



Ricerca di Sistema elettrico

Definizione della configurazione e
dimensionamento di massima di un reattore
prototipale per la produzione di idrogeno
mediante conversione termocatalitica del biogas

Luca Turchetti

Definizione della configurazione e dimensionamento di massima di un reattore prototipale per la produzione di idrogeno mediante conversione termocatalitica del biogas

Luca Turchetti

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti

Work package: Power to gas

Linea di attività: Progettazione preliminare di un reattore a membrana innovativo per la produzione di idrogeno mediante conversione termocatalitica del biogas

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Luca Turchetti ENEA

Indice

| | |
|---|----|
| SOMMARIO..... | 4 |
| 1 INTRODUZIONE..... | 5 |
| 2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI..... | 6 |
| 2.1 DEFINIZIONE DELLA CONFIGURAZIONE DEL REATTORE | 6 |
| 2.2 ANALISI TERMODINAMICA DEL SISTEMA REAGENTE..... | 8 |
| 2.2.1 <i>Formazione di coke</i> | 9 |
| 2.2.2 <i>Composizione della miscela e conversione del metano all'equilibrio</i> | 9 |
| 2.3 MODELLO SEMPLIFICATO DEL REATTORE | 11 |
| 2.3.1 <i>Sviluppo del modello</i> | 11 |
| 2.3.2 <i>Valore dei parametri</i> | 13 |
| 2.4 ANALISI DELLE SIMULAZIONI | 14 |
| 2.4.1 <i>Caso base</i> | 15 |
| 2.4.2 <i>Analisi di sensibilità per i principali parametri del modello</i> | 18 |
| 2.4.3 <i>Effetto della portata di gas di sweep</i> | 18 |
| 2.4.4 <i>Effetto del rapporto vapore-metano nell'alimentazione</i> | 19 |
| 2.4.5 <i>Effetto della temperatura di riscaldamento del reattore</i> | 20 |
| 2.4.6 <i>Effetto della pressione operativa nello spazio di reazione</i> | 21 |
| 2.4.7 <i>Effetto della geometria del reattore</i> | 22 |
| 2.5 INDICAZIONI PER UN DIMENSIONAMENTO DI MASSIMA..... | 23 |
| 3 CONCLUSIONI..... | 23 |
| BIBLIOGRAFIA | 24 |
| SIMBOLI, ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI | 25 |

Sommario

Nel presente documento vengono riportati i risultati di un'analisi preliminare volta a definire la configurazione, la geometria di massima ed il range di condizioni operative interessanti per un reattore innovativo per la produzione di idrogeno tramite steam reforming del biogas. Tale reattore è concepito per operare a temperature notevolmente più basse (<550 °C) rispetto a quelle comunemente utilizzate nei processi di steam reforming (>700°C), consentendo l'utilizzo di materiali costruttivi meno costosi, semplificando e rendendo più sicura la gestione del reattore stesso e del *balance of plant* e permettendo di alimentare il processo con calore rinnovabile, in modo da ottenere idrogeno verde al 100%. Per poter raggiungere conversioni del metano industrialmente rilevanti nonostante la bassa temperatura operativa, il reattore integra nello spazio di reazione una membrana che, rimuovendo in modo selettivo l'idrogeno, spinge le reazioni verso la formazione dei prodotti. Inoltre, l'integrazione della membrana consente di ottenere un'unità compatta che, in un'ottica di intensificazione di processo, realizza in un'unica apparecchiatura la produzione e la purificazione dell'idrogeno.

L'analisi presentata si basa sulla simulazione del comportamento del reattore attraverso un modello matematico monodimensionale semplificato. In attesa di dati dettagliati su componenti chiave quali il catalizzatore e la membrana, che verranno sviluppati e/o selezionati in altre linee di attività, per la definizione del valore dei parametri del modello si è tenuto conto di dati di letteratura e dell'esperienza maturata nell'ambito di un precedente progetto di ricerca, nel quale un reattore analogo, ma con configurazione differente, è stato sviluppato e testato per il reforming del solo metano.

I risultati delle simulazioni effettuate confermano alcuni importanti vantaggi del reforming del biogas a membrana a bassa temperatura rispetto ad un processo convenzionale condotto nelle stesse condizioni. In primo luogo la conversione del metano che è possibile ottenere è molto più elevata (oltre 4 volte maggiore, nella condizione scelta come riferimento), fino a poter essere completa sotto opportune condizioni. Inoltre, la concentrazione di CO nell'effluente del reattore è molto bassa (dell'ordine dell'1% in volume), senza richiedere un secondo reattore per la reazione di *water gas shift*. Allo stesso tempo, la CO₂ che si accumula nella corrente di ritenuto viene concentrata in modo significativo (oltre 85% in volume su base secca), semplificando l'applicazione di processi di cattura a valle del reattore.

Le simulazioni hanno anche permesso di individuare degli intervalli di interesse per le condizioni operative ed i parametri geometrici del reattore, tra cui temperatura (500-550 °C) e pressione (9-11 bar) di esercizio ed area specifica della membrana (>1,6 m² per Nm³/h di metano alimentato con il biogas).

L'analisi semplificata presentata in questo documento costituisce un punto di partenza per uno studio più dettagliato che verrà sviluppato in successive linee di attività che mirano ad un progetto di dettaglio, alla realizzazione e alla validazione sperimentale del reattore considerato.

1 Introduzione

Dopo essere stato protagonista, negli ultimi decenni, di ondate cicliche di grande entusiasmo e profondo scetticismo, l'idrogeno si è ora indiscutibilmente affermato come elemento chiave per la transizione energetica ed è al centro delle agende politiche e delle strategie energetiche di numerosi Paesi del mondo e della Commissione Europea [1].

Tuttavia, solo il cosiddetto idrogeno "verde", ovvero prodotto da fonti rinnovabili senza emissioni climalteranti, potrà ricoprire questo ruolo di primo piano. Infatti, l'idrogeno prodotto dal reforming del gas naturale ("grigio"), dalla gasificazione del carbone ("nero") e della lignite ("marrone"), che costituisce oggi complessivamente circa il 99% dell'idrogeno prodotto a livello mondiale, è associato ad ingenti emissioni di anidride carbonica. Risulta quindi evidente che i processi produttivi convenzionali basati sull'uso di materie prime e combustibili fossili dovranno essere progressivamente dismessi, lasciando il posto a nuovi processi basati sull'uso di fonti rinnovabili. Fino al raggiungimento di questo obiettivo, fissato dall'Unione Europea al 2050, l'idrogeno "blu", ovvero prodotto con processi convenzionali accoppiati a sistemi di cattura e stoccaggio dell'anidride carbonica, contribuirà a soddisfare l'incremento della domanda di idrogeno senza impatti significativi sul clima, favorendo al contempo lo sviluppo delle infrastrutture necessarie per l'ingresso dell'idrogeno verde nei sistemi energetici.

Ad oggi, il processo maggiormente consolidato e tecnologicamente maturo per produrre idrogeno verde è l'elettrolisi dell'acqua alimentata con elettricità prodotta da tecnologie rinnovabili elettriche quali eolico e fotovoltaico. La principale strategia di integrazione della fonte energetica nel processo consiste nella connessione dell'elettrolizzatore ad una rete con elevata quota di rinnovabili, considerando in particolare la possibilità di utilizzare la produzione di idrogeno come mezzo di bilanciamento della rete: in questo modo, tra l'altro, è possibile favorire la penetrazione delle stesse fonti rinnovabili non programmabili nel sistema energetico. L'accoppiamento off-grid con la fonte rinnovabile risulta ad oggi meno conveniente e più difficile da gestire, anche se comunque rilevante.

Oltre all'elettrolisi, la ricerca internazionale sta esplorando altre strade per la produzione di idrogeno verde, basate anche sull'uso di fonti rinnovabili non elettriche come le biomasse o il calore solare, in modo da sfruttare appieno la flessibilità del vettore idrogeno rispetto alle risorse/infrastrutture energetiche ed al contesto produttivo locali. In questo ambito, appare molto interessante la prospettiva di adattare i processi di produzione di idrogeno convenzionali basati sulla trasformazione di fonti carboniose (e.g., lo steam reforming), all'alimentazione con energia e materie prime rinnovabili quali biogas o biometano. Rispetto ai processi elettrolitici, quest'ultimo approccio richiederebbe un cambiamento meno radicale nei sistemi produttivi attuali, consentendo di valorizzare nel breve periodo parte del know-how e degli asset già disponibili. In quest'ottica, il reforming di combustibili rinnovabili si pone come una tecnologia ideale per accelerare la penetrazione dell'idrogeno verde nei sistemi produttivi ed energetici ed accompagnare la transizione energetica verso il raggiungimento dell'ambizioso obiettivo di emissioni climalteranti nette nulle.

Un aspetto importante per facilitare l'accoppiamento dei processi di reforming con fonti rinnovabili è l'abbassamento delle temperature operative, che per i sistemi tradizionali raggiungono i 700-1000°C per ottenere conversioni di metano industrialmente interessanti. Infatti, poiché lo steam reforming è un processo fortemente endotermico e soggetto ad equilibrio, al di sotto di queste temperature si raggiungerebbero conversioni per singolo passaggio molto basse, rendendo necessaria la separazione a valle del reattore ed il ricircolo di rilevanti quantità di metano non reagito.

L'uso di reattori a membrana è stato studiato come una possibile soluzione per condurre i processi di steam reforming del biogas a temperature più basse, senza limitazioni rilevanti nella conversione di metano ottenibile [2, 3, 4]. Questo tipo di reattore integra nello spazio di reazione una membrana che, rimuovendo in modo selettivo l'idrogeno, spinge le reazioni verso la formazione dei prodotti, superando i limiti imposti dalla termodinamica per un reattore convenzionale operante nelle stesse condizioni. Inoltre, l'integrazione

della membrana consente di ottenere un'unità compatta che, in un'ottica di intensificazione di processo, realizza in un'unica apparecchiatura la produzione e la purificazione dell'idrogeno.

Un'esperienza particolarmente significativa sullo sviluppo di reattori di reforming a membrana alimentabili con energia rinnovabile è stata maturata nell'ambito del progetto CoMETHy [5, 6], che ha portato alla realizzazione e validazione sperimentale di un prototipo dalla capacità nominale di 2 Nm³/h di idrogeno [7].

Partendo dai risultati ottenuti nel progetto CoMETHy, questo lavoro mira a sviluppare un nuovo reattore per lo steam reforming del biogas, con scalabilità e compattezza migliorate grazie ad una nuova configurazione. In particolare, l'attività presentata in questo rapporto tecnico rappresenta un primo passo verso la progettazione di dettaglio, la realizzazione e la validazione sperimentale del nuovo reattore, attraverso la definizione della geometria di massima e del range di condizioni operative interessanti da esplorare in una campagna sperimentale dedicata.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Definizione della configurazione del reattore

Lo sviluppo del reattore considerato in questo lavoro parte dall'esperienza maturata nel progetto CoMETHy, in cui è stato realizzato un prototipo di reattore a membrana analogo, validato sperimentalmente per il reforming del solo metano.

La configurazione del reattore sviluppato per il progetto CoMETHy, analoga a quella degli scambiatori di calore a fascio tubiero, è schematicamente rappresentata in Figura 1 [7]. Il calore di processo viene fornito da un fluido termovettore (*heat transfer fluid*, HTF) che scorre lato mantello, esternamente ad un fascio di reattori tubolari (per semplicità, in Figura 1 ne viene rappresentato solo uno). In particolare, nel caso del progetto CoMETHy il fluido termovettore è costituito da una miscela commerciale di sali fusi (NaNO₃/KNO₃ 60/40 w/w) ampiamente utilizzata negli impianti solari termodinamici attualmente in esercizio, operante nel range di temperatura 290-550 °C allo stato liquido e pressione atmosferica; Ogni reattore tubolare è costituito da due principali elementi coassiali: un tubo esterno di acciaio, in contatto con il fluido termovettore, ed una membrana tubolare interna permeabile in modo selettivo all'idrogeno. I reagenti vengono alimentati nello spazio anulare compreso tra i due cilindri coassiali, dove si trova il catalizzatore (spazio di reazione). L'idrogeno prodotto dalla reazione di reforming può permeare attraverso la membrana, generando una corrente che scorre all'interno della membrana stessa (spazio di permeazione). Un gas di *sweep* costituito da vapore ad alta temperatura viene alimentato nello spazio di permeazione in controcorrente rispetto all'alimentazione del reattore con lo scopo di abbassare la pressione parziale di idrogeno a valle della membrana e favorire la permeazione.

La configurazione del reattore CoMETHy è caratterizzata da una discreta modularità e scalabilità. Entro opportuni limiti, la capacità di una singola unità può essere incrementata aumentando il numero di reattori tubolari operanti in parallelo, dovendo però riconsiderare le dimensioni del mantello, oltre alla fluidodinamica e allo scambio termico nel fluido termovettore. Ovviamente, la scalabilità per una singola unità non è illimitata e all'aumentare della capacità del reattore e quindi del numero dei moduli tubolari, può essere necessario ricorrere a più unità in parallelo, riducendo i vantaggi dell'economia di scala.

Rispetto al reattore CoMETHy, quello considerato in questo lavoro presenta una configurazione planare, che può portare vantaggi in termini di modularità, scalabilità e compattezza. Uno schema semplificato della configurazione planare ipotizzata è rappresentato in Figura 2. Il reattore si presenta come una serie di canali piani sottili (fenditure a sezione rettangolare, aventi una dimensione significativamente più piccola delle altre due) adiacenti. In particolare, sono presenti tre diversi tipi di canale:

- Canale di reazione: dove viene inviata l'alimentazione del reattore e avviene la reazione di reforming. Il catalizzatore è ovviamente collocato in questo canale.

- Canale di permeazione: dove viene raccolto l'idrogeno che permea attraverso la membrana ed eventualmente viene alimentato il gas di sweep. Il canale di permeazione è separato da quello di reazione dalla membrana.
- Canale del fluido termovettore: dove scorre il fluido che fornisce il calore necessario al processo. Questo canale è separato dal canale di reazione dalla superficie di scambio termico.

Indipendentemente dalla logica con la quale sono alternati i tre tipi di canale nella struttura del reattore, si può individuare un modulo fondamentale che si ripete, costituito da un canale di reazione frapposto tra un canale del fluido termovettore ed uno di permeazione. Pertanto, nel seguito verrà considerato solo questo modulo, che è sufficiente per descrivere il comportamento dell'intero reattore. La struttura considerata è quindi fortemente modulare e semplicemente scalabile variando il numero di moduli. Inoltre, rispetto alla configurazione a fascio tubiero, la struttura planare si presta a raggiungere aree di scambio (di calore e di materia) per unità di volume più elevate, a beneficio della compattezza del reattore.

Nel seguito si farà spesso riferimento alle 3 dimensioni del canale di reazione, indicando con L , W e d rispettivamente la lunghezza (nella direzione del flusso dei reagenti), la larghezza (dimensione trasversale maggiore) e lo spessore (dimensione trasversale minore) del canale. Inoltre si indicherà con $A = W \cdot L$ sia l'area della superficie di scambio di calore che quella della membrana, che hanno lo stesso valore data la geometria considerata. Con $S = d \cdot W$ si indicherà invece l'area della sezione trasversale del canale.

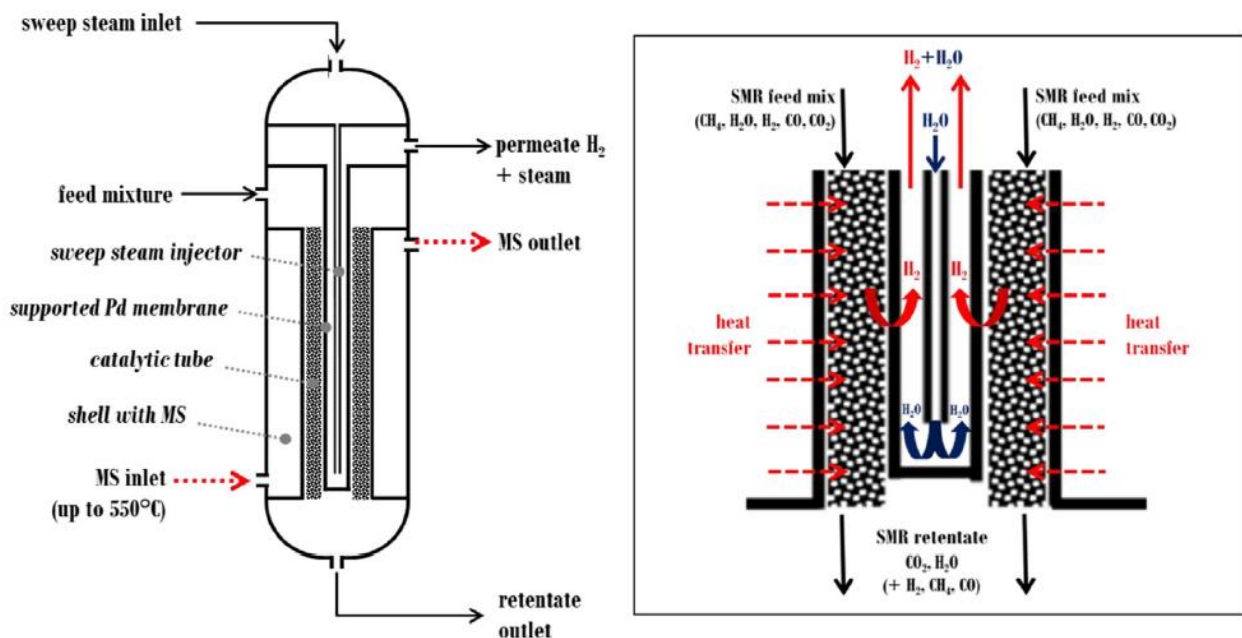


Figura 1 Schema semplificato della configurazione del reattore CoMETHy [7].

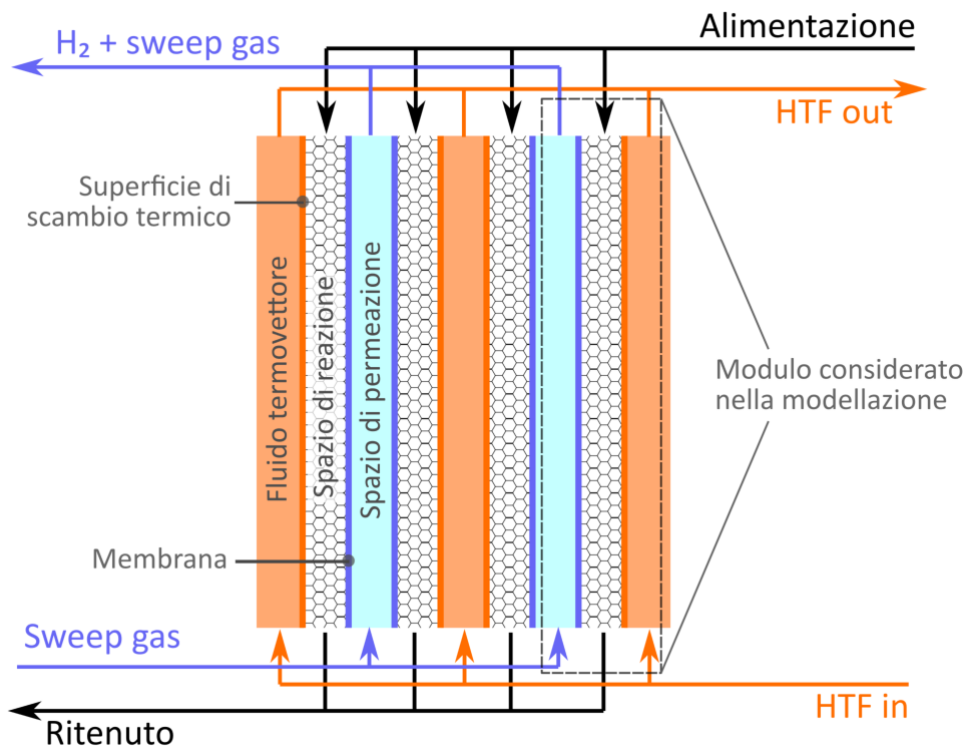


Figura 2 Schema semplificato del reattore planare considerato in questo lavoro. Il numero di elementi rappresentati è puramente indicativo. Nel riquadro tratteggiato è evidenziato l'elemento modulare del reattore considerato nella modellazione.

2.2 Analisi termodinamica del sistema reagente

Il biogas è una miscela gassosa costituita principalmente da metano (50-70% vol) e anidride carbonica (30-45% vol) prodotta per fermentazione anaerobica di biomasse condotta in modo controllato in reattori biologici detti digestori. Oltre ai due componenti principali, il biogas all'uscita dal digestore è in genere saturo di vapor d'acqua e contiene contaminanti in quantità variabile, dipendente dalle caratteristiche della biomassa e dal processo produttivo utilizzati. Tra tali sostanze è da considerare soprattutto l'acido solfidrico, sia dal punto di vista quantitativo che per la sua aggressività chimica e tossicità, che lo rendono molto dannoso per i materiali costruttivi e per i catalizzatori utilizzati nel processamento del biogas, oltre che pericoloso per la sicurezza e l'ambiente; possono inoltre essere presenti ammoniaca, ossigeno, azoto, particelle solide trascinate.

Nel seguito si assume, come peraltro necessario, che il biogas grezzo sia stato sottoposto a rimozione dell'umidità e dei contaminanti prima di essere alimentato al reattore di reforming. Pertanto, il biogas verrà considerato come una miscela CH_4/CO_2 con rapporto molare 1:1 (che può essere considerato un valore minimo e pertanto conservativo). L'alimentazione del reattore è costituita da biogas miscelato a vapore in proporzioni variabili.

Le reazioni che possono aver luogo nei processi di steam reforming di correnti contenenti metano sono numerose, le più importanti e termodinamicamente più probabili sono riportate in Tabella 1.

Le prime 3 reazioni riportate in Tabella 1 sono le più rilevanti nel caso di processi di steam reforming tradizionali, per i quali l'alimentazione del reattore è costituita da metano e vapore. La quarta reazione diviene importante nel caso in cui l'alimentazione contenga una quantità significativa di anidride carbonica, come nel caso del reforming del biogas. Infine, le ultime tre reazioni riportate sono quelle che possono portare alla produzione di carbonio solido (coke) e devono essere evitate; infatti, il coke tende a formarsi ed accumularsi sul catalizzatore, portando rapidamente alla sua disattivazione.

Tabella 1 Elenco delle principali reazioni che hanno luogo nel processo di steam reforming del metano

| Reazione | Nome | Abbreviazione |
|---|--------------------------|---------------|
| $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$ | Steam reforming | SR |
| $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ | Reazione del gas d'acqua | WGS |
| $CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$ | Overall steam reforming | OSR |
| $CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$ | Dry reforming | DR |
| $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$ | Methane cracking | MC |
| $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ | Boudouard | B |
| $CO + H_2 \rightleftharpoons C + H_2O$ | Gassificazione inversa | RG |

Tra le sette reazioni riportate in Tabella 1, solo tre sono termodinamicamente indipendenti (due, se non vengono considerate le reazioni di formazione del coke).

Sulla base di queste considerazioni è stata in primo luogo effettuata un'analisi termodinamica del sistema reagente per determinare (ed escludere) le condizioni operative che possono portare alla formazione di coke sul catalizzatore; inoltre è stata valutata la massima conversione di metano che può essere raggiunta con un reattore di reforming convenzionale operante in uno specifico set di condizioni operative.

2.2.1 Formazione di coke

Le condizioni che all'equilibrio termodinamico portano alla formazione di coke per un'alimentazione $CH_4/CO_2/H_2O$, con rapporto molare CH_4/CO_2 (nel seguito indicato con s_{CO_2}) pari a 1 e rapporto molare CH_4/H_2O (nel seguito indicato come rapporto *steam-to-methane*, o s_{H_2O}) variabile sono mappate in Figura 3. La regione del grafico ombreggiata, il cui limite è tracciato per diverse pressioni, corrisponde alle condizioni di formazione del coke. Si nota che la formazione di coke è favorita da basse temperature operative e bassi rapporti *steam-to-methane*. L'effetto della pressione invece dipende dal range di temperatura considerato. Per temperature inferiori a circa 550 °C (range di interesse in questo lavoro), un aumento della pressione sfavorisce la formazione di coke mentre al di sopra di 550 °C l'effetto è opposto. Considerando temperature operative nel range 450-550 °C, appare necessario operare con un rapporto $s_{H_2O} > 2,5$, in eccesso rispetto al valore stechiometrico richiesto per lo steam reforming completo del metano ($s_{H_2O} = 2$).

E' opportuno sottolineare che la rimozione di idrogeno dall'ambiente di reazione che si ha in un reattore a membrana (e non considerata in Figura 3) è un fattore che favorisce la formazione di coke [8]. Pertanto è opportuno operare in condizioni operative conservative e verificare preliminarmente la stabilità del catalizzatore selezionato.

2.2.2 Composizione della miscela e conversione del metano all'equilibrio

In Tabella 2 si riportano la composizione della miscela e la conversione di metano che si raggiungono in condizioni di equilibrio termodinamico per un reattore convenzionale (non a membrana) operante in diverse condizioni di pressione, temperatura e rapporto *steam-to-methane*. Trattandosi di un processo fortemente endotermico, il reforming è favorito da incrementi nella temperatura operativa. Un aumento della pressione sfavorisce invece il processo dal punto di vista termodinamico, anche se nella pratica industriale la reazione è condotta anche a pressioni intorno ai 30 bar per ridurre il volume delle apparecchiature necessarie. Nelle condizioni considerate in Tabella 2 la conversione del metano è sempre troppo bassa per essere industrialmente interessante; i valori ottenuti verranno nel seguito utilizzati come riferimento per valutare l'incremento di performance che si può raggiungere utilizzando, nelle stesse condizioni, un reattore a membrana.

Infine, in Tabella 3 si riportano i valori della temperatura adiabatica di reazione e della corrispondente conversione del metano per alcune condizioni operative. Questi valori vengono utilizzati nella formulazione del modello del reattore descritto nelle sezioni successive.

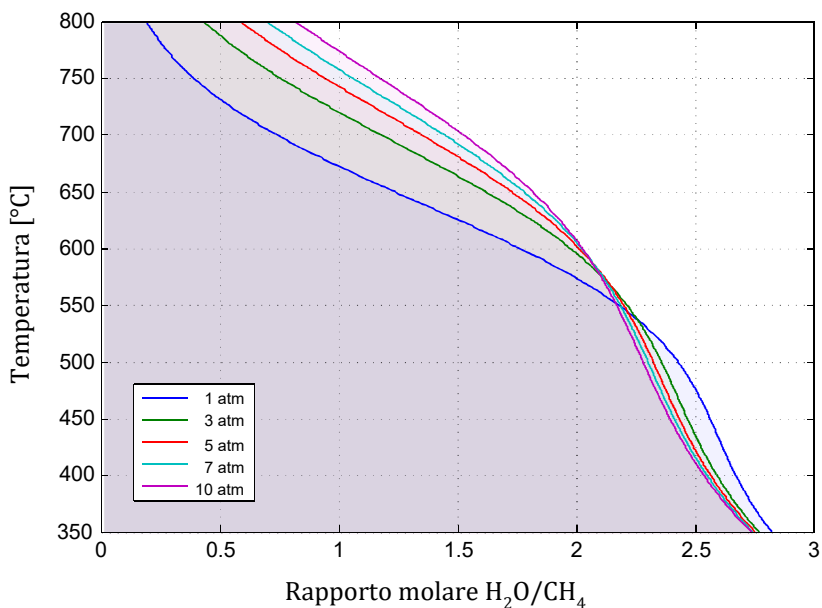


Figura 3 Condizioni termodinamiche di formazione di coke per un'alimentazione con rapporto molare $CO_2/CH_4=1$ in assenza di rimozione di idrogeno. La zona a sinistra delle curve tracciate a diverse pressioni corrisponde alle condizioni in cui si forma il coke.

Tabella 2 Composizione della miscela e conversione del metano in condizioni di equilibrio termodinamico per un reattore convenzionale.

| S_{H_2O} | P (atm) | T (°C) | y_{CH_4} | y_{CO_2} | y_{CO} | y_{H_2} | y_{H_2O} | X_{CH_4} |
|------------|-----------|----------|------------|------------|----------|-----------|------------|------------|
| 3 | 1 | 450 | 13,4% | 21,8% | 1,0% | 17,8% | 46,0% | 26,0% |
| | 5 | 450 | 16,7% | 21,0% | 0,4% | 9,1% | 52,8% | 12,5% |
| | 9 | 450 | 17,5% | 20,8% | 0,3% | 6,9% | 54,5% | 9,4% |
| | 1 | 500 | 10,2% | 21,7% | 2,5% | 25,5% | 40,1% | 40,7% |
| | 5 | 500 | 14,8% | 21,1% | 1,1% | 13,9% | 49,1% | 20,2% |
| | 9 | 500 | 15,9% | 20,9% | 0,8% | 10,8% | 51,5% | 15,4% |
| | 1 | 550 | 6,6% | 20,6% | 5,2% | 33,2% | 34,5% | 59,4% |
| | 5 | 550 | 12,3% | 20,9% | 2,4% | 19,6% | 44,8% | 31,0% |
| | 9 | 550 | 13,9% | 20,8% | 1,8% | 15,6% | 47,9% | 23,8% |
| 2,5 | 1 | 450 | 15,5% | 23,6% | 1,2% | 17,4% | 42,3% | 23,0% |
| | 5 | 450 | 18,9% | 23,0% | 0,5% | 8,8% | 48,8% | 11,0% |
| | 9 | 450 | 19,7% | 22,8% | 0,4% | 6,7% | 50,4% | 8,3% |
| | 1 | 500 | 12,1% | 23,2% | 2,9% | 25,0% | 36,7% | 36,6% |
| | 5 | 500 | 16,9% | 23,0% | 1,3% | 13,5% | 45,3% | 17,9% |
| | 9 | 500 | 18,1% | 22,9% | 0,9% | 10,5% | 47,6% | 13,6% |
| | 1 | 550 | 8,2% | 21,6% | 6,0% | 32,9% | 31,3% | 54,4% |
| | 5 | 550 | 14,3% | 22,5% | 2,8% | 19,2% | 41,2% | 27,8% |
| | 9 | 550 | 16,0% | 22,6% | 2,0% | 15,2% | 44,2% | 21,2% |

Tabella 3 Temperatura adiabatica di reazione e corrispondente conversione di metano per diverse condizioni di alimentazione di un reattore convenzionale.

| s_{H_2O} | T^{in} (°C) | P (atm) | T_{ad} (°C) | X_{CH_4} |
|------------|---------------|-----------|---------------|------------|
| 3 | 450 | 5 | 394 | 6,7% |
| | 450 | 9 | 403 | 5,6% |
| | 500 | 5 | 423 | 9,3% |
| | 500 | 9 | 434 | 7,9% |
| | 550 | 5 | 448 | 12,3% |
| | 550 | 9 | 462 | 10,6% |
| 2,5 | 450 | 5 | 395 | 5,9% |
| | 450 | 9 | 404 | 5,0% |
| | 500 | 5 | 424 | 8,3% |
| | 500 | 9 | 435 | 7,1% |
| | 550 | 5 | 450 | 11,0% |
| | 550 | 9 | 463 | 9,5% |

2.3 Modello semplificato del reattore

2.3.1 Sviluppo del modello

Per supportare l'individuazione delle condizioni operative più interessanti ed un dimensionamento di massima del reattore, è stato sviluppato un modello matematico semplificato basato sulle seguenti ipotesi:

- Nello spazio di reazione e di permeazione, si tiene conto della variazione delle grandezze fisiche solo in direzione assiale (modello monodimensionale o 1D)
- Nello spazio di reazione e di permeazione il trasporto in direzione assiale è dominato dalla convezione, ovvero fenomeni diffusivi e dispersivi in direzione assiale vengono trascurati (*plug-flow*)
- Le perdite di carico sono trascurabili sia nello spazio di reazione che in quello di permeazione; pertanto sia nello spazio di reazione che in quello di permeazione la pressione è uniforme e vale rispettivamente P e P^{sw} .
- Lo scambio di calore tra lo spazio di reazione e quello di permeazione è trascurabile
- Lo scambio termico con il fluido di trasferimento di calore viene modellizzato considerando una temperatura uniforme sulla superficie di separazione tra i due compartimenti, pari a T_w
- La membrana ha una selettività infinita per l'idrogeno, ovvero è impermeabile a qualsiasi altro componente della miscela gassosa
- La resistenza controllante nel trasferimento di idrogeno dallo spazio di reazione al quello di permeazione è costituita dalla permeazione attraverso la membrana, per la quale si assume valida la legge di Sieverts

$$J_{H_2} = \mathcal{P} \left(\sqrt{p_{H_2}} - \sqrt{p_{H_2}^{sw}} \right) \quad (1)$$

dove J_{H_2} è il flusso permeato di idrogeno, \mathcal{P} la permeanza dell'idrogeno attraverso la membrana, p_{H_2} e $p_{H_2}^{sw}$ le pressioni parziali dell'idrogeno rispettivamente nello spazio di reazione e nello spazio di permeazione.

- La cinetica di reazione è descritta dal modello di Wei e Iglesia [9]. In particolare, la velocità complessiva di consumo del metano tramite le reazioni SR, OSR e DR è proporzionale alla

pressione parziale del metano stesso e la reazione WGS può essere considerata sempre in condizioni di equilibrio:

$$r_{CH_4} = k_{WI}^m p_{CH_4} (1 - \eta_{SR}) \quad (2)$$

dove r_{CH_4} è la velocità di consumo del metano per unità di massa di catalizzatore, p_{CH_4} la pressione parziale del metano, η_{SR} il grado di avvicinamento all'equilibrio (rapporto tra il quoziente di reazione e la costante di equilibrio) della reazione SR (Equazione (11)). La costante cinetica di Wei e Iglesia dipende dalla temperatura con una legge di tipo Arrhenius:

$$k_{WI}^m = k_{WI}^0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

- Le reazioni di formazione del coke non avvengono affatto o avvengono con una velocità sufficientemente bassa da non influire nei bilanci di materia
- Le proprietà fisiche sono costanti (vengono calcolate alla temperatura di alimentazione del reattore che coincide con quella di parete e, per le proprietà della miscela, viene considerata una composizione media nelle condizioni esaminate)

Le principali equazioni del modello sviluppato, poste in forma adimensionale a beneficio di una maggiore generalità dei risultati delle simulazioni e della semplicità di soluzione numerica, sono riportate in Tabella 4 (alcuni dei simboli utilizzati sono definiti in coda a questo documento). Il modello segue l'evoluzione della composizione del gas nello spazio di reazione attraverso tre variabili che, sulla base dei vincoli imposti dalla stechiometria delle reazioni, sono sufficienti a definire l'intera composizione del sistema:

$$X_{CH_4}(z) = \frac{\dot{n}_{CH_4}^{in} - \dot{n}_{CH_4}(z)}{\dot{n}_{CH_4}^{in}} ; X_{CO_2}(z) = \frac{\dot{n}_{CO_2}(z) - \dot{n}_{CO_2}^{in}}{\dot{n}_{CH_4}^{in}} ; X_{H_2}(z) = \frac{\dot{n}_{H_2}(z) - \dot{n}_{H_2}^{in}}{\dot{n}_{CH_4}^{in}} \quad (4)$$

dove \dot{n} indica la portata nello spazio di reazione, i pedici indicano il componente a cui è riferita la portata e l'apice *in* si riferisce alle condizioni dell'alimentazione del reattore. Tra le variabili definite nell'Equazione (4), risulta particolarmente rilevante la conversione del metano, X_{CH_4} , che verrà utilizzata come principale indicatore di performance del processo.

Inoltre, il modello permette di determinare il profilo di temperatura nello spazio di reazione attraverso la temperatura adimensionale definita come:

$$\tilde{T}(z) = \frac{T(z) - T_{ad}}{T_w - T_{ad}} \quad (5)$$

dove T_w è la temperatura di parete già introdotta e T_{ad} la temperatura adiabatica di reazione per un reformer convenzionale (non a membrana), ovvero la temperatura a cui si porta l'alimentazione, quando le reazioni procedono fino al raggiungimento dell'equilibrio termodinamico in assenza di scambio di calore e di idrogeno con l'esterno. Per un reformer convenzionale, T_{ad} corrisponde alla minima temperatura che può essere raggiunta, quando il reattore è termicamente isolato o quando la fornitura di calore di processo non è effettuata in modo efficace. Per un reattore a membrana, a causa della sottrazione di idrogeno dall'ambiente di reazione, l'avanzamento delle reazioni può spingersi oltre il limite imposto dalla termodinamica per un reformer convenzionale e conseguentemente la temperatura può, in linea di principio, scendere al di sotto di T_{ad} . Tuttavia, rispetto all'analisi presentata in questo documento, questa situazione può verificarsi solo in caso di una inadeguata progettazione del sistema di riscaldamento del reattore e non verrà considerata nel seguito.

Tabella 4 Equazioni del modello sviluppato per il reformer a membrana.

Bilanci di materia nello spazio di reazione e di permeazione

$$\frac{dX_{CH_4}}{d\tilde{z}} = \exp\left(-\alpha \frac{1 - \tilde{T}}{\tilde{T} + 1/\vartheta}\right) y_{CH_4} (1 - \eta_{SR}) \quad (6)$$

$$\frac{dX_{H_2}}{d\tilde{z}} = 3 \frac{dX_{CH_4}}{d\tilde{z}} + \frac{dX_{CO_2}}{d\tilde{z}} - St_m \left(\sqrt{y_{H_2}} - \sqrt{y_{H_2}^{sw} \frac{P^{sw}}{P}} \right) \quad (7)$$

$$\eta_{WGS} = 1 \quad (8)$$

$$\frac{d\dot{n}_{H_2}^{sw}}{d\tilde{z}} = St_m \left(\sqrt{y_{H_2}} - \sqrt{y_{H_2}^{sw} \frac{P^{sw}}{P}} \right) \quad (9)$$

$$y_{CH_4} = \frac{1 - X_{CH_4}}{\sum s_i - X_{CH_4} - X_{CO_2} + X_{H_2}} ; y_{H_2}^{sw} = \frac{\dot{n}_{H_2}^{sw}}{\dot{n}_{H_2}^{sw} + f_{sw}} \quad (10)$$

$$\eta_{SR} = \frac{P^2 (s_{H_2} + X_{H_2})^3 (s_{CO} + X_{CH_4} - X_{CO_2})}{K_{SR} (s_{CO_2} - X_{CH_4} - X_{CO_2})} \quad (11)$$

$$\eta_{WGS} = \frac{1}{K_{WGS} (s_{CO} + X_{CH_4} - X_{CO_2}) (s_{H_2O} - X_{CH_4} - X_{CO_2})} \quad (12)$$

Bilancio di energia nello spazio di reazione

$$\left[1 + \frac{c_{p,H_2}}{\bar{c}_p} (X_{H_2} - 3X_{CH_4} - X_{CO_2}) \right] \frac{d\tilde{T}}{d\tilde{z}} + \delta_{SR} \left(\frac{dX_{CH_4}}{d\tilde{z}} + \frac{\delta_{WGS}}{\delta_{SR}} \frac{dX_{CO_2}}{d\tilde{z}} \right) = St_h (1 - \tilde{T}) \quad (13)$$

Condizioni al contorno

$$X_{CH_4}(\tilde{z} = 0) = 0 ; X_{H_2}(\tilde{z} = 0) = 0 ; \tilde{T}(\tilde{z} = 0) = 1 ; \dot{n}_{H_2}^{sw}(\tilde{z} = 1) = 0 \quad (14)$$

Gruppi adimensionali introdotti nelle equazioni del modello

$$St_m = \frac{A_m}{\dot{n}_{CH_4}^{in}} \mathcal{P} \sqrt{P} ; St_h = \frac{A_h}{\dot{n}_{CH_4}^{in}} \frac{h_w}{\bar{c}_p} ; Da = \frac{A}{\dot{n}_{CH_4}^{in}} d\rho_{cat} k_{W1}^m(T_w) P \quad (15)$$

$$\alpha = \frac{E_a}{RT} ; \vartheta = \frac{T_w - T_{ad}}{T_{ad}} ; \delta_j = \frac{\Delta H_j}{\bar{c}_p (T_w - T_{ad})} \quad (16)$$

2.3.2 Valore dei parametri

Per determinare il valore dei parametri necessari all'utilizzo del modello si è fatto riferimento alla letteratura scientifica e all'esperienza maturata nell'ambito del progetto CoMETHy, non essendo ancora disponibili informazioni specifiche per alcuni componenti chiave del nuovo reattore quali il tipo di catalizzatore (il cui sviluppo e selezione sono previsti in una successiva linea di attività) e la membrana da utilizzare.

In particolare, per quanto riguarda la cinetica di reazione, si è fatto riferimento ai valori riportati in letteratura per un catalizzatore a base Ni su supporto misto di ZrO₂ (78%), CeO₂ (17%) e La₂O₃ (5%), sviluppato e testato nell'ambito del progetto CoMETHy sia per il reforming del metano che del biogas [10, 11]. Per tale catalizzatore, è stata studiata la cinetica apparente di reforming su polveri pellettizzate di dimensione caratteristica pari a 250 μm [12], ottenendo un'energia di attivazione pari a 70,76 kJ/mol e valori del fattore pre-esponenziale che dipendono dalla pressione operativa (Tabella 5 Fattore pre-esponenziale per la cinetica apparente di reazione) in modo approssimativamente inversamente proporzionale. Si è tenuto conto di questo andamento per estrapolare il valore del coefficiente pre-esponenziale anche per pressioni più elevate di 7 bar.

Considerando la dimensione delle particelle utilizzate nello studio [12], si ritiene che i parametri ottenuti possano descrivere adeguatamente la cinetica della reazione anche nel caso di catalizzatore depositato su carrier solidi (ad esempio schiume solide) in un washcoat di spessore dell'ordine di grandezza di 100 μm . Per questo tipo di sistema catalitico, inoltre, si può assumere un valore di riferimento di *loading* del catalizzatore (massa di specie attive per unità di volume del letto catalitico), ρ_{cat} , pari a 0,140 g/cm^3 .

Nel caso dell'uso di un carrier granulare di dimensione di ordini di grandezza superiori, potrebbe essere necessario tenere conto di un fattore di efficienza del catalizzatore e di un *loading* differente.

In ogni caso, nelle fasi successive di questa attività, che prevedono lo sviluppo di modelli matematici più dettagliati di quello qui presentato, i parametri relativi alla cinetica di reazione dovranno essere verificati ed eventualmente aggiornati con valori specifici per il catalizzatore effettivamente selezionato per l'utilizzo nel reattore.

Per quanto riguarda il coefficiente di scambio termico tra il letto catalitico e la parete del reattore, h_w , si è fatto riferimento all'espressione riportata in letteratura [13] per schiume solide ceramiche di diverso tipo:

$$Nu_w = \frac{h_w d_{eq}}{k_g} = 10,71 Re^{0,29} Pr^{1/3} \quad (17)$$

L'espressione è stata ottenuta per un letto cilindrico, e viene qui applicata utilizzando il diametro equivalente dello spazio di reazione, $d_{eq} = 4d$, come lunghezza caratteristica.

Per il valore della permeanza dell'idrogeno \mathcal{P} si è fatto riferimento ad una membrana al palladio depositata su supporto poroso ceramico. Per una membrana di questo tipo, con spessore dello strato selettivo di palladio pari a 5 μm , Murmura et al. [14] utilizzano un'espressione di tipo Arrhenius (fattore pre-esponenziale: 5,6 $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{bar}^{0,5}$; energia di attivazione 11 kJ/mol) per calcolare la permeanza dell'idrogeno da un gas puro in funzione della temperatura e poi applicano una riduzione dell'85% per tenere conto degli effetti di inibizione dovuti alla presenza di altri componenti in miscela. In questo modo, per temperature tra 450 e 550 $^{\circ}\text{C}$, si ottengono valori di permeanza compresi tra 10,9 e 13,58 $\text{Nm}^3 \text{h}^{-1} \text{m}^2 \text{bar}^{0,5}$, che corrisponde più o meno ad una variazione della permeanza del $\pm 10\%$ rispetto al valore a 500 $^{\circ}\text{C}$. Seguendo un approccio conservativo, in questo lavoro viene assunto un valore costante di \mathcal{P} pari a 10 $\text{Nm}^3 \text{h}^{-1} \text{m}^2 \text{bar}^{0,5}$.

Tabella 5 Fattore pre-esponenziale per la cinetica apparente di reazione [12]

| Pressione [bar] | k_0^m [$\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}$] |
|-----------------|---|
| 1 | 6,75 |
| 3 | 2,36 |
| 5 | 1,38 |
| 7 | 0,78 |

2.4 Analisi delle simulazioni

Il modello presentato nella sezione 2.3 è stato utilizzato per simulare il comportamento del reattore in corrispondenza di diverse configurazioni e condizioni operative. I risultati di queste simulazioni sono presentati, confrontati e discussi in questa sezione.

Si parte con l'analisi di un caso base di riferimento, definito fissando valori ragionevoli per le condizioni operative e per alcuni parametri geometrici, anche alla luce dell'esperienza maturata nel progetto CoMETHy (Tabella 6). I risultati della simulazione effettuata per il caso base, sono poi confrontati con quelli ottenuti perturbando il valore di alcuni parametri relativi alla cinetica dei tre principali fenomeni che regolano il funzionamento del reattore: le reazioni chimiche, in trasferimento di calore dal mezzo riscaldante ed il trasferimento di idrogeno attraverso la membrana. Lo scopo è quello di valutare in quale misura la validità dei risultati ottenuti è influenzata dall'incertezza sul valore di questi parametri.

In questa fase preliminare, in tutte le simulazioni, il principale indicatore utilizzato per valutare la performance del reattore è la conversione del metano X_{CH_4} , mentre il principale (ma non unico) parametro di design del reattore è l'area di scambio specifica, $A/\dot{n}_{CH_4}^{in}$, ovvero il rapporto dell'area di scambio (di calore e di materia) per unità di portata di metano alimentata. La conversione di metano è ovviamente una

funzione crescente dell'area di scambio specifica in quanto, a parità di portata di metano alimentato, un aumento dell'area di scambio facilita il trasferimento di calore dal mezzo riscaldante e la permeazione dell'idrogeno prodotto e, alla luce della configurazione descritta nella sezione 2.1, corrisponde ad una maggior quantità di catalizzatore caricato nel reattore.

Nel seguito, l'effetto della modifica dei parametri e delle condizioni operative viene principalmente valutato osservando come tali modifiche influiscono sulle curve X_{CH_4} vs $A/\dot{n}_{CH_4}^{in}$.

Tabella 6 Parametri e condizioni operative del caso base considerato nelle simulazioni

| Parametro | Descrizione | Unità | Valore |
|------------|--|-------|--------|
| T^{in} | Temperatura di alimentazione | °C | 500 |
| T_w | Temperatura della parete riscaldante | °C | 500 |
| P | Pressione nello spazio di reazione | bar | 9 |
| P^{sw} | Pressione nello spazio di permeazione | bar | 1 |
| s_{H_2O} | Rapporto vapore/metano (mol/mol) nell'alimentazione | - | 3 |
| f_{sw} | Fattore di sweep | - | 1,5 |
| d | Spessore dello spazio di reazione | cm | 1 |
| L/d | Rapporto lunghezza/spessore dello spazio di reazione | - | 30 |

2.4.1 Caso base

In Figura 4 è mostrata la curva X_{CH_4} vs $A/\dot{n}_{CH_4}^{in}$ ottenuta per il caso base descritto in Tabella 6. La curva è confrontata con quelle che si otterrebbero se lo stesso reattore fosse privo di una membrana permeabile all'idrogeno (reformer convenzionale) nei seguenti due casi:

- lo scambio termico avviene alle stesse condizioni del reattore a membrana
- il reattore è adiabatico

Per bassi valori di $A/\dot{n}_{CH_4}^{in}$ il comportamento dei tre tipi di reattore tende a coincidere, ma all'aumentare di questo parametro i benefici dell'utilizzo di un reattore a membrana risultano immediatamente evidenti, in quanto il reattore a membrana consente di raggiungere conversioni di metano molto più elevate rispetto ad uno di tipo convenzionale, vincolato da rese termodinamiche estremamente basse ed industrialmente non accettabili a temperature di esercizio intorno ai 500 °C. La rimozione dell'idrogeno dall'ambiente di reazione permette invece di spingere la reazione oltre questi limiti, fino a poter potenzialmente raggiungere la conversione completa del metano per valori sufficientemente elevati di area di scambio specifica. In particolare, nel caso in esame si vede come sia possibile cominciare ad ottenere conversioni accettabili (superiori al 60%) per valori di area di scambio superiori ad 1 cm² per NmL/min di metano alimentato, mentre la conversione è praticamente completa per un'area di scambio pari a 6 cm² per NmL/min di metano alimentato.

Sempre con riferimento al caso base, in Figura 5 è riportato l'andamento della temperatura adimensionale all'interno del reattore in corrispondenza di un valore di area di scambio specifica di 1 cm² min NmL⁻¹; anche in questo caso la curva è confrontata con quella che si otterrebbe in assenza di membrana, con e senza scambio termico con il mezzo riscaldante. In prossimità della sezione di ingresso del reattore ($\tilde{z}=0$) l'andamento tende a coincidere per tutti e tre tipi di reattore ed è caratterizzato da una rapida diminuzione della temperatura dovuto all'elevata velocità con cui il calore viene assorbito dalla reazione di reforming che, in prossimità della sezione di ingresso, procede con una cinetica favorita dalla bassa concentrazione dei prodotti. In un reattore adiabatico, il profilo di temperatura continua a scendere avvicinandosi asintoticamente alla temperatura adiabatica; in presenza di un mezzo riscaldante invece, il profilo di temperatura tende a risalire come risultato del rallentamento delle reazioni endotermiche dovuto all'aumento di concentrazione dei prodotti e dello scambio di calore con il mezzo riscaldante. In un reattore convenzionale sprovvisto di membrana, mentre la composizione del sistema si avvicina all'equilibrio e la velocità delle reazioni diminuisce fino ad annullarsi, il profilo di temperatura sale portandosi asintoticamente alla temperatura della sorgente di calore. Il profilo di temperatura tende a risalire anche in

presenza della membrana, tuttavia, poiché la rimozione di idrogeno dall'ambiente di reazione continua a far avanzare le reazioni endotermiche, la temperatura si mantiene più bassa rispetto a quella della sorgente di calore.

La presenza di un minimo locale di temperatura (*cold-spot*) piuttosto pronunciato in prossimità della sezione di alimentazione è una condizione tipica che si verifica per reattori riscaldati dall'esterno in cui vengono condotte reazioni fortemente endotermiche. E' importante controllare e, ove necessario mitigare, questo fenomeno perché, se la temperatura scende a valori troppo bassi, potrebbe pregiudicare la stabilità del catalizzatore e, se presente, della membrana; inoltre, la presenza di forti gradienti assiali di temperatura può causare stress meccanici. Dall'analisi dei grafici riportati in Figura 5 si può notare che, in presenza della membrana, il minimo di temperatura è meno pronunciato e quindi il reattore meno soggetto ai problemi sopra descritti. Questa situazione si verifica perché il gas di sweep è alimentato in controcorrente e quindi, se l'alimentazione è priva di idrogeno, in prossimità della sezione di ingresso si avrà un piccolo "back-flow" di idrogeno dallo spazio di permeazione a quello di reazione, con l'effetto di ridurre la velocità di reazione in questa zona e, conseguentemente, i rischi connessi alla formazione del cold-spot.

Nel caso del reattore a membrana, la formazione del cold-spot potrebbe essere evitata anche alimentando una corrente non priva di prodotti, ad esempio ponendo il reattore a membrana a valle di un reattore tradizionale che operi un pre-reforming dell'alimentazione.

In Figura 6 è riportato l'andamento della composizione della miscela reagente nel caso base in corrispondenza di un valore di area di scambio specifica di $1 \text{ cm}^2 \text{ min NmL}^{-1}$. Si nota in primo luogo la bassa concentrazione del monossido di carbonio, dell'ordine dell'1% in volume lungo tutto il reattore. La forte limitazione della formazione di monossido di carbonio è tra i principali vantaggi derivanti dalla possibilità di operare il reforming a bassa temperatura e consente di evitare l'utilizzo di un secondo reattore a valle del reformer per condurre la reazione di WGS. Tale secondo reattore è invece necessario nei processi di steam reforming convenzionali ad alta temperatura per spingere la resa in idrogeno del processo. Inoltre, il CO è tra i componenti della miscela reagente che può causare inibizione competitiva della permeazione dell'idrogeno attraverso la membrana [15]. Sempre in Figura 6 si nota come l'utilizzo del reattore integrato a membrana consenta di realizzare la produzione e separazione dell'idrogeno in un'unica apparecchiatura, ottenendo un effluente concentrato in anidride carbonica (oltre l'85% su base secca nel caso considerato in figura), facilitando l'implementazione di processi di cattura a valle del reattore.

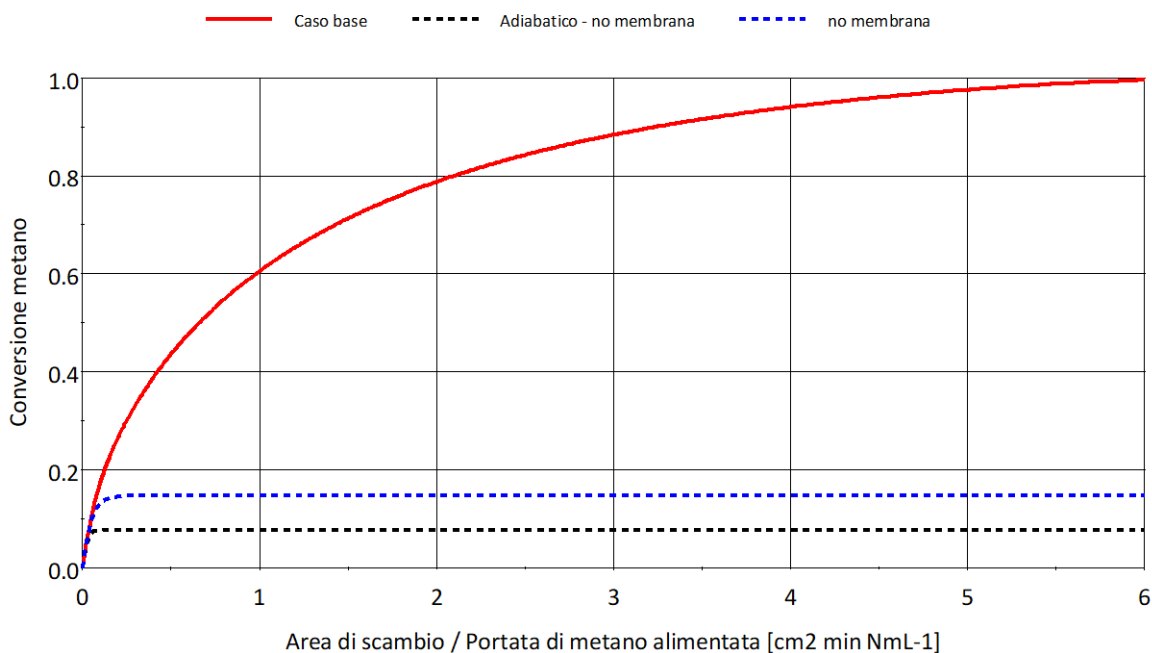


Figura 4 Conversione del metano in funzione dell'area di scambio specifica per il caso base.

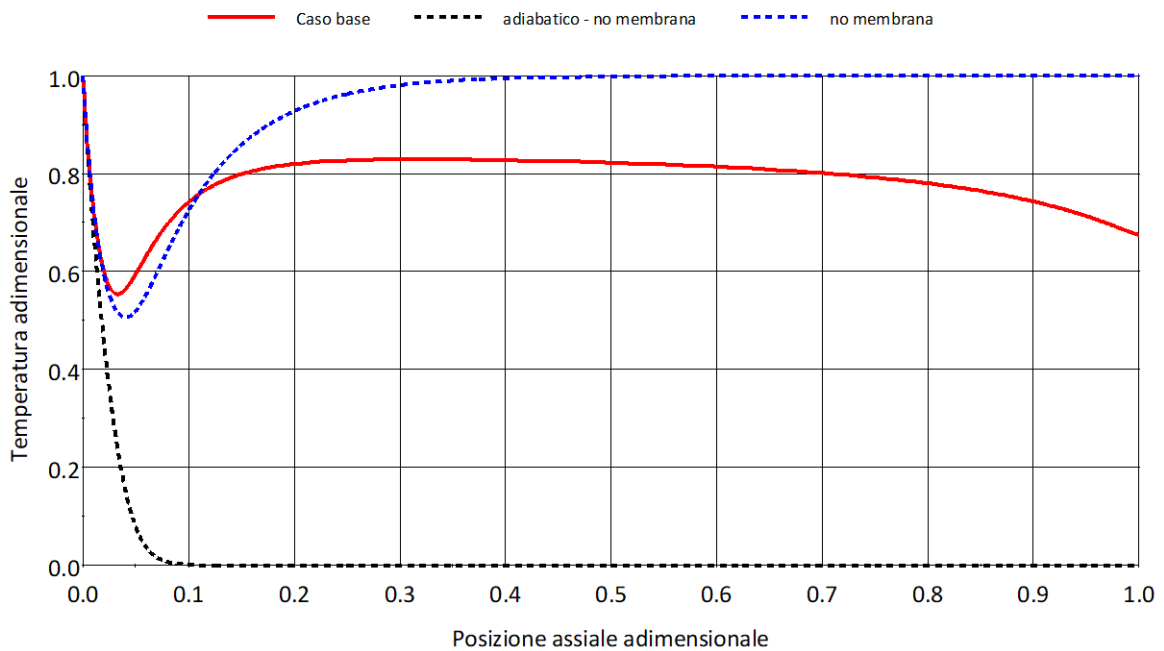


Figura 5 Profilo di temperatura adimensionale nel reattore per il caso base ed un'area di scambio specifica di $1 \text{ cm}^2 \text{ min NmL}^{-1}$. I valori 1 e 0 della temperatura adimensionale corrispondono rispettivamente alla temperatura di parete ($500 \text{ }^\circ\text{C}$) e alla temperatura adiabatica ($434 \text{ }^\circ\text{C}$).

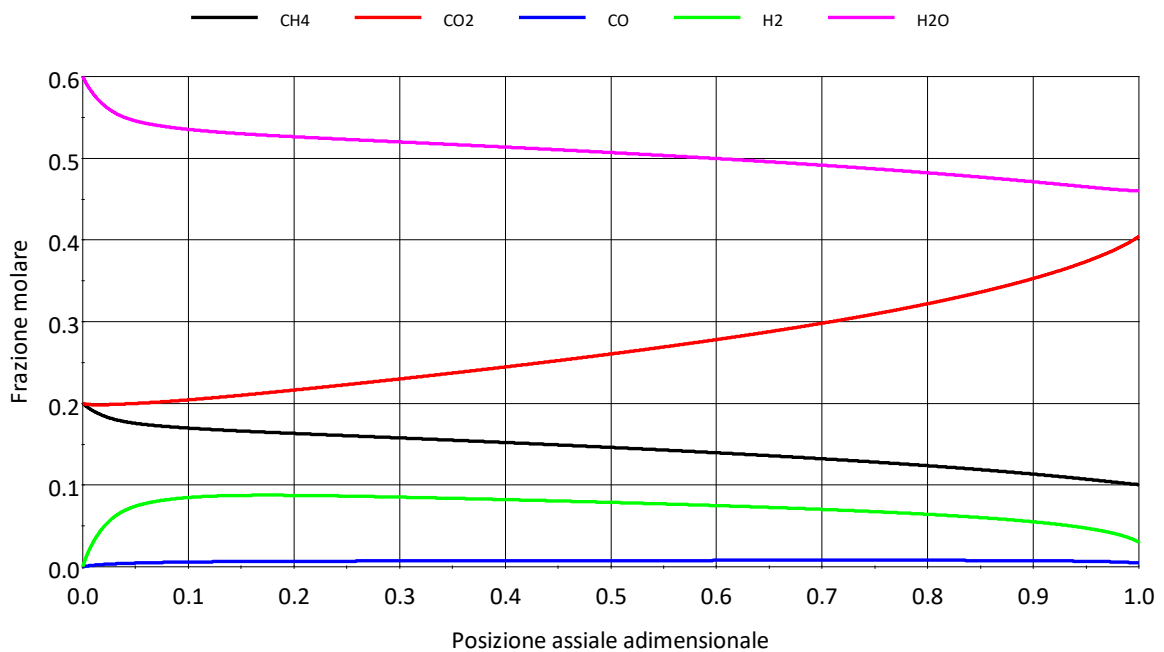


Figura 6 Composizione della miscela reagente lungo il reattore per il caso base ed un'area di scambio specifica di $1 \text{ cm}^2 \text{ min NmL}^{-1}$.

2.4.2 Analisi di sensibilità per i principali parametri del modello

In Figura 7 si evidenzia l'effetto della variazione (rispetto al caso base) dei tre principali parametri del modello, Da , St_h e St_m , sulla performance del reattore. Si tratta di tre numeri adimensionali che raggruppano tutti i parametri che influiscono sulla cinetica dei tre principali fenomeni che avvengono nel reattore, rispettivamente: reazione, trasferimento di calore e permeazione dell'idrogeno. L'obiettivo è sia di valutare come l'incertezza nella valutazione dei parametri si riflette nei risultati delle simulazioni, sia di identificare eventuali fenomeni controllanti, sui quali conviene agire rispetto agli altri per avere un maggior impatto sulla performance del reattore.

In Figura 7 la curva rossa continua è riferita al caso base, mentre le curve tratteggiate di colori diversi rappresentano le variazioni che si ottengono raddoppiando o dimezzando uno dei tre parametri, a parità di tutte le altre condizioni. La (significativa) variazione di tutte e tre i parametri produce effetti apprezzabili, anche se risulta più marcato l'effetto della variazione del parametro associato alla permeazione dell'idrogeno attraverso la membrana, mentre l'effetto della variazione degli altri due parametri nelle condizioni considerate è grossomodo equivalente.

In ogni caso, non si individuano fenomeni controllanti e, rispetto alle condizioni del caso base, interventi volti al miglioramento della cinetica di ognuno dei tre fenomeni ha un effetto positivo apprezzabile sulla performance del reattore.

Nel peggiore dei casi considerati, la conversione del metano supera il 50% ed il 60% per un'area di scambio specifica rispettivamente di circa 1 e 1,5 $\text{cm}^2 \text{ NmL}^{-1}$.

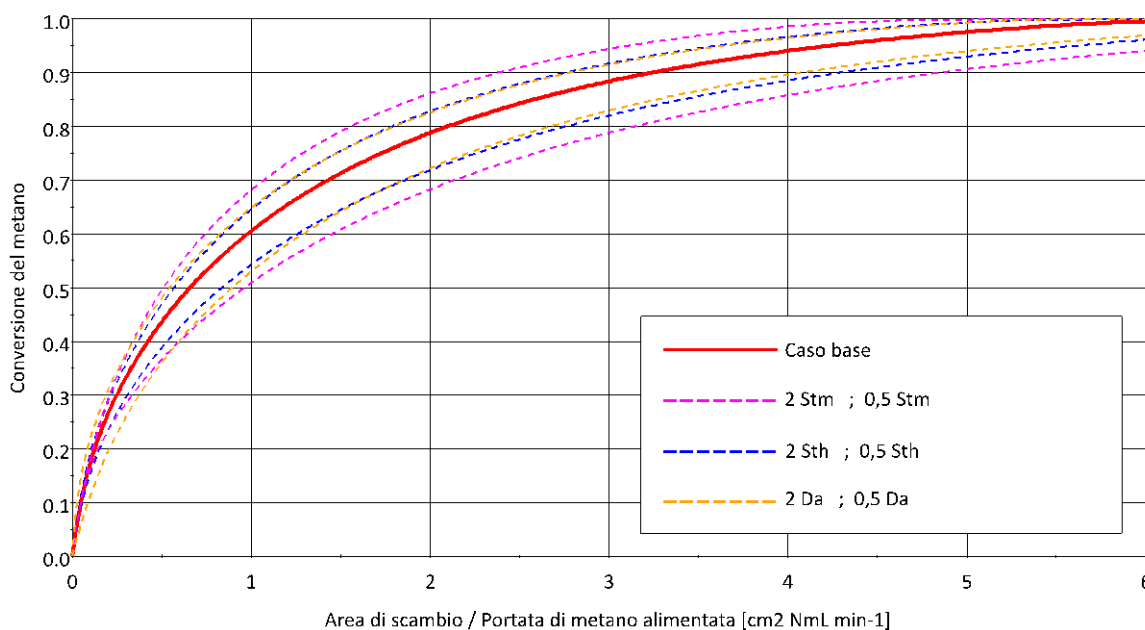


Figura 7 Analisi di sensibilità sui 3 principali parametri del modello (Da , St_h , St_m).

2.4.3 Effetto della portata di gas di sweep

Il reattore a membrana può essere esercito anche senza alimentare una corrente di sweep nello spazio di permeazione. Tuttavia, in questo caso, l'idrogeno nello spazio di permeazione è puro ($p_{H_2}^{sw} = P^{sw}$) ed il salto motore disponibile per la sua permeazione attraverso la membrana può essere aumentato solo agendo sulla pressione totale nello spazio di reazione e di permeazione. L'alimentazione di un gas di sweep abbassa la pressione parziale di idrogeno a valle della membrana anche senza dover operare in condizioni di vuoto nello spazio di permeazione ed evitando così i conseguenti

In Figura 8 viene evidenziato l'effetto positivo dell'aumento della portata di sweep a parità delle altre condizioni operative sulla performance del reattore, confrontando curve ottenute con diversi valori del fattore di sweep f_{sw} , definito come il rapporto tra la portata molare di gas di sweep e la portata di metano nell'alimentazione. Al crescere di f_{sw} , la conversione del metano aumenta e le curve X_{CH_4} vs $A/\dot{n}_{CH_4}^{in}$ si avvicinano ad una curva limite che corrisponde ad una pressione parziale di idrogeno nel permeato trascurabile ($f_{sw} \rightarrow \infty$).

In linea di principio, un qualunque gas inerte può essere utilizzato come gas di sweep, ottenendo lo stesso effetto a parità di portata molare utilizzata; tuttavia, per la produzione di idrogeno puro, la scelta più ovvia è il vapore, in modo che l'idrogeno permeato sia facilmente separabile dalla corrente di sweep per semplice condensazione dell'acqua. A fronte dei benefici sulla resa in idrogeno, la produzione del vapore di sweep richiede un consumo energetico importante, che può pregiudicare l'efficienza energetica complessiva; pertanto, il valore del fattore di sweep operativo deve essere valutato da un'ottimizzazione a livello dell'intero processo, tenendo conto non solo del reattore, ma anche del *balance of plant* dell'impianto e, in particolare, dei sistemi di generazione e preriscaldamento del vapore e delle strategie di recupero termico. In questa sede ci si limita ad osservare che l'incremento percentuale di conversione del metano diventa sempre meno importante all'aumentare del fattore di sweep e valori intorno a 2 possono già dare un incremento significativo della performance del reattore.

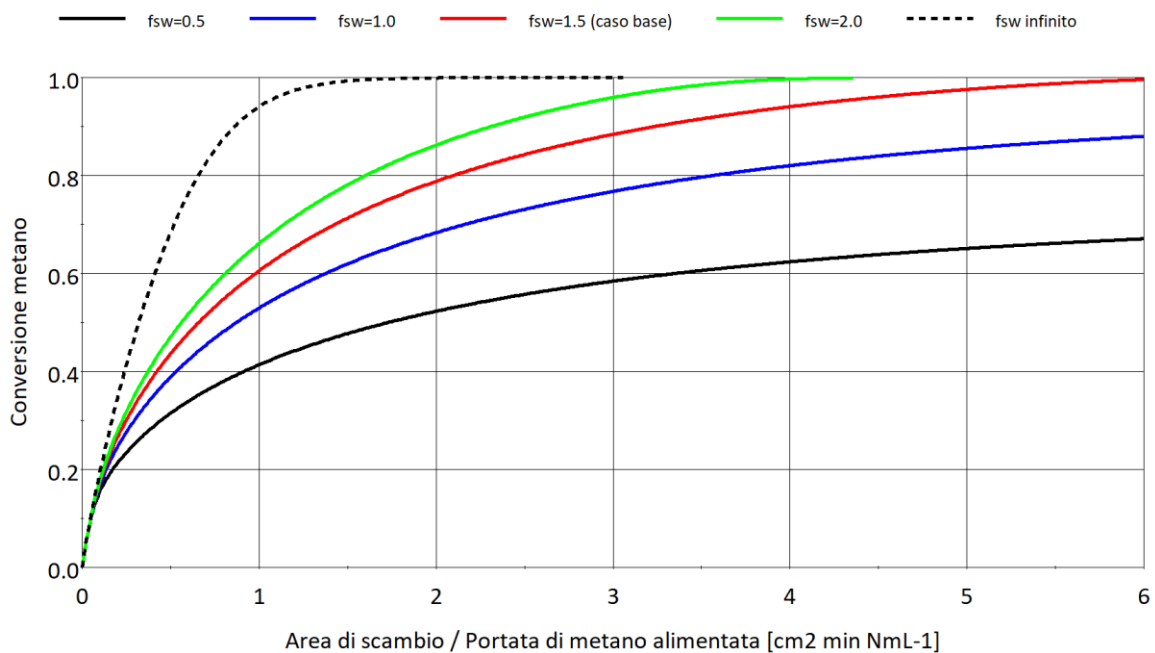


Figura 8 Effetto della portata di gas di sweep sulla conversione del metano.

2.4.4 Effetto del rapporto vapore-metano nell'alimentazione

Il rapporto molare tra vapore e metano nell'alimentazione, s_{H_2O} , che nel caso dello steam reforming del metano viene comunemente detto rapporto *steam-to-carbon*, interviene sulla performance del processo a diversi livelli. Dal punto di vista termodinamico, un aumento di s_{H_2O} spinge la reazione verso la formazione dei prodotti ed aumenta la conversione del metano all'equilibrio; per lo stesso motivo, un aumento di tale rapporto aumenta la velocità di reazione (nel modello cinetico di Wei e Iglesia adottato in questo lavoro, attraverso l'aumento del termine di distanza dall'equilibrio $1 - \eta_{SR}$). D'altra parte però, l'eccesso di vapore nell'alimentazione abbassa la frazione molare di idrogeno nell'ambiente di reazione, andando a rallentare la cinetica di permeazione nel caso di reforming a membrana.

Gli impianti di reforming convenzionale del metano operano comunemente con valori di s_{H_2O} compresi tra 3 e 6, in forte eccesso rispetto al valore stechiometrico richiesto dalle reazioni ($s_{H_2O} = 2$). L'eccesso di

vapore non è solo motivato dai vantaggi descritti sopra, ma anche dalla necessità di evitare la formazione di coke e la conseguente disattivazione del catalizzatore. Anche per il reforming a membrana del metano, è stato osservato un effetto positivo piuttosto marcato dell'aumento del rapporto s_{H_2O} nel range 3-6 [7].

Come può essere osservato in Figura 9, anche nel caso del reforming del biogas considerato in questo lavoro si può osservare un modesto miglioramento della performance del processo ad elevati rapporti dell'area di scambio specifica per s_{H_2O} che passa da 2,5 a 3. L'effetto è meno marcato rispetto al caso del reforming del metano perché, come può essere osservato in Tabella 2, la variazione del rapporto s_{H_2O} in questo range ha un impatto relativamente poco significativo sulle condizioni di equilibrio.

A fronte di vantaggi così modesti, la possibilità di operare con minori portate di vapore nell'alimentazione appare molto interessante per ridurre il consumo energetico del processo. Risulta quindi importante selezionare un catalizzatore resistente alla formazione di coke anche per $s_{H_2O}=2,5$ a temperature intorno a 500 °C. Il catalizzatore a base di Ni considerato in questo studio preliminare si è dimostrato stabile in tali condizioni per circa 40 h in flusso [11], ma studi di durata superiore sono necessari per confermare questo risultato.

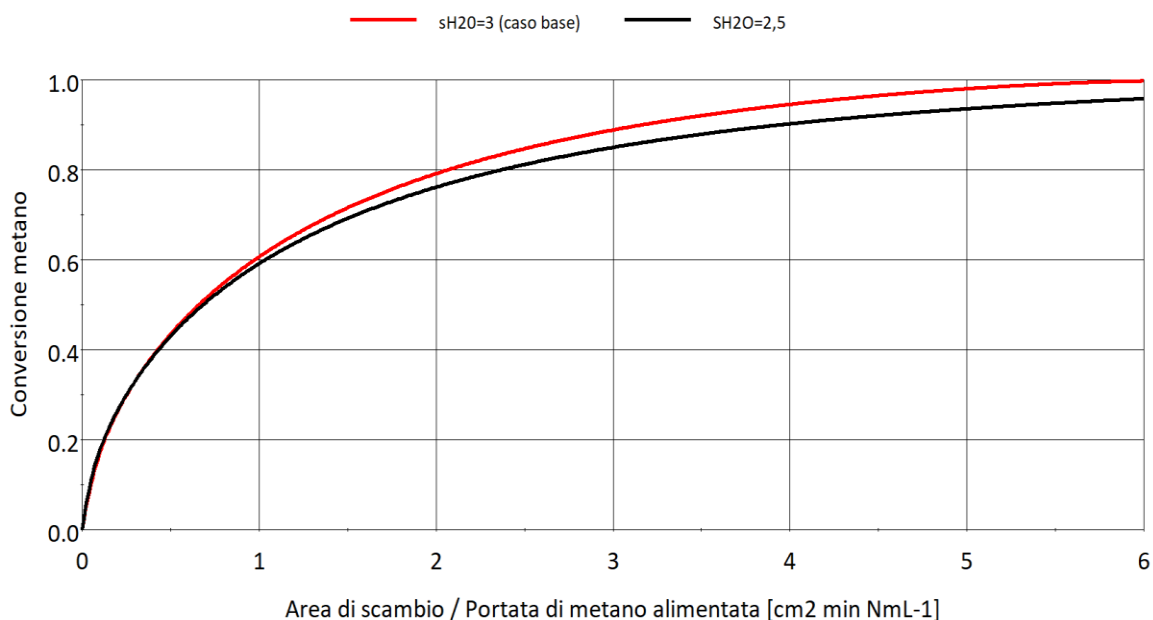


Figura 9 Effetto del rapporto molare vapore-metano nell'alimentazione.

2.4.5 Effetto della temperatura di riscaldamento del reattore

L'effetto della temperatura di riscaldamento del reattore, che nell'analisi qui effettuata coincide con la temperatura di alimentazione, è analizzato in Figura 10. Il vantaggio di operare a temperature più elevate risulta evidente e principalmente legato all'effetto positivo che un incremento della temperatura ha sulla termodinamica e sulla cinetica del processo.

Come osservato nella sezione 2.3.2, l'aumento di temperatura nel range considerato ha, a rigore, anche un lieve effetto positivo sulla cinetica di permeazione. Tuttavia, nelle curve riportate in Figura 10 questo effetto di minore importanza non viene considerato, in quanto, come già evidenziato, è stato assunto un valore costante (e conservativo) per la permeanza dell'idrogeno attraverso la membrana.

Anche se i benefici sopra descritti aumentano all'aumentare della temperatura, si ritiene di non estendere il range di interesse oltre i 550 °C, in quanto, al di sopra di questa temperatura, non sono attualmente disponibili liquidi termovettori commerciali, già utilizzati in ambito industriale.

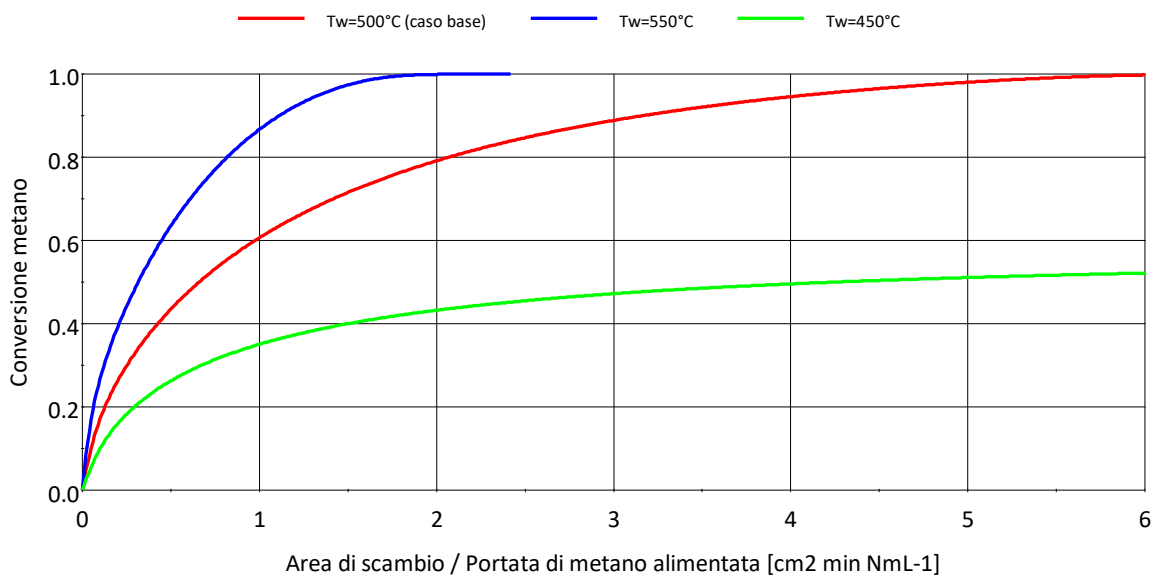


Figura 10 Effetto della temperatura di riscaldamento del reattore sulla conversione del metano.

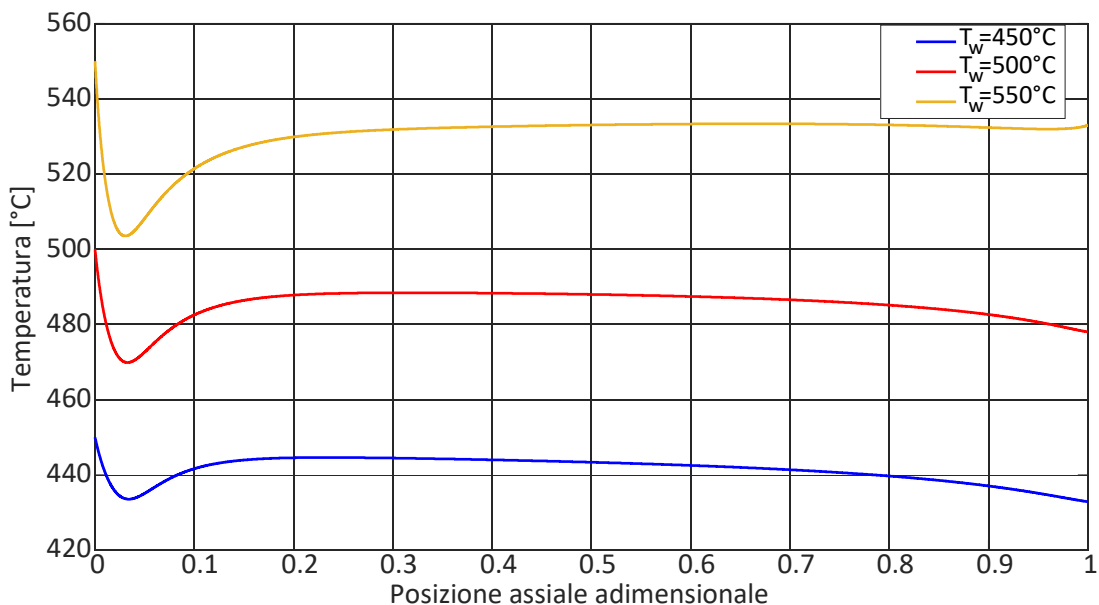


Figura 11 Profili di temperatura lungo il reattore per tre diverse temperature di riscaldamento e area di scambio specifica pari a 1 cm² min NmL⁻¹.

2.4.6 Effetto della pressione operativa nello spazio di reazione

L'effetto della pressione operativa nello spazio di reazione sulla performance del reattore è analizzato in Figura 12. L'aumento della pressione a monte della membrana aumenta il salto motore per la permeazione dell'idrogeno e consente di raggiungere conversioni più elevate a parità di altre condizioni. L'effetto diventa più marcato all'aumentare dell'area di scambio specifica, mentre al di sotto di circa 0,4 cm² min NmL⁻¹, quando lo scambio di calore e la permeazione dell'idrogeno non sono rilevanti, la variazione di pressione è praticamente ininfluenza sulla conversione.

L'effetto positivo si osserva aumentando la pressione fino a 9 bar; al di sopra di questo valore, un ulteriore aumento non comporta vantaggi significativi.

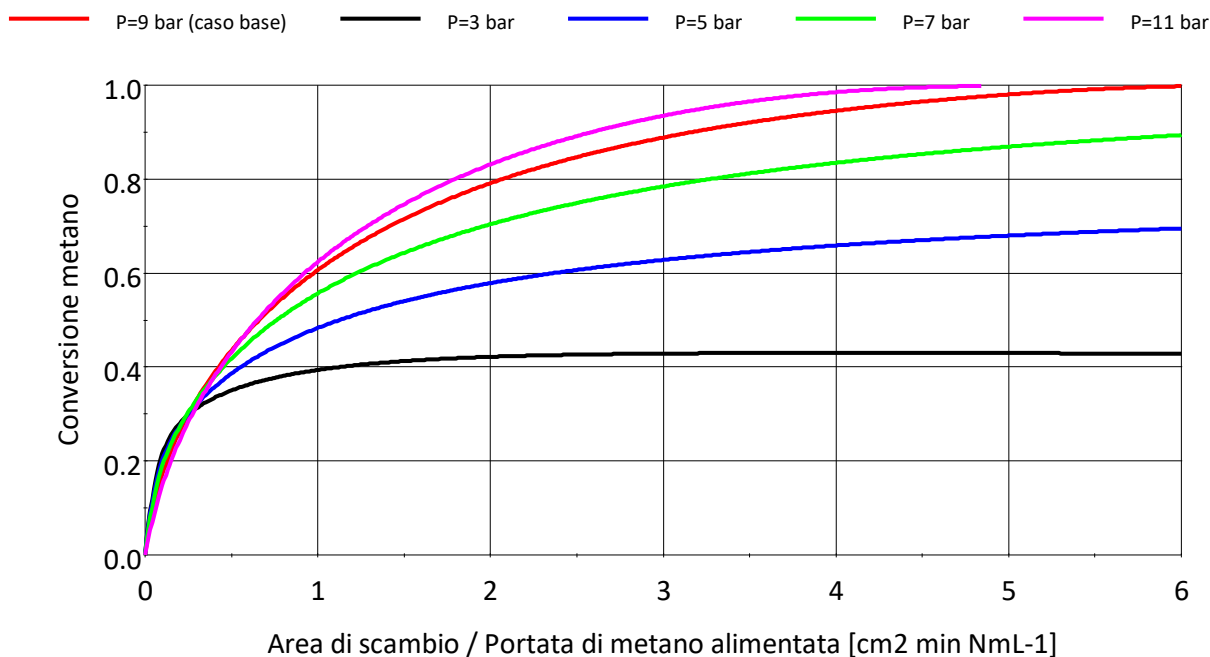


Figura 12 Effetto della pressione operativa nello spazio di reazione sulla conversione del metano.

2.4.7 Effetto della geometria del reattore

Sotto le ipotesi enunciate nella sezione 2.3.1, i parametri geometrici che possono influire sulla performance del reattore sono lo spessore (d) ed il rapporto lunghezza su spessore (L/d) dello spazio di reazione. Fissati questi due parametri, l'effetto della larghezza dello spazio di reazione (W) viene analizzato indirettamente attraverso l'area di scambio $A = W \cdot L$.

Nel caso base è stato fissato $d=1$ cm, che rappresenta un ordine di grandezza ragionevole per questo parametro dal punto di vista costruttivo. In Figura 13 viene analizzato l'effetto di variazioni dello spessore sulla conversione del metano.

Aumentando lo spessore dello spazio di reazione, al crescere dell'area di scambio specifica si nota un leggero peggioramento della performance del reattore. Questo è principalmente dovuto alla diminuzione del coefficiente di scambio di calore (che, per L/d fissato, è proporzionale a $d^{-0,71}$). Tale effetto negativo annulla i vantaggi derivanti dal maggior volume di catalizzatore presente nel reattore all'aumentare di d .

Ad ogni modo, le variazioni evidenziate non sono significative rispetto al margine di errore dell'analisi qui presentata; pertanto si conclude che, anche se considerazioni relative al processo suggeriscono di orientarsi verso i valori più bassi, lo spessore esatto dello spazio di reazione può essere fissato interamente sulla base di considerazioni costruttive, mantenendosi a valori intorno a 1-2 cm.

Anche il rapporto L/d influisce sul coefficiente di scambio di calore, ma in modo meno significativo: a parità delle altre condizioni, il coefficiente di scambio è proporzionale a $(L/d)^{0,29}$. Considerando come ragionevoli valori del rapporto L/d tra 20 e 50, la massima variazione di h_w rispetto al caso base è approssimativamente $\pm 15\%$.

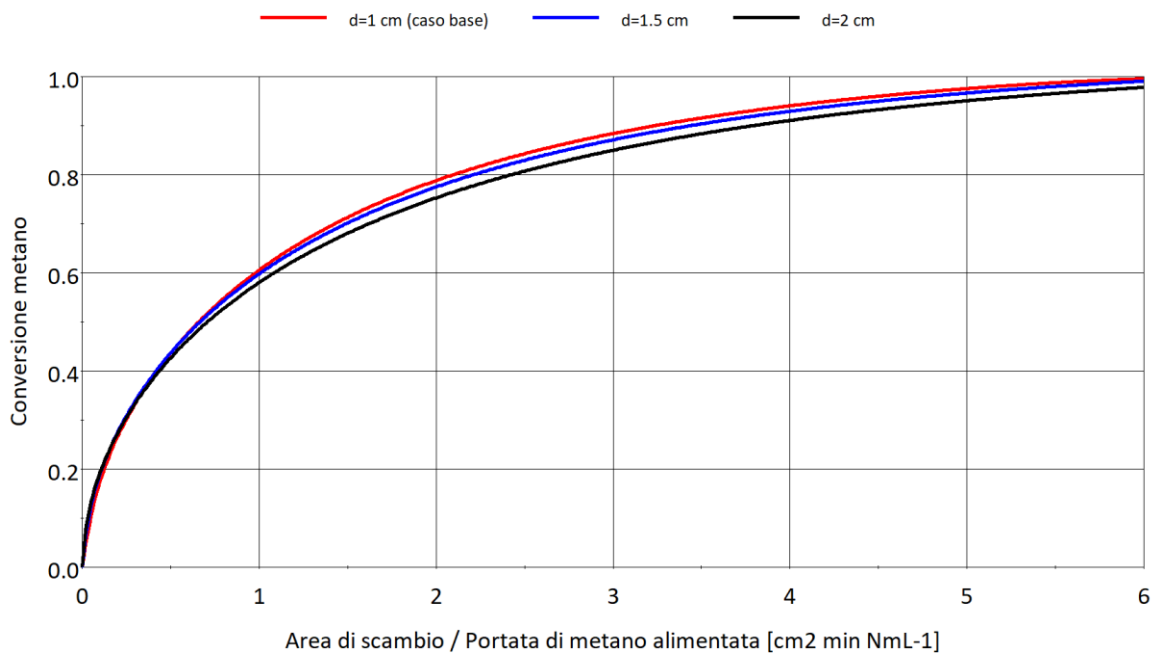


Figura 13 Effetto dello spessore dello spazio di reazione sulla conversione del metano.

2.5 Indicazioni per un dimensionamento di massima

Sulla base dei risultati presentati nelle sezioni precedenti, in Tabella 7 vengono sintetizzate alcune indicazioni di massima sulla geometria e sulle condizioni operative più interessanti per il nuovo reattore da sviluppare.

Queste indicazioni costituiscono un punto di partenza per un'analisi più approfondita da condurre in linee di attività successive e potranno essere riconsiderate a valle dei risultati di tali linee di attività.

Tabella 7 Indicazioni di massima per geometria e condizioni operative del reattore

| Parametro | Descrizione | Unità | Valore |
|-------------------------|--|---------------------------------------|---------|
| T^{in} | Temperatura di alimentazione | °C | 500-550 |
| T_w | Temperatura della parete riscaldante | °C | 500-550 |
| P | Pressione nello spazio di reazione | bar | 9 – 11 |
| P^{sw} | Pressione nello spazio di permeazione | bar | ~ 1 |
| s_{H_2O} | Rapporto vapore/metano (mol/mol) nell'alimentazione | - | 2,5 – 3 |
| f_{sw} | Fattore di sweep | - | 0,5 – 2 |
| d | Spessore dello spazio di reazione | cm | ~ 1 |
| L/d | Rapporto lunghezza/spessore dello spazio di reazione | - | 20-50 |
| $A/\dot{n}_{CH_4}^{in}$ | Area di scambio specifica | cm ² min NmL ⁻¹ | > 1 |

3 Conclusioni

I risultati delle simulazioni effettuate confermano alcuni importanti vantaggi del reforming del biogas a membrana a bassa temperatura rispetto ad un processo convenzionale condotto nelle stesse condizioni. In primo luogo la conversione del metano che è possibile ottenere è molto più elevata (oltre 4 volte maggiore, nella condizione scelta come riferimento), fino a poter essere completa sotto opportune condizioni. Inoltre, la concentrazione di CO nell'effluente del reattore è molto bassa (dell'ordine dell'1% in volume), senza

richiedere un secondo reattore per la reazione di water gas shift. Allo stesso tempo, la CO₂ che si accumula nella corrente di ritenuto viene concentrata in modo significativo (oltre 85% in volume su base secca), semplificando l'applicazione di processi di cattura a valle del reattore.

Le simulazioni hanno anche permesso di individuare degli intervalli di interesse per le condizioni operative ed i parametri geometrici del reattore, tra cui temperatura (500-550 °C) e pressione (9-11 bar) di esercizio ed area specifica della membrana (>1,6 m² per Nm³/h di metano alimentato con il biogas).

L'analisi semplificata ed in buona parte basata su dati di letteratura presentata in questo documento costituisce un punto di partenza per uno studio più dettagliato che verrà sviluppato in successive linee di attività, che prevedono da un lato lo sviluppo e/o selezione di componenti chiave del reattore, quali il catalizzatore e la membrana, e dall'altro il progetto di dettaglio, la realizzazione e la validazione sperimentale del reattore.

Pertanto le conclusioni tratte in questo lavoro potranno essere riconsiderate alla luce dei risultati delle successive linee di attività.

Bibliografia

- [1] A. vari, «The future of Hydrogen. Seizing today's opportunities.,» International Energy Agency (IEA), 2019.
- [2] H. Alves, C. Bley Junior, R. Niklevicz, E. Frigo, M. Frigo e C. Coimbra-Araújo, «Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 5215-5225, 2013.
- [3] T. Sato, T. Suzuki, M. Aketa, Y. Ishiyama, K. Mimura e N. Itoh, «Steam reforming of biogas mixtures with a palladium membrane reactor system,» *Chemical Engineering Science*, vol. 65, pp. 451-457, 2010.
- [4] G. Di Marcoberardino, S. Foresti, M. Binotti e G. Manzolini, «Potentiality of a biogas membrane reformer for decentralized hydrogen production,» *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, vol. 129, pp. 131-141, 2018.
- [5] A. Giaconia, L. Turchetti, G. Monteleone e e. al., «Development of a solar-powered, fuel-flexible compact steam reformer: The CoMETHy project,» *Chemical Engineering Transactions*, vol. 35, pp. 433-438, 2013.
- [6] A. Giaconia, G. Monteleone, B. Morico e e. al., «Multi-fuelled Solar Steam Reforming for Pure Hydrogen Production Using Solar Salts as Heat Transfer Fluid,» *Energy Procedia*, vol. 69, pp. 1750-1758, 2015.
- [7] A. Giaconia, G. Iaquaniello, G. Caputo, B. Morico, A. Salladini, L. Turchetti, G. Monteleone, A. Giannini e E. Palo, «Experimental validation of a pilot membrane reactor for hydrogen production by solar steam reforming of methane at maximum 550 °C using molten salts as heat transfer fluid,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, n. 58, pp. 33088-33101, 2020.
- [8] M. Annesini, V. Piemonte e L. Turchetti, «Carbon formation in the steam reforming process: a thermodynamic analysis based on the elemental composition,» *Chemical Engineering Transactions*, vol. 11, pp. 21-26, 2007.
- [9] J. Wei e E. Iglesia, «Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts,» *Journal of Catalysis*, vol. 224, n. 2, pp. 370-383, 2004.
- [10] S. Angeli, L. Turchetti, G. Monteleone e A. Lemonidou, «Catalyst development for steam reforming of methane and model biogas at low temperature,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 181, pp. 34-

46, 2016.

- [11] L. Turchetti, G. Monteleone, A. Giaconia, S. Sau, V. Palma, F. Castaldo, A. Lemonidou e S. Angeli, «Time-on-stream stability of new catalysts for low-temperature steam reforming of biogas,» *Chemical Engineering Transactions*, vol. 35, pp. 685-690, 2013.
- [12] L. Turchetti, M. Murmura, G. Monteleone, A. Giaconia, A. Lemonidou, S. Angeli, V. Palma, C. Ruocco e M. Annesini, «Kinetic assessment of Ni-based catalysts in low-temperature methane/biogas steam reforming,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, n. 38, pp. 16865-16877, 2016.
- [13] L. Turchetti, M. Murmura, G. Monteleone e M. Annesini, «Wall heat transfer coefficient and effective radial conductivity of ceramic foam catalyst supports,» *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 156, pp. 146-155, 2020.
- [14] M. Murmura, M. Patrascu, M. Annesini, V. Palma, C. Ruocco e M. Sheintuch, «Directing selectivity of ethanol steam reforming,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 5837-5848, 2015.
- [15] M. Murmura e M. Sheintuch, «Permeance inhibition of Pd-based membranes by competitive adsorption of CO: Membrane size effects and first principles predictions,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 347, pp. 301-312, 2018.

La bibliografia è stata aggiornata a novembre 2020 per includere fonti ancora in corso di pubblicazione al momento della stesura di questo documento.

Simboli, abbreviazioni ed acronimi

| | |
|----------------|--|
| A | Area di scambio (di calore e di materia) |
| $c_{p,i}$ | Calore specifico molare a pressione costante del componente i |
| \bar{c}_p | Capacità termica dell'alimentazione del reattore per mole di metano |
| Da | Primo numero di Damköler (modificato) |
| d | Spessore dello spazio di reazione |
| d_{eq} | Diametro equivalente dello spazio di reazione |
| E_a | Energia di attivazione |
| f_{sw} | Fattore di <i>sweep</i> (moli gas di <i>sweep</i> per mole di metano alimentato) |
| h_w | Coefficiente di scambio termico |
| J_{H_2} | Flusso di idrogeno attraverso la membrana |
| K_j | Costante di equilibrio della reazione j ($j = SR, WGS$) |
| k_g | Conducibilità termica del gas nello spazio di reazione |
| k_{WI}^0 | Fattore preesponentiale per la costante cinetica di reazione |
| k_{WI}^m | Costante cinetica della reazione per unità di massa di catalizzatore |
| L | Lunghezza del canale di reazione (nella direzione del flusso dei reagenti) |
| Nu_w | Numero di Nusselt di parete |
| \dot{n} | Portata molare nello spazio di reazione |
| \dot{n}^{sw} | Portata molare nello spazio di permeazione |
| P | Pressione nello spazio di reazione |
| P^{sw} | Pressione nello spazio di permeazione |
| \mathcal{P} | Permeanza dell'idrogeno attraverso la membrana |
| p_i | Pressione parziale del componente i |
| R | Costante universale dei gas |
| St_h | Numero di Stanton (modificato) per lo scambio di calore |
| St_m | Numero di Stanton (modificato) per la permeazione dell'idrogeno |
| s_i | Rapporto molare nell'alimentazione del componente i rispetto al metano |

| | |
|--------------|---|
| T | Temperatura |
| T^{in} | Temperatura dell'alimentazione |
| T_{ad} | Temperatura adiabatica di reazione |
| W | Larghezza del canale di reazione (dimensione trasversale maggiore) |
| X | Conversione; portata adimensionale nello spazio di reazione |
| y | Frazione molare nello spazio di reazione |
| y^{sw} | Frazione molare nello spazio di permeazione |
| z | Posizione assiale nel reattore |
| α | Numero di Arrhenius (parametro adimensionale) |
| ΔH_j | Entalpia della reazione j ($j = SR, WGS$) |
| δ_j | Entalpia adimensionale della reazione j ($j = SR, WGS$) |
| η_j | Grado di avvicinamento all'equilibrio della reazione j ($j = SR, WGS$) |
| ρ_{cat} | Densità delle specie attive del catalizzatore nel letto fisso (<i>catalyst loading</i>) |
| HTF | Fluido termovettore (<i>heat transfer fluid</i>) |