'equilibrio del sistema.

Definiti i parametri di ingresso desiderati, ovvero le caratteristiche geometriche: la temperatura operativa, la portata di reagenti e la quantità di catalizzatore impiegata, si è proceduto individuando il valore dei coefficienti  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  e  $\eta_3$ . Questi parametri, agendo sulle velocità di reazione, permettono di controllare lo stato di avanzamento delle stesse e quindi il livello di conversione e la composizione della corrente di retentato.

Per le prove di reforming con driving force nulla, gli "eta" 1, 2 e 3 si attestano sui valori riportati in Tabella 6.4:

Tabella 6.4. Valori degli eta per le prove di reforming con driving force nulla

	$\eta$
R.1	0,0011
R.2	0,28
R.3	0,00

Come si può osservare, i valori proposti sono contenuti: il motivo di questa situazione è da imputare alla resistenza alla diffusione che i reagenti incontrano all'interno del letto catalitico. Gli stessi Xu & Froment propongono per il caso di reattori industriali (lunghezza del reattore 12 metri e diametro dei pellet di catalizzatore 0,0173m) dei valori molto contenuti, compresi tra 0 e 0,03 per quel che riguarda  $\eta_1$  e  $\eta_3$ . [42]. Più articolato è invece il discorso riguardante  $\eta_2$ : questo, può infatti coprire sia valori positivi che negativi. L'introduzione di questi coefficienti correttivi all'interno delle espressioni cinetiche è da imputare alla necessità di valutare l'effettiva distribuzione dei pori nei pellet di catalizzatore impiegato. Questo aspetto influenza infatti la resistenza alla diffusione e pertanto le prestazioni raggiungibili dal reattore stesso.

I valori ottenuti sono riportati nella Tabella 6.5, Tabella 6.6 e Tabella 6.7

Tabella 6.5. Confronto risultati per prova a 550°C 5 bar

		Valore misurato	valore simulato	errore assoluto [-]	errore relativo [%]
NH <sub>2</sub>	[moli/s]	0,2744	0,3055	-0,031	-11,32
NCH <sub>4</sub>	[moli/s]	0,4102	0,4223	-0,012	-2,96
NCO	[moli/s]	0,0023	0,0026	-0,00029	-12,55
NCO <sub>2</sub>	[moli/s]	0,0832	0,0744	0,0088	10,53
X CH <sub>4</sub>	[moli/s]	17,99	15,41	2,58	14,34

Tabella 6.6. Confronto risultati per prova a 575°C 5 bar

		Valore misurato	valore simulato	errore assoluto [-]	errore relativo [%]
NH <sub>2</sub>	[moli/s]	0,3546	0,3752	-0,0206	-5,81
NCH <sub>4</sub>	[moli/s]	0,3963	0,4049	-0,0086	-2,17
NCO	[moli/s]	0,00498	0,00530	-0,00032	-6,50
NCO <sub>2</sub>	[moli/s]	0,1021	0,0898	0,0123	12,05
X CH <sub>4</sub>	[moli/s]	20,75	19,02	1,73	8,34

Tabella 6.7. Confronto risultati per prova a 600°C 5 bar

		Valore misurato	valore simulato	errore assoluto [-]	errore relativo [%]
NH <sub>2</sub>	[moli/s]	0,4559	0,4854	-0,0295	-6,48
NCH <sub>4</sub>	[moli/s]	0,3760	0,3755	0,0005	0,12
NCO	[moli/s]	0,00964	0,0126	-0,00296	-30,71
NCO <sub>2</sub>	[moli/s]	0,12243	0,1119	0,01053	8,59934
X CH <sub>4</sub>	[moli/s]	25,08	24,90	0,18	0,72

La discrepanza tra i valori misurati e quelli calcolati è da imputare principalmente alle incertezze relative alle misure della composizione del retentato. L'incertezza associata a questa misura, come riportato nel capitolo 5, influenza oltre che la misura della composizione anche quella della portata di retentato. La valutazione delle portate delle singole specie è pertanto affetto da

una duplice incertezza. Risulta pertanto ovvio che viene quindi introdotto un duplice errore. L'impiego di un gascromatografo con doppio carrier gas consentirebbe di ottenere una coerenza migliore tra i risultati ottenuti.

Un'ulteriore fonte di errore è relativa alla tipologia di catalizzatore impegnato: per le prove si è fatto uso di Nickel supportato su Allumina mentre i modelli cinetici si riferiscono a Nickel supportato su Magnesio.

Per le prove condotte a 575°C e a 600°C vengono riportati i grafici restituiti dal programma di simulazione.

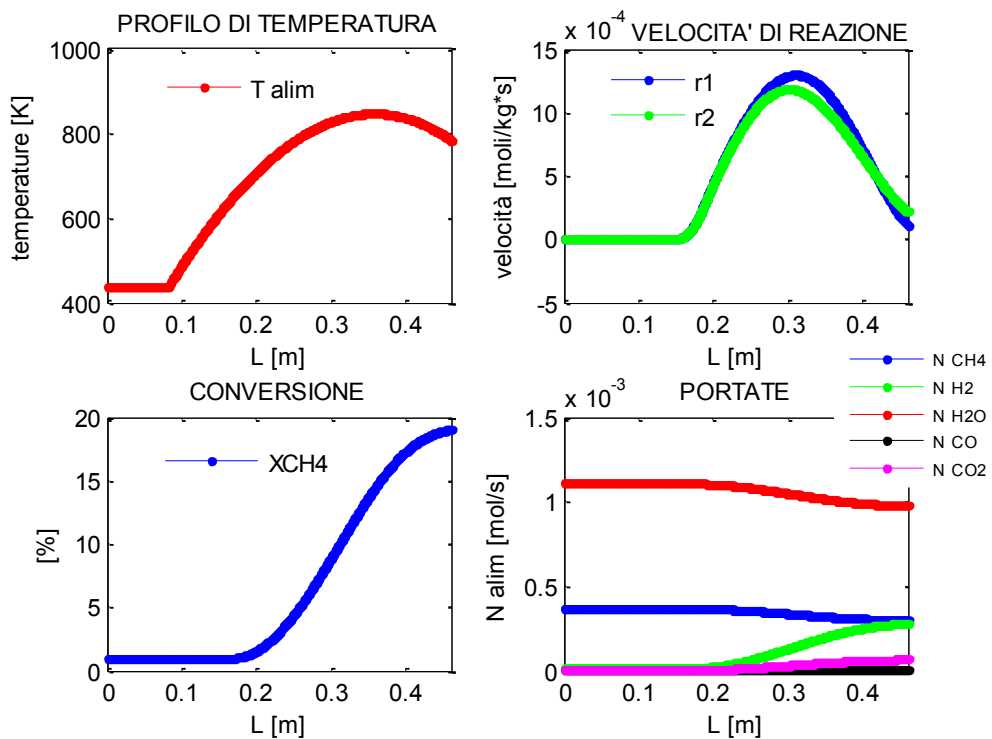


Grafico 6.1.Prova 575°C 5 bar(a)

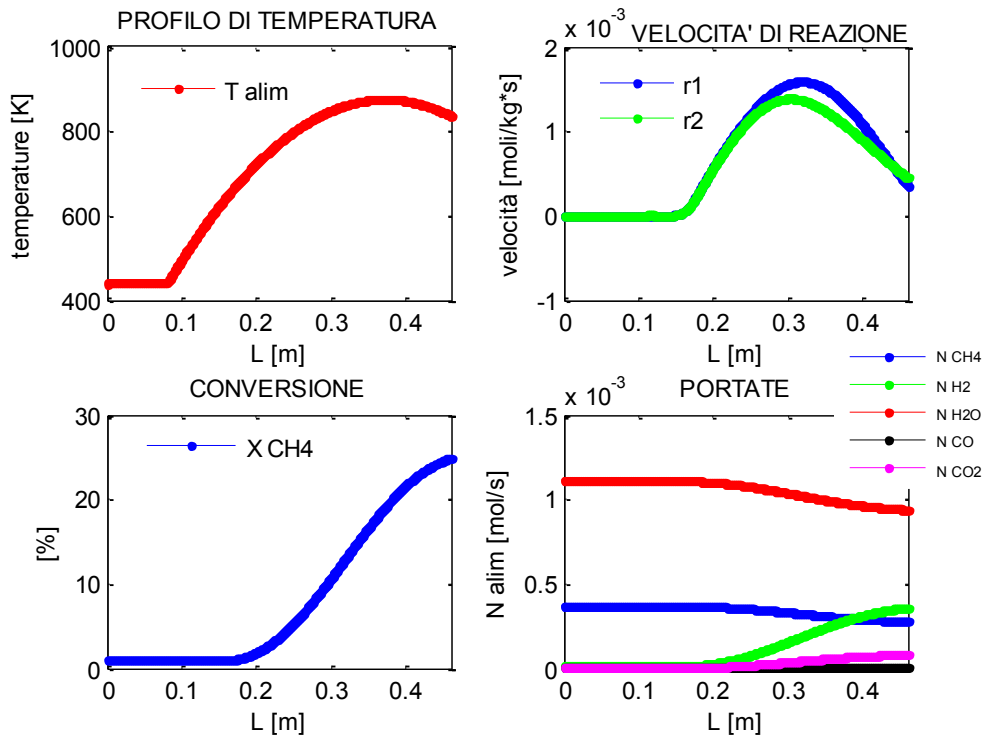


Grafico 6.2.Prova 600°C 5 bar(a)

### 6.5.3 Effetto dell'assorbimento competitivo di altre specie

Il comportamento della membrana viene influenzato dalla presenza delle numerose specie chimiche che nel reformer vengono a contatto con questa: esse determinano rispetto alla superficie della membrana una situazione di adsorbimento competitivo che ne determinano un peggioramento delle prestazioni. Allo scopo di tener conto di questo fenomeno è stato inserito un coefficiente moltiplicativo all'interno dell'equazione del flusso permeato come indicato dall'equazione 6.53:

$$J = \eta_p \cdot P_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot S \cdot \frac{P_H^n - P_L^n}{d} \quad (6.53)$$

L'espressione di tale coefficiente, che da ora in poi indicheremo con  $\eta_p$ , è quella riportata dalla 6.54:

$$\eta_p = \frac{1}{\sum K_i \cdot p_i} \quad (6.54)$$

L'espressione di  $\eta_p$  così come quelle dei coefficienti di adsorbimento sono stati ricavati dalla letteratura [43], di seguito si riportano le espressioni di quest'ultimi:

$$K_{CO} = 1,08 \cdot 10^{-8} \cdot T \quad (6.55)$$

$$K_{CO_2} = 2,94 \cdot 10^{-9} \cdot T \quad (6.56)$$

$$K_{CO} = 1,94 \cdot 10^{-9} \cdot T \quad (6.57)$$

$$K_{CO} = 1,84 \cdot 10^{-9} \cdot T \quad (6.58)$$

Si osserva come l'adsorbimento del CO sia dominante su quello delle altre specie presenti, di conseguenza esso contribuisce per la fetta maggiore alla determinazione di  $\eta_p$ .



#### 6.5.4 Modello del reattore in configurazione reforming con permeazione

Il passaggio alla calibrazione del modello in configurazione reforming con permeazione risulta più delicato rispetto al caso precedente. In questa modalità di funzionamento è infatti necessario valutare gli effetti legati alla permeazione dell'idrogeno prodotto. Per questo motivo la terna di rendimenti utilizzata per la calibrazione del modello in assenza di driving force non assicura dei risultati coerenti con le osservazioni sperimentali.

Dai i risultati sperimentali ottenuti, si è deciso di calibrare il modello rispetto alle prove condotte a 575°C e a 600°C visti i risultati modesti ottenuti per la prova a 550°C.

I nuovi valori individuati sono riportati in Tabella 6.8.

Tabella 6.8. Valore degli eta associati alla configurazione reforming con permeazione

	$\eta$
R.1	0,00204
R.2	0,28
R.3	0,00

Oltre ai coefficienti  $\eta_1$   $\eta_2$   $\eta_3$ , per il caso di reforming con permeazione, si è introdotto un'ulteriore coefficiente " $\eta_p$ " che tiene conto dell'adsorbimento competitivo di altre specie sulla superficie della membrana. Si rimanda al sottoparagrafo 6.5.3 per una sua più completa trattazione.

Dal confronto tra i risultati sperimentali e quelli delle simulazioni si ottengono i valori riportati nella Tabella 6.9 e nella

Tabella 6.10 :

Tabella 6.9. Confronto dati sperimentali e dati simulazione per una condizione 575°C 5 bar(a)

		Valore misurato	valore simulato	errore assoluto [-]	errore relativo [%]
NH <sub>2</sub>	[moli/s]	0,2356	0,1575	0,07806	33,14
NCH <sub>4</sub>	[moli/s]	0,3390	0,3395	-0,0006	-0,16
NCO	[moli/s]	0,00451	0,0037	0,00081	17,97
NCO <sub>2</sub>	[moli/s]	0,1370	0,1568	-0,0198	-14,48
X CH <sub>4</sub>	[moli/s]	32,19	32,10	0,09	0,28
HRF	[%]	15,6	24,04	-8,44	-54,10

Tabella 6.10. Confronto dati sperimentali e dati simulazione per una condizione 600°C 5 bar(a)

		Valore misurato	valore simulato	errore assoluto [-]	errore relativo [%]
NH <sub>2</sub>	[moli/s]	0,2415	0,2268	0,0147	6,07
NCH <sub>4</sub>	[moli/s]	0,2943	0,2943	-5E-07	-0,00017
NCO	[moli/s]	0,00770	0,01	-0,0023	-29,93
NCO <sub>2</sub>	[moli/s]	0,1895	0,1957	-0,0062	-3,28
X CH <sub>4</sub>	[moli/s]	41,14	41,15	-0,01	-0,02
HRF	[%]	24,15	29,31	-5,16	-21,37

Dal confronto tra i risultati ottenuti si evidenziano delle non trascurabili discrepanze (soprattutto per quel che riguarda l'HRF e il flusso di idrogeno nel retentato nella prova a più bassa temperatura) da imputare principalmente ai seguenti fattori:

- Il codice utilizzato per la simulazione del reattore trascura la distribuzione radiale degli elementi in miscela. Questo aspetto riguarda sia la corrente di retentato che quella di permeato (composto solamente da idrogeno).  
L'HRF è estremamente sensibile ai profili di pressione che si determinano all'interno del reattore. In particolare, l'effettivo valore della pressione parziale dell'idrogeno determina la driving force che governa il flusso che permea attraverso la membrana. E' quindi importante conoscere l'effettiva distribuzione di pressione dell'idrogeno per valutare correttamente l'HRF
- Il modello non prende in considerazione i fenomeni di limitazione allo scambio di massa e di energia che possono verificarsi all'intero del reattore a causa della sua particolare conformazione geometrica. Si ricorda a questo proposito che i dieci tubi membranati, che realizzano la separazione dell'idrogeno, sono raccolti al centro del reformer e totalmente immersi nel catalizzatore: questa loro disposizione favorisce le membrane più esterne che si trovano a contatto con la miscela più ricca in idrogeno.

Oltre agli aspetti sopra citati è da tenere in considerazione l'eventuale presenza di reazioni di metanazione nella zona terminale del reattore: tale possibilità è

però piuttosto limitata visto che le condizioni di temperatura, a seguito del rifacimento dell'isolamento, non favoriscono questo fenomeno.

Il Grafico 6.3 e il Grafico 6.4 riportano gli andamenti ottenuti dal codice di simulazione per le principali grandezze monitorate. Si osserva che il modello fornisce un'ottima previsione della conversione del metano alimentato, questo fatto conferma la validità dei modelli cinetici implementati e dei coefficienti  $\eta_1$   $\eta_2$   $\eta_3$  individuati durante la fase di calibrazione del modello.

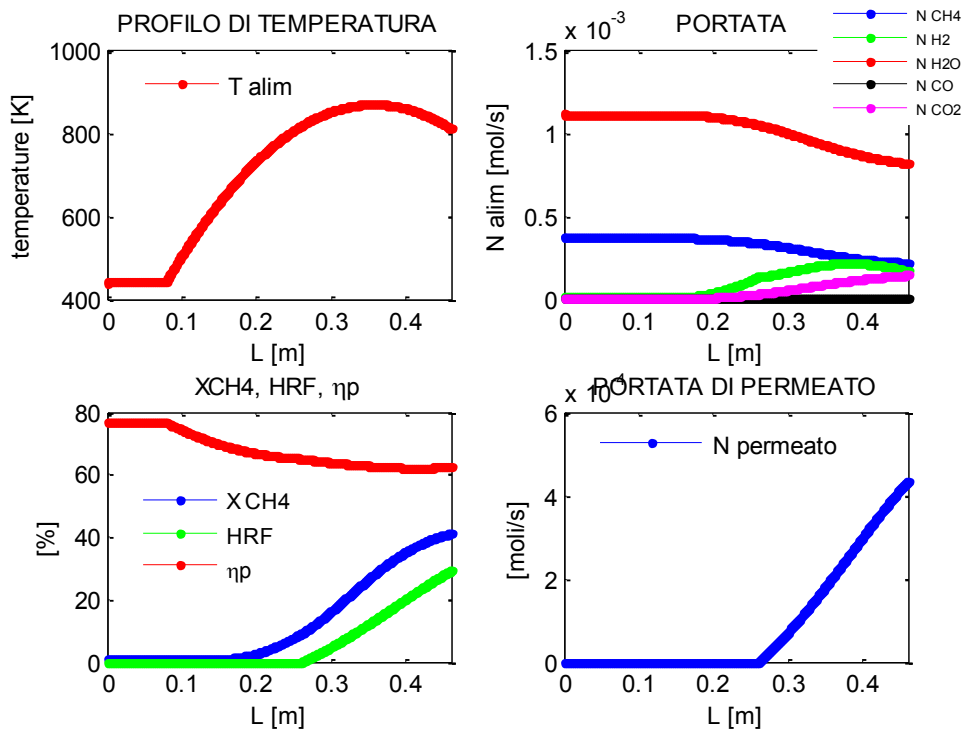


Grafico 6.3. Andamenti forniti dalla simulazione per la prova 600°C, 5 bar(a)

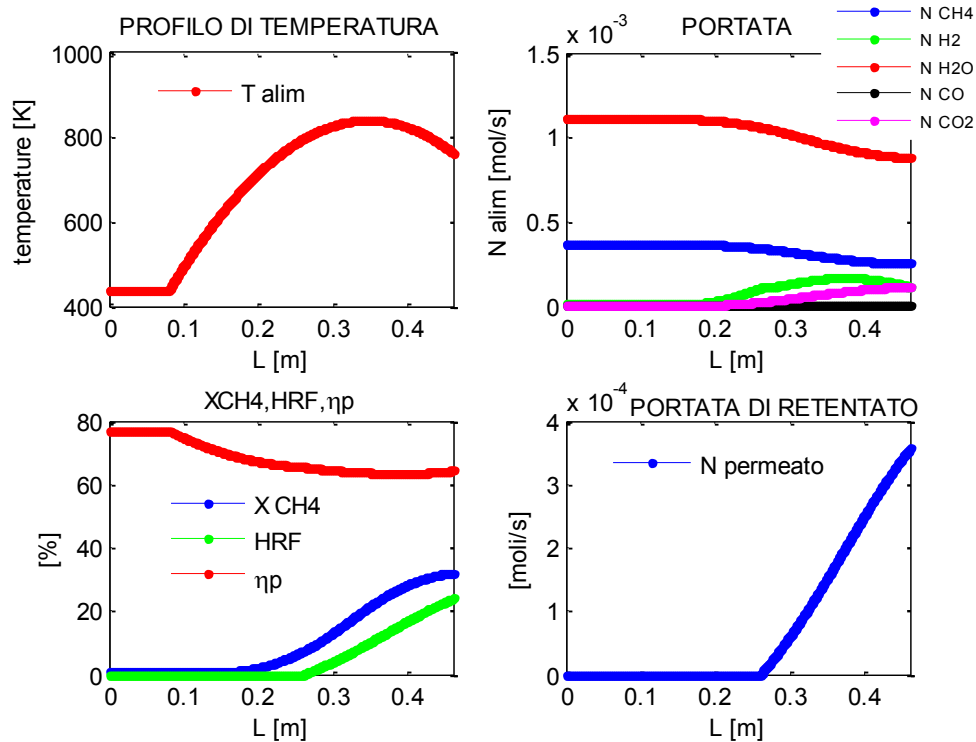


Grafico 6.4. Andamenti forniti dalla simulazione per la prova 575°C, 5 bar(a)

### 6.5.5 Modello del reattore con hot gas come sorgente di calore

A conclusione del capitolo si propongono i risultati ottenuti dalle simulazioni effettuate considerando non più un profilo di temperatura imposto, ma un caso più generico per il quale il reattore viene scaldato da una corrente di gas caldi.

I coefficienti  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  e  $\eta_3$ , ricavati per le prove di reforming con permeazione, sono considerati validi anche per la nuova configurazione testata, così come i parametri geometrici del reattore.

Si sono eseguite differenti prove variando la temperatura degli hot gas: i risultati ottenuti sono riportati in Tabella 6.11. La scelta delle temperature degli hot gas, è legata a delle valutazioni circa la configurazione di un "fuel processor" sul quale viene installato il reattore a membrana. In questo caso è infatti prevista la presenza di un bruciatore alimentato con la corrente di retentato, eventualmente miscelato con del gas naturale per raggiungere il potere calorifico desiderato, che garantisce il flusso di gas caldi destinati al riscaldamento del reattore a membrana.

Per questa configurazione si confermano i benefici derivanti dalla possibilità di operare ad elevata temperatura: prestazioni migliori si possono raggiungere

anziché incrementando la temperatura agendo sulla portata di hot gas. Un esempio di questo comportamento è riportato nel Grafico 6.7 dove si osserva che passando da una portata di hot gas di 4 NI/min a 9 NI/min la conversione passa infatti dal 36% al 60%.

Tabella 6.11. Risultati prove con hot gas

T Hot gas		XCH4	HRF
[°C]	[K]	[%]	[%]
800	1073,15	19,86	2,35
1000	1273,15	38,32	13,33
1200	1473,15	58,62	28,33
1600	1873,15	93,97	53,98

Il Grafico 6.5 riporta gli andamenti delle conversioni del metano e dell'HRF per le differenti temperature operative testate e una portata di hot gas pari a 3 NI/min.

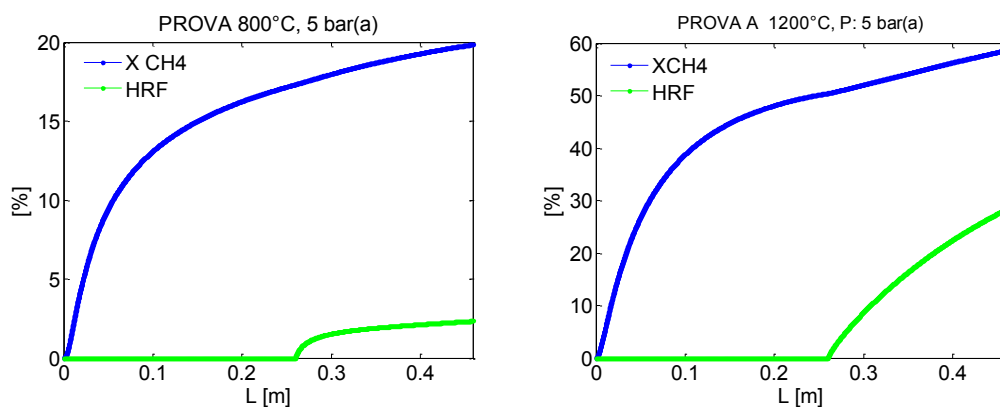


Grafico 6.5. Andamento della conversione e dell'HRF in funzione della temperatura per configurazione equicorrente

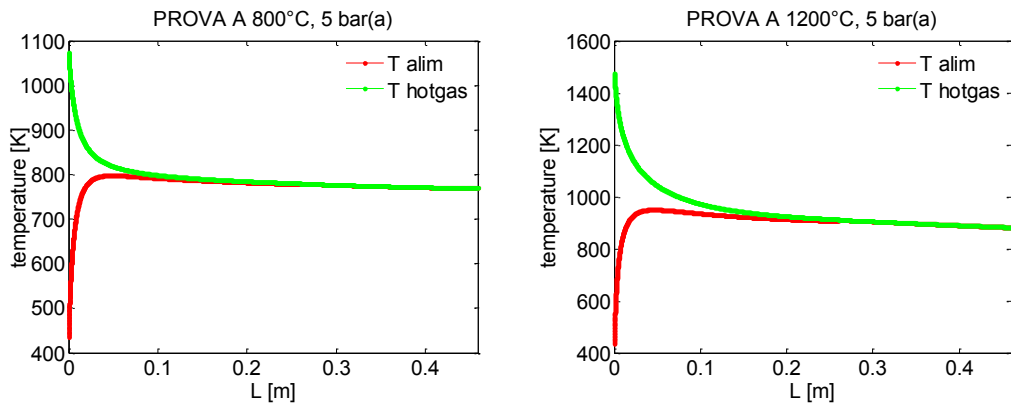


Grafico 6.6. Andamento della T hot gas e della T alimentazione lungo il reattore per la configurazione equicorrente

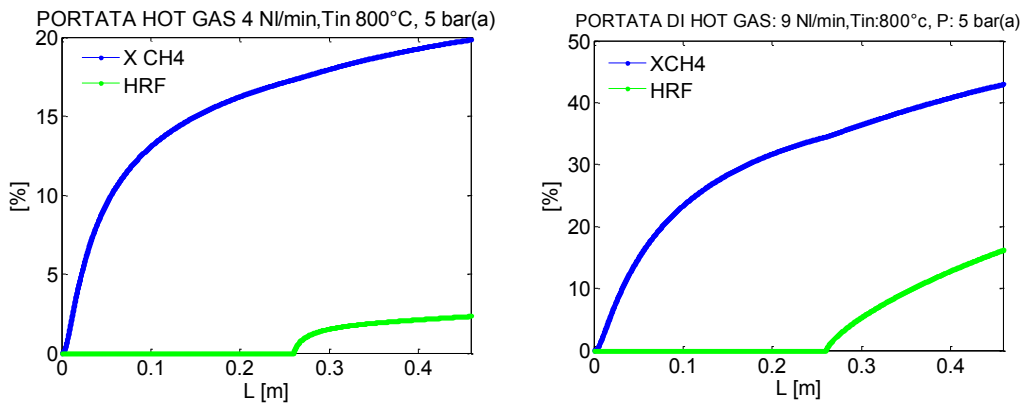


Grafico 6.7. Confronto in termini di prestazioni per 2 differenti portate di hot gas

Dall'analisi dei profili di temperatura degli hot gas si osserva come nel tratto iniziale del reformer la temperatura di questi subisca un brusco calo, mentre quella della corrente di alimentazione cresce in maniera rapida. Questo andamento è dovuto alla necessità di fornire ai reagenti il calore necessario per raggiungere le temperature per le quali si avviano le reazioni di reforming. Poiché nella prima zona del reattore la concentrazione di reagenti è elevata, le reazioni di reforming risultano particolarmente attive. Questa situazione determina un forte assorbimento di calore che impedisce alla temperatura di continuare a crescere. Risulta del tutto ovvio che prestazioni migliori possono essere raggiunte a patto di incrementare la temperatura di ingresso dei reagenti, in questo modo si contiene la porzione di energia da destinare al loro preriscaldamento.

Risulta pertanto ovvio che una configurazione per la quale i due flussi sono posti in controcorrente non è favorevole. In questo caso infatti gli hot gas arrivano nella zona iniziale del reattore, dove la richiesta energetica è maggiore, a un

livello termico contenuto, avendo già ceduto parte del loro calore. Il Grafico 6.8 propone un confronto in termini di conversione del metano e di HRF tra la configurazione equicorrente e quella controcorrente.

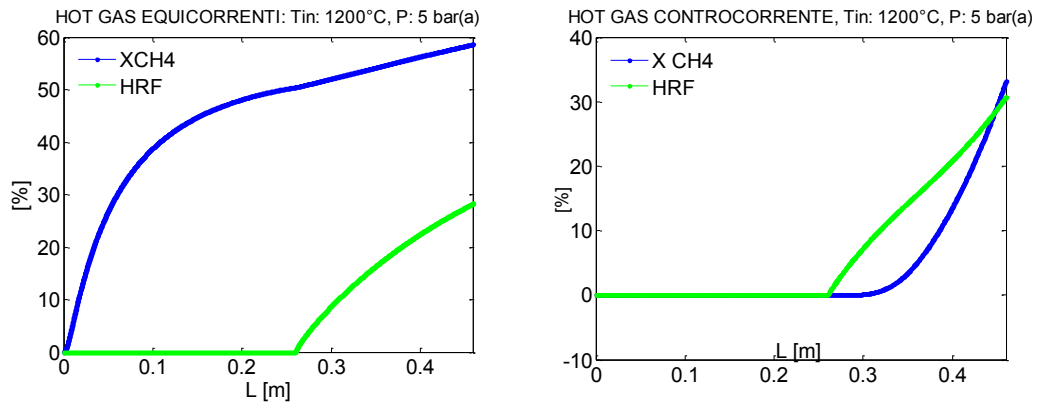


Grafico 6.8. Confronto in termini di conversione del metano e HRF tra configurazione equicorrente e controcorrente

Per quel che riguarda invece i profili di temperatura degli “hot gas” e dell’alimentazione la situazione è quella riportata nel Grafico 6.9: si osserva che i gas caldi nella zona iniziale del reattore non sono in grado di assicurare un’efficiente riscaldamento dei reagenti per cui, una volta avviate le reazioni di reforming, la temperatura associata alla corrente di alimentazione diminuisce con una conseguente penalizzazione della conversione del metano.

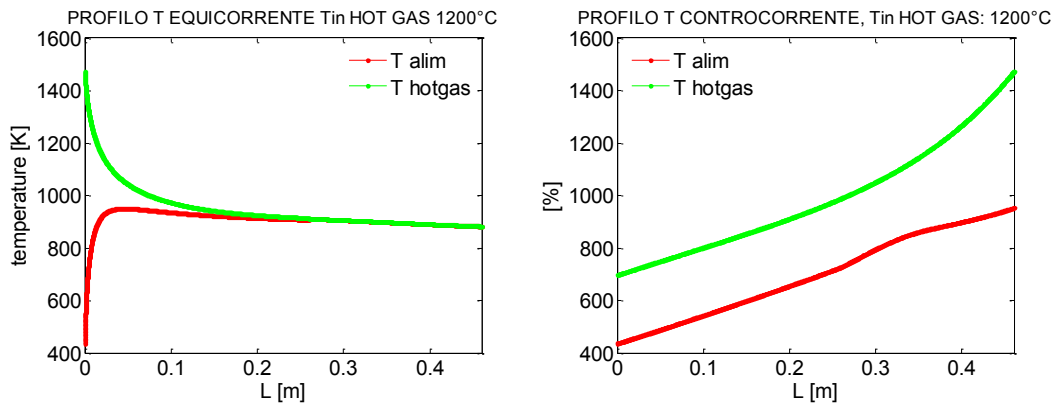


Grafico 6.9. Confronto in termini di profili di temperatura tra configurazione equicorrente e controcorrente

Di contro, per la configurazione controcorrente, si osserva un incremento dell’HRF: questo comportamento è da imputare all’aumento della temperatura in corrispondenza della zona dove sono installati i tubi membranati. Questa

infatti, determina un incremento della permeabilità della membrana e quindi del flusso di idrogeno recuperato.



---

## 7 Analisi della filiera per la produzione dell'etanolo

Il reattore a membrana caratterizzato durante il lavoro di tesi è in grado di ricevere in ingresso “*feed*” differenti dal metano: tra gli sviluppi futuri del lavoro uno dei più interessanti è per l'appunto il confronto tra le prestazioni raggiungibili al variare della tipologia di alimentazione.

L'etanolo rappresenta il più interessante tra i “*feed*” alternativi che possono essere gestiti dal reattore, questo perché tale tipologia di combustibile si coniuga in maniera perfetta all'interno di una filiera “green” per la produzione di idrogeno.

Le principali motivazioni che giustificano l'interesse verso questa materia prima sono riassunte nei seguenti punti:

1. L'etanolo può essere prodotto a partire da biomasse (eventualmente anche da residui di colture o scarti dell'industria agro-alimentare) con un conseguente bilancio di CO<sub>2</sub> emessa pressoché nullo;
2. Ha un elevato contenuto di idrogeno;
3. E' facilmente trasportabile e stoccabile essendo allo stato liquido;
4. Ha una buona densità energetica: 26 [MJ/kg];
5. Può essere prodotto sul territorio nazionale permettendo così di incrementare la diversificazione nell'approvvigionamento delle risorse energetiche.

Presenta però 2 aspetti critici che limitano la diffusione di questo combustibile:

1. L'etanolo prodotto da colture dedicate sottrae risorse importanti al mercato alimentare;
2. La filiera della produzione dell'etanolo, soprattutto se si intendono sfruttare come materia prima residui di colture o scarti industriali, richiede un ingresso energetico non trascurabile che può determinare rese di processo sfavorevoli.

Risulta quindi evidente come la sostenibilità tecnico-economica della produzione dell'etanolo rivesta un ruolo centrale per assicurare buoni risultati nella successiva filiera di produzione dell'idrogeno. Accanto a questa esigenza è altrettanto importante prestare attenzione alla scelta della materia prima da utilizzare per evitare di entrare in contrasto con il mercato alimentare.

Il seguente capitolo si propone di descrivere il processo di produzione dell'etanolo a partire da scarti di colture agricole (etanolo di II generazione) in

maniera da evidenziare particolarità e criticità di questa filiera che negli ultimi anni sta guadagnando un ruolo sempre più importante tra i sistemi di conversione dell'energia.

## 7.1 La materia prima

Per quel che riguarda la scelta dell'alimentazione da destinare all'impianto per la produzione dell'etanolo si deve prestare notevole attenzione alla disponibilità della risorsa che si intende sfruttare.

Nel caso in cui questa ricada sui residui di colture, risulta ovvio che il discorso diventa ancor più sensibile a causa della stagionalità con cui tale materia prima si rende disponibile: sarà quindi necessario disporre un bacino di raccolta opportunamente dimensionato e predisporre un'opportuna sezione di stoccaggio per assicurare la continuità di processo lungo tutto l'anno.

Un importante aspetto da valutare per contenere i costi e assicurare un bilancio globale rispetto alla CO<sub>2</sub> effettivamente neutro, riguarda la necessità di limitare l'approvvigionamento delle risorse a un'area circoscritta attorno all'impianto, in modo da ridurre i costi e le emissioni relative al trasporto.

Risulta del tutto ovvio che l'idea di sfruttare scarti di colture (come ad esempio la paglia derivante dalla mietitura del grano o di altri cereali) per alimentare il processo di distillazione dell'etanolo permette di raggiungere ottimi risultati quanto più efficiente è il pretrattamento destinato ad incrementare l'accessibilità degli enzimi (che hanno elevato peso molecolare) alle catene di carboidrati incorporate nella matrice di lignina.

A dimostrazione della sostenibilità su scala industriale di impianti capaci di produrre etanolo di II generazione merita di essere citato l'impianto di Crescentino da 400000 t/anno di bioetanolo realizzato dal gruppo Mossi & Ghisolfi che dal 2012 distilla etanolo di II generazione a partire dalla canna comune [44].

Nella trattazione che segue si fa riferimento a un impianto alimentato con paglia derivante dalla mietitura del mais la cui composizione è la seguente:

Tabella 7.1. Composizione della paglia di mais

Componente	[%]
Glucosio	39,8
Galattosio	1,0
Xilosio	24,3
Arabinosio	2,3
Lignina	21,0
Ceneri	6,8
Estratti organici	5,1
n.d	0,3

## 7.2 Layout di processo

### 7.2.1 Premessa

Come accennato nel paragrafo precedente la maggior limitazione all'utilizzo di biomasse ligneo-cellulose per alimentare processi di produzione dell'etanolo, risiede nella capacità di rendere disponibile agli enzimi, precursori dell'idrolisi, le catene di carboidrati intrappolate nella matrice di lignina.

Per fare questo è necessario demolire la matrice solida di tale materiale e contemporaneamente provvedere a una parziale rottura dei legami molecolari dell'emicellulosa e della cellulosa (quest'ultima infatti si compone di domini cristallini difficili da permeare ed attaccare allo scopo di produrre etanolo [45]).

A questo proposito, la tecnologia ad oggi più promettente che già trova applicazioni industriali è la "steam explosion". Tale tecnologia consente di contenere i consumi energetici legati alla fase di pretrattamento e quindi di rendere appetibile l'utilizzo di biomasse ligneo-cellulose per la produzione di bioetanolo.

Per assicurare una buona riuscita della conversione non è però sufficiente contenere i consumi energetici dell'impianto, è necessario essere in grado di convertire la maggior parte degli zuccheri che sono disponibili nella biomassa.

Per questo motivo i carboidrati ottenuti dall'idrolisi dell'emicellulosa (composti essenzialmente da xilosio) che si trovano solubilizzati nell'acqua di processo, devono essere indirizzati verso opportuni fermentatori co-alimentati con lieviti in grado di aggredire gli zuccheri C5 (quelli utilizzati per convertire la cellulosa non sono infatti in grado di agire sullo xilosio). Il recupero di tale porzione di zuccheri permette di incrementare la resa del processo di circa il 25% [46].

Il layout di impianto può essere riassunto con lo schema a blocchi di Figura 7.1, ciascuno dei quali sarà successivamente analizzato:

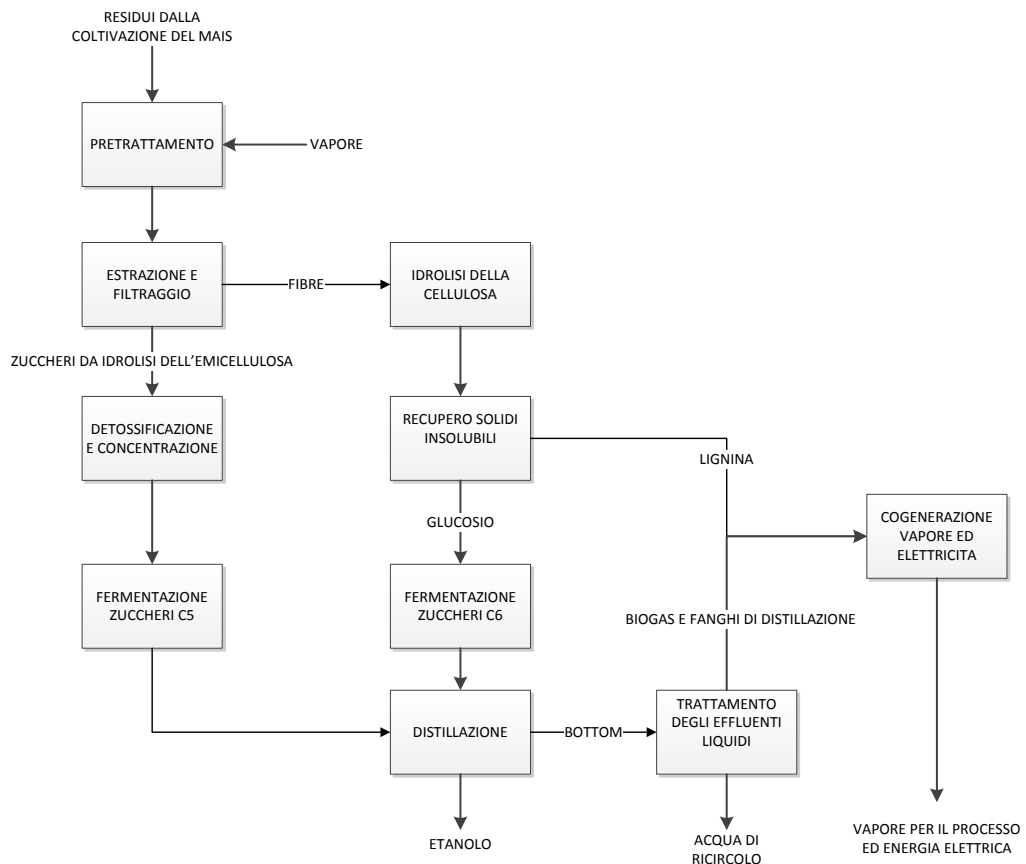


Figura 7.1. Schema del processo di produzione dell'etanolo

### 7.2.2 Steam explosion

La steam explosion è un trattamento termico che sfrutta l'interazione che si viene a creare all'interno di un reattore chiuso tra la biomassa che si intende convertire e il vapore saturo. La fase di messa a contatto tra questi due elementi ha una durata dell'ordine di qualche minuto, dopo di che il materiale cotto viene istantaneamente scaricato attraverso una valvola in un serbatoio che si trova a pressione atmosferica. Per effetto della brusca variazione di pressione, la biomassa trattata esplose con un conseguente sfibramento meccanico della stessa.

Questa procedura determina un duplice effetto utile: sfibra il materiale e grazie al "ph" acido che si viene a formare all'interno del reattore avvia una pre-idrolisi dei componenti della biomassa (cellulosa, emicellulosa e lignina): quest'ultimo aspetto è estremamente importante perché semplifica notevolmente la successiva azione degli enzimi.

Una schematizzazione del reattore di steam explosion è riportata in Figura 7.2:

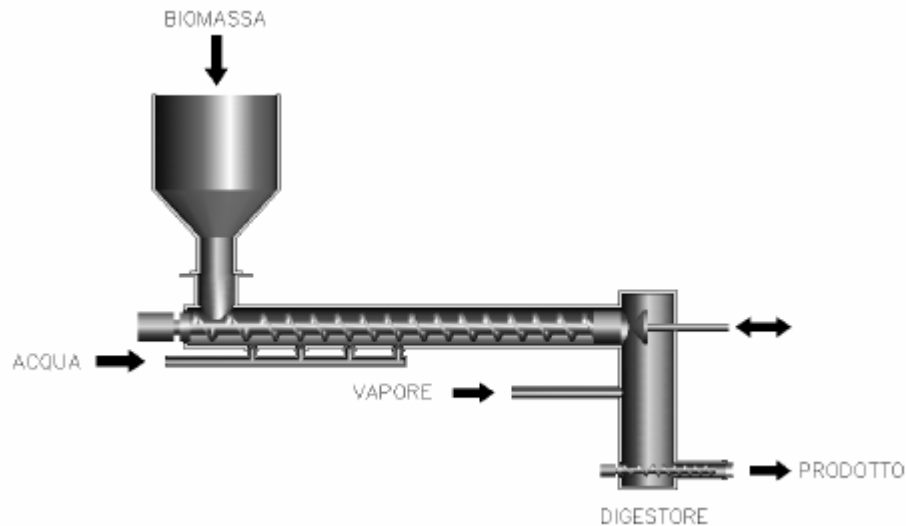


Figura 7.2. Schema del reattore di steam explosion

In base alla severità del processo (in termini di temperature e tempi di permanenza a contatto con il vapore), gli zuccheri derivanti dall'idrolisi dell'emicellulosa possono essere solubilizzati nell'acqua con differenti gradi di successo, mentre la cellulosa raggiunge le condizioni ottimali per essere attaccata dagli enzimi.

Una possibile variante alla classica steam explosion prevede l'aggiunta di una fase di impregnazione del materiale da trattare con un carico acido (ad esempio acido solforoso o acido solforico). Questa pratica permette di:

- contenere la severità del processo senza penalizzarne la resa;
- incrementare il recupero degli zuccheri termicamente instabili;
- aumentare la digeribilità della cellulosa [45];
- ridurre la formazione di composti inibitori della fermentazione (questi sono rappresentati essenzialmente dai prodotti di degradazione dell'emicellulosa) [47].

E' del tutto ovvio che la possibilità di effettuare un'impregnazione della biomassa ha conseguenze positive sia dal punto di vista energetico sia dal punto di vista del consumo di reagenti chimici.

La steam explosion catalizzata con carico acido ha infatti una richiesta di circa 1-1,5 kg di acqua per kg di biomassa (1 kg di acqua in cui diluire il carico acido e 0,5 kg di vapore) rispetto ai 5-10 kg di acqua richiesti in un tradizionale

processo di pretrattamento con acido diluito [45]. Alla contrazione nel consumo di risorse idriche è associata una corrispondente diminuzione del consumo di reagenti chimici (ragionando a pari concentrazione di questi) e una riduzione del carico termico richiesto, con benefici sulla sostenibilità dell'intero processo.

La steam explosion non è però esente dalla produzione di composti di parziale degradazione. I più importanti sono: l'acido acetico (diminuisce la conversione dello xilitosio [48]), il furfurale e prodotti di degradazione della lignina. Tali prodotti sono solubili in acqua e rappresentano un serio problema in quando sono inibitori del processo di fermentazione che tenderà quindi ad allungarsi. Tra questi il più tossico è il furfulene che fortunatamente è anche il più volatile e quindi è espulso in larga parte con gli sbuffi di vapore che si allontanano dal reattore di steam explosion: quest'ultimi una volta condensati danno origine a una corrente liquida che viene indirizzata verso l'unità di trattamento delle acque reflue.

In generale maggiore è l'utilizzo di agenti chimici durante il pretrattamento della biomassa maggiori dovranno essere gli accorgimenti per recuperare i composti indesiderati che si formeranno a valle del processo.

### **7.2.3 Gestione degli zuccheri derivanti dall'idrolisi dell'emicellulosa**

Il recupero degli zuccheri derivanti dall'idrolisi dell'emicellulosa costituisce un passaggio chiave per assicurare un'elevata resa del processo di conversione dell'etanolo.

Quest'ultimi sono costituiti da monomeri di zuccheri C5 [46], per la maggior parte xilosio, che richiedono di essere trattati con opportuni lieviti.

Visto la loro elevata solubilità risulta facile separarli del resto dei prodotti della steam explosion eseguendo un semplice lavaggio con acqua.

Assieme agli zuccheri vengono solubilizzati anche composti derivanti da una parziale degradazione della lignina e dell'emicellulosa che dovranno poi essere eliminati assieme a una buona percentuale dell'acqua in cui sono disciolti. Quest'ultimo passaggio ha lo scopo di garantire un'adeguata concentrazione delle sostanze zuccherine (che deve essere almeno del 10-11% [46]) affinché si abbia un'adeguata fermentazione dello xilosio.

La procedura appena descritta prende il nome di "detossificazione e concentrazione" ed è un passaggio estremamente critico in quanto richiede una quantità di energia pari a circa il 30-35% di quella complessivamente richiesta dal processo.

Attualmente le tecnologie più affermate per tale scopo sono lo steam stripping o in alternativa l'utilizzo di evaporatori a film cadente.

Affrontando il discorso della scelta del processo per il recupero degli zuccheri C5, si può far affidamento sulla ormai esperienza acquisita nel settore della carta circa le metodologie di lavaggio. A questo proposito la tecnica che meglio si

integrata negli impianti di produzione dell'etanolo è quella del lavaggio in controcorrente.

Un possibile schema di processo è quello mostrato in Figura 7.3:

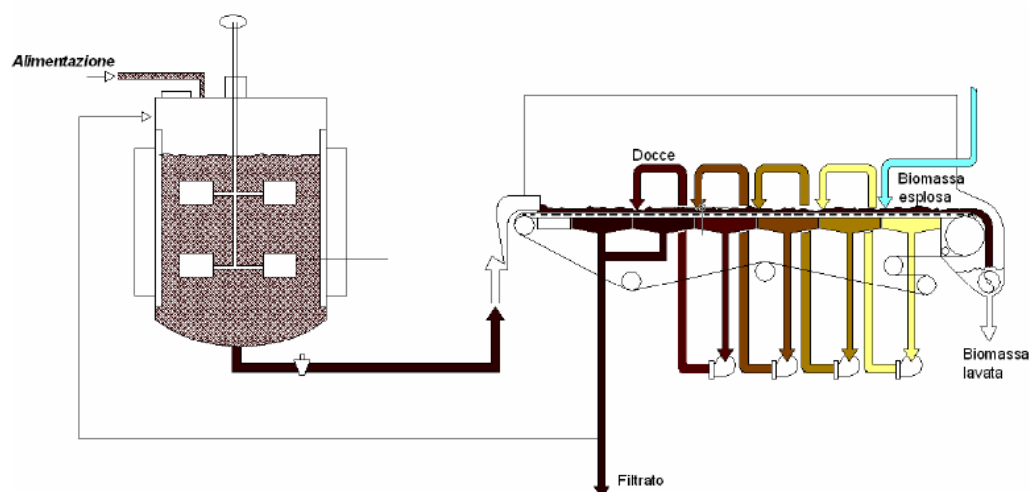


Figura 7.3. Schema del sistema per il recupero degli zuccheri C5

Risulta evidente come l'esigenza di incrementare la concentrazione di zuccheri nell'acqua di processo contenendone al massimo i consumi, sia raggiunta attraverso una configurazione di lavaggio in controcorrente. Inoltre, il ricircolo di parte del filtrato nel serbatoio di accumulo, permette di attuare una strategia volta a limitare ulteriormente i consumi di acqua: lo si può infatti considerare come il primo stadio del processo di lavaggio del materiale.

Il filtrato destinato alla fermentazione è inviato infine alla sezione di detossificazione e concentrazione.

#### 7.2.4 Idrolisi della cellulosa

Le fibre lavate durante il processo di estrazione degli zuccheri derivanti dall'emicellulosa sono convogliate in un reattore destinato all'idrolisi della cellulosa: qui si procede alla rottura dei legami tra le diverse unità di glucosio (così da ridurre la polimerizzazione della catena) grazie all'inserimento all'interno di queste di molecole di acqua.

Tale processo risulta particolarmente complicato in quanto il trattamento di questa componente richiede un quantitativo di enzimi circa 100 volte superiore a quello utilizzato nell'idrolisi dell'amido.

Per assicurare una buona riuscita dell'operazione sarà pertanto necessario incrementare i tempi di residenza nel reattore: a questo proposito uno studio propone un tempo di idrolizzazione della cellulosa di 72h seguito da una fase di fermentazione di 24 h [49].

Una tecnica per limitare questi tempi consiste nel cercare di ottimizzare la fase di pretrattamento in modo da migliorare la digeribilità della cellulosa.

Una possibilità già accennata consiste nell'utilizzo di SO<sub>2</sub> durante la fase di pretrattamento in modo da fornire caratteristiche acide alla biomassa mandata allo steam explosion, questa soluzione a parità di conversione permette di ridurre il consumo di enzimi.

Idrolisi e fermentazione potrebbero avvenire contemporaneamente in presenza di opportuni enzimi e lieviti mitigano così i costi di impianto [50], dato però la notevole differenza di temperatura a cui tali processi si svolgono (il primo opera a una temperatura attorno ai 50°C [49], mentre il secondo lavora a circa 30°C [48]), tale configurazione determina rese minori [48] e una maggiore difficoltà nel recuperare gli enzimi che possono essere riutilizzati.

Un'ulteriore particolarità che differenzia le esigenze di questi due "steps" riguarda i meccanismi di agitazione previsti per ciascuno.

Per quel che riguarda la gestione della lignina, presente nella corrente di alimentazione del reattore, esistono due differenti possibilità:

1. Può essere inviata al reattore di fermentazione per poi essere recuperata dalla corrente di scarto della distillazione;
2. Può essere recuperata immediatamente a valle dell'idrolisi (mediante separazione meccanica) con il vantaggio di poter utilizzare reattori per la fermentazione di dimensioni più contenute (e che quindi richiedono apporti di energia più bassi) e migliorare l'attività dei lieviti impegnati durante questa fase. Di contro si dovrà pagare una perdita di parte degli zuccheri durante la fase di separazione.

In entrambi i casi la lignina recuperata è destinata all'utilizzo come combustibile in caldaia.

### **7.2.5 Fermentazione**

La fermentazione è il processo attraverso cui si esegue la conversione degli zuccheri monomerici (ad esempio il glucosio) in etanolo e CO<sub>2</sub>.

Per quel che riguarda la fermentazione del glucosio ottenuto dall'idrolisi della cellulosa non ci sono particolari difficoltà tecniche con cui confrontarsi: il processo produce in peso il 51% del glucosio alimentato, con una resa teorica del 99% [49].



Più delicata è invece la fermentazione degli zuccheri C5 derivanti dall'emicellulosa, in questo caso i lieviti comunemente utilizzati non sono in grado a metabolizzare tali zuccheri. Per far fronte a questa problematica sono stati individuati microorganismi in grado di assicurare ottime rese (circa dell'82% [49]) che comunque rimangono molto sensibili alla presenza di inibitori quando la concentrazione di etanolo supera il 3% [46].

### 7.2.6 Distillazione

La distillazione è il processo con il quale si provvede ad assicurare una corrente d'uscita avente una concentrazione di etanolo sufficientemente elevata.

E' chiaro come questo step abbia richieste energetiche molto elevate a causa della necessità di provvedere al riscaldamento e al raffreddare delle correnti in gioco.

Si è calcolato che l'energia richiesta durante la fase di distillazione eccede quella posseduta dall'etanolo contenuto nella corrente in uscita, se questo ha una concentrazione iniziale inferiore al 4%.

Per contenere al massimo i costi del processo è opportuno integrare in maniera attenta la distillazione all'interno dell'impianto in modo da sfruttare al massimo le potenzialità energetiche di ciascuna corrente.

Un esempio di questo fatto è riportato nella Figura 7.4:

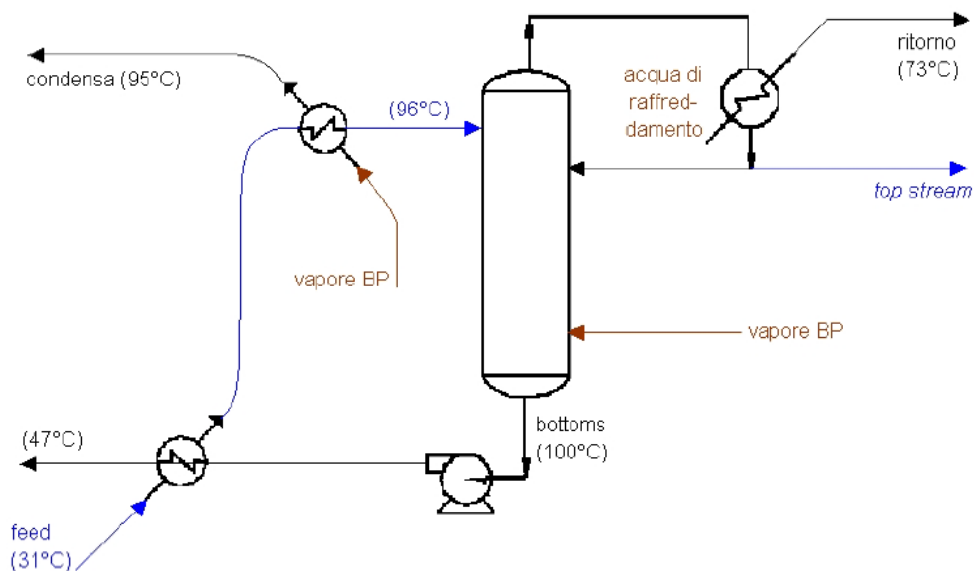


Figura 7.4. Schema del processo di distillazione

All'interno di questa analisi merita di essere considerata la problematica relativa all'azeotropo dell'etanolo: tale situazione si raggiunge per una concentrazione (in peso) del combustibile pari al 95,57%. Tale particolarità potrebbe determinare problematiche se il biocombustibile è destinato all'autotrazione (l'acqua presente è infatti causa della separazione di fase del combustibile etanolo+benzina), se invece l'etanolo è destinato al reforming per la produzione di idrogeno questa criticità va a cadere.

Nella prospettiva di integrare l'impianto di produzione di bioetanolo a una sezione di reforming per la produzione di idrogeno, si otterrebbe il notevole vantaggio di ridurre la severità richiesta alla fase di distillazione (con una conseguente riduzione dei costi energetici a essa associata), così da garantire in alimentazione al processo di reforming una miscela con un opportuno rapporto acqua-etanolo.

### **7.2.7 Trattamento delle acque reflue**

All'interno di un impianto di produzione dell'etanolo le problematiche relative alla gestione di sostanze pericolose sono piuttosto limitate grazie al fatto che il processo riceve in alimentazione materiale di natura biologica.

L'attenzione si focalizza pertanto sulla necessità di ridurre il carico organico delle acque di processo, che può raggiungere livelli importanti, e contenere al massimo il fabbisogno di acqua fresca dalla rete.

Per raggiungere tali obiettivi è necessario ricircolare il maggior quantitativo di acqua possibile, previo un trattamento per abbattere l'accumulo di sostanze indesiderate.

Le correnti di acqua che necessitano di una purificazione sono:

1. Gli sfiati di vapore provenienti dal reattore di steam-explosion: contengono sostanze volatili di degradazione;
2. Il residuo della distillazione dell'etanolo scaricato alla base della omonima colonna: è la corrente che dà il contributo maggiore al COD (indice del grado di inquinamento legato alla presenza di materia organica);
3. La condensa proveniente dal modulo di concentrazione e detossificazione: è in questa corrente che si accumulano la maggior parte dei prodotti di degradazione legati al processo di lavaggio delle fibre;

La procedura più consueta in questi casi consiste nella biometanificazione anaerobica. Tale processo prevede di produrre biogas sfruttando microrganismi che operano in condizioni anaerobiche consumando le sostanze a base di carbonio.

Rispetto ad altri tipi di trattamento, come ad esempio quello biologico aerobico o quello con fanghi attivi, si hanno richieste energetiche e di manutenzione

molto contenute e l'ulteriore beneficio di produrre meno del 10% di fanghi di scarto rispetto alle altre metodologie [46]. Per quest'ultimi, si presenta la duplice possibilità di essere venduti come fertilizzanti, o di essere bruciati in caldaia (procedura più complessa e meno efficiente a causa del loro elevato contenuto di umidità).

Dalla linea di trattamento delle acque è poi possibile recuperare il biogas formato, che può essere utilizzato per il sostentamento dell'intero processo una volta bruciato in caldaia. A tal proposito potrebbe essere richiesto un trattamento di desolfurazione dei fumi prodotti nel caso in cui il biogas abbia un elevato contenuto di zolfo (proveniente dai residui proteici fermentati).

Un'ulteriore possibilità impiantistica, nel caso in cui la corrente di acqua reflua sia particolarmente compromessa (COD elevato) e i limiti sullo scarico delle acque sia basso, prevede di installare in serie alla sezione di biometanificazione anaerobica un processo di digestione aerobico per contenere all'interno dei limiti di legge il carico di inquinanti residui nelle acque.

### 7.2.8 Recupero energetico

Allo scopo di garantire sostenibilità economica al processo di produzione dell'etanolo è opportuno provvedere ad un'efficiente recupero energetico delle frazioni di materiale non fermentato. La via più efficiente a tale scopo, consiste nell'impiego di questo come combustibile per alimentare un ciclo cogenerativo che garantisca l'approvvigionamento di vapore ed energia elettrica all'impianto. I materiali che si rendono disponibili alla combustione sono riportati nella tabella sottostante:

Figura 7.5. Materiali recuperabili per la combustione

	PCI	Unità di misura
Lignina	26,6	[MJ/kg]
Biometano	23	[MJ/kg]
Zuccheri non fermentati	16,10	[MJ/kg]
Residui proteici	20,26	[MJ/kg]
Fanghi di depurazione	0,09357	[MJ/kg]

L'umidità massima accettata in caldaia, per assicurare una combustione soddisfacente, è del 50%, mentre il potere calorifico minimo richiesto al combustibile perché la reazione di combustione possa aver luogo è di circa 5 MJ/kg. Data l'eterogeneità del combustibile risulta difficile realizzare caldaie con efficienze particolarmente spinte.

Una possibile alternativa all'utilizzo di una caldaia è rappresentata dalla possibilità di adottare un combustore a letto fluido circolante che meglio si adatta alla variabilità del combustibile alimentato, ma che presenta maggiore

sensibilità rispetto ai problemi di corrosione e richiede una quota di energia per assicurare la circolazione del letto stesso. Attualmente una caldaia a grate rappresenta la configurazione ottimale per le esigenze dell'impianto.

Un accorgimento che potrebbe essere adottato riguarda il livello di pressione del vapore prodotto: poiché nella steam explosion è richiesto l'utilizzo di vapore saturo a una temperatura massima di 200°C potrebbe essere interessante limitare il livello della pressione del ciclo attorno ai 20 bar. In questo modo si dovrebbero realizzare degli scambiatori di superficie maggiore (pressione minore che muove il fluido lungo gli scambiatori), ma contestualmente si potrebbe utilizzare una turbina funzionante a pressioni più basse risparmiando così sui costi dei materiali e dei componenti. Tale situazione viene però scartata in quanto il rapporto potenza installata su capitale investito si mantiene favorevole per macchine funzionanti ad alta pressione.

### **7.3 Esempio di bilancio energetico per impianto di produzione di etanolo di II generazione**

Per dare un'idea delle richieste energetiche di un impianto destinato alla produzione di etanolo da scarti di lavorazioni agricole (etanolo di II generazione) vengono riportati alcuni dati ricavati da un lavoro pubblicato da I. De Bari, G. Dininno e G. Braccio per l'istituto ENEA [46].

Gli autori dello studio sopra citato hanno dimensionato un impianto in grado di ricevere in alimentazione una portata di 60000 t/anno di biomassa (nella fattispecie paglia derivante dalla coltura di mais) ricavando i flussi energetici richiesti a partire da quelli rilevati sull'impianto pilota del Centro ENEA di Trisaia e dai dati pubblicati nel progetto NREL. I valori pubblicati pertanto vanno intesi come un indice di grandezza e non come indicazione precisa.

A questo proposito nella Tabella 7.2 sono riportati i vari flussi energetici che caratterizzano l'impianto in esame a partire dalla potenza elettrica stimata per ciascuna sezione.

Tabella 7.2 Suddivisione della potenza elettrica richiesta dall'impianto

Operazione	Potenza elettrica prevista	Unità di misura
Pretrattamento	811,12	[kW]
Lavaggio ed estrazione emicellulosa	150,18	[kW]
Idrolisi enzimatica	23,66	[kW]
Separazione del residuo solido	50	[kW]
Concentrazione e detossificazione	2,4	[kW]
Produzione degli enzimi	14,33	[kW]
Fermentazione	46,5	[kW]
Distillazione	52	[kW]
Trattamento acque reflue	163,5	[kW]
Sistema di raffreddamento dell'acqua calda non sfruttata	64	[kW]
Vari (pompe, ventilatori, ausiliari)	200,32	[kW]
Totale	1578,01	[kW]
Potenza elettrico da impianto di recupero di energia	2971	[kW]

Per quel che riguarda la fase di pretrattamento i consumi elettrici più importanti sono da attribuire alla movimentazione della biomassa (convogliatore pneumatico), al dispositivo di tranciatura e sminuzzatura e al sistema di alimentazione del reattore di steam explosion.

Le rimanenti fasi citate non spiccano per la potenza installata, a esclusione delle operazioni di lavaggio per la quale si propone una tecnologia consolidata nel campo dell'industria cartiera (lavaggio controcorrente), settore in cui si cerca di contenere al massimo i consumi elettrici e di acqua.

La potenza elettrica complessiva per il trattamento della biomassa ammonta 1578 kW mentre la potenza elettrica erogata dal ciclo cogenerativo è di a 2971 kW. Considerando le spese energetiche degli ausiliari, della linea di trattamento dei fumi e dei rendimenti elettrici (trasformatore) gli autori hanno previsto di disporre di un surplus massimo di 740 Wh per ogni kg di etanolo prodotto.

Il Grafico 7.1 riporta la suddivisione della richiesta energetica si ottiene la seguente situazione:

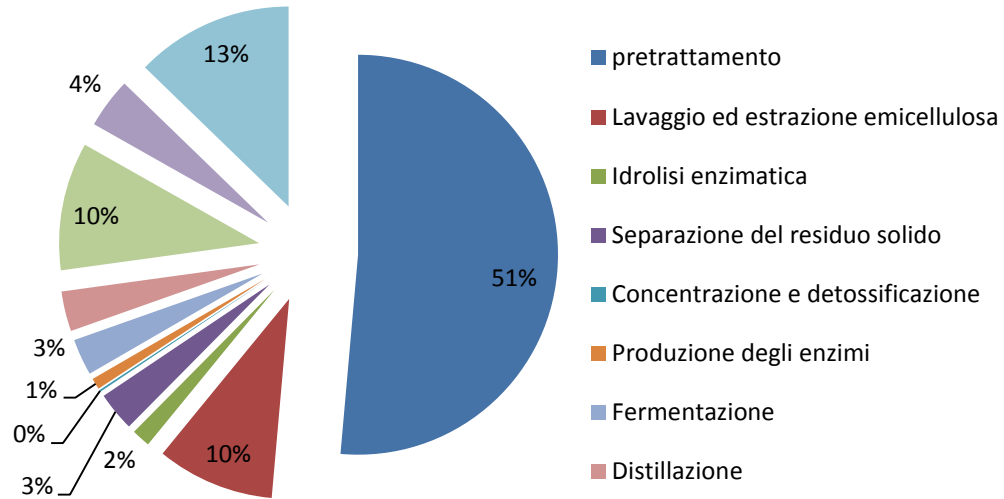


Grafico 7.1. Suddivisione della potenza elettrica installata nell'impianto

Le richieste di acqua calda, acqua fredda e di vapore da parte dell'impianto sono invece le seguenti:

Tabella 7.3. Richiesta di acqua calda

Operazione	Portata [kg/h]	Temperatura [°C]	Entalpia [kJ/Kkg]
Umidificazione biomassa	5539	/	/
Lavaggio ed estrazione emicellulosa	18754	65	272
Diluizione fibre pre-idrolisi	4710	76	318
Reintegro acqua evolvente unità di cogenerazione	17529	76	318

Tabella 7.4. Richiesta di acqua fredda

Operazione	portata	Temperatura	Entalpia
	[kg/h]	[°C]	[kJ/kg]
Produzione degli enzimi	5059	28	118
Raffreddamento intermedio dell'idrolizzato	35488	28	118
Raffreddamento della soluzione di emicellulosa prima della fermentazione	12664	28	118
Raffreddamento del condensatore dell'unità di distillazione	26569	28	118
Raffreddamento delle correnti in ingresso al modulo trattamento acque reflue	46253	20	84

Analizzando la richiesta energetica soddisfatta con i vari flussi di acqua calda osserviamo la situazione riportata nel grafico sottostante.

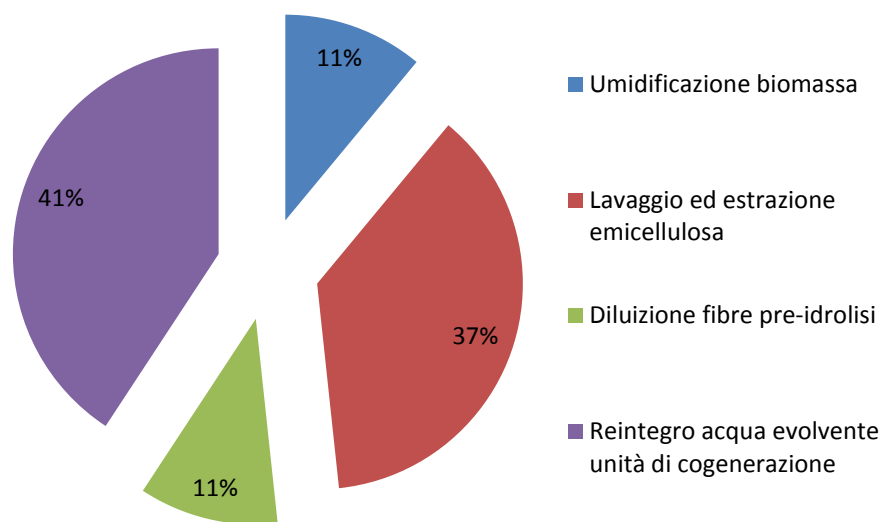


Grafico 7.2. . Ripartizione energetica dei vari flussi di acqua

I processi che richiedono un maggior apporto di energia sono: il lavaggio ed estrazione dell'emicellulosa e il reintegro dell'acqua evolvente nell'unità di cogenerazione (il vapore necessario alla steam explosion è infatti spillato da questa sezione).

Per contenere al massimo l'apporto di energia in caldaia è importante garantire il maggiore recupero termico possibile. Le correnti che si prestano a questa operazione sono quelle relative ai flussi di condensa, connessi al vapore impiegato per la termoregolazione dei reattori, e ai ritorni delle correnti dei circuiti di raffreddamento.

Nell'ottica di ottimizzare al massimo questo processo gli autori del lavoro hanno suddiviso su due differenti serbatoi i flussi disponibili: il primo è destinato a raccogliere tutte le correnti a una temperatura compresa tra i 45 e i 65°C mentre il secondo è dedicato alle correnti tra i 75 e i 95°C. Questa configurazione permette di utilizzare nella maniera più corretta i flussi recuperati, ad esempio, per il reintegro dell'acqua necessaria al ciclo vapore, si va a sfruttare il serbatoio alla temperatura maggiore.

Uno schema dei flussi termici disponibili per il recupero energetico è quello riportato Figura 7.6:



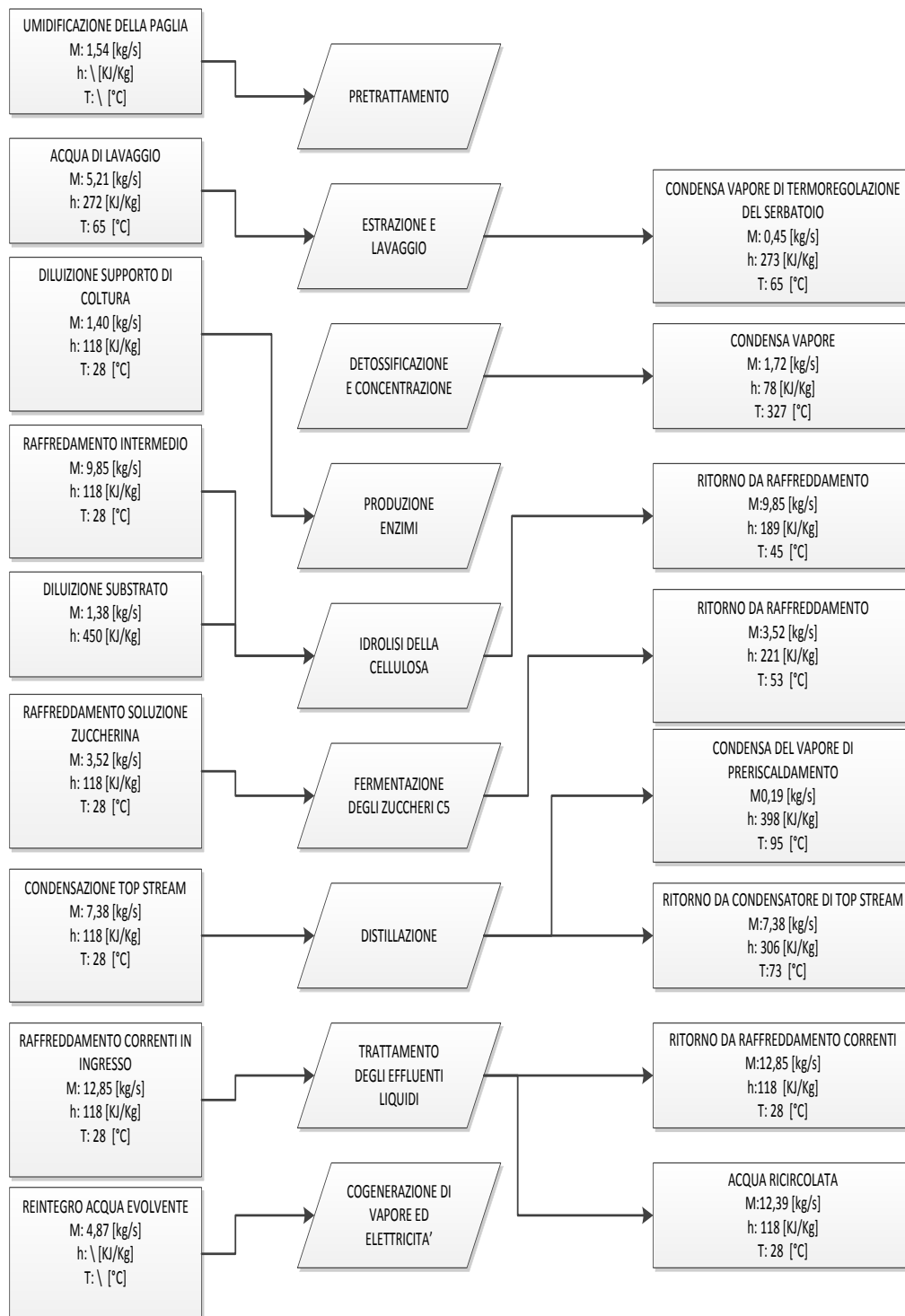


Figura 7.6. Schema dei flussi di acqua in ingresso e in uscita dai diversi moduli del processo

Come si può osservare dai dati riportati la richiesta di acqua in questo tipo di impianto non è trascurabile. Essa rappresenta un utility indispensabile per sostenere i processi che si svolgono all'interno della filiera di produzione dell'etanolo. Risulta pertanto indispensabile provvedere a riciclare il quantitativo maggiore possibile di questa, in modo da contenere gli approvvigionamenti dalla rete idrica.

Le perdite più consistenti di acqua durante il processo sono state individuate nei seguenti passaggi:

1. Flusso di acqua che lascia l'impianto nella corrente di distillato;
2. Perdite per evaporazione nella sezione di raffreddamento dell'acqua calda non utilizzata;
3. Umidità contenuta negli scarti a seguito delle lavorazioni per estrarre i composti utili e che viene dispersa durante il processo di combustione.

Globalmente il reintegro di acqua per l'impianto in esame è stimato a 1997 kg/h.

Per quel che riguarda il consumo di vapore la situazione è invece quella riportata in Tabella 7.5:

Tabella 7.5. Consumo di vapore

OPERAZIONE	PORTATA [kg/h]	TEMP. [°C]	PRESSIONE [bar]	ENTALPIA [kJ/kg]
Steam explosion	7485	200	14	2803
Termoregolazione e serbatoio di estrazione	1622	174	5	2799
Diluizione fibre pre-idrolisi	264	174	5	2799
Concentrazione e detossificazione dell'emicellulosa	6181	174	5	2799
Riscaldamento dell'alimentazione colonna di distillazione	698	174	5	2799
Alimentazione alla colonna di distillazione	2224	174	5	2799

Il consumo maggiore di vapore, per altro di “elevata qualità” essendo ad alta pressione, è relativo alla steam explosion. Sebbene rappresenti un flusso non trascurabile esso è indispensabile per la buona riuscita di tutte le fasi successive ed è una quantità molto contenuta se confrontate con le richieste delle altre tecnologie di pretrattamento. Nella steam explosion come è già stato indicato si utilizza una quantità di vapore in rapporto uno a uno con la biomassa trattata [45].

Analizzando le rimanenti fasi del processo produttivo, le richieste di vapore di maggior entità riguardano due specifiche operazioni:

1. La fase di concentrazione-detossificazione nella quale si provvede ad evaporare una consistente parte di acqua (nel caso di studio il 33%) in modo tale da concentrare il più possibile il glucosio che dovrà poi essere fermentato
2. La fase di distillazione nella quale si provvede ad assicurare una corrente di uscita che sia il più possibile concentrata in etanolo.

Come già riportato, nel caso in cui l'etanolo sia destinato allo steam reforming per la produzione di idrogeno, è possibile ridurre notevolmente la spesa relativa alla sua distillazione. In questo caso infatti non risulta necessario disporre di etanolo con elevato grado di concentrazione, in quanto nei passaggi successivi dovrà essere opportunamente miscelato con acqua per consentire il reforming. Conviene dunque contenere il livello di distillazione dell'etanolo in modo tale da disporre direttamente di una miscela di adeguata composizione. Secondo uno studio di Haga la composizione ottimale per il reforming deve avere una concentrazione volumetrica di etanolo pari al 37% (ossia rapporto molare acqua etanolo pari a 5,5 a 1).

Riportando graficamente i valori dei flussi entalpici di vapore elencanti nella Tabella 7.5 otteniamo la ripartizione di Figura 7.3:

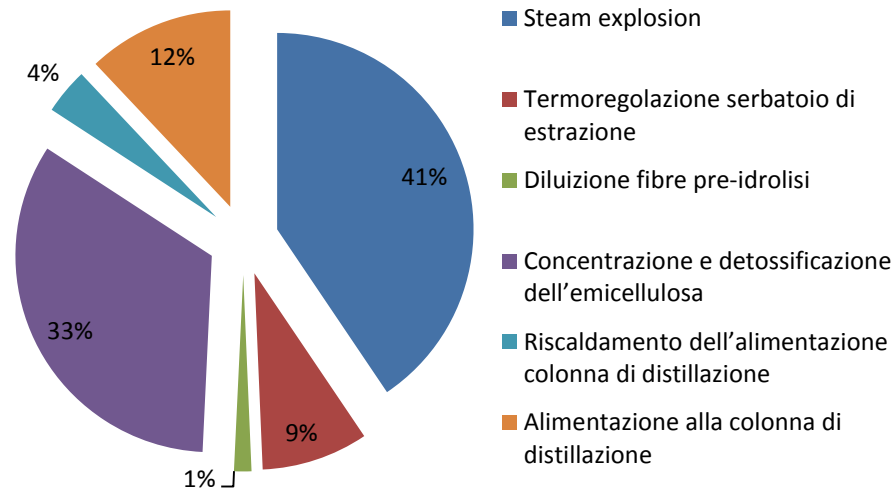


Grafico 7.3. Flussi entalpici del vapore

Analizzando la richiesta globale di energia per la conversione di una tonnellata di biomassa, si ottiene un ingresso energetico pari a 7655,8 MJ. Considerando un rapporto di conversione tra biomassa in ingresso ed etanolo pari a 0,287 [46], il valore sopra riportato corrisponde a 26,72 MJ di energia in ingresso per ciascun kg di etanolo prodotto, o in altri termini a 21,08 MJ/l di etanolo.

Considerando un potere calorifico superiore dell'etanolo di 29,7 MJ/kg il rapporto tra l'energia posseduta dal combustibile prodotto e quella in ingresso all'impianto di distillazione risulta pari a 1,11. Il valore ottenuto è piuttosto contenuto (tra l'altro non è stata conteggiata tra l'energia spesa quella relativa al trasporto della biomassa) e riflette l'estrema delicatezza del bilancio energetico del processo. Un aiuto in questa direzione viene dall'energia elettrica prodotta grazie al sistema di recupero della frazione di biomassa non fermentabile: al netto dell'energia necessaria alle varie fasi di lavorazione, abbiamo un surplus di energia elettrica pari a circa 740 Wh (2,664MJ) per kilogrammo di etanolo prodotto. In questo caso il rapporto tra energia in ingresso ed energia "utile" sale a 1,21, valore che rimane in ogni caso critico, ma che può essere giustificato ricordando che la produzione per scopi energetici è affiancata alla produzione agricola di cereali (o altro) destinata al mercato alimentare.

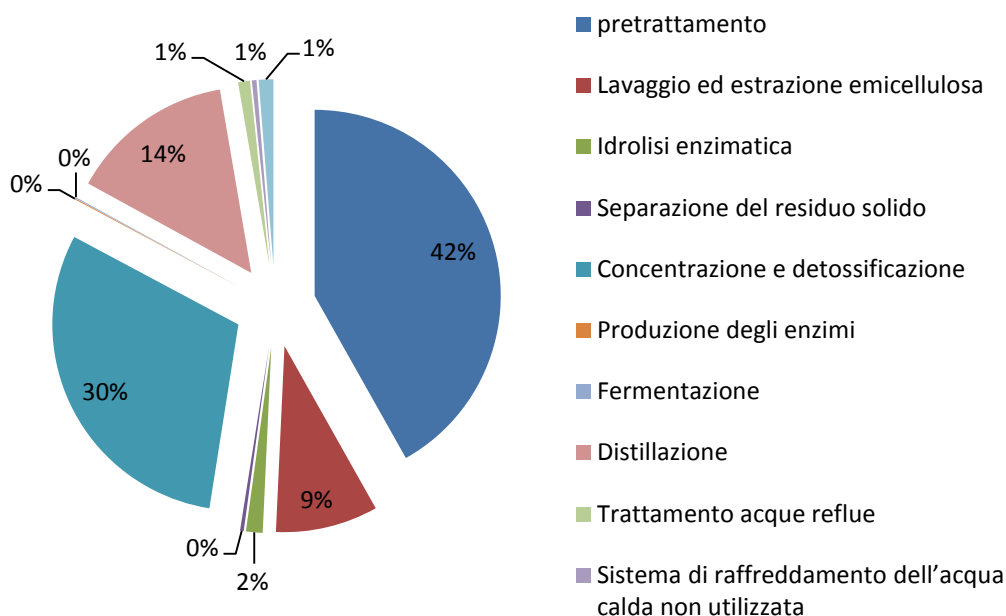


Grafico 7.4. Suddivisione della potenza richiesta

Graficamente la suddivisione della spesa energetica globale è quella riportata nel Grafico 7.4: Come già riportato in precedenza circa l'86% della richiesta energetica si concentra nelle fasi di pretrattamento, concentrazione-detossificazione e distillazione.

La ricerca scientifica nel tentativo di ridurre al minimo i consumi si sta concentrando essenzialmente sulla fase di pretrattamento e di fermentazione (ricerca di microorganismi in grado attaccare sia gli zuccheri C5 che quelli C6 e in grado di sopravvivere in presenza di elevate concentrazioni di etanolo) essendo i processi che presentano i margini di miglioramento più ampi.

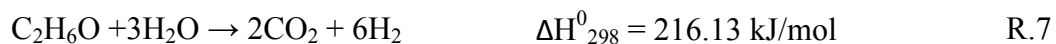
## 7.4 Cinetiche del reforming di etanolo

Come introdotto nel capitolo 6, l'etanolo si propone come un'ottima alternativa all'utilizzo di metano all'interno di reattori di reforming. Nella prospettiva di indagare le prestazioni di reattori a membrana nel caso che questi siano alimentati con questa tipologia di "feed", nel seguente paragrafo sono riportati alcuni modelli cinetici, ricavati dalla letteratura, circa le cinetiche del reforming dell'etanolo.

Nei futuri lavori di analisi circa i reattori a membrana, i modelli cinetici qui proposti e le proprietà delle nuove specie chimiche coinvolte, dovranno essere

implementati all'interno del modello monodimensionale. Assieme ai risultati sperimentali, che si otterranno alimentando nel banco di prova un'opportuna miscela di acqua ed etanolo, questo permetterà di effettuare un lavoro di confronto con i risultati ottenuti per il reforming del metano.

Le reazioni chimiche coinvolte durante il reforming dell'etanolo sono:



Ciascun modello cinetico implementato, considera tutte o solo alcune delle reazioni sopra riportate per ricavare le velocità di reazioni che descrivono l'andamento della formazione e del consumo di prodotti e reagenti. In particolare i modelli cinetici considerati in questo lavoro di tesi sono i seguenti:

Modello 4: V.Mas,  
M.L. Bergamini:  
Set Completo [51]

$$r_1 = \frac{\frac{K_1}{p_{\text{H}_2}^{2,5}} \cdot \left( p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{CO}}}{K_{eq1}} \right)}{\text{DEN}^2}$$

$$r_2 = \frac{\frac{K_2}{p_{\text{H}_2}} \cdot \left( p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}_2}}{K_{eq2}} \right)}{\text{DEN}^2}$$

$$r_3 = \frac{\frac{K_3}{p_{\text{H}_2}^{3,5}} \cdot \left( p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \frac{p_{\text{H}_2}^4 \cdot p_{\text{CO}_2}}{K_{eq3}} \right)}{\text{DEN}^2}$$

	$DEN = 1 + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CH_4} \cdot p_{CH_4} + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{H_2O} \cdot \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ $r_4 = \frac{K_4 \cdot K_{C_2H_6} \cdot p_{C_2H_6}}{DEN1}$ $r_5 = \frac{K_5 \cdot (K_{C_2H_6} \cdot K_{C_2H_6} \cdot p_{C_2H_6} \cdot p_{H_2O})}{DEN1^2}$ $DEN1 = 1 + K_{C_2H_6} \cdot p_{C_2H_6} + K_{C_2H_6} \cdot p_{H_2O} + K_{CH_4} \cdot p_{CH_4}$
<p>Modello 5: V.Mas, M.L. Bergamini: Set semplificato [51]</p>	$r_2 = \frac{\frac{K_2}{p_{H_2}} \cdot \left( p_{CO} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}{K_{eq2}} \right)}{DEN^2}$ $DEN = 1 + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CH_4} \cdot p_{CH_4} + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{H_2O} \cdot \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ $r_6 = \frac{K_6 \cdot K_{C_2H_6} \cdot K_{H_2O} \cdot p_{C_2H_6} \cdot p_{H_2O}}{DEN1^2}$ $r_7 = \frac{K_7 \cdot K_{C_2H_6} \cdot K_{H_2O}^3 \cdot p_{C_2H_6} \cdot p_{H_2O}^3}{DEN1^4}$ $DEN1 = 1 + K_{C_2H_6} \cdot p_{C_2H_6} + K_{C_2H_6} \cdot p_{H_2O}$
<p>Modello 6: V.Mas, G. Garcia Power law [52]</p>	$r_2 = \frac{\frac{K_2}{p_{H_2}^{0,5} \cdot p_{H_2O}^{0,5}} \cdot \left( p_{CO} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}{K_{eq2}} \right)}{DEN^2}$ $DEN = 1 + K_{H_2} \cdot p_{H_2}^{0,5} + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{H_2O} \cdot \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ $r_6 = K_6 \cdot e^{-E_6/R \cdot (1/T - 1/873)} \cdot p_{C_2H_6}^{0,75}$ $r_7 = K_7 \cdot e^{-E_7/R \cdot (1/T - 1/873)} \cdot p_{C_2H_6}^{0,8}$

Modello 7:  
Akande  
Power law [53]

$$r_2 = \frac{\frac{K_2}{p_{H_2}^{0,5} \cdot p_{H_2O}^{0,5}} \cdot \left( p_{CO} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}{K_{eq_2}} \right)}{DEN^2}$$

$$DEN = 1 + K_{H_2} \cdot p_{H_2}^{0,5} + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{H_2O} \cdot \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$$

$$r_7 = K_7 \cdot e^{-E_7/R \cdot T} \cdot N_{C_2H_6}^{0,43}$$

Come si osserva, i modelli cinetici considerati sono stati ricavati valutando dei meccanismi del tipo LHHV o dei modelli empirici basati su delle power law.

Per quel che riguarda le costanti di adsorbimento  $K_i$  delle specie chimiche presenti nella corrente di alimentazione queste sono esprimibili per mezzo dell'equazione di Van't Hoff e hanno coefficienti diversi in base al modello cinetico:

Modello 4: V.Mas, M.L. Bergamini: Set Completo [51]	$K_{C_2H_6} = 6,09 \cdot 10^{-4} \cdot e^{\left(\frac{-199,7 \cdot 10^3 J/mol}{R \cdot T}\right)}$	[–]
	$K_{CH_4} = 1,12 \cdot 10^{-2} \cdot e^{\left(\frac{-124,7 \cdot 10^3 J/mol}{R \cdot T}\right)}$	[–]
	$K_{H_2O} = 3,69 \cdot 10^{-4} \cdot e^{\left(\frac{-92,4 \cdot 10^3 J/mol}{R \cdot T}\right)}$	[–]
Modello 5: V.Mas, M.L. Bergamini: Set semplificato [51]	$K_{C_2H_6} = 4,6 \cdot 10^{-3} \cdot e^{\left(\frac{-1,673 \cdot 10^5 J/mol}{R \cdot T}\right)}$	[–]
	$K_{H_2O} = 1,28 \cdot 10^{-2} \cdot e^{\left(\frac{-1,878 \cdot 10^5 J/mol}{R \cdot T}\right)}$	[–]
Modello 6: V.Mas, G. Garcia power law [52]	/	[–]
Modello 7: Akande Power law [53]	/	[–]

Infine le costanti cinetiche delle reazioni  $K_j$  sono esprimibili attraverso la legge di Arrhenius:

$$K_j = A_j \cdot e^{\left(\frac{-E_j}{R \cdot T}\right)} \quad (7.1)$$



Dove  $A_j$  e  $E_j$  cambiano a seconda del modello considerato, come si osserva dalle seguenti tabelle

Tabella 7.6. Coefficienti delle costanti cinetiche nel modello 4:V.Mas, M.L. Bergamini: Set Completo [51]

Modello 4	$A_j \left( \frac{\text{mol} \cdot \text{Pa}^n}{\text{Kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right)$	$E_j \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)$
R.1	$1,667 \cdot 10^3$	$1,235 \cdot 10^5$
R.3	$4,000 \cdot 10^3$	$2,139 \cdot 10^5$
R.4	483,33	$2,7874 \cdot 10^5$
R.5	$5,167 \cdot 10^3$	$2,3506 \cdot 10^5$

Tabella 7.7. Coefficienti delle costanti cinetiche del modello 5:V.Mas, M.L. Bergamini: Set semplificato [51]

Modello 5	$A_j \left( \frac{\text{mol} \cdot \text{Pa}^{0,5}}{\text{Kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right)$	$E_j \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)$
R.6	2275	$1,458 \cdot 10^5$
R.7	704,33	$1,129 \cdot 10^5$

Tabella 7.8. Coefficienti delle costanti cinetiche del modello 6: V.Mas, G. Garcia power law [52]

Modello 6	$A_j \left( \frac{\text{mol} \cdot \text{Pa}^{0,5}}{\text{Kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right)$	$E_j \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)$
R.6	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,44 \cdot 10^5$
R.7	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$2,07 \cdot 10^5$

Tabella 7.9. Coefficienti delle costanti cinetiche del modello 7:Akande:Power law [53]

Modello 7	$A_j \left( \frac{\text{mol} \cdot \text{Pa}^{0,5}}{\text{Kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right)$	$E_j \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)$
R.7	$3,123 \cdot 10^{-2}$	$4,41 \cdot 10^3$

Si osserva come l'introduzione dei modelli cinetici proposti non richieda modifiche sostanziali del codice di simulazione già esistente: sarà sufficiente introdurre le proprietà fisiche delle nuove specie chimiche coinvolte (l'etanolo) e implementare le cinetiche proposte nello stesso modo con il quale sono proposte quelle per il reforming del metano. La porzione di codice che riguarda la permeazione non subirà alcuna modifica.

---

## 8 Conclusioni

Le prove sperimentali condotte sul reattore a membrana hanno confermato i benefici derivanti dalla permeazione dell'idrogeno prodotto. Questo fenomeno, a parità di condizioni di funzionamento, consente di incrementare la conversione del metano e quindi la resa del reattore grazie allo sbilanciamento delle reazioni verso i prodotti. Il vantaggio dell'adozione di un reattore a membrana consente quindi di ottenere una corrente di idrogeno estremamente pura che può essere impiegata per alimentare direttamente PEM senza dover adottare ulteriori sistemi di purificazione.

Inoltre si sono confermati i benefici derivanti dall'incremento della temperatura operativa: questa infatti agisce positivamente sia sulle reazioni che avvengono nel reattore, determinando una conversione maggiore del metano, che sulla permeabilità della membrana che migliora all'aumentare di quest'ultima.

Nonostante la pressione incida negativamente sulla cinetica delle reazioni, la riduzione della portata di idrogeno nel lato alimentazione dovuta alla presenza della membrana favorisce un'importante sbilanciamento delle reazioni in direzione dei prodotti con un conseguente incremento sia della conversione del metano che del HRF.

Le prove condotte a differenti valori di "*space velocity*" hanno confermato i benefici derivanti dall'adozione di valori contenuti di questo parametro: agendo in tale direzione si favorisce infatti la diffusione dei reagenti all'interno del catalizzatore riducendo la frazione di "*feed*" che attraversa il letto catalitico senza essere convertito.

Dall'analisi degli errori commessi in fase di misurazione e dallo studio della loro propagazione nell'elaborazione dei dati, si deduce la necessità, per le prove future, di affinare la metodologia di misura della composizione. Tale fase è quella a cui sono associati gli errori maggiori, che si propagano quindi alle variabili dipendenti.

Alle stesse conclusioni si giunge valutando le discrepanze esistenti tra le misure effettuate per le prove di reforming con permeazione nulla e i corrispondenti risultati della simulazione.

I risultati ottenuti dal modello di simulazione nella configurazione reforming con driving force nulla sono in buon accordo con quelli ottenuti dalle prove sperimentali: gli errori relativi, contenuti al di sotto del 15% per i casi peggiori, sono attribuibili principalmente alle incertezze sulle misure eseguite. Il modello grazie alla sua rapidità di calcolo e flessibilità di utilizzo si propone pertanto

come un comodo strumento per il dimensionamento di massima di reattori di reforming

La situazione è più delicata per quel che riguarda le simulazioni di reforming con permeazione: in questi casi infatti si evidenzia una sovrastima dell'idrogeno permeato. Questo comportamento è da imputare all'approssimazione monodimensionale che non valuta la distribuzione radiale della pressione parziale dell'idrogeno sia sul lato alimentato che su quello permeato. Questo risultato è in linea con quanto proposto in letteratura.

L'attività sperimentale avviata con questo lavoro si pone come il primo step di un più ampio lavoro di ricerca e sviluppo circa l'analisi della produzione di idrogeno attraverso di reattori a membrana da destinare all'alimentazione di PEM nell'ambito della microgenerazione. L'obiettivo è quello di proseguire l'attività sperimentale concentrandosi sulla diversificazione dell'alimentazione. Tra i principali "*feed*" che si intendono impiegare il primo è l'etanolo. Si vuole in questo modo caratterizzare le prestazioni del reattore a membrana per un ampio campo di impiego.

Le cinetiche per il reforming dell'etanolo che sono state individuate con questo lavoro di tesi, dovranno essere implementate all'interno del modello monodimensionale assieme alle costanti fisiche delle nuove specie coinvolte. Grazie ai risultati raccolti durante le future campagne di sperimentazione si potranno poi validare i modelli implementati per questa tipologia di "*feed*".

L'interesse verso l'impiego dell'etanolo come alimentazione di processi di reforming è giustificata dai numerosi vantaggi connessi al suo utilizzo, si tratta infatti di un combustibile liquido quindi facilmente stoccabile e con una buona densità energetica, che può essere comodamente impiegato per impianti funzionanti in isola che non possono essere allacciati con facilità alla rete di distribuzione del gas naturale. Inoltre come descritto nel capitolo 7 l'etanolo può essere ottenuto da filiera "*total green*" sfruttando biomasse inutilizzate: questo determina vantaggi in termini di impatto ambientale ed economico senza entrare in competizione con il mercato alimentare.

## 9 Appendice

### 9.1 Appendice A

Tabella 9.1. Prima campagna di reforming

		500[°C] 3 [bar]	500[°C] 3 [bar]	500[°C] 3 [bar]	550[°C] 3 [bar]
data		15/10/2013	16/10/2013	22/10/2013	11/10/2013
NCH <sub>4</sub>	[NI/min]	1	1	0,6	1
P	[bar]	3,002±0,001	3,005±0,001	3,006±0,001	4,003±0,553
Nletto	[NI/min]	1,532±0,003	1,585±0,004	0,910±0,016	1,627±0,002
Nret	[NI/min]	1,222±3,199	1,261±2,289	0,701±617,72	1,322±0,448
TE 203	[°C]	172,8±4,0	175,5±4,0	137,5±4,0	174,1±4,0
TE 807	[°C]	242,7±4,0	245,2±4,0	182,2±4,0	253,6±4,0
TI-802 (A)	[°C]	309,1±4,0	296,9±4,0	327,6±4,0	325,7±4,0
TI-803 (A)	[°C]	454,0±4,0	445,8±4,0	471,0±4,0	487,0±4,0
TI-804 (A)	[°C]	486,9±4,0	476,4±4,0	522,2±4,0	529,2±4,0
TI-802 (B)	[°C]	491,5±4,0	493,3±4,0	525,8±4,0	531,9±4,0
TI-803 (B)	[°C]	490,2±4,0	489,4±4,0	499,1±4,0	535,9±4,0
TI-804 (B)	[°C]	428,1±4,0	428,3±4,0	394,1±4,0	476,6±4,0
TI-806	[°C]	493,2±0,1	490,2±0,1	493,8±0,1	540,1±0,1
ΔC	[%]	1,41	-2,19	-5,60	2,72
X CH <sub>4</sub>	[%]	11,26±232,23	8,06±166,9	1,91±86483,39	15,39±35,42
XH <sub>2</sub>	[%]	19,35±1,55	18,97±1,61	9,57±2,20	26,41±1,37
XCH <sub>4</sub>	[%]	72,59±1,53	72,90±1,60	84,00±2,17	64,00±1,35
XCO	[%]	0,02±0,001	0,02±0,001	0,001±0,001	0,07±0,002
XCO <sub>2</sub>	[%]	8,04±0,18	8,10±0,20	6,42±0,37	9,51±0,20

Tabella 9.2. Prima campagna di reforming

		550[°C] 3 [bar]	550[°C] 3 [bar]	550[°C] 3 [bar]	550[°C] 3 [bar]
data		14/10/2013	22/10/2013	22/10/2013	22/10/2013
NCH <sub>4</sub>	[Nl/min]	1	0,6	0,7	0,8
P	[bar]	4,008±0,001	4,004±0,002	4,005±0,002	4,006±0,001
Nletto	[Nl/min]	1,592±0,003	0,909±0,008	1,089±0,012	1,279±0,005
Nret	[Nl/min]	1,289±0,603	0,711±6,86	0,859±5,658	1,012±2,149
TE 203	[°C]	173,2±4,0	137,7±4,0	145,9±4,0	155,9±4,0
TE 807	[°C]	253,6±4,0	184,1±4,0	199,1±4,0	217,3±4,0
TI-802 (A)	[°C]	331,9±4,0	347,5±4,0	334,9±4,0	331,9±4,0
TI-803 (A)	[°C]	487,4±4,0	495,9±4,0	485,8±4,0	480,5±4,0
TI-804 (A)	[°C]	527,0±4,0	563,4±4,0	549,9±4,0	540,4±4,0
TI-802 (B)	[°C]	532,8±4,0	570,6±4,0	\	552,9±4,0
TI-803 (B)	[°C]	536,3±4,0	548,8±4,0	\	544,2±4,0
TI-804 (B)	[°C]	477,4±4,0	452,2±4,0	\	471,2±4,0
TI-806	[°C]	540,9±0,1	544,0±0,1	542,6±0,1	542,2±0,1
ΔC	[%]	4,68	-3,63	-3,86	6,89
X CH <sub>4</sub>	[%]	17,00±38,91	18,48±786,29	5,69±543,71	6,93±197,60
XH <sub>2</sub>	[%]	26,04±1,37	12,58±2,17	15,34±2,51	18,04±1,80
XCH <sub>4</sub>	[%]	64,40±1,36	80,23±2,13	76,87±2,47	73,54±1,78
XCO	[%]	0,06±0,001	0,01±0,001	0,02±0,002	0,03±0,002
XCO <sub>2</sub>	[%]	9,49±0,20	7,18±0,41	7,76±0,41	8,39±0,25

Tabella 9.3. Prima campagna di reforming

		575 [°C] 3 [bar]	600 [°C] 3 [bar]	600 [°C] 3 [bar]
data		28/10/2013	14/10/2013	16/10/2013
NCH <sub>4</sub>	[Nl/min]	1	1	1
P	[bar]	4,005±0,001	4,001±0,001	4,002±0,001
Nletto	[Nl/min]	1,725±0,003	1,807±0,002	1,949±0,003
Nret	[Nl/min]	1,411±1,129	1,504±0,192	1,621±0,163
TE 203	[°C]	174,5±4,0	173,7±4,0	177,2±4,0
TE 807	[°C]	254,7±4,0	263,2±4,0	266,3±4,0
TI-802 (A)	[°C]	323,3±4,0	347,6±4,0	352,5±4,0
TI-803 (A)	[°C]	510,9±4,0	508,4±4,0	483,8±4,0
TI-804 (A)	[°C]	534,6±4,0	566,0±4,0	558,5±4,0
TI-802 (B)	[°C]	554,0±4,0	574,3±4,0	576,5±4,0
TI-803 (B)	[°C]	558,6±4,0	582,2±4,0	581,7±4,0
TI-804 (B)	[°C]	502,1±4,0	528,3±4,0	529,3±4,0
TI-806	[°C]	565,0±0,1	589,8±0,1	587,6±0,1
ΔC	[%]	0,65	3,74	-5,07
X CH <sub>4</sub>	[%]	15,2±67,90	21,08±10,25	13,40±9,01
X H <sub>2</sub>	[%]	29,58±1,53	36,00±1,19	35,18±1,38
X CH <sub>4</sub>	[%]	60,11±1,49	52,47±1,17	53,42±1,35
X CO	[%]	0,14±0,01	0,25±0,006	0,29±0,01
X CO <sub>2</sub>	[%]	10,18±0,24	11,28±0,24	11,11±0,25

Tabella 9.4. Prima campagna di reforming

		500 [°C] 4 [bar]	500 [°C] 4 [bar]	550 [°C] 4 [bar]	550 [°C] 4 [bar]
data		08/10/2013	18/10/2013	08/10/2013	15/10/2013
NCH <sub>4</sub>	[NI/min]	1	1	1	1
P	[bar]	4,004±0,001	4,006±0,001	4,005±±0,001	3,999±0,001
Nletto	[NI/min]	1,461±0,004	1,482±0,004	1,528±0,004	1,556±0,004
Nret	[NI/min]	1,158±4,955	1,167±51,55	1,207±1,959	1,238±0,841
TE 203	[°C]	174,0±4,0	174,8±4,0	174,2±4,0	174,3±4,0
TE 807	[°C]	240,8±4,0	244,5±4,0	252,1±4,0	255,9±4,0
TI-802 (A)	[°C]	297,4±4,0	306,6±4,0	335,5±4,0	306,2±4,0
TI-803 (A)	[°C]	465,2±4,0	462,9±4,0	489,6±4,0	479,0±4,0
TI-804 (A)	[°C]	487,0±4,0	486,6±4,0	527,7±4,0	520,9±4,0
TI-802 (B)	[°C]	495,6±4,0	497,3±4,0	538,5±4,0	536,7±4,0
TI-803 (B)	[°C]	491,8±4,0	490,3±4,0	538,7±4,0	539,1±4,0
TI-804 (B)	[°C]	422,9±4,0	423,5±4,0	473,4±4,0	475,9±4,0
TI-806	[°C]	492,3±0,1	492,2±0,1	541,2±0,1	541,8±0,1
ΔC	[%]	2,35	0,90	5,13	3,22
X CH <sub>4</sub>	[%]	10,62±382,52	9,38±4005,13	15,41±137,27	13,93±58,48
XH <sub>2</sub>	[%]	15,66±1,59	15,04±1,60	21,41±1,47	21,85±1,46
XCH <sub>4</sub>	[%]	77,20±1,58	77,69±1,59	70,08±1,46	69,51±1,45
XCO	[%]	0,01±0,01	0,02±0,01	0,04±0,01	0,05±0,001
XCO <sub>2</sub>	[%]	7,13±0,16	7,25±0,16	8,47±0,06	8,60±0,19



Tabella 9.5. Prima campagna di reforming

		550 [°C] 4 [bar]	550 [°C] 4 [bar]	550 [°C] 4 [bar]	575 [°C] 4 [bar]	600 [°C] 4 [bar]
data		23/10/2013	23/10/2013	24/10/2013	28/10/2013	09/10/2013
NCH <sub>4</sub>	[NI/min]	1,3	1,5	1,5	1	1
P	[bar]	4,003±0,001	4,004±0,002	4,004±0,001	4,004±0,001	4,003±0,001
Nletto	[NI/min]	2,158±0,005	2,264±0,019	2,245±0,013	1,557±0,004	1,674±0,003
Nret	[NI/min]	1,736±0,500	1,083±0,820	1,798±0,683	1,258±0,389	1,380±0,287
TE 203	[°C]	194,8±4,0	195,7±4,0	194,9±4,0	174,9±4,0	174,9±4,0
TE 807	[°C]	289,0±4,0	292,7±4,0	291,1±4,0	257,5±4,0	264,1±4,0
TI-802 (A)	[°C]	329,4±4,0	335,7±4,0	337,0±4,0	331,3±4,0	342,0±4,0
TI-803 (A)	[°C]	497,8±4,0	496,6±4,0	504,9±4,0	514,1±4,0	508,4±4,0
TI-804 (A)	[°C]	509,4±4,0	510,3±4,0	510,5±4,0	543,3±4,0	561,8±4,0
TI-802 (B)	[°C]	526,5±4,0	527,3±4,0	524,6±4,0	560,9±4,0	578,3±4,0
TI-803 (B)	[°C]	529,9±4,0	530,2±4,0	528,6±4,0	561,1±4,0	583,4±4,0
TI-804 (B)	[°C]	481,4±4,0	480,8±4,0	479,7±4,0	498,5±4,0	523,6±4,0
TI-806	[°C]	541,1±0,1	540,5±0,1	540,3±0,1	564,2±0,1	588,8±0,1
ΔC	[%]	-2,91	6,65	5,43	5,82	4,21
X CH <sub>4</sub>	[%]	9,77±22,61	18,20±36,89	16,49±31,88	17,70±25,53	18,67±16,99
X H <sub>2</sub>	[%]	22,94±1,46	23,39±4,51	21,09±2,35	25,13±1,41	30,60±1,30
X CH <sub>4</sub>	[%]	67,57±1,44	67,13±4,06	69,68±2,33	65,43±1,39	58,93±1,28
X CO	[%]	0,10±0,002	0,10±0,003	0,10±0,003	0,09±0,002	0,17±0,005
X CO <sub>2</sub>	[%]	9,39±0,20	9,38±0,46	9,13±0,33	9,35±0,20	10,30±0,21

Tabella 9.6. Prima campagna di reforming

		500 [°C] 5 [bar]	500 [°C] 5 [bar]	550 [°C] 5 [bar]	550 [°C] 5 [bar]
data		30/10/2013	31/10/2013	30/10/2013	31/10/2013
NCH <sub>4</sub>	[NI/min]	1	1	1	1
P	[bar]	5,007±0,002	5,008±0,001	5,004±0,001	5,003±0,002
Nletto	[NI/min]	1,363±0,006	1,361±0,003	1,442±0,006	1,448±0,008
Nret	[NI/min]	1,068±3,984	1,064±6,004	1,140±0,983	1,146±1,412
TE 203	[°C]	173,2±4,0	172,7±4,0	173,7±4,0	174,4±4,0
TE 807	[°C]	240,0±4,0	238,9±4,0	250,9±4,0	251,3±4,0
TI-802 (A)	[°C]	310,3±4,0	304,6±4,0	331,0±4,0	330,8±4,0
TI-803 (A)	[°C]	482,6±4,0	482,8±4,0	510,6±4,0	509,3±4,0
TI-804 (A)	[°C]	489,4±4,0	488,5±4,0	526,4±4,0	525,6±4,0
TI-802 (B)	[°C]	499,3±4,0	499,7±4,0	542,5±4,0	542,8±4,0
TI-803 (B)	[°C]	491,4±4,0	491,4±4,0	538,1±4,0	538,2±4,0
TI-804 (B)	[°C]	421,4±4,0	421,1±4,0	470,7±4,0	471,7±4,0
TI-806	[°C]	492,0±0,1	492,0±0,1	541,4±0,1	539,9±0,1
ΔC	[%]	6,33	6,40	6,24	5,00
X CH <sub>4</sub>	[%]	13,51±322,57	13,58±487,72	15,42±72,96	14,12±105,82
XH <sub>2</sub>	[%]	12,31±1,66	12,02±1,70	17,72±1,55	17,09±1,63
XCH <sub>4</sub>	[%]	80,97±1,65	81,24±1,69	74,23±1,54	74,95±1,62
XCO	[%]	0,01±0,0002	0,01±0,0003	0,04±0,0008	0,04±0,0012
XCO <sub>2</sub>	[%]	6,71±0,15	6,74±0,16	8,02±0,17	7,92±0,19

Tabella 9.7. Prima campagna di reforming

		575 [°C] 5 [bar]	575 [°C] 5 [bar]	600 [°C] 5 [bar]
data		30/10/2013	31/10/2013	30/10/2013
NCH <sub>4</sub>	[NI/min]	1	1	1
P	[bar]	5,003±0,002	5,002±0,001	5,002±0,002
Nletto	[NI/min]	1,496±0,007	1,490±0,008	1,555±0,008
Nret	[NI/min]	1,196±0,532	1,194±9,974	1,256±0,304
TE 203	[°C]	173,5±4,0	174,3±4,0	173,3±4,0
TE 807	[°C]	257,7±4,0	257,4±4,0	262,8±4,0
TI-802 (A)	[°C]	339,1±4,0	339,5±4,0	345,8±4,0
TI-803 (A)	[°C]	524,4±4,0	523,1±4,0	538,7±4,0
TI-804 (A)	[°C]	545,2±4,0	544,6±4,0	564,0±4,0
TI-802 (B)	[°C]	564,3±4,0	564,2±4,0	585,5±4,0
TI-803 (B)	[°C]	562,0±4,0	561,9±4,0	585,8±4,0
TI-804 (B)	[°C]	496,1±4,0	497,5±4,0	521,5±4,0
TI-806	[°C]	565,9±0,1	564,5±0,1	590,7±0,1
ΔC	[%]	5,62	5,55	5,88
X CH <sub>4</sub>	[%]	16,09±37,41	16,07±701,16	17,88±19,95
X H <sub>2</sub>	[%]	21,08±1,49	20,90±1,55	25,08±0,68
X CH <sub>4</sub>	[%]	70,16±1,47	70,30±1,54	65,36±0,68
X CO	[%]	0,07±0,0027	0,10±0,057	0,12±0,0004,
X CO <sub>2</sub>	[%]	8,69±0,21	8,71±0,20	9,43±0,15,

Tabella 9.8. Prima campagna di reforming

		500 [°C] 6 [bar]	550 [°C] 6 [bar]	550 [°C] 6 [bar]
data		17/10/2013	16/10/2013	18/10/2013
NCH <sub>4</sub>	[NI/min]	1	1	0,905
P	[bar]	6,004±0,001	6,002±0,001	6,004±0,001
Nletto	[NI/min]	1,353±0,005	1,438±0,007	1,433±0,005
Nret	[NI/min]	1,057±97,566	1,137±1,171	1,132±1,265
TE 203	[°C]	174,3±4,0	175,5±4,0	175,2±4,0
TE 807	[°C]	244,6±4,0	255,3±4,0	254,2±4,0
TI-802 (A)	[°C]	300,8±4,0	339,2±4,0	329,5±4,0
TI-803 (A)	[°C]	467,4±4,0	476,5±4,0	486,4±4,0
TI-804 (A)	[°C]	497,0±4,0	541,9±4,0	535,2±4,0
TI-802 (B)	[°C]	504,6±4,0	551,1±4,0	548,2±4,0
TI-803 (B)	[°C]	491,2±4,0	536,7±4,0	538,5±4,0
TI-804 (B)	[°C]	418,5±4,0	461,1±4,0	468,0±4,0
TI-806	[°C]	491,1±0,1	541,1±0,1	539,8±0,1
ΔC	[%]	6,77	5,32	4,42
X CH <sub>4</sub>	[%]	13,64±7969,38	14,13±88,41	12,98±97,33
XH <sub>2</sub>	[%]	11,82±1,65	16,74±1,53	15,54±1,55
XCH <sub>4</sub>	[%]	81,68±1,64	75,51±1,52	76,89±1,55
XCO	[%]	0,01±0,002	0,03±0,001	0,03±0,001
XCO <sub>2</sub>	[%]	6,50±0,13	7,72±0,16	7,54±0,15

Tabella 9.9. Seconda campagna di reforming

		550 [°C] 6 [bar]	575 [°C] 6 [bar]	575 [°C] 6 [bar]
data		04/12/2013	03/12/2013	04/12/2013
NCH <sub>4</sub>	[NI/min]	1	1	1
P	[bar]	5,996±0,001	6,000±0,001	6,000±0,001
Nletto	[NI/min]	1,815±0,005	1,964±0,007	1,972±0,003
Nret	[NI/min]	1,485±0,374	1,643±0,023	1,641±0,009
TE 203	[°C]	162,1±4,0	167,7±4,0	166,0±4,0
TE 807	[°C]	220,4±4,0	226,9±4,0	232,8±4,0
TI-802 (A)	[°C]	378,4±4,0	409,4±4,0	401,8±4,0
TI-803 (A)	[°C]	462,1±4,0	482,2±4,0	478,3±4,0
TI-804 (A)	[°C]	520,9±4,0	547,7±4,0	545,3±4,0
TI-802 (B)	[°C]	476,2±4,0	496,2±4,0	494,5±4,0
TI-803 (B)	[°C]	519,8±4,0	545,7±4,0	544,4±4,0
TI-804 (B)	[°C]	510,3±4,0	539,1±4,0	538,0±4,0
TI-806	[°C]	541,2±0,1	568,1±0,1	562,3±0,1
ΔC	[%]	-1,82	-1,88	-4,97
X CH <sub>4</sub>	[%]	14,19±21,71	17,17±0,82	14,67±2,49
XH <sub>2</sub>	[%]	31,45±1,39	38,01±1,33	36,04±1,58
XCH <sub>4</sub>	[%]	57,77±1,37	50,40±1,31	52,00±1,41
XCO	[%]	0,20±0,01	0,41±0,01	0,38±0,01
XCO <sub>2</sub>	[%]	10,54±0,23	11,18±0,25	11,58±0,70

Tabella 9.10. Seconda campagna di reforming e permeazione

		550 [°C] 6 [bar]	550 [°C] 6 [bar]	575 [°C] 6 [bar]	575 [°C] 6 [bar]
data		04/12/2013	04/12/2013	03/12/2013	04/12/2013
NCH <sub>4</sub>	[Nl/min]	1	1	1	1
P	[bar]	6,001±0,001	6,001±0,001	6,005±0,001	6,000±0,008
Nletto	[Nl/min]	1,703±0,006	1,708±0,005	1,764±0,006	1,754±0,008
Nret	[Nl/min]	1,384±0,008	1,387±0,036	1,449±0,015	1,443±0,004
Nperm	[Nl/min]	0,266±0,001	0,274±0,001	0,444±0,001	0,438±0,001
TE 203	[°C]	164,2±4,0	162,8±4,0	170,1±4,0	163,9±4,0
TE 807	[°C]	226,1±4,0	226,1±4,0	231,8±4,0	231,8±4,0
TI-802 (A)	[°C]	382,2±4,0	384,9±4,0	411,4±4,0	404,3±4,0
TI-803 (A)	[°C]	463,8±4,0	464,1±4,0	483,8±4,0	480,8±4,0
TI-804 (A)	[°C]	518,7±4,0	518,8±4,0	542,2±4,0	541,0±4,0
TI-802 (B)	[°C]	477,7±4,0	478,6±4,0	502,0±4,0	498,9±4,0
TI-803 (B)	[°C]	518,1±4,0	518,4±4,0	541,2±4,0	540,8±4,0
TI-804 (B)	[°C]	501,3±4,0	501,7±4,0	525,2±4,0	524,7±4,0
TI-806	[°C]	540,1±0,1	541,3±0,1	564,2±0,1	564,4±0,1
ΔC	[%]	-0,16	0,14	0,59	-1,25
X CH <sub>4</sub>	[%]	18,06±2,06	18,58±2,80	24,33±0,89	21,70±1,92
XH <sub>2</sub>	[%]	27,62±1,38	28,03±1,44	31,41±1,68	29,82±1,28
XCH <sub>4</sub>	[%]	59,21±1,35	58,68±1,41	52,21±1,62	54,27±1,23
XCO	[%]	0,23±0,005	0,24±0,01	0,43±0,01	0,42±0,01
XCO <sub>2</sub>	[%]	12,94±0,29	14,05±0,31	15,94±0,45	15,49±0,34

Tabella 9.11. Terza campagna di reforming

		550 [°C] 4 [bar]	550 [°C] 4 [bar]	575 [°C] 4 [bar]	575 [°C] 4 [bar]
data		05/12/2013	06/12/2013	05/12/2013	06/12/2013
NCH <sub>4</sub>	[NI/min]	0,5	0,5	0,5	0,5
P	[bar]	4,003±0,002	4,001±0,002	3,998±0,002	4,000±0,001
Nletto	[NI/min]	0,925±0,003	0,931±0,004	1,013±0,004	1,022±0,002
Nret	[NI/min]	0,770±0,078	0,755±0,112	0,857±0,0345	0,858±0,047
TE 203	[°C]	137,82±3	\	138,23±4,0	\
TE 807	[°C]	146,69±3	\	145,33±4,0	\
TI-802 (A)	[°C]	398,4±4,0	379,9±4,0	421,8±4,0	162,6±4,0
TI-803 (A)	[°C]	482,3±4,0	473,1±4,0	509,4±4,0	356,4±4,0
TI-804 (A)	[°C]	550,4±4,0	547,6±4,0	575,1±4,0	474,7±4,0
TI-802 (B)	[°C]	500,6±4,0	498,1±4,0	521,3±4,0	518,6±4,0
TI-803 (B)	[°C]	551,5±4,0	550,8±4,0	575,9±4,0	574,6±4,0
TI-804 (B)	[°C]	535,6±4,0	536,2±4,0	564,9±4,0	564,9±4,0
TI-806	[°C]	539,1±0,1	538,1±0,1	562,7±0,1	561,4±0,1
ΔC	[%]	0,90	2,48	-0,60	-0,67
X CH <sub>4</sub>	[%]	17,99±8,63	19,47±12,16	20,55±4,03	20,75±3,11
XH <sub>2</sub>	[%]	35,64±1,12	35,45±1,13	41,31±0,99	41,33±1,05
XCH <sub>4</sub>	[%]	53,27±1,10	53,30±1,10	46,35±0,96	46,19±1,03
XCO	[%]	0,30±0,01	0,31±0,01	0,56±0,01	0,58±0,01
XCO <sub>2</sub>	[%]	10,80±0,22	10,94±0,25	11,79±0,24	11,90±0,25

Tabella 9.12 Terza campagna di reforming

		600 [°C] 4 [bar]	600 [°C] 4 [bar]	550 [°C] 5 [bar]	550 [°C] 5 [bar]
data		05/12/2013	06/12/2013	10/12/2013	12/12/2013
NCH <sub>4</sub>	[Nl/min]	0,5	0,5	0,5	0,5
P	[bar]	3,999±0,002	4,000±0,002	5,005±0,003	5,008±0,002
Nletto	[Nl/min]	1,112±0,003	1,122±0,003	0,867±0,005	0,861±0,006
Nret	[Nl/min]	0,955±0,031	0,964±0,028	0,724±0,135	0,708±0,191
TE 203	[°C]	138,15	\	\	\
TE 807	[°C]	144,20	\	\	\
TI-802 (A)	[°C]	436,8±4,0	167,1±4,0	153,9±4,0	153,2±4,0
TI-803 (A)	[°C]	530,1±4,0	372,5±4,0	328,3±4,0	329,6±4,0
TI-804 (A)	[°C]	599,8±4,0	492,4±4,0	460,7±4,0	462,1±4,0
TI-802 (B)	[°C]	542,0±4,0	540,6±4,0	500,9±4,0	501,7±4,0
TI-803 (B)	[°C]	600,9±4,0	599,7±4,0	553,2±4,0	553,4±4,0
TI-804 (B)	[°C]	595,5±4,0	595,1±4,0	535,7±4,0	535,2±4,0
TI-806	[°C]	587,6±0,1	586,6±0,1	541,3±0,1	542,9±0,1
ΔC	[%]	-0,86	-1,25	1,37	2,48
X CH <sub>4</sub>	[%]	25,12±2,02	25,08±1,96	16,74±15,71	17,53±22,37
XH <sub>2</sub>	[%]	47,21±0,89	47,29±0,91	31,84±1,21	31,16±1,23
XCH <sub>4</sub>	[%]	39,19±0,78	39,00±0,87	57,54±1,19	58,22±1,21
XCO	[%]	0,96±0,02	1,00±0,02	0,23±0,01	0,22±0,01
XCO <sub>2</sub>	[%]	12,64±0,26	12,70±0,26	10,39±0,22	10,40±0,22



Tabella 9.13. Terza campagna di reforming

		575 [°C] 5 [bar]	575 [°C] 5 [bar]	600 [°C] 5[bar]	550 [°C] 6 [bar]	575 [°C] 6 [bar]
data		10/12/2013	12/12/2013	10/12/2013	13/12/2013	13/12/2013
NCH <sub>4</sub>	[NI/min]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
P	[bar]	5,002±0,002	4,998±0,002	4,996±0,003	6,002±0,002	6,002±0,002
Nnetto	[NI/min]	0,951±0,006	0,951±0,005	1,039±0,004	0,827±0,005	0,902±0,004
Nret	[NI/min]	0,798±0,070	0,800±0,065	0,882±0,035	0,674±0,216	0,745±0,073
TE 203	[°C]	\	\	\	\	\
TE 807	[°C]	\	\	\	\	\
TI-802 (A)	[°C]	159,1±4,0	158,4±4,0	164,1±4,0	156,4±4,0	163,9±4,0
TI-803 (A)	[°C]	352,8±4,0	351,9±4,0	370,0±4,0	323,6±4,0	361,6±4,0
TI-804 (A)	[°C]	477,1±4,0	476,7±4,0	494,3±4,0	460,4±4,0	482,2±4,0
TI-802 (B)	[°C]	522,8±4,0	523,2±4,0	\	502,5±4,0	528,3±4,0
TI-803 (B)	[°C]	578,1±4,0	578,3±4,0	\	552,4±4,0	566,0±4,0
TI-804 (B)	[°C]	564,5±4,0	565,0±4,0	\	532,1±4,0	534,6±4,0
TI-806	[°C]	562,9±0,1	565,9±0,1	586,3±0,1	539,5±0,1	560,5±0,1
ΔC	[%]	-0,27	-0,22	-0,87	2,42	1,67
X CH <sub>4</sub>	[%]	18,56±7,51	18,79±6,91	22,04±3,71	16,04±26,96	18,56±8,32
XH <sub>2</sub>	[%]	37,17±1,08	37,36±1,06	42,80±0,95	27,58±1,29	33,98±1,14
XCH <sub>4</sub>	[%]	51,03±1,05	50,76±1,04	44,20±0,88	62,31±1,27	54,68±1,11
XCO	[%]	0,45±0,01	0,45±0,01	0,80±0,02	0,18±0,01	0,39±0,01
XCO <sub>2</sub>	[%]	11,35±0,23	11,43±0,23	12,19±0,25	9,92±0,21	10,95±0,22

Tabella 9.14. Terza campagna di reforming e Permeazione

		550 [°C] 4 [bar]	575 [°C] 4 [bar]	600 [°C] 4 [bar]	600 [°C] 4 [bar]
data		19/12/2013	19/12/2013	05/12/2013	19/12/2013
NCH <sub>4</sub>	[NI/min]	0,5	0,5	0,5	0,5
P	[bar]	4,004±0,002	4,000±0,003	3,991±0,001	3,999±0,002
Nletto	[NI/min]	0,856±0,003	0,866±0,003	0,898±0,004	0,887±0,002
Nret	[NI/min]	0,704±0,085	0,716±0,032	0,735±0,023	0,733±0,019
Nperm	[NI/min]	0,170±0,001	0,312±0,001	0,462±0,001	0,483±0,001
TE 203	[°C]	\	\	137,6483275	\
TE 807	[°C]	\	\	142,9083142	\
TI-802 (A)	[°C]	150,2±4,0	169,9±4,0	425,8±4,0	176,1
TI-803 (A)	[°C]	333,5±4,0	369,1±4,0	520,5±4,0	388,5
TI-804 (A)	[°C]	460,5±4,0	479,3±4,0	594,0±4,0	497,7
TI-802 (B)	[°C]	501,2±4,0	524,9±4,0	545,4±4,0	548,0
TI-803 (B)	[°C]	546,9±4,0	570,9±4,0	595,0±4,0	595,7
TI-804 (B)	[°C]	528,7±4,0	553,3±4,0	578,0±4,0	580,4
TI-806	[°C]	541,2±0,1	566,6±0,1	592,0±0,1	591,9±0,1
ΔC	[%]	2,52	3,88	1,93	1,70
X CH <sub>4</sub>	[%]	23,30±9,42	32,19±3,31	40,86±1,87	41,14±2,00
XH <sub>2</sub>	[%]	30,81±1,17	32,90±1,07	33,31±1,08	32,94±1,02
XCH <sub>4</sub>	[%]	54,45±1,13	47,34±0,99	40,22±0,88	40,15±0,86
XCO	[%]	0,34±0,01	0,63±0,01	1,06±0,03	1,05±0,02
XCO <sub>2</sub>	[%]	14,41±0,31	19,13±0,41	25,42±0,62	25,85±0,53

Tabella 9.15. Terza campagna di reforming e Permeazione

		550 [°C] 5 [bar]	550 [°C] 5 [bar]	575 [°C] 5 [bar]	575 [°C] 5 [bar]
data		10/12/2013	12/12/2013	10/12/2013	12/12/2013
NCH <sub>4</sub>	[Nl/min]	0,5	0,5	0,5	0,5
P	[bar]	5,004±0,002	5,001±0,001	4,999±0,002	5,003±0,002
Nletto	[Nl/min]	0,767±0,004	0,784±0,002	0,797±0,004	0,793±0,04
Nret	[Nl/min]	0,617±0,064	0,637±0,070	0,641±0,022	0,637±0,040
Nperm	[Nl/min]	0,257±0,001	0,257±0,001	0,402±0,001	0,408±0,001
TE 203	[°C]	\	\	\	\
TE 807	[°C]	\	\	\	\
TI-802 (A)	[°C]	157,8±4,0	155,9±4,0	167,6±4,0	159,9±4,0
TI-803 (A)	[°C]	342,6±4,0	340,0±4,0	362,7±4,0	356,6±4,0
TI-804 (A)	[°C]	464,6±4,0	462,3±4,0	480,4±4,0	479,6±4,0
TI-802 (B)	[°C]	505,4±4,0	504,2±4,0	526,5±4,0	526,4±4,0
TI-803 (B)	[°C]	547,2±4,0	546,4±4,0	569,1±4,0	569,7±4,0
TI-804 (B)	[°C]	519,9±4,0	520,4±4,0	542,8±4,0	544,7±4,0
TI-806	[°C]	541,0±0,1	540,2±0,1	561,7±0,1	565,2±0,1
ΔC	[%]	6,90	3,36	3,53	4,16
X CH <sub>4</sub>	[%]	27,60±7,79	24,69±8,57	33,34±2,97	34,32±4,48
XH <sub>2</sub>	[%]	24,75±1,27	24,15±1,28	24,75±1,22	24,81±1,22
XCH <sub>4</sub>	[%]	58,52±1,17	59,11±1,22	52,00±1,09	51,53±1,10
XCO	[%]	0,29±0,01	0,30±0,01	0,54±0,01	0,54±0,01
XCO <sub>2</sub>	[%]	16,44±0,37	16,44±0,38	22,71±0,55	23,13±0,53

Tabella 9.16. Terza campagna di reforming e permeazione

		600 [°C] 5 [bar]	550 [°C] 6 [bar]	575 [°C] 6 [bar]	575 [°C] 6 [bar]
data		10/12/2013	12/12/2013	13/12/2013	19/12/2013
NCH <sub>4</sub>	[NI/min]	0,5	0,5	0,5	0,5
P	[bar]	4,896±0,006	6,001±0,002	6,003±0,002	6,003±0,002
Nletto	[NI/min]	0,774±0,036	0,725±0,005	0,728±0,004	0,721±0,004
Nret	[NI/min]	0,614±0,042	0,580±0,073	0,579±0,046	0,570±0,039
Nperm	[NI/min]	0,562±0,003	0,324±0,001	0,479±0,001	0,483±0,001
TE 203	[°C]	\	\	\	\
TE 807	[°C]	\	\	\	\
TI-802 (A)	[°C]	169,2±4,0	158,5±4,0	163,9±4,0	168,5±4,0
TI-803 (A)	[°C]	376,7±4,0	338,6±4,0	361,6±4,0	368,5±4,0
TI-804 (A)	[°C]	497,2±4,0	465,0±4,0	482,2±4,0	486,2±4,0
TI-802 (B)	[°C]	\	506,9±4,0	528,3±4,0	532,3±4,0
TI-803 (B)	[°C]	\	545,1±4,0	566,0±4,0	569,5±4,0
TI-804 (B)	[°C]	\	513,1±4,0	534,6±4,0	537,9±4,0
TI-806	[°C]	586,6±0,1	541,3±0,1	560,5±0,1	565,1±0,1
ΔC	[%]	0,90	6,36	4,19	6,03
X CH <sub>4</sub>	[%]	47,36±3,87	28,30±9,22	36,75±5,28	38,80±4,40
XH <sub>2</sub>	[%]	19,24±1,13	19,25±1,39	17,31±1,36	17,52±1,56
XCH <sub>4</sub>	[%]	42,89±0,86	61,82±1,29	54,60±1,16	53,72±1,19
XCO	[%]	0,99±0,02	0,24±0,01	0,47±0,01	0,43±0,01
XCO <sub>2</sub>	[%]	36,88±0,74	18,69±0,50	27,63±0,69	28,33±1,00

## 9.2 Appendice B

Tabella 9.17. Valori raccolti nella prove di permeazione del 18/02/2014

		18/02/2014					
T	[°C]	450	450	450	450	450	450
P	[bar(a)]	2	2,5	3	3,5	4	4,5
MFC H2	[%]	33,00	39,00	44,00	49,00	54,00	59,00
ingresso	[NI/min]	1,754	2,073	2,339	2,605	2,871	3,136
TI 802	[°C]	455,0	452,9	450,4	429,0	447,1	444,8
TI 803	[°C]	453,3	453,0	452,4	451,1	451,0	450,4
TI 804	[°C]	363,9	362,3	360,9	379,9	356,7	355,9
TI 806	[°C]	444,8	444,6	443,9	444,5	445,3	445,0
Portata retentato	[NI/min]	1,363	1,652	1,937	2,209	2,479	2,721
Portata permeato	[NI/min]	0,407	0,438	0,408	0,404	0,415	0,436
Δin-out	[%]	-0,90	-0,82	-0,28	-0,32	-0,81	-0,67

Tabella 9.18. Valori raccolti nella prove di permeazione del 18/02/2014

		18/02/2014					
T	[°C]	500	500	500	500	500	500
P	[bar(a)]	2	2,5	3	3,5	4	4,5
MFC H2	[%]	34,50	42,00	47,00	52,00	57,00	62,00
ingresso	[NI/min]	1,834	2,233	2,498	2,764	3,030	3,296
TI 802	[°C]	503,7	501,7	499,6	497,8	495,8	494,4
TI 803	[°C]	501,4	501,3	500,7	500,7	500,4	500,5
TI 804	[°C]	404,5	401,9	399,9	398,7	397,6	396,3
TI 806	[°C]	495,6	495,9	494,7	494,7	494,5	494,7
Portata retentato	[NI/min]	1,474	1,779	2,064	2,343	2,605	2,847
Portata permeato	[NI/min]	0,383	0,481	0,447	0,436	0,439	0,460
Δin-out	[%]	-1,28	-1,23	-0,53	-0,53	-0,47	-0,35

Tabella 9.19. Valori raccolti nella prove di permeazione del 25/02/2014

		25/02/2014					
T	[°C]	450	450	450	450	450	450
P	[bar(a)]	2	2,5	3	3,5	4	4,5
MFC H2	[%]	35,00	39,00	44,00	49,00	54,00	59,00
ingresso	[NI/min]	1,861	2,073	2,339	2,605	2,871	3,136
TI 802	[°C]	459,1	455,5	452,9	449,6	446,8	444,8
TI 803	[°C]	456,8	454,6	453,6	452,3	451,2	450,7
TI 804	[°C]	363,9	361,6	360,1	358,5	357,4	357,0
TI 806	[°C]	447,6	445,2	447,2	443,7	442,8	442,8
Portata retentato	[NI/min]	1,289	1,577	1,865	2,088	2,332	2,569
Portata permeato	[NI/min]	0,589	0,496	0,501	0,514	0,539	0,578
Δin-out	[%]	-0,92	-0,01	-1,18	0,12	0,01	-0,34

Tabella 9.20. Valori raccolti nella prove di permeazione del 25/02/2014

		25/02/2014					
T	[°C]	475	475	475	475	475	475
P	[bar(a)]	2	2,5	3	3,5	4	4,5
MFC H2	[%]	33,50	40,00	46,00	50,00	55,00	60,00
ingresso	[NI/min]	1,781	2,126	2,445	2,658	2,924	3,189
TI 802	[°C]	480,4	478,8	476,6	475,0	472,8	470,4
TI 803	[°C]	477,7	477,2	476,6	476,4	476,0	475,5
TI 804	[°C]	385,9	382,1	379,6	378,7	377,5	376,7
TI 806	[°C]	470,2	468,6	468,1	467,9	467,9	467,8
Portata retentato	[NI/min]	1,362	1,656	1,929	2,193	2,441	2,689
Portata permeato	[NI/min]	0,436	0,497	0,526	0,476	0,489	0,512
Δin-out	[%]	-0,94	-1,25	-0,39	-0,44	-0,21	-0,36

Tabella 9.21. Valori raccolti nella prove di permeazione del 25/02/2014

		25/02/2014					
T	[°C]	500	500	500	500	500	500
P	[bar(a)]	2	2,5	3	3,5	4	4,5
MFC H2	[%]	33,50	40,00	47,00	52,00	57,00	62,00
ingresso	[NI/min]	1,781	2,126	2,498	2,764	3,030	3,296
TI 802	[°C]	506,1	503,7	500,8	498,1	495,7	495,1
TI 803	[°C]	503,5	503,0	502,3	501,3	501,0	501,6
TI 804	[°C]	407,8	405,0	402,5	400,7	399,2	397,9
TI 806	[°C]	496,9	496,6	496,3	494,6	492,2	492,5
Portata retentato	[NI/min]	1,405	1,702	1,973	2,236	2,459	2,709
Portata permeato	[NI/min]	0,408	0,431	0,533	0,552	0,582	0,589
Δin-out	[%]	-1,82	-0,30	-0,31	-0,84	-0,33	-0,06

Tabella 9.22. Valori raccolti nella prove di permeazione del 26/02/2014

		26/02/2014					
T	[°C]	475	475	475	475	475	475
P	[bar(a)]	2	2,5	3	3,5	4	4,5
MFC H2	[%]	33,5	40,00	46,00	50,00	55,00	60,00
ingresso	[NI/min]	1,781	2,126	2,445	2,658	2,924	3,189
TI 802	[°C]	483,2	480,6	478,0	476,1	474,2	472,0
TI 803	[°C]	480,0	479,4	478,8	478,6	478,4	477,9
TI 804	[°C]	383,6	382,1	380,8	380,4	379,8	379,1
TI 806	[°C]	473,1	472,0	471,5	471,4	471,4	470,9
Portata retentato	[NI/min]	1,329	1,626	1,902	2,168	2,428	2,688
Portata permeato	[NI/min]	0,473	0,546	0,561	0,495	0,514	0,516
Δin-out	[%]	-1,15	-2,14	-0,71	-0,18	-0,64	-0,47

Tabella 9.23. Valori raccolti nella prove di permeazione del 26/02/2014

		26/02/2014					
T	[°C]	525	525	525	525	525	525
P	[bar(a)]	2	2,5	3	3,5	4	4,5
MFC H2	[%]	33,50	40,00	46,00	51,00	55,00	61,00
ingresso	[NI/min]	1,781	2,126	2,445	2,711	2,924	3,243
TI 802	[°C]	531,2	529,6	527,7	525,8	524,2	522,4
TI 803	[°C]	528,2	528,1	528,0	528,0	528,0	528,0
TI 804	[°C]	429,6	426,9	424,7	423,2	422,1	420,3
TI 806	[°C]	519,0	519,4	519,8	519,6	519,8	520,2
Portata retentato	[NI/min]	1,461	1,761	2,055	2,331	2,586	2,835
Portata permeato	[NI/min]	0,343	0,379	0,407	0,389	0,350	0,422
$\Delta$ in-out	[%]	-1,27	-0,64	-0,69	-0,33	-0,45	-0,45



## 9.3 Appendice C

Tabella 9.24. Componentistica del banco

COMPONENTISTICA BANCO			
Sigla	Componente	Modello	Descrizione
DES-100	Desolforatore del gas naturale	\	colonna destinata a rimuovere i componenti solforati dalla corrente di gas naturale. Materiale adsorbente: ossido di rame e triossido di molibdeno
SG-200	Generatore di vapore	007-006-000 Fermi	Vaporizzazione e surriscaldamento della miscela bifase (acqua e gas). La cessione di calore è affidata a un cavo scaldante elettrico (1760W).
MR-800	Reattore a membrane	REB	Reattore in Inconel, altezza 20" e diametro 1". Contiene 10 tubi membranati di diametro 0,125" e altezza 7". La membrana è di tipo supportata: materiale di supporto Inconel, film denso Pd0,77Ag0,23 di spessore 4,5 µm . Output dichiarato dal costruttore: 3 std l/min.
HX-900	Scambiatore di calore a acqua(fascio tubiero)	\	Garantisce il raffreddamento della corrente di retentato, permeato e di quella di by-pass. La corrente di idrogeno è a pressione atmosferica mentre le altre possono arrivare fino a 12 bar. L'acqua di raffreddamento entra a pressione e temperatura ambiente
SEP-900	Separatore di fase	\	Separatore della condensa
WR-900	Raccoglitore di condensa	\	Raccogli la condensa separata dal SEP-900 e permette di evacuarla all'esterno dell'impianto
WC-900	Colonna di raffreddamento	\	In caso di intervento della valvola di sicurezza garantisce il raffreddamento dei gas evacuati
BF-1000	Buffer	\	Allargamento di sezione della linea dell'idrogeno permeato. Garantisce all'uscita un flusso di idrogeno uniforme
VP-1000	Pompa a vuoto	\	

Tabella 9.25. Misuratori di portata (gas)

MISURATORI DI PORTATA (GAS)

Sigla	Casa costruttrice	Descrizione	Range operativo [Nl/min]	Soglia di sensibilità	Precisione
FI-1006	Bronkhorst	Thermal mass flow meter H <sub>2</sub> , pressione massima di esercizio 1 bar	0-8	0,2% FS	0,5%*RD+0,1%FS
FI-906	Bronkhorst	Thermal mass flow meter CO <sub>2</sub> , pressione massima di esercizio 1 bar	0-14	0,2% FS	0,5%*RD+0,1%FS
\	Bronkhorst	Thermal mass flow controller CH <sub>4</sub> , pressione massima di esercizio 11 bar	0-1	0,2% FS	0,5%*RD+0,1%FS
\	Bronkhorst	Thermal mass flow controller N <sub>2</sub> , pressione massima di esercizio 11 bar	0-1	0,2% FS	0,5%*RD+0,1%FS
\	Bronkhorst	Thermal mass flow controller H <sub>2</sub> , pressione massima di esercizio 11 bar	0-4	0,2% FS	0,5%*RD+0,1%FS
	Colaver	Flussimetro a bolla	0-5·10 <sup>-6</sup>		

Tabella 9.26. Misuratori di portata (liquido)

MISURATORE E CONTROLLORE DI PORTATA (LIQUIDO)

Sigla	Casa costruttrice	Modello	Descrizione	Range operativo [l/h]	Precisione
	Grund fos	DME2-18°-PP/E/C-F-3111F	Pompa dosatrice a membrana	0-2	±1%·RD

Tabella 9.27. Misuratori di temperatura

MISURATORI DI TEMPERATURA				
Sigla	Casa costruttrice	Descrizione	Range operativo [°C]	Precisione [°C]
TI-802	TC Misure e Controlli	Termocoppia K a isolamento minerale	0:1100 uso continuo -180:1300 uso breve	$\pm 2,5$ (-40 :+333 [°C]) $0,0075 \cdot T$ (+333 : +1200 [°C])
TI-803	TC Misure e Controlli	Termocoppia K a isolamento minerale	0:1100 uso continuo -180:1300 uso breve	$\pm 2,5$ (-40 :+333 [°C]) $0,0075 \cdot T$ (+333 : +1200 [°C])
TI-804	TC Misure e Controlli	Termocoppia K a isolamento minerale	0:1100 uso continuo -180:1300 uso breve	$\pm 2,5$ (-40 :+333 [°C]) $0,0075 \cdot T$ (+333 : +1200 [°C])
TE-802	TC Misure e Controlli	Termocoppia K a isolamento minerale	0:1100 uso continuo -180:1300 uso breve	$\pm 2,5$ (-40 :+333 [°C]) $0,0075 \cdot T$ (+333 : +1200 [°C])
TE-805	TC Misure e Controlli	Termocoppia K a isolamento minerale	0:1100 uso continuo -180:1300 uso breve	$\pm 2,5$ (-40 :+333 [°C]) $0,0075 \cdot T$ (+333 : +1200 [°C])
TI-806	TC Misure e Controlli	Termocoppia K a isolamento minerale	0:1100 uso continuo -180:1300 uso breve	$\pm 2,5$ (-40 :+333 [°C]) $0,0075 \cdot T$ (+333 : +1200 [°C])
TY-802	TC Misure e Controlli	Termocoppia J (Fe-CuNi) (Controllo SG)	20:700 [°C] uso continuo -180:750 [°C] uso breve durata	$\pm 2,5$ (-40 :+333 [°C]) $0,0075 \cdot T$ (+333 : +1200 [°C])
TSE-905	TC Misure e Controlli	Termoresistenza PT-100	-50:+200 [°C]	Classe B

Tabella 9.28. Sistemi di controllo della temperatura

SISTEMI DI CONTROLLO DELLA TEMPERATURA					
Sigla	Casa costruttrice	Modello	Descrizione	Range operativo	Precisione
TIC-200	Isopad	ICon-TD7000	Controllore temperatura SG	0:+1000 [°C]	$\pm 7,5$ [°C]
\	Reb	\	PID per il controllo della temperatura del forno	Tamb-900 [°C]	$\pm 1$ [°C]
TSIH-905	Dwyer Instrument	40T/40M	Termostato per il controllo della temperatura in ingresso al mass flow meter del retentato	0:55[°C]	$\pm 1$ [°C]

Tabella 9.29. Sistemi di misura della pressione

MISURATORI E INDICATORI DI PRESSIONE				
Sigla	Casa costruttrice	Descrizione	Range operativo [bar(g)]	Precisione [bar]
PT-801	Dwyer	Sensore piezoresistivo (TYPE 626)	0-20,67	0,25%* FS
PI-801	Satem	Manometro analogico	0-12	± 0,2
PT-901	Satem	Manometro analogico	0-12	± 0,2
PI-1001	Satem	Manometro analogico	0-12	± 0,2

Tabella 9.30. Sistemi di controllo della pressione

SISTEMI DI CONTROLLO DELLA PRESSIONE					
Sigla	Casa costruttrice	Modello	Descrizione	Range operativo [bar]	Precisione
E/P 903	Gesint	PC18.1	Convertitore elettropneumatico	0-8	<2%·RD
PSIH-801	Danfoss	KP36	Pressostato per il controllo della pressione massima dell'impianto	4-12	\

Tabella 9.31. Analizzatore di composizione

SISTEMA DI MISURA DELLA COMPOSIZIONE		
Casa costruttrice	Modello	Descrizione
Pollution	Vega GC- MPS H10	Lo strumento è attrezzato con 3 differenti colonne: 1. Colonna A di tipo CPSIL lunga 5 m adatta al riconoscimento di CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , n-butano e simili 2. Colonna B di tipo MOLSIEVE (setaccio molecolare) lunga 20 m adatta al riconoscimento di H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO 3. Colonna C di tipo PPQ lunga 10 m adatta al riconoscimento di H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> e umidità

---

## 10 Bibliografia

- [1] U.S Department of energy. (2014, Jan.) <http://www1.eere.energy.gov/>.
- [2] Claudia V. Diniz, Daniel Sperling, Robert M. Moor J. Fernando Contadini, "Hydrogen production plants: emissions and thermal efficiency analysis," Institute of transportation Studies, University of California, Davis, Articolo convegno 2000.
- [3] REB Research & Consulting. (1996) [www.rebresearch.com](http://www.rebresearch.com). [Online]. <http://www.rebresearch.com/H2perm2.html>
- [4] N.C. Dave, A.Y. Ilyushechkin, L.D. Morpeth, K.G. McLennan M.D. Dolan, "Composition and operation of hydrogen-selective amorphous alloy membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 285, pp. 30-55, November 2006.
- [5] M. Fowles, R. Hughes K. Hou, "Potential catalyst deactivation due to hydrogen ," *Chemical Engineering Science*, vol. 409–410, no. 54, pp. 3783-3791, January 1999.
- [6] Dr. Robert E. Buxbaum. REB Research & Consulting. [Online]. <http://www.rebresearch.com>
- [7] Diego Pizzi, "Caratterizzazione di membrane inorganiche per la separazione di idrogeno da gas di reforming," Università di Bologna, Bologna, Tesi di dottorato 2008.
- [8] Fabio Borgognoni, Andrea Moriani, Alessia Santucci, Silvano Tosti Monia Vadrucci, "Hydrogen permeation through Pd-Agmembranes: Surface effects and Sievert's law," *International Journal of hydrogen energy*, vol. 38, pp. 4144-4152, january 2013.
- [9] A.S.Mukasyan, A. Varma R.S. Souleimanova, "Pd membranes formed by electroless plating whit osmosis: H2 permeation studies," *AIChE Journal*, no. 48, pp. 262-268, 2002.
- [10] G. Lu, Y. Wang Y. Guo, "Preparation and characterization of Pd-Ag/ceramic composite membrane and application to ebhancement of catalytic dehydrogenatin of isobutane," *Separation and Purification Technology*, no. 32, pp. 271-279, 2003.
- [11] S.L. Liu, C.H. Chuang, Y.T. Chu Y.M. Lin, "Effect of incipient removal of hydrogen through palladium membrane on the conversion of methane steam reforming Experimental and modeling," *Catalysis Today*, no. 82, pp. 127-139, 2003.
- [12] Y. Matsumura, H. Suda, K. Haraya J. Tong, "Experimental Study of steam reforming of Methane in a Thin (6um) Pd\_Based Membrane Reactor," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, no. 44, pp. 1454-1465,

---

2005.

- [13] K. Hidajat, S. Kawi G.B. Sun, "Ultra thin Pd membrane on alfa-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow fiber by electroless plating: High permeance and selectivity," *Journal of Membrane Science*, no. 284, pp. 110-119, 2006.
- [14] J. Choi, M.P. Harold B.K.R. Nair, "Electroless plating and permeation features of Pd and Pd/Ag hollow fiber composite membranes," *Journal of Membrane Science*, no. 288, pp. 67-84, 2007.
- [15] Y. Wang, H. Xu, G. Xiong Y. Chen, "Efficient production of hydrogen from natural gas steam reforming in Palladium membrane reactor," *Applied Catalysis B: Environmental*, no. 81, pp. 283-294, 2008.
- [16] R. Whorh, M. Giacinti Baschetti, G.C. Sarti, K.-ichi Noda D. Pizzi, "Hydrogen permeability of 2,5 um palladium-silver membranes deposited on ceramic supports," *Jornal of Membrane Science*, no. 325, pp. 446-453, 2008.
- [17] E. a. Lombardo, L.M Cornaglia M.L. Bosko, "NaA zeolite as an effective diffusion barrier in composite Pd/PSS membranes," *Journal of Membrane Science*, no. 331, pp. 57-65, 2009.
- [18] W.-J. Pai, Y.-J. Chen, W.-H. Lin H.-F. Chang, "Autothermal reforming of methane for producing high-purity hydrogen in a Pd/Ag membrane reactor," *International Journal of Hydrogen Energy*, no. 35, pp. 12986-12992, 2010.
- [19] J. Boon, Y.C. van Delft, J.W. Dijkstra, R.W. van den Brink J.A.Z. Pieterse, "On the potential of nickel catalysts for steam reforming in membrane reactors," *Catalysis Today*, no. 156, pp. 153-164, 2010.
- [20] S.H.D. lee, M. Ferrandon, S. Ahmed D.D. Papadias, "An analytical and experimental investigation of high-pressure catalytic steam reforming of ethanol in a hydrogen selective membrane reactor," *International Journal of Hydrogen Energy*, no. 35, pp. 2004-2017, 2010.
- [21] S. Tosti, M. Vadrucci, A. Santucci F. Borgognoni, "Pure hydrogen production in a Pd-Ag multi-membranes module by methane steam reforming," *International Journal of Hydrogen Energy*, no. 36, pp. 7550-7558, 2011.
- [22] G. Iaquaniello, A. Salladini M. De Falco, "Experimental test on steam reforming of natural gas in a reformer and membrane modules (RMM) plant," *Journal of Membrane Science*, no. 368, pp. 264-274, 2011.
- [23] M. Ciacinti, G. Sarti J. Catalando, "Influence of water vapor on hydrogen permeation through 2,5 um Pd-Ag membranes," *Interntional Journal of Hydrogen Energy*, no. 36, pp. 8658-8673, 2011.
- [24] Leonardo Roses, "Micro-cogeneration with PEM fuel cells and membrane reactor technology," Politecnico di Milano, Milano, Tesi di dottorato 2012.

- 
- [25] Hengyoung Xu, Wenzhao Li Hui Li, "Study of  $n$  value and  $\alpha/\beta$  palladium hydride phase transition within the ultr-thin palladium composite membrane," *Journal of Membrane Science*, no. 324, pp. 44-49, July 2008.
- [26] G.X. Xiong, S.S. Sheng, N. Stroh, H.Brunner X.L. Pan, "Thin dense Pd membranes supported on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow fibers," *Chem. Commun*, p. 2536, 2001.
- [27] Erik Edwin Engwall, Yi Hua Ma Federico Guazzone, "Effect of surface activity, defects and mass transfer on hydrogen permeance and  $n$ -value in composite palladium-porous stainless steel membranes," *catalysis today*, vol. 118, pp. 24-31, July 2006.
- [28] Charudatta Subhash Patil, "Membrane reactor technology for ultrapure hydrogen production," University of Twente, Twente, tesi di dottorato 2005.
- [29] Dimitris I. Kondarides, Xenophon E. Verykios Paraskevi Panagiotopoulou, "Selective methanation of CO over supported noble metal catalysts: Effects of the nature of the metallic phase on catalytic performance," *Applied Catalysis A: General*, no. 344, pp. 45-54, April 2008.
- [30] Nouria Fatah, Sandra Capela, Yilmaz Kara, Oliver Gurrini, Andrei Y. Khodakov Jie Zhang, "Kinetic investigation of carbon monoxide hydrogenation under realistic conditions of methanation of biomass derived syngas," *Fuel*, no. 111, pp. 845-854, May 2013.
- [31] John R. Taylor, *Introduzione all'analisi degli errori*, II ed. Bologna, Italia: Zanichelli, 1982.
- [32] Gioele Di Marcoberardino, "Modellizzazione di un reattore a membrana per la produzione di idrogeno da gas naturale e realizzazione di un banco di prova," Politecnico di Milano, Milano, Tesi Magistrale 2011-2012.
- [33] Froment G. Xu J., "Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic Kinetics," *AIChE Journal*, vol. 35, no. 1, pp. 88-96, 1989.
- [34] Kikuchi K. Namaguchi T., "Intrinsic Kinetics and design simulation in a complex reaction network: steam methane reforming," *Chemical Engineering Science*, no. 43, pp. 2295-2301, 1988.
- [35] Houghes. R. Hou K., "The Kinetics of methane steam reforming over Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst," *Chemical Engineering Journal*, no. 82, pp. 311-328, 2001.
- [36] Campanari S, Silva P Macchi E., "Natural gas micro-cogeneration," Politecnico di Milano, Milano, ISBN 8873980163, September 2005.
- [37] E. Macchi, G. Manzolini S. Campanari, "Innovative membrane reformer for hydrogen production," *Int. Journal of Hydrogen Energy*, no. 33, pp. 1361-1373, 2008.
- [38] C. T. Ozaky et al, "Characterisation and permeation of palladium/stainless

- 
- steel membrane," *Journal of membrane science*, no. 149, pp. 259-268.
- [39] Basile A., E. Drioli Criscuoli A., "An analysis of the performance of membrane reactors for the water gas shift reaction using gas feed mixtures," *Catalysis Today*, no. 56, pp. 53-64, 2000.
- [40] Dewitt, Bergaman, Lavine Incropera, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, VI ed. USA: Wiley, 2007.
- [41] Li & Finlayson, "Heat Transfer in packed beds-a reevaluation," *Chem.Eng.Sci*, 1977.
- [42] Gilbert F. Froment Jianguo Xu, "Methane Steam Reforming: II. Diffusional Limitations and Reactor Simulation," *AIChE Journal*, vol. 35, no. 1, pp. 97-103, January 1989.
- [43] J.T. Cpstello, Z. Dardas, T. Hale, R.R. Hebert, G.C Marigliani, S.M. Opalka, Y. She, T.H. Vanderspurt R.R. Emerson, "Experimental demonstration of advance Palladium Membrane Separators for central High-Purity Hydrogen Production," United technologies Research Center, Rapporto DE-FC26-07NT43055, 2008.
- [44] Mossi Ghisolfi. (2013, Ottobre) Sito web Mossi Ghisolfi group. [Online]. <http://www.gruppomg.com>
- [45] E. Viola, F. Nanna, E. Larocca, M. Cardinale, D. Barisano F.Zimbardi, "Acid impregnation and steam explosion of corn stover in batch processes," *Industrial crops and products*, vol. 26, pp. 195-206, March 2007.
- [46] G. Dininno, G. Braccio I. de Bari, "Bioetanolo da residui della lavorazione del mais," ENEA, Matera, 2008.
- [47] Carl-Gustav Martensson, Mats Galbe, Guido Zacchi Per Sassner, "Steam pretreatment oh H2SO4-impregnated Salix for the production of bioethanol," *Bioresource Technology*, no. 99, pp. 137-145, November 2006.
- [48] Kim Olofsson, Tommaso Di Felice, Laura Ruohonen, Merja Penttila, Gunnar Liden. Lisbeth Olsson Magnus Ask, "Challenges in enzymatic hydrolysis and fermentation of pretreated Arundo donax revealed by a comparison between SHF and SSF," *Process Biochemistry*, no. 47, pp. 1452-1459, May 2012.
- [49] Dimitar Karakashev, Irimi Angelidaki Farid Talebnia, "Production of bioethanol from wheat straw: An overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation," *Bioresource Technology*, no. 101, pp. 4744-4753, December 2009.
- [50] A Gallifuoco, A. Saporosi, A. Spera, M. Cantarella F. Alfani, "Comparison of SHF and SSF processes for the bioconversion of steam-exploded eheecat straw," *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, no. 25, pp. 184-192, 2000.



- 
- [51] M.L. Bergamini, G. Baronetti, N. Amadeo, M. Laborde V. Mas, "A kinetic study of ethanol steam reforming using a Nickel based catalyst," *Spriger Science*, November 2008.
- [52] Baronetti Garciela, Amadeo Norma, Laborde Miguel Mas Veronica, "Ethanol steam reforming using Ni(II)-Al(III) layered double hydroxide as catalyst precursor Kinetic study," *Chemical Engineering Journal*, vol. 138, pp. 602-607, August 2007.
- [53] Ahmed Aboudheir, Raphael Idem, Ajay Dalai Abayomi Akande, "Kinetic modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol over a co-precipitated Ni<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub> catalyst in a packed bed tubular reforming," *Hydrogen Energy*, vol. 31, pp. 1707-1715, February 2006.
- [54] W.D. Davis, "Diffusion of gases through palladium," US Atomic Energy Commission, KAPL-1227 1954.
- [55] G. Toda, "Rate of permeation and diffusion coefficient of hydrogen through palladium," *Inst. Catal.*, pp. 13-19, 1958.
- [56] J.O Konecny R.C. Hurlbert, "Diffusion of hydrogen through palladium," *J. Chem. Phys.*, vol. 2, no. 34, pp. 655-658, 1961.
- [57] J.B. Hudson, G.S. Ansell S.A. Koffler, "Hydrogen permeation through alpha-palladium," *Trans. Metall. Soc. AIME*, no. 245, pp. 1735-1740, 1969.
- [58] J.R. Farraro, R.B. McLellan H. Katsuta, "The diffusion of hydrogen in palladium," *Acta Metall.*, no. 27, pp. 1111-1114, 1979.
- [59] G.L. Holleck, "Diffusion and solubility of hydrogen in palladium and palladium-silver alloys," *J. Phys. Chem.*, vol. 3, no. 74, pp. 503-511, 1970.