



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

DOTTORATO DI RICERCA IN Ingegneria Industriale

CICLO XXXI

COORDINATORE Prof. Ing. Maurizio De Lucia

«Studio di sistemi per la produzione distribuita di idrogeno e syngas basati su reforming autotermico catalitico multifuel»

Settore Scientifico Disciplinare Ingegneria Industriale/Studio teorico e sperimentale di sistemi di reforming autotermici innovativi per la produzione di idrogeno da syngas tramite processi catalitici per diverse taglie impiantistiche

Dottorando

Dott. Ing. Daniele Valtolina

(firma)

Tutore

Prof. Ing. Bruno Facchini

(firma)

Coordinatore

Prof. Ing. Maurizio De Lucia

(firma)

Anni 2016/2018

Sommario

1. Introduzione.....	7
1.1 Tecnologie di produzione dell'idrogeno	8
1.1.1. Steam Reforming	8
1.1.2 Ossidazione parziale.....	10
1.1.3. Reforming autotermico.....	11
1.1.4. Water-Gas-Shift.....	11
1.1.5 Elettrolisi dell'acqua.....	12
2. Reforming autotermico.....	14
2.1 Definizione del livello di integrazione e dell'efficienza energetica dell'unità ATR	14
2.2 Stato dell'arte del reforming autotermico.....	18
2.3 Analisi termodinamica per il processo ATR	26
3. Studio dello stadio di reforming autotermico	30
3.1 Analisi dei rapporti di alimentazione H_2O/C e O_2/C	30
3.2 Impianto di reazione	33
3.3 Studio dello stadio di WGS.....	34
3.4 Studio dello stadio di ossidazione preferenziale del CO	36
3.5 Studio dello stadio di pre-miscelazione gas di reazione multifuel.....	39
3.6 Progettazione del reattore.....	46
4. Studio di integrazione stadio separatore a membrana	52
4.1 Descrizione delle membrane	52
4.2 Membrane per la separazione dell'idrogeno.....	53
4.3 Reattori WGS con membrana per la separazione dell' H_2	56
4.4 Effetto della geometria del reattore.....	58
4.5 Effetto della posizione della membrana all'interno del reattore	59
4.6 Analisi brevetti	61
5. Studio degli aspetti di sicurezza ed analisi del rischio.....	88
6. Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori	92
6.1 Metodi di caratterizzazione dei catalizzatori	92
6.1.1 Analisi della densità apparente.....	92
6.1.2 Porosimetria a mercurio	93
6.1.3 Analisi termogravimetrica accoppiata a spettrometria di massa	95
6.1.4 Test di adesione agli ultrasuoni.....	96
6.1.5 Shock termico.....	97
6.1.6 Microscopia a scansione elettronica.....	98

6.1.7	Diffrazione di raggi x	98
6.1.8.	Misura di area superficiale specifica	100
6.1.9	Riduzione in programmata di temperatura	102
6.2	Ottimizzazione della formulazione chimica dei catalizzatori	104
7.	Prove di attività catalitica	107
7.1	Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori preparati	107
7.1.1	Porosimetria a mercurio	107
7.1.2	Diffrazione di raggi x	108
7.1.3	Misura dell'area superficiale.....	109
7.1.4	Riduzione in programmata di temperatura	109
7.1.5	Ossidazione in programmata di temperatura.....	110
7.2	Prove di attività catalitica per lo stadio di ATR	111
7.2.1	Prove di attività catalitica sullo stadio di WGS.....	114
7.2.2	Prove di attività catalitica sullo stadio di ATR+WGS	115
7.3	Prove di attività catalitica nel reattore	118
8.	Ingegneria di processo	121
9.	Adeguamenti tecnologico-impiantistici del sito SOL Salerno per l'interfaccia con il banco prova prototipo	126
9.1	Implementazione dei sistemi di sicurezza	136
10.	Prove di funzionalità in campo dell'impianto pilota	139
10.1	Test sperimentali effettuati su configurazione semplificata	139
10.2	Test sperimentali effettuati sulla configurazione modificata	148
10.3	Prove di funzionalità presso il sito SOL S.p.A. di Salerno	149
10.4	Test con variazione delle condizioni di alimentazione.....	161
11.	Validazione dei risultati in collaborazione con il CNR ITAE	170
12.	Conclusioni.....	175
13.	Bibliografia.....	184
14.	Nomenclatura.....	186

ABSTRACT

Allo stato dell'arte l'idrogeno viene ottenuto prevalentemente con processi di ossidazione del gas naturale o come prodotto di scarto del cracking dell'etilene. Solo in piccolissima parte l'idrogeno complessivamente impiegato a livello mondiale viene realizzato mediante processi elettrolitici alimentati con energia elettrica. La tecnologia di ossidazione del gas naturale attualmente utilizzata risulta sostenibile da un punto di vista del costo industriale solo se applicata su larga scala, quindi mediante impianti caratterizzati da una produttività oraria tipicamente dell'ordine di centinaia/ migliaia di Nm³/h e soprattutto da inerzie significative che ne permettono un funzionamento a regime su cicli continui.

Per questo motivo tale tecnologia trova sbocco preferenziale nell'applicazione in impianti petrolchimici di trattamento degli idrocarburi e pertanto il suo sfruttamento direttamente nei centri urbani o comunque nelle aree nelle quali non sono presenti grandi insediamenti industriali risulta limitato.

La tecnologia basata sull'elettrolisi dell'acqua viene utilizzata in misura ridotta rispetto alle dimensioni del settore dell'idrogeno in quanto la stessa implica l'utilizzo di notevoli quantità di energia elettrica in relazione al volume di idrogeno effettivamente prodotto e pertanto risulta penalizzata in molti contesti dal costo dell'energia elettrica che la rende scarsamente competitiva.

Gli aspetti sopra descritti limitano di fatto le logiche di produzione distribuita dell'idrogeno utilizzato come vettore energetico per applicazioni nel campo della mobilità sostenibile, degli ausiliari di potenza ad emissioni zero, etc.

Il presente lavoro di ricerca è stato finalizzato a superare tale stato dell'arte acquisendo le conoscenze necessarie a sviluppare a livello di prototipo preindustriale una tecnologia innovativa per la produzione di idrogeno attraverso un processo di reforming auto termico di metano e di combustibili liquidi e successive fasi di purificazione del gas prodotto in grado di produrre fino a 10 Nm³/h di idrogeno con cicli di accensione e spegnimento rapidi. Il suddetto processo di fatto riutilizza il calore sprigionato nella reazione di combustione/ossidazione per riscaldare i reagenti in ingresso alla stessa reazione e le successive sezioni di raffinamento autosostenendosi così termicamente con conseguente miglioramento dell'efficienza complessiva del sistema.

Le attività del progetto hanno preso il via dallo studio della sezione di reforming autotermico (ATR), partendo dall'analisi della letteratura esistente per poi passare ad una fase di analisi

cinetica e termodinamica. Si è poi passati a studiare lo stadio di Water Gas Shift (WGS), sede della reazione esotermica di ossidazione del CO da parte dell'H₂O (effettuando lo studio dello stadio di ossidazione preferenziale del CO (PROX), sia dal punto di vista termodinamico che cinetico) con conseguente liberazione di una molecola di H₂. L'attività di ricerca successiva ha riguardato lo studio dello stadio di separazione a membrana da integrare nel sistema pilota. Sulla base dei risultati ottenuti sono state studiate 4 possibili configurazioni di impianto prototipale per produrre H₂ a partire da gas naturale attraverso operazioni di reforming autotermico, water gas shift e separazione su PSA (Pressure Swing Adsorption) e membrana. Le configurazioni studiate si caratterizzano per l'uso di aria o ossigeno nel reattore ATR e per un impiego delle membrane metalliche in Pd/Ag.

Dallo studio e simulazione dello schema funzionale del processo si è poi passati alla progettazione e realizzazione di un primo banco studio in grado di produrre fino a 5 Nm³/h di H₂ mediante il reforming autotermico del metano.

Le prime serie di test effettuati e le prime conseguenti modifiche del sistema pilota hanno dimostrato che il prototipo era capace di autosostenersi efficacemente, garantendo in pochi minuti di funzionamento una produzione di syngas caratterizzata da una concentrazione di idrogeno pari ad almeno il 36-37% su base secca, con un contenuto equivalente di idrogeno pari a circa 5 Nm³/h una volta purificato.

I dati ottenuti in questa fase hanno evidenziato altresì come con il modulo di ATR fosse possibile avvicinarsi all'equilibrio termodinamico. Nella sezione di WGS l'analisi delle temperature ha dimostrato che il sistema non raggiungeva le condizioni di regime poiché le basse portate utilizzate richiedevano un maggior tempo di riscaldamento del sistema, in particolare nei punti più lontani dall'alimentazione.

Alla luce delle problematiche emerse il sistema di reazione è stato modificato migliorando il sistema coibentante, per ridurre le perdite di calore e minimizzare i transitori termici, e ricalibrando i sistemi di alimentazione gassosa raddoppiando le tubazioni in ingresso ed in uscita al controllore dell'aria.

La fase di sperimentazione condotta a valle delle modifiche descritte ha confermato le buone prestazioni del sistema ATR, che ha raggiunto agevolmente e definitivamente l'equilibrio termodinamico.

Si è quindi passati a valutare quali fossero le condizioni operative più idonee per il sistema nel suo complesso, individuando cioè i rapporti di alimentazione (H_2O/CO e $O_2/Fuel$) in grado di garantire la maggiore produttività sia del sistema ATR che di quello WGS.

L'aumento della portata totale di miscela reagente processata ha determinato un aumento della portata totale in uscita, e quindi di idrogeno prodotto. L'analisi dei dati di produzione di idrogeno ha dimostrato da un lato il fatto che l'utilizzo del rapporto di alimentazione $H_2O:O_2:Fuel = 0.80:0.60:1$ sembra fornire i risultati migliori, dall'altro il fatto che essere in grado di lavorare con rapporti $O_2/Fuel$ particolarmente bassi può consentire di massimizzare la produzione di idrogeno, riducendo l'incidenza delle reazioni di ossidazione totale. In tal modo, si è riusciti a raggiungere un livello di produttività di idrogeno pari a 7-10 Nm^3/h .

L'efficienza di scambio termico è risultata buona e tanto migliore all'aumentare della portata fino a raggiungere un valore stabile di circa il 60%.

Gran parte del calore associato ai gas di prodotto viene utilizzato per riscaldare i prodotti di reazione introdotti all'interno delle serpentine di scambio. In condizioni di rapporti stechiometrici e di portate ottimali le temperature nella zona di miscelazione raggiungono valori superiori ai $400^\circ C$ mentre la temperatura in uscita dalla sezione di scambio termico è di circa $180^\circ C$.

Il sistema pilota sviluppato, al termine dell'ultima fase di sperimentazione, è risultato avere un'ottima efficienza e compattezza, un grado maggiore di purezza dell'idrogeno prodotto rispetto agli impianti tradizionali di produzione di gas di sintesi e soprattutto un regime di funzionamento privo di inerzie significative in grado di raggiungere le condizioni di regime di produzione di $10m^3/h$ in meno di 10 minuti. Il processo prototipale realizzato risulta pertanto di assoluto interesse industriale per la conversione catalitica di idrocarburi gassosi e liquidi in gas di sintesi e/o idrogeno, integrato con stadi di water gas shift, ossidazione preferenziale e separazione a membrana, per l'impiego in sistemi decentralizzati di generazione di idrogeno e/o energia per applicazioni di taglia medio-piccola. Gli ottimi risultati raggiunti hanno gettato le basi per lo sviluppo di un sistema analogo ma di taglia industriale pari a $50 m^3/h$ che è attualmente in fase di test.

1. Introduzione

Allo stato dell'arte l'idrogeno può essere prodotto industrialmente impiegando due metodologie, ovvero il reforming degli idrocarburi (steam reforming, ossidazione parziale, reforming autotermico) o la scissione elettrochimica dell'acqua (elettrolisi). L'enorme diffusione dei combustibili fossili, il loro costo relativamente basso e una diffusa rete di distribuzione dei vari carburanti rende attualmente più conveniente la prima metodologia. Solo il 4% della produzione di idrogeno avviene per via elettrolitica, mentre il reforming di idrocarburi è oggi il metodo maggiormente adottato. I vantaggi e gli svantaggi di un'economia basata sull'impiego dell'idrogeno come vettore energetico sono oggi ormai noti, generatori d'idrogeno di grandi dimensioni ad alta efficienza combinati con un sistema di distribuzione e le pile a combustibile che funzionano con idrogeno potrebbero essere in grado di sostituire gli odierni sistemi di distribuzione elettrica e di generazione. La fonte energetica per la produzione dell'idrogeno potrebbe essere nucleare, o derivata da combustibili fossili, sebbene questa alternativa risulti poco sostenibile sotto il punto di vista della prevenzione dell'effetto serra.

Sebbene appaiano evidenti i vantaggi, oltre che la necessità, di una economia basata sull'idrogeno, detta tecnologia non è ancora diffusa. Una delle problematiche principali riguarda la capacità di stoccare e trasportare l'idrogeno in modo pratico ed economico essendo l'idrogeno caratterizzato da una molecola piccola ed energetica che tende a diffondersi in ogni tipo di materiale, talvolta indebolendo.

L'impiego massivo dell'idrogeno richiederà pertanto trasformazioni su larga scala nel settore dell'industria e dei trasporti. La soluzione che attualmente appare più praticabile per sopperire alla carenza di petrolio prevede l'utilizzo di combustibili fossili alternativi quali gas naturale, metano o GPL. E'inevitabile però che la crescente richiesta di queste fonti alternative porti al loro esaurimento, conducendo sul lungo termine alla stessa situazione critica che riguarda attualmente il petrolio.

Sebbene l'idrogeno sembri essere un vettore energetico estremamente vantaggioso, è fondamentale risolvere il problema di come distribuire questa energia alle utenze civili ed industriali. Il problema del trasporto delle fonti di energia (o dei vettori energetici) è sempre stato un fattore di vitale importanza nell'analisi dell'economia energetica.

L'idrogeno può però essere prodotto da metano o da altri idrocarburi leggeri con diversi gradi di efficienza. In questo senso l'idrogeno può essere prodotto anche in piccoli clusters

mediante dei reformer del metano, per poi alimentare pile a combustibile impiegando quindi metano o altri carburanti commerciali, con rendimenti vantaggiosi e sostenibili. Simili sistemi di reformer, accoppiati a celle a combustibile, possono essere adottati anche come fonte energetica dei veicoli, senza stravolgere eccessivamente le strutture delle attuali vetture, beneficiando però del vantaggio dell'assenza di organi di movimento alternativi propri dei motori a scoppio.

Il progetto di ricerca oggetto della presente tesi è stato finalizzato ad acquisire le conoscenze innovative necessarie a sviluppare una nuova tecnologia per la produzione di idrogeno attraverso un processo di reforming auto termico di metano e di combustibili liquidi e successive fasi di purificazione del gas prodotto, superando di fatto lo stato dell'arte per quanto riguarda sistemi integrati di produzione energetica per applicazioni di taglia medio-piccola.

1.1 Tecnologie di produzione dell'idrogeno

1.1.1. Steam Reforming

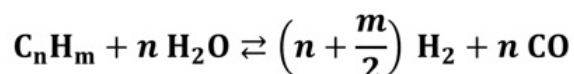
Lo Steam Reforming consiste in un processo chimico di ossidazione di un idrocarburo a contatto con vapore acqueo ad elevate temperature. Come risultato di tale processo di ossidazione, vengono liberate molecole di idrogeno.

Detto processo prevede quattro step:

1. Purificazione dei reagenti;
2. Steam Reforming dell'idrocarburo, con produzione di H₂ e CO;
3. Ossidazione del CO in CO₂ (noto come CO-Shift o Water-Gas-Shift);
4. Purificazione dei prodotti.

La purificazione (che consiste principalmente nella desolforazione) dei reagenti è necessaria per eliminare la possibilità di avvelenamento dei catalizzatori impiegati nelle fasi successive del processo.

Lo steam reforming vero e proprio comprende principalmente il secondo ed il terzo degli step precedentemente elencati e riassunti dalla seguente reazione:



Il rapporto m/n indica il tipo di gas (m/n = 4 metano, m/n = 2,25 iso-ottano, m/n = 2,17 dodecano, ecc.).

Poiché lo steam reforming è una reazione endotermica di equilibrio, per renderla possibile è necessario fornire calore al sistema. Per ottenere conversioni elevate sono necessarie notevoli temperature di esercizio, superiori ai 700°C. Tuttavia, per fornire calore ad un sistema già a temperature elevate, è necessario un fluido riscaldante ancora più caldo, il cui impiego comporta problematiche di tenuta termica dei materiali dell'impianto. Quindi, nei processi industriali attualmente disponibili, lo steam reforming viene effettuato in 2 steps. Nella prima fase il metano (o qualsiasi idrocarburo utilizzato) ed il vapore vengono mantenuti ad una temperatura di 700 ÷ 800°C, con un grado di conversione dell'idrocarburo pari a circa 90%. Nella seconda fase, si aggiunge aria o ossigeno ai gas prodotti dal reforming, per sfruttare la reazione di combustione di una frazione dell'idrogeno al fine di riscaldare ulteriormente la corrente gassosa, raggiungendo temperature compresa fra i 1000 ed i 1200°C. In tal modo è possibile ottenere una conversione quasi totale dell'idrocarburo.

Date le alte temperature, il sistema raggiunge facilmente l'equilibrio. Tuttavia, è possibile che avvengano reazioni secondarie che hanno come conseguenza la formazione di coke. Pertanto è necessario l'impiego di catalizzatori in Nichel o Platino) per impedire la formazione di composti carboniosi.

La reazione di steam reforming comporta un aumento delle moli totali, pertanto risulta facilitata in condizioni di bassa pressione e, di conseguenza, con un rapporto di alimentazione vapore / idrocarburo il più elevato possibile. L'impiego di una quantità eccessiva di vapore, tuttavia, risulta economicamente non sostenibile, poiché anche il vapore in eccesso dovrebbe essere portato alla temperatura delle condizioni di reazione, con conseguente rilevante consumo di energia termica. Pertanto i reattori di steam reforming più diffusi ed utilizzati prevedono l'impiego di uno scambiatore a fascio tubiero fornito di un bruciatore nella parte alta del mantello. La corrente da riformare scorre dal lato tubo mentre i gas combusti passano dal mantello in senso discendente fornendo calore ai reagenti presenti nei tubi, all'interno dei quali è posizionato il catalizzatore.

Gli impianti caratterizzati dalla configurazione descritta comportano un dimensionamento elevato e non riproducibile in taglia medio-piccola.

Una tipologia innovativa di reattore, particolarmente impiegata per impianti di generazione di energia elettrica e termica per piccoli gruppi abitativi, prevede l'impiego di scambiatori a

piastre per effettuare la reazione di steam reforming, consentendo di contenere la taglia degli impianti. Tuttavia, questa soluzione comporta rilevanti perdite di carico.

Infine, per quanto riguarda la purificazione dei prodotti, detta operazione prevede l'eliminazione di eventuali sottoprodotti (CO, CO₂, idrocarburi non convertiti, vapore in eccedenza, ecc.). Il grado di purificazione necessario dipende dall'impiego finale dell'idrogeno.

1.1.2 Ossidazione parziale

Con il processo di ossidazione parziale (POX) degli idrocarburi è possibile ottenere un'ossidazione in condizioni di difetto di ossigeno.

La reazione di ossidazione parziale consiste sostanzialmente nel susseguirsi di diverse reazioni. In una prima fase si assiste all'ossidazione totale di parte di combustibile. Il calore sviluppato dalla reazione di combustione viene parzialmente utilizzato per consentire le reazioni di "steam reforming" e di "dry reforming".

La reazione è endotermica ed estremamente veloce, e necessita pertanto di tempi di contatto brevi. Ciò permette un dimensionamento del reattore molto minore rispetto allo steam reforming, ma comporta anche una resa di idrogeno minore. Impiegando il metano, ad esempio, con l'ossidazione parziale si producono 2 moli di H₂ per ogni mole di metano, contro le 3 moli ottenibili utilizzando lo steam reforming.

Dal punto di vista dei vantaggi associati alla ossidazione parziale, è necessario sottolineare che detta reazione non richiede l'impiego di un catalizzatore, e che, a temperature di tra i 1300 ÷ 1500°C, permette di ottenere la conversione completa dell'idrocarburo utilizzato riducendo la possibilità di formazione di carbonio o fuliggine. Inoltre l'assenza del catalizzatore rende superflua la desolforizzazione, con conseguenti risparmi delle economie di processo. Di contro, la gestione di temperature così elevate risulta difficoltosa, costringendo comunque all'impiego di un catalizzatore per poter contenere le temperature nell'intorno degli 800 ÷ 1000°C, con una cinetica comunque elevata ma inibendo reazioni indesiderate quali quelle di cracking.

Le tipologie di catalizzatori più impiegate in questa applicazione sono a base nichel, che però non impedisce la formazione di coke, o rodio, che però risulta estremamente costoso. A valle del reattore di ossidazione parziale è comunque necessario impiegare un reattore per il WGS (water gas shift), ed eseguire l'operazione di purificazione dei prodotti.

1.1.3. Reforming autotermico

Il reforming autotermico (ATR) prevede la concomitanza dei due processi precedentemente descritti, ovvero steam reforming ed ossidazione parziale. Impiegando l'ATR è possibile ottenere una percentuale di conversione di idrocarburo e un rapporto H₂/CO intermedi rispetto alle altre due tecnologie, ma senza l'obbligo di impiego di un apporto diretto di energia termica dall'esterno.

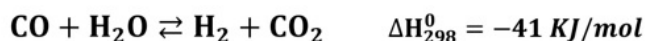
Il reforming autotermico prevede che all'interno del reattore vengano inseriti sia il combustibile che il vapore e l'aria (o l'ossigeno). Attraverso reazioni di combustione o ossidazione parziale, l'ossigeno reagisce con l'idrocarburo liberando un certo quantitativo di energia. Detta energia permette di innescare la reazione di steam reforming tra il vapore e il combustibile rimanente.

Il processo di reforming autotermico risulta, fra quelli finora analizzati, il più versatile e controllabile, oltre a essere quello caratterizzato dalla minore formazione di coke. Non sono inoltre necessari i generatori di vapore ed i bruciatori, il che permette di ridurre sensibilmente la taglia dell'impianto.

I catalizzatori utilizzati nel reforming autotermico devono sia favorire l'ossidazione dell'idrocarburo che garantire un grado soddisfacente di reforming. Solitamente, a tale scopo, si utilizzano catalizzatori a base di ossido di nichel (su allumina) ossido di calcio ed ossido di magnesio.

1.1.4. Water-Gas-Shift

Tutti i processi analizzati necessitano di un'ulteriore fase di conversione a valle, ovvero la reazione di Water-Gas-Shift (WGS). Tale fase ha lo scopo di eliminare l'ossido di carbonio (CO) dalla corrente in uscita dagli stadi di reforming mediante una reazione con vapore acqueo. Ciò consente di produrre un'ulteriore mole di idrogeno per ogni mole di CO convertita, come illustrato nella seguente reazione:



Detta reazione, debolmente esotermica, risulta favorita a temperature minori di 200°C, che ovviamente comportano cinetiche molto lente. Pertanto, è necessario l'impiego di un catalizzatore. Inoltre, poiché la reazione è esotermica, l'impiego di un reattore adiabatico causa, durante il processo di conversione di CO, lo sviluppo di calore che riscalda la corrente,

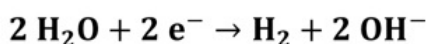
limitando l'efficacia del processo di conversione massima. Per ovviare a tale criticità, il processo viene solitamente suddiviso in due stadi, con una fase intermedia di raffreddamento. Il primo stadio, lo Shift di alta temperatura (WGS-HT), prevede temperature prossime a 350°C e l'impiego di un catalizzatore a base di ferro e cromo, mentre il secondo stadio, lo Shift di bassa temperatura (WGS-LT) viene condotto a temperature nell'intorno dei 220°C, con l'impiego di catalizzatori a base di rame e zinco.

1.1.5 Elettrolisi dell'acqua

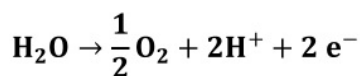
L'elettrolisi dell'acqua consiste in un processo elettrochimico nel quale, al passaggio di corrente elettrica, avviene la decomposizione dell'acqua in ossigeno ed idrogeno gassosi.

Per ottenere tale risultato è necessario l'impiego di una cella elettrolitica, che in generale comprende da due elettrodi di un metallo inerte (ad es. platino) immersi in una soluzione elettrolitica e connessi ad un generatore di corrente. L'azione della corrente elettrica permette di dissociare la molecola d'acqua negli ioni H_3O^+ (in quanto i protoni liberi non possono esistere in soluzione) e OH^-

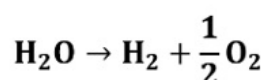
Al catodo avviene una reazione di riduzione che permette agli ioni idrogeno di acquisire elettroni, con la conseguente formazione di idrogeno gassoso:



All'anodo, invece, gli ioni idrossido subiscono un'ossidazione e cedono elettroni, secondo la reazione:



Considerando la reazione completa



Si ottiene un volume di idrogeno doppio del volume di ossigeno.

L'elettrolisi in acqua pura è un processo molto lento, poiché in tal caso ioni H^+ si accumulano al catodo (dove l'acqua è basica) e ioni OH^- si accumulano all'anodo (dove l'acqua è acida) e le cariche elettriche si respingono ed impediscono il passaggio di corrente nel circuito finché non sono diffuse lontano dall'elettrodo.

Aggiungendo all'acqua un elettrolita solubile (KOH, H₂SO₄ o NaOH), che si dissocia in anioni e cationi che possono compensare la carica degli H⁺ e OH⁻, la conduttività aumenta sensibilmente.

L'elettrolisi dell'acqua permette di ottenere sia idrogeno che ossigeno puro senza formazione di gas serra. Tuttavia, il processo comporta consumi energetici sensibilmente maggiori rispetto a quelli legati all'impiego di celle a combustibile o della combustione di idrogeno, ed è caratterizzato da una bassa resa.

2. Reforming autotermico

2.1 Definizione del livello di integrazione e dell'efficienza energetica dell'unità ATR

Prendendo il via dall'analisi dello stato dell'arte e dell'esperienza maturata nell'ambito di precedenti attività di ricerca, è stato possibile studiare una serie di configurazioni alternative per la produzione di H₂ a partire da gas naturale attraverso operazioni di reforming autotermico, water gas shift e separazione su PSA e membrane. Ogni configurazione è stata studiata nell'ottica di ottenere un elevato livello di efficienza energetica con impianti di dimensioni ridotte e caratterizzati da una notevole facilità e flessibilità di impiego.

Ciascuna configurazione è caratterizzata dall'impiego di aria o ossigeno nel reattore ATR e utilizzo di membrane metalliche in Pd/Ag, che rappresentano una nuova frontiera nella separazione dell'idrogeno e nei reattori a membrane.

Sono stati considerati due livelli di temperatura per il reattore di ATR e, per ciascuno livello, sulla base di studi di letteratura, sono state stimate le capacità di conversione e l'efficienza energetica complessiva.

La prima configurazione (configurazione A, Fig. 1) comprende le operazioni di ATR ad alta temperatura, seguite da water gas shift e recupero di idrogeno su PSA. Detta configurazione costituisce il termine di paragone per la valutazione della fattibilità tecnico-economica delle altre soluzioni studiate.

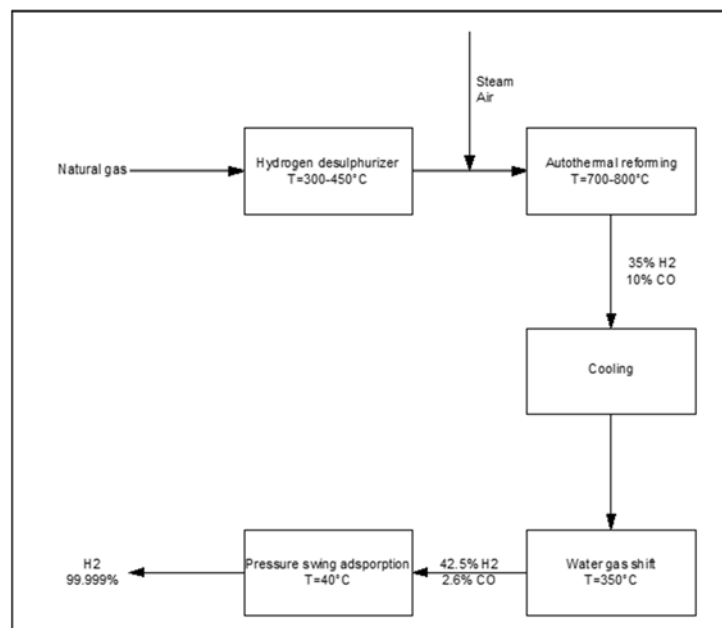


Figura 1: Schema a blocchi della configurazione A

Il primo step consiste nella desolforazione del gas naturale impiegando un catalizzatore a base di Co e Mo a temperature di 300-400°C. Il prodotto della reazione (H_2S) viene adsorbito su un letto di ZnO a circa 400-450°C. Il livello di zolfo nel gas naturale viene così ridotto a livelli inferiori a 0.1 ppm. La rimozione dello zolfo e degli altri composti solforati è necessaria per salvaguardare il catalizzatore dello shift, estremamente sensibile alla presenza di tali composti. Il catalizzatore dell'ATR non è invece sensibile alla presenza dello zolfo.

I parametri operativi della reazione di reforming sono il rapporto S/C e il rapporto fuel/air. Questi due rapporti, insieme al grado di preriscaldamento del gas in ingresso, all'aria ed allo steam determinano la temperatura nel reattore. Per quanto riguarda la pressione operativa del reattore di reforming, questa va impostata tenendo conto che l'operazione di purificazione dell'idrogeno su PSA deve essere condotta ad una certa pressione (ad esempio 8 barg), sebbene una pressione elevata penalizzi la conversione di gas naturale. Per lo stadio di ATR si è considerato di un catalizzatore commerciale a base di Pt/Pd supportato su monolite.

La seconda configurazione studiata (configurazione B, Fig. 2) prevede che la reazione di reforming auto-termico avvenga ad alta temperatura. Al posto dell'aria viene alimentata una corrente di O_2 puro, al fine di aumentare la pressione parziale dell'idrogeno nelle successive fasi di purificazione. Il calore delle correnti in uscita dal reattore viene utilizzato per preriscaldare le correnti in ingresso (gas naturale e acqua). In tal modo la corrente di gas viene raffreddata fino alla temperatura tipica dello shift, che viene realizzato in un reattore a membrana dove avviene la contemporanea rimozione dell'idrogeno prodotto. Anche in questo caso si ipotizza di utilizzare un catalizzatore commerciale a base di Pt/Pd supportato su monolite e di operare alle stesse condizioni assunte per la configurazione A.

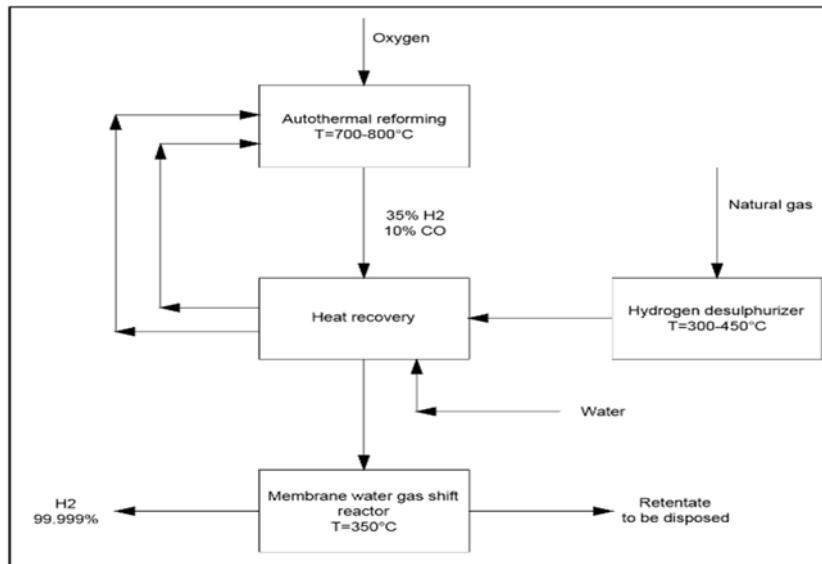


Figura 2: Schema a blocchi della configurazione B

La configurazione C (Fig. 3) è stata sviluppata considerando di lavorare a bassa temperatura. Lo stadio di recupero del calore dai reagenti non è necessario poiché la reazione auto-termica viene realizzata alla stessa temperatura dello shift, temperatura che è compatibile anche con quella operativa standard delle membrane.

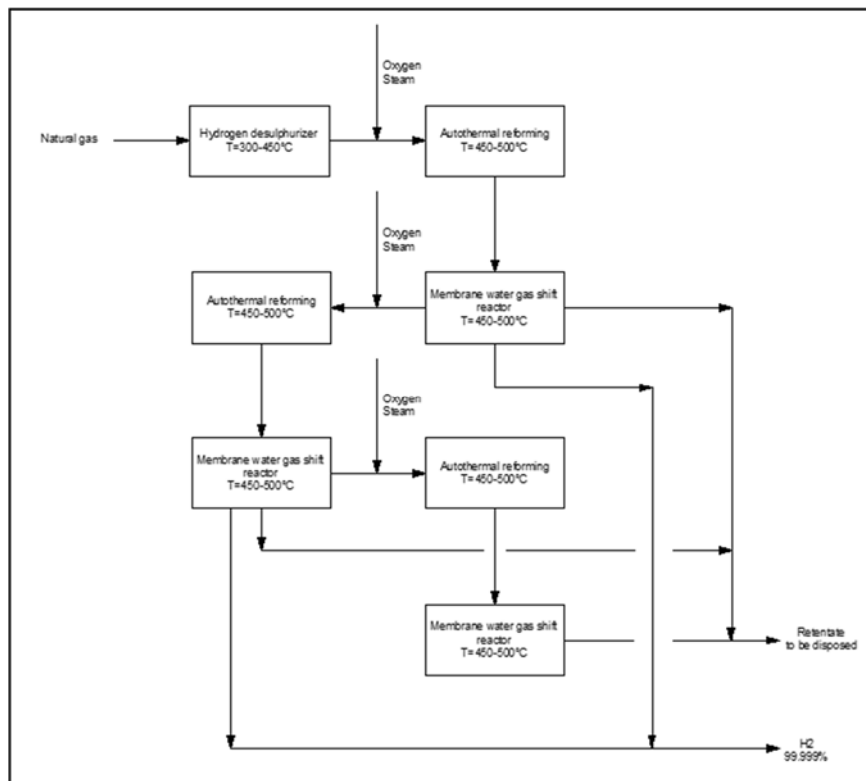


Figura 3: Schema a blocchi della configurazione C

Infine, la configurazione D (Fig. 4) prevede l'impiego di aria al posto dell'ossigeno.

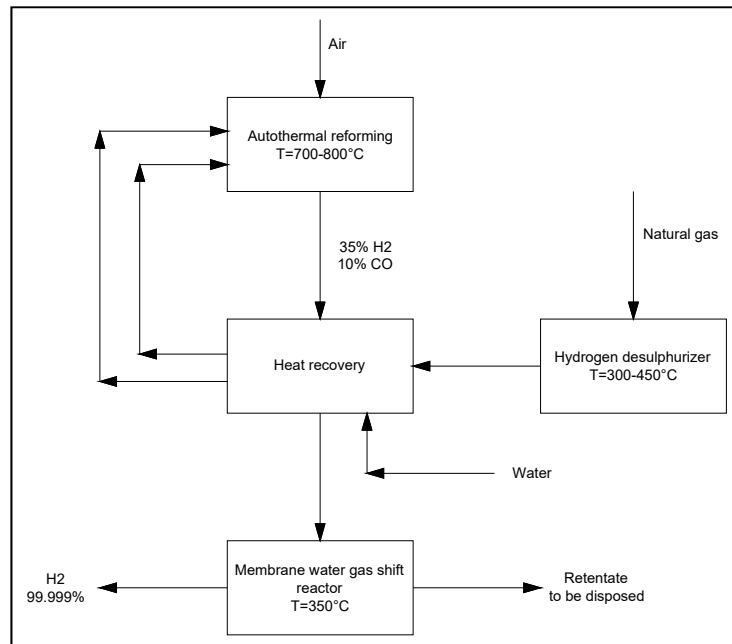


Figura 4: schema a blocchi della configurazione D

Volendo studiare un processo flessibile, semplice da gestire ed economico, si è optato per un sistema che non preveda l'impiego di ossigeno (e la relativa produzione locale) e che è quindi sia caratterizzato da:

- alimentazione metano-vapore-aria;
- reazione di reforming auto-termico ad alta temperatura;
- purificazione su membrana.

Lo schema di processo prevede il preriscaldamento dei reagenti mediante dei preriscaldatori riscaldati grazie al calore ottenuto dai prodotti di reazione. I reagenti sono quindi preriscaldati ed inseriti nel reattore ATR dove sono convertiti in una miscela di H₂, CO e CO₂.

La corrente in uscita dal reattore contiene anche il metano non convertito, il vapor d'acqua e l'azoto nel caso di alimentazione con aria. L'ossigeno invece viene tutto consumato all'interno del reattore.

La corrente di gas in uscita dal reattore ha una temperatura compresa tra 750 e 800°C pertanto si è previsto uno stadio di recupero termico sia per garantire il riscaldamento e la vaporizzazione dei reagenti che per effettuare il simultaneo raffreddamento dei prodotti fino alla temperatura dello stadio successivo di WGS e di purificazione su membrana (circa 435°C-450°C).

La corrente di prodotto viene quindi inviata allo stadio di WGS dove il CO è convertito a CO₂ con ulteriore produzione di idrogeno. Il recupero dell'idrogeno è stato previsto mediante

uno stadio a membrana dove viene alimentato vapore di sweeping lato permeato al fine di ridurre la pressione parziale di idrogeno e aumentare la forza motrice del processo di recupero di prodotto. La superficie di membrana necessaria per purificare il gas in uscita garantendo una percentuale di recupero dell'idrogeno pari al 70% è stata stimata in 0,4m².

2.2 Stato dell'arte del reforming autotermico

Negli ultimi anni il reforming autotermico degli idrocarburi ha riscosso un crescente consenso tra le tecniche di produzione di idrogeno disponibili finalizzate alla cogenerazione di energia e calore. Le caratteristiche che fanno emergere l'ATR come soluzione preferenziale rispetto alle tradizionali tecniche di Steam Reforming e di Ossidazione Preferenziale sono le dimensioni contenute e i costi ridotti, così come la rapidità delle fasi di start-up e shut-down, la facilità di risposta ai cambiamenti delle condizioni di alimentazione e la flessibilità nella scelta degli idrocarburi per l'alimentazione.

Nel reforming autotermico l'idrocarburo reagisce contemporaneamente con il vapore e con l'ossigeno. Pertanto la scelta dei parametri operativi, quali i rapporti di alimentazione O₂/C e H₂O/C, così come la temperatura di reazione, assume una notevole importanza sulla distribuzione dei prodotti e quindi sulla conversione del combustibile e selettività della reazione. Allo stesso modo, la scelta dei rapporti di alimentazione influenza il valore di temperatura termo-neutrale, ossia la condizione in cui il calore generato dalle reazioni esotermiche equivale al calore speso dalle reazioni endotermiche. Alcuni studi (2) già riportano prove condotte sul reforming autotermico del metano a diversi valori di rapporto di alimentazione H₂O/O₂/C e in condizioni adiabatiche è stato analizzato il profilo termico del letto catalitico. I risultati ottenuti evidenziano che nella parte iniziale del catalizzatore, e per un tratto molto breve, la temperatura cresce rapidamente fino a valori di circa 1000°C. Successivamente si verifica una diminuzione della temperatura, in un primo momento repentina e via via meno marcata. Dall'analisi del profilo termico emerge che nella prima fase del letto catalitico prevale la reazione di ossidazione (totale o parziale) del metano, che essendo esotermica produce un violento aumento di temperatura. In questa fase tutto l'ossigeno alimentato reagisce con l'idrocarburo. Nella fase a temperatura decrescente prevale la reazione altamente endotermica di steam reforming. La pendenza della curva della temperatura dipende ovviamente dalla velocità di queste due reazioni. E' pertanto chiaro che l'avanzamento della reazione di steam reforming è via via decrescente lungo il letto catalitico, sia a causa dell'esaurirsi dei reagenti (metano e acqua), sia a causa dell'abbassamento della

temperatura. Dallo studio della letteratura disponibile (3) emerge che sono stati condotti alcuni test sul reforming autotermico dell'etanolo mediante un catalizzatore a base di rodio su cerio in condizioni isoterme. Le prove sono state condotte fissando il rapporto di alimentazione e il tempo di contatto, e facendo variare la temperatura di reazione. Detto studio evidenzia che la resa di idrogeno aumenta all'aumentare della temperatura, favorendo le reazioni di steam reforming. Si nota altresì che per temperature superiori ai 550°C si ha una drastica riduzione di CO₂ accompagnato da un aumento di CO. Ciò è dovuto alla crescente inibizione della reazione di Water Gas Shift a temperature elevate.

Altri studi (4) sono stati condotti sul reforming autotermico di diversi combustibili liquidi a diverso punto di ebollizione (tra 190 e 325°C) in un reattore isoterma a 550°C e con un rapporto di steam-to-carbon pari a 2.2. Lo studio dimostra che la conversione aumenta all'aumentare dell'ossigeno alimentato, ma che per valori superiori a O₂/C = 0.48 i benefici ottenuti diventano modesti. Da punto di vista della resa ad idrogeno, valori troppo alti di O₂/C comportano una perdita di idrogeno per ossidazione, mentre valori troppo bassi portano ad una minore conversione di idrocarburo e quindi riducono la resa. Gli idrocarburi più leggeri e a struttura maggiormente lineare risultano più reattivi.

Un vantaggio evidente degli impianti di reforming autotermico risiede nell'autosostentamento dei processi. La reazione endotermica di steam reforming è alimentata dal calore sviluppato dalla reazione di ossidazione dell'idrocarburo. Lo steam reforming è tanto più favorito quanto maggiore è la temperatura di reazione, e a loro volta le reazioni successive di WGS sono favorite a basse temperature. Risulta pertanto evidente la necessità di recuperare calore dai gas di scarico per trasferirlo alle correnti di alimentazione. Lo studio e lo sviluppo degli impianti ATR pongono pertanto una considerevole attenzione all'aspetto dell'integrazione termica del sistema ed all'influenza che i rapporti di alimentazione esercitano sulle temperature. La fattibilità di una integrazione termica all'interno di un fuel processor è stata spesso oggetto di studio.

Un primo approccio sviluppato da Sopena et al. (5) prevede il recupero termico tra le tre fasi principali di un fuel processor: ATR, WGS e PROX. I tre stadi sono intervallati da scambiatori di calore che hanno il duplice compito di preriscaldare i reagenti e di raffreddare la corrente di reazione fino a temperature compatibili con lo stadio in cui la corrente stessa deve entrare. Lo studio effettuato evidenzia serie difficoltà nell'effettuare lo start-up dell'impianto senza ricorrere ad un preriscaldamento esterno. Un simile approccio è stato utilizzato da Roychoudhury et al. (6) (laddove l'acqua viene utilizzata per il recupero termico dai gas

esausti dell'ATR. Il vapore così generato diventa vettore termico per preriscaldare prima l'aria e successivamente il combustibile liquido, riducendo al minimo la possibilità di un cracking dell'idrocarburo mediante un preriscaldamento o una vaporizzazione diretta. I rapporti di alimentazione sono modulati al fine di ottenere da un lato un preriscaldamento dei reagenti alla temperatura desiderata e dall'altro un raffreddamento dei prodotti fino a temperature di 300-350°C, compatibili con una successiva fase di WGS. La fase di start-up risulta piuttosto articolata. Il preriscaldamento del catalizzatore viene realizzato mediante una apposita candela elettrica. Raggiunta la temperatura di "light off", il reattore viene alimentato con aria e combustibile a temperatura ambiente. Il calore generato dalla combustione viene utilizzato per preriscaldare l'acqua viene poi alimentata al sistema. Il warm-up del reattore viene così raggiunto in meno di 1 minuto, mentre rapporti di alimentazione H₂O/O₂/C = 1.1/1.2/1 riescono a garantire una conversione fino a 95% del combustibile.

Il monitoraggio del processo lungo il letto catalitico diventa un aspetto fondamentale nel coniugare la ricerca delle performance del reformer autotermico e l'intensificazione di processo. In alcuni lavori (7) di letteratura il catalizzatore (un monolite a nido d'ape) è diviso in quattro pezzi, intervallati da tubi di campionamento e termocoppie per il monitoraggio del processo. Negli impianti di reforming di combustibili liquidi, un aspetto fondamentale da approfondire è senz'altro il sistema di alimentazione dell'idrocarburo. Detto idrocarburo, prima di raggiungere la zona catalitica, deve essere adeguatamente miscelato agli altri reagenti, ossia aria e vapore. Il metodo più diffuso, seppur estremamente dispendioso, nelle prove di laboratorio, prevede la vaporizzazione del combustibile mediante un apposito scambiatore. La miscelazione dei diversi reagenti avviene in fase gas. Una valida alternativa risiede nell'atomizzazione dell'idrocarburo mediante o iniezione (continua o alternata) del combustibile o mediante iniezione assistita da ultrasuoni. Entrambe le metodologie hanno lo scopo di produrre l'idrocarburo liquido in goccioline finissime, capaci di vaporizzare in tempi estremamente brevi, facilitando in tal modo il corretto mescolamento con gli altri reagenti e riducendo il rischio di fenomeni di cracking.

Uno studio condotto da Kang et al. (23) Ha verificato le prestazioni di un sistema di iniezione assistito dagli ultrasuoni nel reforming autotermico del diesel. Kang sostiene che l'atomizzazione realizzata esclusivamente mediante l'espansione in alta pressione produce una elevata velocità del combustibile, che potrebbe arrivare al catalizzatore prima di potersi miscelare con gli altri reagenti, oltre che aumentare di molto le dimensioni globali dell'impianto. La soluzione proposta prevede l'utilizzo in un iniettore ad ultrasuoni, in cui un

trasduttore piezoelettrico produce vibrazioni tali da atomizzare il carburante in goccioline di circa 40 micron (con dispersione molto bassa). Le prove condotte hanno riportato i benefici apportati dall'iniezione assistita da ultrasuoni, sia in termini di resa di idrogeno che in termini di conversione del combustibile liquido.

Biniwale et al. (24) hanno invece condotto prove di reforming autotermico dell'iso-ottano utilizzando un sistema di alimentazione ad alta pressione (120 bar) con flusso pulsato. Il particolare metodo di alimentazione crea delle condizioni di bagnato-secco alternato sulla superficie del catalizzatore. Il flusso pulsato viene realizzato mediante l'apertura e la chiusura di un apposito ugello. Le aperture sono caratterizzate da una ampiezza di apertura e da una frequenza di apertura. L'alternanza della fase secca e bagnata riesce a garantire più alte percentuali di conversione anche per basse quantità di catalizzatore. E' stato dimostrato che il flusso pulsato garantisce rese doppie di idrogeno rispetto al medesimo reattore configurato con alimentazione continua. Nel processo di reforming autotermico assume un'elevata importanza la scelta del catalizzatore che, oltre che sul grado di avanzamento della reazione, incide fortemente sulla selettività della reazione. Pertanto, la scelta di una specie attiva piuttosto che un'altra può portare la reazione a prodotti differenti. Ovviamente la scelta della specie attiva viene eseguita in funzione delle condizioni operative e del combustibile che si intende utilizzare. Il processo di reforming autotermico, come precedentemente evidenziato, comprende sia processi di steam reforming che processi di ossidazione parziale. Il catalizzatore prescelto deve pertanto garantire un'elevata selettività verso queste due reazioni, inibendone altre non desiderate quali il cracking dell'idrocarburo. Ottimizzando un sistema multi-fuel, si otterrebbero condizioni ideali se un determinato catalizzatore risultasse compatibile con le varie possibilità di alimentazione.

Analisi presenti in letteratura hanno individuato, quali specie attive ideali per lo steam reforming del metano, il nichel e il cobalto supportati su spinelli di allumina e magnesio, spesso promossi con composti alcalini per accelerare la rimozione dei composti carboniosi, o supportati su ossidi di metalli rari, ed in particolare su ossidi di cerio. L'ossidazione parziale invece è un processo che avviene molto più velocemente e che quindi necessita di reattori più contenuti. Per catalizzatori a base di nichel su allumina, Dissanayake et al (8) hanno riscontrato la deposizione di carbonio sulla superficie del catalizzatore, che ne causava l'otturazione dei pori e quindi la disattivazione. Inoltre lavorando con rapporti $C/O_2 > 2$ avveniva la disintegrazione del catalizzatore in polveri sottilissime.

Secondo uno studio condotto da Nurrunabi et al.(9), l'impiego di metalli nobili (platino, palladio, rodio, ecc.) in una soluzione solida di NiO-MgO facilita la conversione di metano anche per carichi non elevati, grazie alla capacità dei metalli nobili di mantenere il nichel nello stato ridotto.

Uno studio condotto da Ruchenstein e Hu (10) ha dimostrato che invece, impiegando ossido di nichel supportato su ossido di magnesio (NiO-MgO) di ottengono risultati soddisfacenti sia in termini di attività che di selettività in soluzione solida.

Dal confronto del comportamento catalitico di numerosi metalli supportati su allumina (11) risulta una classifica di attività delle specie che vede in ordine decrescente Rodio, Palladio, Nichel, Platino e Cobalto.

Uno studio condotto da Trovarelli (12) sulla presenza di ceria (CeO₂), ha evidenziato che detta presenza facilita l'attività catalitica nei confronti degli idrocarburi e del CO. Detto effetto è dovuto alla capacità della Ceria di immagazzinare ossigeno. Tale effetto migliora ulteriormente con miscele di ceria e zirconia (Berdrane et al., Hori et al.).

Per quanto riguarda l'effetto dei metalli di transizione, è stato effettuato (Dong et al 13) uno studio sull'impiego di Rame, Cobalto e Ferro sul reforming autotermico del metano. Il rame ed il cobalto hanno un effetto di aumento dell'attività catalitica, mentre il ferro ne causa una consistente diminuzione.

Il reattore a letto fluidizzato utilizzato da Gao et al. (14) con un catalizzatore a base di nichel supportato su sfere di silice impregnate con una miscela di ceria e zirconia), ha permesso di aumentare l'attività del sistema con un elevata dispersione della specie attiva ed una rilevante capacità di attivare il metano.

L'impiego di ossido di ittrio, studiato da Santos et al. (15), permette di ottenere una protezione per il nichel al deposito di particolato carbonioso che aumenta le prestazioni del sistema sia in termini di conversione che di stabilità.

Un'altra serie di studi sul reforming autotermico del metano ha focalizzato l'attenzione sui catalizzatori strutturati nonché sulla geometria di flusso. I test sono stati condotti su catalizzatori strutturati in forma di monolite a nido d'ape e schiume a celle aperte a base di metalli nobili e di nichel, mettendo in evidenza come i fenomeni di trasferimento di materia e di calore siano determinanti al fine di ottenere una elevata conversione dell'idrocarburo. Sono state condotte anche prove al variare della geometria di attraversamento del letto catalitico da parte dei gas reagenti, mettendo in evidenza che una geometria di tipo radiale,

rispetto ad una assiale, determina un appiattimento del profilo di temperatura migliorando le prestazioni globali e rendendo il sistema più idoneo all'eventuale alloggiamento di una membrana per la separazione dell'idrogeno prodotto. Un ulteriore appiattimento del profilo di temperatura è stato ottenuto utilizzando supporti caratterizzati da elevata conducibilità termica quali carburo di silicio. Il reattore è stato successivamente integrato con uno stadio di water gas shift per un abbattimento preliminare del monossido di carbonio contenuto nella corrente esausta. Anche in questo caso l'utilizzo di catalizzatori strutturati ha permesso di raggiungere elevate conversioni del CO con efficienza termica pari a circa il 72%. Inoltre la valutazione dell'influenza della geometria di flusso sulla conversione del CO ha dimostrato che con una geometria radiale si ottengono risultati migliori che con una geometria assiale e che nell'ambito della geometria radiale, un flusso in direzione centrifuga è da preferirsi a quello in direzione centripeta.

Platino, Rodio, Rutenio e Nichel costituiscono i metalli solitamente usati per i catalizzatori per idrocarburi pesanti. Per quanto riguarda l'impiego di metalli non preziosi, studi riguardanti la valutazione delle prestazioni ottenibili con le varie specie attive (Krumpelt et al.) (16), hanno dimostrato come, utilizzando Ferro, cobalto e Nichel su un supporto in ceria, sia possibile ottenere risultati comparabili con quelli derivanti dall'impiego di metalli del gruppo del platino. L'utilizzo di nichel quale specie attiva ha spesso mostrato fenomeni di disattivazione da deposizione di coke. Gao et al. (14) hanno testato il reforming auto-termico del ndodecano, mediante catalizzatori a base di nichel deposto direttamente su di un monolite nudo o ricoperto di uno strato di ceria-zirconia (CZO). Dallo studio è emerso che, aumentando la quantità di nichel deposta, le prestazioni del catalizzatore rimangono pressoché costanti per carichi di Ni superiori al 4%. Al contrario, maggiore è il carico di nichel, maggiore è il coke deposto sul catalizzatore dopo un fissato periodo di test. L'utilizzo di CZO produce una riduzione del fenomeno di deposizione di coke, così come la dimensione delle particelle di nichel adese sulla superficie del catalizzatore.

I risultati ottenuti da Dauenhauer et al.(17), relativi allo studio del rendimento di differenti tipologie di catalizzatori nel reforming autotermico di combustibili liquidi volatili evidenziano l'elevata selettività di catalizzatori a base di Rodio e Platino nel processo di produzione di gas di sintesi di idrocarburi ossigenati.

Nei propri studi Kaila et al. (18) hanno dimostrato come, nel reforming auto-termico del diesel su catalizzatori a base di platino-rodio, non ci sia una corrispondenza tra area superficiale del supporto e attività catalitica, mentre riveste una elevata importanza la

dispersione delle specie attive sulla superficie del catalizzatore. Sotto questo aspetto, le migliori prestazioni sono state ottenute per catalizzatori supportati su CeO₂ e ZrO₂. In particolare la ceria facilita la formazione di ossidi di rodio, che producono un aumento di attività del catalizzatore rispetto alla conversione dell'idrocarburo.

Un ulteriore studio sul reforming autotermico dell'iso-ottano mediante un catalizzatore al 2% in peso di platino (Villegas et al.) (19) ha dimostrato come il catalizzatore fornisca prestazioni soddisfacenti ed un'accettabile stabilità, senza degradazioni dovute alla deposizione di carbonio.

Per quanto riguarda il reforming autotermico catalitico del diesel, lo studio di Cheekatamarla e Lane (20), condotto con l'impiego di un catalizzatore a base di platino supportato su ceria all'1% in peso, ha permesso di ottenere discreti rendimenti per O₂/C = 0.5 e H₂O/C = 2.5. Inoltre, utilizzando diesel commerciale si è notata una diminuzione della resa, rispetto all'impiego del diesel sintetico. La causa di detta diminuzione è da ricercarsi nella presenza di zolfo nel diesel commerciale. Infatti, aggiungendo progressivamente SO₂ in un reattore con diesel sintetico si ottiene la resa illustrata in Fig. 5, che scende costantemente in rapporto col l'aggiunta di zolfo, fino a quando lo zolfo non viene adsorbito dal catalizzatore, con conseguente perdita dell'attività catalitica.

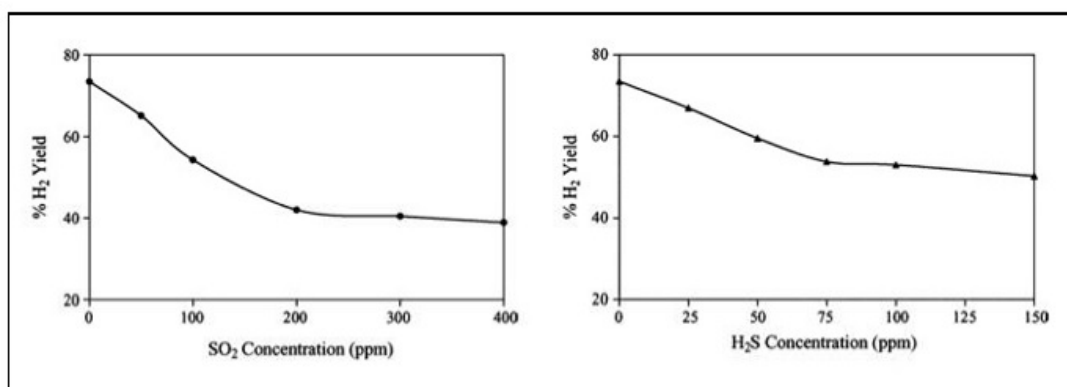


Figura 5: resa di idrogeno al variare della concentrazione di SO₂ e H₂S-Cheekatamarla e Lake

Una ulteriore serie di prove è stata condotta alimentando il reattore alternativamente con una miscela con zolfo e una miscela priva di zolfo, per verificare che l'avvelenamento del catalizzatore sia reversibile (Fig. 6)

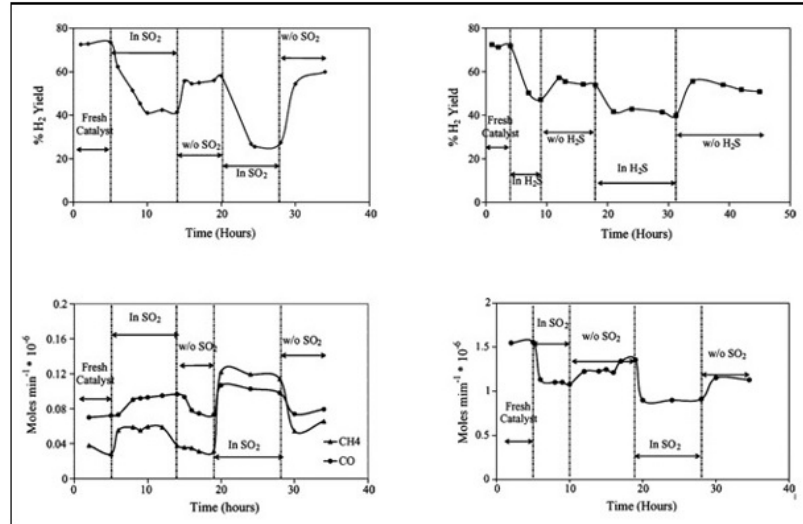


Figura 6: resa di idrogeno alternando combustibile pulito e con SO₂ e (b)H₂S; Portata in uscita di (c) CO, CH₄ e (d) CO₂ alternando i due combustibili – Cheekatamarla e Lake

I risultati ottenuti evidenziano un parziale recupero dell'attività catalitica in seguito all'alimentazione con combustibile di sintesi, che rimuove parte dello zolfo adsorbito sul catalizzatore.

Anche Cheekatamarla e Lane hanno condotto uno studio sull'avvelenamento da zolfo del catalizzatore, che causa l'occlusione dei canali del catalizzatore, una riduzione della dispersione della specie attiva ed una conseguente perdita di attività catalitica. Il fenomeno aumenta all'aumentare della presenza di zolfo nel combustibile, come messi in evidenza dalla riduzione in programmata di temperatura riportata nella tabella in Fig. 7.

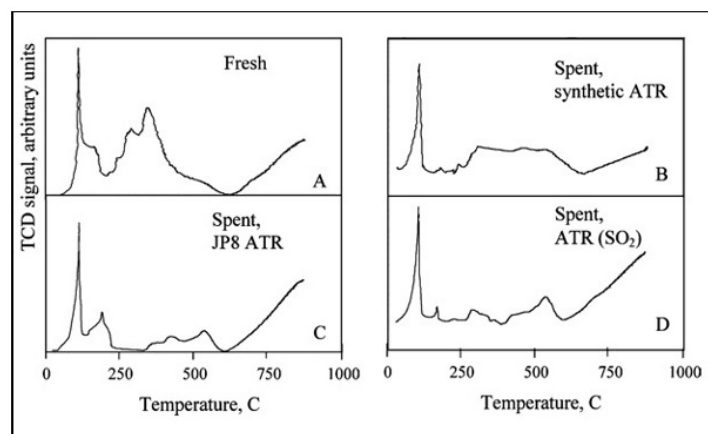


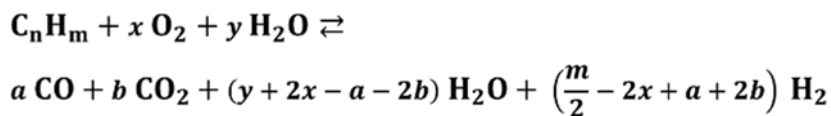
Figura 7: Andamento della Riduzione in Programma di temperatura (TPR) per i diversi combustibili– Cheekatamarla e Lake

Infine è nota l'attività, la selettività e la stabilità di catalizzatori monolitici commerciali (BASF - catalog RM-75ST) a base di platino e rodio. In particolare sono state analizzate le conseguenze dell'avvelenamento da zolfo in prove di durata sul reforming autotermico del

diesel. Nel loro lavoro è stato evidenziato come la presenza di zolfo in primo luogo abbatte la conversione di idrocarburo, dall'altro inibisce le reazioni di WGS, con una drastica riduzione della resa di idrogeno.

2.3 Analisi termodinamica per il processo ATR

Al fine di definire le condizioni di esercizio ottimali del prototipo di ATR da sviluppare è stata eseguita un'analisi termodinamica del sistema. In tale fase si è studiato come variano le condizioni di equilibrio termodinamico al variare dei parametri macroscopici operativi del sistema. Lo studio è stato condotto facendo variare in primo luogo il tipo di alimentazione. Per ciascun tipo di alimentazione si sono analizzate le condizioni di equilibrio variando i rapporti di alimentazione e la temperatura di reazione. Per rapporto di alimentazione si intende il rapporto tra le molecole di ossigeno immesso per ogni atomo di carbonio alimentato (O_2/C), e il rapporto tra le molecole di acqua immessa per ogni atomo di carbonio alimentato (S/C o in maniera equivalente H_2O/C). La seguente formula riporta la reazione di reforming autotermico del metano:



La resa di idrogeno (moli di H_2 / moli di CH_4) risulta dipendere sia dalla temperatura di reazione che dal variare sia del rapporto O_2/C sia di S/C .

In generale, ad un aumento della portata di ossigeno alimentata corrisponde una diminuzione della resa dell'idrogeno all'aumentare della quantità di ossigeno alimentata. Tale tendenza è tanto più marcata quanto più elevata è la temperatura a cui avviene la reazione.

L'andamento risulta invece appiattito a temperatura più basse, con la tendenza addirittura alla crescita in determinati range. Le differenti diverse curve di resa ottenibili variando il rapporto H_2O/CH_4 , diventano sempre più vicine man mano che la temperatura aumenta, mentre per valori medio-bassi del rapporto S/C si assiste ad un iniziale aumento della resa di idrogeno fino a un massimo e ad una successiva leggera decrescita (Fig. 8).

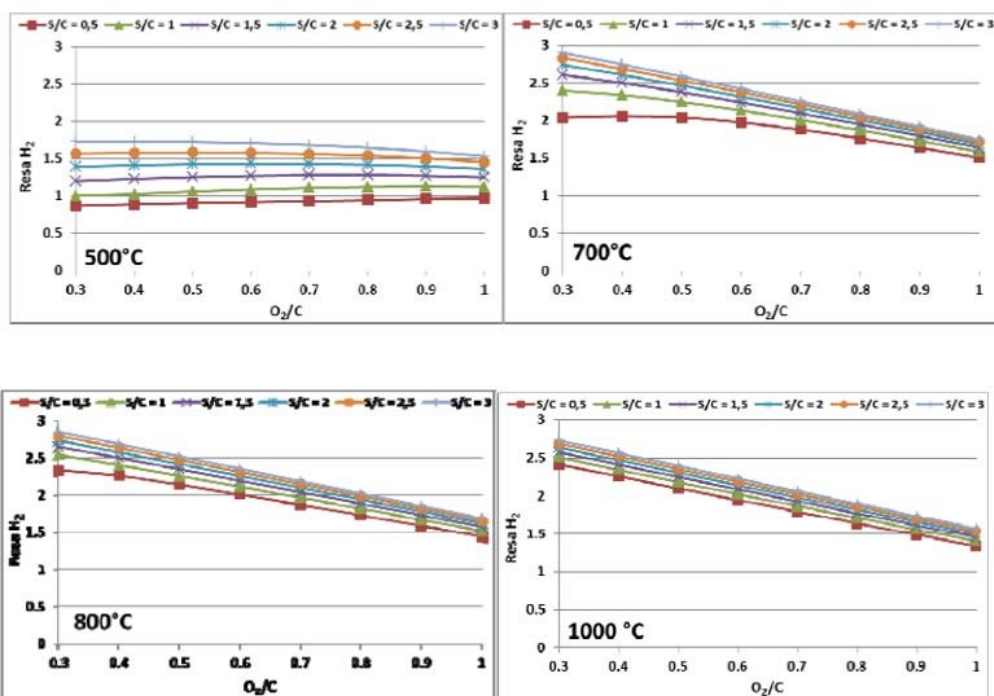


Figura 8: Resa di idrogeno all'equilibrio a diverse temperature, al variare dei rapporti di alimentazione H₂O/C e O₂/C

Temperature basse, ovvero minori di 700°C causano pertanto rese insoddisfacenti. Conseguentemente, prendendo come riferimento la temperatura di 700 °C sono state studiate le variazioni della conversione e della produzione di CO, CO₂ e C in relazione all'ossigeno ed al variare del rapporto H₂O/CH₄, come illustrato in Fig. 9.

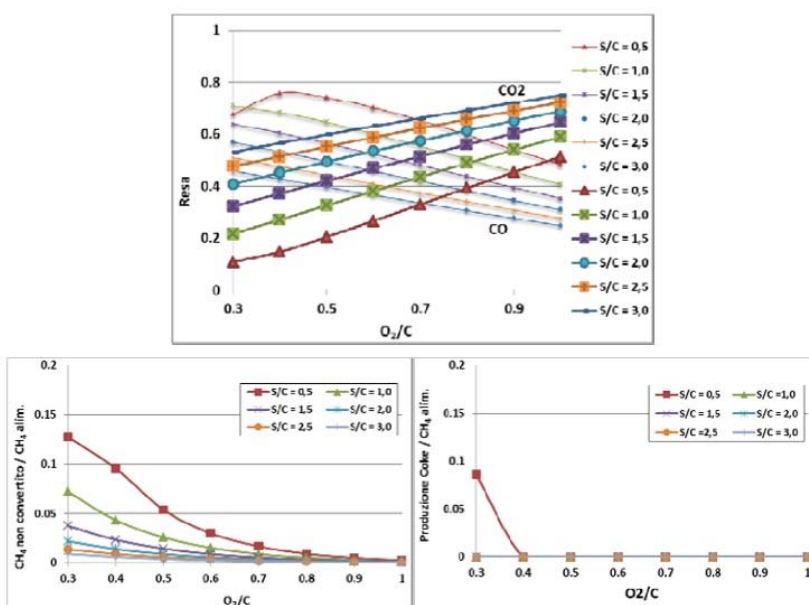


Figura 9: Resa di CO e CO₂, CH₄ non convertito e formazione di Coke all'equilibrio a 700°C al variare di O₂/C e H₂O/C

All'aumentare dell'ossigeno alimentato corrisponde un aumento della produzione di CO₂ ed una diminuzione del CO, che diminuisce anche all'aumentare del rapporto S/C. pertanto, risulta evidente che elevate quantità d'acqua agevolino la reazione di WGS con conseguente ossidazione di CO a CO₂. Inoltre, elevati rapporti S/C facilitano la conversione del metano ed impediscono la formazione di coke.

Valutando le condizioni di equilibrio per diverse temperature di alimentazione (300°C e 400°C), (Figura 10) il valore massimo di resa si ottiene per valori di O₂/C tra 0.5 e 0.6. l'aumento della temperatura in ingresso dei reagenti non influisce in maniera significativa sulla resa a idrogeno.

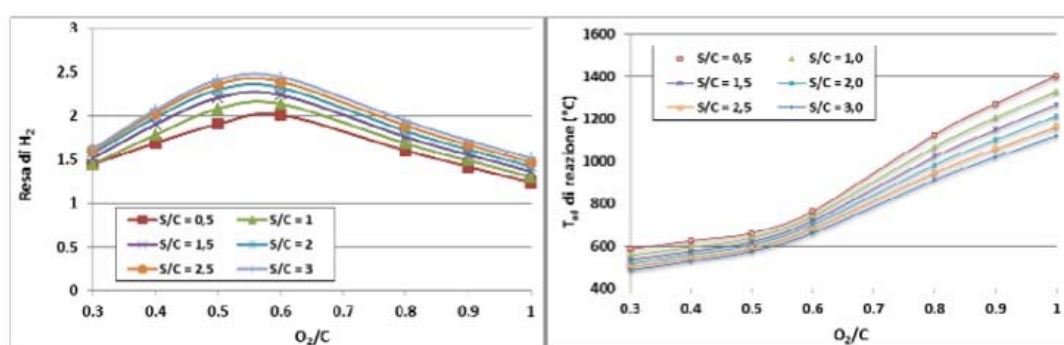


Figura 10: Andamento della resa di idrogeno e temperatura adiabatica al variare dei rapporti stechiometrici

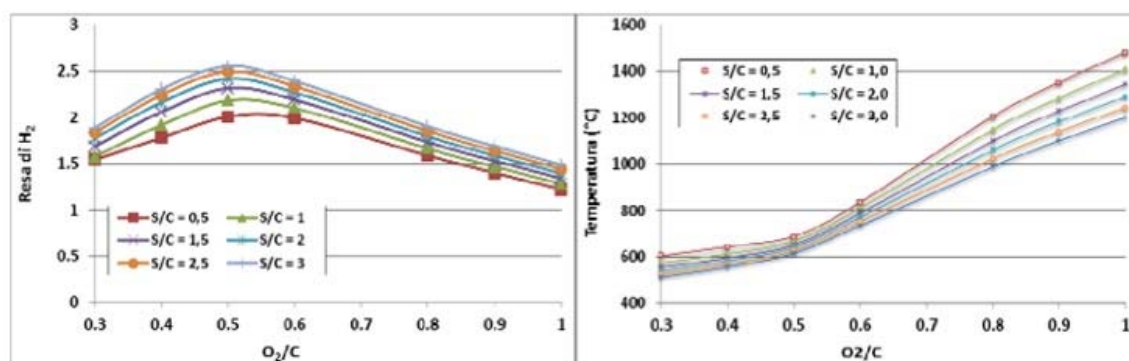


Figura 11: Andamento della resa di idrogeno e temperatura adiabatica al variare dei rapporti stechiometrici e per una temperatura di ingresso dei reagenti pari a 400°C

Analizzando la conversione del metano e la formazione di coke al variare delle condizioni operative risulta evidente che ipotizzando una temperatura di ingresso di 300°C, si può ottenere una completa assenza di carbonio impiegando rapporti di alimentazione O₂/C > 0.5, come illustrato in Fig. 12.

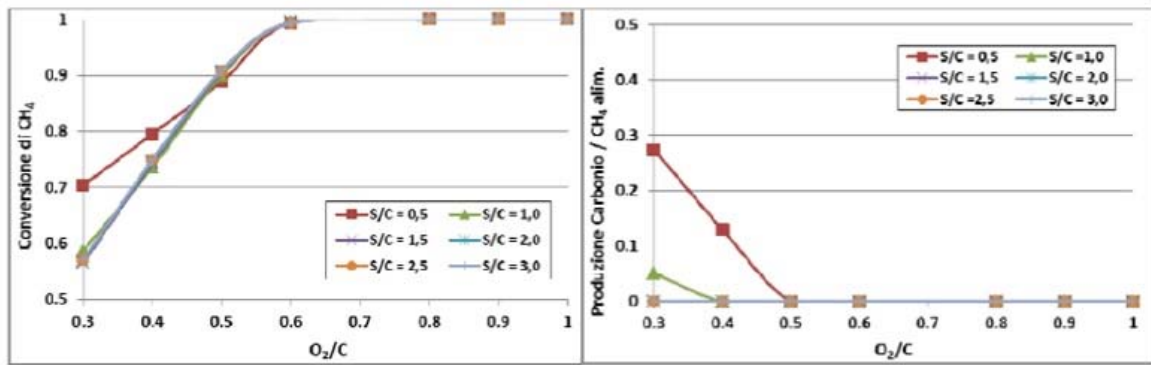


Figura 12: Conversione di CH_4 e formazione di coke per $TIN=300^\circ C$, al variare di O_2/C e S/C

Nelle stesse condizioni si ottiene una conversione del metano molto accentuata, con tendenza al 100% già nell'intorno del rapporto a $O_2/C = 0.6$.

3. Studio dello stadio di reforming autotermico

L'attività di studio dello stadio di reforming autotermico è iniziata con l'analisi dei rapporti di alimentazione H_2O/C e O_2/C e con la definizione dell'impianto di reazione, facendo riferimento anche letteratura del settore al fine di acquisire le conoscenze innovative necessarie alla sua progettazione. Successivamente si è svolto il dimensionamento dei principali componenti dello stadio di reforming autotermico.

3.1 Analisi dei rapporti di alimentazione H_2O/C e O_2/C

Palm et al.(4) hanno condotto prove di reforming autotermico di diversi tipi di idrocarburi liquidi, aventi punto di ebollizione compreso tra i 190 e i 325°C in un reattore tubolare corredato di catalizzatore commerciale. Le prove sono state condotte variando le condizioni termodinamiche O_2/C , H_2O/C e la velocità spaziale. Dall'analisi dei risultati ottenuti si evidenzia che le conversioni maggiori si raggiungono con gli idrocarburi più leggeri e dalla struttura lineare. Si è osservato come la conversione aumenta all'aumentare dell'ossigeno anche se tale miglioramento diventa irrilevante per rapporti O_2/C maggiori di 0.48. La resa maggiore di idrogeno si ottiene per valori di O_2/C compresi tra 0.37 e 0.40.

Risultati diversi sono stati ottenuti da Roychoudhury et al.(6) che hanno realizzato un impianto per il reforming autotermico del dodecano. L'impianto messo a punto prevede un sistema di recupero termico dai gas in uscita dal reattore, mediante un apposito scambiatore capace di vaporizzare e surriscaldare l'acqua di alimentazione, che a sua volta è utilizzata come vettore termico per portare l'aria e il carburante alla temperatura di ingresso dell'ATR. Le condizioni operative ottimali sono state individuate in $O_2/C = 0.6$ e S/C pari a 1.1, garantendo così una temperatura di ingresso gas di 400°C ed una conversione del 95% del dodecano.

Liu et al. (7) hanno invece condotto prove su un reattore catalitico adiabatico per il reforming autotermico del n-dodecano e n-esadecano. L'acqua e gli idrocarburi sono alimentati a temperature di 30÷50°C al di sopra del loro punto di ebollizione. A valle del loro studio Liu et al. hanno individuato una condizione operativa ottimale definita da $GHSV = 36000 \text{ h}^{-1}$ e da un rapporto $O_2/C = 0.42$, mentre è stata sottolineata una debole dipendenza dal rapporto di alimentazione acqua/carbonio.

Uno studio termodinamico (Figg. 13-14) sul reforming autotermico di metano (quale combustibile gassoso) è stato condotto al fine di individuare eventuali limiti termodinamici del processo.

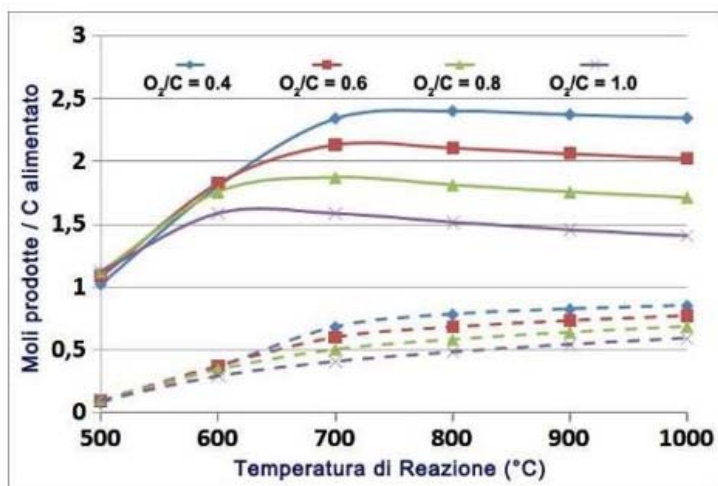


Figura 13: Studio termodinamico sulla produttività di H₂ prodotto per mole di CH₄ alimentato, per H₂O/C = 1.0

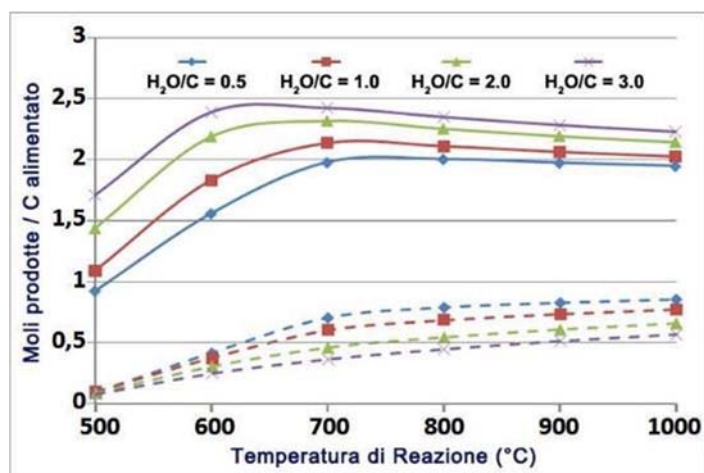


Figura 14: Studio termodinamico sulla produttività di H₂ prodotte per mole di CH₄ alimentato, per O₂/C = 0.6

Lo studio termodinamico evidenzia come la maggiore resa ad idrogeno si ottiene per valori di temperatura compresi tra 700 e 800°C. In accordo con la letteratura, possono essere individuate come condizioni operative H₂O:O₂:CH₄ = 1.2:0.6:1 (Fig. 15)

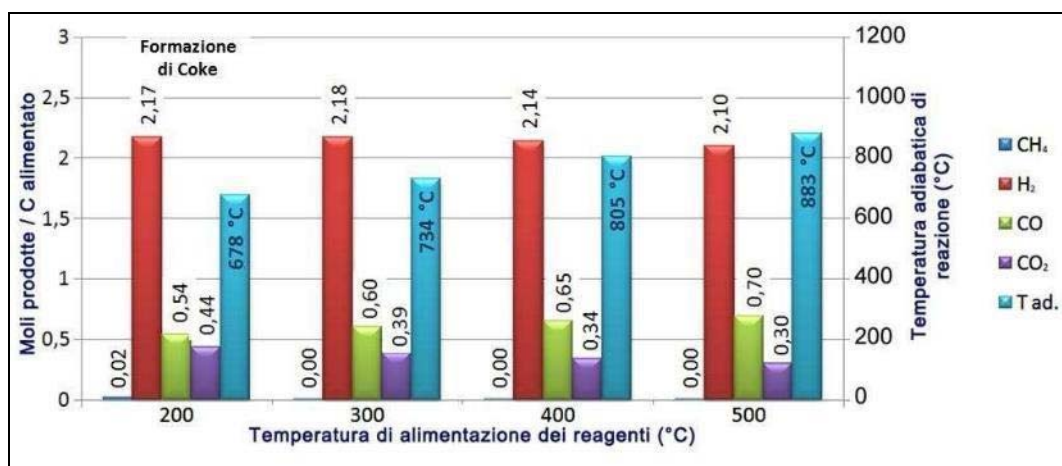


Figura 15: Produttività e temperatura adiabatica di reazione al variare della temperatura di alimentazione (H₂O:O₂:CH₄ = 1.2:0.6:1)

L'analisi della reazione adiabatica evidenzia come sia possibile individuare una temperatura di alimentazione ottimale compresa tra 700 e 800°C. Una temperatura maggiore non comporterebbe vantaggi dal punto di vista della produttività o della conversione, mentre comporterebbe consumi per il preriscaldamento dei reagenti. D'altro lato, una temperatura minore favorirebbe termodinamicamente la formazione di coke. Un secondo studio termodinamico è stato condotto sul reforming autotermico di dodecano (quale combustibile liquido, surrogato del diesel).

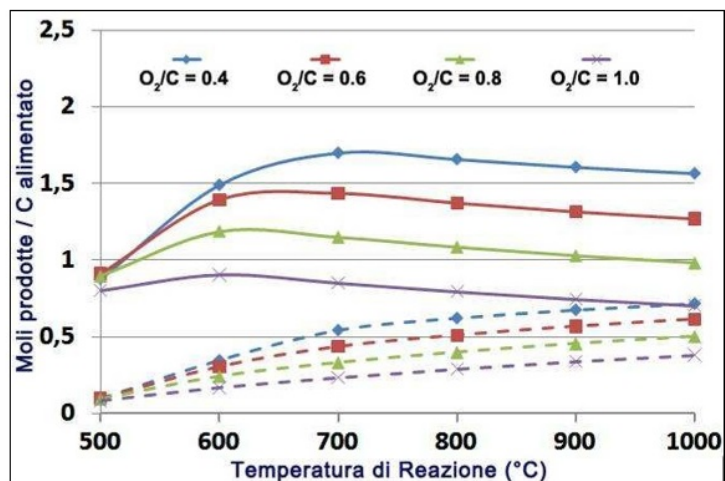


Figura 16: Studio termodinamico sulla produttività di H₂ prodotte per mole di C alimentato, per H₂O/C = 1.5

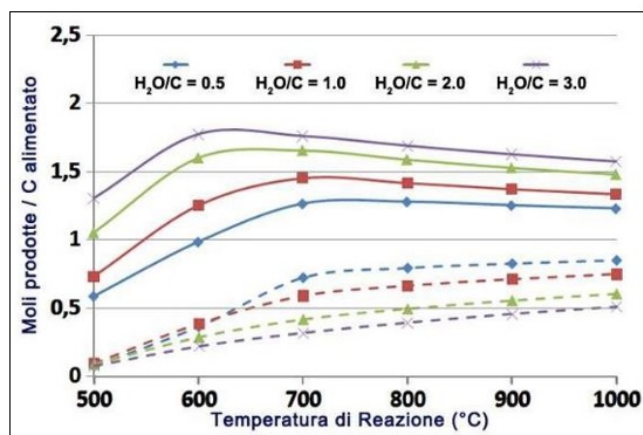


Figura 17: Studio termodinamico sulla produttività di H₂ prodotte per mole di C alimentato, per O₂/C = 0.5

Lo studio termodinamico condotto evidenzia come la maggiore resa ad idrogeno si ottiene per valori di temperatura prossimi a 700°C, mentre possono essere individuate come condizioni operative H₂O:O₂:CH₄ = 1.5:0.5:1.

3.2 Impianto di reazione

Precedentemente è stato evidenziato come la temperatura di alimentazione per un impianto ATR sia un aspetto fondamentale nella progettazione del sistema di reazione. Alimentare un reformer con un combustibile liquido pone l'attenzione del progettista sulle problematiche legate al preriscaldamento e vaporizzazione dell'idrocarburo, al fine di evitare l'indesiderato fenomeno di cracking. Roychoudhury et al.(6) hanno realizzato un impianto ATR per il reforming del dodecano, in cui tramite appositi scambiatori si effettua la vaporizzazione e il surriscaldamento dell'acqua recuperando calore dalla corrente di reazione. Il vapore così generato viene utilizzato come vettore termico per preriscaldare sia l'aria che l'idrocarburo. In particolare si effettua prima la miscelazione aria-vapore e la corrente così ottenuta è mescolata al dodecano, minimizzando in tal modo il rischio del fenomeno di cracking.

Sommer et al. (21) Hanno invece realizzato un reformer in cui lo stadio di reforming è seguito dagli stadi di WGS di alta e bassa temperatura, di PROX, dalla cella a combustibile e da un burner dei gas di scarico. Una serie di scambiatori posti a valle dello stadio di H-WGS e del burner permettono un primo preriscaldamento dell'acqua di alimentazione. Il vapore così generato viene miscelato con l'aria, prima di attraversare un ulteriore scambiatore posto a valle dell'ATR, dove recupera calore dai gas di reazione prima di essere alimentati al reformer insieme all'idrocarburo.

Anche Specchia et al. (22) hanno implementato diversi sistemi di reforming integrati con scambiatori atti a recuperare calore dalle correnti di reazione. Particolare attenzione è stata data, oltre che all'efficienza termica, anche alla compattezza dell'impianto, preferendo una soluzione di dimensioni più contenute, sebbene con un'efficienza leggermente inferiore. In ulteriori studi si descrive un sistema di reazione per il reforming autotermico di jet-fuel, con integrazione del sistema di recupero termico all'interno del reattore.

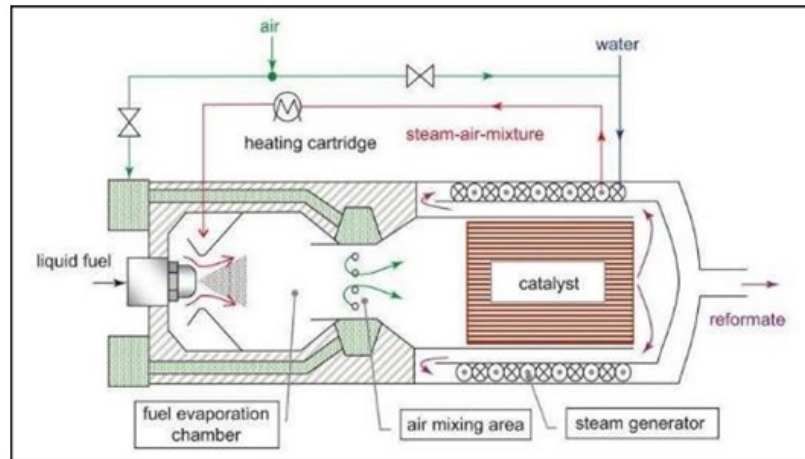


Figura 18: Reattore ATR con integrazione termica

La zona catalitica è costituita da un triplo “tubo in tubo” nella cui camera esterna una apposita serpentina (al cui interno fluisce l’acqua e una parte dell’aria di alimentazione) è lambita trasversalmente dalla corrente dei gas di reazione. In tal modo la miscela di alimentazione recupera calore dai gas in uscita, preriscaldandosi prima di essere inviata alla camera di miscelazione, dove si mescola all’idrocarburo atomizzato per mezzo di un ugello. Al fine di ottimizzare il mescolamento, e quindi la vaporizzazione dell’idrocarburo, il reattore è realizzato mediante una forma tipo “Venturi”. In corrispondenza della strozzatura avviene l’iniezione della rimanente aria di reazione garantendo così un’elevata turbolenza e una perfetta miscelazione.

3.3 Studio dello stadio di WGS

Lo stadio di WGS è sede della reazione esotermica di ossidazione del CO da parte dell’H₂O con conseguente liberazione di una molecola di H₂. L’esotermicità della reazione sottolinea l’importanza della distribuzione delle temperature all’interno del volume catalitico. Da questo punto di vista, la geometria del reattore e la distribuzione del flusso al suo interno risultano parametri fondamentali dello stadio.

La diversa configurazione della distribuzione del flusso può essere schematizzata nell’immagine seguente.

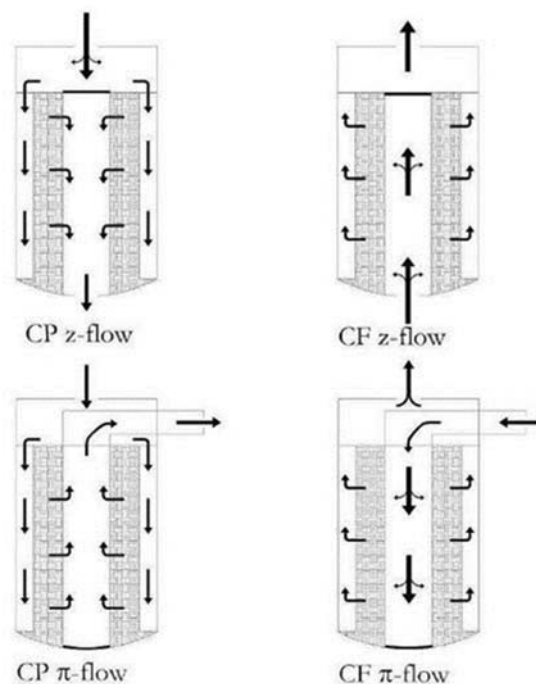


Figura 19: tipologie di geometria di flusso radiale

L'interno del reattore prevede, oltre al letto catalitico, un canale anulare, funzionante da distributore esterno, che consiste in una parete perforata posizionata tra la parete del reattore ed il letto catalitico, ed un distributore interno costituito da un cilindro forato chiamato 'center pipe'. Il catalizzatore è disposto al centro tra i due distributori. Se la direzione assiale è la stessa sia nel distributore esterno che nel center pipe, la configurazione è di tipo z, se è opposta si ha il tipo π . Un'altra classificazione riguarda la direzione del flusso. Nella configurazione centrifuga (CF) il gas è alimentato nel foro centrale, attraversa radialmente il reattore ed esce lungo le pareti periferiche e quindi il condotto anulare si comporta come canale di scarico. Mentre nel caso centripeto (CP) si ha il percorso inverso da parte dei gas, che entrano esternamente per poi trovare la luce dal center pipe potendo così uscire da esso.

Il vantaggio più significativo è la bassa perdita di carico che è possibile ottenere utilizzando tale tipologia di reattori, mentre una particolare cura deve essere posta nella distribuzione dei flussi entranti e uscenti dal letto catalitico.

Sono stati effettuati numerosi studi per verificare quale fra le configurazioni illustrate in Fig. 19 sia la più adeguata.

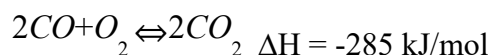
Ponzi e Kaye hanno investigato sull'effetto della maldistribuzione e come questa possa influenzare le performance del reattore. Chang e Calo hanno dimostrato che è possibile avere il profilo ottimale solo se si dimensiona il reattore in modo tale che le perdite di carico in direzione radiale rimangano indipendenti dalle coordinate assiali.

Heggs et al., disponendo di un rapporto tra la sezione del distributore esterno e il foro centrale maggiore di uno, hanno concluso che la configurazione con flusso CP- π ha la migliore distribuzione di flusso.

Infine, Kareeri et al. hanno confermato che l'efficienza operativa dipende per la maggior parte dalla distribuzione dei gas lungo l'altezza del letto catalitico. Infatti una distribuzione omogenea fa sì che la corrente gassosa venga equamente ripartita lungo il catalizzatore, mentre una distribuzione non uniforme porta a problematiche della conversione, della selettività e del profilo di temperatura. Inoltre quando la distribuzione non uniforme si verifica nei tipi CP, sussiste la possibilità di avere un fissaggio del catalizzatore contro il center pipe, con conseguente diminuzione delle dimensioni del condotto per il passaggio del gas di uscita.

3.4 Studio dello stadio di ossidazione preferenziale del CO

Un promettente metodo di abbattimento del monossido di carbonio in uscita dalla sezione di water gas shift risulta l'ossidazione preferenziale del CO (PROX). In questo processo le reazioni che possono decorrere sono sia l'ossidazione del CO che quella dell'idrogeno. Pertanto, la scelta di un catalizzatore appropriato, nonché la determinazione delle giuste condizioni operative, risultano essere fondamentali al fine di migliorare la selettività del processo.



Impiegando tale processo è possibile ridurre il contenuto di CO fino a 10 ppm. Questa reazione richiede una ridotta alimentazione di O_2 che comporta un leggero consumo di H_2 poiché questo può reagire con l'ossigeno per produrre H_2O .

La selettività verso l'ossidazione del CO è dipendente dalla quantità di aria alimentata. Infatti, incrementando tale quantità non soltanto si aggiunge azoto che diluisce il sistema e riduce la concentrazione di idrogeno, ma aumenta anche la quantità di calore generato dalle reazioni di ossidazione, causando un aumento di temperatura. L'aumento di temperatura sfavorisce la prima reazione che risulta più esotermica della seconda. In genere, infatti, allo stadio di ossidazione preferenziale si alimenta una corrente con temperatura compresa tra gli 80-100°C e con un basso rapporto O_2/CO per evitare che la temperatura di uscita superi i 300°C.

I catalizzatori maggiormente selettivi verso l'ossidazione del CO sono a base di metalli nobili. In particolare dallo studio di J.M. Zalc e D.G. Loffler sul catalizzatore Pt/ γ Al₂O₃ si evince una maggiore selettività dell'O₂ verso l'ossidazione del CO a basse temperature (T < 200 °C). A queste temperature il CO adsorbe sulla superficie del catalizzatore maggiormente rispetto all'H₂. Ad alte temperature (T > 200 °C) la superficie ricoperta dal CO diminuisce, permettendo all'H₂ di adsorbire e ossidare. Per una miscela con 1% molare di CO e un rapporto di O₂/CO=1 si ottiene una conversione completa di CO (X_{CO}=1) su Pt/ γ Al₂O₃ a T=200°C. All'aumentare della temperatura la X_{CO} diminuisce a causa della diminuzione della selettività verso la reazione. I risultati presentati in Figura 20 mostrano come varia la X_{CO} e la selettività di O₂ verso CO al variare della velocità spaziale mostrando che per T > 200°C la X_{CO} diminuisce (98% a 250°C, 70% a 300°C):

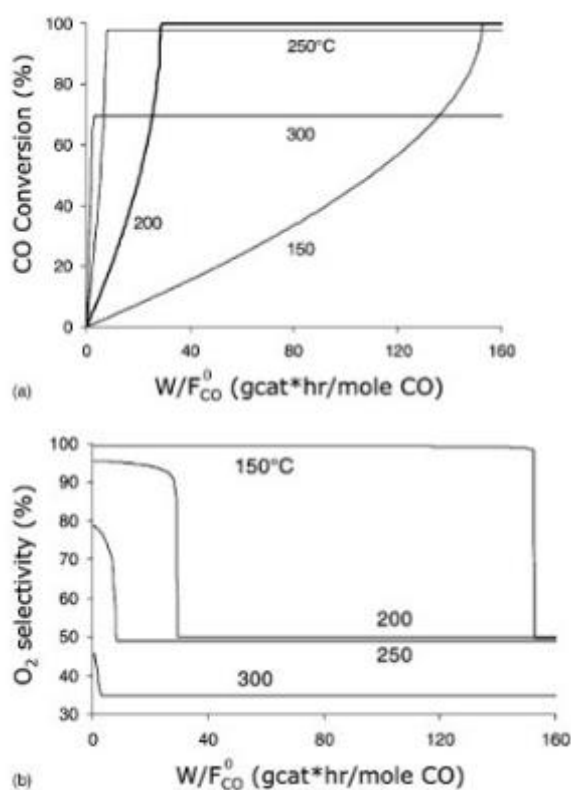


Figura 20: Profili di conversione della CO (a) e selettività dell'O₂ a CO (b) in funzione della velocità spaziale massica.

Inoltre all'aumentare della velocità spaziale massica W/F_{CO}^0 diminuisce la selettività dell'O₂ a CO a parità di temperatura. A bassa temperatura (T=150°C) la selettività risulta totale per un ampio intervallo di W/F_{CO}^0 mentre la X_{CO} raggiunge valori unitari per $W/F_{CO}^0 > 140$ gcat*hr/moleCO. Per mantenere valori alti di selettività e conversione di CO è necessario operare in condizioni di T=200°C e $W/F_{CO}^0 \leq 40$ gcat*hr/moleCO. A. B. Mhadeshwar and D. G. Vlachos hanno condotto la reazione di PROX in un micro-reattore e stimato la conversione

di CO e la selettività a CO con un alimentazione di 1% CO, 1% O₂, 75% H₂ e 23% N₂. Il grafico in Fig. 21 mostra i risultati sperimentali a confronto con quelli previsti dall'assunzione di meccanismi di reazione superficiale che tengano conto di reazioni di coupling tra CO e H₂ (a) oppure che non ne prevedano la presenza (b).

La selettività a CO viene definita come:

$$S = 0.5 \times \frac{[\text{CO}_2]^{\text{out}} - [\text{CO}_2]^{\text{in}}}{[\text{O}_2]^{\text{in}} - [\text{O}_2]^{\text{out}}}$$

Le simulazioni vengono fatte in un PFR. Il grafico in Fig. 22 mette in evidenza come la conversione e selettività a CO siano più basse quando si ipotizza un meccanismo senza il "coupling" CO-H₂. Considerando il meccanismo completo la conversione e la selettività aumentano. La selettività prevista per l'ossidazione del CO diminuisce rapidamente con l'aumento di temperatura.

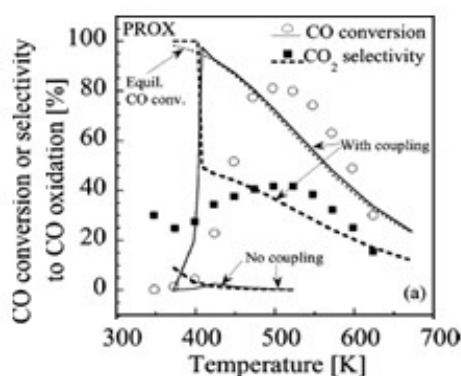


Figura 21: Confronto tra gli andamenti sperimentali e quelli previsti

In Figura 22 è mostrata anche la conversione di equilibrio di CO. Il valore di conversione sperimentale nell'intervallo 450-550 °C risulta superiore al valore dell'equilibrio termodinamico previsto poiché nei calcoli dell'equilibrio non sono state considerate reazioni di metanazione. Quando viene incluso il metano come possibile prodotto, la curva di equilibrio risulta più alta di quella sperimentale. Lo studio condotto da Leticia E. Gómez et al. evidenzia come, tra i catalizzatori monolitici, quelli in cordierite con wash-coat di Co/ZrO₂ preparati con la nanotecnologia Nyacol mostrino la più alta attività per l'ossidazione preferenziale di CO con conversione e selettività di CO rispettivamente del 95% e 60% a T=230°C. Le migliori prestazioni di questo catalizzatore potrebbero essere legate alla struttura aperta della ZrO₂ che favorisce il processo di diffusione dei reagenti attraverso i siti attivi. La presenza di spinelli di CO₃O₄ a basse temperature (T<200°C) garantisce proprietà

redox al catalizzatore che favoriscono l'ossidazione del CO. In Figura 23 vengono illustrati gli andamenti della conversione di CO e selettività a CO₂ per diversi carichi di Co (10%, 15%, 20%, 30% in peso di Co). Si evidenzia un andamento opposto della selettività a CO₂ e della conversione di CO all'aumentare della temperatura.

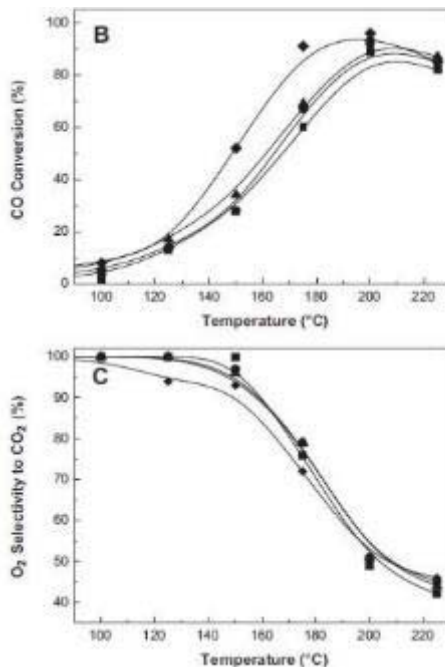


Figura 22: Andamento conversione CO e selettività a CO₂

La cinetica delle reazioni PROX rivela che il controllo della temperatura è essenziale, poiché la selettività risulta diminuita da una diminuzione di temperatura. Pertanto è necessario utilizzare reattori che permettano un controllo termico come i reattori a più stadi con scambiatori intermedi.

3.5 Studio dello stadio di pre-miscelazione gas di reazione multifuel.

Il reforming autotermico coinvolge 3 differenti reagenti, sia liquidi che gassosi. Pertanto, al fine di ottenere una miscela ottimale di reazione, risulta fondamentale lo studio di un adeguato sistema di alimentazione. Se da un lato, nel caso dell'utilizzo di combustibili gassosi, il problema è limitato al mescolamento di tre correnti gassose (l'acqua viene vaporizzata prima di entrare nel reformer), l'alimentazione di un combustibile liquido, ed in particolare del dodecano comporta difficoltà legate alla creazione di una miscela eterogenea, al fine di permettere una vaporizzazione dell'idrocarburo liquido senza incorrere nel rischio della formazione di cracking. Biniwale et al. hanno eseguito uno studio sul sistema di alimentazione per il combustibile liquido, realizzando un reattore catalitico per il reforming autotermico di iso-ottano. L'alimentazione dell'idrocarburo avviene mediante un atomizzatore, comandato

da un generatore di impulsi, che si apre ad intervalli regolari (frequenza, $0.001 \div 0.5$ Hz) e per tempi definiti (ampiezza, $1 \div 6$ ms) secondo un andamento pulsante. L'iso-ottano è tenuto ad una pressione di 120 bar, in modo da garantire una iniezione di 2.1 cm^3 di combustibile per una apertura di 1 ms generando così una condizione di alternanza bagnato/secco sulla superficie del catalizzatore. Il catalizzatore è riscaldato ad una temperatura di processo ($300 \div 700^\circ\text{C}$) in modo da garantire l'evaporazione dell'iso-ottano una volta a contatto con la superficie catalitica. Conseguentemente, tra una fase di apertura e l'altra, sulla superficie di reazione non c'è liquido facilitando così la produzione di idrogeno. Il valore di frequenza più idoneo a garantire la maggior resa del reattore è pari a 0.1 Hz. Superando tale valore non si consente al combustibile di evaporare e la reazione rallenta.

Quando un reformer è alimentato mediante piccole gocce di un combustibile liquido, la probabilità di osservare fenomeni di cracking dell'idrocarburo dipende dalla dimensione delle gocce. L'utilizzo di ugelli pressurizzati produce gocce la cui dimensione dipende dalla portata di combustibile alimentato, portando ad un funzionamento non uniforme del reformer.

Basandosi su tale principio Kang et al., all'interno del loro impianto di reazione per il reforming autotermico di diesel simulato, hanno messo a punto un sistema di iniezione ad ultrasuoni, in cui un trasduttore piezoelettrico produce vibrazioni tali da atomizzare il carburante in goccioline di circa $40 \mu\text{m}$ (con dispersione molto bassa). L'utilizzo dell'iniettore ad ultrasuoni garantisce ottimi risultati. In particolare, a temperature elevate di reazione (850°C), si riesce ad ottenere una conversione pressoché completa dell'idrocarburo ed una presenza pressoché nulla di metano, con una massimizzazione della resa di idrogeno.

Per alimentare il combustibile liquido al reattore, sulla base degli studi svolti, per sviluppare il prototipo oggetto della presente ricerca, si è scelto di utilizzare un sistema di alimentazione ad alta pressione ad iniezione alternata, basato sui sistemi "commonrail" tipici dell'industria automobilistica. Uno schema tipico del sistema di alimentazione è riportato nella figura seguente.

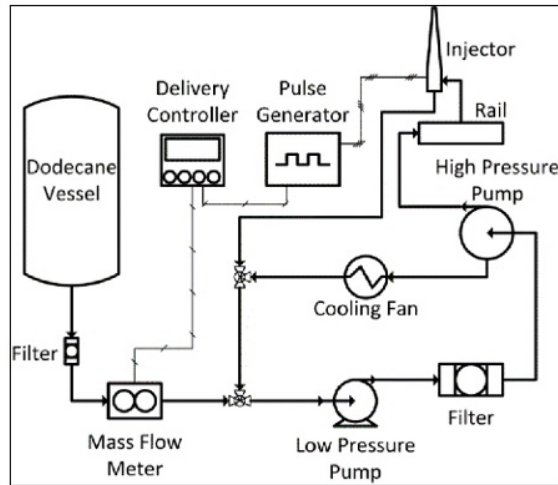


Figura 23: Schema di un sistema di alimentazione del combustibile liquido ad alta pressione basato sulla tecnologia common-rail

Il dodecano è stoccato in un vessel in pressione, in modo da poterlo alimentare ad un tipico circuito common rail. Una pompa di alta pressione tipo radial-jet mantiene il combustibile all'interno del rail ad una pressione di circa 100 atm, da dove viene inviato ad un elettro-iniettore. L'erogazione del dodecano all'interno della camera di mescolamento è regolata mediante l'ampiezza e la frequenza di apertura dell'apposita valvola dell'iniettore. L'apertura di questa valvola viene governata mediante un apposito generatore di tensione ad onda quadra (tipo PWM). In questo modo si riesce ad ottenere una iniezione ad alta pressione di dodecano, assicurando l'atomizzazione del combustibile in goccioline microniche (circa 20 μm). Le goccioline, a contatto con gli altri reagenti (aria e vapore) precedentemente surriscaldati (circa 400°C) vaporizzano in tempi estremamente rapidi. Al fine di alimentare la giusta quantità di idrocarburo, il circuito common rail è chiuso in un loop, e nella linea tra il vessel e il circuito common rail è posto un controllore di portata massica. Detta portata è pari alla quantità di combustibile erogata dall'iniettore. Un apposito regolatore comanda il segnale di apertura iniettore dato dal generatore di impulsi sulla base della portata netta di dodecano misurata dal controllore di portata. La camera di mescolamento, in cui sono inviati i reagenti, è stata disegnata in maniera opportuna in modo da garantire una buona omogeneità della corrente di reagenti. L'iniettore permette di erogare le goccioline di combustibile in direzione radiale. Indirizzando il flusso gassoso in direzione assiale, in maniera tale da incrociare il flusso liquido, si generano dei vortici che assicurano un adeguato mescolamento dei reagenti e facilitano la vaporizzazione dei combustibili gassosi. Inoltre realizzando la sezione di mescolamento mediante una serie di espansioni e costrizioni si favoriscono turbolenze tali da perfezionare il mescolamento dei reagenti ottenendo una corrente di reazione uniforme.

Sulla base dell'analisi dello stato dell'arte e dell'analisi degli impianti di miscelazione affini a quello oggetto del presente progetto si è iniziato a definire i primi schemi dello stadio di miscelazione da implementare sul prototipo.

In primo luogo è stato condotto uno studio per caratterizzare la geometria della sezione di alimentazione dei gas di reazione (aria, metano, vapore) al reattore al fine di ottenere la completa miscelazione di quest'ultimi. Inizialmente si è pensato di incanalare i tre gas in un recipiente longilineo con un allargamento di sezione nella parte inferiore per favorire la creazione di vortici all'interno della cavità di miscelazione. La cavità di miscelazione inizialmente era stata concepita con la configurazione illustrata nell'immagine seguente:

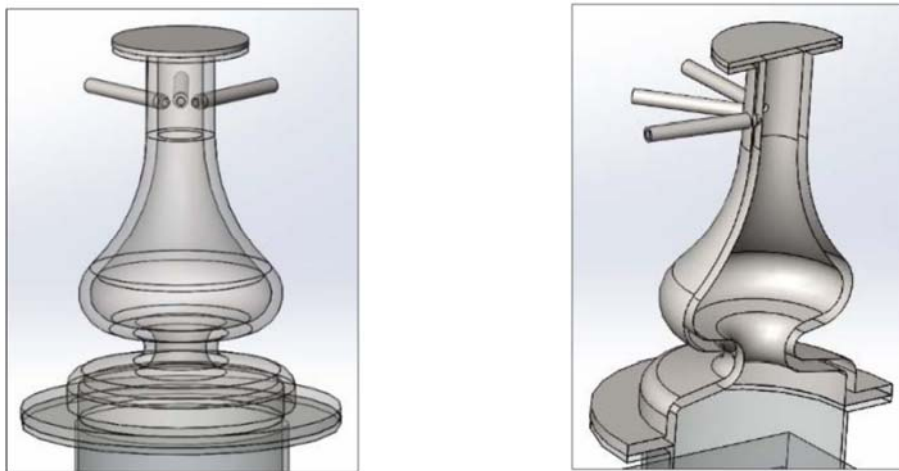


Figura 24: geometria iniziale del miscelatore

A seguito delle prime analisi fluidodinamiche svolte con un software dedicato (pacchetto CFD solidworks), si è notata, come rappresentato nell'immagine seguente, una miscelazione disomogenea dei gas con una maggiore concentrazione del flusso solo su di un lato della cavità. Si è notato in oltre che vie era un ritorno di flusso nella parte superiore del miscelatore.

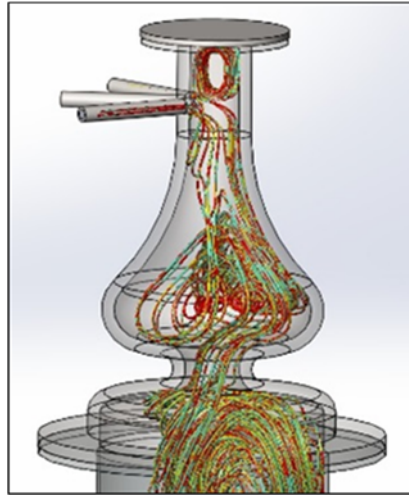


Figura 25: Simulazione fluidodinamica del miscelatore

Per migliorare il flusso e la miscelazione dei gas è stata ristudiata la geometria del miscelatore inserendo una strozzatura interna alla struttura che permettesse di suddividere l'area di miscelazione in due stanze, una prima di entrata dei tre gas ed una seconda di vera e propria miscelazione come illustrato nell'immagine seguente.



Figura 26: Geometria modificata del miscelatore

Tale soluzione ha consentito, come dimostrato dalle simulazioni fluidodinamiche svolte, di migliorare la distribuzione del flusso all'interno della camera di miscela dei gas incrementando il livello di miscelazione degli stessi gas. Nell'immagine seguente si riporta a titolo esemplificativo un'immagine della simulazione effettuata.

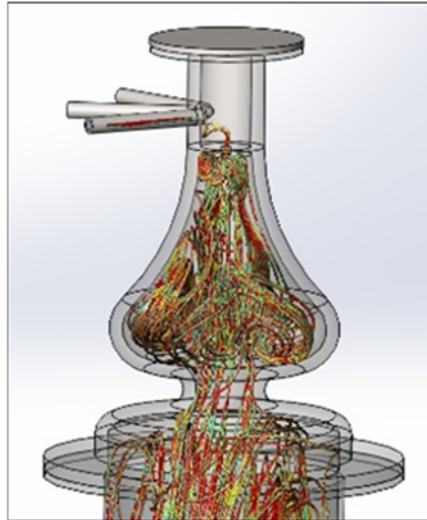


Figura 27: Simulazione fluidodinamica con geometria modificata del miscelatore

La soluzione precedentemente descritta è stata utilizzata per la realizzazione del prototipo con cui è stata svolta la prima fase di sperimentazione in laboratorio.

Per la definizione della sezione di pre-miscelazione, sono stati presi in esame numerosi schemi di impianti di miscelazione per poter valutare le diverse soluzioni attualmente disponibili al fine di individuare una configurazione idonea all'impiego con il prototipo. Alla luce delle alternative esaminate, è stata definita una configurazione comprendente un gruppo di riduzione, un gruppo di regolazione e miscelazione alimentato da linee distinte per ciascun gas di reazione che fornisce la miscela di processo al reattore alla pressione e alla portata richieste. Nell'immagine seguente è riportato lo schema del sistema di miscelazione studiato.

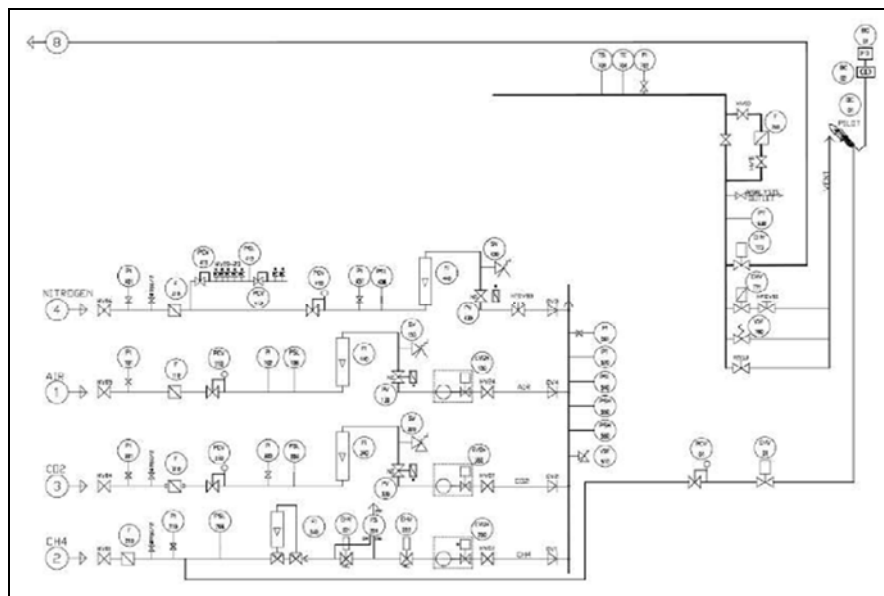


Figura 28: Schema del sistema di miscelazione

Ogni linea è preceduta da una valvola di intercettazione manuale e da un opportuno sistema di filtrazione a salvaguardia delle apparecchiature in linea.

I riduttori di pressione, posti sulle linee dove sono potenzialmente possibili variazioni delle pressioni dalle sorgenti, garantiscono un flusso stabile durante la fase operativa. Sono state previste delle valvole di sicurezza a valle dei riduttori a protezione della linea da eventuali disservizi dei riduttori stessi. Inoltre è stata prevista una linea di gas azoto (N_2) per l'invio di una portata costante di azoto necessario al lavaggio del reattore durante le fasi nelle quali la produzione non è attiva.

Sono stati previsti sull'impianto di miscelazione i seguenti dispositivi per ogni linea di gas di reazione:

- pressostato di minima
- valvola elettro-pneumatica di intercettazione
- misuratore/regolatore di portata

Sul tratto che è interessato dal passaggio della miscela sono stati previsti i seguenti strumenti:

- pressostati di max
- pressostato di min
- trasmettitori di pressione

Nell'immagine seguente è rappresentato lo schema in pianta del miscelatore.

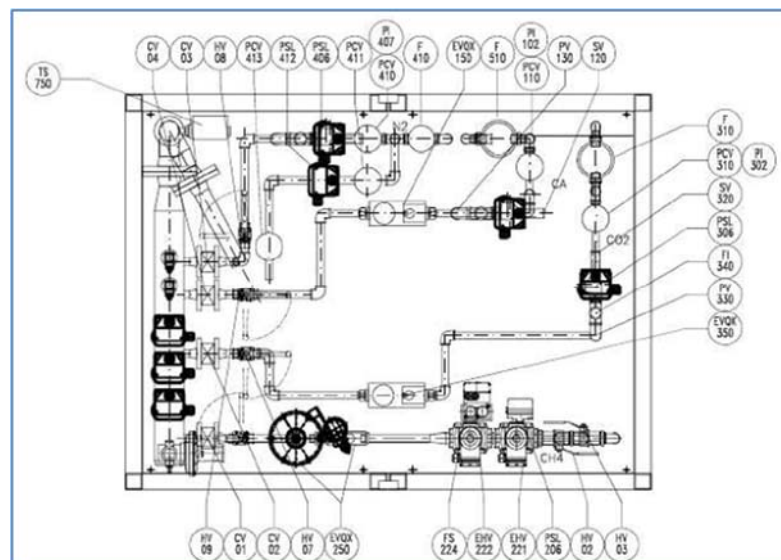


Figura 29: Schema del miscelatore

Inoltre è stato previsto sulla linea metano un gruppo di taglio costituito da valvole magnetiche e da valvole elettro-pneumatiche.

3.6 Progettazione del reattore

Sfruttando il know-how acquisito nel corso delle attività di studio svolte si è proceduto con lo studio dell'impianto di reazione e delle singole sezioni che lo compongono. L'impianto di reazione è alimentato con dodecano puro e/o metano, aria e acqua, a temperatura ambiente. L'acqua, l'aria e il metano possono subire un riscaldamento prima di essere inviate al reattore, mentre la vaporizzazione del dodecano risulta fortemente difficile, sia dal punto di vista delle dimensioni di impianto, sia perché il dodecano ad elevata temperatura tende a dare formazione di coke.

L'impianto di reazione può essere schematizzato con tre zone distinte:

- una zona di mescolamento, dove vengono alimentati i reagenti al fine di ottenere una miscela omogenea
- una zona di reazione, dove le correnti alimentate vengono inviate al volume catalitico, e dove ha quindi sede il reforming autotermico,
- una zona di scambio termico dedicato al preriscaldamento dei reagenti e al raffreddamento della corrente di reazione.

Il reattore autotermico ospita due reazioni differenti: l'ossidazione del combustibile e lo steam reforming. La peculiarità di questa tipologia di reattore risiede nel fatto che il calore necessario alla seconda reazione è attinto dal calore sviluppato dalla prima reazione ottenendo in sostanza una integrazione termica all'interno della reazione di reforming autotermico. Si ottiene in tal modo una miscela di prodotti ad una temperatura di circa 700~800°C. Lo stadio successivo all'ATR è quello di WGS, che necessita di una temperatura dei reagenti prossima ai 350°C e pertanto è necessario un raffreddamento della corrente in uscita dal ATR. Il reformer è infine completato da un gruppo scambiatore, integrato all'interno del reattore, atto a recuperare calore dalla miscela gassosa in uscita dalla zona di reazione e a preriscaldare i reagenti fino alla temperatura di alimentazione. Lo studio dei componenti del reattore è stato condotto considerando una capacità di 10 Nm³/h di idrogeno, a partire da idrocarburi sia gassosi che liquidi. Si è considerato di alimentare il reattore con metano, aria e acqua alla temperatura ambiente (25°C). Dallo studio termodinamico si è ottenuto che la temperatura di alimentazione deve essere di 300°C e i rapporti di alimentazione O₂/C = 0.6 e H₂O/C = 1.2. Si è inoltre stabilito di operare ad una velocità spaziale di 100,000 h⁻¹. Le portate in uscita sono state determinate in base alla composizione dei prodotti all'equilibrio termodinamico.

Utilizzando il software GasEQ sono state determinate le concentrazioni dei prodotti all'equilibrio termodinamico, per una reazione alimentata secondo le specifiche precedentemente descritte. Si è ottenuta così la seguente tabella stechiometrica:

Componenti	IN	OUT
CH ₄	1.000	0.005
H ₂ O	1.2	1.012
O ₂	0.600	-
N ₂	2.256	2.256
H ₂	-	2.178
CO	-	0.603
CO ₂	-	0.392
C _(s)	-	-
Temperatura	300°C	734°C

Figura 30: Tabella stechiometrica dei componenti

Volendo progettare un reattore per la produzione di 10 Nm³/h di H₂, che equivalgono a 446,14 mol/h, la tabella è stata così corretta:

Componenti	Portata molare (mol/h)		Portata volumetrica (Nm ³ /h)	
	IN	OUT	IN	OUT
CH ₄	204.84	1.02	4.60	0.02
H ₂ O	245.82	207.30	5.50	4.64
O ₂	122.90	-	2.76	-
N ₂	462.12	462.12	10.36	10.36
H ₂	-	446.14	-	10.00
CO	-	123.32	-	2.76
CO ₂	-	80.50	-	1.80
C _(s)	-	-	-	-
TOTALE	1035.70	1320.42	23.22	29.60

Figura 31: tabella stechiometrica dei componenti per la produzione di 10 Nm³/h di H₂

E' stata così calcolata una portata volumetrica in ingresso $Q_{IN} = 11.61 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Nota la velocità spaziale ($GHSV = 100,000 \text{ h}^{-1}$) si è ottenuto il volume di catalizzatore necessario. Scegliendo di impiegare catalizzatori strutturati a forma di parallelepipedo di dimensioni 6 x 8 x 1 cm ($V=48 \text{ cm}^3$), sono necessari 5 elementi per raggiungere il volume calcolato. Il nuovo volume

di catalizzatore è di: $V_{CAT}=240\text{cm}_3$, a cui corrisponde una velocità spaziale pari a $GHSV=48362\text{h}^{-1}$

Effettuato il dimensionamento del catalizzatore, si è passati al dimensionamento degli scambiatori per il recupero di calore dai gas in uscita dalla camera di reazione. Gli scambiatori hanno la funzione di preriscaldare le tre correnti di alimentazione (aria, acqua, metano). Gli scambiatori sono stati progettati impiegando da dei tubi da 1/8" (3,175 mm), con diametro interno da 1,7 mm. Ogni scambiatore è costituito da una serie di spire rettangolari, di ingombro 12.5 x 61.5 mm, montate in parallelo.

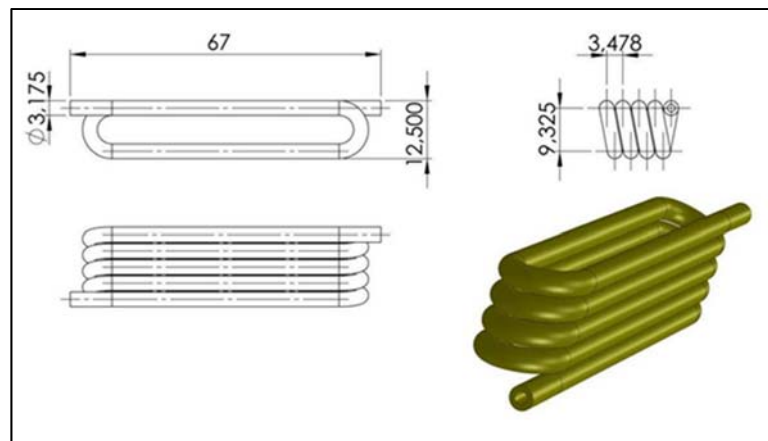


Figura 32: schema della spira di scambio termico

La distribuzione del flusso della corrente su tutte le spire è stata realizzata mediante appositi collettori di sezione rettangolare. Il montaggio in parallelo assicura perdite di carico decisamente più contenute (inversamente proporzionale al numero di spire) rispetto ad un montaggio in serie, di contro però la diminuzione della velocità (e quindi di Reynolds) comporta uno scambio termico meno efficace.

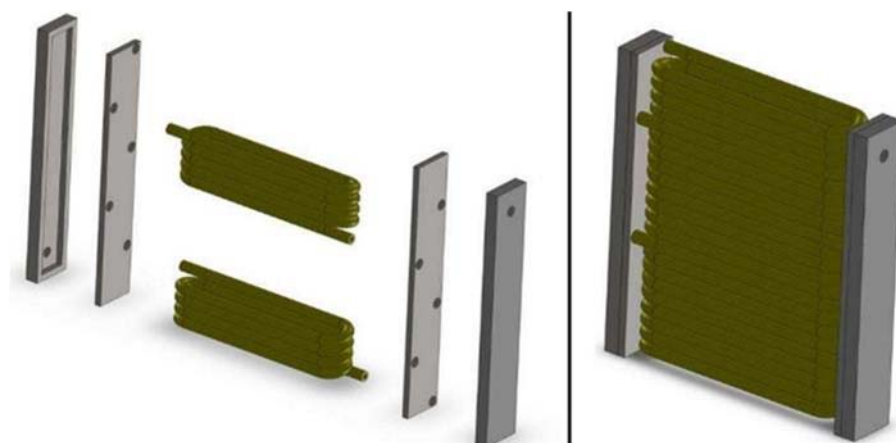


Figura 33: Schema di un singolo scambiatore

Gli scambiatori sono stati installati all'interno della struttura in posizione trasversale rispetto all'asse del reattore. In questa maniera è possibile realizzare una sorta di scambiatore a tubomantello: i gas di reazione fluiscono lato-mantello, mentre l'interno dei tubi è attraversato dalle correnti di alimentazione.

Si è inoltre pensato di dividere lo scambiatore preposto alla vaporizzazione dell'H₂O in uno stadio che ha il compito di vaporizzare l'acqua e in un secondo stadio che surriscalda il vapore fino alla temperatura di alimentazione. In totale quindi il modulo di scambio termico è composto da 4 scambiatori. Al fine di ottimizzare il recupero di calore, gli scambiatori sono stati disposti nel seguente ordine: Vapore – Aria – Acqua - Metano. Una simile disposizione permette di ottenere, per gli scambiatori del vapore, aria e acqua, una forza spingente quanto più uniforme possibile. Il dimensionamento di ogni scambiatore è stato fatto a ritroso, ovvero da quello di uscita a quelli più interno. Per ogni scambiatore vale l'equazione: $Q = F_T \cdot A \cdot U \cdot \Delta T_{LN}$, dove F_T è funzione delle temperature iniziali e finali dei fluidi, A è la superficie di scambio, pari alla circonferenza esterna del tubo per la lunghezza dello scambiatore ($A = \pi D_T \cdot L_s$), e U è il coefficiente globale di scambio termico. Scegliendo di disporre le spire secondo il lato corto della sezione, è possibile inserire fino a 23 tubi sovrapposti, distanziati di 0,3 mm gli uni dagli altri. Realizzando le spire in maniera tale che il fluido entri da un lato ed esca dall'altro, queste dovranno essere realizzate da un numero dispari di tubi ($n_{avvolgimenti} + \frac{1}{2}$). Per ogni singolo scambiatore, il calore scambiato è pari a quello ceduto dai gas di reazione e analogamente a quello acquisito dalla corrente da riscaldare:

$$Q = m_{gas} \cdot c_{P_{gas}} \cdot (T_{IN} - T_{OUT})_{gas}$$

$$Q = m_f \cdot c_{P_f} \cdot (T_{IN} - T_{OUT})_f$$

o nel caso della vaporizzazione dell'acqua

$$Q = m_f \cdot \left[\left(\lambda_f + c_{P_f} \cdot (T_{IN} - T_{OUT})_f \right) \right]$$

Il Cp del gas si ipotizza costante nella temperatura (con un margine di errore entro il 5%). Per determinarlo è necessario ipotizzare una temperatura di uscita, effettuare il calcolo sugli scambiatori e controllare che la temperatura ipotizzata coincida con quella calcolata.

Al fine della progettazione si è ipotizzato che le correnti vengano alimentate alla temperatura ambiente, e quindi preriscaldate (Vapore: 450°C; Aria: 300°C; Metano: 150°C) ottenendo così una miscela di reazione di circa 300°C. L'analisi termodinamica effettuata mediante GasEq ha indicato una temperatura di uscita dal letto catalitico di 734°C. I bilanci di calore effettuati sull'intero scambiatore hanno consentito di calcolare che la temperatura d'uscita della corrente di reazione dal blocco di scambio termico è pari a 272°C, temperatura compatibile con uno stadio di WGS. Una volta definito il quadro delle temperature, è stato possibile calcolare l'area necessaria ad ogni scambiatore. I risultati ottenuti sono riassunti nella seguente tabella (Fig. 34), mentre il layout del sistema di scambio termico è riportato in Fig. 35.

	Vapore	Aria	Acqua	Metano
Calore - Q (W)	429	648	1590	138
Coeff. Glob - U (W/m ² °C)	89.46	93.63	106.96	81.77
T _{f,IN} (°C)	100	25	25	25
T _{f,OUT} (°C)	450	300	100	150
T _{Gas,IN} (°C)	734	663	557	295
T _{Gas,OUT} (°C)	663	557	295	272
Area (m ²)	0,015	0,020	0,052	0,011

Figura 34: calcolo dell'area degli scambiatori

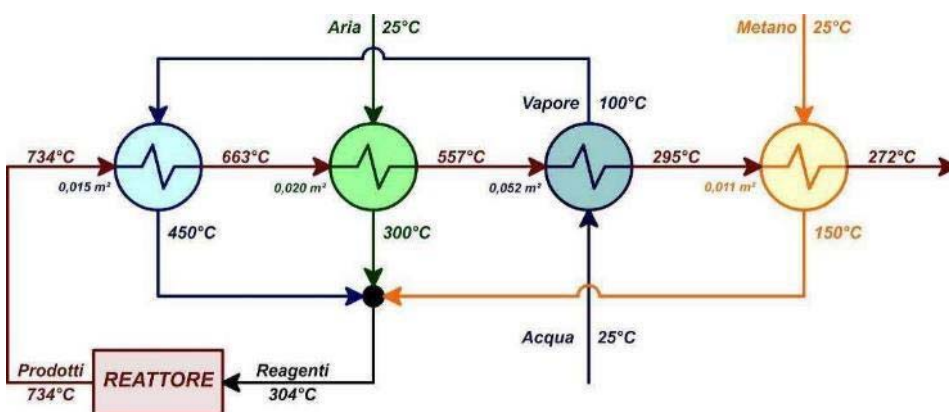


Figura 35: Layout del sistema di scambio termico

La tabella e il diagramma riassumono i parametri del dimensionamento del blocco scambiatori. Al fine di evitare un sottodimensionamento legato alle eventuali perdite di

calore, e per garantire una maggiore flessibilità dell'impianto, si è scelto di costruire gli scambiatori con le dimensioni riportate nella tabella seguente.

	Vapore	Aria	Acqua	Metano
N. Serpentine	5	9	10	5
Spire/serpentine	4,5	2,5	4,5	4,5
Area (m^2)	0,032	0,032	0,065	0,032

Figura 36: dimensionamento degli scambiatori

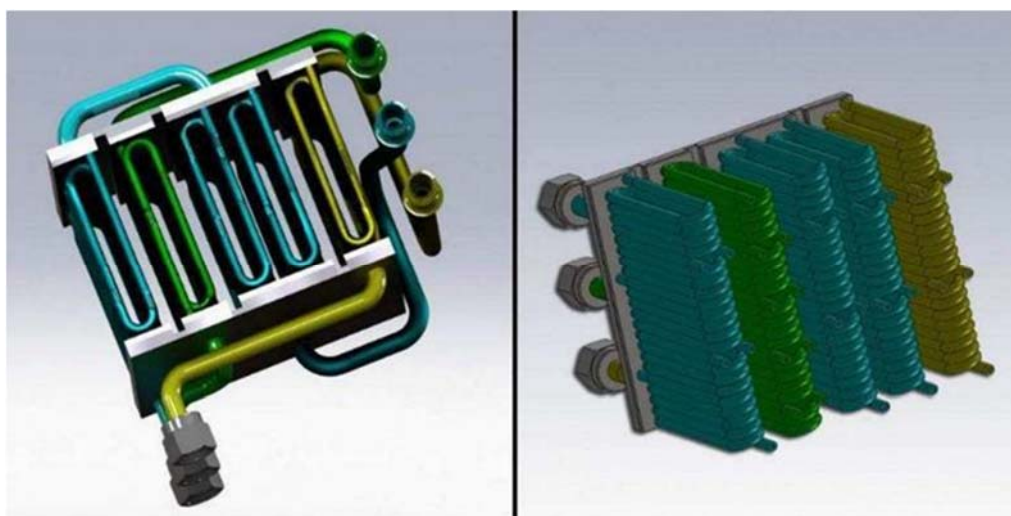


Figura 37: Schema del sistema di scambio termico

La configurazione prescelta permette di avere ingombri identici, ed identiche sezioni di passaggio, per ogni blocco scambiatore. Gli scambiatori sono composti da 45 tubi trasversali ed offrono al gas di reazione la medesima sezione di passaggio. In particolare, lo scambiatore adibito alla vaporizzazione dell'acqua è costituito da due file da 5 serpentine.

4. Studio di integrazione stadio separatore a membrana

Lo studio svolto in questa fase ha avuto la finalità di acquisire le conoscenze necessarie sia per poter inserire la membrana in uno degli stadi di reazione che per poter realizzare un processo a stadi (reazione seguita da separazione). A tal fine è stata condotta sia una ricerca sulle membrane per la separazione dell'idrogeno e sui reattori di WGS con membrane sia un'analisi sullo stato dell'arte, prendendo in visione numerosi brevetti e articoli scientifici allo scopo di evidenziare vantaggi/svantaggi delle due possibili soluzioni impiantistiche.

4.1 Descrizione delle membrane

Una membrana è una barriera che permette il trasporto selettivo di uno o più componenti presenti all'interno di una corrente liquida o gassosa.

L'immagine seguente riporta lo schema tipico di un'unità a membrana.

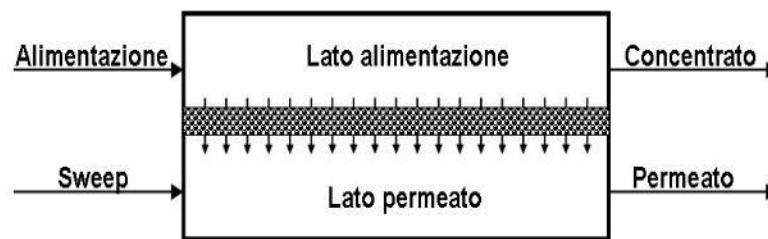


Figura 38: Unità a membrana

Generalmente le performance e l'efficienza delle membrane vengono misurate in base al valore di flusso (o portata) attraverso la membrana e in base alla selettività rispetto ad una determinata miscela. La selettività si basa sulla differenza di permeabilità di due differenti componenti ed in pratica costituisce una misura dell'effettiva capacità di separazione. È possibile definire un fattore di selettività per due componenti A e B presenti in una miscela mediante la seguente equazione:

$$S_{A/B} = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B}$$

dove y_A e y_B sono le frazioni dei componenti A e B nel permeato, mentre x_A e x_B sono le frazioni nell'alimentazione. I componenti A e B sono scelti in modo che il fattore di separazione sia maggiore di 1. Se tale fattore è uguale ad 1 non c'è separazione. Maggiore è il fattore di separazione, migliore è la selettività della membrana.

Altri due parametri importanti per descrivere le prestazioni della membrana sono la resa (o recupero) e la riduzione di volume.

Definita la portata e definite le proprietà della membrana, è possibile definire il flusso delle varie specie che permeano utilizzando l'equazione:

$$Q \cdot J_x = -(P_{x,feed} - P_{x,permeate}) L$$

dove:

J_x Flusso della specie x [moli/m²/s]

Q Permeabilità [moli m s Paⁿ];

L Spessore della membrana [m];

$P_{x,feed}$ Pressione parziale della specie x dal lato alimentazione [Pa];

$P_{x,permeate}$ Pressione parziale della specie x dal lato permeato [Pa];

4.2 Membrane per la separazione dell'idrogeno

Le membrane per la separazione selettiva dell'idrogeno possono essere divise in quattro categorie: membrane polimeriche, metalliche, carboniose e ceramiche. Le prime sono anche definite membrane organiche, mentre quelle appartenenti alle restanti tre categorie sono anche dette inorganiche. Per un lungo periodo di tempo la maggior parte degli studi si è concentrata sulle membrane polimeriche piuttosto che su quelle inorganiche. Tuttavia negli ultimi decenni è cresciuto l'interesse verso i materiali inorganici che possono operare in condizioni di temperatura e pressione molto più critiche rispetto alle membrane polimeriche e sono caratterizzati da una maggiore resistenza chimica.

Le membrane polimeriche sono membrane di tipo denso, che trasportano la specie attraverso il bulk del materiale. In termini assoluti tali tipi di membrana organica hanno valori di flusso e selettività bassi. Questo tipo di membrane è principalmente prodotto per inversione di fase e la temperatura tipica di applicazione può raggiungere al massimo valori tra 90-100°C. I principali vantaggi nell'uso di tali membrane consistono nel costo contenuto, nella facilità di scale-up e nella loro resistenza ad alte pressioni. I possibili problemi che si possono riscontrare riguardano la loro bassa stabilità chimica (alcune specie chimiche come HCl, SO_x o CO₂ limitano la resistenza meccanica) e la loro alta sensibilità allo swelling and compaction.

Le membrane metalliche dense sono l'opzione migliore se la corrente di idrogeno richiesta deve essere molto pura. In particolare, le membrane di palladio o lega di palladio, che in pratica sono l'unico tipo di membrane metalliche usate per la separazione di idrogeno, sono estremamente selettive dal momento che soltanto l'idrogeno può permeare attraverso di loro.

Il trasporto dell'idrogeno può essere descritto dal meccanismo di soluzione/diffusione. L'idrogeno si adsorbe su di un lato della membrana, viene diviso in due atomi, diffonde attraverso la matrice metallica e una volta ricombinato si desorbe dal lato opposto. Generalmente il flusso non è molto alto, ma per ovviare a questo problema, oltre che per abbassare i costi della membrana (il palladio ha un costo molto elevato), usualmente si impiega un sottile strato di palladio depositato sulla superficie di una ceramica porosa o di supporto metallico. La temperatura di applicazione è limitata al range 300-600°C, poiché a basse temperature l'esposizione all'idrogeno può causare dei seri danni alla struttura della membrana. L'idrogeno potrebbe infatti bloccarsi all'interno della matrice di palladio causando stress e aumentando la possibilità che la membrana si rompa. Il problema principale, però, riguarda l'alta sensibilità a componenti chimici come lo zolfo, il cloro e spesso il CO. Questi composti possono avvelenare la superficie della membrana riducendo l'effettivo flusso di idrogeno di una percentuale variabile tra il 20 ed il 100%. Le membrane di carbone in base al meccanismo di trasporto che utilizzano possono essere suddivise in membrane a setaccio molecolare e membrane a diffusione superficiale. Le membrane a setaccio molecolare sono le più promettenti sia in termini di proprietà di separazione (la selettività riportata varia nel range tra 4 e 20), sia di stabilità. Purtroppo però questa tipologia di membrane non è disponibile in moduli sufficientemente grandi da poter trattare alte portate. Le membrane a diffusione superficiale separano i gas adsorbibili (tipo H₂S, NH₃ o CFCs) da quelli non adsorbibili o poco adsorbibili. L'efficienza di questo tipo di membrana può subire brusche diminuzioni se la corrente da trattare contiene tracce organiche o altri tipi di vapori che si adsorbono fortemente. Le membrane di carbone possono essere usate in ambiente non-ossidante in un intervallo di temperatura variabile tra 500-900°C. Lo svantaggio principale nell'uso di questo tipo di membrane consiste nel fatto che sono poco resistenti e presentano una notevole difficoltà al packaging quando la superficie della membrana è molto ampia.

Le membrane ceramiche si ottengono con la combinazione di un metallo con un non-metallo sotto forma di ossido, nitrito e carbonato. Possono presentare una struttura sia porosa che densa. Le membrane ceramiche porose sono formate da uno strato dove avviene la separazione, generalmente costituito da allumina, zirconio, titanio o silicio e uno spessore con una porosità maggiore rispetto alla membrana ceramica. In funzione della composizione dello strato dove avviene la separazione si possono avere valori di selettività anche più alti di 140. Le temperature di applicazione di questo tipo di membrana sono comprese tra 200-600°C. Purtroppo però la possibilità di applicazione di queste membrane attualmente è ancora solo su scala di laboratorio. Le membrane ceramiche dense, anche identificate come membrane

conduttrici di protoni, hanno un meccanismo di trasporto che si basa sul passaggio dell'idrogeno all'interno della struttura del solido sotto forma di ione. I materiali più usati per questo tipo di applicazione sono lo $\text{SrCeO}_{3-\delta}$ e lo $\text{BaCeO}_{3-\delta}$. La selettività è molto alta e le temperature di applicazione sono comprese tra 600-900°C. La stabilità chimica in presenza di alcune specie chimiche come CO_2 e H_2S costituisce il principale problema di queste membrane. Inoltre per avere alti valori del flusso è necessaria una temperatura di circa 900°C. Un altro tipo membrane ceramiche porose sono quelle realizzate in zeolite. Questo tipo di materiale presenta una struttura di canali interconnessi che rendono queste membrane dei veri e propri setacci molecolari. Risulta però difficoltosa la fabbricazione di sottili fogli di zeolite con un'alta superficie necessari per ottenere una separazione accettabile di molecole molto piccole. La tabella seguente evidenzia le principali caratteristiche delle tipologie di membrane descritte precedentemente.

	Dense polymer	Micro porous ceramic	Dense metallic	Porous carbon	Dense ceramic
Temperature range	<100°C	200-600°C	300-600°C	500-900°C	600-900°C
H ₂ selectivity	low	5-139	>1000	4-20	>1000
H ₂ flux [10^{-3} mol/m ² *s] at $\Delta P=1$ bar	low	60-300	60-300	10-200	6-80
Stability issues	Swelling, compaction, mechanical strength	Stability in H ₂ O	Phase transition	Brittle, oxidising	Stability in CO ₂
Poisoning issues	HCl, SO _x , CO ₂		H ₂ S, HCl, CO	Strong adsorbing vapours, organics	H ₂ S
Materials	Polymers	Silica, alumina, zirconia, titania, zeolites	Palladium and palladium alloy	Carbon	Proton conducting ceramics (mainly SrCeO _{3-δ} , BaCeO _{3-δ})
Transport mechanism	Solution/diffusion	Molecular sieving	Solution/diffusion	Surface diffusion; molecular sieving	Solution/diffusion (proton conduction)
Development status	Commercial by Air Products, Linde, BOC, Air Liquide	Prototype tubular silica membranes available up to 90 cm. Other materials only small samples (cm ²)	Commercial by Johnson Matthey; prototype membrane tubes available up to 60 cm	Small membrane modules commercial, mostly small samples (cm ²) available for testing	Small samples available for testing

Figura 39: Proprietà delle tipologie di membrane utilizzate per la separazione dell'idrogeno

Inoltre, si è eseguita una fase di studio relativa a una sezione di purificazione a membrane fornita dalla Noram Engineering and Constructors Ltd. Che commercializza membrane MRT market ©. Detta sezione di purificazione è costituita da 6 moduli i quali devono operare ad una temperatura compresa tra 360 e 440 °C fino ad una pressione massima di 11 barg. Ogni modulo è composto da due pannelli di membrane planari delle dimensioni di 30cm x 15cm saldati in

serie. Ogni pannello risulta avere un'area attiva di palladio (Pd) di circa 0,07 m² per un'area totale installata di circa 0,83 m². I moduli sono allocati in un nucleo rettangolare di geometria tale da uniformare il flusso di syngas che attraversa i moduli delle membrane. L'assemblaggio del nucleo è installato all'interno di un vessel in pressione. La sezione di purificazione ha sei uscite per l'idrogeno e sei entrate per l'entrata del vapore ed una entrata ed una uscita per il syngas di processo.

Nelle immagini seguenti si riportano rispettivamente un disegno 3D della sezione di purificazione a membrane della Noram ed il relativo schema di funzionamento.

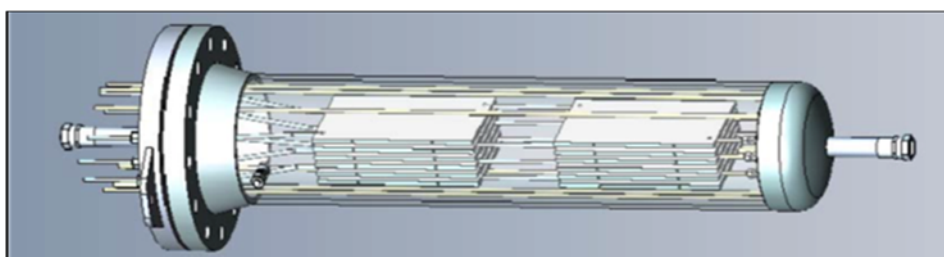


Figura 40: Simulazione 3D sezione di purificazione a membrane NORAM

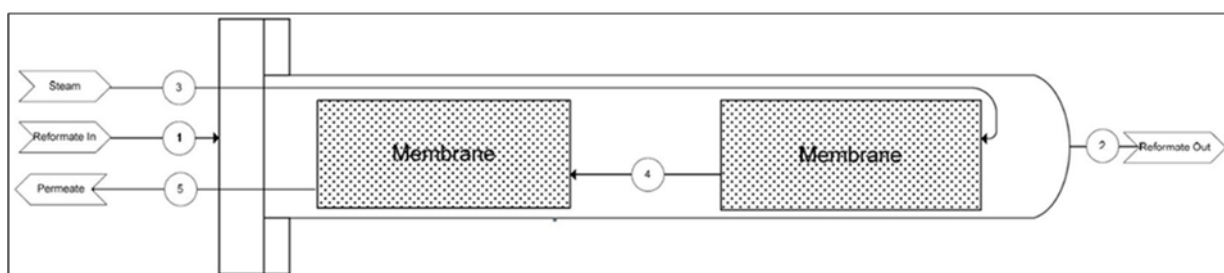


Figura 41: Schema di funzionamento sezione di purificazione a membrane NORAM

Sono quindi stati valutati tutti i parametri funzionali e le criticità operative di tale sistema di purificazione.

La sperimentazione delle suddette membrane ha evidenziato problemi di permeazione e tenuta correlati con l'impiego del syngas proveniente dell'ATR, si è pertanto valutato in questa fase di ricerca di soprassedere all'integrazione di dette membrane nel prototipo di processo studiato optando per la tecnologia più consolidata del PSA.

4.3 Reattori WGS con membrana per la separazione dell'H₂

In letteratura sono presenti numerosi studi sull'applicazione delle membrane nella reazione di WGS. In particolare risulta evidente un aumento del flusso di idrogeno attraverso la membrana al crescere della pressione dal lato retentato e al crescere della temperatura. D'altro canto anche la forza spingente risulta avere un'influenza rilevante nel flusso di idrogeno. In

particolare, si evidenzia una diretta proporzionalità tra forza spingente e flusso di idrogeno. Proiettando la membrana nella reazione di WGS, è noto che se da un lato la pressione non ha nessuna incidenza nella reazione di WGS tal quale (poiché non comporta variazione di numero di moli), dall'altro all'aumentare della pressione del retentato (e quindi della miscela di reazione) aumenta il flusso di idrogeno attraverso la membrana. Rimuovendo idrogeno dalla corrente dei prodotti si favorisce la conversione di ulteriore CO.

D'altro canto anche il rapporto di alimentazione H_2O/CO risulta importante nell'andamento della permeazione e della conversione di CO. Da un lato la conversione di CO nello shift di alta temperatura aumenta all'aumentare della quantità di acqua, risultando fortemente crescente per valori di H_2O/C inferiori a 1.5, mentre per rapporti superiori a tale limite i vantaggi nella conversione di CO risultano più deboli. D'altra parte la quantità di idrogeno permeato a $450^\circ C$ sembra raggiungere un valore di massimo per valori di H_2O/C prossimi a 1.5. Quantità di acqua troppo basse possono causare formazione di coke che può occludere le porosità della membrana, mentre quantità di acqua troppo elevate producono una diluizione della corrente di reazione, con conseguente riduzione di flusso permeato.

Nello studio di Augustine et al. è stata analizzata l'influenza della velocità spaziale sulla conversione del CO e sul recupero di H_2 .

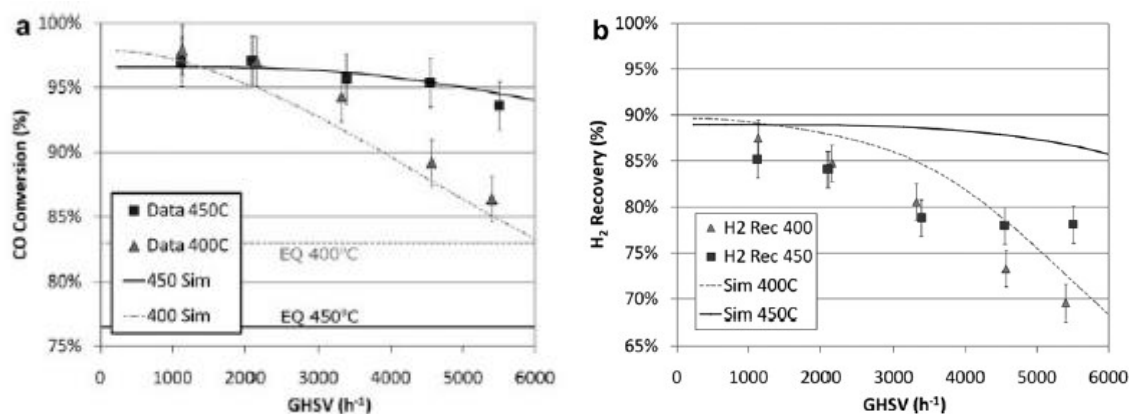


Figura 42: Andamento della conversione di CO e del recupero di H_2 al variare della velocità spaziale e della temperatura (Augustine et al.,)

Il grafico in Fig. 42 evidenzia che a GHSV basse (approssimativamente $1700 h^{-1}$), è stata raggiunta una conversione più alta di CO alla temperatura più bassa ($400^\circ C$), mentre a velocità spaziali superiori a $1700 h^{-1}$ le conversioni più alte vengono raggiunte a temperature più elevate ($450^\circ C$). L'inversione di questi due andamenti approssimativamente tra $1100-3000 h^{-1}$, è risultata essere dipendente dal bilancio di temperatura che influenza la conversione di CO nel reattore, la cinetica di reazione, la permeanza della membrana e la

forza spingente attraverso la membrana. A basse GHSV la conversione di CO è limitata dalla forza spingente a cavallo della membrana. In questo caso la costante di equilibrio è più alta a 400°C e consente una conversione di CO più alta. Ad alte GHSV la conversione di CO è limitata dalla cinetica di reazione e dalla permeanza della membrana (prendendo in considerazione la resistenza dello strato limite del gas), entrambe più alte a temperature più alte.

4.4 Effetto della geometria del reattore

Al fine di aumentare il flusso di idrogeno permeato per un fissato spessore della membrana è necessario modificare la geometria della superficie di separazione in modo da ottenere un elevato rapporto di “snellezza” del reattore (lunghezza del reattore su raggio del reattore). Infatti, impiegando reattori lunghi e stretti la superficie della membrana disponibile per la permeazione aumenta e conseguentemente anche la conversione del CO migliora. E’ stata eseguita una comparazione tra diverse geometrie di reattore aventi lo stesso volume. In questo caso la variazione del rapporto di snellezza del reattore è stata ottenuta aumentando la lunghezza del reattore e diminuendo la sezione anulare, mentre la differenza tra il raggio del mantello e il raggio della membrana è mantenuta costante per tutte le simulazioni. Come conseguenza della riduzione di sezione si evidenzia un aumento delle perdite di carico e quindi una diminuzione della pressione parziale dell’idrogeno nella zona di reazione. Ciò si traduce in una diminuzione del flusso di idrogeno permeato e pertanto si ha una diminuzione della conversione. L’effetto del differente rapporto di snellezza del reattore sulla conversione del reattore con membrana è illustrato nei grafici in Fig. 43.

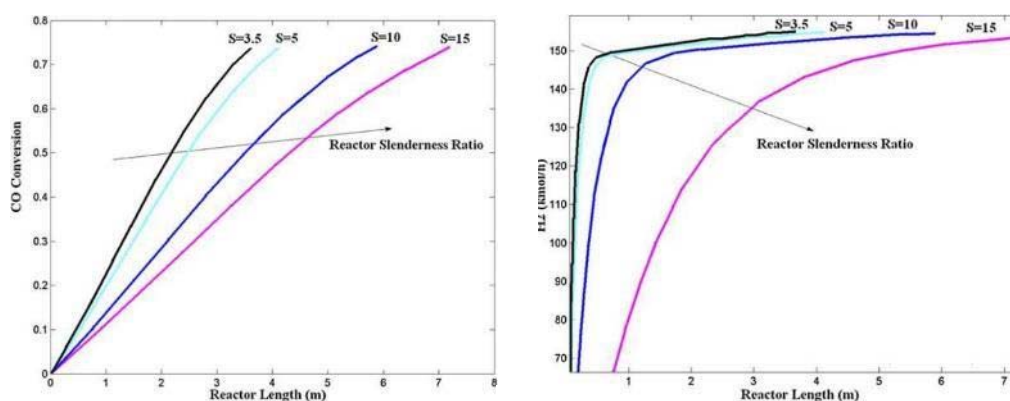


Figura 43: Andamento della conversione di CO e della permeazione di H2 lungo una membrana per diversi valori di “snellezza”

Detti grafici evidenziano che, che man mano che aumenta la lunghezza del reattore e diminuisce il raggio, la medesima conversione di CO (circa il 75%) è raggiunta a 3.5 m per S=3.5 e 7.2 m per S=15. Alle stesse distanze è raggiunto un plateau per la permeazione dell’H2

(151 kmol/h). Pertanto riducendo le perdite di carico, e quindi riducendo la lunghezza del reattore e aumentando il diametro del reattore, è possibile ottenere un reattore compatto ottenendo le stesse performance.

4.5 Effetto della posizione della membrana all'interno del reattore

Il costo delle membrane selettive basate sul palladio incide fortemente sul costo dell'intero reattore a membrana, quindi è necessario ridurre la lunghezza della membrana nel reattore, limitando la sua posizione soltanto a un tratto del reattore. Tutte le simulazioni che seguono sono state eseguite considerando un valore fisso della lunghezza totale del reattore (L_{tot}) e variando la lunghezza della membrana in modo da mantenere costante il volume della sezione di reazione, ad esempio la massa di catalizzatore caricata nel reattore. La figura seguente mostra i profili di conversione di CO per due differenti configurazioni. La prima configurazione è relativa al solo reattore, mentre la seconda prende in considerazione il "mixed reactor" dove la membrana è collocata a metà reattore. Il punto di discontinuità tra le due curve coincide con l'inizio della zona in cui è posta la membrana.

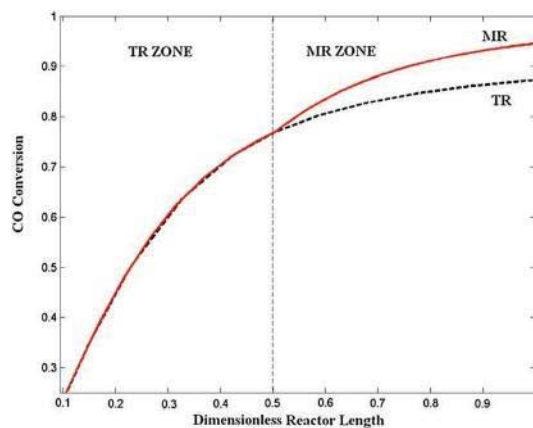


Figura 44: Simulazione dell'andamento della conversione di CO in un reattore misto

Nella figura seguente sono invece riportate le differenti curve di conversione di CO ottenute variando la lunghezza della membrana.

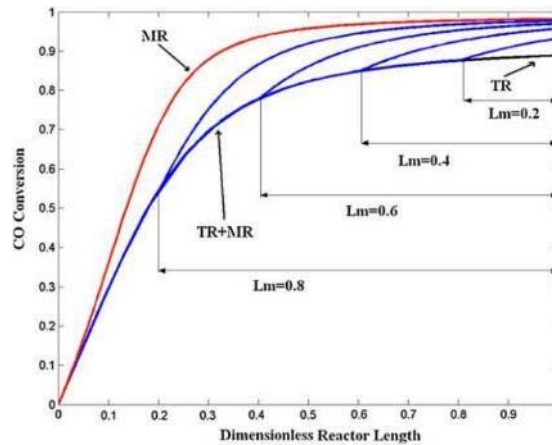


Figura 45: Simulazione della conversione di CO per un reattore misto, variando la posizione della membrana

Il punto di discontinuità della curva del solo reattore indica la presenza della membrana ed è esattamente in questo punto che si evidenzia un forte aumento della pendenza del profilo di conversione di CO. Nella prima sezione del reattore di MR la pressione parziale dell' H_2 parte da un valore minimo dato che il reattore non è stato ancora avviato. Come conseguenza, se il gas di sweeping nella zona di permeazione è alimentato in controcorrente, nella prima sezione del reattore la pressione parziale dell' H_2 nella zona di reazione è bassa mentre nella zona di permeazione è alta. Quindi la presenza della membrana nella zona iniziale di reazione (entrata del reattore) aumenta i costi senza dare un significativo miglioramento delle performance. Questa problematica può essere superata facendo operare la membrana soltanto nella seconda parte del letto catalitico dove la pressione parziale di idrogeno è abbastanza alta per promuovere la permeazione desiderata, dal lato di reazione al lato del permeato.

La figura seguente mostra la portata di H_2 permeato attraverso la membrana per unità di superficie per differenti rapporti L_m/L_{tot} .

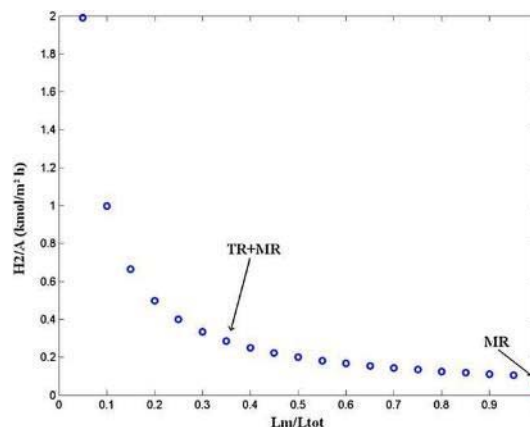


Figura 46: Flusso di H_2 al variare del rapporto lunghezza membrana / lunghezza totale

Risulta evidente che l'idrogeno permeato aumenta significativamente con la diminuzione del rapporto L_m/L_{tot} . Nella regione di piccoli rapporti L_m/L_{tot} (sotto il 40%) la riduzione del flusso

è ripida, mentre per rapporti superiori al 40% l'aumento della superficie non influenza molto le performance specifiche della membrana. Comunque il flusso di idrogeno permeato migliora notevolmente se la membrana selettiva è posta soltanto nella seconda parte del reattore. Se la membrana è posta a $L_m/L_{tot}=0.5$, il flusso è pari a $0.2 \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ circa, se è posta lungo tutta la lunghezza del reattore, il flusso è $0.05 \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$.

4.6 Analisi brevetti

Per completare lo studio dello stato dell'arte nel settore delle membrane per la separazione dell'idrogeno è stata condotta anche una analisi dei brevetti esistenti. Sono state trovate pubblicazioni riguardanti sia la realizzazione di un processo a stadi (reazione seguita da separazione) che l'integrazione della membrana in uno degli stadi di reazione (ATR o su WGS). Relativamente agli arrangiamenti in serie sono stati trovati alcuni brevetti che riportano l'ATR e lo stadio di purificazione a membrana come stadi intermedi di una sintesi di Fischer-Tropsch. L'ATR è considerato come processo alternativo al più convenzionale steam reforming. Esso, infatti, utilizzando gas naturale in alimentazione, consente di ottenere un gas di sintesi con un valore del numero stechiometrico tipicamente compreso nell'intervallo tra 1.6 e 1.8, considerato ottimale per avere la massima resa di idrocarburi di sintesi nel reattore FT.

Il primo lavoro esaminato è relativo ad un metodo di sintesi FT a partire da gas naturale o da altri combustibili fossili. Il processo può essere suddiviso in tre parti principali, una prima parte per la produzione di gas di sintesi, una seconda parte per la sintesi Fischer-Tropsch e una terza parte di reforming dei gas di coda dalla sintesi FT.

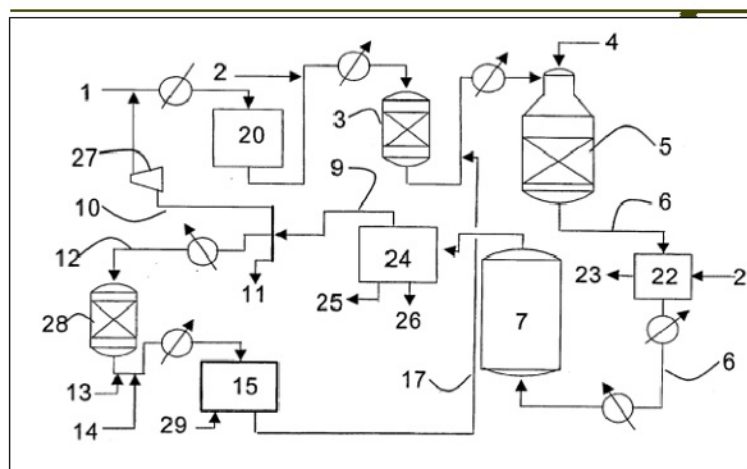


Figura 47: schema di processo

Con riferimento allo schema in Fig. 47, il gas naturale viene dapprima riscaldato tipicamente a circa 350-400 °C prima di essere fatto passare attraverso l'unità 20 per desolforare la corrente. In questo punto lo zolfo che è presente nel gas naturale sotto forma di vari composti organici viene convertito ad H₂S su opportuno catalizzatore di idrogenazione. L'H₂S è quindi ridotto ad un livello desiderabile per assorbimento su ossido di zinco. Dopo la desolforazione viene aggiunto vapore acqueo al gas in modo da assicurare un rapporto desiderato tra vapore e carbonio (S/C), tipicamente da circa 0,6 a 1,3 per la produzione di idrocarburi di sintesi. La miscela di gas/vapore viene preriscaldata e introdotta in un prereformer 3 che converte gli idrocarburi C₂ e superiori a CH₄, CO e CO₂. La temperatura operativa del prereformer 3 è tipicamente compresa nell'intervallo tra 430-500 °C. Il prereformer potrebbe essere omesso, in particolare quando si utilizza gas naturale con basso contenuto di C₂₊. L'idrogeno, che viene richiesto nell'unità 20 e nel prereformer 3, viene aggiunto al gas naturale prima che entri nell'unità di desolforazione 20. Come indicato nella Figura 42, una parte del gas di coda contenente anche idrogeno può essere riciclata e aggiunta al gas prima che esso entri nel desolforatore. È anche possibile recuperare idrogeno dal gas di coda attraverso un PSA oppure l'idrogeno può essere fornito da altre fonti. La miscela di gas viene poi riscaldata ulteriormente ad una temperatura di 550-650°C prima di essere inviata in un reforming autotermico (ATR) 5 insieme all'ossigeno o all'aria, che entra attraverso la linea 4. Il gas che viene alimentato all'ATR 5 è convertito in gas di sintesi attraverso una combustione parziale nella parte superiore della ATR 5 e uno steam reforming del gas con un catalizzatore al nichel nella sezione inferiore della ATR 5. La formazione di gas di sintesi avviene tipicamente ad una pressione di circa 30-40 bar e la temperatura di uscita del gas dall'ATR è tipicamente compresa nell'intervallo di 950-1050 °C. Una volta lasciato il reattore ATR il gas di sintesi caldo passa attraverso la linea 6 in uno scambiatore di calore 22, in cui l'acqua di ingresso 21 viene convertita in una corrente di vapore ad alta pressione 23. In figura 42 è stato indicato un solo scambiatore di calore, ma in realtà può essere presente una pluralità di scambiatori di calore collegati in serie per il raffreddamento del gas di sintesi alla temperatura desiderata. L'ultimo raffreddamento (fino ad una temperatura compresa tra 40-70 °C) si ottiene utilizzando l'acqua di raffreddamento. L'acqua condensata viene poi separata dal gas di sintesi prima che questo sia condotto al reattore Fischer-Tropsch 7. Gli idrocarburi desiderati di sintesi si formano nel reattore Fischer-Tropsch 7 in cui l'idrogeno e il monossido di carbonio vengono convertiti in idrocarburi superiori, liberando l'acqua come sottoprodotto. Il reattore FT 7 opera alla pressione di 20-40 bar e ad una temperatura di 180-240 °C. Poiché la reazione è esotermica, il calore viene normalmente rimosso dal reattore 7 con generazione di vapore a

pressione intermedia, di solito circa 5-20 bar. La corrente dei prodotti del reattore FT 7 contiene il prodotto desiderato sotto forma di idrocarburi C_{5+} , sottoprodotti nella forma di idrocarburi inferiori (C_{5-}), CO_2 e acqua, così come gas di sintesi non reagito, ossia CO e idrogeno.

Il prodotto viene separato in un'unità di recupero 24, da cui escono il prodotto grezzo contenente principalmente l'idrocarburo desiderato dall'uscita 25, l'acqua separata dall'uscita 26 e una corrente di gas di coda principalmente comprendente sottoprodotti e gas di sintesi non reagito, dalla linea del gas di coda 9. Il gas di coda nella corrente 9 è a sua volta suddiviso in tre parti. Una prima parte passa attraverso la linea di riciclo 10 ed è compressa in un compressore 27, una seconda parte passa attraverso una linea di reforming 12, mentre una terza viene prelevata attraverso la linea di spurgo 11 e, se richiesto, utilizzata come combustibile. Il gas di coda 12 è di solito inviato ad un idrogenatore 28 per saturare qualsiasi idrocarburo insaturo. La temperatura di funzionamento dell'idrogenatore 28 è tipicamente compresa tra 220-250°C, mentre la pressione operativa è compresa tra 20 e 40 bar. Quest'ultima fase non è obbligatoria, tuttavia è preferibile includerla in quanto gli idrocarburi insaturi hanno una maggiore tendenza a formare coke specie quando si raggiungono alte temperature. La temperatura operativa del reformer è solitamente al di sopra di 800 °C, preferibilmente 850-950 °C, mentre la pressione operativa è normalmente da 10 a 40 bar. A seconda del contenuto di C_{2+} presente nel gas che può aggiungersi in ingresso al gas 14, può essere necessario installare un prereformer dopo l'aggiunta di vapore. Lo scopo di tale prereformer, che è dello stesso tipo del prereformer 3, è di convertire etano e idrocarburi superiori in una corrente di metano, CO e CO_2 , in modo da eliminare/ridurre il coke ad alte temperature. La portata di gas dal reforming 15 può quindi essere raffreddata in uno scambiatore di calore 30 in cui l'acqua che entra attraverso l'ingresso 31 è convertita in vapore ed esce attraverso la linea 32. Un ulteriore vantaggio dell'aggiunta di gas naturale al gas di coda del reforming riguarda la riduzione della quantità di gas di alimentazione ATR 5, che dà un consumo di ossigeno inferiore a quello di un impianto di sintesi convenzionale con l'ATR. In generale, la metodologia descritta consente di ottenere una notevole efficienza, una riduzione del consumo di ossigeno ed una migliore economia complessiva dell'impianto.

Il gas di coda dalla sezione di recupero del prodotto 24 è, come detto sopra, diviso in tre parti. Si è dimostrato vantaggioso un riciclo tra il 0-20% all'unità 28 di idrogenazione e l'impiego tra il 0-40% come combustibile nel reformer.

Un ulteriore brevetto descrive un sistema che comprende una zona di reforming che riceve un ossidante per produrre una seconda corrente di gas riformato comprendente idrogeno. La prima corrente di gas riformato viene inviata alla zona di reforming per completare il processo.

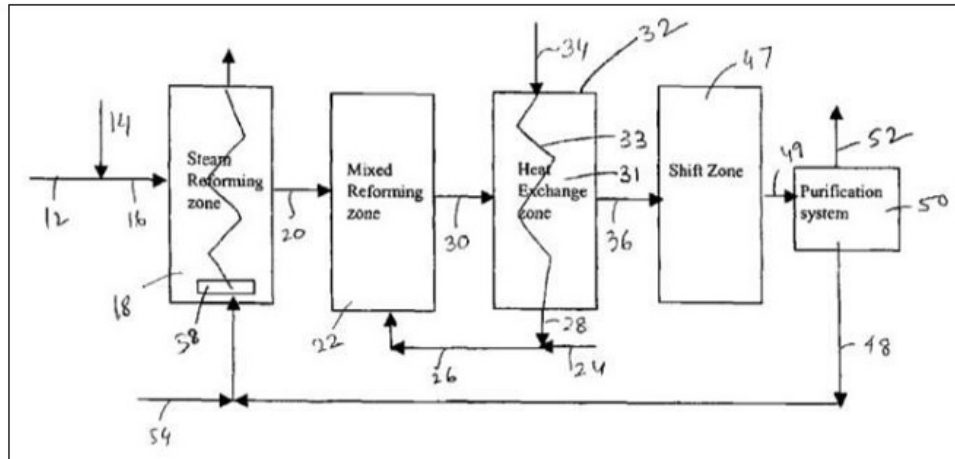


Figura 48: Schema semplificato per la produzione di idrogeno

Nello schema in Fig. 48 è rappresentato un sistema esemplificativo per produrre idrogeno comprendente una zona di steam reforming 18 e una zona mixer reforming 22. La zona 18 riceve una corrente di combustibile 12 e una corrente di vapore 14 per produrre una corrente di gas 20 comprendente idrogeno. Il combustibile 12 e il vapore 14 sono miscelati per formare una corrente miscelata 16. La corrente in uscita di gas 20 è inviata nella zona di mixer reforming 22 per completare il processo di reforming. La zona di mixer reforming 22 comprende un catalizzatore, in modo da garantire l'ossidazione parziale catalitica e riceve un ossidante 28 e (opzionalmente) un secondo combustibile 24 per produrre una seconda corrente di gas 30 comprendente idrogeno. In un caso, la zona di mixer reforming è configurata in modo tale da ricevere l'ossidante 28 e la prima corrente di gas riformato 20. In un sistema alternativo, la suddetta zona è configurata in modo da ricevere un secondo combustibile 24, la corrente in uscita dal primo reforming 20 e l'ossidante 28. In alcune configurazioni il sistema inoltre comprende una zona di scambio 32. La zona di scambio termico 32 è configurata per ricevere la seconda corrente di gas riformato 30 sul lato caldo 31 in uscita dalla zona di mixer reforming e un ossidante 34 sul lato freddo 33 e il calore dell'ossidante 34 riscalda la linea 28. Essa si combina con la linea 26 che entra nel secondo reattore di reforming. Nella zona di scambio la corrente 30 è raffreddata per generare la corrente 36, che comprende H₂. La corrente opzionale di combustibile 24 può essere riscaldata nella zona di scambio termico 32. Il sistema esemplificativo 10 può inoltre comprendere una zona in cui

avviene una reazione di shift 47. La corrente raffreddata 36 proveniente dalla zona di scambio termico 32 è inviata alla zona di reazione 47, in cui la presenza di un catalizzatore converte il monossido di carbonio presente nella corrente 36 in una corrente contenente di biossido di carbonio e idrogeno, generando una terza corrente di riformato 49. Il catalizzatore di shift può essere in grado di lavorare ad alte temperature considerando il processo (HTS) o anche a basse temperature (LTS) o con una combinazione di entrambi. La corrente 49, contenente idrogeno, viene sottoposta ad un ulteriore processo di purificazione e inviata alla zona 50 in modo tale da generare una corrente ricca di idrogeno 52 e un'altra di sottoprodotti 48, costituita da reagenti non convertiti quali combustibile e vapore, monossido e biossido di carbonio e idrogeno. Detti reagenti non convertiti vengono inviati ad un bruciatore 58, insieme ad una corrente di ossidante 54, in modo tale da fornire calore al primo reattore di steam reforming. È necessario evidenziare che qualsiasi tipo di combustibile può essere alimentato al bruciatore 58 per fornire calore alla reazione di reforming nella zona di steam reforming 18.

La figura seguente mostra un esempio di realizzazione di sistema compatto 40 per la produzione di idrogeno in cui tutta la zona catalitica è rappresentata da un unico stadio 41.

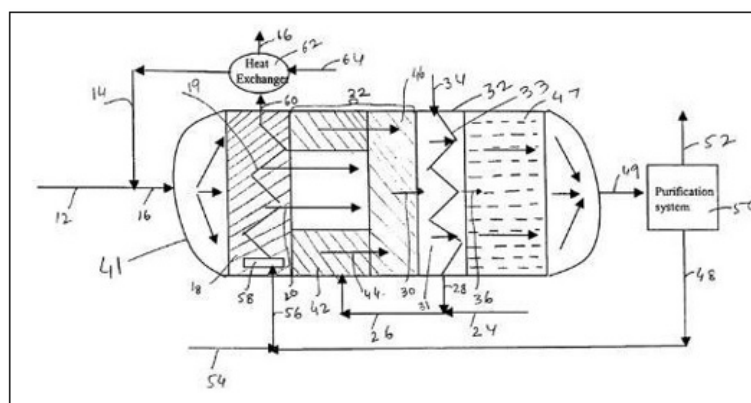
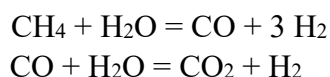


Figura 49: schema compatto per la produzione di idrogeno

Il sistema 40 comprende una zona di steam reforming 18 e una zona di mixed reforming 22. Solitamente il combustibile alimentato allo steam reforming è il gas naturale il cui costituente principale è il metano che reagisce con il vapore in due stadi di reazione per produrre idrogeno. Le reazioni in questione sono:

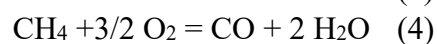
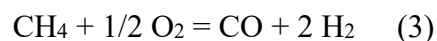


La prima reazione tipicamente avviene nel reattore 18 in cui il combustibile reagisce con il vapore per produrre monossido di carbonio, idrogeno e biossido di carbonio a cui si aggiungono i reagenti non convertiti. La reazione di shift che avviene a basse temperature ha

luogo nel reattore 47, dove il monossido di carbonio si converte in biossido di carbonio. In questo tipo di impianto le temperature di reazione nello steam reforming sono comprese tra 700-900°C. Quando viene impiegato l'etanolo come il primo combustibile per la corrente 12, la temperatura all'interno del reattore 18 varia dai 350°C a circa 850°C e in un'altra tipologia di impianto da circa 400°C a circa 600°C. Quando viene impiegato come primo combustibile il metanolo per la corrente 12, la temperatura all'interno della zona di steam reforming 18 è compresa tra circa 200°C e circa 400°C. Poiché il catalizzatore di steam reforming ha un breve tempo di contatto, esso viene usato solo nel processo di pre-reforming. La velocità spaziale del gas (GHSV) nello steam reforming catalitico varia tra circa 720 h⁻¹ a circa 360.000 h⁻¹.

Un pre-reforming adeguato prima del CPO può essere ottenuto a valori di GHSV maggiori rispetto a 50.000 h⁻¹ nello steam reforming catalitico. Pertanto il volume del reattore di steam reforming può essere ridotto significativamente rispetto al reattore di steam reforming convenzionale. Operativamente il reattore di steam reforming agisce come uno scambiatore di calore, in cui il lato caldo della zona di reforming comprende un bruciatore 58, che utilizzata come comburente un ossidante 54 e un combustibile 48 (che è la corrente di sottoprodotti proveniente dal sistema di purificazione dell'idrogeno). Il sistema compatto 40 per la produzione di idrogeno utilizza il processo di CPO in due zone 42 e 46. Il catalizzatore utilizzato nel brevetto esaminato ha un breve tempo di contatto che comporta una conseguente elevata velocità spaziale del gas (GHSV), per esempio nell'intervallo che va da circa 3.600 h⁻¹ a circa 7.200.000 h⁻¹. In una rappresentazione, la GHSV nel reattore di CPO varia da circa 200.000 h⁻¹ a circa 1.000.000 h⁻¹.

Le reazioni principali che si verificano sono riportate di seguito:



I catalizzatori impiegati nei sistemi descritti presentano brevi tempi di contatto nelle zone di reazione di CPO 42 e 46, per lo steam reforming 18 e per la zona di shift 47.

La prima corrente di gas di reforming 20 e il syngas 44 dal primo CPO sono quindi mescolati nel secondo CPO. Il secondo CPO lavora tra circa 700 °C e circa 1200 °C per ottenere la certa conversione di combustibile e per massimizzare la resa di H₂. Il processo di purificazione può essere svolto applicando varie tecniche note, comprese la PSA e la separazione con

membrane. Attraverso il metodo PSA, lavorando a pressioni parziali elevate, i setacci molecolari solidi possono assorbire i gas, come l'anidride carbonica, più dell'idrogeno. Di conseguenza, a pressioni elevate, gas diversi dall'idrogeno vengono selettivamente rimossi dalla miscela di gas contenente idrogeno appena detta miscela viene fatta passare attraverso un letto di adsorbimento. La rigenerazione del letto viene eseguita tramite depressurizzazione e spurgo. Tipicamente, come unità di separazione dell'idrogeno vengono impiegate membrane derivanti da una varietà di polimeri e in grado di funzionare a temperature relativamente basse. Durante la fase di realizzazione può essere migliorata l'efficienza di separazione dell'idrogeno combinando un'unità di PSA con membrana di separazione di CO₂. Le membrane polimeriche mostrano una buona permeabilità e selettività verso la separazione di CO₂ a temperatura relativamente basse.

Un ulteriore brevetto analizzato riguarda un processo per la preparazione di una miscela di monossido di carbonio e idrogeno a partire da una miscela gassosa costituita da idrocarburi quali metano, etano e propano.

La miscela gassosa di metano, etano e idrocarburi aventi più di due atomi di carbonio può essere ottenuta da varie sorgenti, come ad esempio il gas naturale e gas di raffineria. La miscela di gas comprende principalmente più del 90% in peso di idrocarburi C₁₋₄. Solitamente tracce di zolfo presenti nella corrente di alimentazione sono ridotte e portate ad un livello inferiore a 10 ppm, preferibilmente al di sotto di 0,1 ppm. Alla miscela di alimentazione gassosa sono aggiunte piccole quantità di vapore. Detta miscela viene preriscaldata fino ad una temperatura compresa tra 350 e 700°C, preferibilmente tra 350 e 530°C ed alimentata ad uno stadio di steam reforming catalitico che opera a temperature al di sotto di 650°C e più preferibilmente a temperature inferiori a 550°C. La pressione operativa dello stadio (a) è generalmente compresa tra 20 e 70 bar. Solitamente la pressione operativa è la stessa dello stadio (c). Il rapporto S/C è solitamente inferiore a 1 e in particolare compreso tra 0,1 e 1. I catalizzatori impiegati sono a base di nichel a allumina. Lo stadio (a) è adiabatico. I prodotti escono ad una temperatura compresa tra 320 e 500°C. Nel secondo stadio la temperatura della corrente gassosa aumenta di qualche centinaio di gradi. La reazione di ossidazione parziale che si realizza nel terzo stadio, essendo catalitica, porta alla formazione di monossido di carbonio e idrogeno. Il prodotto gassoso della reazione di ossidazione parziale in fase (c) ha una temperatura compresa tra 1100 e 1500°C (preferibilmente tra 1200 e 1400°C) e un rapporto molare H₂/CO che va da 1,5 fino a 2,6 (solitamente compreso fra 1,6 e 2,2). La miscela post ossidazione comprende idrogeno, monossido di carbonio, vapore, anidride

carbonica, metano e particolato carbonioso. In questa forma la miscela gassosa passa attraverso un filtro ceramico in cui sono trattenute le particelle di particolato per un tempo sufficiente a convertirle in monossido di carbonio. In tal modo si ottiene una miscela comprendente idrogeno, ossido di carbonio, anidride, metano, che ha un basso contenuto di residui carboniosi. Questo rappresenta un vantaggio in quanto una miscela con un basso contenuto di residui carboniosi è meno incline a sporcare i canali dello scambiatore di calore. La quantità di residui carboniosi dipende principalmente dalla temperatura a cui avviene la gassificazione. Il filtro tipico può essere quello usato per la rimozione di particelle da gas di scarico generate da un motore diesel.

I filtri ceramici sono composti di materiale poroso refrattario caratterizzato da una porosità compresa tra il 60 e il 95% ed una densità porosa compresa tra il 40 e 90% di pori per pollice (ppi), preferibilmente tra 50 e 80 ppi. I pori hanno solitamente una distribuzione delle dimensioni monomodale. Il materiale refrattario impiegato è allumina o zirconia. Al fine di aumentare l'efficienza di separazione i filtri possono essere disposti in serie, preferibilmente separati tra loro in modo tale da consentire al gas di accedere facilmente alla parte successiva del filtro. I pori hanno un diametro monomodale compreso tra 5 e 25 μm (solitamente tra 8 - 14 μm). Il filtro ceramico solitamente ha un rivestimento a base di un ossido di un metallo scelto tra manganese, ferro, rame, stagno, cobalto e cerio.

La presenza di questi ossidi promuove la conversione delle particelle di particolato all'interno del filtro stesso. Il contenuto degli ossidi nel filtro è compreso tra il 20 ed il 60% in peso.

E' stato poi analizzato un brevetto relativo alla produzione di gas di sintesi che fa riferimento ai processi di steam reforming.

Detto brevetto descrive un processo che si articola nei seguenti stadi:

- a) Vengono combinate due correnti di alimentazione, in un reattore di pre-reforming, per ottenere una corrente composta da CH_4 e H_2O ;
- b) La prima corrente viene alimentata in un reattore per la produzione di gas di sintesi.

La prima corrente di alimentazione è costituita da una miscela di idrogeno ed almeno un componente scelto tra idrocarburi aventi due o più atomi di carbonio o alcoli aventi due o più atomi di carbonio, caratterizzata da un rapporto stechiometrico (λ) di idrogeno di almeno 0,1. In alcune configurazioni del processo la seconda alimentazione è a base vapore. In altre configurazioni il rapporto stechiometrico di idrogeno varia tra 0,1 e 1,5 o tra 0,25 e 1. La produzione di gas di sintesi può avvenire tramite steam reforming del metano, un reforming

secco di CO₂, un reforming autotermico, un reattore di ossidazione parziale catalitico o un reattore di ossidazione parziale termico. In alcuni schemi coperti dal brevetto il gas di sintesi può essere ottenuto a partire da membrane di trasporto ionico o da reattori con microcanali. In altri la corrente del secondo prodotto è ottenuta a partire da aria, ossigeno arricchito con aria o ossigeno al 100%.

In un ulteriore brevetto analizzato, è descritto un sistema a stadi per la produzione di gas di sintesi basato sul reforming autotermico.

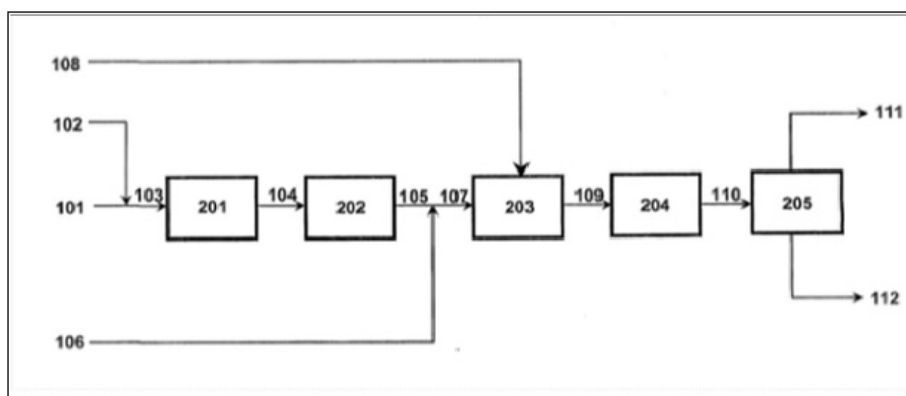


Figura 50: Diagramma a blocchi del processo con singolo reformer

Con riferimento alla Fig. 50, l'idrogeno e un gas ricco di idrogeno proveniente dalla sezione di sintesi dell'impianto o inviato da un'alimentazione esterna 102 è aggiunto alla corrente di gas naturale 101 e la miscela 103 è riscaldata e desolforata in una tipica unità di desolforazione 201 per rimuovere i composti a base di zolfo presenti nel gas naturale. Il gas desolforato 104 viene quindi alimentato al saturatore 202 in cui una corrente di vapore 106 è aggiunta al gas saturo 105 per ottenere un desiderato rapporto di vapore/carbonio. La miscela viene riscaldata fino 107 ed inviata al reformer 203 in cui gli idrocarburi presenti nel gas naturale reagiscono per produrre idrogeno, monossido di carbonio e biossido di carbonio in presenza di vapore e ossigeno presente nella corrente 108 come ossigeno puro, aria arricchita o aria atmosferica. Il gas di reforming 109 è raffreddato generando vapore ad alta pressione e, a seconda delle specifiche dell'impianto, si allontanano monossido di carbonio, anidride carbonica e/o ossidi di carbonio nella sezione 204. Il gas 110 è raffreddato ulteriormente per rimuovere vapore nella sezione 205. In alternativa, il gas viene alimentato ad un desaturatore 205 dove viene a contatto con acqua fredda per rimuovere il vapore 112 in esso presente. Il gas risultante 111 secco viene alimentato alla sezione di sintesi di Fischer-Tropsch di metanolo o di ammoniaca. In una configurazione alternativa (Fig. 51) il processo è simile al reforming a singolo stadio. L'idrogeno e il gas ricco di idrogeno provenienti dalla sezione di sintesi dell'impianto o

inviato da un'alimentazione esterna 102 vengono aggiunti alla corrente di gas naturale 101 e la miscela 103 è riscaldata e desolforata in una tipica unità di desolforazione 201 per rimuovere i composti a base di zolfo presenti nel gas naturale. Il gas desolforato 104 viene quindi alimentato al saturatore 202 in cui una corrente di vapore 106 è aggiunta al gas saturo 105 per ottenere il rapporto di vapore/carbonio desiderato. La miscela viene riscaldata fino 107 ed inviata al reformer 203 in cui una parte degli idrocarburi presenti nel gas naturale reagisce per produrre idrogeno, monossido di carbonio e biossido di carbonio. Il gas parzialmente riformato 108 è in seguito alimentato al secondo reformer in cui il processo di reforming è completato usando ossigeno, aria arricchita o aria atmosferica 109. Alternativamente, una porzione di gas desolforato 104 o di gas saturo viene miscelata con effluenti del primo reformer 203 e introdotta nel secondo reattore 204 dove la miscela è processata per ottenere la corrente 110 usando ossigeno, aria arricchita o aria atmosferica. Il gas 110 ottenuto dal secondo reformer 204 è inviato al primo reformer 203 per fornire il calore necessario al reformer da cui esce la corrente fredda 111. Il gas di sintesi ottenuto 113 è raffreddato ulteriormente per rimuovere vapore 115 nella sezione 206. Il gas secco risultante 114 viene alimentato al processo Fischer-Tropsch o agli impianti per la produzione di ammoniaca o metanolo. In alternativa, il gas viene alimentato ad un desaturatore 206 in cui viene messo a contatto con acqua fredda per rimuovere il vapore presente in esso. Il gas secco risultante 114 è alimentato alla sezione di sintesi dell'impianto, come descritto nel paragrafo precedente per l'ulteriore trattamento.

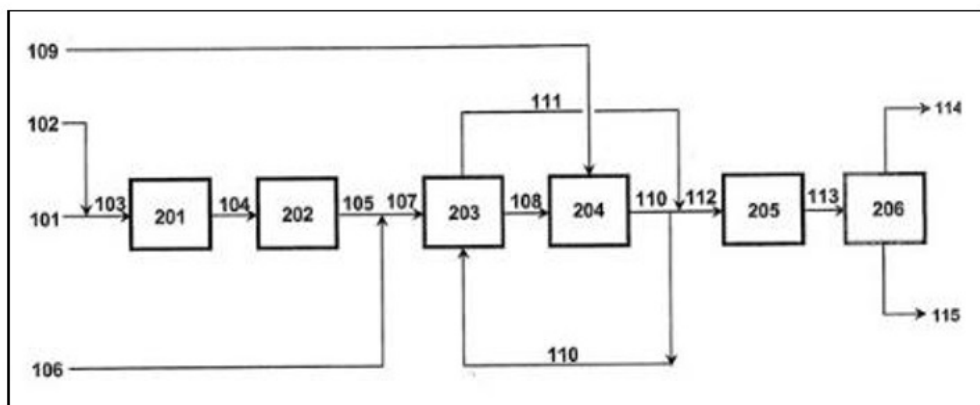


Figura 51: schema a blocchi del reforming combinato

Il reforming sia singolo che combinato presenta alcuni limiti prestazionali (ad esempio la composizione di syngas prodotto che si traduce in un basso rendimento complessivo dell'impianto) e altre limitazioni legate alla capacità dell'impianto. Alcuni di questi inconvenienti sono:

- a) il funzionamento dei reformers: rapporto vapore/carbonio, condizioni operative;
- b) l'eccesso di produzione di sottoprodotti: - vapore;
- c) la progettazione di riformatori: dimensioni, temperature e pressioni di design;
- d) Il dimensionamento delle apparecchiature: scambiatori di calore (caldaie), recipienti a pressione e bruciatori;
- e) Il dimensionamento dei tubi: linee principali ad alta pressione

Le tre tecnologie di reforming impiegate in questo brevetto sono:

1. Pre-reforming adiabatico (APR)
2. Steam reforming- del metano (SMR)
3. Reforming Autotermico o ossidazione parziale (ATR o POX)

Lo schema in Fig. 52 mostra le tre tecnologie, APR, SMR e ATR (o POX) in un'unica configurazione.

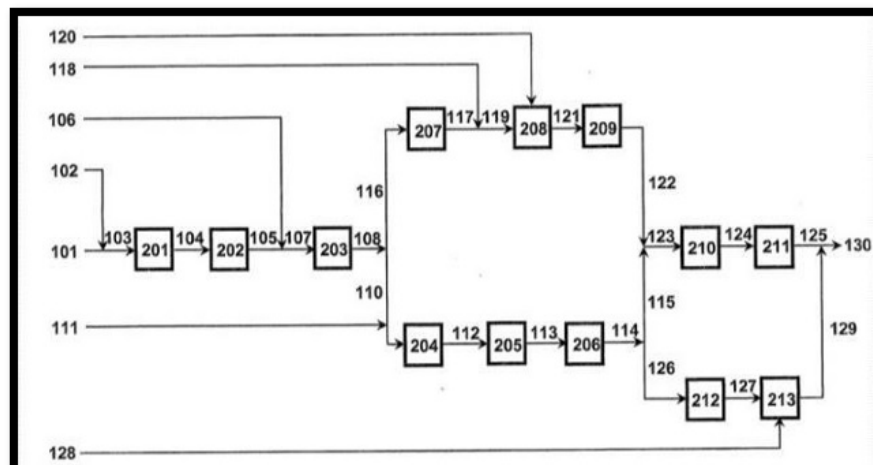


Figura 52: schema a blocchi del reforming combinato

L'alimentazione è preriscaldata e desolforata in un desolfatore 201 per rimuovere i composti a base di zolfo in essa presenti. Il gas desolforato 104 è inviato al saturatore 202 in cui viene a contatto con acqua calda riscaldata da altre parti dell'impianto e lasciato saturare 105 con vapore acqueo. La miscela di gas naturale con un rapporto desiderato di vapore/carbonio 107 viene riscaldata e alimentata all'ATR 203 dove sia l'etano che tutti gli idrocarburi più pesanti presenti reagiscono a idrogeno, monossido di carbonio e biossido di carbonio. I prodotti risultanti sono divisi in due correnti 110 e 116 e la corrente 110 è alimentata al reattore SMR. La seconda corrente 116 è alimentata all'ATR (o POX). la corrente al reattore SMR è riscaldata, fatta reagire e raffreddata. Se necessario, viene aggiunta alla corrente 110 una corrente di vapore acqueo 111 per ottenere un rapporto desiderato di vapore/carbonio. Gli effluenti del SMR 113 sono raffreddati in una serie di scambiatori di

calore rappresentati dal sistema 206 generando vapore ad alta pressione che va a riscaldare altre parti del processo. Il gas raffreddato risultante 114 viene aggiunto alle correnti in uscita dall'ATR (o POX). Il sistema ATR (o POX) è costituito da tre unità in cui si realizza un raffreddamento/ riscaldamento 207, la reazione 208 e un altro raffreddamento 209. Per l'impianto Fischer-Tropsch, la corrente 117 è riscaldata e viene aggiunta al gas di coda dalla sezione di sintesi dell'impianto 118 e la miscela 119 è alimentata al reattore di ATR o POX 208 a cui viene aggiunto altro ossigeno o aria arricchita 120. Nel caso dell'impianto Fischer-Tropsch la miscela risultante 123 viene alimentata ad una unità 210 in cui il gas viene raffreddato ad una temperatura desiderata rimuovendo parte del biossido di carbonio nel gas riformato mediante una tipica unità di rimozione di anidride carbonica.

Un ulteriore brevetto esaminato descrive un impianto per la produzione di anidride carbonica in forma concentrata e di energia elettrica a partire da un'unità produttiva di combustibile decarbonizzato e da una unità di energia elettrica in cui viene bruciato il combustibile decarbonizzato. Questo processo prevede l'impiego dell'ATR seguito da WGS. Il processo si compone dei seguenti stadi:

- a) introduzione di un'alimentazione ossidante, a partire da ossigeno puro industriale, ossigeno arricchito o aria normale, eventualmente vapore e un combustibile quale il metano che vengono inviati ad un reattore autotermico (ATR) per la produzione di gas di sintesi. La temperatura della corrente di alimentazione del combustibile è compresa tra 350 e 700°C, e il rapporto molare di ossigeno contenuto nella corrente di alimentazione ossidante rispetto al carbonio (negli idrocarburi) è compreso tra 0,45:1 e 0.85:1;
- b) si preleva una corrente di gas di sintesi comprendente metano, idrogeno, monossido di carbonio, anidride carbonica, azoto e facoltativamente vapore dall'ATR. Successivamente viene effettuato lo scambio termico della corrente del gas di sintesi con una corrente di acqua per la produzione di vapore ed uno scambio termico della corrente del gas di sintesi con almeno una corrente di processo;
- c) se necessario, si introduce vapore alla corrente di gas di sintesi prima che essa venga inviata al reattore di water gas shift per ottenere biossido di carbonio e idrogeno;
- d) la corrente in uscita viene messa in contatto con altre correnti del processo in modo da realizzare uno scambio termico;

- e) si invia la corrente in un'unità di separazione per separare l'anidride carbonica generando un combustibile decarbonizzato costituito da idrogeno e azoto a cui segue uno stadio in cui avviene la produzione di elettricità.
- f) produzione di energia elettrica dai gas caldi di scarico generati dalla combustione del combustibile decarbonizzato prodotto nello stadio e) in una turbina a gas;

L'unità di produzione del combustibile decarbonizzato e l'unità di produzione dell'elettricità sono isolate l'una dall'altra in termini di processo.

Il rapporto molare di ossigeno contenuto nella corrente di alimentazione all'ATR rispetto al carbonio è compresa tra 0,45:1 e 0,85:1 (solitamente tra 0,55:1 e 0,7:1). Ovviamente l'ossigeno è quello contenuto nella corrente ossidante, mentre il carbonio è quello contenuto nella corrente idrocarburica. La corrente idrocarburica di alimentazione all'ATR può contenere (opzionalmente) vapore. In tal caso il rapporto vapore/carbonio è di 3:1 (preferibilmente di 2,5:1)

La quantità di vapore nella corrente ossidante può arrivare fino al 50% molare. Nel caso in cui il vapore sia presente nella corrente ossidante, cambia anche la quantità di vapore presente nella corrente idrocarburica in modo che il rapporto molare tra vapore e carbonio all'ingresso dell'ATR sia compreso tra 0,3:1 e 3:1 (in base alle moli totali del vapore nella corrente di alimentazione ossidante e nella corrente idrocarburica). Inoltre, la corrente di alimentazione idrocarburica che viene introdotta all'ATR può contenere anche idrogeno. La presenza di idrogeno favorisce l'ignizione tra la corrente idrocarburica e quella contenente ossigeno. Tipicamente la quantità di idrogeno nella corrente di alimentazione idrocarburica è compresa nell'intervallo tra 0% e 20% molare. Le correnti di alimentazione entrano separatamente nel reattore dell'ATR. L'alimentazione idrocarburica è introdotta nel reattore ad una temperatura compresa tra 350 e 700°C, solitamente tra 425 e 650°C. Anche l'alimentazione contenente ossigeno è preriscaldata in un intervallo compreso tra 200 e 730°C (solitamente 450 e 550 °C). L'alimentazione idrocarburica può essere costituita da gas naturale, da GPL o anche da vari distillati del petrolio, come ad esempio la nafta. Se l'alimentazione è costituita dal gas naturale, essa contiene una bassa quantità di idrocarburi C₂₊. In alternativa il gas naturale può miscelarsi a una parte della corrente decarbonizzata ottenuta a valle del processo, cioè nello stadio e), generando, in tal modo, una corrente contenente idrogeno in un percentuale molare compresa tra 2 e 20. Se l'alimentazione idrocarburica presenta un'elevata quantità di idrocarburi C₂₊, come etano, propano e butano, allora sia l'idrocarburo che il vapore sono sottoposti ad un pretrattamento. In questo caso il rapporto vapore/carbonio al pre-reformer è

compreso tra 0,5:1 e 2,5:1. Il vantaggio dell'inserimento di uno stadio di pre-reforming consiste nel ridurre il contenuto degli idrocarburi C_{2+} e di incrementare il contenuto di idrogeno in modo da ottenere una percentuale compresa tra il 2% e il 20 % molare per la corrente idrocarburica da alimentare all'ATR.

Nel caso in cui la corrente idrocarburica sia costituita da distillati del petrolio, l'alimentazione è inviata ad un pre-reformer per ottenere una corrente di alimentazione all'ATR costituita principalmente da metano, idrogeno, monossido di carbonio e biossido di carbonio. Il rapporto vapore/carbonio varia tra 1:1 a 3:1. È opportuno considerare anche l'inserimento di un'unità di desolforazione a monte dell'ATR. Solitamente lo zolfo presente nell'alimentazione idrocarburica è convertito ad H_2S attraverso un processo di riduzione dell'idrogeno ad elevate temperature con l'ausilio di un catalizzatore di idrodesolforazione presente all'interno dell'idrogenatore. L' H_2S è quindi rimossa dalla corrente idrocarburica in un desolforatore attraverso un letto assorbente, tipicamente, ossido di zinco. Generalmente l'alimentazione idrocarburica che è alimentata al desolforatore entra ad una temperatura tra 180 e 420 °C. Sia il preriscaldamento della corrente di alimentazione al desolforatore che quello della corrente di alimentazione al pre-reformer sono ottenuti a partire da uno scambio termico con la corrente del gas di sintesi che si forma nello stadio b) e/o con la corrente che si forma nello stadio d). Il reattore autotermico (ATR) è tipicamente alimentato con ossigeno o con ossigeno arricchito.

Una corrente arricchita con aria può essere inviata al reattore e prodotta a partire da una miscela ad alta pressione di ossigeno puro. La temperatura all'interno del reforming autotermico è compresa in un intervallo tra 800 e 1200 °C, (di solito intorno a 900 °C) e la corrente di sintesi in uscita dal reattore può essere raffreddata all'interno di uno scambiatore con acqua ad alta pressione (da 35 a 200 barg, preferibilmente da 50 a 150 barg). Il reattore di water gas shift è un reattore catalitico. L'immagine seguente rappresenta il processo nelle tre versioni in cui si usa rispettivamente come ossidante ossigeno, aria arricchita e aria.

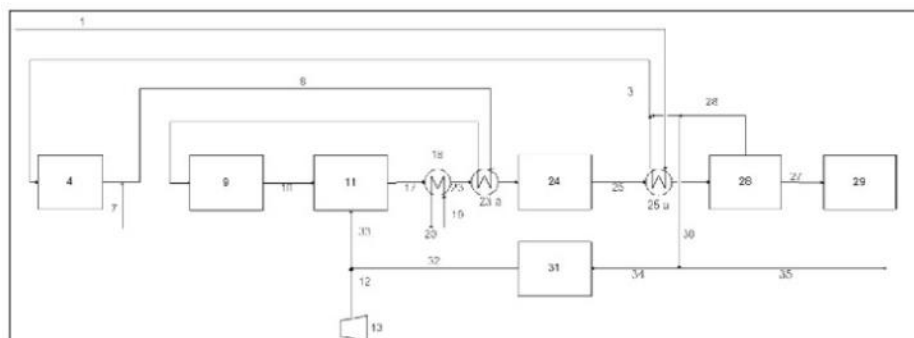


Figura 53: produzione di gas di sintesi a partire da ossigeno

Un'alimentazione pressurizzata di gas naturale 1 viene riscaldata a 380°C attraverso uno scambiatore di calore che raffredda la corrente di shift. La corrente decarbonizzata 2 viene aggiunta all'alimentazione 1 e la corrente risultante 3 è preriscaldata prima di passare ad una unità 4 di desolforazione comprendente un idrogenatore ed un desolforatore. Il solfuro di idrogeno è quindi rimosso dal gas naturale nel desolforatore mediante assorbimento su un ossido di zinco. La corrente desolforata di gas naturale 5 esce dall'unità 4 di desolforazione. Il vapore viene introdotto nella corrente desolforata di gas 5 generando così una corrente di pre-reformer 8. Il vapore viene preso a media pressione (MP) proveniente da una turbina a vapore 6 e viene introdotto nella corrente idrocarburica desolforata 5 attraverso la linea 7. La corrente 8 è introdotta in un pre-reformer 9 ad una temperatura di almeno 560°C in cui almeno una porzione del metano e di idrocarburi C2+ vengono convertiti in idrogeno e monossido di carbonio attraverso una reazione catalitica. La corrente 9 esce ad una temperatura di 530°C e agisce come corrente di alimentazione per il reforming autotermico (ATR) 11.

Nel caso del processo con ossigeno, un'unità di separazione dell'aria 31 alimenta la corrente di ossigeno 32 all'ATR.

Nel caso di aria arricchita è aggiunto alla corrente di ossigeno 32 una corrente compressa di aria 12, in modo da formare una corrente di aria arricchita 33 che è alimentata all'ATR 11.

Le velocità di avanzamento della corrente di alimentazione del combustibile e dell'ossidante sono controllate in modo tale che il rapporto molare ossigeno carbonio sia di circa 0.65:1. Una corrente di gas di sintesi 17 esce dall'ATR 11 ed è raffreddata in uno scambiatore di calore (generatore di vapore) 18 con una corrente di acqua di 19. Il vapore HP viene prelevato dallo scambiatore 18 ad una temperatura di 315 ° C. Una corrente di gas di sintesi 23 esce dallo scambiatore di calore e l'energia termica residua nel raffreddamento della corrente di gas di sintesi viene utilizzata per preriscaldare la corrente di alimentazione al pre-reformer 8, preferibilmente, in uno scambiatore di calore 23 per generare ulteriore vapore HP. La corrente

di gas di sintesi raffreddata viene quindi alimentata allo stadio catalitico di water gas shift. All'uscita la corrente viene condensata.

La concentrazione di anidride carbonica nella corrente 27 viene quindi alimentata dall'unità di rimozione della CO₂ 26 allo stadio di compressione ed essiccamento 29. La risultante corrente di anidride carbonica può essere inviata ad una linea che trasporta il CO₂. La corrente di combustibile decarbonizzato 28 dall'unità di rimozione del CO₂ 26 è suddivisa in tre correnti.

Riguardo alle configurazioni integrate, il primo lavoro esaminato riporta un recente studio sull'integrazione tra la separazione selettiva dell'H₂ in una membrana di Pd e la reazione di WGS. Questo studio rappresenta un'efficace soluzione perché permette la conversione di CO superando il limite termodinamico di equilibrio dovuto all'estrazione in situ di H₂ in accordo con il principio di Le Chatelier. Pertanto, la reazione può essere eseguita ad alta temperatura e ad alta pressione, il che avvantaggia sia la cinetica di reazione che la permeazione attraverso la membrana. In tal modo il passaggio a bassa temperatura del WGS può essere omesso. Numerosi studi sulla reazione di WGS nei reattori a membrana con Pd hanno dimostrato conversioni più elevate rispetto ad un reattore convenzionale a letto fisso.

Lo schema del reattore integrato è illustrato nella figura seguente (Fig. 54). La membrana è montata all'interno di un mantello di acciaio inossidabile (diametro interno 2 cm) e sigillato da grafite e teflon alla sua estremità. La reazione è condotta tra il mantello e la membrana. La temperatura del reattore è controllata attraverso un controllore a temperatura programmabile collegato ad una termocoppia posta all'esterno del reattore. Durante il riscaldamento e il raffreddamento la temperatura varia di 1°C min⁻¹.

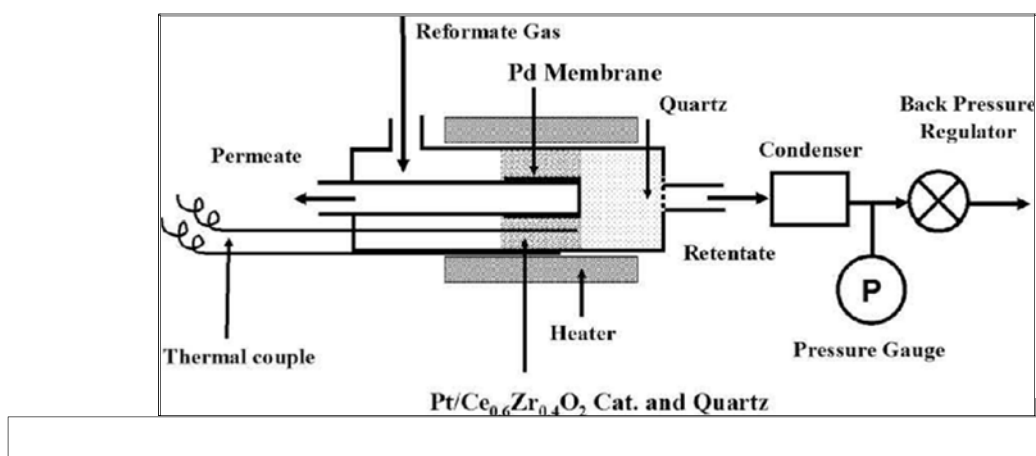


Figura 54: Schema del reattore a membrana

Al catalizzatore Pt/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ viene aggiunta sabbia di quarzo in modo da ridurre il gradiente di temperatura, data l'esotermicità della reazione. La temperatura di reazione viene determinata attraverso una termocoppia inserita nel letto di catalizzatore. La pressione, invece, viene controllata tramite un regolatore di contropressione posto sulla linea del retentato, mentre il lato del permeato è mantenuto a pressione atmosferica.

La reazione di WGS è condotta a partire da una miscela di gas proveniente dal processo di reforming autotermico (ATR) sul catalizzatore La₂O₃ con Ni/MgAl₂O₄/a- Al₂O₃ con gas naturale, ossigeno e acqua usati come ossidanti (CH₄: H₂O: O₂ sono alimentati in un rapporto molare di 2:4:1). La composizione molare in uscita dal reformer è pari a 45,3% per H₂, a 11,8% per CO, a 34,4% per H₂O, a 7,4% per CO₂ e a 1,1% per CH₄. Il flusso di alimentazione è stato variato nell'intervallo 4050-9100 kg L⁻¹ h⁻¹. Il reattore a membrana con catalizzatore è riscaldato a 623 K in un flusso di N₂ per evitare l'infragilimento della membrana Pd prima di alimentare la corrente. È stata monitorata l'influenza di quattro parametri sulla reazione: pressione, temperatura, rapporto vapore/CO e velocità spaziale. Il rapporto S/C viene variato regolando CO e H₂O nell'alimentazione al reattore ATR. Le prestazioni del reattore a membrana sono analizzate monitorando alcuni parametri, quali conversione (X_{CO}), selettività a CH₄ (S_{CH4}), recupero (R_{H2}) e purezza di H₂. La conversione è definita come:

$$X_{CO} = \frac{[CO_2]_{out}}{[CO]_{in} + [CO_2]_{in}} = \frac{[CO_2]_{out}}{[CO_2]_{out} + [CO]_{out} + [CH_4]_{out} - [CH_4]_{in}}$$

dove [j]_{in} e [j]_{out} sono le concentrazioni dei componenti all'ingresso e all'uscita del reattore, rispettivamente. La conversione all'equilibrio termodinamico X_{eq,CO} è ottenuta attraverso le concentrazioni all'equilibrio [CO]_{eq} e [CO₂]_{eq} calcolate con il programma G_{aseq}:

$$X_{eq,CO} = \frac{[CO_2]_{eq}}{[CO]_{eq} + [CO_2]_{eq}}$$

La frazione di CO che si converte in metano è data da:

$$S_{CH4} = \frac{[CH_4]_{out} - [CH_4]_{in}}{[CO]_{out} + [CO_2]_{out} + [CH_4]_{out} - [CH_4]_{in}}$$

Il recupero R_{H2} è definito come:

$$R_{H_2} = \frac{F_{H_2,perm}}{F_{H_2,ret} + F_{H_2,perm}}$$

dove con $F_{H_2,perm}$ e $F_{H_2,ret}$ sono rispettivamente i flussi di permeato e retentato.

Il grafico in Fig. 55 mostra l'andamento della conversione del CO e il recupero dell'H₂ all'interno del reattore a membrana caricato con il catalizzatore Pt/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ in funzione della pressione di reazione a 623 K, con GHSV = 4050 l kg⁻¹ h¹, e S/C = 3.

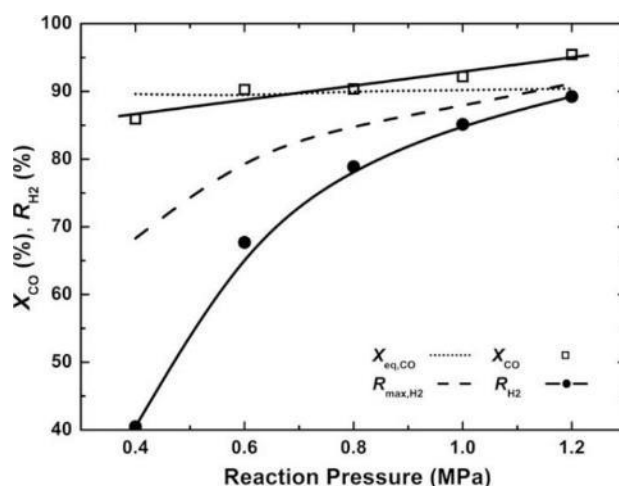
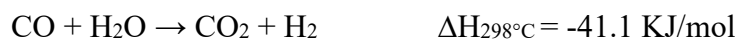


Figura 55: Influenza della differenza di pressione con la conversione di CO e il recupero di H₂ nel reattore a membrana con GHVS = 4050 l kg⁻¹ h⁻¹, T = 623 K and S/C = 3

La curva tratteggiata mostra la conversione all'equilibrio della reazione di WGS calcolata a partire dalla composizione in ingresso. La conversione di CO supera l'equilibrio all'aumentare della pressione in alimentazione, ma il recupero di H₂ resta notevolmente al di sotto del suo limite teorico anche lavorando alla pressione massima di reazione. Un incremento della pressione di reazione non cambia la conversione all'equilibrio di CO in un reattore convenzionale a letto fisso, poiché la reazione di WGS è indipendente dalla pressione.



Tuttavia, nel reattore a membrana la conversione di CO migliora con l'aumento della pressione di reazione poiché l'H₂ viene rimosso più velocemente dalla zona di reazione. Qui l'aumento della pressione di reazione da 0,4 MPa a 1,2 MPa determina un aumento di R_{H₂} da 40,5% a 89,2%, facendo salire, in parallelo, la conversione di CO da 86,0% a 95,5%. La purezza dell'H₂ permeato diminuisce leggermente da 99,7% a 99,2% con l'aumento del recupero di H₂.

Un ulteriore studio è stato condotto usando un reattore catalitico a membrana (CMR) con un catalizzatore metallico ad alta prestazione e una membrana a base di Pd-Au, con l'obiettivo di produrre idrogeno in concomitanza con biossido di carbonio arricchito (> 80%) attraverso

la simultanea reazione di WGS e la separazione di idrogeno. La conversione di CO è risultata essere superiore al 99% con un recupero di H₂ superiore 94% ad una P=30 bar. Il miglior risultato per la concentrazione di CO₂ arricchito nel retentato è pari a 85,3% nelle condizioni di 350 °C, P = 30 bar e rapporto S/C = 2.

Lo schema del processo per la reazione di WGS nel CMR è illustrato nell'immagine seguente.

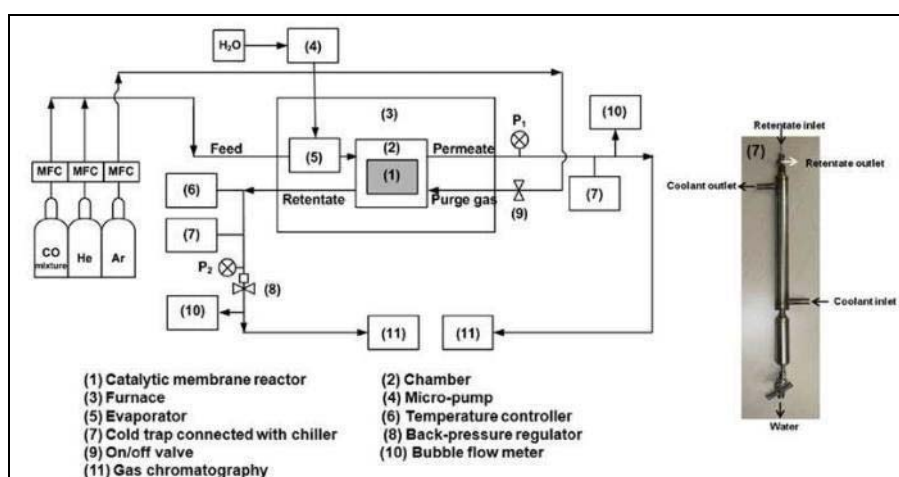


Figura 56: Diagramma schematico per la reazione di WGS nel reattore catalitico a membrana

Il CMR è installato in una camera ad alta pressione che viene quindi posta all'interno del reattore. La miscela reagente è stata simulata come: 60% vol. di CO, 36% vol. di H₂ e 4% vol. di Ar. Il rapporto (S/C) è stato considerato pari a 3. La pressione di alimentazione (P₂) è stata controllata mediante un regolatore di contropressione posto sulla linea di sfiato del lato del retentato e la pressione del permeato (P₁) è sempre a pressione atmosferica. Prima che il gas entri in un sistema GC, l'acqua liquida viene rimossa attraverso una trappola a freddo in acciaio inossidabile, collegata ad un refrigeratore. La conversione di CO, la composizione del gas dal lato del retentato e la portata di idrogeno dal lato del permeato sono stati, rispettivamente, analizzati mediante analisi GC ed un flussometro digitale. Il recupero di idrogeno è stato calcolato dalla seguente equazione:

$$H_2 \text{ recovery}(\%) = \frac{\text{flowrate of } H_2 \text{ in permeate}}{\text{flowrate of } H_2 \text{ in permeate} + \text{flowrate of } H_2 \text{ in Retentate}} \times 100$$

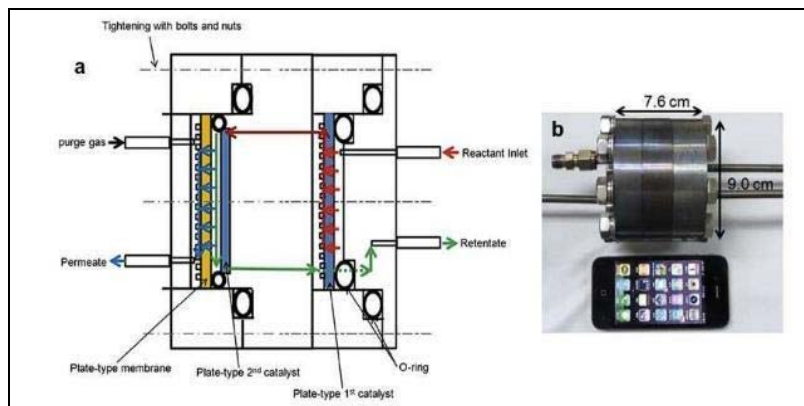


Figura 57: Profilo (a) e fotografia (b) del reattore catalitico a membrana

I reattori a membrana sono caratterizzati da una capacità intrinseca di combinare la reazione, la concentrazione del prodotto e la separazione in una singola unità. Un tipo di reattore a membrana di particolare interesse è un reattore integrato di WGS con palladio che è presente sulla membrana per rimuovere selettivamente l'idrogeno. Il reattore a membrana include una prima camera contenente un catalizzatore in cui reagisce una corrente gassosa per formare idrogeno, una seconda camera che riceve, dalla prima, idrogeno come permeato e una membrana di palladio che separa la prima dalla seconda regione, fornendo esclusivamente idrogeno che riesce a permeare selettivamente dalla prima alla seconda camera. Nell'immagine seguente è rappresentato uno schema per la produzione di idrogeno, impiegato per alimentare le celle a combustibile.

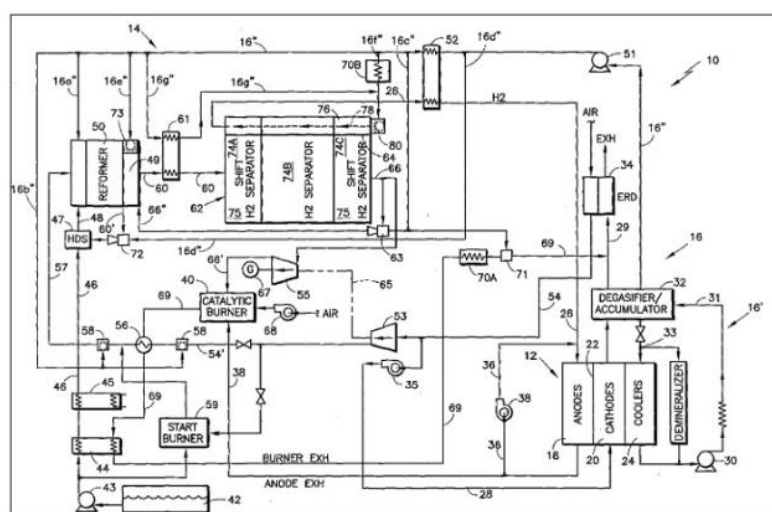


Figura 58: produzione di H₂ in un reattore integrato a membrana

Il reattore di water gas shift con membrana (62) comprende una regione in cui avviene la reazione di WGS (74) contenente un opportuno catalizzatore (75), quale un metallo nobile su

un supporto attivo. La regione di reazione si compone di tre sezioni: una di entrata (74A), una di uscita (74C) ed una intermedia (74B). Inoltre, la dimensione globale e lunghezza della zona di reazione di water gas shift (74) è funzione dell'attività e della posizione del catalizzatore, nonché della velocità desiderata di separazione dell'H₂. Il gas sulla linea 61 è fornito alla zona di reazione 74 dove subisce la reazione di WGS per convertire CO entrante in CO₂ e per aumentare la quantità di H₂ disponibile. Questo stadio include l'aggiunta di acqua che viene fornita alla fine dello stadio del reformer (50), indicata come una corrente di vapore (73) connessa alla linea di alimentazione 16e'' per iniettare acqua nella corrente in uscita dal reformer. In alternativa, l'ingresso del vapore potrebbe avvenire in un'unità separata di vaporizzazione collocata tra il reformer (50) e il reattore di WGS (62), o potrebbe avvenire nello stesso reattore di WGS (62). La prestazione del sistema è, inoltre, migliorata dal riciclo di una porzione della corrente di retentato in uscita dalla linea 66 alla sezione di vaporizzazione (49) attraverso la connessione con un eiettore (63) che è azionato da una corrente di acqua in pressione. Ciò restituisce un po' di H₂ rimanente nel retentato, attraverso la linea 66". Per separare l'H₂ dalla corrente gassosa, esso viene fatto passare attraverso una membrana permeabile all'H₂ (64) che si accumula, come permeato in un'apposita regione (76), per poi essere trasportato agli anodi per l'attivazione (10) di celle a combustibile (12). La figura seguente illustra la sezione longitudinale di una porzione dell'impianto in cui è evidenziato il reattore a membrana integrato con la reazione di water gas shift.

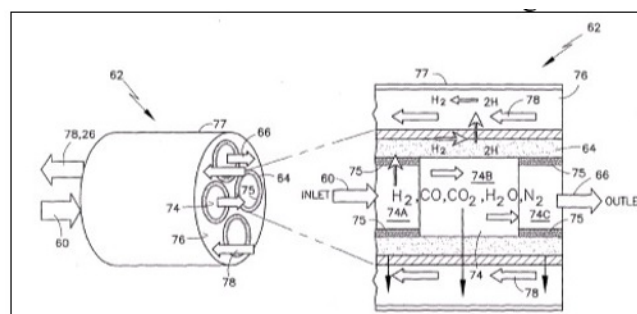


Figura 59: dettaglio del reattore a membrana

La regione di WGS (74) è presente all'interno ed è definita da un numero di tubi porosi adiacenti. I tubi possono essere di una diversa varietà di materiali e di geometrie, fintantoché l'H₂ all'interno della zona di reazione (74) è in grado di permeare attraverso la porzione di membrana (64) per poi raggiungere la regione di permeato (76). Un mantello esterno (77) circonda liberamente i tubi, comprendenti la regione in cui avviene la reazione di WGS (74), tale che la regione definita tra di essi costituisce la regione di permeato (76) in cui gli atomi

di idrogeno si diffondono attraverso la membrana permeabile. Dalla regione del permeato (76), l' H_2 può essere fornito attraverso la linea 26.

Un aspetto importante riguarda l'uso di un flusso di gas che fluisce attraverso la regione del permeato (76), facilitando non solo il trasporto di H_2 ma anche lo spostamento della reazione di WGS verso i prodotti all'interno del reattore (74). Si registra una continua rimozione di H_2 dalla regione del permeato (76) in modo tale da favorire differenze elevate di pressione parziale di H_2 attraverso la membrana (64). Ciò facilita il flusso di H_2 attraverso la membrana e la diminuzione di H_2 presente nella zona di reazione (74), che a sua volta agisce spostando l'equilibrio della reazione di WGS nella direzione favorevole alla produzione di H_2 . L'uso del vapore viene usato come gas di trasporto. Esso (78) viene fatto fluire attraverso la regione del permeato (76) in direzione opposta alla corrente di riformato.

A seconda dell'attività del catalizzatore, del flusso di gas di trasporto, del riformato e della portata di idrogeno rimosso, il carico di catalizzatore (75) potrebbe tipicamente essere concentrato all'inizio e poco nella sezione intermedia. Tale profilo del catalizzatore caricato sarebbe appropriato per una cella a combustibile di 50 kW con un recupero di idrogeno di circa il 78%, e con un retore e membrana operante a 7 bar con una permeabilità di $30 \text{ m}^3/\text{h m}^2 \text{ atm}^{0.5}$, a condizione che la permeabilità della membrana sia indipendente dalla composizione del gas. Questa configurazione permette la riduzione del costo e la quantità di materiale richiesto e di attrezzature, preservando l'efficienza del sistema.

Notevoli progressi sono stati compiuti con due diversi sistemi integrati di seguito descritti. Il primo sistema utilizza membrane circolari piane di lega palladio-vanadio supportate da strutture porose in acciaio inossidabile rappresentate nell'immagine seguente.

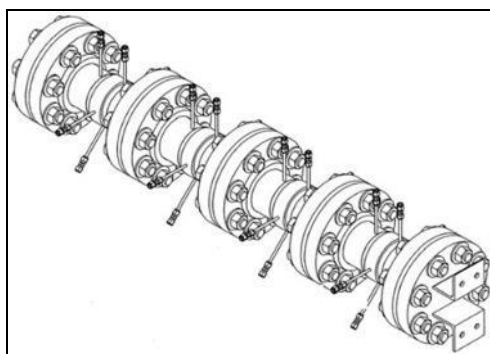


Figura 60: Schema di un reattore modulare integrato WGS/membrana

Ogni modulo contiene una sezione di WGS con catalizzatore monolitico e due membrane da 4,5 pollici di diametro. Quattro moduli forniscono un'area superficiale sufficiente per la

fornitura di 10.000 litri/giorno di idrogeno da una sorgente di carbone sottoposto a gassificazione. Con i moduli multipli, si raggiunge una notevole flessibilità nel funzionamento del sistema disponendo le singole coppie di membrane in serie o in parallelo. Lo scale-up di sistemi più grandi dovrebbe includere sia membrane di diametro maggiore che un maggior numero di moduli.

La presenza di flange ad alta pressione è necessaria a causa della pressione finale pari a 600-psig. L'introduzione di raccordi permanenti saldati eliminerebbe la necessità di impiego delle flange e ridurrebbero il volume totale di ciascun modulo.

La seconda unità di scale-up si basa su un disco circolare cavo.

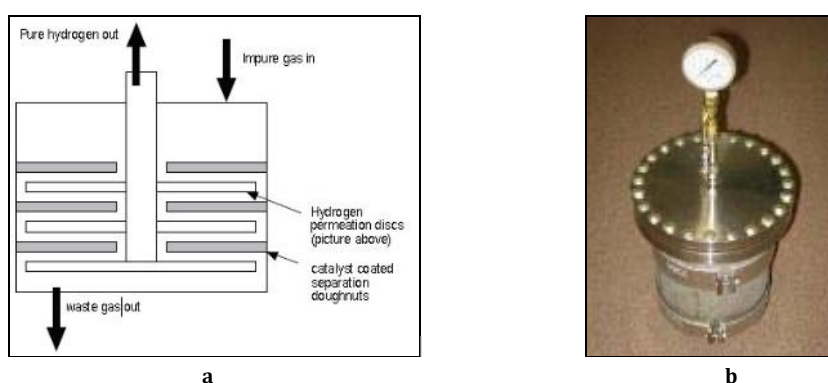


Figura 61: a) Schema del disco integrato b) Immagine del disco integrato

In questo sistema, le membrane in lega di vanadio sono unite a coppie e sono in grado di sopportare la pressione differenziale. È stata costruita un'unità formata da una doppia membrana. Le prove iniziali con elio indicano che il sistema a membrana è senza perdite. Le prime prove di separazione sono state condotte con idrogeno puro a 100 psi prima di passare al carbone gassificato.

È stato analizzato anche un approccio numerico per la modellazione di una reazione di water gas shift (WGSR) in un reattore a membrana promuovendo la rimozione di idrogeno dalla zona di reazione attraverso la membrana. La modellazione della cinetica del WGSR si è basata sul meccanismo di Bradford che è stato utilizzato per sviluppare un codice all'interno del linguaggio di programmazione per simulare le reazioni chimiche. I risultati sono stati implementati con condizioni iniziali e a contorno per il modello tubolare di WGSMR realizzato con il software Aspen Plus per analizzare il comportamento del sistema. Sulla base delle condizioni al contorno scelte il modello di base prevede che possa essere raggiunta una conversione di CO pari al 89,1%. I calcoli mostrano che oltre il 70% di conversione del monossido di carbonio in idrogeno avviene lungo il 40% della parte iniziale della lunghezza

del reattore. Per condizioni isotermitiche più di due terzi del calore rilasciato da WGSR dovrebbe essere estratto dal primo 20% della lunghezza del reattore. Inoltre è stata eseguita un'analisi di sensitività del WGSMR modificando permeanza della membrana e l'area superficiale. Nell'immagine seguente è rappresentato lo schema di processo completo per la produzione di gas di sintesi e la separazione di idrogeno.

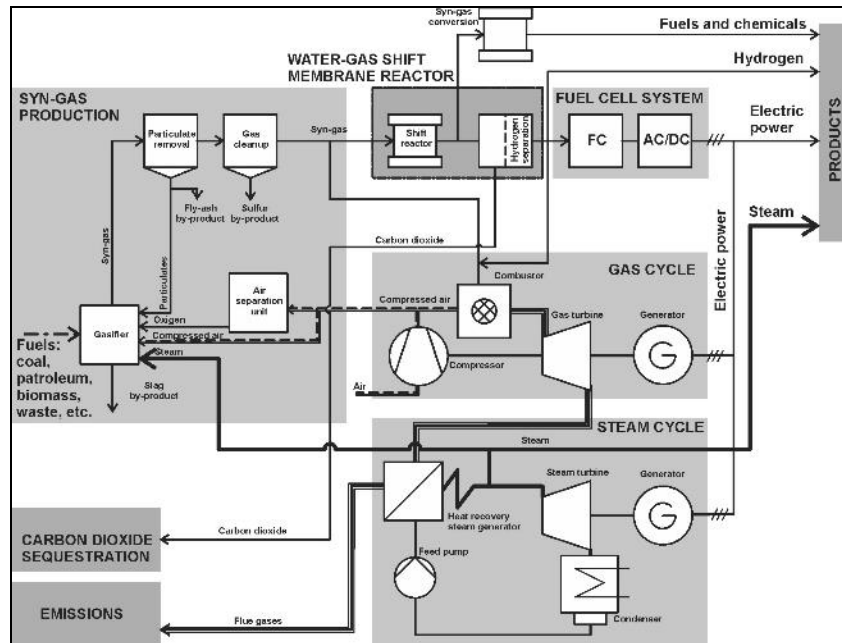


Figura 62: Schema della produzione di syngas, separazione di idrogeno, CCS ed utilizzo di idrogeno in IGCC

In generale, il reattore a membrana (MR) combina un processo di separazione attraverso una membrana con un reattore chimico in una sola unità. Il reattore MR è in grado di promuovere un processo di reazione per la rimozione selettiva di almeno uno dei prodotti dalla zona di reazione attraverso la membrana, spostando l'equilibrio della reazione verso i prodotti.

La membrana utilizzata è altamente selettiva per il prodotto di interesse quindi, quest'ultimo può essere direttamente recuperato durante la reazione, eliminando la necessità di ulteriori passaggi di purificazione del prodotto.

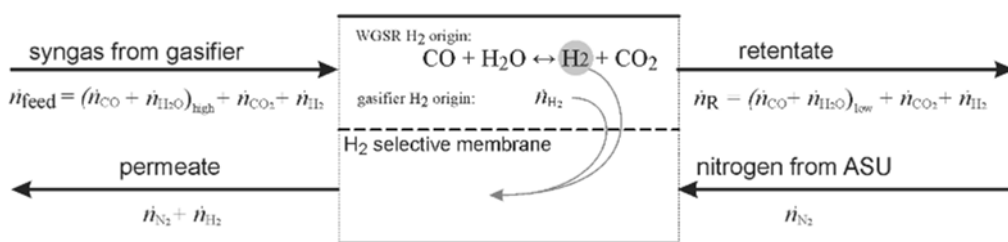


Figura 63: Il processo di WGSR in MR

La portata del prodotto attraverso la membrana è proporzionale alla differenza della pressione parziale dei prodotti tra l'alimentazione e il lato del permeato. Pertanto, il prodotto estratto viene recuperato ad una pressione inferiore rispetto alla pressione della portata di processo. Per aumentare la differenza di pressione è spesso utilizzato un diluente gassoso inerte (o vettore). Il gas diluente allontana il prodotto permeato riducendo la concentrazione sul lato del permeato con conseguente aumento della forza motrice per permeazione. La perdita di carico attraverso la membrana dipende dal tipo di materiale. Con il reattore MR la resa può essere aumentata (anche al di là del valore di equilibrio per le reazioni all'equilibrio) e/o la selettività può essere migliorata limitando altre reazioni indesiderate o le reazioni secondarie. Grazie all'integrazione della reazione e della separazione, i processi chimici risultano semplificati, con conseguente diminuzione dei costi di processo. Per la modellazione è stato considerato un reattore tubolare dalle dimensioni: $L = 40$ m e $a = 10$ m (vedi figura seguente).

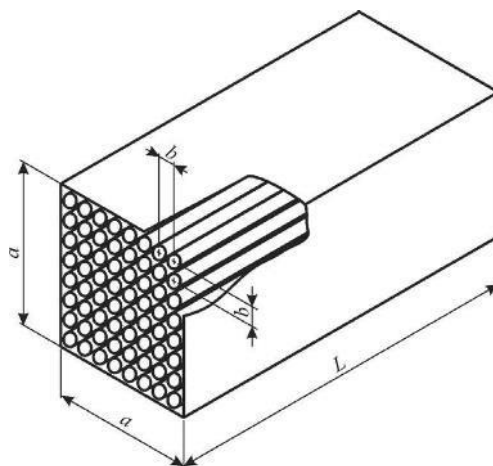


Figura 64: schema del reattore

Il diametro della membrana è stato fissato ad un valore pari a $2r = 7,5$ cm. La temperatura operativa del reattore MR si considera compresa nell'intervallo tra 700 e 900 °C. La pressione sul lato del retentato è definita all'uscita del gassificatore. In questo studio si assume pari a 50 bar. La bassa pressione dal lato del permeato comporta l'aumento della forza motrice attraverso la membrana. Per migliorare la forza motrice viene introdotto N_2 (sweep gas). La portata di N_2 è in controcorrente e il rapporto molare $H_2:N_2$ all'uscita è di 1:1. Poiché la reazione di WGS è una reazione esotermica, il reattore è raffreddato con acqua. La conversione desiderata di CO è imposta intorno al 95%. In base alla temperatura, alle condizioni di pressione, alla purezza di idrogeno e alla permeabilità, il materiale per la membrana è palladio con permeanza: $k' = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0.5}$.

A causa delle alte temperature nessun catalizzatore è utilizzato per la WGSR. In questo modello si presume che il materiale della membrana possa sopportare l'ambiente acido,

pertanto non risulta necessaria una pre-pulizia del syngas. Il modello del reattore si basa su un reattore di tipo Plug Flow. Ciò significa che non è presente alcun cambiamento di concentrazione in direzione radiale. Nel modello cinetico si presume che non vi siano perdite di pressione sul retentato o sul lato del permeato. I valori di input per la simulazione con Aspen Plus sono riportati nella tabella in Fig. 65.

Valore di input (SYNGAS)					
specie	H ₂ O	CO	H ₂	CO ₂	inerte
x _i	0,410	0,375	0,154	0,052	0,009

Figura 65: Valori di input (SYNGAS)

All'uscita del reformer catalitico, la temperatura della corrente ricca di CO₂ raggiunge 1200 °C. Pertanto, vi è una notevole quantità di calore disponibile per altri processi. Una considerevole quantità di SO₂ presente nella corrente può essere purificata dallo zolfo usando il metodo convenzionale di desolforazione (FGD). A questo punto, il reattore MR potrebbe essere utilizzato anche per diretta decomposizione termica di H₂S. La variazione della pressione assoluta sul lato del permeato comporta degli effetti collaterali sulla permeazione di H₂ attraverso la membrana a causa del cambiamento della pressione parziale. Di conseguenza all'uscita del reattore si ottengono delle portate molari diverse di H₂.

I calcoli effettuati evidenziano una permeanza del materiale della membrana pari a $k' = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0.5}$. sarebbe sufficiente per la conversione di CO. La conversione di CO potrebbe essere migliorata aumentando la velocità di reazione con l'uso di un catalizzatore ad alte temperature o con elevate temperature di processo.

Si è stabilito che il valore di permeanza di un ordine più piccolo ridurrebbe la conversione di CO al 50%. Sulla base delle condizioni al contorno selezionate il modello progettato prevede che possa essere raggiunta una conversione di CO pari a 89,1%. Con aumento della lunghezza del 75% e la frazione molare di H₂, ($X_{\text{H}_2} = 0,45$) nella corrente di permeato viene raggiunta una conversione del 92,3%. Ma dal punto di vista economico l'aumento della conversione di CO non giustificerebbe il costo d'investimento per un grande reattore.

In generale, lo studio effettuata dimostra che il WGSMR è fattibile, ma ci sono ancora una serie di problematiche da risolvere. Innanzitutto, il materiale della membrana deve conservare la sua strutturale stabilità e permeabilità durante tutto il ciclo di funzionamento. Se il materiale è resistente all'ambiente acido, si rende necessaria una pre-pulizia del syngas. Per il corretto

raffreddamento del reattore è anche necessario che esso sia progettato in maniera tale da evitare hotspot e per mantenere il funzionamento del reattore in condizioni isoterme.

Dall'esame bibliografico condotto è emerso che sia la soluzione che prevede l'integrazione della membrana in uno degli stadi di reazione sia la soluzione che prevede la realizzazione un processo a stadi (reazione seguita da separazione) sono state studiate ma non risultano ad oggi applicazioni su larga scala di soluzioni integrate. Si ritiene che la configurazione a stadi (reazione seguita da separazione) sia quella più affidabile da un punto di vista tecnologico e realizzativo. Riassumendo, le attività descritte nel presente capitolo hanno compreso lo studio di numerose tipologie di membrane con configurazione a stadi, lo studio del posizionamento della membrana sia a valle dei reattori ATR e WGS sia fra lo stadio ATR e WGS e l'individuazione di un modulo planare, in grado di fornire una produzione di idrogeno di almeno 5 Nm³/h ed un recupero del 70%, composto da 12 membrane "double-sided" di dimensioni 6''x12'' che corrispondono ad un'area totale effettiva di 0.83 m². Di fatto però nell'ambito delle attività di ricerca svolte sono state sperimentate solo le membrane NORAM citate nei precedenti paragrafi le quali però come già detto, non hanno portato a risultati applicabili nel processo studiato.

5. Studio degli aspetti di sicurezza ed analisi del rischio

La valutazione del rischio per un impianto di produzione di idrogeno tramite ATR è stata effettuata tenendo conto degli step indicati dal C.C.P.S. (Center for Chemical Process Safety). In particolare, in seguito all'identificazione dei pericoli, sono state valutate sia la gravità dei danni potenziali, sia le probabilità di accadimento degli stessi. In fase di progettazione sono state considerate tutte le possibili misure atte a prevenire i rischi, sia le azioni mitigative da attuare in caso di accadimento dell'evento incidentale.

I primi pericoli derivano dalla formazione in aria di miscele potenzialmente infiammabili/esplosive in seguito a problemi del piping di alimentazione (rottture delle tubazioni, perdite da guarnizioni, errori nella gestione delle valvole, etc.) sia nel caso in cui al reattore ATR siano alimentati idrocarburi gassosi, sia nel caso di alimentazioni liquide (gli idrocarburi liquidi inviati nel piping ad alta pressione in seguito a rottura dei tubi depressurizzano, dando potenzialmente vita a flashing con sostanze in equilibrio liquido-vapore rilasciate in atmosfera). A tal proposito nell'area di installazione degli impianti è stato necessario prevedere dei sensori per idrocarburi collegati ad allarmi che avvisano l'operatore in caso di raggiungimento di concentrazioni di combustibile pericolose. Inoltre i sensori devono essere connessi ad un sistema di interblocco che, in caso di anomalia, arresti l'invio dell'idrocarburo al reattore e devii il flusso di reagente rimasto ancora nei tubi verso un opportuno sistema di raccolta o di consumo degli stessi. Inoltre essendo presenti anche N_2 ed O_2 è necessario effettuare, a seconda delle condizioni di installazione e ventilazione in loco, una valutazione di rischio per valutare la necessità di sistemi di allarme collegati a sensori di ipo/ipero-ossigenazione al fine di controllare le variazioni di concentrazione in aria sia dell' O_2 (pericoli di formazione di miscele infiammabili/esplosive) sia dell' N_2 (pericoli di asfissia per gli operatori). Dal momento che a valle del processo sono presenti stoccaggi di gas altamente infiammabili, è stato necessario prevedere un sistema di rilevazione fughe gas anche nell'area di stoccaggio dei gas. In generale, lo stoccaggio dell'idrogeno prodotto con la nuova tecnologia sviluppata è esso stesso oggetto di ricerche innovative specifiche (27). Inoltre è stato necessario definire correttamente le condizioni di allarme e di successivo shut-off dell'impianto, ad esempio settando l'allarme al 10% rispetto al valore limite minimo di infiammabilità (0,4 % di H_2 in aria) ed imponendo lo shut-off al 25% dell'LFL (1% di H_2 in aria). Ai fini degli aspetti di sicurezza e analisi dei rischi è necessario controllare anche le condizioni di processo (temperatura dei reagenti e dei prodotti, pressione all'interno del reattore, etc.). In particolare i parametri più importanti da verificare sia per l'ATR che per il

reattore di WGS con membrane sono la variazione della portata totale del flusso di alimentazione, la temperatura dei reagenti, il carico di catalizzatore, il rapporto H₂O/CO all'interno del reattore WGS e la pressione e la temperatura nei reattori. Nella fase di start-up viene avviata la sola reazione di ossidazione (senza l'aggiunta di acqua) e il rapporto di alimentazione di O₂/C è pari a circa 1,36. In tali condizioni (nel caso di alimentazione costituita da metano) il sistema si trova all'interno dei limiti di infiammabilità e le temperature in gioco subiscono un innalzamento repentino (fino a circa 1000°C). E' quindi necessario un attento monitoraggio delle condizioni di temperatura durante tale fase di reazione in modo da evitare surriscaldamenti localizzati del catalizzatore e del reattore.

In seguito alla regolarizzazione del profilo di temperatura all'interno del catalizzatore si passa alle condizioni di reazione, diminuendo il rapporto O₂/C fino a circa 0,4-0,5 portando così il sistema al di fuori dei limiti di infiammabilità. In condizioni di regime (ed ipotizzando inoltre che siano rispettate le specifiche di processo e che i controllori/sensori di temperatura e di portata lavorino correttamente) l'impianto dell'ATR risulta intrinsecamente sicuro poiché il calore generato nelle reazioni di ossidazione parziale è sottratto direttamente dall'endotermicità del reforming.

Un altro parametro estremamente importante da considerare è l'effetto della velocità del flusso dei reagenti all'ingresso dei reattori, poiché influenza il profilo termico dell'intero sistema. In particolare si è esaminata la variazione dell'alimentazione in ingresso al reattore di WGS. Risulta utile prendere in considerazione il numero di Dankoler, visto come rapporto fra la massima velocità di reazione e la velocità spaziale. Il grafico in Fig. 66 riporta nel punto A le condizioni di temperatura di 450°C relative ad una velocità di flusso di $6,2 \cdot 10^{-4}$ moli/s (velocità alta e quindi Da basso). Con una diminuzione della velocità del 40% (punto B) si ottiene un aumento del numero di Dankoler da 0,34 a 0,57, generando un aumento considerevole di T e della conversione di CO (senza però un aumento nella resa in H₂).

$$Da = \frac{[-r_{CO} \cdot \rho_{Bulk} \cdot V_{An.}]_{y=0}}{F_{CO}|_{y=0}}$$

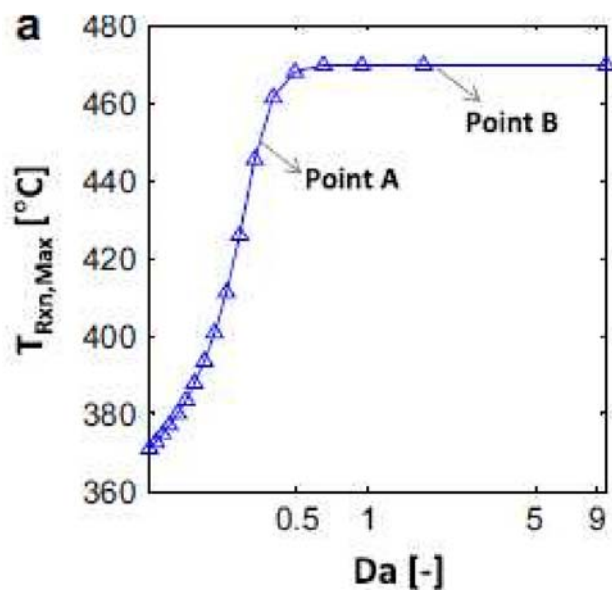


Figura 66: Variazione della temperatura al variare della velocità di flusso nella WGS

Risulta quindi evidente la necessità di un controllo costante delle anomalie relative ai flussi in ingresso tramite l'analisi continua dei controllori/sensori di portata in ingresso ed analizzando parallelamente anche le variazioni delle correnti in uscita (in modo da evitare errori di valutazione dovuti a malfunzionamenti ad esempio del solo sistema di controllo in ingresso). La diminuzione della portata di alimentazione potrebbe essere dovuta semplicemente ad una perdita lungo le tubazioni del reattore. Un'altra causa potrebbe essere l'occlusione di una zona del reattore (eventualità che può portare ad un innalzamento pericoloso della pressione nell'intero sistema). Se invece si arrivasse ad un'interruzione totale del flusso si potrebbero verificare dei pericolosi ritorni di aria verso il reattore e fenomeni di deflagrazione. Al fine di eliminare detto rischio è necessario equipaggiare i reattori di WGS di una linea secondaria che continui a funzionare anche in caso di guasto della linea principale, in modo da garantire la continuità del flusso.

La temperatura di alimentazione deve essere maggiore di quella di attivazione del catalizzatore e tale da garantire gli standard cinetici richiesti ($T_{\min} = 280-300\text{ °C}$). Tuttavia la temperatura all'interno del reattore deve essere controllata in modo che non superi mai i 500-550 °C, in modo da evitare, oltre a problemi termodinamici (si ricorda che la reazione principale è esotermica) anche surriscaldamenti e rischi di perforazione delle membrane. Innalzamenti indesiderati della temperatura, in combinazione con concentrazioni di infiammabilità ed inneschi, possono portare ad incendi all'interno del reattore. A tal proposito sono posizionati dei sensori di fiamma e delle valvole di isolamento in corrispondenza della zona 1 e della zona 2 ed inoltre dei sistemi di spegnimento a polveri in modo da evitare che le fiamme si propaghino lungo il reattore, ad esempio dalla zona 1 alla zona 2 o 3 (fig. 67).

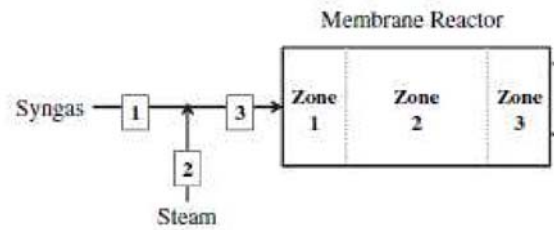


Figura 67: Reattore per WGS a membrane

Al fine di controllare la temperatura è necessario agire sul rapporto H_2O/CO . La modulazione di tale rapporto è inoltre necessaria per scongiurare la formazione di coke (che si può formare generalmente a rapporti minori di 2). Il deposito di ingenti strati di coke può generare a pericolosi innalzamenti della pressione all' interno del reattore.

Un incremento della pressione potrebbe scaturire da un malfunzionamento del compressore e del regolatore di pressione, plugging o errori di chiusura delle valvole.

In generale, per realizzare il pilota, è stato necessario provvedere al posizionamento di dischi di rottura opportunamente settati e di sistemi di sfogo per la pressione, sempre collegati a sistemi di contenimento, per evitare che i gas spillati (ad esempio H_2 e CO) si potessero disperdere nell'atmosfera creando atmosfere infiammabili o potenzialmente tossiche.

6. Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori

6.1 Metodi di caratterizzazione dei catalizzatori

Di seguito sono descritte le procedure e le tecniche di analisi seguite per determinare le proprietà chimico-fisiche dei catalizzatori studiati nel corso del progetto.

Le tecniche di analisi utilizzate per caratterizzare i catalizzatori sono le seguenti:

- analisi della densità apparente;
- porosimetria a mercurio;
- analisi termogravimetrica accoppiata a spettrometria di massa (TG-MS);
- test meccanico di adesione agli ultrasuoni;
- shock termico;
- microscopia a scansione elettronica (SEM);
- diffrazione di raggi X (XRD);
- misure di area superficiale specifica (SSA);

Nei seguenti paragrafi vengono sinteticamente descritte le tecniche sopra elencate.

6.1.1 Analisi della densità apparente

La misura della densità apparente del washcoat in polvere viene effettuata per valutare lo spessore medio dello strato di washcoat depositato sul supporto. Si assume che lo strato depositato sia uniforme. L'equazione utilizzata per il calcolo della densità apparente è la seguente: $\rho_{app} = P_{was} / V_{occ}$

dove:

ρ_{app} = densità apparente

P_{was} = Peso washcoat

V_{occ} = Volume occupato

Note le dimensioni geometriche ed il numero dei canali del campione monolitico, è possibile valutare la superficie del singolo canale e la superficie totale ricoperta dal washcoat. Lo spessore medio si determina a questo punto con la seguente equazione:

$S_m = V_{was} / S_{pmon}$

dove:

S_m = Spessore medio

V_{was} = Volume washcoat

Sup_{mon} = Area superficiale del monolite

6.1.2 Porosimetria a mercurio

Tale tecnica è utilizzata per valutare il volume poroso del washcoat e delle schiume ceramiche. In particolare, l'analisi della porosimetria a mercurio consente di conoscere il grado di vuoto, la dimensione media dei pori e la distribuzione porosa del supporto.

Si può quindi misurare il volume di mercurio penetrato al variare della pressione applicata ed avere pertanto informazioni sul volume complessivo di mercurio intriso e sulla distribuzione porosimetrica del campione.

Lo strumento impiegato per effettuare le analisi della porosimetria è costituito da una sezione di analisi e da un contenitore di vetro, chiamato dilatometro. La misura consiste nel riempire il dilatometro, contenente una quantità nota di campione, con il mercurio. Aumentando la pressione si misura la variazione delle caratteristiche elettriche del circuito dovuta ad una variazione di altezza del livello di mercurio. Il sistema di analisi converte tale variazione delle grandezze elettriche nella corrispondente variazione di livello, in modo da determinare il volume di mercurio penetrato nei pori del campione. Si ottiene in questo modo un diagramma che riporta il volume di mercurio penetrato in funzione della pressione ($\log P$). Da tale diagramma è possibile ricavare il volume poroso del campione e dalla sua derivata si può ottenere la distribuzione porosa.

Le analisi svolte nel corso del progetto sono state condotte impiegando gli strumenti "PASCAL 140" e "PASCAL 240" della THERMO FINNIGAN rappresentati nell'immagine seguente.



Figura 68: Porosimetro Pascal 140 e Pascal 240

Il porosimetro PASCAL 140 consiste in un monoblocco suddiviso in una sezione di controllo (parte superiore) contenente le schede elettroniche e il pannello di comando e in una sezione analitica (parte inferiore) contenente i dispositivi elettromeccanici e pneumatici.

Una quantità nota di campione è posta all'interno del dilatometro che è alloggiato su un supporto e protetto da una gabbia di Faraday. Mediante l'impiego di una pompa da vuoto si raggiungono livelli di vuoto fino ad almeno 10 Pa. Per il riempimento del dilatometro si utilizzano un serbatoio avente una capacità massima di 500 mm³ di mercurio, un'elettrovalvola a pinza e una pompa peristaltica per il mercurio. La pressione viene quindi fatta aumentare fino ad un valore di 2 atm, permettendo di rilevare pori fino ad un raggio di 37500 Å.

Il porosimetro PASCAL 240, è costituito da un'autoclave contenente olio dielettrico dove si raggiunge la pressione di 2000 atm, permettendo di misurare pori con raggio di circa 38 Å.

L'analisi porosimetrica è stata condotta sia su washcoat impiegato per ricoprire la schiuma a base di allumina sia sul catalizzatore commerciale (ATR-7B) al fine di valutare le differenze. I risultati sono sintetizzati nella tabella seguente.

	Washcoat	ATR 7B
Average pore radius (Å)	496416	17036
Total porosity %	87,6	32,37
Total cumulative volume (cm ³ /g)	1,22	0,236

Figura 69: analisi porosimetrica

Nell'immagine seguente si riporta invece la distribuzione porosimetrica del washcoat calcinato.

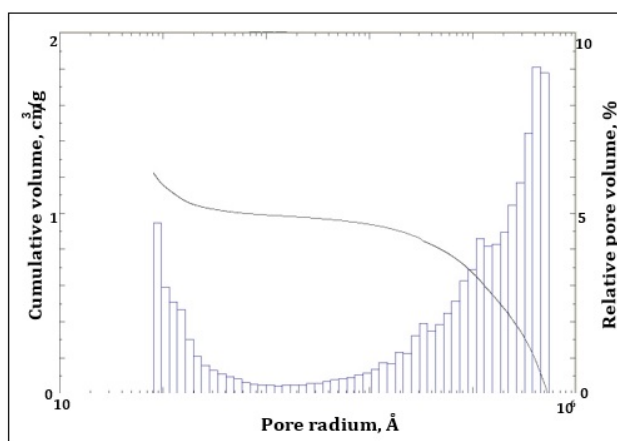


Figura 70: Volume poroso e distribuzione porosimetrica del washcoat calcinato

La distribuzione porosimetrica ottenuta indica un raggio medio dei pori di circa 49,6 μm per il washcoat e di 1.7 μm per i catalizzatori ATR-7B. Analizzando in dettaglio la distribuzione dei pori nel caso del washcoat, rappresentato nell'immagine precedente, si evidenzia una rilevante presenza di porosità di dimensioni prossime al fondo scala inferiore dello strumento, lasciando presagire la presenza di micro-porosità non rilevabili dallo strumento.

6.1.3 Analisi termogravimetrica accoppiata a spettrometria di massa

L'analisi termogravimetrica è utilizzata per registrare in continuo l'andamento del peso dei catalizzatori in funzione della temperatura o del tempo in atmosfera controllata. Quando la misura è accoppiata alla spettrometria di massa, è possibile analizzare le specie rilasciate dal campione in seguito al riscaldamento. L'apparecchiatura utilizzata, rappresentata nelle immagini seguenti, è la bilancia termogravimetrica Q600, TA Instruments accoppiata ad uno spettrometro di massa ThermoStar, Pfeiffer Vacuum (b).

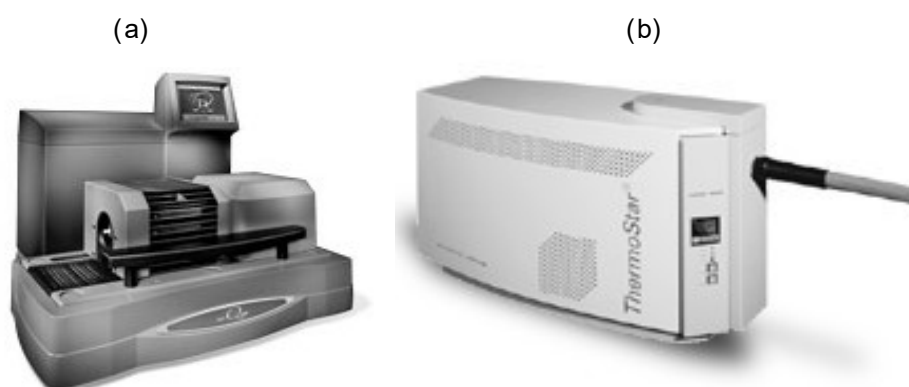


Figura 71: Bilancia termogravimetrica SDTQ600 (a) e Spettrometro di massa Pfeiffer Vacuum Benchtop (b)

L'apparecchiatura impiegata è costituita da un forno orizzontale operante fino a 1500°C con velocità di riscaldamento regolabile, da una bilancia di precisione ad alta sensibilità isolata termicamente e da un microprocessore per il controllo dello strumento, l'acquisizione e la visualizzazione dei dati. La misura effettuata è di tipo differenziale, in quanto le variazioni di peso del campione vengono rapportate in continuo a quelle di un riferimento inerte, misurate con una seconda bilancia di precisione. Il sistema di misura è integrato da termocoppie al Pt-Rh, situate il più vicino possibile alla capsula, ma non a contatto col campione per evitare la possibile decomposizione catalitica di quest'ultimo. Le analisi si effettuano ponendo il campione in una capsula di allumina della capacità di circa 500 ml. Le capsule sono costituite da α -allumina per la sua elevata stabilità alle alte temperature.

Il campione introdotto all'interno del forno è sottoposto ad un riscaldamento in programmata di temperatura. I gas prodotti in seguito al riscaldamento sono convogliati allo spettrometro di massa per essere analizzati, in modo da fornire lo spettro di tutte le specie prodotte.

Da tale analisi si ricava la curva di decomposizione termica. Inoltre è possibile ottenere anche la sua derivata e l'andamento del flusso termico.

Le molecole di gas provenienti dalla fornace vengono ionizzate e sottoposte alla duplice azione di un campo elettrico ed un campo magnetico tra loro ortogonali. L'azione dei campi è tale da scindere il fascio di molecole in numerosi gruppi di ioni, ciascuno caratterizzato da uno specifico rapporto massa (m) su carica (Z) e descrivente una propria traiettoria dipendente da tale rapporto. La scansione viene realizzata mediante un sistema di quattro barre cilindriche disposte parallelamente (quadrupolo). A seconda della tensione reciproca dei costituenti il quadrupolo, viene generato un campo di determinata intensità. Al variare della intensità del campo, varia la direzione del moto degli ioni sottoposti a tale campo. In particolare, per ciascun valore del campo, i moti dei vari gruppi caratterizzati da differenti valori m/Z hanno una direzione tale da farli scontrare con gli elementi del quadrupolo, dove si scaricano, ad eccezione di un singolo gruppo caratterizzato da uno specifico valore m/z che invece può attraversare il quadrupolo senza scaricarsi, giungendo al collettore. Il collettore riceve questi ioni e li scarica producendo un segnale elettrico che viene amplificato ed inviato al registratore. Quindi la scansione consiste nel far variare progressivamente l'intensità dei due campi così da permettere a diverse masse di raggiungere il rivelatore.

6.1.4 Test di adesione agli ultrasuoni

Il test di adesione agli ultrasuoni è stato utilizzato per valutare la stabilità meccanica dello strato di washcoat depositato.

I campioni sono stati immersi in un beaker contenente etere di petrolio che è stato posizionato in una vasca ad ultrasuoni CP104, rappresentata nella figura seguente, riempita di acqua bidistillata, alla temperatura di 25°C, operante al 60% della potenza nominale.



Figura 72: Vasca ad ultrasuoni

Prima della prova è stata soffiata aria compressa attraverso il monolite allo scopo di rimuovere ogni possibile residuo. Quindi è stato misurato il peso iniziale dei campioni trattati. I campioni sono stati sottoposti a tale trattamento per un tempo variabile, a seconda del campione utilizzato. La durata media del processo è stata di 30 minuti per i supporti in forma di monolite e 50 minuti nel caso delle schiume a celle aperte.

Le variazioni di peso sono state registrate durante la prova ad intervalli regolari dopo aver essiccato a 120°C per 5 minuti il supporto trattato ed averlo lasciato raffreddare a temperatura ambiente. Per ogni ciclo, è stato valutato il valore della perdita di peso sia rispetto al peso iniziale di campione, secondo la formula 3.3, sia rispetto al peso di washcoat secondo la formula 3.4.

$$\text{Weight loss\%} = [(\text{Peso iniziale} - \text{Peso finale}) / \text{Peso iniziale}] * 100 \quad (\text{Eq. 3.3})$$

$$\text{Weight loss \%} = [(\text{Peso iniziale} - \text{Peso finale}) / \text{Peso iniziale di washcoat}] * 100 \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Le perdite di peso valutate rispetto al peso iniziale della specie attiva depositata sono state valutate secondo la seguente formula:

$$\text{Weight loss \%} = [(\text{Peso iniziale} - \text{Peso finale}) / \text{Peso iniziale specie attiva}] * 100 \quad (\text{Eq. 3.5})$$

6.1.5 Shock termico

Lo shock termico è stato utilizzato per valutare la resistenza agli stress termici dello strato di washcoat depositato in conseguenza di bruschi riscaldamenti e raffreddamenti.

I campioni analizzati sono stati introdotti in una muffola e portati in breve tempo dalla temperatura di 25°C alla temperatura di 1000°C. I campioni sono stati lasciati all'interno della muffola per 3 minuti e successivamente raffreddati bruscamente a temperatura ambiente. Per ciascun trattamento sono stati effettuati 6 cicli consecutivi misurando i pesi prima e dopo ciascun ciclo, al fine di determinare le variazioni di peso.

Le perdite di peso sono state rilevate utilizzando le formule 3.3, 3.4 e 3.5 precedentemente descritte.

6.1.6 Microscopia a scansione elettronica

La microscopia a scansione elettronica è una tecnica utilizzata per ricavare immagini accurate della superficie del campione, determinandone forma e dimensioni. Detta tecnica prevede l'impiego di un fascio di elettroni primario (0,5-30 KeV) diretto sulla superficie del campione e l'analisi sia degli elettroni secondari che di quelli retrodiffusi in funzione della posizione del raggio primario. Gli elettroni secondari hanno basse energie (10-50 eV) e si originano dalla superficie del campione. Gli elettroni retrodiffusi provengono da uno strato più interno. L'intensità degli elettroni secondari è governata dalla topografia superficiale del campione, per cui, raccogliendo le misure di intensità degli elettroni secondari in funzione della posizione del fascio primario e del suo movimento di scansione e trasformandoli in segnali elettrici elaborati come pixels su uno schermo, si ottiene un'immagine molto accurata della superficie analizzata.

6.1.7 Diffrazione di raggi x

La diffrazione di raggi x è una tecnica non distruttiva utilizzata per l'identificazione e la caratterizzazione delle fasi cristalline presenti nei campioni analizzati.

La tecnica di diffrazione nasce dallo scattering (diffusione) elastico, che prevede l'assenza di scambio di energia tra fotoni e materia. La diffrazione di raggi X è ottenuta come riflesso di un fascio di raggi X da una famiglia di piani atomici paralleli ed equidistanti, seguendo la legge di Bragg: quando un fascio di raggi X monocromatici con lunghezza d'onda λ è incidente su un piano reticolare con un angolo θ , si crea una diffrazione se il cammino dei raggi riflessi dai piani successivi (con una distanza d) è un multiplo della lunghezza d'onda. Le misure sui primi campioni di catalizzatore sono state effettuate con un diffrattometro Brucker D8.



Figura 73: Diffrattometro Brucker D8.

Il diffrattometro Brucker D8 è composto da un generatore di raggi X, da un rivelatore per misurare la posizione e l'intensità dei raggi diffratti. Lo strumento è progettato secondo la geometria di Bragg e lavora in riflessione consentendo un'elevata intensità del raggio diffratto. Le analisi dei campioni sono state effettuate per valori di 2θ compresi nell'intervallo 20° - 80° mentre sono state utilizzate, per investire il campione, radiazioni CuK α . Nella figura seguente sono riportati i risultati dell'XRD effettuato sulla schiuma catalitica preparata.

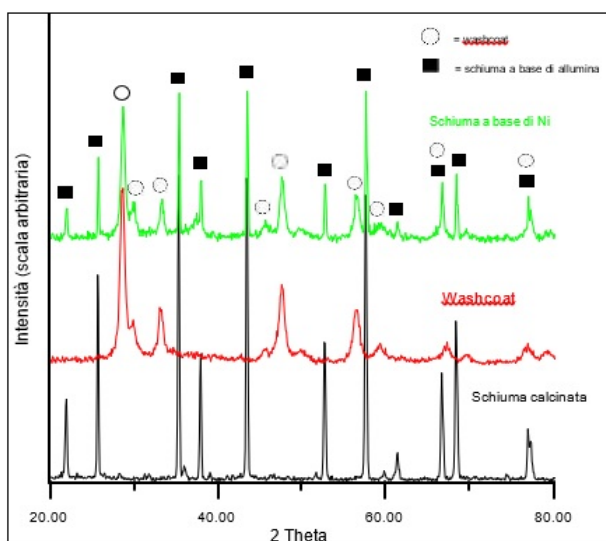


Figura 74: XRD del Washcoat calcinato e del catalizzatore a base di Ni supportato su schiuma

Dall'analisi dei risultati ottenuti si rileva che sul catalizzatore finale non sono presenti picchi imputabili all'ossido di nichel. Una possibile spiegazione potrebbe essere la formazione di alluminati di nichel per reazione tra l'ossido di nichel (NiO), che si forma durante la decomposizione dell'acetato, e l'allumina del supporto, alle alte temperature di calcinazione.

6.1.8. Misura di area superficiale specifica

La determinazione dell'area superficiale di un catalizzatore poroso si può eseguire utilizzando metodi chimico-fisici indiretti, ovvero misurando la quantità di gas adsorbito al variare della pressione. L'analisi dell'area superficiale è stata condotta in condizioni dinamiche tramite l'utilizzo dello strumento Sorptometer 1040 "Kelvin" della Costech International raffigurato nell'immagine seguente.



Figura 75: Costech Sorptometer 1040

La misura dell'area superficiale sfrutta il metodo B.E.T. acronimo derivato dagli scienziati ideatori (Brunauer, Emmett, Teller) secondo il quale le molecole di azoto vengono adsorbite sul materiale creando vari strati successivi e il ricoprimento della superficie può avvenire con differenti costanti di velocità in funzione dello stato dei siti (occupati o meno). Durante l'adsorbimento dell'azoto sulla superficie del campione la pressione parziale del gas inizialmente diminuisce per poi ricominciare a salire fino al raggiungimento del valore iniziale. La misura viene condotta per punti di pressione nota, in corrispondenza dei quali si calcola la quantità di gas adsorbita. Si costruisce così l'isoterma di adsorbimento che riporta il volume adsorbito in funzione della pressione.

L'equazione B.E.T. è la seguente:

$$P/[V^*(P^{\circ} - P)] = 1/(c \cdot V_m) + (c - 1) \cdot P/(c \cdot V_m \cdot P^{\circ})$$

dove:

P° = pressione di saturazione

P = pressione parziale del gas

c = costante che dipende dalla coppia solido/gas e dalla temperatura

V_m = volume del monostrato

Noto il volume del monostrato, si risale alla superficie specifica del campione, considerando l'area occupata dalle singole molecole di azoto pari a $16,2 \text{ \AA}^2$ e moltiplicando per il numero di molecole relative al volume del monostrato. Il metodo B.E.T. non fornisce però una differenziazione della superficie catalitica da quella totale. Il processo che porta all'ottenimento dell'area superficiale è costituito da due fasi:

- Fase di pretrattamento: il pretrattamento è un'operazione che ha lo scopo di liberare la superficie del campione da complessi eventualmente adsorbiti dall'atmosfera (H_2O , CO_2) senza modificare la natura chimica del catalizzatore. Esso viene effettuato in un intervallo di temperatura di $100\text{-}450^\circ\text{C}$. In funzione del tipo di strumento, si può realizzare o meno un pretrattamento più spinto trattando il campione a caldo e sottovuoto;
- Fase di misura: la misura viene effettuata in seguito alle modalità di analisi scelte. La modalità di analisi utilizzata è di tipo multipoint. Un sistema a carosello robotizzato muove il tubo contenente il campione fuori dal fornello di degasaggio senza esporlo alla contaminazione ambientale che vanificherebbe gli effetti del pretrattamento. Esso viene poi immerso in azoto liquido e sottoposto al flusso di una miscela gassosa contenente He e N_2 , regolata da appositi flussimetri. Fissata la pressione relativa P/P° ha inizio l'adsorbimento a 77 K poiché il campione è immerso in un dewar contenente azoto liquido. Una volta terminata la fase di adsorbimento si può procedere al desorbimento. Il volume di azoto adsorbito sarà funzione di una variazione di tensione riportata dal rilevatore di conducibilità collegato all'uscita del tubo contenente il campione. Per realizzare un rapido e netto desorbimento dell'azoto adsorbito in precedenza, lo strumento riporta il campione a temperatura ambiente rimuovendolo dal dewar di azoto liquido che comporterà la generazione di un picco di desorbimento, la cui area sottesa rappresenterà il volume di azoto adsorbito. La misura del volume viene effettuata dal picco di desorbimento perché si compie un errore minore dal momento che il picco è più stretto e, dunque, l'errore sulla linea di base è minore.

L'operazione di adsorbimento/desorbimento viene ripetuta 4 volte per ciascuna misura di area superficiale, aumentando ogni volta il rapporto P/P° tramite una variazione della composizione relativa della corrente gassosa utilizzata per l'adsorbimento. In questo modo si ottengono tutti i punti necessari per la rappresentazione dell'isoterma di adsorbimento, che vengono interpretati tramite la B.E.T. Dall'analisi delle aree superficiali (metodo B.E.T.) dei

campioni di schiuma catalitica e dei campioni commerciali (ATR 7B), derivano i risultati riportati nella seguente tabella.

<i>Campione</i>	<i>Misura di area superficiale</i>
Schiuma catalitica	19.2 m ² /g
ATR 7B	19.0 m ² /g

Figura 76: Misure di area superficiale specifica dei catalizzatori di ATR7B e di Shift PM-3

Si nota come si ottengono valori molto simili tra i due tipi di catalizzatori. Questo risultato è dovuto alla composizione dei washcoat che prevede la presenza di sostanze caratterizzate da una elevata meso e micro-porosità.

6.1.9 Riduzione in programmata di temperatura

La riduzione in programmata di temperatura permette di valutare la riducibilità del catalizzatore al variare della temperatura. Il campione viene sottoposto ad un'atmosfera riducente e si osservano le variazioni di peso del campione al variare della temperatura. Tali variazioni di peso sono legate al rilascio di ossigeno dal campione, in conseguenza dell'avvenuta riduzione. Le riduzioni in programmata di temperatura sono realizzate con una bilancia termogravimetrica Q600.

Le condizioni operative utilizzate sono:

- portata di 100 ml/min
- flusso di H₂ (5% in He)
- rampa di riscaldamento di 10°C/min fino a 1000°C per il washcoat e fino a 1100°C per i catalizzatori.

Da tale analisi si ricava anche la temperatura a cui avviene la riduzione del campione. Poiché differenti composti hanno diverse temperature di riduzione, nota tale temperatura è possibile risalire alle specie presenti sul catalizzatore.

I risultati della analisi svolta sulla schiuma catalitica analizzata sono rappresentati nell'immagine seguente.

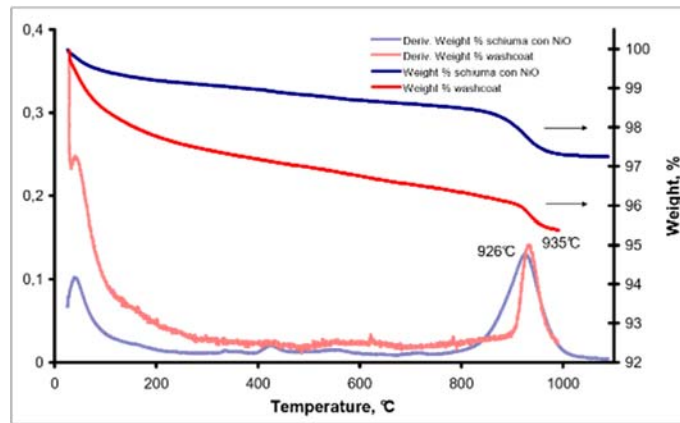


Figura 77: Analisi TG – DTA condotta su washcoat calcinato e schiuma a base di Ni in atmosfera riducente.

Si nota una perdita di peso intorno ai 400°C (dovuta alla riduzione di NiO) molto lieve ed una perdita significativa netta al di sopra dei 900°C dell'1.308%. Questo risultato, parallelamente a quanto ottenuto dallo spettro di diffrazione per la schiuma impregnata con acetato di nichel, porta a dedurre che sulla schiuma ceramica è avvenuta prevalentemente la formazione di alluminato di nichel, con solo piccoli quantitativi di NiO. Ciò è stato probabilmente determinato da una deposizione non omogenea ed uniforme dello strato di washcoat su tale supporto permettendo all'allumina, di cui sono costituite le schiume ceramiche utilizzate, di reagire durante la decomposizione dell'acetato di nichel ad alta temperatura con la specie attiva. La presenza di alluminati determina una maggiore difficoltà di riduzione del catalizzatore finale, anche se è comunque possibile effettuare tale riduzione direttamente all'interno del reattore in condizioni più severe.

La stessa caratterizzazione è stata effettuata per il campione di catalizzatore commerciale ATR7B. I risultati sono riportati nella figura seguente.

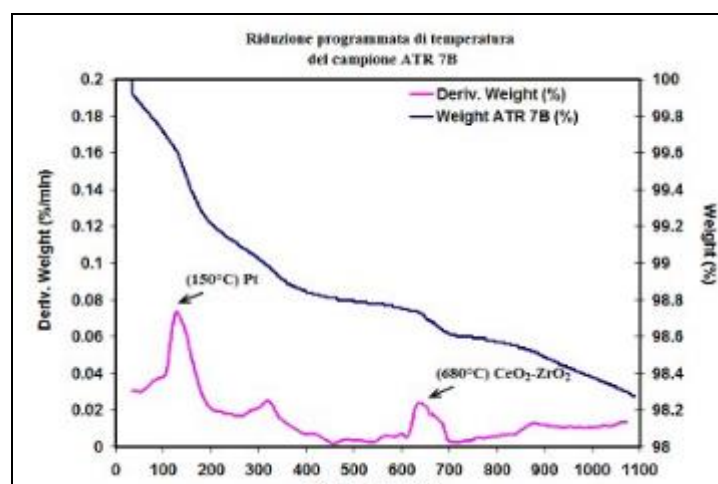


Figura 78: Analisi TPR condotta sul campione di ATR7B in ambiente riducente

Osservando il grafico, in particolare la curva in viola, si può notare un andamento costante del peso del campione all'aumentare della temperatura. In corrispondenza di 150 °C è possibile identificare una lieve perdita di peso pari a circa 0.6 % dovuta alla riduzione del Pt contenuto nel campione. Inoltre a 680°C, è possibile individuare un lieve picco relativo alla soluzione solida di CeO₂-ZrO₂. Per questo valore di temperatura si osserva una riduzione dell'ossigeno dal bulk di ceria.

6.2 Ottimizzazione della formulazione chimica dei catalizzatori

La scelta e l'ottimizzazione della configurazione di un sistema catalitico risulta uno step fondamentale nella globalità della progettazione di un sistema di produzione di gas di sintesi. La scelta del sistema catalitico influenza la conversione e la selettività delle reazioni in gioco, quindi la presenza di una specie attiva piuttosto che un'altra può condurre a differenti composizioni. Ovviamente, la scelta del catalizzatore deve rispettare le condizioni operative e deve essere in accordo con la miscela da processare. Il processo di ATR è considerato la sintesi dei processi di Steam Reforming (SR) e di Ossidazione Parziale (POX) [1], pertanto il sistema catalitico deve assicurare la simultanea selettività verso entrambe queste due reazioni, inibendo le reazioni indesiderate quali il cracking dell'idrocarburo. Come già spiegato, alcuni studi hanno dimostrato che il nichel o metalli nobili del gruppo del platino supportati su Al₂O₃, CeO₂ e ZrO₂ presentano una pronunciata attività verso le reazioni di reforming. Sistemi catalitici bimetallici presentano dei giovamenti in termini di stabilità e di selettività; inoltre una elevata attenzione deve essere rivolta alla scelta della struttura catalitica (polvere, pellet, schiuma, monolite a nido d'ape, rete, etc.). Altri studi hanno dimostrato che supporti dotati di una elevata conducibilità termica permettono l'appiattimento del profilo termico lungo il letto catalitico, portando ad una più alta temperatura media in uscita al letto catalitico, che porta ad un più veloce approccio all'equilibrio termodinamico. Da un lato, supporti dotati di elevata conducibilità termica assicurano una migliore uniformità termica nelle sezioni radiali, garantendo un corretto sfruttamento di tutta la sezione catalitica. Dall'altro lato, l'elevata conducibilità termica comporta la riduzione dei fenomeni di hot-spot, e l'affievolimento dei picchi termici tipici dell'ATR presenti nelle zone iniziali del volume catalitico. La reazione di WGS risulta uno step fondamentale nel processo di produzione di idrogeno da idrocarburi. Questa fase da un lato incrementa la resa di idrogeno, dall'altra riduce il contenuto di monossido di carbonio nella corrente di syngas. L'utilizzo di sistemi catalitici opportuni è un prerequisito fondamentale onde evitare fenomeni di cracking o di metanazione, che porterebbero ad una perdita di efficienza oltre che ad una diminuzione della

resa ai prodotti desiderati. L'efficienza dei catalizzatori a base di rame nelle reazioni di WGS a bassa temperatura è stata comprovata in diversi lavori presenti in letteratura, in particolare nelle composizioni catalitiche caratterizzate da una elevata dispersione delle specie attive. La dispersione del rame risulta essere un parametro preferenziale rispetto al carico del metallo. Sistemi catalitici in cui l'eccesso di carico comporta una minore dispersione sfavoriscono le prestazioni. D'altro canto, soluzioni commerciali molto diffuse prevedono l'utilizzo di catalizzatori a base di ferro e cromo per stadi di WGS condotti a temperature comprese tra i 350°C e i 400°C. Alcuni lavori dimostrano che anche il nichel presenta una attività nei riguardi del WGS a basse temperature. L'attività viene limitata significativamente per temperature superiori ai 275°C, laddove la riducibilità del NiO è meno favorita. D'altro canto, sistemi catalitici a base di Ni/Al₂O₃ sono altamente attivi nei processi di steam reforming del metano, dove la reazione di WGS gioca un ruolo fondamentale. Anche l'oro ha mostrato una attività catalitica nei confronti del LT-WGS, seppure più modesta rispetto ai catalizzatori a base di rame. È stato ipotizzato un meccanismo di adsorbimento del CO sui siti attivi di Au sul catalizzatore. Il legame CO-Au instaurato sulla superficie del catalizzatore è caratterizzato da un contenuto energetico ottimale. Allo stesso modo, il platino e il rutenio hanno mostrato un'attività nei confronti delle reazioni di WGS a bassa temperatura, dovute in particolar modo al meccanismo di spillover dell'idrogeno dai siti dei metalli del gruppo Pt. L'iridio è risultato attivo a temperature prossime ai 350°C, mettendosi in evidenza per la sua capacità di favorire l'ossidazione a CO₂ delle molecole di CO adsorbite sui siti di Ir. Nelle reazioni di WGS, il supporto gioca un ruolo cruciale, in primo luogo perché catalizzatori ad elevata area superficiale favoriscono la dispersione della specie attiva, generando una maggiore attività, ed in secondo luogo perché le capacità di accumulo di ossigeno (oxygen storage capacity, OSC) di taluni supporti favoriscono l'adsorbimento dell'acqua (in particolare dell'atomo di ossigeno in essa contenuta) promuovendo l'ossidazione del CO consentendo la liberazione degli atomi di idrogeno. Da questo punto di vista, la ceria (CeO₂) sembra essere una delle migliori soluzioni. L'arricchimento di ceria con lantanio produce un aumento della stabilità del catalizzatore, oltre ad estendere il range di temperatura operativa. In alcuni casi, la combinazione di allumina e ceria nel supporto sfrutta le capacità di OSC della ceria e l'elevata area superficiale della γ -allumina. Nelle reazioni a più alte temperature sono state riscontrate buone prestazioni di catalizzatori supportati su TiO₂, probabilmente a causa della sua elevata area superficiale.

La prima fase di studio dei sistemi catalitici è stata orientata all'individuazione del supporto meccanico ottimale. Come noto, il supporto deve offrire una elevata superficie sulla quale

verrà adesa la specie attiva. Inoltre deve gestire i flussi termici dovuti all'avanzamento delle reazioni chimiche al suo interno. La gestione termica all'interno del sistema catalitico gioca un ruolo di sicura importanza all'interno della totalità del processo chimico. È stato dimostrato che la distribuzione uniforme all'interno del letto catalitico porta a prestazioni migliori. Pertanto la scelta dei supporti è stata orientata verso schiume metalliche, che garantiscono allo stesso tempo un migliore mescolamento della corrente di reazione ottenendo così una elevata uniformità radiale, un importante trasferimento di calore conduttivo capace di appiattire i profili termici assiali, ed una notevole resistenza agli shock termici e meccanici.

Per lo stadio di ATR, sono stati scelti 3 tipi di schiume commerciali (a base di Al_2O_3 , OBSiC , ZrO_2), fornite dalla Vesuvius, caratterizzate da 65ppi. Le schiume sono state poi attivate da una composizione catalitica commerciale fornita dalla Johnson Matthey. Per lo stadio di WGS sono stati preparati catalizzatori a base di platino, supportato su una schiuma in rame metallico ricoperto con un Washcoat (fornito da EcoCat) a base di ossidi di cerio e zirconio.

Nelle fasi preliminari sono stati utilizzati catalizzatori monolitici a nido d'ape, a base di metalli nobili, forniti dalla BASF, e denominati ATR7B per lo stadio di ATR, e PM-3 per lo stadio di WGS.

7. Prove di attività catalitica

7.1 Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori preparati

7.1.1 Porosimetria a mercurio

L'analisi porosimetrica è stata condotta sui catalizzatori commerciali ATR-7B e PM 03, sia sul washcoat impiegato per ricoprire la schiuma di rame.

La distribuzione porosimetrica ottenuta indica un raggio medio dei pori di circa $49,6 \mu\text{m}$ per il washcoat, e di $1,7\div 1,9 \mu\text{m}$ per i catalizzatori BASF.

I risultati della porosimetria a penetrazione di mercurio effettuata sul campione di catalizzatore ATR 7B e Shift PM-3 sono riportati rispettivamente nella Figura 79 e nella Figura 80.

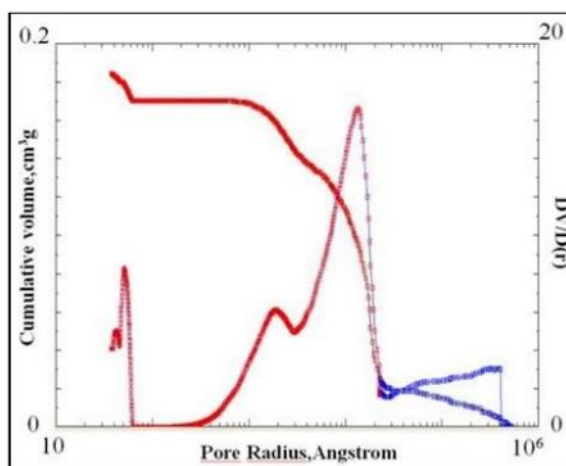


Figura 79: porosimetria su catalizzatore ATR 7B

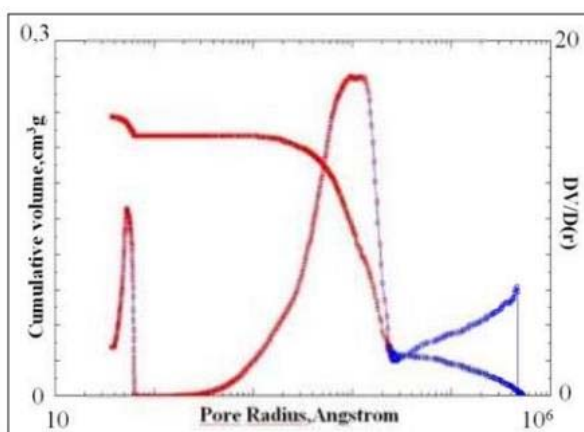


Figura 80: porosimetria su catalizzatore Shift PM-3

La distribuzione porosimetrica ottenuta indica un raggio medio dei pori pari a 17mm^{-3} per il campione di ATR 7B e di circa $19,2 \text{mm}^{-3}$ per il catalizzatore Shift PM-3.

Gli andamenti di entrambe le curve mostrano, in maniera abbastanza simile, la presenza di macropori nella parte iniziale, mentre nella parte finale si evidenziano pori rientranti nel campo dei mesopori.

Osservando tali risultati si riscontra per entrambi i campioni una scarsa porosità. Questo è dovuto alla struttura ceramica del monolite che è costituita principalmente da cordierite, un materiale inerte e poco poroso. I pori rientranti nel campo dei mesopori sono dovuti al washcoat che ricopre i catalizzatori garantendo un aumento rilevante dell'attività catalitica e quindi della porosità mentre i macropori sono riconducibili alla cordierite che risulta essere l'elemento predominante in entrambi i campioni.

7.1.2 Diffrazione di raggi x

Le misure di diffrazione con i raggi X sono state effettuate con un diffrattometro Brucker D8, precedentemente descritto

I risultati delle misure di diffrazione di raggi X effettuate rispettivamente sui campioni di Shift PM-3 e di ATR-7B.

Sia per il catalizzatore di shift che quello relativo al processo di ATR le misure di diffrazione sono state effettuate in diversi punti, poiché la morfologia del campione risulta essere non del tutto omogenea. In primo luogo, per quanto riguarda il catalizzatore di Shift PM-3, considerando unicamente due punti di analisi, sono stati rilevati sei picchi fondamentali. Attraverso la consultazione di un opportuno database è stato possibile individuare lo spettro di diffrazione della “cordierite 86-1550”, che risulta essere per tale campione il componente predominante.

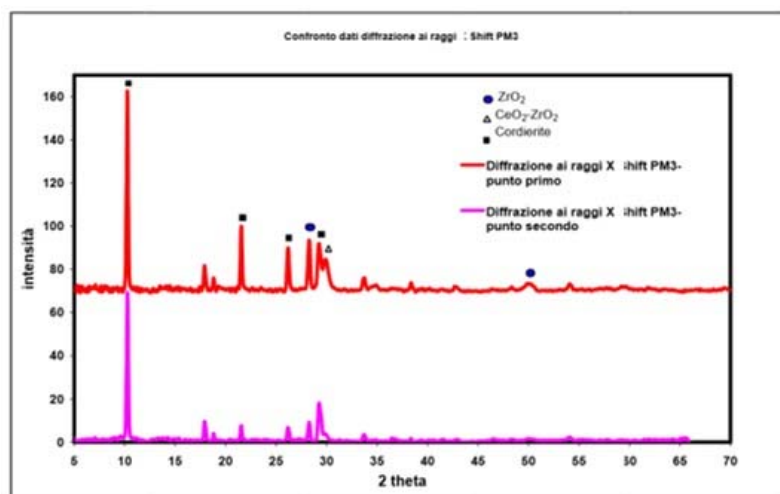


Figura 81: Risultati della diffrazione ai raggi x per il catalizzatore Shift PM-3

In entrambi i casi si sono notate differenze relativamente ai rapporti delle intensità effettuati a parità di angolo di diffrazione. Ad esempio, in corrispondenza del valore di 21.55° si osserva un picco molto più alto e stretto per il primo punto rispetto a quello individuato per lo stesso valore di $2q$, relativamente al secondo punto. Ciò è indice di una morfologia cristallina molto più accentuata. Allo stesso modo, per quanto riguarda $(Zr_xCe_{1-x})O_2$ è stato individuato, per entrambi i punti di analisi diffrattometrica, un picco, in corrispondenza di 29.97° . In particolare quel valore di $2q$ mostra che si è formata una soluzione solida, a struttura cristallina cubica, ma parte della fase ricca in Zr esiste ancora e vi rimane segregata sottoforma di ossido. Gli ultimi due picchi, rispettivamente per 28.26° e 50.26° , sono riconducibili all' ZrO_2 non in soluzione.

Nel caso del catalizzatore di ATR-7B l'analisi diffrattometrica è stata effettuata in quattro punti in cui, nei primi tre sono stati rilevati principalmente nove picchi fondamentali, nel quarto e ultimo punto solamente sei. Grazie alla consultazione del database "ICDD. Pcdfwin" anche in questo caso, è stato possibile individuare i vari spettri di diffrazione di cui, sei corrispondono, come in precedenza, alla "cordierite 861550" uno relativo allo " ZrO_2 83-0944", gli ultimi due all'allumina "86-1410".

7.1.3 Misura dell'area superficiale

L'analisi dell'area superficiale è stata condotta in condizioni dinamiche tramite l'utilizzo dello strumento Sorptometer 1040 "Kelvin" della Costech International, precedentemente descritto.

È stata condotta la misura dell'area superficiale per i due catalizzatori commerciali ATR ottenendo i valori di 19 e 26 m², evidenziando due composizioni differenti di washcoat.

7.1.4 Riduzione in programmata di temperatura

Le riduzioni in programmata di temperatura sono state realizzate con una bilancia termogravimetrica Q600. Le condizioni operative utilizzate sono le seguenti:

- portata di 100 ml/min;
- flusso di H₂ (5% in He);
- rampa di riscaldamento di 10°C/min fino a 1000°C per il washcoat e fino a 1100°C per i catalizzatori.

In corrispondenza di 150°C è stato possibile identificare una lieve perdita di peso pari a circa 0.6% dovuta alla riduzione del Pt contenuto nel campione. Inoltre a 680°C, è possibile individuare un lieve picco relativo alla soluzione solida di CeO₂-ZrO₂. Per questo valore di

temperatura si osserva una riduzione dell'ossigeno dal bulk di ceria. La caratterizzazione è stata ripetuta per il catalizzatore Shift PM-3. I risultati sono riportati nella tabella seguente.

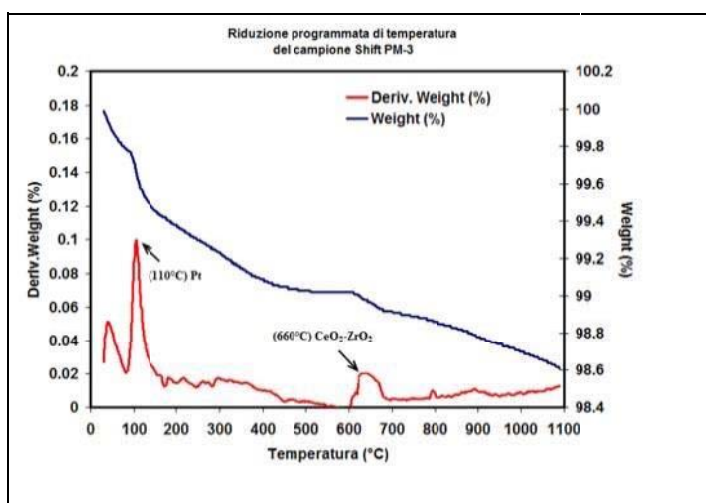


Figura 82: Analisi TPR

L'analisi evidenzia la presenza di un'alta stabilità termica rappresentata da un andamento pressoché costante del peso percentuale del campione di Shift PM-3. Analogamente è possibile identificare, in corrispondenza di 110°C, un lieve picco corrispondente ad una lieve diminuzione del peso percentuale pari allo 0.08 % riconducibile alla riduzione della specie attiva Pt. Come per il campione di ATR-7B, è stato individuato, anche se ad una temperatura più bassa, 660°C, un lieve picco, per la specie CeO₂-ZrO₂. A queste temperature si osserva, analogamente a quanto precedentemente riportato, una riduzione del materiale dal bulk, ma data la diversa temperatura di riduzione è probabile che, morfologicamente, la fase cristallina, sia cambiata. All'aumentare della quantità di Zr la soluzione, transita da una fase cristallina cubica a una tetragonale e di conseguenza la stabilità termica del campione aumenta.

Questi risultati, considerando l'elaborazione, precedentemente effettuata, dei dati relativi alla diffrazione ai raggi X, non sono del tutto inaspettati. Essendo i catalizzatori costituiti principalmente da cordierite è possibile ricondurre ad essa l'elevata stabilità termica e, quindi, una minima riduzione del peso del campione, riscontrata sia sullo Shift PM-3 che sull'ATR 7B, dall'analisi di riducibilità.

7.1.5 Ossidazione in programmata di temperatura

L'ossidazione in programmata di temperatura è realizzata con una bilancia termogravimetrica Q600.

L'ossidazione è stata condotta in aria, mediante un riscaldamento in rampa di temperatura a 10°C/min fino a 600°C ed una successiva fase isoterma di 2 ore. L'analisi è stata condotta sulla schiuma di rame per verificarne il comportamento all'aumentare della temperatura.

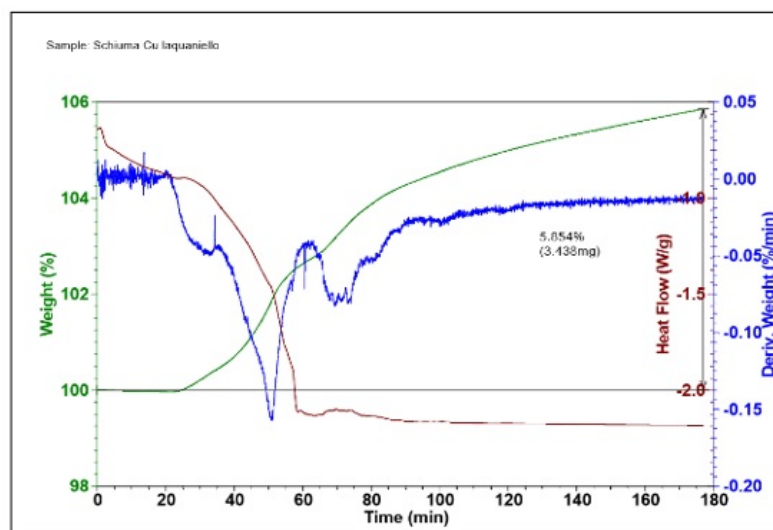


Figura 83: Analisi Tg-DTA condotta sulla schiuma a base di rame in aria

Il grafico riportato in figura 83 evidenzia come la schiuma tende ad aumentare di peso per via dell'ossidazione del rame, con l'ossigeno atmosferico, al corrispettivo ossido (CuO). La formazione di questo ossido garantisce un ottimo ancoraggio del washcoat che verrà depositato successivamente.

7.2 Prove di attività catalitica per lo stadio di ATR

Utilizzando lo stadio di ATR sono state verificate le prestazioni dei seguenti sistemi catalitici:

- Schiuma di Al₂O₃ attivata mediante formulazione Johnson Matthey a base di metalli nobili;
- Schiuma di OBSiC attivata mediante formulazione Johnson Matthey a base di metalli nobili;
- Schiuma di ZrO₂ attivata mediante formulazione Johnson Matthey a base di metalli nobili;
- Catalizzatore commerciale monolitico a nido d'ape a base di metalli nobili fornito dalla BASF.

Le schiume catalitiche sono state preparate in dischi cilindrici di diametro 29 mm e lunghezza di 75 mm aventi un volume catalitico di 50 cm³. Esse sono state inserite in un blocco di materiale refrattario circondato da un materassino inerte termo-espandente, al fine di eliminare fenomeni di by-pass e di garantire un buon isolamento termico. Nell'immagine

seguente sono rappresentate la schiuma catalitica e la configurazione utilizzata per lo svolgimento delle prove.

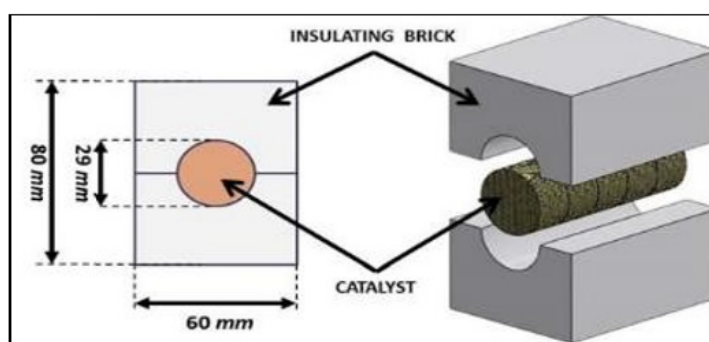


Figura 84: Dischi di schiuma e configurazione delle prove

Il catalizzatore BASF invece è stato tagliato in 5 mattoncini di dimensione 27 x 37 mm e spessore 11 mm e aventi un volume catalitico totale di 55cm³.

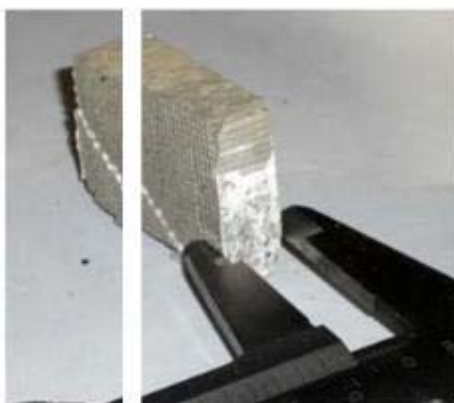


Figura 85: Mattoncino di catalizzatore BASF

I cinque mattoncini sono stati disposti ad una distanza di 4 mm, in modo da permettere un mescolamento della corrente di reazione tra un blocco e l'altro, oltre che facilitare il controllo dei profili di composizione e temperatura lungo il letto catalitico. I blocchi sono stati poi avvolti in un materassino isolante termo-espandente, che assicura l'assenza di by-pass e garantisce un buon isolamento termico.

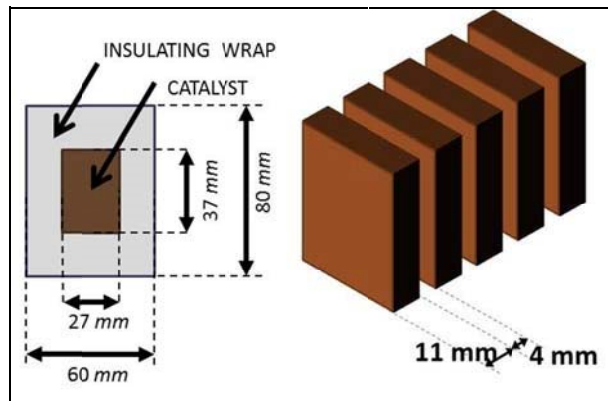


Figura 86: configurazione delle prove con catalizzatore BASF

I catalizzatori sono stati posti all'interno del modulo di reazione. Tra monte e valle del letto catalitico è stata posizionata una serie di 6 termocoppie e tubi di campionamento in modo da monitorare i profili di composizione e temperatura. I test di attività sono stati condotti inviando al reattore aria, metano e acqua a temperatura ambiente, con un rapporto di alimentazione $H_2O:O_2:C = 0.49:0.56:1$. I reagenti sono stati inviati al sistema a temperatura ambiente mentre aria e acqua sono stati preriscaldati mediante il modulo di recupero termico posto a valle del modulo di reazione. La portata totale dei reagenti è stata variata al fine di capire l'influenza dei tempi di contatto (ovvero della velocità spaziale GHSV). Tutti i test sono condotti ad una pressione di 1.5 bar. I risultati sono riportati nell'immagine seguente.

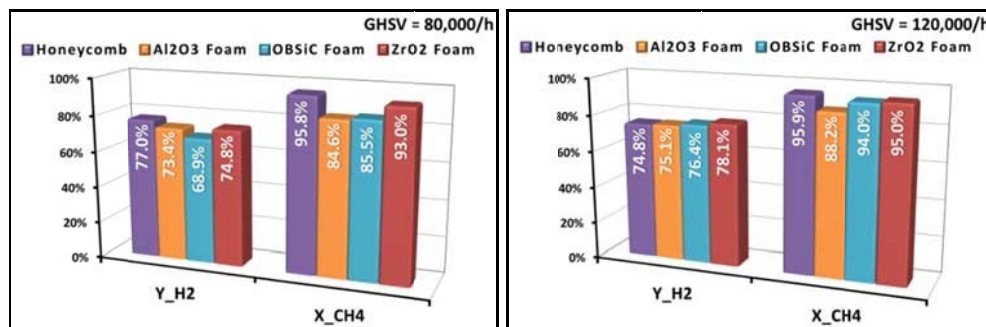


Figura 87: (Profili di composizione di uscita con varie velocità spaziali $H_2O:O_2:C = 0.49:0.56:1$)

Come primo risultato, si può notare come i catalizzatori siano molto attivi in tutte le condizioni operative. Le composizioni dei prodotti risultano molto prossime ai valori di equilibrio termodinamico in corrispondenza della sezione di uscita del letto catalitico. Dal punto di vista delle prestazioni globali, sembra che nelle schiume il tipo di supporto non abbia effetti rilevanti in termini di conversione o resa ad idrogeno. Tuttavia si può sottolineare come il catalizzatore su schiuma di zirconia presenti il profilo termico più piatto. Si può facilmente rilevare che ai profili termici più piatti corrisponde un più rapido approccio ai valori di

equilibrio termodinamico, sia in termini di resa ad idrogeno che di conversione dell'idrocarburo. L'aumento della velocità spaziale esalta i comportamenti termici dei catalizzatori. Da un lato il salto termico del catalizzatore BASF risulta maggiore, dall'altro i profili termici dei catalizzatori su ZrO₂ e OBSiC continuano ad essere decisamente piatti. Globalmente anche le prestazioni dei catalizzatori su schiuma sembrano migliorare con l'aumento della portata dei gas, fenomeno particolarmente evidente nel caso della schiuma di OBSiC. È importante sottolineare che in tutte le prove è stato riscontrato un comportamento nettamente adiabatico del modulo di reazione, quindi i differenti comportamenti termici dei campioni non possono essere imputati a fenomeni di dispersione termica, bensì ai meccanismi di trasporto di calore all'interno del volume catalitico.

7.2.1 Prove di attività catalitica sullo stadio di WGS

Sono stati condotti alcuni test di attività catalitica sullo stadio di WGS finalizzati a studiare l'attività del catalizzatore monolitico BASF Shift PM-3. Il catalizzatore è stato ridotto in forma cilindrica avente diametro 15mm e lunghezza 60 mm per un volume catalitico totale di 10 cm³. Le prove di attività catalitica sono state condotte in un reattore tubolare isoterma posto in un forno anulare a 3 zone riscaldanti. I test sono stati condotti inviando al reattore una miscela di gas di sintesi con una composizione secca simile alla corrente in uscita dallo stadio di ATR. Le prove di attività catalitica sono state condotte fissando il rapporto di alimentazione H₂O/CO = 1.5 e la velocità spaziale GHSV = 10,000 h⁻¹, e variando la temperatura di reazione. I risultati principali ottenuti sono riassunti nella tabella in Fig. 88.

T reazione	CH₄	CO	CO₂	H₂
192	1.23	11.31	5.25	40.29
250	1.25	11.10	5.49	40.34
286	1.25	9.39	6.76	41.17
308	1.28	8.00	8.40	44.39
313	1.27	6.58	9.55	43.10
315	1.30	5.76	10.3	43.62
317	1.35	5.47	10.66	43.84
355	1.38	3.00	12.75	45.36
357	1.42	2.92	12.82	45.43
400	1.95	3.62	12.62	44.94
446	2.83	5.00	12.11	43.84

Figura 88: Composizioni in uscita al WGS al variare della temperatura di reazione (GHSV = 5,000 h⁻¹ – H₂O/CO =1.5)

Come evidente dai risultati elencati nella Tabella in Fig. 88, la concentrazione di idrogeno cresce fino ad una temperatura di reazione di circa 350°C, per poi subire una flessione.

Ipotizzando che le uniche reazioni in gioco siano quelle del Water-Gas Shift e della metanazione ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$; $\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$), si possono definire i gradi di avanzamento delle singole reazioni come le moli di CO convertite nella reazione rispetto alle moli totali in ingresso.

Nell'immagine seguente è riportata l'analisi dei gradi di avanzamento delle due singole reazioni.

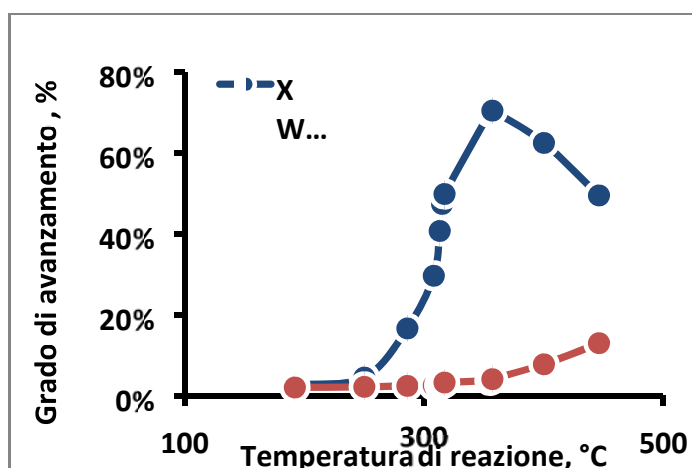


Figura 89: avanzamento delle reazioni di WGS e metanazione (GHSV = 5,000 h)

I grafici in Fig. 89 evidenziano che nelle condizioni operative selezionate la reazione di WGS ha un andamento crescente fino ad una temperatura prossima ai 350°C, per poi iniziare a decrescere in accordo con la termodinamica. In altri termini, il catalizzatore selezionato risulta attivo nei confronti della reazione di WGS per temperature superiori ai 280°C. D'altra parte, oltre i 350°C si nota un aumento della reazione di metanazione.

Pertanto risulta evidente che il catalizzatore analizzato risulta attivo per temperature superiori ai 300°C e selettivo per temperature inferiori ai 350°C nelle condizioni di alimentazione testate.

7.2.2 Prove di attività catalitica sullo stadio di ATR+WGS

Successivamente, sono stati condotti dei test preliminari integrando lo stadio di ATR con lo stadio di WGS. I due moduli sono stati montati in serie effettuando il collegamento mediante un tubo di acciaio inox della lunghezza di 30 cm circa. Un apposito sistema di valvole permette di inviare i gas in uscita dall'ATR allo stadio di WGS o allo scarico. Questo accorgimento permette di alimentare lo stadio di WGS solo una volta che sono state raggiunte delle temperature consone alle condizioni operative del catalizzatore utilizzato. Il modulo di WGS ha una forma cilindrica, di diametro 100 mm e lunghezza 200 mm, chiuso mediante 2

flange di forma conica. Le pareti del reattore, realizzato in acciaio AISI 316, hanno uno spessore di 5mm. Nella flangia a monte del volume catalitico è previsto un ingresso per eventuali make-up di vapore, ed un punto di controllo della temperatura. La temperatura viene inoltre controllata al centro del volume catalitico e in corrispondenza della flangia d'uscita.

Nel modulo di WGS è stato inserito un catalizzatore commerciale monolitico a nido d'ape, a base di metalli nobili, fornito dalla BASF (Shift PM-3), di diametro 92mm e lunghezza 150 mm, per un volume catalitico totale di 1000 cm³. Il catalizzatore è stato avvolto in uno strato di materassino isolante termo-espandente, per evitare fenomeni di by-pass e limitare le dispersioni termiche. Nella figura seguente è riportato lo schema dell'impianto di reazione.

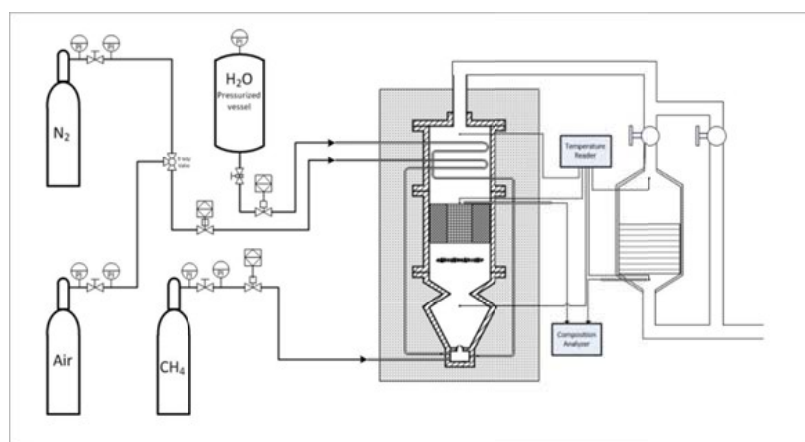


Figura 90: Layout impianto ATR+ WGS

La composizione della corrente di processo viene misurata in corrispondenza dell'uscita dai due stadi catalitici di ATR e WGS, mentre la temperatura viene misurata in ingresso ed in uscita dai due stadi, e a valle del modulo di scambio termico.

ATR	GHSV, h ⁻¹	140000	80000	140000	80000	140000	
	H ₂ O/C	0.49	1.00	1.00	1.50	1.50	
	O ₂ /C	0.56	0.56	0.56	0.70	0.70	
	T _{IN} , °C	380	272	320	254	260	
	dry base	x _{CH₄}	1.14%	0.7%	0.88%	0%	0%
		x _{CO}	14.21%	11.76%	11.42%	10.76%	10.81%
		x _{CO₂}	4.78%	6.91%	7.14%	7.27%	7.21%
		x _{H₂}	37.2%	39.51%	39.43%	34.04%	34.12%
	H ₂ prod., Nm ³ /h	3.10	1.29	2.26	1.74	3.03	
	T _{OUT} , °C	738	713	706	829	846	
T _{OUT EX} , °C	348	350	348	378	379		
WGS	GHSV		5128	8956	4846	8487	
	H ₂ O/CO		1.41	1.44	2.64	2.62	
	T _{IN} , °C	71	236	237	218	197	
	dry base	x _{CH₄}		6.81%	9.17%	5.23%	11.45%
		x _{CO}		1.27%	1.33%	0.62%	1.23%
		x _{CO₂}		13.8%	13.18%	13.9%	14.2%
		x _{H₂}		30.04%	25.08%	25.64%	19.7%
T _{OUT} , °C	61	331	442	321	423		

Figura 91: Prove di attività catalitica sullo stadio di ATR+WGS

I risultati delle prove isoterme escludono la possibilità di una reazione di metanazione nelle condizioni di lavoro dello stadio di WGS. Inoltre, si nota una riduzione della temperatura tra 100 e 180°C tra l'uscita del blocco scambiatore e l'ingresso del modulo di WGS, dovuta ad una dispersione termica rilevante lungo il tubo di raccordo. Analizzando le temperature in ingresso ed in uscita dal modulo di WGS, si osserva che in ogni condizione operativa è stato registrato un incremento di temperatura, come d'altro canto atteso, poiché le reazioni di WGS e di metanazione sono entrambe esotermiche. Tuttavia si nota che la temperatura in uscita è molto più alta nei test a velocità spaziale maggiore (tempi di contatto inferiori). Questo fenomeno lascia presupporre che all'interno dello stadio di WGS avvenga anche una reazione endotermica più lenta delle altre due. In tale ipotesi, per tempi di contatto più brevi tale reazione ha un grado di avanzamento inferiore con conseguente temperatura in uscita maggiore. L'ipotesi più probabile prevede un fenomeno di by-pass all'interno del modulo di ATR a causa del quale allo stadio di WGS perviene una miscela contenente una certa quantità di metano ed ossigeno. In questa ipotesi, il metano rilevato in uscita allo stadio di WGS

potrebbe essere non dovuto ad un fenomeno di metanazione, bensì potrebbe provenire direttamente dall'alimentazione del sistema.

7.3 Prove di attività catalitica nel reattore

Il dimensionamento del sistema di reazione è stato effettuato considerando una geometria cilindrica del reattore di ATR, una miscela di reazione con rapporti di alimentazione $H_2O:O_2:CH_4 = 1.20:0.60:1$ ed una temperatura di uscita dal letto catalitico di $734^{\circ}C$. Ipotizzando che per $GHSV = 100,000 h^{-1}$ il sistema raggiunga l'equilibrio termodinamico nello stadio di ATR e fissando come obiettivo una produttività di $10 Nm^3/h$ di idrogeno, è stato calcolato un volume catalitico di circa $240 cm^3$. Mantenendo un margine di sicurezza pari al 50%, e volendo garantire la possibilità di una configurazione distanziata tra più blocchi di catalizzatore è stato valutato come idoneo un volume di ingombro di circa $600 cm^3$. Considerando inoltre che il diametro tipico dei catalizzatori BASF è di circa 4" (10,24 cm), è stato progettato un modulo catalitico di 14 cm di diametro interno con 5 mm di spessore. La scelta di un diametro di 4 cm superiore al diametro del catalizzatore è stata dettata dall'esigenza di coibentare il catalizzatore mediante un apposito materassino termoespandente così da avvolgere completamente i catalizzatori.

Nell'immagine seguente è rappresentato il disegno della nuova sezione del modulo catalitico del prototipo.

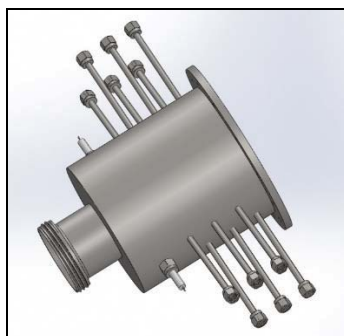


Figura 92: modulo catalitico ATR

Impiegando il modulo di ATR a struttura cilindrica sono state svolte nuove campagne di prove di attività catalitica per determinare l'efficienza del sistema integrato e dei catalizzatori utilizzati per lo stadio di ATR. In particolare, sono stati condotti test mirati alla massimizzazione delle prestazioni del sistema, in termini sia di resa di idrogeno che di conversione di metano. Nel corso delle prove sono stati testati i seguenti sistemi catalitici:

1. Catalizzatore commerciale monolitico a nido d'ape a base di metalli nobili fornito dalla BASF;

2. Schiuma di Al₂O₃ attivata mediante formulazione Johnson Matthey a base di metalli nobili;
3. Schiuma di OBSiC attivata mediante formulazione Johnson Matthey a base di metalli nobili;
4. Schiuma di ZrO₂ attivata mediante formulazione Johnson Matthey a base di metalli nobili.

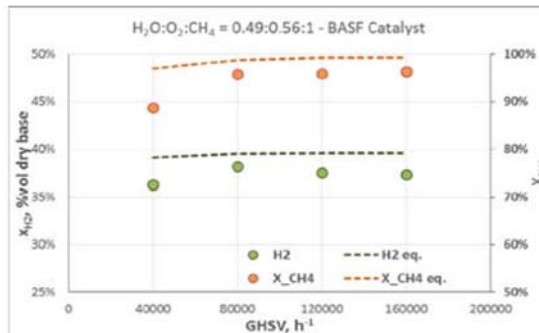
Le prove sono state condotte nel reattore ATR fissando il rapporto di alimentazione in H₂O:O₂:CH₄ = 0.49:0.56:1, con una velocità spaziale GHSV = 80,000h⁻¹.

I risultati principali sono riassunti nella tabella seguente:

	P, bar	T _{MIN}	T ₄	T _{OUT}		X _{CH₄}		η		Y _{H₂}	
			Test	Test	(Ad. React.)	Test	(Therm. Eq.)	Test	(Therm. Eq.)	Test	(Therm. Eq.)
5 Bricks BASF Monolith	2.0	379°C	811°C	760°C	(780°C)	95.8%	(97.0%)	57.9%	(60.3%)	77.0%	(80.2%)
AL92	2.0	256°C	730°C	708°C	(736°C)	91.7%	(89.2%)	54.1%	(54.5%)	72.0%	(72.6%)
OBSiC	2.0	303°C	735°C	730°C	(824°C)	87.1%	(94.3%)	52.9%	(58.5%)	70.5%	(77.9%)
PSZM	2.0	327°C	729°C	711°C	(773°C)	93.0%	(91.8%)	56.2%	(56.7%)	74.8%	(75.5%)

Figura 93: Prestazioni catalitiche dello stadio ATR (GHSV = 80,000 h⁻¹, H₂O:O₂:C = 0.49:0.56:1)

Grazie alla sua configurazione, il catalizzatore monolitico BASF ha evidenziato una elevata conversione dell'idrocarburo, molto prossima al valore di equilibrio termodinamico e caratterizzata da rendimenti termici e rese ad idrogeno nettamente superiori agli altri sistemi catalitici. Le performance del catalizzatore BASF sono state investigate anche in termini di prestazioni al variare della velocità spaziale. I test sono stati condotti fissando il rapporto di alimentazione in H₂O:O₂:CH₄ = 0.49:0.56:1 e variando la portata in ingresso. I principali risultati sono riassunti nel grafico e nella tabella riportati in Fig. 94



Influenza della velocità spaziale sulle prestazioni ATR del catalizzatore BASF RM-47

GHSV, h ⁻¹	P, bar	T ₄	X _{CH4}		Y _{H2}	
			Test	(Therm. Eq.)	Test	(Therm. Eq.)
40,000	2.0	734	88.8%	(97.0%)	71.0%	(80.2%)
80,000	2.0	811	95.8%	(98.8%)	77.0%	(81.6%)
120,000	2.0	852	95.9%	(99.3%)	74.8%	(81.8%)
160,000	2.0	888	96.4%	(99.3%)	74.2%	(81.8%)

Influenza della velocità spaziale sulle prestazioni ATR del catalizzatore BASF RM-47

Figura 94: prestazioni ATR del catalizzatore BASF al variare della velocità spaziale

Come evidenziato nella tabella, la capacità di conversione del sistema sembra migliorare all'aumentare della velocità spaziale. Il fenomeno è strettamente legato alla minore dispersione termica indotta dalle portate maggiori, con conseguente innalzamento delle temperature lungo il letto catalitico, che comporta la tendenza a convertire più metano. Tuttavia le maggiori conversioni sono accompagnate da una sensibile diminuzione della resa di idrogeno, fenomeno probabilmente dovuto alla cinetica della reazione di WGS, che per elevate velocità spaziali diventa molto meno efficace. Si è pertanto individuato un intervallo operativo ottimale compreso tra 80,000 e 120,000 h⁻¹.

8. Ingegneria di processo

In base ai risultati delle prove eseguite, si è scelto di considerare esclusivamente il processo di autothermal reforming con alimentazione di metano e aria. Le motivazioni che hanno portato a tale scelta vanno ricercate nel fatto che un eventuale impianto alimentato da ossigeno sarebbe risultato complesso e costoso a causa della necessità di produrre l'ossigeno con un sistema abbinato al prototipo e conseguentemente all'impianto riducendo significativamente la flessibilità e l'economicità del sistema e facendo quindi venire meno gli obiettivi principali per i quali si è deciso di studiare il reformer autotermico. Lo sviluppo di tecnologie innovative per la produzione localizzata diretta di ossigeno a basso costo ed elevata versatilità è infatti ad oggi oggetto di un'attività di ricerca specifica ancora in essere (25, 26). Si è deciso inoltre di valutare l'installazione di un'unità di PSA (pressure swing adsorption) per la purificazione dell'idrogeno prodotto. Alcuni parametri di processo sono stati modificati per tener conto del passaggio di scala, dalla fase laboratorio a quella pilota. In particolare si è ritenuto opportuno aumentare i rapporti S/C e O/C al fine di garantire la shelflife del catalizzatore (un rapporto S/C più alto, infatti, consente di lavorare in condizioni di sicurezza per quanto riguarda la formazione di nerofumo).

Nelle immagini seguenti sono riportati gli schemi di processo relativi rispettivamente ai fluidi di processo in arrivo dai battery limit (Fig. 95), alle fasi di reazione e separazione (Fig. 96) ed al PSA (Fig. 97).

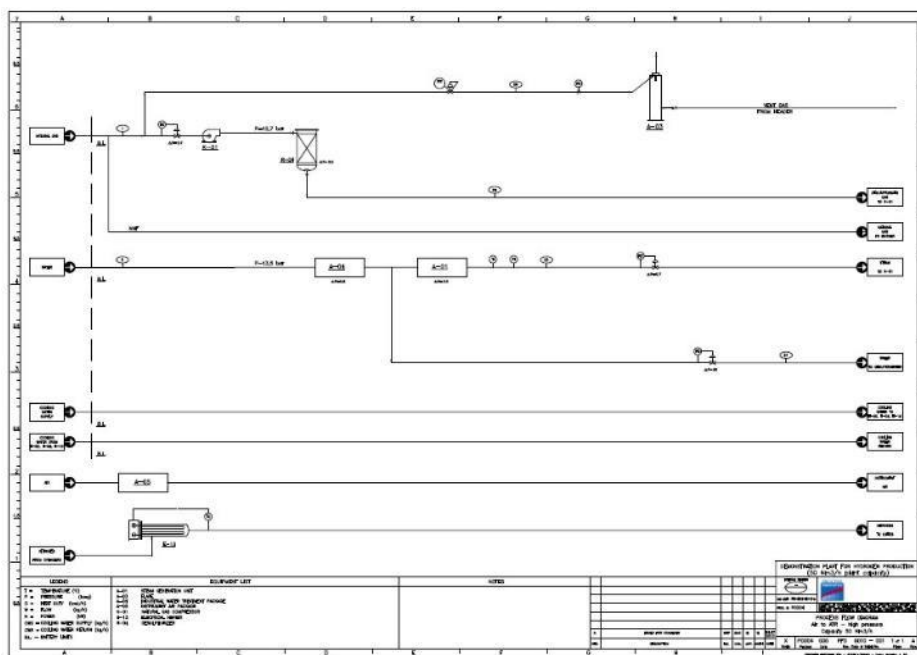


Figura 95: Schema processo fluidi in arrivo

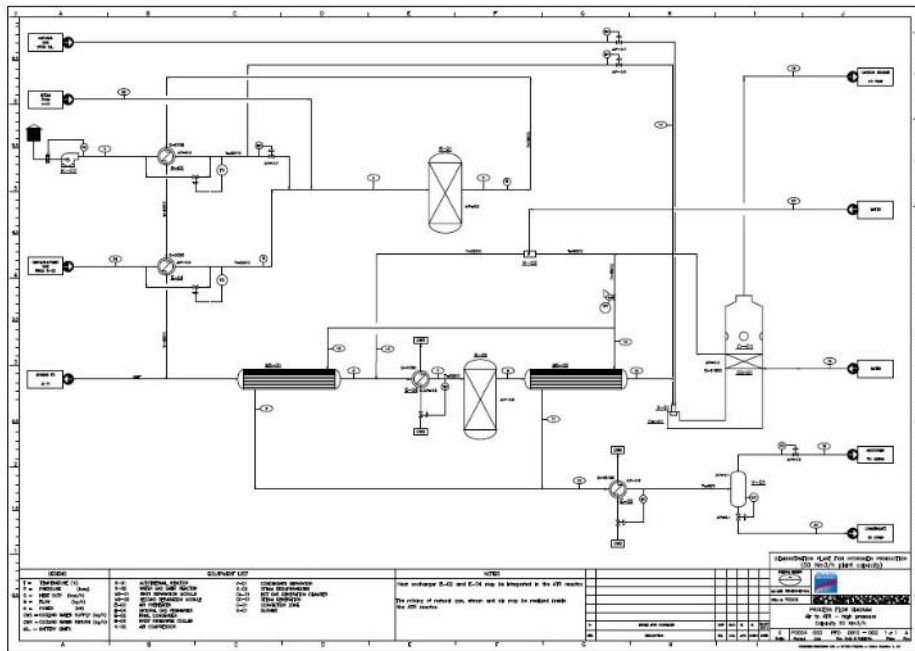


Figura 96: Schema processo fasi di reazione e separazione

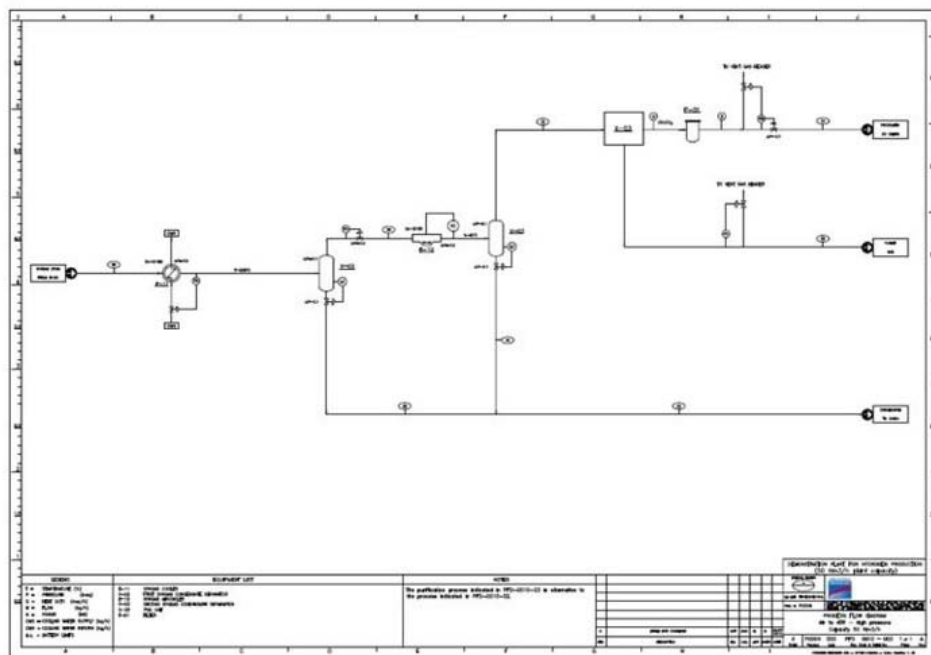


Figura 97: Schema processo PSA

Con riferimento ai tre schemi, il gas di processo (natural gas o metano puro) in arrivo dai battery limit a pressione di 5 bar viene compresso fino alla pressione di 12.5 bar nel compressore K-01. Il gas è quindi inviato all'unità di desolfurazione. In realtà, le analisi del gas disponibile presso il sito SOL di Salerno, nel quale doveva essere effettuata la sperimentazione del banco prova, hanno mostrato la totale assenza di composti solforati. Tuttavia, a scopo cautelativo e per garantire la funzionalità del catalizzatore di reforming, si

è deciso di installare comunque un letto di carboni attivi. Il contenuto di composti solforati ipotizzati in fase di design è pari a 20 mg/Sm^3 di gas, il volume di letto di carboni attivi richiesto in queste condizioni è di circa 210 litri. Il gas desolforato è inviato quindi ad un preriscaldatore, alimentato dai gas caldi derivanti dalla reazione di reforming. La temperatura di uscita del gas naturale preriscaldato è pari a 300°C . Per lo scambiatore è stata valutata una tipologia hairpin al fine di contenere i costi e lo spazio richiesto per l'installazione. Parallelamente, un ventilatore invia l'aria al preriscaldamento, ancora ad opera dei gas caldi provenienti dal reforming. L'aria è preriscaldata a circa 360°C in uno scambiatore di tipologia hairpin. L'acqua disponibile al sito, proveniente dai battery limit, è inviata dapprima ad un'unità di trattamento e, quindi, all'unità di generazione del vapore. Vapore, aria e gas vengono quindi mescolati ed inviati al reattore di reforming (ATR). La conversione che si raggiunge al reattore è pari a circa 86%. Il reattore è stato dimensionato ipotizzando di avere una velocità spaziale pari a 60000 h^{-1} (calcolata sulla corrente in ingresso al reattore in condizioni normali). Il volume richiesto di catalizzatore è pari a 2.3 litri.

A valle del reattore è installata una membrana per il recupero e la purificazione dell'idrogeno. Si è ipotizzato di avere un recupero di idrogeno pari al 70%, il che corrisponde ad un'area necessaria pari a 9.5 m^2 ipotizzando di avere il 50% di vapore di sweeping lato permeato ad una pressione di 5 bar. La permeanza assunta per la membrana è stata desunta dai dati di laboratorio ($14 \text{ Nm}^3/\text{h m}^2 \text{ bar}^{0.5}$). Il retentato è quindi mescolato con vapore per avere un rapporto dry gas/steam in ingresso al reattore di WGS pari a 1. Il gas viene quindi raffreddato a 320°C con cooling water in uno scambiatore hairpin ed inviato al reattore di shift per la successiva conversione di CO in CO_2 . Si è ipotizzato di convertire circa l'80% del CO. Per il dimensionamento del reattore di WGS è stata assunta una velocità spaziale pari a 5000 h^{-1} (calcolata sulla corrente in ingresso al reattore in condizioni normali). Il volume richiesto di catalizzatore è pari a 30 litri. L'idrogeno prodotto per WGS viene recuperato nel secondo stadio a membrana. Si è supposto, in questa fase, di recuperare il 50% dell'idrogeno, ipotizzando di avere il 70% di vapore di sweeping ad una pressione di 5 bar (area richiesta 4.8 m^2). Il ritenuto, che contiene ancora metano non reagito, idrogeno, CO e CO_2 (oltre all'azoto dell'aria), è quindi inviato ad un bruciatore per il recupero del calore derivante dalla combustione. Il calore viene utilizzato per la generazione del vapore di sweeping e del vapore necessario al WGS. I fumi di combustione vengono quindi inviati al camino. L'idrogeno recuperato alle membrane viene raffreddato fino a 40°C con cooling water in uno scambiatore hairpin ed inviato ad un separatore di condensa. L'idrogeno è quindi inviato ai battery limit. L'analisi delle utilities disponibili presso il SOL di Salerno viene riportata nella tabella

seguinte.

	GAS NAT.	ACQUA DI RAFF.	ARIA STRUM.	ENERGIA ELETT.	CONDIZIONI CLIM.
PRESSIONE, barg	4	2.9	4 - 7	-	-
TEMPERATURA, °C	-10 / +30	15 - 30	-	-	-2 / +35
PORTATA, m ³ /h	-	0 - 250	0 - 250	-	-
COMPOSIZIONE	vedi allegato	-	-	-	-
DELTA T max, °C	-	5	-	-	-
FREQUENZA, Hr	-	-	-	50	-
FASI	-	-	-	3 + terra	-
VOLTAGGIO, V	-	-	-	380	-
UMIDITA' RELATIVA, %	-	-	-	-	60

Figura 98: Utilities disponibili presso il sito SOL

I consumi attesi di acqua di raffreddamento per gli scambiatori E-05 ed E-06 sono pari a circa 11 m³/h. Nelle figure seguenti (Figg. 99 e 100) sono riportati i principali parametri di processo utilizzati nella fase di design del prototipo.

Reattore ATR	
Rapporto S/C	1.2
Rapporto O/C	0.6
Portate in ingresso (Kmol/h)	
Gas naturale	1.173
Gas naturale (C)	1.124
H ₂ O	1.349
Aria	3.212
T _{in} , dopo mix (°C)	332
T _{out} (°C)	780.7
P _{ATR} (barg)	10
Conversione CH ₄	86.2

Figura 99: Parametri del reattore ATR

Prima membrana	
T _{ingresso} (°C)	450.6
Sweeping steam (kmol/h)	1.6
H ₂ recovery (%)	70
Area di membrana (m ²) (*)	9.50
Y _{H₂} permeato	0.50
Reattore WGS	adiabatico
H ₂ O/dry gas	1
T _{in} (°C)	320
P _{out} (barg)	8
T _{out} (°C)	419.6
Conversione CO, %	82.9

Seconda membrana	
T _{in} (°C)	419.6
Sweeping steam (kmol/h)	1.48
H ₂ recovery (%)	50
Area di membrana (m ²) (*)	4.8
Y _{H2} permeato	0.30

Figura 100: Parametri dei settori a membrana e del reattore WGS

(*) L'area di membrana indicata è quella necessaria per avere il recupero indicato.

Parallelamente, come precedentemente evidenziato, è stato avviato uno studio per l'installazione di un'unità di recupero e purificazione di idrogeno con la tecnologia più convenzionale del PSA (visti i risultati negativi ottenuti dai test sulle membrane metalliche NORAM citati nei precedenti capitoli) a valle del reattore di autothermal reforming, da utilizzare eventualmente nell'unità pilota per recuperare l'idrogeno prodotto ad un elevato grado di purezza. Questa scelta è stata motivata dal fatto che la tipologia di membrana che si intendeva utilizzare era dimensionata per una piccola produzione di idrogeno, rendendo necessario un ulteriore recupero attraverso la PSA. Con riferimento agli schemi di processo, la corrente di alimentazione della PSA è staccata a valle del reattore di ATR ed inviata ad un primo stadio di raffreddamento a cooling water. Quindi il gas è inviato ad un separatore per la rimozione della condensa che si è formata in seguito a raffreddamento e quindi ad un nuovo stadio di raffreddamento ad aria. La temperatura finale del gas è 40°C quindi, dopo un'ulteriore separazione di condensa, il gas è inviato allo stadio di PSA. L'idrogeno viene quindi filtrato ed inviato al battery limit.

Di seguito sono riportati i duty attesi per gli scambiatori della sezione PSA.

<i>Tag</i>	<i>Servizio</i>	<i>Duty (kcal/h)</i>	<i>Note</i>
<i>E-11</i>	<i>Raffreddamento del gas di processo</i>	<i>14.220</i>	<i>A cooling water</i>
<i>E-12</i>	<i>Raffreddamento finale</i>	<i>20.700</i>	<i>Ad aria</i>

Figura 101: prestazioni della sezione PSA

Il consumo previsto di cooling water è pari a 2.9 m³/h.

9. Adeguamenti tecnologico-impiantistici del sito SOL Salerno per l'interfaccia con il banco prova prototipo

All'interno del sito SOL di Salerno è stata individuata un'area di 13 m x 7 m posta nella zona posteriore dello stabilimento in prossimità di un pipe rack esistente, da utilizzare per posizionare le utilities di tipo gassoso e liquido necessarie al funzionamento del prototipo. Nell'immagine seguente è rappresentata la planimetria dello stabilimento di Salerno con evidenziata l'area individuata per l'installazione dei prototipi

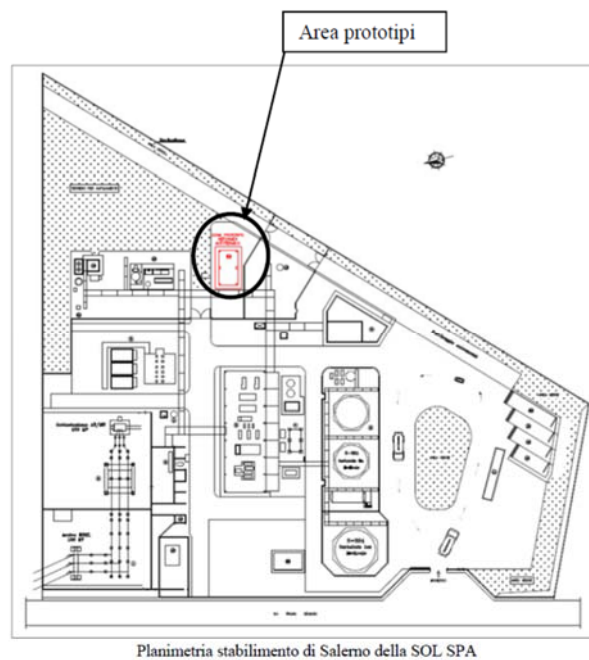


Figura 102: Planimetria sito SOL Palermo

L'area è stata quindi liberata dagli impianti esistenti ed è stato effettuato l'adeguamento del basamento e della struttura di protezione esistente. Nelle immagini seguenti sono rappresentate l'area di installazione del prototipo prima dei lavori di adeguamento e le fasi di smantellamento degli impianti esistenti.



Figura 103: Area destinata alla sperimentazione del prototipo



Figura 104: Fase di allestimento dell'area prototipi

All'interno della nuova struttura denominata R&D LAB sono state definite due aree, una per l'alloggiamento degli impianti pilota e l'altra per la sala controllo. In quest'ultima sono stati collocati gli analizzatori e dei monitor con i quali gli operatori possono verificare l'andamento delle prove sperimentali e procedere all'elaborazione dei dati acquisiti. Sono stati previsti due ingressi, di cui uno più ampio per il passaggio del muletto in modo da permettere l'ingresso dei materiali e dei componenti dei prototipi all'interno della struttura ed uno solo pedonale per l'ingresso degli operatori.

All'interno della struttura è stato alloggiato, in un apposito skid, il prototipo realizzato. Nelle immagini seguenti è raffigurato il prototipo con il modulo delle membrane all'interno dello skid.



Figura 107: Skid impianto pilota

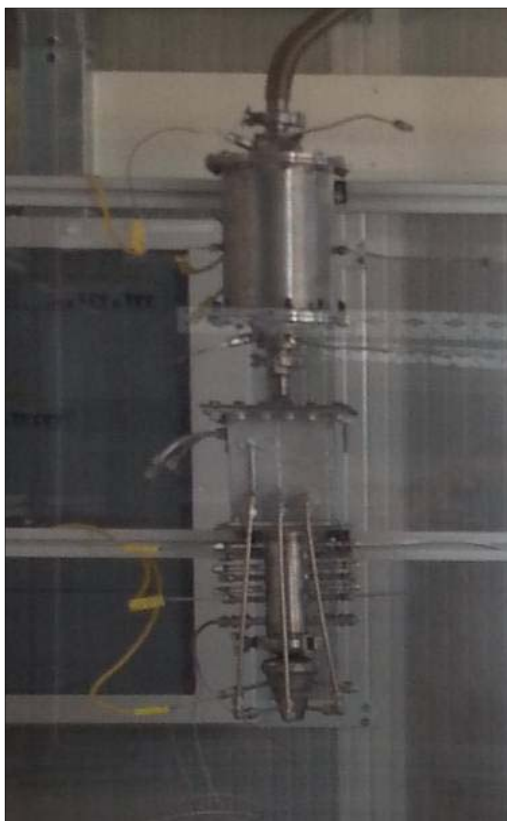


Figura 108: Sezione mescolamento e reattori ATR e WGS



Figura 109: Skid - vista membrane

Nella zona impianti è stato inoltre posizionato un banco per effettuare le lavorazioni meccaniche necessarie per l'installazione dei prototipi.

Sono state approntate anche tutte le linee gas necessarie per il funzionamento dell'impianto pilota, in modo da poter procedere alla realizzazione dei test sperimentali. Sono state realizzate le linee di alimentazione dei seguenti gas: metano, ossigeno, elio, azoto, aria.

Tutti i gas in uscita dagli impianti sono inviati ad un collettore di scarico.

Di seguito sono riportate le caratteristiche delle linee gas:

- Ossigeno D = 1/2"
- Aria D = 1/2"
- Azoto D = 1/2"
- Gas Naturale D = 1/2"
- Idrogeno D = 1/2"
- Metano D = 1/4"
- Anidride carbonica D = 1/4"
- Monossido di carbonio D = 1/4"
- Scarico gas D= 2"

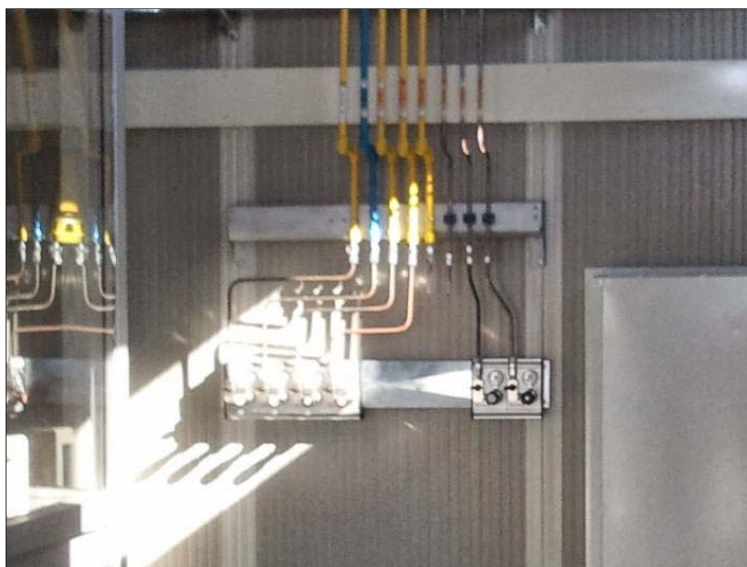


Figura 110: Prese gas per impianto ATR

Le linee di alimentazione provenienti dallo stabilimento entrano nel laboratorio e percorrono il perimetro superiore; inoltre sono state realizzate due sottostazioni con gli annessi riduttori di pressione per ogni singola linea gas. Sono state previste anche una linea per l'acqua di raffreddamento per il funzionamento di eventuali condensatori di raffreddamento e una linea per l'acqua di alimentazione per l'impianto ATR. E' stato infine ultimato l'impianto elettrico in modo da garantire l'alimentazione in maniera indipendente ai singoli impianti pilota. A tal fine sono stati quindi realizzati:

- 3 punti di alimentazione, ciascuno costituito da:
 - morsettiera cavi
 - nr. 1 presa interbloccata
 - nr.4 prese 220 V standard
- 1 quadro elettrico per gli analizzatori ed ausiliari;
- 1 quadro elettrico per impianto ATR;
- 1 quadro elettrico per eventuale nuovo impianto e per l'azionamento del ventilatore per aspirazione aria.

Sia la zona prototipi che la zona ufficio sono state corredate di un sistema di illuminazione sia ordinario che di emergenza.

Per quanto concerne la linea di alimentazione del metano si è deciso di utilizzare il gas naturale di rete che viene fornito all'ingresso dello stabilimento con una pressione di 12 barg e che per gli usi dello stabilimento veniva ridotto in una cabina di riduzione alla pressione di

4 barg. Al fine di utilizzare il gas naturale alle pressioni di interesse per gli impianti prototipali (intorno ai 12 barg) è stato necessario modificare la cabina di riduzione trasformandola in una cabina di sola filtrazione e misurazione tramite l'eliminazione dei riduttori esistenti e l'installazione dei nuovi componenti oltre alla realizzazione di nuovo piping. Nell'immagine seguente è rappresentato lo schema di flusso della linea metano.

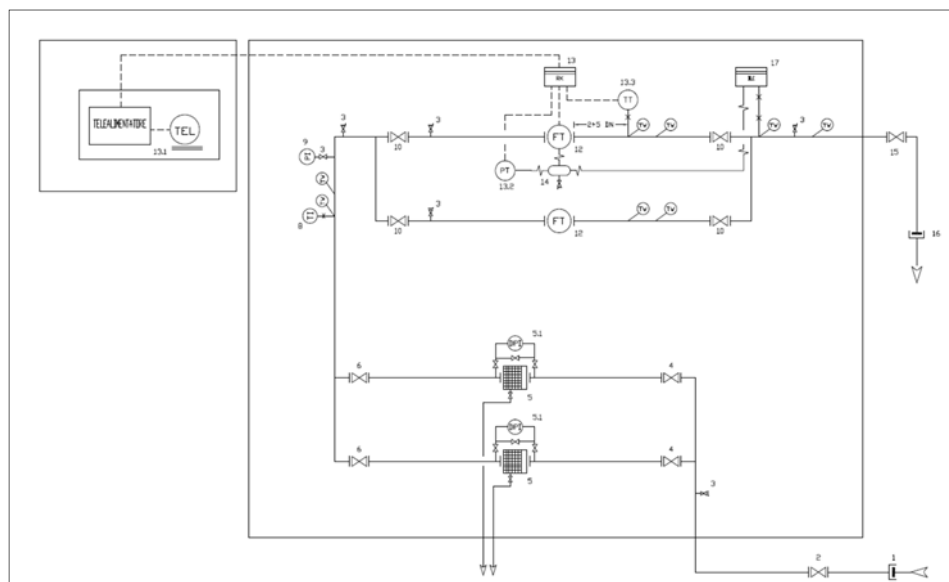


Figura 111: P&I sottostazione gas naturale presente in stabilimento

Per quanto riguarda la linea dell'acqua di alimentazione è stata modificata la rete di acqua industriale già presente nello stabilimento ed è stata inserita, prima dello stacco per la linea a servizio dei prototipi, una centrale di filtrazione e demineralizzazione in modo da garantire una conducibilità massima di $1 \mu\text{s}/\text{cm}$. L'impianto di demineralizzazione scelto si basa su un sistema combinato di membrane ad osmosi inversa e di cartucce a scambio anionico-cationico. Di seguito è riportata l'immagine del demineralizzatore utilizzato, che a regime garantisce un flusso di acqua trattata pari a 130 l/h.



Figura 112: Demineralizzatore ad osmosi inversa e resine cationiche

L'operatore può visualizzare lo stato del sistema attraverso la centralina presente a bordo macchina e può modificare la portata di acqua trattata agendo sulla pressione in ingresso alle membrane. Per preservare il corretto funzionamento delle membrane è stato previsto anche l'impiego di una soluzione antiprecipitante, il cui flusso viene gestito in automatico dall'sistema, per evitare che si formino depositi di CaCO_3 o MgCO_3 sulle membrane.

Per quanto concerne la rete di distribuzione dell'aria compressa è stato progettato e realizzato un impianto composto da un compressore, da una sezione di trattamento dell'aria e da un serbatoio per l'accumulo dell'aria. In particolare è stato scelto un compressore a vite con una produzione massima di $120 \text{ Nm}^3/\text{h}$ di aria compressa ad una pressione media di circa 13 barg ed un consumo medio pari a 16,3 kW. Il compressore è stato montato in una zona coperta dove sono posizionate anche altre utilities dello stabilimento. Il compressore è dotato al suo interno del serbatoio di accumulo e di un sistema di raffreddamento esclusivamente ad aria. Al fine di garantire che l'aria in ingresso ai prototipi sia priva di particelle solide di tipo granulare o residui oleosi, è stato previsto un sistema di filtrazione dell'aria a valle del compressore, come mostrato nella figura seguente.



Figura 113: Compressore aria compressa, gruppo di filtrazione e piping

In questo sistema l'aria passa in un primo filtro per la rimozione delle particelle solide più fini e successivamente attraversa una colonna di carboni attivi per il trattamento degli aerosol oleosi. Infine l'aria così depurata viene fatta passare attraverso un ultimo filtro per polveri, questa volta di granulometria più grossa, in modo da trattenere eventuali particelle solide provenienti dalla colonna a carboni attivi. Per collegare la centrale di produzione dell'aria compressa con l'area dei prototipi è stata realizzata una linea di distribuzione in acciaio. Inoltre sono state installate le linee di alimentazione delle altre utilities necessarie per il funzionamento dei prototipi. In particolare è stato completato il piping della linea di azoto per collegare l'evaporatore presente in stabilimento con il laboratorio, al fine di garantire azoto ad una pressione di 11,5-12 barg.

E' stato inoltre completato il tratto di tubazione necessario per portare l'idrogeno all'interno del laboratorio. A tal fine è stata effettuata una diramazione sulla linea che preleva l'idrogeno ad alta pressione dai carri bombolai per portarlo al reattore di deossidazione dell'argon presente in stabilimento. Per tale ragione è stato montato il riduttore di pressione a doppio stadio all'esterno del laboratorio, raffigurato nell'immagine seguente.



Figura 114: Riduttore di pressione per l'H2 all'esterno dell'unità R&D LAB

Sono state completate anche le linee relative al monossido di carbonio, ossigeno, metano (puro) ed anidride carbonica. E' stata attrezzata un'area apposita dello stabilimento per il posizionamento delle bombole per ciascun gas. Ciascuna bombola è stata provvista di un riduttore di pressione a doppio stadio con pressione di uscita 0-15 barg. A valle di ogni riduttore e su ciascuna linea gas è stata posizionata una valvola a tre vie di tipo manifold per effettuare il cambio della bombola esaurita senza svuotare l'intera linea di collegamento all'unità R&D LAB. Sulla linea è stata prevista anche un'ulteriore valvola per effettuare una depressurizzazione del tratto di collegamento fra la bombola e la valvola a tre vie. Nell'immagine seguente è raffigurata la zona di stoccaggio delle bombole dei gas a servizio dell'area di installazione dei prototipi.



Figura 115: Bombole per i gas compressi, riduttori e valvole tipologia manifold

9.1 Implementazione dei sistemi di sicurezza

Lo studio dell'analisi dei rischi, precedentemente descritto, ha portato alla definizione della logica di funzionamento del sistema di gestione e di monitoraggio di tutti i componenti di sicurezza da integrare sul sistema. Per quanto riguarda la logica di funzionamento del sistema di gestione e controllo è stata definita una procedura che garantisca un doppio livello di sicurezza permettendo in un primo istante l'intervento di un operatore per gestire l'eventuale situazione di pericolo e successivamente intervenendo autonomamente in caso di mancata risposta da parte dell'operatore. Il primo livello di sicurezza prevede l'intervento dell'operatore in conseguenza alla visualizzazione degli allarmi rilevati dai sensori presenti nell'area analisi e nell'area prototipi o in presenza di anomalie degli impianti o dell'aspiratore aria da 6.000 Nm³/h presente all'interno dell'area prototipi. In tal caso l'operatore deve rispondere al sistema intervenendo sugli organi di controllo dell'impianto al fine di riportare il sistema in condizioni di sicurezza. Il secondo livello di sicurezza interviene in caso di mancata risposta dell'operatore entro un limite di tempo prestabilito. In questo caso la procedura prevede che il sistema agisca automaticamente azionando gli attuatori pneumatici per chiudere l'alimentazione dei gas e togliendo contemporaneamente l'alimentazione elettrica ai quadri elettrici presenti nell'area prototipi. Nelle immagini seguenti sono rappresentati il quadro di controllo progettato e realizzato secondo la procedura descritta precedentemente e gli attuatori pneumatici sulle linee dei gas.



Figura 116: Quadro gestione sicurezze e centralina gas



Figura 117: Attuatori pneumatici per gruppo di taglio gas

Per quanto riguarda invece i componenti del sistema di sicurezza individuati a seguito dell'aggiornamento dell'analisi dei rischi è stato previsto di installare all'interno dell'area prototipi e in prossimità dell'analizzatore gas i seguenti sensori:

- sensori per rilevazione di condizioni di ipo/ipero ossigenazione e per rilevazione di fughe di CO. Si è previsto di installare tali sensori a 160 cm da terra (il monossido di carbonio presenta infatti un peso molecolare simile a quello dell'aria);

- sensori per rilevazione di fughe di metano o idrogeno. Si è previsto di installare tali sensori in prossimità del tetto a causa della minore densità dell'idrogeno rispetto all'aria;
- sette sensori di tipo termovelocimetrico. Si è scelto di utilizzare i sensori termovelocimetrici in quanto permettono di rilevare sia variazioni improvvise della temperatura (quindi compiendo una valutazione istantanea della dT/dt), sia aumenti di temperatura superiori ad un valore fissato a 90°C . Questa tipologia di rilevatori garantisce, rispetto a quella ad infrarossi, una maggiore affidabilità in merito ad eventuali falsi allarmi dovuti alla presenza ad esempio di superfici calde, operazioni di saldatura in corso, etc. Sono stati previsti sette rilevatori nella zona prototipi in modo da ricoprire interamente tutta l'area scelta per gli impianti prototipali.

Infine sono stati previsti dei pulsanti di emergenza generale, attivabili manualmente dall'operatore, collocati in sala analisi, nell'area prototipi, all'esterno in prossimità della porta pedonale e all'esterno in prossimità della porta principale. L'attivazione dei pulsanti di emergenza garantisce l'immediata disconnessione elettrica di tutta l'area prototipi e la segnalazione della condizione di allarme all'esterno del laboratorio. Inoltre come illustrato dall'immagine seguente, all'esterno del laboratorio in prossimità di ciascuna delle due porte d'ingresso è stata posizionata una plafoniera di allarme, con segnalazione sia visiva che acustica, per la segnalazione degli eventuali allarmi all'esterno del laboratorio ed una targa luminosa "Test in corso" attivabile tramite badge dall'operatore in modo da poter segnalare all'esterno dell'unità lo stato di utilizzo degli impianti.

10. Prove di funzionalità in campo dell'impianto pilota

10.1 Test sperimentali effettuati su configurazione semplificata

I primi test sul prototipo sono stati effettuati utilizzando il prototipo in una configurazione semplificata, dal momento che all'interno del laboratorio non erano presenti gli spazi necessari all'installazione di tutti i componenti. Pertanto il prototipo è stato allestito nella configurazione ATR e WGS senza la membrana per la separazione finale dell'idrogeno e senza il pannello di miscelazione dei reagenti. Per la sperimentazione è stata utilizzata una sezione di ingresso dei gas appositamente realizzata ed una sezione per la reazione di WGS composta da una struttura cilindrica modulare composta da 1 modulo di diametro interno di 14 cm e lunghezza di 20 cm e da 2 moduli di diametro interno di 17 cm e lunghezza di 20 cm.



Figura 118: Sezione di ingresso dei gas



Figura 119: moduli interscambiabili cilindrici

Per il reattore ATR è stato usato un catalizzatore costituito da schiume ceramiche fornite dalla Vesevius e composte da un materiale commerciale denominato OBSIC costituito da:

- 40 % SiC
- 50 % Al₂O₃
- 10 % SiO₂

Le schiume sono state attivate mediante una formulazione a base di metalli nobili. Sono state utilizzate 5 schiume fornite in forma di cilindretti di $D= 3$ cm e $L= 1,5$ cm per un volume complessivo pari a circa 50 cm^3 . Intorno alle schiume è stato realizzato un blocco di materiale refrattario per mezzo di una colla cementizia rinforzata tramite fibra di vetro fatta seccare lentamente intorno al catalizzatore. Successivamente il catalizzatore, con intorno il refrattario, è stato avvolto in un materassino inerte termo-espandente. Con tale configurazione catalitica si è cercato di evitare i fenomeni di by-pass riscontrati in precedenza garantendo inoltre un buon isolamento termico. Il sistema è stato inserito nel reattore ATR e successivamente forato in modo da ospitare le termocoppie e i tubi per i prelievi.



Figura 120: schiume ceramiche OBSIC

L'acqua e l'aria sono state immesse nello scambiatore in modo da effettuare un preriscaldamento a scapito dei gas caldi in uscita dall'ATR. Sono state poi montate delle tubazioni dritte da 1/4" in modo che i due reagenti preriscaldati possano essere inviati al miscelatore dove si uniscono al metano in ingresso. In questa prima fase di test si è scelto di non preriscaldare il metano in modo da evitare la possibile formazione di coke e mantenere più alto il contenuto entalpico della corrente in uscita dall'ATR.



Figura 121: configurazione impiantistica delle prime serie di prove

Per i collegamenti tra i moduli sono state realizzate delle guarnizioni in grafite sottile. Per la chiusura dei collegamenti sono state utilizzate delle cravatte circolari in acciaio.

Il prototipo è stato corredato di 12 termocoppie per la lettura della temperatura posizionate come indicato nell'elenco seguente:

- 1 termocoppia nella sezione ingresso gas;
- 2 termocoppie per H₂O e aria in ingresso al miscelatore;

- 1 termocoppia ingresso catalizzatore ATR;
- 4 termocoppie lungo il catalizzatore ATR;
- 1 termocoppia uscita catalizzatore ATR;
- 1 termocoppia ingresso reattore WGS;
- 1 termocoppia metà catalizzatore WGS;
- 1 termocoppia uscita reattore WGS.

Le termocoppie sono state collegate al pannello di controllo mostrato nella figura seguente e, attraverso un software dedicato, si è effettuato il monitoraggio in remoto dell'andamento delle temperature.



Figura 122: Pannello monitoraggio termocoppie

Per garantire l'innesco della reazione di combustione iniziale, necessaria per la fase di start-up, è stata posizionata una candela all'inizio del reattore di ATR, controllata da una centralina. Si è verificato il funzionamento della stessa inviando azoto all'impianto ed impostando la temperatura fino a circa 600°C e segnalando una temperatura dell' N_2 in uscita di circa 300°C.

Sul prototipo sono state predisposti anche nove punti per l'analisi dei gas durante l'esecuzione delle prove. I punti campionati sono elencati di seguito:

- 1 campionamento sezione ingresso gas;
- 1 campionamento ingresso catalizzatore ATR;
- 4 campionamenti interno catalizzatore ATR;
- 1 campionamento uscita catalizzatore ATR;
- 1 campionamento ingresso reattore WGS;
- 1 campionamento uscita reattore WGS.

E' stato realizzato anche un pannello con valvole a tre vie collegato ad uno spettrometro di massa in modo da poter selezionare quale campionamento analizzare di volta in volta.

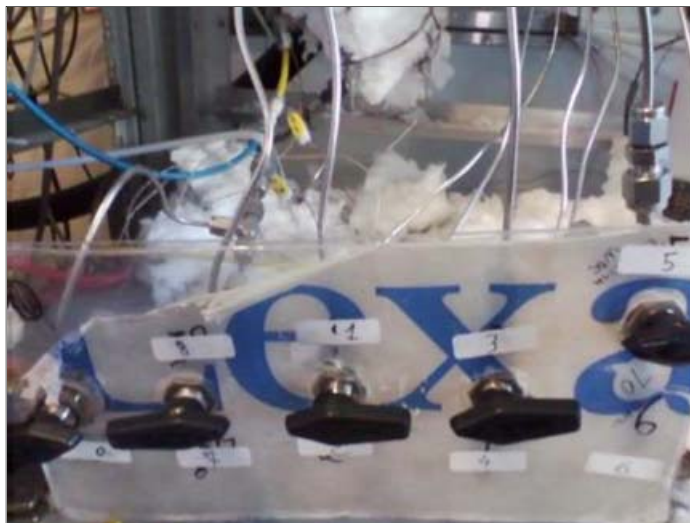


Figura 123: Pannello controllo campionamenti

In uscita del reattore di WGS è stata montata una valvola di regolazione in modo da permettere all'operatore di regolare la pressione all'interno dell'impianto e di monitorare il valore tramite un manometro esterno collegato con l'ingresso dell'impianto.

Infine l'uscita dell'impianto è stata collegata ad un bruciatore finale. Tutto il sistema durante le prove sperimentali è stato tenuto costantemente in aspirazione sotto cappa.

Alla fine del montaggio è stata svolta una prova in pressione di tutto l'impianto inviando azoto a circa 6-7 barg, con una perdita di pressione inferiore all'1%, a garanzia della buona tenuta di tutto il sistema. Infine si è provveduto a rivestire tutto l'impianto di lana vetro in modo da garantire una elevata adiabaticità del processo. In particolare si è cercato di garantire un buon isolamento anche per le giunzioni e le tubazioni all'uscita dello scambiatore.



Figura 124: Isolamento termico dell'impianto effettuato con lana vetro

Ultimata la fase di montaggio è stato effettuato un test sul sistema di reazione. Le concentrazioni volumetriche della corrente gassosa sono state rilevate in base secca a valle dei moduli di ATR e di WG. Le prove sono state condotte mantenendo la pressione del sistema (misurata all'interno del modulo di mescolamento) a 2.5 bar. I test sono stati effettuati utilizzando le configurazioni di velocità spaziale (GHSV, valutata sul modulo ATR) e di rapporti di alimentazione ($H_2O:O_2:CH_4$) di seguito elencate:

1. GHSV = 80,000 h⁻¹; $H_2O:O_2:CH_4 = 0.49:0.56:1$
2. GHSV = 120,000 h⁻¹; $H_2O:O_2:CH_4 = 0.80:0.56:1$
3. GHSV = 120,000 h⁻¹; $H_2O:O_2:CH_4 = 0.80:0.60:1$
4. GHSV = 120,000 h⁻¹; $H_2O:O_2:CH_4 = 1.20:0.60:1$

I risultati che sono stati ottenuti per ogni configurazione sono riportati nelle tabelle seguenti:

- **CASO 1: GHSV = 80,000 h⁻¹; $H_2O:O_2:CH_4 = 0.49:0.56:1$**

	ATR		WGS	
<i>GHSV [h⁻¹]</i>	80,000		5291	
	<i>lettura</i>	<i>(eq. term)</i>	<i>lettura</i>	<i>(eq. term)</i>
<i>CH₄</i>	0.92%	(1.02%)	0.84%	(0.85%)
<i>H₂</i>	38.00%	(38.49%)	38.50%	(42.87%)
<i>O₂</i>	0.00%	(0.00%)	0.00%	(0.00%)
<i>CO₂</i>	5.08%	(4.32%)	5.32%	(12.46%)
<i>CO</i>	13.84%	(14.46%)	13.26%	(5.00%)
<i>Conversione</i>	95.4%		3.4%	
<i>T out</i>	751°C		257°C	

Figura 125: efficienza ATR e WGS

	<i>Moli per mole CH₄ IN</i>			<i>Portata volumetrica (Nm³/h)</i>		
	In	ATR	WGS	In	ATR	WGS
CH₄	1.00	0.046	0.042	0.963	0.044	0.041
O₂	0.56	0.000	0.000	0.539	0.000	0.000
N₂	2.11	2.106	2.106	2.027	2.027	2.027
H₂O (*)	0.49	0.494	0.461	0.472	0.476	0.444
H₂		1.903	1.944	0.000	1.832	1.871
CO		0.693	0.670	0.000	0.667	0.645
CO₂		0.254	0.269	0.000	0.245	0.259

Figura 126: Moli e portata volumetrica

- CASO 2: GHSV = 120,000 h⁻¹; H₂O:O₂:CH₄ = 0.80:0.56:1

	ATR		WGS	
	120,000		7853	
<i>GHSV [h⁻¹]</i>	<i>lettura</i>	<i>(eq. term)</i>	<i>lettura</i>	<i>(eq. term)</i>
CH₄	0.49%	0.84%	0.46%	0.44%
H₂	39.50%	39.72%	40.10%	45.86%
O₂	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
CO₂	5.99%	5.73%	6.60%	14.29%
CO	12.79%	12.84%	12.17%	1.92%
Conversione	97.5%		3.9%	
T out	740°C		239°C	

Figura 127: efficienza ATR e WGS

	<i>Moli per mole CH₄ IN</i>			<i>Portata volumetrica (Nm³/h)</i>		
	In	ATR	WGS	In	ATR	WGS
CH₄	1.00	0.025	0.024	1.344	0.034	0.032
O₂	0.56	0.000	0.000	0.752	0.000	0.000
N₂	2.11	2.106	2.106	2.829	2.829	2.829
H₂O (*)	0.80	0.722	0.673	1.075	0.970	0.905
H₂		2.028	2.079	0.000	2.724	2.793
CO		0.657	0.631	0.000	0.882	0.848
CO₂		0.307	0.342	0.000	0.413	0.460

Figura 128: Moli e portata volumetrica

- CASO 3: GHSV = 120,000 h⁻¹; H₂O:O₂:CH₄ = 0.80:0.60:1

	ATR		WGS	
GHSV [h ⁻¹]	120,000		7789	
	<i>lettura</i>	<i>(eq. term)</i>	<i>lettura</i>	<i>(eq. term)</i>
CH ₄	0.00%	0.11%	0.00%	0.00%
H ₂	38.10%	38.63%	41.70%	43.05%
O ₂	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
CO ₂	5.56%	5.03%	11.42%	13.00%
CO	13.23%	13.71%	5.96%	4.35%
Conversione	100%		52.2%	
T out	819°C		351°C	

Figura 129: efficienza ATR e WGS

	<i>Moli per mole CH₄ IN</i>			<i>Portata volumetrica (Nm³/h)</i>		
	In	ATR	WGS	In	ATR	WGS
CH ₄	1.00	0.000	0.000	1.289	0.000	0.000
O ₂	0.6	0.000	0.000	0.773	0.000	0.000
N ₂	2.26	2.256	2.256	2.907	2.907	2.907
H ₂ O (*)	0.80	0.796	0.471	1.031	1.026	0.607
H ₂		2.004	2.329	0.000	2.583	3.001
CO		0.696	0.333	0.000	0.897	0.429
CO ₂		0.292	0.638	0.000	0.377	0.822

Figura 130: Moli e portata volumetrica

- CASO 4: GHSV = 120,000 h⁻¹; H₂O:O₂:CH₄ = 1.20:0.60:1

	ATR		WGS	
GHSV [h ⁻¹]	120,000		7655	
	<i>lettura</i>	<i>(eq. term)</i>	<i>lettura</i>	<i>(eq. term)</i>
CH ₄	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
H ₂	39.57%	39.57%	43.30%	44.30%
O ₂	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
CO ₂	6.47%	6.47%	13.40%	13.76%
CO	11.99%	11.99%	3.35%	3.29%
Conversione	100%		70.2%	
T out	799°C		365°C	

Figura 131: efficienza ATR e WGS

	<i>Moli per mole CH₄ IN</i>			<i>Portata volumetrica (Nm³/h)</i>		
	In	ATR	WGS	In	ATR	WGS
CH₄	1.00	0.000	0.000	1.187	0.000	0.000
O₂	0.6	0.000	0.000	0.712	0.000	0.000
N₂	2.26	2.256	2.256	2.677	2.677	2.677
H₂O (*)	1.20	1.068	0.713	1.424	1.267	0.847
H₂		2.132	2.487	0.000	2.530	2.951
CO		0.646	0.192	0.000	0.767	0.228
CO₂		0.349	0.769	0.000	0.414	0.913

Figura 132: Moli e portata volumetrica

I quattro casi esaminati evidenziano l'alta efficienza del modulo di ATR, che in tutte le condizioni operative esaminate riesce a raggiungere l'equilibrio termodinamico. Il modulo di WGS invece, almeno per quanto riguarda i primi due casi, non sembra in grado di convertire il CO in maniera appropriata. Il fenomeno è dovuto alla concomitanza di due aspetti: un rapporto acqua/CO troppo basso e minore dell'unità ed inoltre una temperatura decisamente inferiore a quella ottimale di 350°C. Nei casi 3 e 4 le condizioni operative sono state cambiate al fine di garantire in primo luogo una temperatura nella WGS più elevata, ed in seconda battuta per incrementare il contenuto di acqua nel sistema. Come sottolineato dai risultati, la temperatura più elevata riesce ad attivare il catalizzatore, spingendo il sistema verso conversioni sicuramente ragionevoli (nel caso 3 la conversione di CO raggiunge il 55%). D'altra parte un ruolo cruciale è ricoperto anche dall'acqua come dimostrato nel caso 4, dove la miscela di reazione presenta un rapporto H₂O/CO = 1,65, riuscendo ad ottenere una conversione di CO del 72,1%, pari a quella di equilibrio termodinamico. Tale condizione tuttavia risulta essere particolarmente severa per il sistema, evidenziando un repentino abbassamento delle temperature che ha suggerito la necessità di interrompere i test.

Successivamente si è passati a valutare l'efficienza di scambio termico per le varie condizioni operative, definita come il rapporto tra il calore recuperato dai reagenti e il calore ceduto dalla corrente in uscita dal modulo ATR. Ovviamente la differenza tra i due costituisce l'aliquota di calore disperso.

	O₂/CH₄	H₂O/CH₄	Efficienza di scambio termico
Caso 1	0.56	0.49	0.56
Caso 2	0.56	0.8	0.68
Caso 3	0.6	0.8	0.72

Figura 133: Efficienza di scambio termico - valori

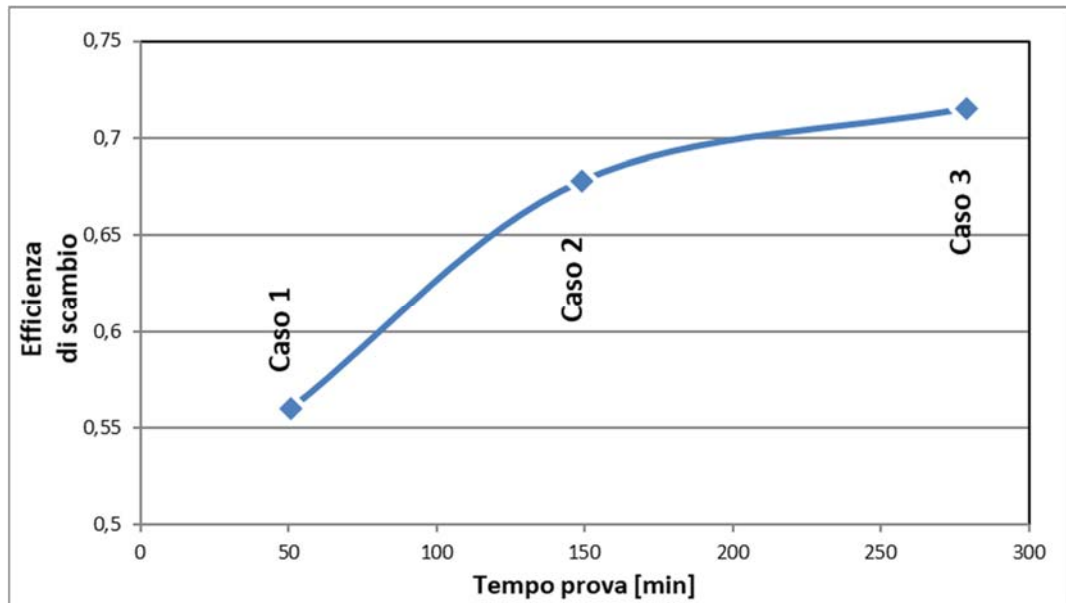


Figura 134: Efficienza di scambio termico - grafico

Dal grafico in Fig. 134 si nota che l'efficienza di scambio termico aumenta con l'aumentare del tempo di prova, mostrando un andamento asintotico ad un valore (presunto) di circa 0,75. La non trascurabile aliquota di calore disperso è attribuibile ad una coibentazione non ottimale del modulo di scambio termico e delle linee di alimentazione all'ATR.

10.2 Test sperimentali effettuati sulla configurazione modificata

Durante l'attività di sperimentazione si è constatato che la procedura di innesco è stata particolarmente laboriosa. Per effettuare l'innesco del sistema è stato necessario impiegare basse portate di alimentazione dei gas e tempi di innesco decisamente prolungati (nell'ordine delle decine di minuti). Per risolvere tale problematica si è pertanto effettuato il ridimensionamento della sezione di mescolamento considerando le condizioni di Start-Up riassunte nella seguente tabella

$GHSV$	15,000 h ⁻¹
V_{cat}	55 cm ³
O_2/C	1.37
F_{tot}	0.0825 Nm ³ /h
	0.110 Nm ³ /h
F_{aria}	1.715 Nm ³ /h
T_{IN}	25°C
T_{OUT}	300°C
Q	81.8 W
η (efficienza Scambio termico)	0.1
$Q_{nom.}$	818 W

Figura 135: Condizioni di start-up

Per far fronte ad una potenza nominale di circa 700W, la sezione è stata modificata per poter alloggiare a valle del volume di mescolamento due cartucce riscaldanti. Le cartucce sono state collocate a 10 mm di distanza e in posizione ortogonale tra di loro, al fine di garantire un adeguato contatto con la corrente di reazione. Le due cartucce scelte, una di potenza nominale di 400W e l'altra di 1000W prodotte da Watlow modello FIREROD Cartridge Heaters, sono dotate al loro interno di una termocoppia tipo K per rilevarne la temperatura di esercizio e sono alimentate mediante un controllore tipo TLK43.

Le principali caratteristiche delle cartucce riscaldanti sono riassunte nella tabella seguente.

<i>Produttore</i>	Watlow
<i>Diametro 1° cartuccia</i>	1/4"
<i>Lunghezza 1° cartuccia</i>	127 mm
<i>Potenza nominale</i>	400 W
<i>Max temperatura</i>	800°C
<i>Diametro 2° cartuccia</i>	3/8"
<i>Lunghezza 2° cartuccia</i>	127
<i>Potenza Nominale</i>	1000W
<i>Max Temperatura</i>	800°C

Figura 136: Caratteristiche delle cartucce riscaldanti

Sono state effettuate numerose prove di innesco della miscela di gas al fine di individuare la temperatura migliore per impostare le cartucce. A seguito delle prove svolte si è constatato che la temperatura di lavoro più idonea è di 500°C. Tale temperatura consente di assicurare l'efficace riscaldamento della corrente di reazione e di salvaguardare la vita delle cartucce.

10.3 Prove di funzionalità presso il sito SOL S.p.A. di Salerno

Una volta predisposto, come precedentemente descritto, il sito SOL di Salerno per la sperimentazione del prototipo, è stato dato il via ad una prima fase di sperimentazione utilizzando nella fase di accensione una resistenza riscaldante comandata da una centralina. I tempi necessari per l'innesco della reazione iniziale di combustione sono però risultati molto lunghi per i primi test effettuati. Le difficoltà avute nella fase di start-up sono dipese innanzitutto dalla difficile gestione della resistenza da un punto di vista elettrico e dalla necessità di aspettare circa un'ora prima di poter raggiungere le temperature necessarie all'innesco. Inoltre è stato evidenziato anche un problema di natura fluidodinamica, poiché la fase di innesco iniziale necessita di portate ridotte di combustibile/comburente (in modo da non "strappare" la fiamma) difficilmente gestibili con elevata accuratezza se si utilizzano i controllori automatici tarati per il normale funzionamento del reforming autotermico. Per tale motivo si è deciso di effettuare le seguenti modifiche:

- Sostituzione della resistenza scaldante con una candela a scintilla collocata nella sezione di miscelazione. Tale candela viene gestita dall'operatore tramite un pulsante collocato sul quadro di gestione impianto;
- Realizzazione di un circuito parallelo per l'invio di metano ed aria tramite piccoli flussimetri manuali per le sole fasi iniziali di innesco.

Sono state provate differenti tipologie di candele. La candela a più punte ha dimostrato una maggiore affidabilità nella fase di innesco, garantendo una scintilla più stabile ed uniforme, così come mostrato da alcuni test effettuati all'esterno dell'impianto (come illustrato in Fig. 137). Le modifiche effettuate hanno permesso di stabilire un protocollo di start-up di circa 20 minuti.



Figura 137: Candela a più punte per innesco gas



Figura 138: Doppio flussimetro manuale per aria e metano nella fase start-up

Le fasi di sperimentazione sono quindi state riprese impostando le condizioni operative riportate nella tabella successiva.

	<i>Test 1</i>	<i>Test 2</i>	<i>Test 3</i>
GHSV	8500	9100	10000
H₂O : CH₄	0.49	0.60	0.60
O₂ : CH₄	0.56	0.60	0.60
Pressione	2.5	2.5	2.5

Figura 139: Condizioni operative prove preliminari

I risultati ottenuti sono riassunti nella tabella in Fig. 140.

		Test 1		Test 2		Test 3	
GHSV		8500 h ⁻¹		9100 h ⁻¹		10000 h ⁻¹	
H ₂ O/C		0.49		0.60		0.60	
O ₂ /C		0.56		0.60		0.60	
		Experim.	Therm. Eq.	Experim.	Therm. Eq.	Experim.	Therm. Eq.
ATR	CH ₄	6.00%	4.94%	2.00%	2.00%	1.70%	1.86%
	H ₂	35.70%	32.74%	37.40%	35.71%	37.60%	35.92%
	CO ₂	5.40%	6.84%	5.10%	6.17%	5.00%	6.07%
	CO	12.30%	9.88%	13.50%	11.58%	13.70%	11.76%
	X_CH₄	71.0%	77.2%	89.6%	89.9%	91.1%	90.6%
H ₂ O/CO		0.31		0.64		0.64	
WGS 1	CH ₄	5.80%	5.73%	1.90%	1.89%	1.70%	1.72%
	H ₂	38.50%	35.75%	40.50%	39.30%	40.40%	39.75%
	CO ₂	9.80%	6.83%	9.70%	11.40%	9.70%	11.61%
	CO	6.80%	10.07%	7.70%	5.35%	7.80%	5.18%
	X_CO	42.2%	18.0%	40.0%	59.1%	40.4%	60.9%
WGS 2	CH ₄	5.80%	5.62%	2.00%	1.94%	1.70%	1.70%
	H ₂	37.20%	37.01%	40.80%	39.43%	41.30%	40.34%
	CO ₂	11.80%	8.66%	10.40%	11.75%	11.00%	12.47%
	CO	5.20%	7.91%	6.80%	4.92%	6.20%	4.15%
	X_CO	56.7%	34.3%	46.7%	63.7%	51.9%	68.4%
H₂ Prod.		3.76 Nm³/h		4.58 Nm³/h		5.14 Nm³/h	
Y_H₂		1.84 2.49		2.24 2.60		2.29 2.60	
Temperature	T mix	272°C		358°C		315°C	
	T _{in} ATR	385°C		462°C		427°C	
	T _{out} ATR	655°C		767°C		702°C	
	T _{in} WGS1	295°C		307°C		303°C	
	T _{out} WGS1	402°C		377°C		363°C	
	T _{in} WGS2	392°C		375°C		357°C	
	T _{out} WGS2	84°C		372°C		320°C	

Figura 140: Risultati test preliminari

Come emerge dai risultati riportati, il sistema è capace di autosostenersi efficacemente, garantendo in pochi minuti di funzionamento una produzione di syngas caratterizzata da una concentrazione di idrogeno pari ad almeno il 37% su base secca. I dati ottenuti evidenziano altresì come il modulo di ATR approcci facilmente l'equilibrio termodinamico, con un modesto discostamento per la prima condizione operativa testata. L'analisi delle temperature mostra come il sistema non raggiunga le condizioni di regime nella sezione di WGS. Le basse portate utilizzate richiedono un tempo di riscaldamento del sistema maggiore, in particolare per gli stadi più lontani dall'alimentazione (WGS 2).

I grafici nelle immagini seguenti riportano l'analisi complessiva delle prestazioni del sistema.

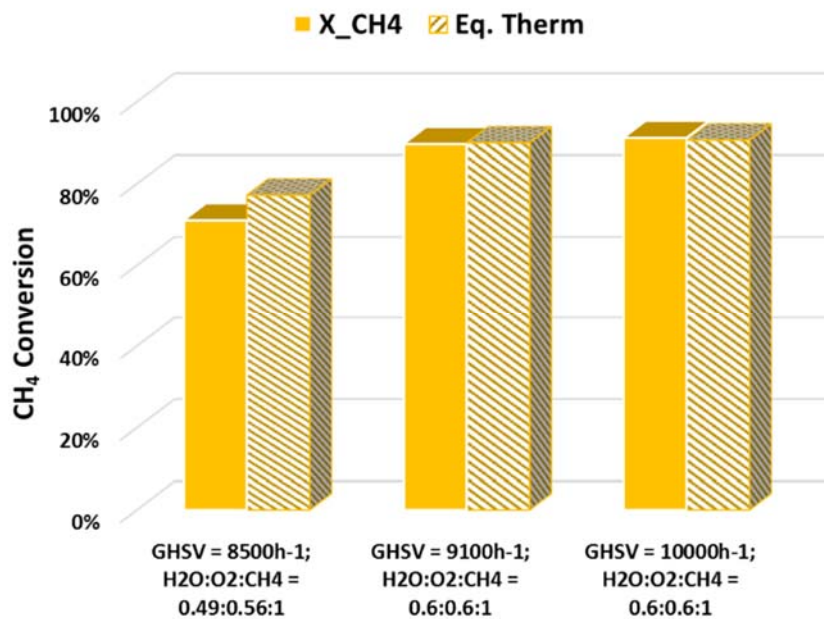


Figura 141: Conversione di metano nello stadio di ATR

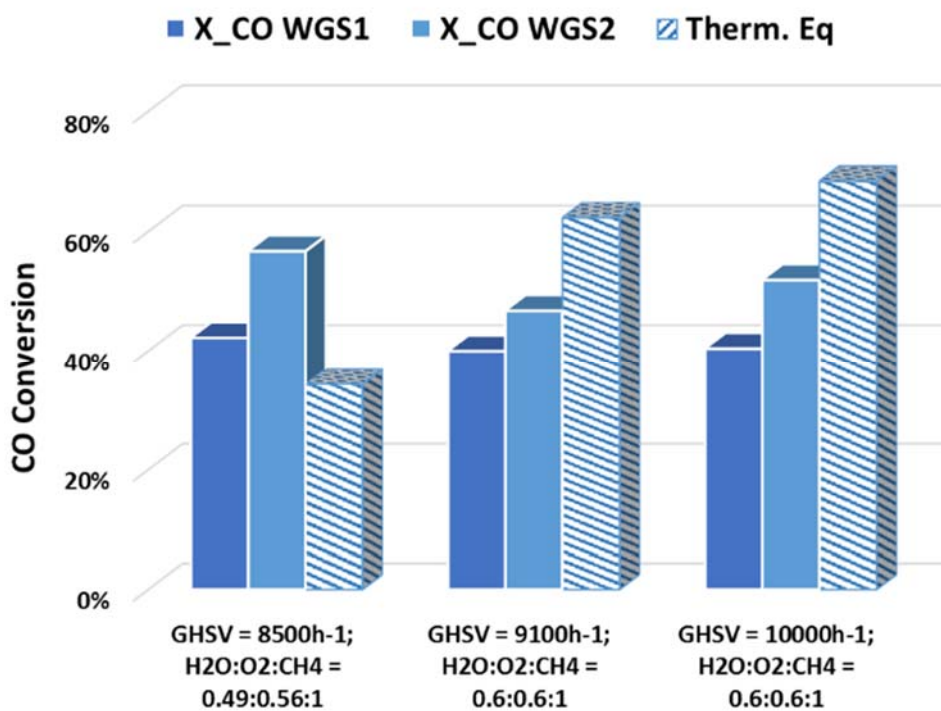


Figura 142: Conversione di CO negli stadi di WGS

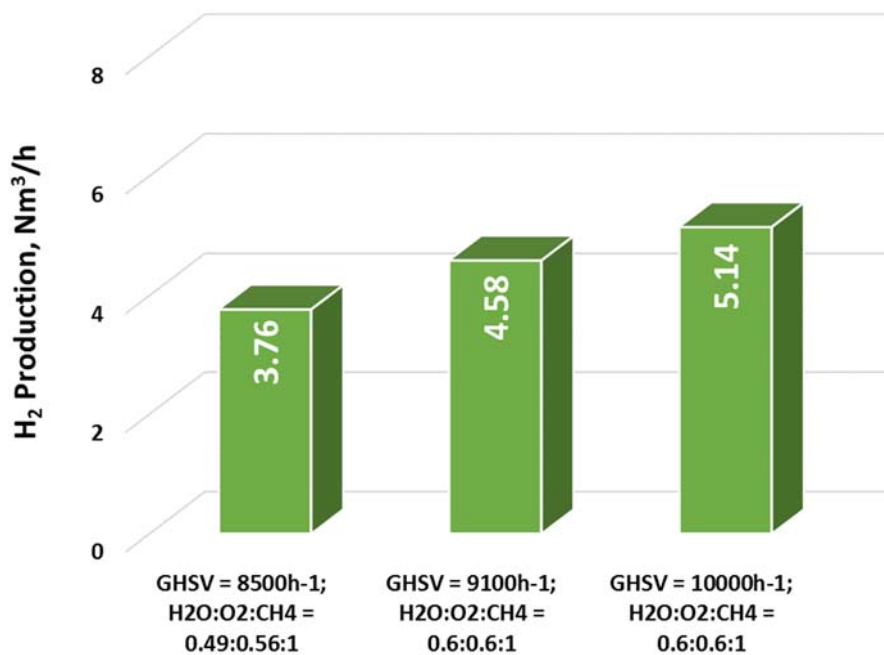


Figura 143: Produzione di Idrogeno del sistema

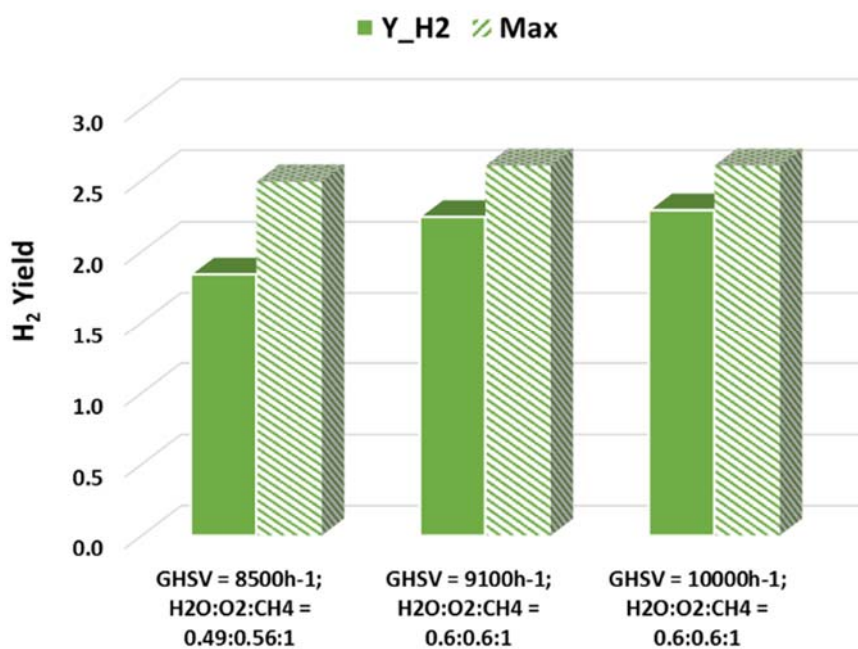


Figura 144: Resa ad Idrogeno del sistema

I dati sulla conversione di metano all'interno del modulo di ATR confermano come all'interno di tale stadio si raggiunga un apprezzabile approccio all'equilibrio termodinamico. L'utilizzo di una miscela di reazione più ricca di ossigeno (aria) permette l'innalzamento globale delle temperature all'interno del sistema, che di riflesso incrementano le cinetiche di reazione all'interno di tale stadio facilitando il raggiungimento dei valori di equilibrio. Lo stadio di

WGS mostra valori di conversione prossime al 50% nelle condizioni operative investigate. In particolare, si nota come il primo stadio di WGS assicuri una conversione di circa il 40%, mentre nel secondo la conversione aumenta di solo il 10% circa. Inoltre, in uscita al secondo stadio di WGS, la composizione letta risulta ancora distante dai valori di equilibrio termodinamico. Infine, i valori termodinamici sono caratterizzati da bassi valori di conversione, principalmente dovuti ai bassi rapporti acqua/monossido di carbonio. L'analisi dei dati evidenzia la concomitanza di limiti tanto cinetici che termodinamici, dettati senz'altro dal basso contenuto di acqua all'interno del sistema, ma anche dalla natura del catalizzatore, che sembra non essere capace di attivare efficacemente la reazione di WGS nelle condizioni operative utilizzate. Infine, i dati evidenziano la bassa selettività del catalizzatore nei confronti della reazione di metanazione, confermata dal fatto che la concentrazione del metano non varia tra ATR e WGS. I diagrammi riportati in Figura 143 e 144 mostrano i valori di produzione e resa di idrogeno nelle diverse condizioni operative. Passando dal Test 1 al Test 3 nei singoli stadi si è avuto un incremento del rendimento, dovuto sia a rapporti di alimentazione più idonei, sia all'aumento della portata di processo, che ha ridotto i tempi di transitorio e le dispersioni di calore. Pertanto, nel Test 3 si è avuto la massima produzione di idrogeno (circa 5.14 Nm³/h), dovuta più alle elevate portate in ingresso che non alle migliori prestazioni del sistema. Infatti le rese ad idrogeno ottenute nel Test 2 e Test 3 sono molto simili. Tuttavia, lo scarso rendimento dello stadio di WGS determina un discostamento della resa reale rispetto alla massima teorica di circa il 12%. Alla luce delle problematiche emerse in fase di test preliminare, il sistema di reazione è stato opportunamente modificato. In particolare, è stato migliorato il sistema coibentato, per ridurre le perdite di calore e minimizzare i transitori termici, e sono stati ricalibrati i sistemi di alimentazione gassosa. Inoltre, al fine di permettere portate di alimentazione elevate, sono state ottimizzate le linee di alimentazione gassosa, minimizzando le perdite di carico concentrate con un raddoppio delle tubazioni in ingresso ed in uscita al controllore dell'aria.



Figura 145: Raddoppio tubazioni aria in ingresso e in uscita



Figura 146: Nuovo strato di coibentazione

Impiegando la configurazione modificata, si è effettuata una nuova serie di test impostando le condizioni operative riportate nell'immagine seguente.

	Test 4	Test 5	Test 6	Test 7
GHSV	14220	14178	14300	14630
H₂O : CH₄	0.49	0.60	0.65	0.75
O₂ : CH₄	0.60	0.65	0.65	0.65
Pressione [barg]	2.5	2.5	2.5	2.5

Figura 147: Condizioni operative prove 4,5,6,7

I risultati ottenuti sono riassunti nella tabella in Fig. 148.

	Test 4	Test 5	Test 6	Test 7
GHSV	14220 h ⁻¹	14178 h ⁻¹	14300 h ⁻¹	14630 h ⁻¹
H ₂ O/C	0.49	0.60	0.65	0.75
O ₂ /C	0.60	0.65	0.65	0.65

	Test 4		Test 5		Test 6		Test 7		
	Experim.	Therm. Eq.	Experim.	Therm. Eq.	Therm. Eq.	Therm. Eq.	Experim.	Therm. Eq.	
ATR	CH ₄	2.10%	1.56%	0.60%	0.69%	0.30%	0.37%	0.30%	0.28%
	H ₂	36.80%	36.15%	37.10%	35.48%	37.70%	36.03%	37.70%	36.37%
	CO ₂	4.80%	5.52%	4.90%	5.71%	4.80%	5.50%	5.30%	5.81%
	CO	13.90%	12.53%	14.30%	12.34%	14.30%	12.73%	13.90%	12.38%
	X_CH₄	96.7%	97.6%	99.0%	98.9%	99.5%	99.4%	99.5%	99.6%

	Test 4		Test 5		Test 6		Test 7		
	Experim.	Therm. Eq.	Experim.	Therm. Eq.	Therm. Eq.	Therm. Eq.	Experim.	Therm. Eq.	
WGS 1	H₂O/CO	0.74	0.70	0.70	0.70	0.70	0.85	0.85	
	CH ₄	2.00%	2.01%	0.50%	0.58%	0.30%	0.30%	0.30%	0.29%
	H ₂	38.60%	39.39%	39.20%	39.82%	40.20%	40.12%	40.40%	40.54%
	CO ₂	7.50%	11.91%	8.80%	11.84%	9.20%	11.45%	9.10%	12.07%
	CO	10.60%	4.70%	9.20%	5.06%	8.60%	5.64%	8.70%	4.91%
X_CO	21.5%	64.8%	33.4%	63.0%	37.3%	59.0%	34.6%	63.0%	

	Test 4		Test 5		Test 6		Test 7		
	Experim.	Therm. Eq.	Experim.	Therm. Eq.	Therm. Eq.	Therm. Eq.	Experim.	Therm. Eq.	
WGS 2	CH ₄	1.90%	2.00%	0.40%	0.57%	0.30%	0.30%	0.30%	0.29%
	H ₂	39.60%	39.56%	40.30%	40.15%	41.20%	40.31%	41.50%	40.61%
	CO ₂	9.22%	12.16%	11.00%	12.33%	10.33%	11.73%	11.10%	12.17%
	CO	8.41%	4.40%	6.50%	4.48%	6.60%	5.31%	6.20%	4.78%
	X_CO	36.7%	66.9%	52.1%	67.1%	51.1%	61.3%	52.5%	63.9%

	Test 4	Test 5	Test 6	Test 7
H₂ Prod.	6.98 Nm³/h	7.02 Nm³/h	7.27 Nm³/h	7.38 Nm³/h
Y_H₂	2.13 2.49	2.32 2.60	2.41 2.65	2.44 2.70

Temperature	T mix	297°C	326°C	350°C	358°C
	T _{in} ATR	377°C	420°C	454°C	462°C
	T _{out} ATR	694°C	737°C	764°C	767°C
	T _{in} WGS1	298°C	311°C	323°C	307°C
	T _{out} WGS1	314°C	352°C	380°C	377°C
	T _{in} WGS2	308°C	349°C	377°C	375°C
	T _{out} WGS2	300°C	327°C	366°C	372°C

Figura 148: Risultati test 4,5,6,7

I dati riportati in tabella confermano le buone prestazioni del sistema ATR, che raggiunge agevolmente l'equilibrio termodinamico. La concentrazione di CO in uscita dallo stadio di ATR, sensibilmente inferiore rispetto al valore termodinamico atteso, sancisce una discreta attività in questo stadio nei confronti della reazione di WGS. Lo stadio di WGS, tuttavia, continua a soffrire sia i ridotti tempi di contatto che i bassi rapporti acqua/CO, presentando una composizione in uscita lontana dai valori termodinamici. L'analisi complessiva delle prestazioni del sistema è dettagliata nei grafici seguenti.

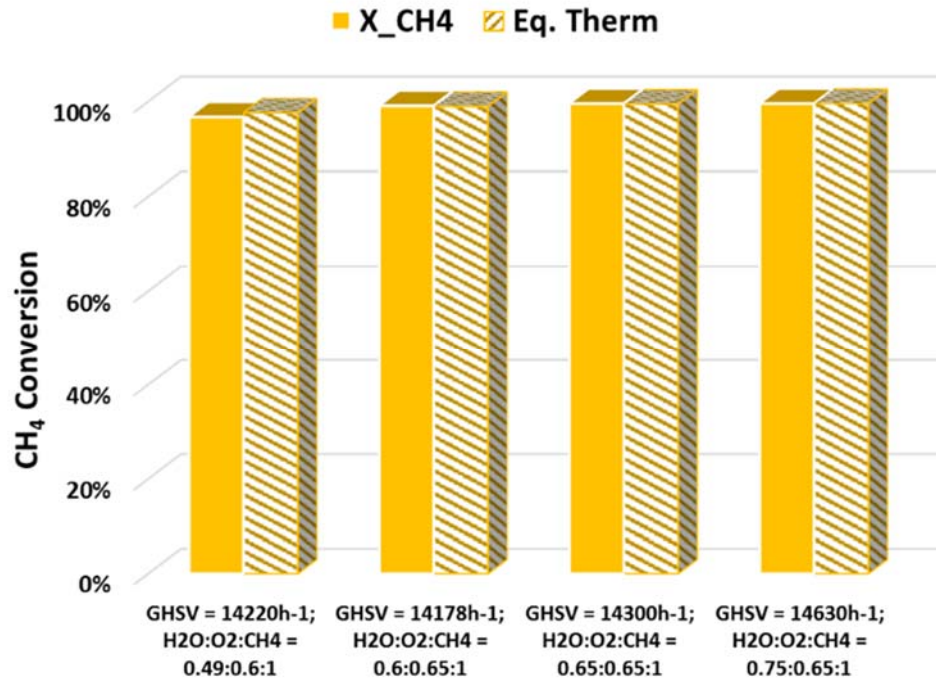


Figura 149: Conversione di metano nello stadio di ATR

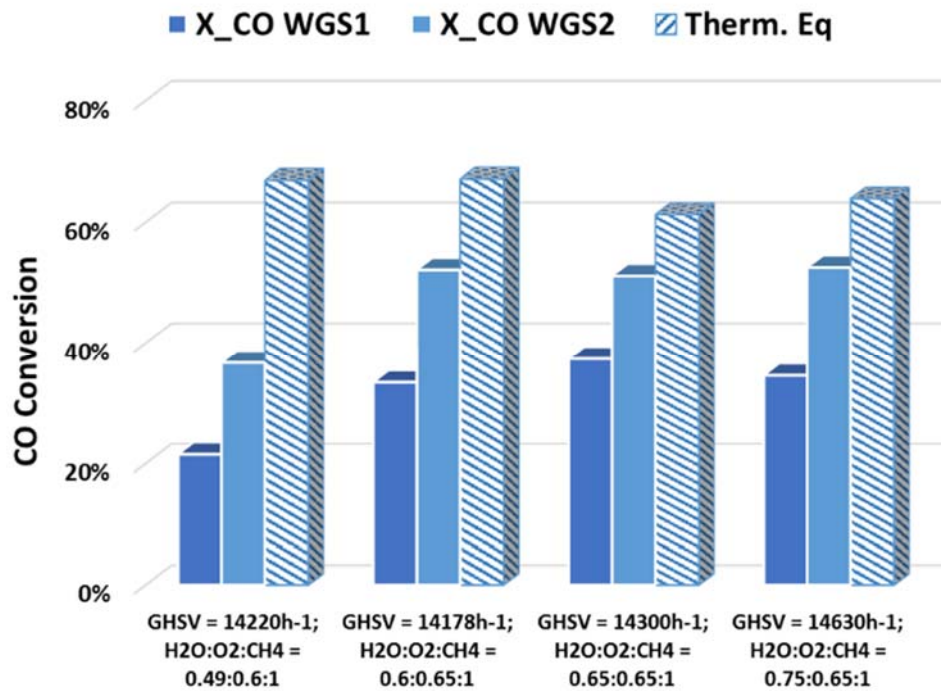


Figura 150: Conversione di CO negli stadi di WGS

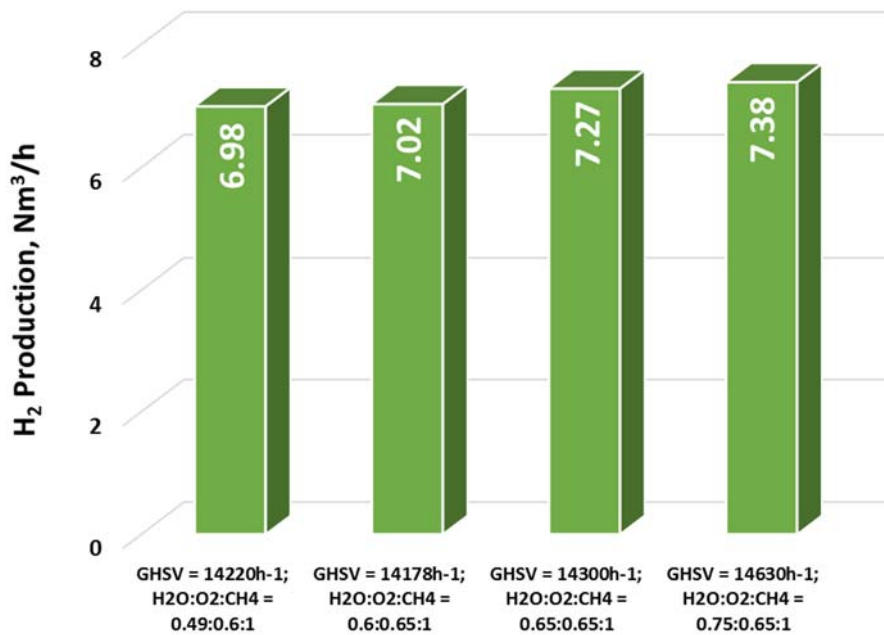


Figura 151: Produzione di Idrogeno del sistema

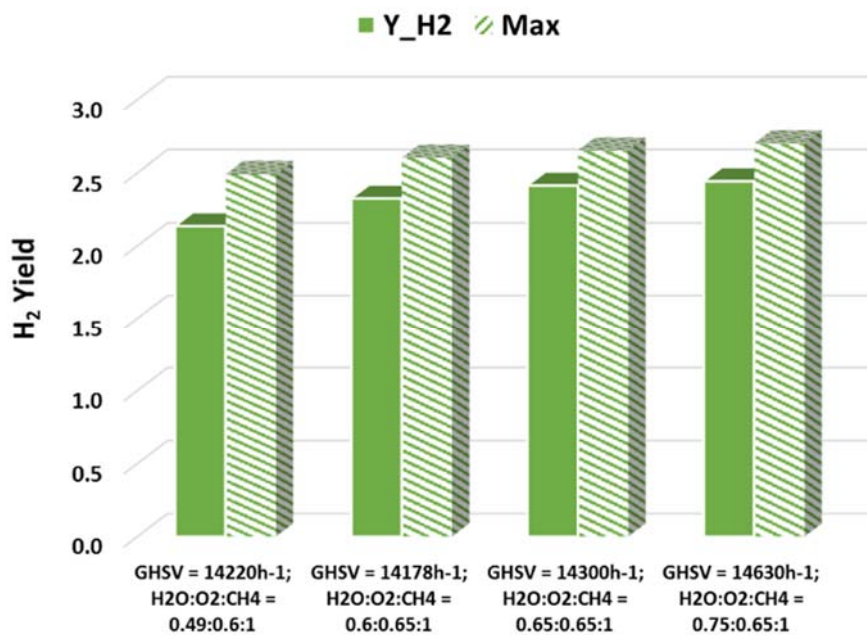


Figura 152: Resa ad Idrogeno del sistema

Come evidenziato dal grafico in Fig. 149 il modulo di ATR riesce ad avere conversioni pressoché totali nei test 5, 6 e 7, grazie ad un rapporto di alimentazione ossigeno/metano pari a 0.65. I diversi test hanno evidenziato come aumentare il contenuto di acqua non comporta evidenti giovamenti dal punto di vista della conversione, che risulta “limitata” dalla temperatura in uscita dal modulo. Le prestazioni del modulo di WGS, sintetizzate nella Figura

150 risultano ancora una volta non ottimali. La conversione di CO raggiunge infatti il 52% qualunque sia il rapporto acqua/metano utilizzato. Il rapporto di alimentazione acqua/CO registrato in uscita al modulo di ATR (e quindi in ingresso a quello di WGS) risulta ancora troppo basso per la reazione di WGS e di conseguenza il sistema risulta lento. Da un lato emerge il limite termodinamico evidenziato dai valori di conversione termodinamici non superiori al 70%. D'altra parte si possono apprezzare i limiti cinetici, osservando come il contributo del secondo stadio di WGS risulta questa volta determinante, pur ottenendo un approccio all'equilibrio termodinamico non superiore al 17%. In Fig. 151 e Fig. 152 sono riassunti i dati relativi alla produzione di idrogeno all'interno del sistema, costantemente superiore ai 7 Nm³/h nelle 4 condizioni operative sperimentate. Le migliori prestazioni, sia in termini di stadio di ATR che di modulo di WGS, registrate nel test 7, determinano la maggiore produzione di idrogeno, raggiungendo il valore massimo di 7.38 Nm³/h. La maggiore presenza di acqua in alimentazione massimizza inoltre anche la resa ad idrogeno, che approssima al 90% il valore massimo ottenibile. Alcune prove sperimentali hanno dimostrato che l'invio di aria, anche se a valle della fase di spegnimento e quindi dopo l'invio di N₂ e senza l'innesco della candela, può in alcuni casi favorire una reazione di combustione nella sezione finale di WGS, probabilmente a causa della compresenza di depositi carboniosi non convertiti e di alcune sacche di catalizzatore rimaste a temperature molto elevate e non visualizzate dalle termocoppie. Tale inconveniente genera un aumento di temperatura dei gas in uscita, con un pericolo di surriscaldamento del collettore di scarico presente in laboratorio. Per risolvere tale criticità è stato progettato un sistema di raffreddamento della corrente in uscita sovradimensionato per portate superiori a 30 Nm³/h di gas totale. Tale sistema si avvale di uno scambiatore di calore raffreddato con l'acqua prelevata dal circuito chiuso di raffreddamento usato per lo stabilimento di Salerno. A valle dello scambiatore è stato previsto un condensatore per lo scarico dell'acqua non convertita nella fase di ATR o/e WGS.

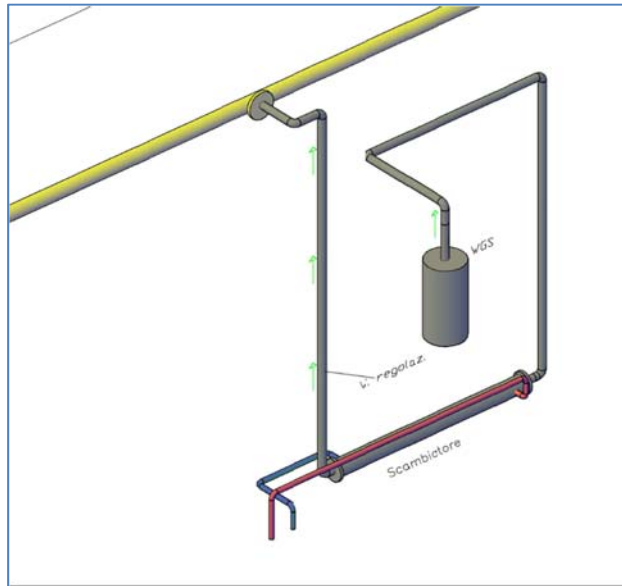


Figura 153: Schema di realizzazione per il raffreddamento della corrente out impianto



Figura 154: Tubazione coibentata in uscita all'impianto



Figura 155: Scambiatore e condensatore

Una volta implementate le modifiche descritte, si è passati ed effettuare una serie di test variando le condizioni di alimentazione.

10.4 Test con variazione delle condizioni di alimentazione

Come precedentemente descritto, successivamente alla messa a punto del processo si è passati ad effettuare una campagna di prove sperimentali finalizzate a verificare le prestazioni generali del sistema valutando tutte le fasi del processo, dal montaggio fino alla produzione di idrogeno puro tramite la separazione con membrane.

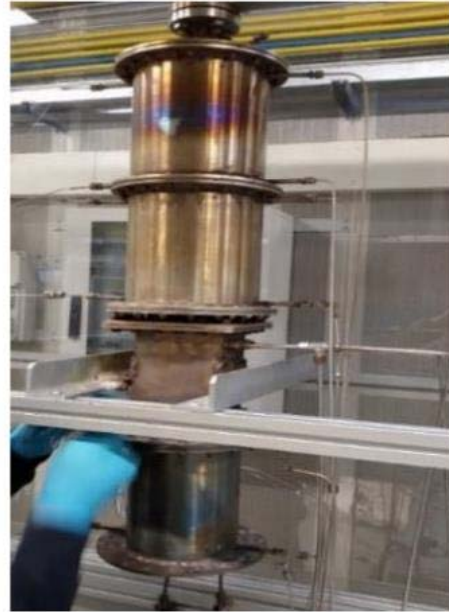
L'impianto ATR + WGS è soggetto a numerosi smontaggi e rimontaggi sia a causa delle numerose modifiche impiantistiche del tubing che per i frequenti cambi/controlli dei catalizzatori. Per tale motivo è stato definito un manuale che elenca le varie operazioni per lo smontaggio e rimontaggio di tutto l'impianto come evidenziato negli step elencati a seguire:

1. Smontaggio dei vari strati di coibentazione;
2. Smontaggio sezione mix;
3. Smontaggio modulo ATR;
4. Ispezione catalizzatore monolitico ATR;
5. Disaccoppiamento flangia superiore di collegamento sezione WGS-collettore di scarico;
6. Smontaggio dei due moduli di shift;
7. Rimozione ghiera di contenimento catalizzatori ed analisi dei pellet sezione WGS;
8. Smontaggio scambiatore di calore ed analisi delle eventuali perdite;
9. Rifacimento di tutte le guarnizioni circolari in grafite;
10. Pulizia di tutti i moduli con trielina;
11. Inserimento del catalizzatore + materassino termo-espandente nel modulo di ATR;
12. Inserimento dei pellet nei due moduli di WGS e chiusura delle ghiera;
13. Posizionamento dello scambiatore di calore su staffa ancorata a skid e posizionamento dei due moduli di WGS;
14. Posizionamento sezione ATR e miscelatore;
15. Rimontaggio di tutto il piping di ingresso, sezione di uscita, termocoppie e trasmettitori di pressione;
16. Chiusura di tutto l'impianto con un nuovo strato di coibentazione.

Le immagini seguenti illustrano alcune fasi di smontaggio del sistema.



Smontaggio coibentazione esterna



Smontaggio miscelatore



Smontaggio raccordo tubazione di scarico



Smontaggio scambiatore

Figura 156: Fasi di smontaggio del sistema

In questa fase è stato analizzato lo stadio di alimentazione dei reagenti del sistema ATR+WGS, verificando le eventuali variazioni di prestazione dell'impianto (in termini di conversione, produzione di idrogeno, etc.) variando il tipo di reagenti in ingresso. L'idea iniziale era quella di testare delle alternative non solo per il metano ma anche per l'aria, provando ad alimentare ossigeno puro. Tuttavia anche le prove svolte usando un'alimentazione aria + metano hanno evidenziato una notevole difficoltà nella gestione dei

profili termici nei casi in cui sia stato aumentato il rapporto O_2/C . Per tale motivo si è deciso di rimandare l'utilizzo del solo O_2 (e quindi senza la diluizione dell'azoto contenuto nell'aria) al momento in cui sarà possibile avere un migliore controllo delle temperature. Si è così proceduto a variare l'altro reagente usando Gas Naturale (NG) al posto del metano puro da bombole. Il gas naturale è fornito da Snam rete gas attraverso una cabina di solo filtraggio e misura presente all'interno dello stabilimento SOL di Salerno. Tale cabina è dedicata agli usi del laboratorio e fornisce il gas naturale alla pressione massima di linea disponibile (mediamente 11 barg).

NATURAL GAS COMPOSITION

CH₄	85.249%
C₂H₆	7.570%
C₃H₈	1.825%
C₄H₁₀	0.561%
C₅H₁₂	0.131%
C₆H₁₄	0.062%
He	0.102%
N₂	4.022%
CO₂	0.479%

Figura 157: Composizione del Gas Naturale distribuito dalla SNAM

Lo screening preliminare delle prestazioni è stato condotto a bassa pressione (compresa tra 1.0 e 1.3 bar a), valutando l'effetto della quantità di acqua e/o di aria alimentata, oltre che della portata totale. E' necessario sottolineare che l'analizzatore in dotazione presso lo stabilimento della SOL di Salerno è in grado di misurare solo la concentrazione volumetrica di CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , O_2 , mentre non è possibile avere informazioni circa la presenza di differenti idrocarburi o derivati nella corrente gassosa. Tuttavia, studi di letteratura, nonché l'analisi termodinamica del sistema, suggeriscono che è improbabile, o comunque irrilevante, la presenza di tali prodotti secondari. Si assume pertanto che nella miscela prodotta siano presenti i soli gas rilevabili dal sistema di analisi, oltre che azoto e vapore d'acqua. Data la complessità della composizione del gas naturale, si è ritenuto di definire i rapporti di alimentazione ($H_2O / Fuel$; $O_2 / Fuel$) come rapporti tra le portate volumetriche di vapore / NG o aria / NG, al fine di conservare le condizioni fluidodinamiche ottenute con le prove su metano svolte nei mesi precedenti. L'analisi delle prestazioni del sistema sono espresse anche in termini di conversione degli idrocarburi e resa ad idrogeno. In una prima fase è stata analizzata l'influenza dei rapporti di alimentazione sulle prestazioni del sistema, fissando

all'ATR una GHSV = 15,000 h⁻¹. I risultati, in termini di profili termici e conversione dei singoli stadi, sono riassunti nelle Figg. 158, 159 e 160.

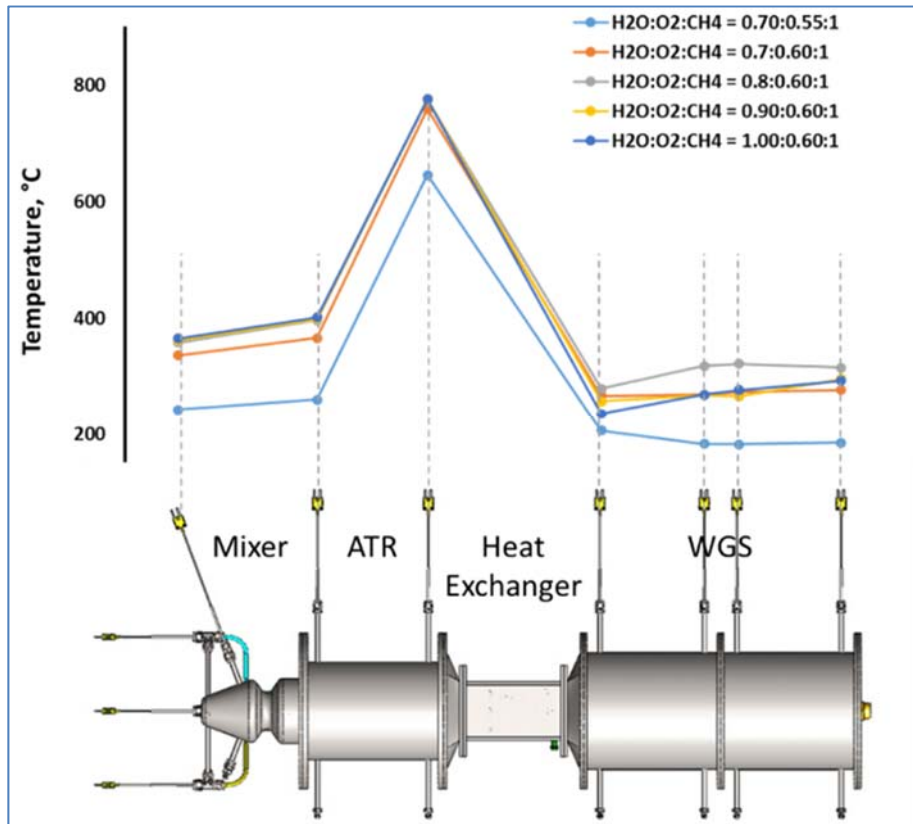


Figura 158: Profili termici al variare dei rapporti di alimentazione

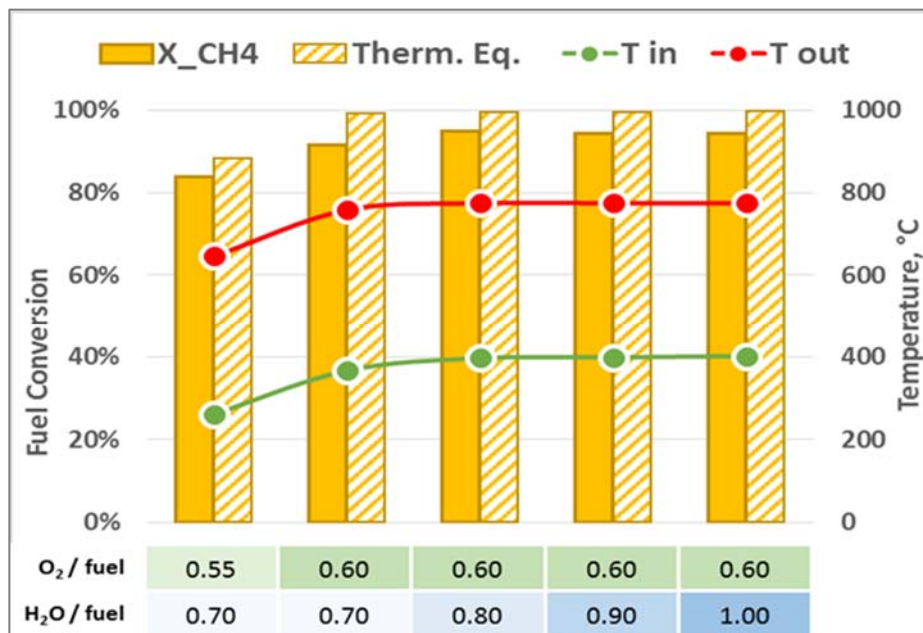


Figura 159: Conversione degli idrocarburi all'interno del modulo di ATR al variare dei rapporti di alimentazione

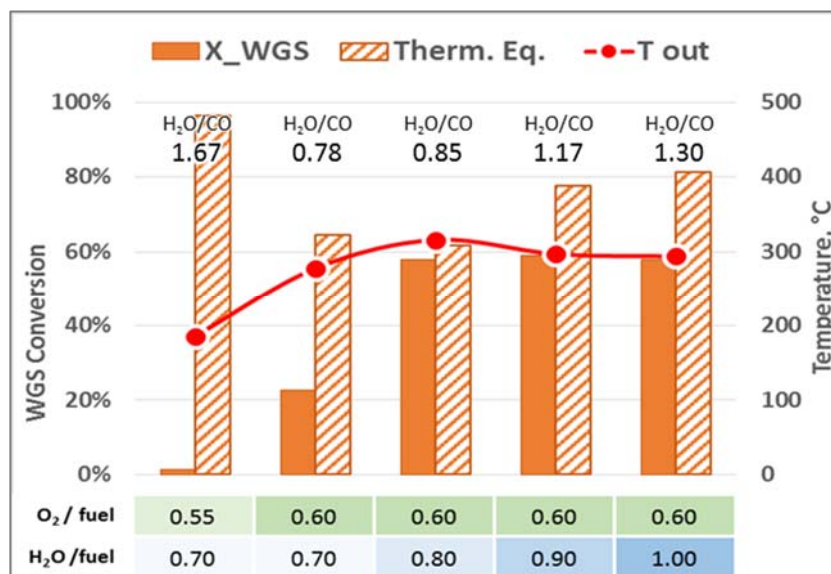


Figura 160: Conversione del CO all'interno del modulo di WGS al variare dei rapporti di alimentazione

Come risulta evidente, il sistema sembra non essere in grado di assicurare una conversione totale degli idrocarburi. Infatti persiste una modesta quantità di metano residuo in uscita dal modulo di ATR. Se da un lato l'aumento della quantità di aria alimentata sembra giovare al sistema (causando peraltro un sensibile aumento delle temperature), dall'altro l'aumento della quantità di vapore non sembra avere effetti drastici sulle prestazioni dell'ATR. Le non eccellenti prestazioni dello stadio di ATR sembrano evidenziare una modesta inattivazione del catalizzatore se alimentato con NG (si ricordi che nelle medesime condizioni, alimentato con metano, la conversione era pressoché totale, ben approssimando l'equilibrio termodinamico). Tale inibizione non porta ad una disattivazione permanente del catalizzatore, essendo le prestazioni rimaste costanti nelle 50 ore di test effettuate (discontinuamente). Si è quindi deciso di valutare quali fossero le condizioni operative migliori per il sistema nel suo complesso, individuando cioè i rapporti di alimentazione (H₂O/Fuel; O₂/Fuel) che permettono la più alta produttività sia del sistema ATR che di quello WGS.

La sezione di WGS nel corso delle diverse serie di prove ha evidenziato le maggiori criticità, risentendo fortemente della temperatura di esercizio. Utilizzando la miscela di alimentazione più povera di ossigeno, si raggiunge una temperatura al reattore di WGS di poco superiore ai 200°C, alla quale il catalizzatore sembra avere una attività estremamente ridotta. Aumentando la quantità di aria alimentata, si ottiene l'innalzamento delle temperature al WGS, che superano i 300°C, tuttavia si osserva una marcata riduzione del rapporto H₂O/CO, che porta a valori di conversione non elevati.

Aumentando progressivamente la quantità di acqua alimentata, incrementa sensibilmente anche il rapporto H_2O/CO al WGS, tuttavia per rapporti di alimentazione $H_2O/Fuel > 0.8$ si osserva anche una riduzione di temperatura allo shift, con una conseguente perdita di attività. D'altra parte è opportuno sottolineare come non sia stato possibile testare il sistema utilizzando rapporti di alimentazione $O_2/Fuel > 0.6$, in quanto (anche ai rapporti $H_2O/Fuel$ più elevati) si osservavano allo stadio di ATR temperature troppo elevate, ritenute dannose alla tenuta meccanica del catalizzatore.



Figura 161: Produzione di idrogeno del sistema al variare dei rapporti di alimentazione

In definitiva l'analisi del diagramma della produzione di idrogeno (Figura 161) dimostra come il rapporto di alimentazione $H_2O : O_2 : Fuel = 0.80 : 0.60 : 1$ dia i risultati migliori. D'altronde rapporti $O_2/Fuel$ particolarmente bassi possono massimizzare la produzione di idrogeno, riducendo l'incidenza delle reazioni di ossidazione totale. Fissato il rapporto di alimentazione $H_2O : O_2 : Fuel = 0.80 : 0.60 : 1$, sono state poi analizzate le prestazioni del sistema al variare della portata totale in ingresso (in termini di GHSV dello stadio di ATR), in modo da verificare i limiti del sistema. I risultati sono riassunti in Figura 162, Figura 163 e Figura 164.

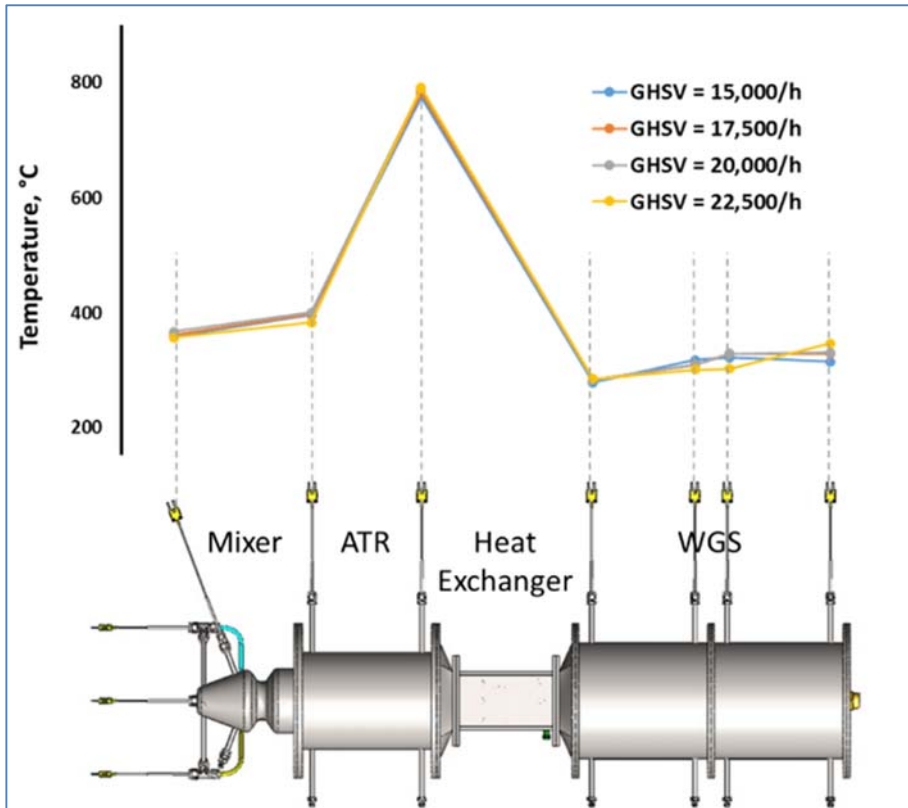


Figura 162: Profili termici lungo il sistema al variare della GHSV_ATR

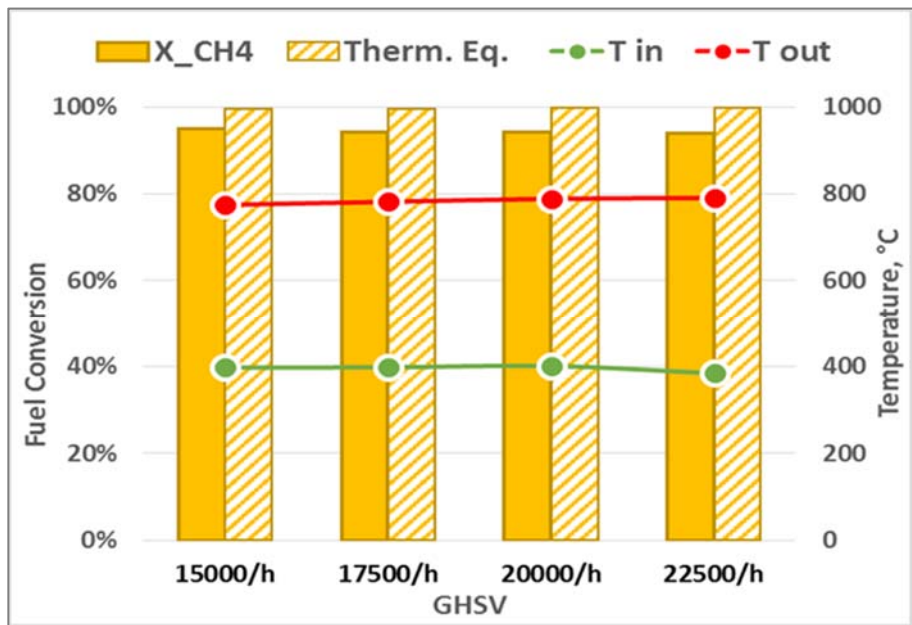


Figura 163: Conversione degli idrocarburi all'interno del modulo di ATR al variare della GHSV_ATR

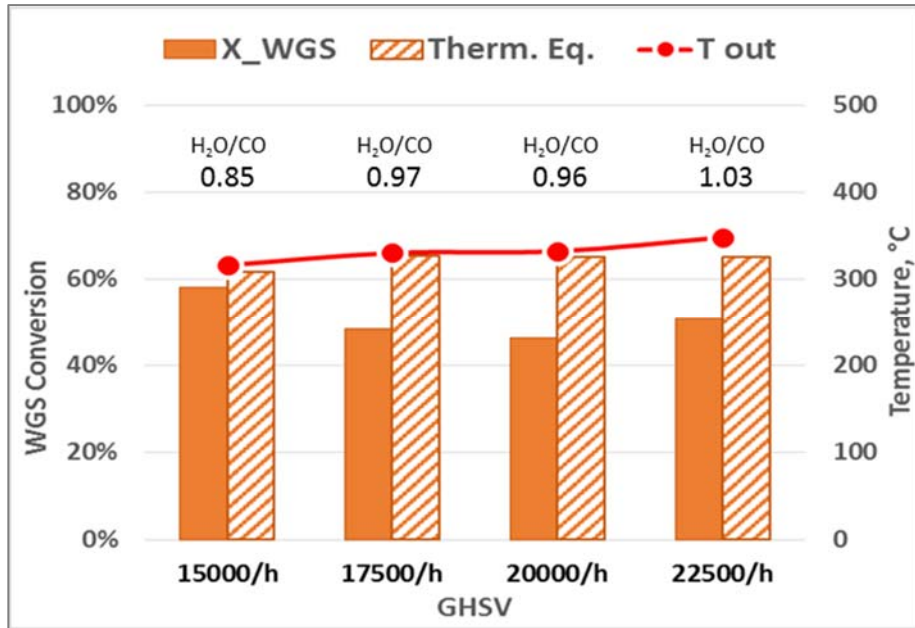


Figura 164: Conversione del CO all'interno del modulo di WGS al variare della GHSV_ATR

I risultati proposti evidenziano come la velocità spaziale sembra non incidere in maniera evidente sui profili termici del sistema, determinando un effetto estremamente ridotto sulle prestazioni del modulo di ATR. Un effetto più marcato è osservato all'interno del modulo di WGS, dove la riduzione del tempo di contatto porta ad un minor avanzamento della reazione, sottolineando in tal modo come il catalizzatore adoperato, nelle condizioni operative a cui è sottoposto, presenta anche palesi problemi cinetici.

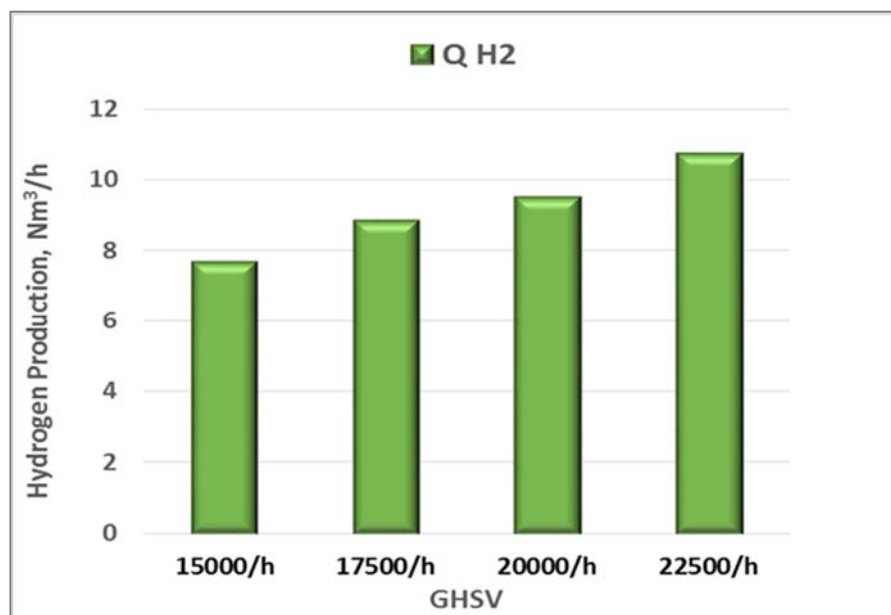


Figura 165: Produzione di idrogeno del sistema al variare della GHSV_ATR

D'altra parte, l'aumento della portata totale di miscela reagente processata determina un aumento della portata totale in uscita, e quindi di idrogeno prodotto. In definitiva le prove sperimentali hanno quindi dimostrato come il sistema sia facilmente in grado di produrre 10 Nm³/h di idrogeno dal gas naturale, valore destinato facilmente ad aumentare, ottimizzando lo stadio catalitico di WGS.

11. Validazione dei risultati in collaborazione con il CNR ITAE

In collaborazione con il CNR ITAE, nel corso dell'anno 2018 è stata effettuata un'ulteriore campagna di test presso i laboratori del CNR di Messina con l'obiettivo di ottenere nuovi dati in merito alla possibile integrazione del reformer ATR con gli altri componenti che faranno parte di un generatore finale di idrogeno e contemporaneamente una conferma ed una validazione dei dati ottenuti con i primi test svolti presso SOL s.p.a. L'impianto prototipale è stato collegato in linea con sistemi di analisi gas e sistemi per l'alimentazione delle specie di reazione sia in fase gassosa che liquida. Le azioni principali per la predisposizione del laboratorio e la stazione di prova hanno riguardato:

- Il collegamento meccanico tra i tubi gas dell'impianto e la linea del gas del sistema di alimentazione del laboratorio;
- l'integrazione elettrica tra il sistema e l'impianto;
- l'identificazione e organizzazione della strategia di emergenza;
- la definizione della procedura di prova.

Nelle figure sono riportate lo schema generale di processo e le foto del reformer installato (collegamento meccanico, idraulico e elettrico) all'interno della stazione di prova utilizzata per i test catalitici.

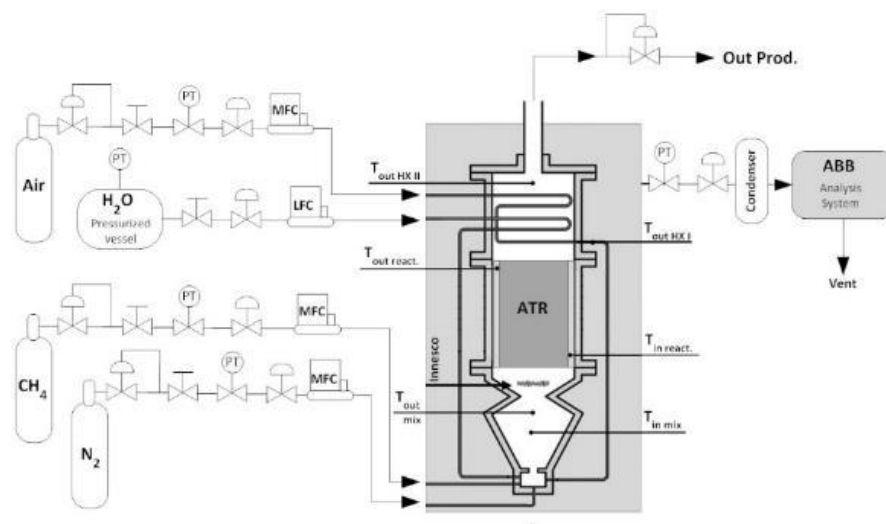
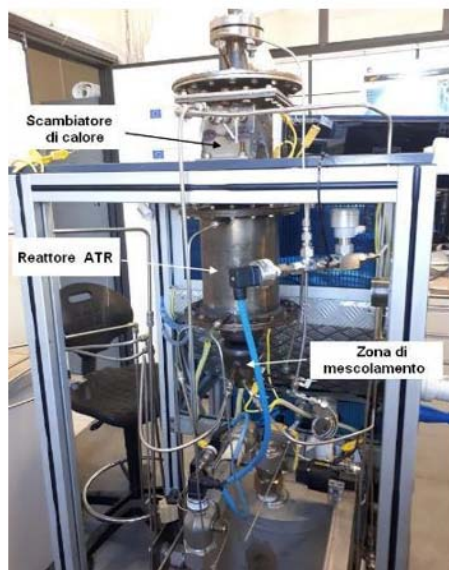


Figura 166: Schema generale di processo e punti di prelievo per la misura della concentrazione dei prodotti e della temperatura



a



b

Figura 167: Collegamento meccanico, idraulico e elettrico tra il reformer e la stazione di prova a), particolare del serbatoio pressurizzato in acciaio, b) MF per aria e CH₄ e de LF per H₂O

I reagenti gassosi, metano, aria e azoto, sono prelevati da bombole ad elevata purezza, opportunamente implementate con riduttori di pressione per gas puri con fondo scala 8 bar. La regolazione della portata viene effettuata mediante l'utilizzo di Mass Flow Controller (MFC). L'acqua, invece, prima di essere alimentata da un Liquid Flow Controller (LFC) al reattore, viene prelevata da un serbatoio in acciaio, pressurizzato mediante azoto. Il serbatoio prevede sia un ingresso per l'azoto (mediante il quale l'azoto stesso viene posto in pressione), che un'uscita per l'acqua più una valvola di scarico/carico. Lo smaltimento dei gas avviene attraverso una back-pressure che collega l'uscita dello scambiator con il vent. La determinazione della composizione (su base secca) della corrente in uscita dal reattore, operante sia in condizioni stazionarie che dinamiche, è stata effettuata mediante l'utilizzo di un analizzatore in continuo.

Le indagini sia teoriche (analisi termodinamiche) che sperimentali condotte sul reformer hanno consentito di confermare, ottimizzare e validare i risultati ottenuti nelle campagne di test effettuate presso il laboratorio SOL di Salerno, oltre ad acquisire informazioni importanti per ottimizzare l'integrazione del reformer stesso con gli altri componenti dell'impianto finale. Le principali informazioni ottenute riguardano lo start-up, la composizione dei gas di prodotto, l'individuazione delle migliori condizioni operative in termini di pressione, temperatura e rapporti stechiometrici H₂O/CH₄ e O₂/CH₄, il profilo di temperatura all'interno dell'unità ATR, l'efficienza dello scambio termico e del reformer. Per quanto riguarda lo

start-up la configurazione ottimale identificata è basata sulla sequenza che prevede prima l'ingresso di aria e metano con un rapporto O_2/CH_4 pari a 1.67 per favorire la combustione, l'aggiunta di H_2O e successivamente la riduzione del rapporto O_2/CH_4 per controllare le temperature e raggiungere le condizioni di reazione. Sulla base dei risultati sperimentali ottenuti, si è evidenziato che un parametro fondamentale per accelerare lo start-up è la portata dei reagenti. Infatti, si è evidenziato che mantenendo costante il rapporto O_2/CH_4 a 1.67 (valore ottimale) l'autocombustione si innesca dopo soli 6 minuti.

In generale il sistema reagisce velocemente alle variazioni del rapporto O_2/CH_4 . In particolare, in relazione alle condizioni operative utilizzate, rapporti O_2/CH_4 più elevati contribuiscono da un lato ad aumentare la conversione del metano, dall'altro a ridurre la concentrazione e la produzione di H_2 . La variazione del rapporto O_2/CH_4 fornisce anche informazioni su come reagisce il sistema dal punto di vista della distribuzione delle temperature e del funzionamento dello scambiatore di calore. In base alle prove effettuate i rapporti O_2/CH_4 ottimali sono compresi tra 0.5 e 0.57 e quelli relativi al rapporto H_2O/CH_4 sono compresi tra 1.02 e 1.15. Questi valori consentono di ottenere un'elevata conversione del metano ($\approx 99\%$) associata ad una concentrazione di H_2 compresa tra 36 e 39.9% in base ai rapporti stechiometrici usati. La composizione media dei prodotti associata alle condizioni ottimali adottate è la seguente: $H_2=36.28\%$, $CH_4=0.17\%$, $CO=12.30\%$, $CO_2=6.91\%$ (da analisi ABB, su base secca). Il reformer ha mostrato buone performance anche ad alte portate mantenendo un'elevata conversione del metano associata ad un'elevata produttività. Le prove effettuate hanno permesso di produrre $\approx 5.81 \text{ Nm}^3/\text{h}$ di idrogeno ($GHSV = 12332 \text{ h}^{-1}$, $F_{\text{tot.Reag.}} = 12.75 \text{ Nm}^3/\text{h}$). Per quanto riguarda la sezione di scambio termico, la temperatura in uscita dal reattore di reforming e l'equivalente calore associato ai gas di prodotto dipende dalle condizioni operative adottate e dalla capacità di scambio termico tra il letto catalitico, lo scambiatore di calore e la zona di miscelazione. L'efficienza di scambio termico è buona e migliora all'aumentare della portata fino a raggiungere un valore stabile di circa 60%. Gran parte del calore associato ai gas di prodotto viene utilizzato per riscaldare l'acqua e l'aria introdotti all'interno delle serpentine di scambio. In condizioni di rapporti stechiometrici e di portate ottimali le temperature nella zona di miscelazione raggiungono valori superiori ai 400°C mentre la temperatura in uscita dalla sezione di scambio termico è di circa 180°C . Le immagini seguenti riportano alcuni esempi dei risultati ottenuti.

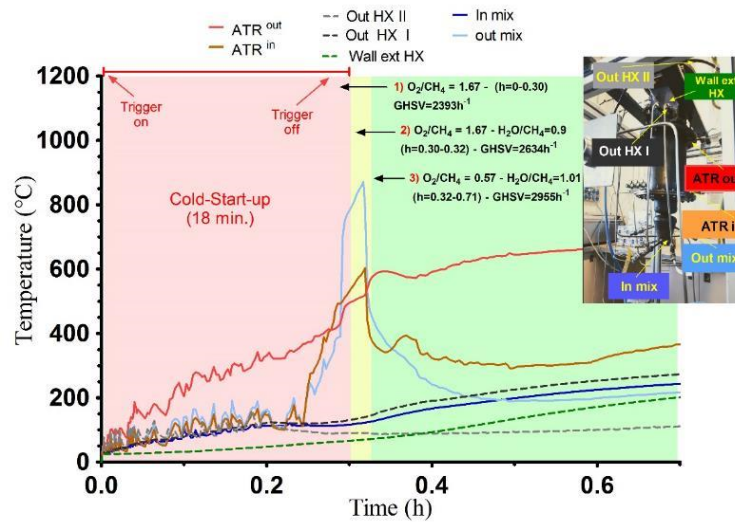


Figura 168: Profilo termico del reformer al variare delle condizioni operative

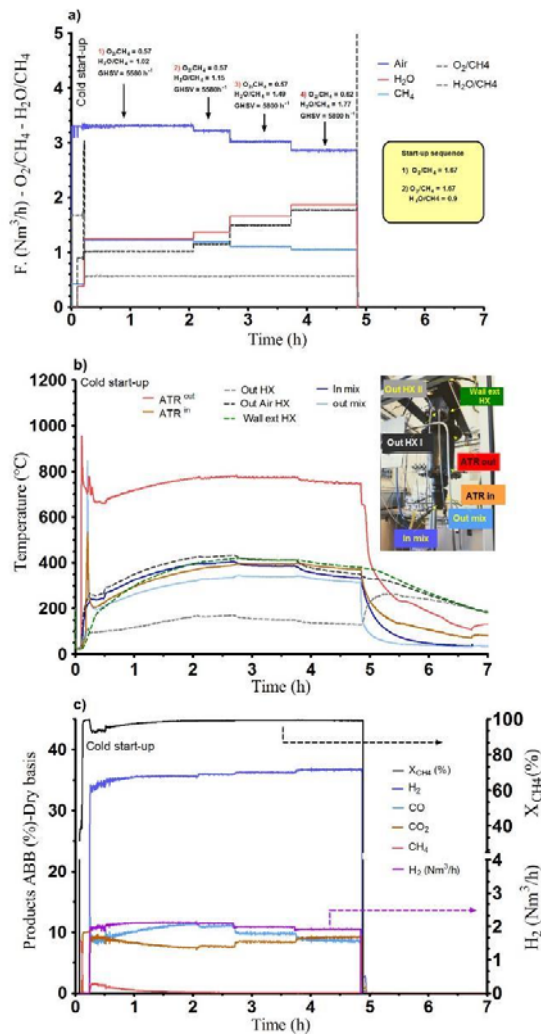


Figura 169: Influenza del rapporto H₂O/CH₄ sulle performance dell'unità ATR, a) flussi e rapporti molari O₂/CH₄ e H₂O/CH₄ utilizzati, b) profilo termico dell'unità ATR, c) composizione dei prodotti (ABB), produzione totale di H₂ e conversione del metano. Start-up: fase 1 : O₂/CH₄=1.67, GHSV=4787h⁻¹, fase 2 : O₂/CH₄=1.67, H₂O/CH₄=0.9, GHSV=5269h⁻¹, fase 3 : O₂/CH₄=1.67, H₂O/CH₄=2.25, GHSV=5991h⁻¹, O₂/CH₄=0.57, H₂O/CH₄=1.02, GHSV=5580h⁻¹.

In conclusione, tutte le informazioni ottenute costituiscono ulteriori dati che verranno utilizzati per la fase di design e di integrazione del sistema finale con uno scale up di produttività pari a 50 nmc/h di produzione di idrogeno. Inoltre le informazioni raccolte verranno utilizzate per ottimizzare sia la strategia del sistema di controllo e di sicurezza sia gli eventuali interventi di rigenerazione/sostituzione del catalizzatore in caso di fenomeni di degradazione.

12. Conclusioni

Con il presente lavoro, attraverso una complessa attività di ricerca correlata con tutte le diverse sezioni di processo di sistema innovativo di reforming autotermico e delle relative migliori condizioni, si è riusciti a realizzare e sperimentare in diverse condizioni un prototipo che ha raggiunto una capacità di produzione di $10 \text{ Nm}^3/\text{h}$ di idrogeno, a partire da idrocarburi gassosi. In fase progettuale si è scelta una temperatura di alimentazione di 300°C e come rapporti di alimentazione: $\text{O}_2/\text{C} = 0.6$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 1.2$. Si è inoltre stabilito di operare ad una velocità spaziale di $100,000 \text{ h}^{-1}$. Le portate in uscita sono state determinate in base alla composizione dei prodotti all'equilibrio termodinamico. Oltre che all'efficienza termica particolare attenzione è stata posta anche alla compattezza dell'impianto, preferendo in tal senso un'efficienza leggermente inferiore compensata da una soluzione di dimensioni più contenute ed adattabile ad applicazioni industriali di taglia medio-piccola ed eventualmente al settore dell'automotive.

In definitiva il prototipo può essere schematizzato in quattro zone principali:

- una zona di miscelazione, dove vengono alimentati i reagenti al fine di ottenere una miscela omogenea;
- una zona di reazione, dove le correnti alimentate vengono inviate al volume catalitico e dove ha quindi sede il reforming autotermico;
- una zona di scambio termico dedicato al preriscaldamento dei reagenti e al raffreddamento della corrente di reazione.
- Una zona di WGS per l'ulteriore conversione del CO.

A valle dei test effettuati si è verificato che per quanto riguarda la sezione di scambio termico, la temperatura in uscita dal reattore di reforming e l'equivalente calore associato ai gas di prodotto dipende dalle condizioni operative adottate e dalla capacità di scambio termico tra il letto catalitico, lo scambiatore di calore e la zona di miscelazione. L'efficienza di scambio termico è buona e migliora all'aumentare della portata fino a raggiungere un valore stabile di circa 60%. Gran parte del calore associato ai gas di prodotto può essere utilizzato per il riscaldamento dell'aria e dell'acqua introdotte all'interno delle serpentine di scambio. In condizioni di rapporti stechiometrici e di portate ottimali le temperature nella zona di miscelazione raggiungono valori superiori ai 400°C mentre la temperatura in uscita dalla

sezione di scambio termico è di circa 180°C. In un'ottica di ulteriore miglioramento del processo si può pensare in futuro di modificare il sistema di recupero termico, eventualmente diminuendo la superficie degli scambiatori per il vapore in modo da mantenere più elevata la temperatura dei gas di uscita e rendere più efficiente la sezione di WGS, aggiungendo se necessario una resistenza dedicata alla produzione di vapore.

L'analisi della reazione adiabatica ha evidenziato come sia possibile individuare una temperatura di alimentazione ottimale compresa tra 700 e 800°C. Una temperatura maggiore non comporterebbe vantaggi dal punto di vista della produttività o della conversione, introducendo invece l'onere di un maggiore preriscaldamento dei reagenti. D'altra parte una temperatura minore favorirebbe termodinamicamente la formazione di coke. Tutti i test effettuati hanno confermato i calcoli termodinamici, evidenziando come tale temperatura sia risultata quella più efficiente in termini di resa generale del processo ma anche quella più sicura per la stabilità delle reazioni e per la durata del catalizzatore.

Parallelamente alla progettazione reattoristica è stata necessaria anche una valutazione del rischio per un impianto di produzione di idrogeno tramite ATR, tenendo conto degli step indicati dal C.C.P.S. (Center for Chemical Process Safety). In particolare in seguito all'identificazione dei pericoli, sono state valutate sia la gravità dei danni potenziali, sia le probabilità di accadimento degli stessi. In fase di progettazione sono state considerate tutte le possibili misure atte a prevenire i rischi, sia le azioni mitigative da attuare in caso di accadimento dell'evento incidentale. I primi pericoli sono stati ipotizzati come conseguenti alla formazione in aria di miscele potenzialmente infiammabili/esplosive in seguito a problemi del piping di alimentazione (rottura delle tubazioni, perdite da guarnizioni, errori nella gestione delle valvole, etc.) sia nel caso in cui al reattore ATR siano alimentati idrocarburi gassosi, sia nel caso di alimentazioni liquide (gli idrocarburi liquidi inviati nel piping ad alta pressione in seguito a rottura dei tubi depressurizzano dando potenzialmente vita a flashing con sostanze in equilibrio liquido-vapore rilasciate in atmosfera). È stato previsto un sistema di interblocco che, in caso di anomalia, arresta l'invio dell'idrocarburo al reattore e devia il flusso di reagente rimasto ancora nei tubi verso un opportuno sistema di sfiato. In condizioni di regime (ed ipotizzando inoltre che siano rispettate le specifiche di processo e che i controllori/sensori di temperatura e di portata lavorino correttamente) l'impianto ATR risulta intrinsecamente sicuro poiché il calore generato nelle reazioni di ossidazione parziale è sottratto direttamente dalla reazione di reforming che è molto endotermica. Tutti i test effettuati non hanno messo in evidenza particolari criticità in termini

di sicurezza generale per gli operatori e per l'impianto. L'unica fase che necessita maggiore attenzione in termini di sicurezza è quella di start-up, che è stata ottimizzata sia per questioni inerenti l'analisi del rischio del processo, sia per migliorare le performance del sistema. Durante le varie campagne di test particolare attenzione è stata data ai tempi necessari per raggiungere lo steady-state di produzione idrogeno. Si osserva che durante la fase di start-up viene avviata la sola reazione di ossidazione (senza l'aggiunta di acqua) e il rapporto di alimentazione di O_2/C è pari a circa 1,36. In tali condizioni (nel caso di alimentazione costituita da metano) il sistema si trova all'interno dei limiti di infiammabilità e le temperature in gioco subiscono un innalzamento repentino (fino a circa $1000^\circ C$). E' necessario quindi un attento monitoraggio delle condizioni di temperatura durante tale fase in modo da evitare surriscaldamenti localizzati del catalizzatore e del reattore. Le prime prove sono state effettuate utilizzando nella fase di accensione una resistenza riscaldante comandata da una centralina dedicata. I tempi necessari per l'innescò della reazione iniziale di combustione sono però risultati molto lunghi; inoltre sono state riscontrate numerose difficoltà dipese soprattutto dalla difficile gestione della resistenza da un punto di vista elettrico. E' stato evidenziato inoltre da un punto di vista fluidodinamico che nella fase di innesco si deve poter operare con portate ridotte di combustibile/comburente in modo da non "strappare" la fiamma. Per tale motivo si è deciso di applicare alcune modifiche al sistema. Innanzitutto la resistenza scaldante è stata sostituita con una candela a scintilla collocata nella sezione di miscelazione.

Sono state testate numerose tipologie di candele. Quella a più punte ha dimostrato una maggiore affidabilità nella fase di innesco, garantendo una scintilla più stabile ed uniforme. La prima fase di test ha permesso di stabilire un protocollo di start-up di circa 20 minuti, sicuramente interessante se confrontato con le tempistiche di messa a regime tipiche dei reformer tradizionali. Il motivo di tempi di messa a regime così rapidi è da ricercarsi anche nella compattezza dei catalizzatori utilizzati. Questa caratteristica ha permesso di ottimizzare la geometria del reattore e la procedura di immissione dei reagenti e di innesco della miscela.

I risultati ottenuti, ed in particolare le ultime serie di prove effettuate, hanno evidenziato che il parametro più importante per accelerare lo start-up è la portata dei reagenti. Infatti si è verificato che mantenendo costante il rapporto O_2/CH_4 a 1.67 (valore ottimale) l'autocombustione si innesca dopo solo 6 minuti. La procedura completa è basata sulla sequenza che prevede prima l'ingresso di aria e metano con un rapporto O_2/CH_4 pari a 1.67 per favorire la combustione, l'aggiunta di H_2O e successivamente la riduzione del rapporto O_2/CH_4 per controllare le temperature e raggiungere le condizioni di reazione. I test hanno

fornito l'indicazione chiara dei tempi necessari alla fase di combustione e a quella di reforming. Il corretto bilanciamento delle due fasi è necessario per fare in modo che la reazione non si "spenga" garantendo allo stesso tempo l'integrità del catalizzatore. Quest'ultimo è sicuramente un aspetto critico del sistema ATR. Per evitare danneggiamenti inaspettati del catalizzatore è necessario che sia la temperatura che la pressione di reazione siano costantemente monitorate. A tal fine, sono stati predisposti a tal proposito adeguati sistemi di interblocco.

La scelta e l'ottimizzazione della configurazione del sistema catalitico ha costituito uno step fondamentale nella progettazione di un sistema di produzione di gas di sintesi. La scelta del sistema catalitico influenza infatti la conversione e la selettività delle reazioni in gioco. Inoltre la scelta di una specie attiva piuttosto che un'altra può condurre a differenti composizioni della miscela in uscita. Per detti motivi si è svolto uno studio approfondito sulla struttura catalitica (polvere, pellet, schiuma, monolite a nido d'ape, rete.). In generale tutti i supporti dotati di una elevata conducibilità termica permettono l'appiattimento del profilo termico lungo il letto catalitico, portando ad una più alta temperatura media in uscita al letto catalitico, che porta ad un più veloce approccio all'equilibrio termodinamico. Da un lato supporti dotati di elevata conducibilità termica assicurano una migliore uniformità termica nelle sezioni radiali, garantendo un corretto sfruttamento di tutta la sezione catalitica. Dall'altro lato l'elevata conducibilità termica comporta la riduzione dei fenomeni di hot-spot, e l'affievolimento dei picchi termici tipici dell'ATR presenti nelle zone iniziali del volume catalitico. Queste considerazioni hanno portato alla scelta dei seguenti catalizzatori ATR:

1. Schiuma di Al_2O_3 attivata mediante formulazione Johnson Matthey a base di metalli nobili;
2. Schiuma di OBSiC attivata mediante formulazione Johnson Matthey a base di metalli nobili;
3. Schiuma di ZrO_2 attivata mediante formulazione Johnson Matthey a base di metalli nobili;
4. Catalizzatore commerciale monolitico a nido d'ape a base di metalli nobili fornito sia dalla BASF sia dalla J&M.

Tutti i catalizzatori testati sono risultati molto attivi in tutte le condizioni operative. Le composizioni dei prodotti sono risultate molto prossime ai valori di equilibrio termodinamico in corrispondenza della sezione di uscita del letto catalitico. Dal punto di vista delle

prestazioni globali, i dati ottenuti sembrano indicare che nelle schiume il tipo di supporto non abbia effetti particolari in termini di conversione o resa ad idrogeno. Tuttavia si può sottolineare come fra le varie schiume utilizzate quella supportata da zirconia abbia presentato il profilo termico più piatto, al quale è corrisposto un più rapido approccio ai valori di equilibrio termodinamico, sia in termini di resa ad idrogeno che di conversione dell'idrocarburo.

L'aumento della velocità spaziale ha migliorato i comportamenti termici di tutti i catalizzatori, fenomeno particolarmente evidente nel caso della schiuma di OBSiC. È importante sottolineare che in tutte le prove è stato riscontrato un comportamento nettamente adiabatico del modulo di reazione, quindi il differente comportamento termico dei diversi campioni non può essere imputato a fenomeni di dispersione termica, bensì ai meccanismi di trasporto di calore all'interno del volume catalitico.

I principali test condotti alle portate maggiori e quindi alle velocità spaziali più elevate hanno riguardato i catalizzatori monolitici della Johnson Matthey, costituiti da cordierite con varie specie attive depositate (metalli nobili come Rh, Pt, Pl, Ni). Detto sistema è risultato essere molto efficiente e compatto, specie se confrontato con i classici catalizzatori a pellet. Nel corso dei test è stata definita una procedura di montaggio di tale catalizzatore all'interno del modulo ATR. Il catalizzatore è stato avvolto in un materassino inerte termo-espandente, al fine di evitare i fenomeni di by-pass riscontrati durante le prime fasi di test, garantendo inoltre in tal modo un buon isolamento termico.

Per quanto concerne la reazione di WGS sono stati condotti test di attività catalitica finalizzati a studiare l'attività sia dei catalizzatori monolitici tipo BASF Shift PM-3, sia di quelli in pellet della Johnson Matthey. In particolare si è cercato di verificare quale fosse l'intervallo di temperatura ideale per le reazioni di shift del CO. Per tutti i test effettuati la reazione di WGS ha mostrato un andamento crescente fino ad una temperatura prossima ai 350°C, per poi iniziare a decrescere in accordo con la termodinamica. In altri termini, il catalizzatore selezionato è risultato attivo nei confronti della reazione di WGS per temperature superiori ai 280°C. Oltre i 350°C si nota invece un incremento della reazione di metanazione. Pertanto si evince che il catalizzatore analizzato risulta attivo per temperature superiori ai 300°C e selettivo per temperature inferiori ai 350°C nelle condizioni di alimentazione testate.

Sono stati condotti inoltre dei test preliminari integrando lo stadio di ATR con lo stadio di WGS. I due moduli sono stati montati in serie effettuando il collegamento mediante un tubo di acciaio inox. Misurando le temperature in ingresso ed in uscita dal modulo di WGS, si è

verificato che in ogni condizione operativa è stato registrato un incremento di temperatura, come d'altro canto atteso, poiché le reazioni di WGS e di metanazione sono entrambe esotermiche. Tuttavia si è evidenziato che la temperatura in uscita risulta molto più alta nei test a velocità spaziale maggiore (tempi di contatto inferiori). Questo fenomeno lascia presupporre che all'interno dello stadio di WGS avvenga anche una reazione endotermica più lenta delle altre due. Pertanto, per tempi di contatto più brevi tale reazione ha un grado di avanzamento inferiore, comportando una temperatura in uscita maggiore. L'ipotesi più probabile prevede un fenomeno di by-pass all'interno del modulo di ATR e pertanto allo stadio di WGS perviene una miscela contenente una certa quantità di metano ed ossigeno. In questa ipotesi, il metano rilevato in uscita allo stadio di WGS potrebbe non essere legato ad un fenomeno di metanazione, bensì potrebbe provenire direttamente dall'alimentazione del sistema a causa dei trafiletti dai parallelepipedi di catalizzatore e questo ha portato alla scelta successiva di un catalizzatore cilindrico monolitico.

Le principali prove catalitiche sul modulo di ATR sono state effettuate in modo da ottenere la massimizzazione delle prestazioni del sistema, in termini sia di resa di idrogeno che di conversione di metano. Le prove sono state condotte nel reattore ATR fissando il rapporto di alimentazione in $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{CH}_4 = 0.49:0.56:1$, con una velocità spaziale $\text{GHSV} = 80,000 \text{ h}^{-1}$.

Grazie alla sua particolare configurazione, il catalizzatore monolitico ha evidenziato una elevata capacità di conversione dell'idrocarburo, molto prossima al valore di equilibrio termodinamico, con rendimenti termici e rese ad idrogeno nettamente superiori agli altri sistemi catalitici. Le performance del catalizzatore sono state indagate anche in termini di prestazioni al variare della velocità spaziale. Ulteriori test sono stati condotti fissando il rapporto di alimentazione in $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{CH}_4 = 0.49:0.56:1$ e variando la portata in ingresso. Il sistema sembra migliorare nella conversione all'aumentare della velocità spaziale. Il fenomeno è strettamente legato alla minore dispersione termica indotta dalle portate maggiori, con conseguente innalzamento delle temperature lungo il letto catalitico, che comporta quindi a convertire più metano. Tuttavia le maggiori conversioni sono accompagnate anche da una lieve diminuzione della resa di idrogeno, fenomeno probabilmente dovuto alla cinetica della reazione di WGS, che per elevate velocità spaziali diventa molto meno efficace. Si è individuato pertanto un intervallo operativo ottimale compreso tra $80,000$ e $120,000 \text{ h}^{-1}$. La versione finale del modulo ATR ottimizzato ha evidenziato un approccio all'equilibrio termodinamico in tutte le condizioni operative esaminate. Diverso è risultato invece il comportamento del modulo di WGS che non sembrava essere in grado di convertire il CO in

maniera appropriata. Il fenomeno è dovuto alla concomitanza di due aspetti, ovvero un rapporto acqua/CO troppo basso e minore dell'unità ed inoltre una temperatura decisamente inferiore a quella ottimale di 350°C. Per tale motivo le condizioni operative sono state modificate al fine di garantire in primo luogo una temperatura nella WGS più elevata, ed in secondo luogo per incrementare il contenuto di acqua nel sistema. Come sottolineato dai risultati ottenuti per i test effettuati con una temperatura più elevata, il catalizzatore è stato attivato in maniera più efficace, spingendo il sistema verso conversioni sicuramente ragionevoli (la conversione di CO ha raggiunto anche il 55%). Un ruolo cruciale è ricoperto anche dall'acqua. Laddove la miscela di reazione presenta un rapporto $H_2O/CO = 1,65$ si è riusciti ad ottenere una conversione di CO del 72,1%, pari a quella di equilibrio termodinamico.

Durante le campagne di test svolte si è cercato di ottimizzare le performance del processo che come da definizione non utilizza calore fornito dall'esterno. Per ottenere tale risultato è stata valutata l'efficienza dello scambio termico per le varie condizioni operative, definita come il rapporto tra il calore recuperato dai reagenti e il calore ceduto dalla corrente in uscita dal modulo ATR. La differenza tra i due rappresenta l'aliquota di calore disperso. L'efficienza di scambio termico in generale è aumentata sempre con l'aumentare del tempo delle prove, evidenziando un andamento asintotico ad un valore (presunto) di circa 0,75. La non trascurabile aliquota di calore disperso è attribuibile ad una coibentazione non ottimale del modulo di scambio termico e delle linee di alimentazione all'ATR.

I dati sulla conversione di metano all'interno del modulo di ATR hanno confermato come all'interno di tale stadio si raggiunga sempre un apprezzabile approccio all'equilibrio termodinamico. L'utilizzo di una miscela di reazione più ricca di ossigeno (aria) permette l'innalzamento globale delle temperature all'interno del sistema che di riflesso incrementano le cinetiche di reazione all'interno di tale stadio facilitando il raggiungimento dei valori di equilibrio. Visti invece i problemi riscontrati nella sezione di shift, è stata testata anche la possibilità di utilizzare un doppio stadio di WGS. Si è verificato che nel primo stadio si assicura una conversione di circa il 40%, mentre nel secondo la conversione aumenta di solo il 10% circa. Inoltre, in uscita al secondo stadio di WGS, la composizione letta risulta ancora distante dai valori di equilibrio termodinamico. Anche nel caso di doppia sezione l'analisi dei dati ha evidenziato la concomitanza di limiti tanto cinetici che termodinamici, dettati senz'altro dal basso contenuto di acqua all'interno del sistema, ma anche dalla natura del catalizzatore, che sembra non essere capace di attivare efficacemente la reazione di WGS

nelle condizioni operative utilizzate. Infine, i dati raccolti hanno evidenziato la bassa selettività del catalizzatore nei confronti della reazione di metanazione, confermata dal fatto che la concentrazione del metano non varia tra ATR e WGS. Alla luce delle problematiche emerse in fase di test preliminare, il sistema di reazione è stato opportunamente modificato. In particolare, è stato ottimizzato il sistema coibentato, al fine di ridurre le perdite di calore e minimizzare i transitori termici. Inoltre, per ottenere portate di alimentazione più elevate, sono state ottimizzate le linee di alimentazione gassosa, minimizzando così le perdite di carico concentrate con un raddoppio delle tubazioni in ingresso ed in uscita al controllore dell'aria. I test hanno confermato anche in questo caso le buone prestazioni del sistema ATR, che raggiunge agevolmente l'equilibrio termodinamico. La concentrazione di CO in uscita dallo stadio di ATR, sensibilmente inferiore rispetto al valore termodinamico atteso, dimostra un'adeguata attività in questo stadio nei confronti della reazione di WGS.

Lo stadio di WGS, tuttavia, continua a soffrire i ridotti tempi di contatto, presentando una composizione in uscita lontana dai valori termodinamici. Si è evidenziato che, anche impiegando la configurazione ottimizzata del sistema, aumentare il contenuto di acqua non comporta evidenti giovamenti dal punto di vista della conversione, che risulta "limitata" dalla temperatura in uscita dal modulo. Da un lato emerge il limite termodinamico evidenziato dai valori di conversione termodinamici non superiori al 70%, dall'altro l'utilizzo del doppio stadio supportato da un migliore isolamento termico ha migliorato il comportamento dal punto di vista cinetico, migliorando quindi la conversione pur ottenendo un approccio all'equilibrio termodinamico non superiore al 17%. Tutti i test effettuati con la nuova configurazione hanno comunque evidenziato una produttività di almeno 7 Nm³/h di idrogeno in tutte le condizioni operative testate. La maggiore velocità spaziale e l'incremento dell'acqua in alimentazione se da un lato non ha modificato in modo netto il comportamento della WGS d'altra parte ha in generale aiutato la resa in idrogeno del processo. Nei test effettuati con un maggiore rapporto acqua/metano è stata raggiunta facilmente la portata di idrogeno in uscita di 10 Nm³/h., approcciando al 90% il valore massimo ottenibile.

I risultati proposti hanno quindi evidenziato come un incremento della velocità spaziale non peggiori le performance del modulo ATR che continua a fornire performance adeguate anche con ridotti tempi di contatto. Si ritiene che il sistema sia in grado di garantire produttività anche oltre i 10 Nmc/h di idrogeno. E' comunque necessario sottolineare nuovamente che l'aumento della velocità spaziale ha un effetto peggiorativo per il modulo di WGS, dove la riduzione del tempo di contatto porta in generale ad un minor avanzamento della reazione.

In un'ottica di ulteriore miglioramento del sistema, oltre alla già citata riprogettazione del modulo di scambio termico con riduzione della sezione di produzione vapore, si può ipotizzare di implementare anche un piccolo generatore di vapore elettrico, da utilizzare solo nella fase iniziale in modo da incrementare la quantità di calore che afferisce nella sezione di WGS, aumentando così la resa del processo, a discapito di un piccolo peggioramento dello specifico elettrico. Parallelamente sempre sulla sezione di WGS risulta opportuno aumentare la dimensione del letto catalitico al fine di incrementare i tempi di contatto tra i fluidi ed il catalizzatore e consentire una miglior conversione del CO.

Concludendo, le attività svolte hanno permesso di studiare e sviluppare un sistema pilota innovativo integrato di conversione catalitica di idrocarburi gassosi in gas di sintesi e/o idrogeno, integrato con stadi di water gas shift per l'impiego in sistemi decentralizzati di generazione di idrogeno e/o energia per applicazioni di taglia medio-piccola.

Pertanto, si riconfermano gli elevati contenuti innovativi del processo studiato e sviluppato e l'interesse per un successivo scale-up ad un sistema da circa 50 Nm³/h di idrogeno prodotto che è il size industrialmente di maggiore interesse per applicazioni di mercato legate anche alla mobilità sostenibile con una produzione distribuita.

13. Bibliografia

1. *La produzione distribuita di idrogeno*. **P. Cavallero, G. Iaquaniello, A. Mangiapane**. 2, s.l. : Impiantistica Italiana, XVIII - 2005
2. *Reforming of natural gas - Hydrogen generation for small scale stationary fuel cell system*. **A. Heinzl, B. Vogel, P. Hubner**. s.l. : Journal of Power Sources, 2002, Vol. 105, 202-207.
3. *Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over an Rh/CeO₂ catalyst*. **Weijie Cai, Fagen Wang, A.C. Van Veen, H. Provendier, C. Mirodatos, Wenjie Shen**. s.l. : Catalysis Today, 2008, Vol. 138, 152-156.
4. *Small-scale testing of a precious metal catalyst in the autothermal reforming of various hydrocarbon feeds*. **C. Palm, P. Cremer, R. Peters, D. Stolten**. s.l. : Journal of Power Sources, 2002, Vol. 106, 231-237.
5. *Diesel fuel processor for hydrogen production for 5 kW fuel cell application*. **D. Sopena, A. Melgar, Y. Briceno, R. M. Navarro, M. M. Alvarez- Galvan, F. Rosa**. s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2007, Vol. 32, 1429-1436.
6. *Design and development of a diesel and JP-8 logistic fuel processor*. **Subir Roychoudhury, Maxim Lyubovsky, D. Walsh, Deryn Chu, Erik Kallio**. s.l. : Journal of Power Sources, 2006, Vol. 160, 510-513.
7. *Characterization of kilowatt-scale autothermal reformer for production of hydrogen from heavy hydrocarbons*. **D.J. Liu, T.D. Kaun, H.K. Liao, S. Ahmed**. s.l.: International Journal of Hydrogen Energy, 2004, Vol. 29, 1035-1046.
8. *Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over a Ni/Al₂O₃ catalyst*. **Dhammike Dissanayake, Michael P. Rosynek, Karl C. C. Kharas2 and Jack H. Lunsford**. s.l. : Journal of Catalysis, 1991, Vol. 132, 117-127 .
9. *Additive effect of noble metals on NiO-MgO solid solution in oxidative steam reforming of methane under atmospheric and pressurized conditions*. **M. Nurunnabi, Y. Mukainakano, S. Kado, B. Li, K. Kunimori, K. Suzuki, K. Fujimoto, K. Tomishige**. s.l. : Applied Catalysis A: General, 2006, Vol. 299, 145-156 .
10. *Methane partial oxidation over NiO/MgO solid solution catalysts*. **Eli Ruckenstein, Yun Hang Hu**. s.l. : Applied Catalysis A: General, 1999, Vol. 183, 85-92.
11. *Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts*. **S. Ayabe, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, Y. Teraoka, K. Eguchi**. s.l. : Applied Catalysis A: General, 2003, Vol. 241, 261-269.
12. *Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials*. **Trovarelli, Alessandro**. s.l. : Catalysis Reviews, 1996, Vol. 38, 439-520.
13. *Effect of Transition Metals (Cu, Co and Fe) on the Autothermal Reforming of Methane over Ni/Ce_{0.2}Zr_{0.1}Al_{0.7}O_x Catalyst*. **X. Dong, X. Cai, Y. Song, W. Lin**. s.l. : Journal of Natural Gas Chemistry, 2007, Vol. 16, 31-36.
14. *Production of syngas via autothermal reforming of methane in a fluidized-bed reactor over the combined CeO₂-ZrO₂/SiO₂ supported Ni catalysts*. **J. Gao, J. Guo, D. Liang, Z. Hou, J. Fei, X. Zheng**. s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2008, Vol. 33, 5493-5500.
15. *The effect of the addition of Y₂O₃ to Ni/a-Al₂O₃ catalysts on the autothermal reforming of methane*. **D.C.R.M. Santos, L. Madeira, F.B. Passos**. s.l. : Catalysis Today, 2009, Vol. (articolo in stampa).
16. *Catalytic autothermal reforming*. In: *Annual progress report*. **M. Krumpelt, R. Wilkenhoener, D.J. Carter, J.M. Bae, J.P. Kopasz, T. Krause**. s.l. : US DOE, Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of Transportation Technologies, pp 66-70, 2000.
17. *Renewable hydrogen by autothermal steam reforming of volatile carbohydrates*. **P.J. Dauenhauer, J.R. Salge, L.D. Schmidt**. s.l. : Journal of Catalysis, 2006, Vol. 224, 238-247.

18. *Zirconia-supported bimetallic RhPt catalyst: Characterization and testing in autothermal reforming of simulated gasoline.* **Reetta K. Kaila, Andrea Gutierrez, Riku Slioor, Marianna Kemell, Markku Leskela, A. Outi I. Krausae.** s.l. : Applied Catalyst B: Environmental, 2008, Vol. 84, 223-232.
19. *A combined thermodynamic/experimental study for the optimisation of hydrogen production by catalytic reforming of isooctane.* **L. Villegas, N. Guilhaume, H. Provendier, C. Daniel, F. Masset, C. Mirodatos.** s.l. : Applied Catalysis A: General, 2005, Vol. 281, 75-83.
20. *Catalytic poisoning reforming of diesel fuel for hydrogen generation in fuel cells. (II) Catalyst poisoning and characterization studies.* **Praveen K. Cheekatamarla, Alan M. Lane.** s.l. : Journal of Power Sources, 2006, Vol. 154, 223-231.
21. *Modelling and dynamic simulation of a fuel cell system with an autothermal gasoline reformer.* **Marc Sommer, Arnold Lamm, Andreas Docter, David Agar.** s.l.: Journal of Power Sources, 2004, Vol. 127, 313-318.
22. *Conceptual design and selection of a biodiesel fuel processor for a vehicle fuel cell auxiliary power unit.* **S. Specchia, F.W.A. Tillemans, P.F. van den Oosterkamp, G. Saracco.** s.l. : Journal of Power Sources, 2005, Vol. 145, 683-690.
23. *Performance improvement of diesel autothermal reformer by applying ultrasonic injector for effective fuel delivery.* **Inyong Kang, Joongmeyon Bae, Sangho Yoon, Youngsun Yoo.** s.l. : Journal of Power Sources, 2007, Vol. 172, 845-852.
24. *Hydrogen production by reforming of iso-octane using spray-pulsed injection and effect of non-thermal plasma.* **Rajesh B. Biniwale, Akira Mizuno, Masaru Ichikawa.** s.l. : Applied Catalyst A: General, 2004, Vol. 276, 169-177.
25. *Dispositivo e metodo per la separazione di gas tramite membrane a forma tubolare.* **Beccalli Massimo, Valtolina Daniele, Carnevale Stefano.** Brevetto n. 102016000028827, 2016.
26. *Device and method for gas separation through tubular gas permeation membranes.* **Beccalli Massimo, Valtolina Daniele, Carnevale Stefano.** Brevetto n. 5121207, 2017.
27. *A gas-adsorbing porous aromatic hyper-cross-linked polymer and method of preparing thereof.* **Marchese Leonardo, Gatti Giorgio, Tei Lorenzo, Valtolina Daniele, Errahali Mina, Cossi Maurizio.** Brevetto n. EP16714001.1, 2017.

14. Nomenclatura

APR: Adiabatic Pre-Reforming, pre-reforming adiabatico

ATR: Autothermal Reforming, reforming autotermico

CMR: Catalytic Membrane Reactor, reattore catalitico a membrana

CPO: Catalytic Partial Oxidation, ossidazione parziale catalitica

FT: Fischer Tropsch, processo per convertire i gas di sintesi in idrocarburi

GHSV: Gas Hourly Space Velocity, velocità spaziale oraria del gas

MR: Membrane Reactor, reattore a membrana

POX: Partial Oxidation, processo di ossidazione parziale di idrocarburi

PROX: Preferential Oxidation, ossidazione selettiva della CO

PSA: Pressure Swing Adsorption, adsorbimento dell'oscillazione di pressione

PWM: Pulse-Width Modulation, modulazione di larghezza di impulso

SMR: Steam Methane Reforming, reforming con vapore del metano

WGSR: Water Gas Shift Reaction, reazione di spostamento del gas d'acqua