



Ricerca di Sistema elettrico

Risultati della campagna sperimentale sul prototipo di reattore a membrana per la produzione di idrogeno mediante conversione termocatalitica del biogas

L. Turchetti, A. Giaconia, G. Napoli, G. Giorgi, C. Felici, G. Caputo

RISULTATI DELLA CAMPAGNA SPERIMENTALE SUL PROTOTIPO DI REATTORE A MEMBRANA PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO MEDIANTE CONVERSIONE TERMOCATALITICA DEL BIOGAS

L. Turchetti, A. Giaconia, G. Napoli, G. Giorgi, C. Felici, G. Caputo (ENEA, Divisione STSN)

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.2 Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti

Work package: 3 Power to gas

Linea di attività: 3.54

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone, ENEA

Responsabile del Work package: Luca Turchetti, ENEA

Si ringraziano Igor Luisetto e Umberto Pasqual Laverdura per il supporto nelle analisi cromatografiche.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 ANALISI SPERIMENTALE DEL REATTORE.....	5
2.1 MATERIALI E APPARATI SPERIMENTALI.....	5
2.1.1 <i>L'impianto sperimentale</i>	5
2.1.2 <i>Reattore planare a membrana</i>	6
2.2 METODI.....	6
2.2.1 <i>Analisi della composizione dei gas</i>	6
2.2.2 <i>Valutazione della coerenza dei dati di composizione e calcolo della conversione del metano</i>	6
2.2.3 <i>Stima della costante cinetica</i>	7
2.3 MODALITÀ DI ESECUZIONE DELLE PROVE.....	9
2.4 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	10
3 ANALISI TECNICO-ECONOMICA PRELIMINARE DEL PROCESSO DI REFORMING A MEMBRANA DEL BIOGAS.....	14
3.1 PROCESSO DI RIFERIMENTO.....	14
3.2 BILANCI DI MATERIA E DI ENERGIA.....	15
3.3 STIMA DEI COSTI DI INVESTIMENTO (CAPEX).....	17
3.4 STIMA DEI COSTI OPERATIVI (OPEX).....	19
3.5 COSTO DI PRODUZIONE DELL'IDROGENO.....	19
4 CONCLUSIONI.....	21
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	22
SIMBOLI, ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	22

Sommario

È stato realizzato e testato sperimentalmente un reattore prototipale a geometria planare per il reforming del biogas a bassa temperatura (500-560 °C). Il reattore è stato testato con successo alimentando biogas simulato (miscela CH₄-CO₂ 50% v/v) e vapore con portate totali da 0,5 a 3,0 NL/min in modalità “sola reazione”, ovvero sostituendo la membrana con un diaframma di acciaio impermeabile e focalizzando lo studio sulla caratterizzazione dell’elemento catalitico appositamente sviluppato per il reattore.

Il catalizzatore prodotto ha dimostrato di essere attivo per il reforming del biogas nelle condizioni esplorate, permettendo di ottenere, nelle condizioni rilevanti di esercizio, conversioni del metano che vanno dal 63 all’88% rispetto al valore di equilibrio termodinamico. Al netto di alcuni limiti nella confrontabilità dei risultati, il catalizzatore appare tuttavia meno attivo di altri riportati precedentemente in letteratura per lo stesso processo, ma presenta vantaggi in termini di costo e di utilizzo di materiali non-critici.

È stata inoltre effettuata un’analisi tecnico economica preliminare per valutare il costo di produzione di idrogeno verde ottenibile utilizzando la tecnologia proposta in combinazione con impianti solari termici a concentrazione per la fornitura del calore di processo. I risultati mostrano la possibilità di raggiungere un costo di produzione di idrogeno inferiore ai 4 €/kg per un impianto di capacità di 711 Nm³/h, corrispondenti a circa 1500 kg/d di idrogeno prodotto.

Considerando il margine di riduzione del costo che è possibile ottenere conseguendo economie di scala con impianti di taglia maggiore e gli obiettivi di abbassamento dei costi previsto per gli impianti CST nei prossimi anni, il costo ottenuto è in linea con i target fissati per il 2030 dalla Clean Hydrogen Partnership.

1 Introduzione

In questo documento vengono riportati i risultati dell'ultima fase di sviluppo di un reattore a membrana su scala di laboratorio per la produzione di idrogeno mediante steam reforming del biogas a bassa temperatura (500-550 °C). In particolare, le attività svolte hanno riguardato la realizzazione e il testing del reattore che, grazie ad una configurazione planare innovativa, presenta elevata scalabilità e compattezza rispetto a reattori in grado di implementare processi analoghi, sviluppati in precedenti progetti di ricerca.

Il lavoro qui presentato viene a valle ed integra i risultati di altre linee di attività, che hanno riguardato l'analisi preliminare (LA 3.43) e la progettazione (LA 3.47) del reattore, oltre alla selezione della tipologia di catalizzatore da utilizzare (LA 3.50) e alla produzione degli elementi catalitici da installare nel reattore (LA 3.57).

Il documento è articolato in due parti. Nella prima parte, vengono riportati la descrizione dell'impianto sperimentale sviluppato per ospitare il reattore, dettagli sul reattore realizzato ed i risultati della prima campagna di prove sperimentali effettuata. Tale campagna è stata effettuata in modalità "sola reazione", ovvero sostituendo la membrana del reattore con un diaframma di acciaio impermeabile e focalizzando lo studio sulla caratterizzazione dell'elemento catalitico appositamente sviluppato. Inoltre, al fine di valutare la potenzialità della tecnologia proposta, nella seconda parte del documento viene presentata un'analisi tecnico-economica preliminare, basata su dati ricavati nel triennio di attività e in precedenti progetti di ricerca; l'analisi è volta a stimare il costo di produzione di idrogeno verde ottenuto dall'accoppiamento della tecnologia proposta con impianti solari termici a concentrazione per la fornitura del calore di processo.

2 Analisi sperimentale del reattore

2.1 Materiali e apparati sperimentali

2.1.1 L'impianto sperimentale

Per l'esecuzione delle prove sperimentali è stato sviluppato un impianto su scala di laboratorio all'interno del quale inserire la sezione di prova. L'impianto permette di gestire le correnti in ingresso e in uscita dalla sezione di prova, di controllarne le condizioni operative e di acquisire le variabili di processo necessarie all'analisi della performance del sistema prototipale.

In Figura 1 è riportato uno schema P&ID semplificato dell'impianto. Le portate dei reagenti gassosi (CH_4 , CO_2) e dei gas utilizzati per lo sweep, nelle fasi di spurgo dell'impianto e per la riduzione del catalizzatore (N_2 , H_2) sono controllate con dei mass flow controller (MFC) di tipo massico termico (Bronkhorst, Olanda), mentre la portata di acqua liquida è regolata con un MFC di tipo termico. Durante le fasi di testing, l'acqua viene vaporizzata e i reagenti gassosi vengono preriscaldati e miscelati con il vapore prodotto all'interno di un forno ceramico. Le tubazioni calde tra il forno di vaporizzazione e i reattori sono dotate di riscaldamento elettrico e coibentate per evitare la condensazione del vapore.

La miscela di reagenti calda viene alimentata a due reattori in serie: un primo reattore tubolare (diametro interno 15 mm, spessore 2 mm e lunghezza 29 cm, acciaio AISI 316L) inserito in un forno ceramico ed isolato termicamente con lana di roccia, che può essere utilizzato per il pre-reforming dell'alimentazione, e la sezione di prova, ovvero il reattore planare sviluppato nel triennio di attività. Nel canale di permeazione del reattore planare viene alimentato azoto come gas di sweep.

A valle del reattore planare, sia il ritenuto che il permeato vengono raffreddati a temperatura ambiente; per una rimozione più spinta dell'umidità, il ritenuto viene ulteriormente raffreddato alla temperatura di 4 °C in un chiller, prima di inviare i gas al sistema di analisi.

Il controllo della pressione nel canale di reazione è effettuato tramite un misuratore/regolatore di pressione (EL-PRESS, Bronkhorst, Olanda) posto a valle del raffreddamento della corrente di ritenuto.

In Figura 2 è mostrata una vista di insieme dell'impianto realizzato.

2.1.2 Reattore planare a membrana

Il cuore dell'impianto sperimentale è la sezione di prova, ovvero il reattore planare sviluppato a partire dalla LA 3.43 [1] e progettato nell'ambito della LA 3.47 [2].

Il reattore, realizzato in acciaio AISI 316, è costituito da due canali piani a sezione rettangolare sottile di dimensione 12,5 cm x 1 cm (Figura 3); la lunghezza dei canali, misurata in direzione assiale rispetto al flusso dei gas, è pari a 25 cm. In uno dei due canali è alloggiato l'elemento catalitico di dimensioni pari a quelle del canale stesso. Tale elemento, sviluppato nell'ambito della LA 3.57 [3], consiste in una schiuma solida monolitica a celle aperte in lega Fe-Ni, che funge da carrier, su cui è depositato un sottile strato di materiale cataliticamente attivo, costituito da Ni su un supporto misto di CeO₂ e Al₂O₃. L'altro canale è invece vuoto e destinato al flusso del gas di sweep e del gas permeato dal canale di reazione. In corrispondenza delle sezioni di ingresso e di uscita di ognuno dei due canali, sulla parete del reattore sono praticati 22 fori che consentono il passaggio dei gas, favorendone la distribuzione sulla sezione trasversale al flusso. I fori sono in comunicazione con condotti piani a sezione variabile che permettono di raccordare i condotti con le tubazioni da ¼" utilizzate nel circuito.

I due canali sono separati da una parete piana che, a seconda delle modalità operative, può essere un diaframma impermeabile, per prove di sola reazione focalizzate sulla caratterizzazione dell'elemento catalitico, o una membrana permeabile all'idrogeno, per prove di reazione e permeazione o di sola permeazione (in quest'ultimo caso, l'elemento catalitico viene sostituito con una schiuma su cui non è stato depositato lo strato cataliticamente attivo).

Il reattore è riscaldato mediante tre resistenze elettriche a cartuccia, ciascuna avente una potenza di 800 W, alloggiata sulla parete esterna in prossimità del canale di reazione. La potenza erogata da ognuna delle resistenze è controllata sulla base della temperatura misurata da una termocoppia collocata in prossimità della resistenza stessa, in modo da consentire il controllo della temperatura della parete in prossimità del canale di reazione in 3 zone diverse lungo la direzione di percorrenza dei gas.

Il reattore è inoltre provvisto di tre pozzetti laterali, attraverso i quali sono introdotte termocoppie per la misura della temperatura dell'elemento catalitico in altrettanti punti approssimativamente equidistribuiti lungo la direzione di percorrenza dei gas, posti rispettivamente ad una distanza (misurata dall'asse) di 16,16 mm (T_4), 137,41 mm (T_5) e 232,41 mm (T_6) dalla sezione di ingresso dei gas.

L'intera sezione di prova è contenuta all'interno di un involucro esterno isolante costituito da materiale refrattario.

In Figura 4 sono illustrate le fasi di assemblaggio del reattore.

2.2 Metodi

2.2.1 Analisi della composizione dei gas

I dati sperimentali sono stati acquisiti con un MicroGC modello Agilent 990 equipaggiato con due colonne per la separazione. La prima colonna è una colonna a setacci molecolari MS5A SS 10 m x 0.25 mm x 30 µm, carrier gas argon mantenuta a 70 °C, per la separazione dei gas permanenti (H₂, O₂, N₂, CH₄, CO), la seconda colonna è una PoraPlot U FS 10 m x 0.25 mm x 8 µm per la separazione di CO₂ e altri idrocarburi che utilizza elio come carrier gas e che si trova a 95 °C. I gas separati sono analizzati in due analizzatori TCD (Thermal Conductivity Detector) integrati alle colonne. Prima dell'acquisizione dei cromatogrammi, il circuito di iniezione viene lavato per 20 secondi, l'iniezione ha poi la durata di 10 millisecondi e l'acquisizione del cromatogramma dura per i successivi 120 secondi.

2.2.2 Valutazione della coerenza dei dati di composizione e calcolo della conversione del metano

I dati di composizione del gas in uscita dal reattore sono stati analizzati secondo il metodo descritto in [4] per verificarne la coerenza e calcolare la conversione del metano ottenuta (X_{CH_4}).

In sintesi, poiché tra i componenti della miscela sono possibili 2 reazioni termodinamicamente indipendenti, la misura delle 4 frazioni molari su base secca in uscita dal reattore permette di scrivere per ogni prova sperimentale un sistema lineare sovradeterminato di 4 equazioni in 2 incognite. La soluzione di tale sistema secondo i minimi quadrati permette di calcolare la conversione del metano e la composizione di uscita più vicina a quella misurata che soddisfa i vincoli della stechiometria delle reazioni. La prossimità

dei valori di composizione così calcolati rispetto a quelli sperimentali dà inoltre una misura della coerenza delle misure indipendenti della frazione molare dei singoli componenti.

2.2.3 Stima della costante cinetica

In coerenza con i modelli sviluppati per il reattore nelle precedenti linee di attività [1, 2], nell'analizzare i dati raccolti si è fatto riferimento al modello cinetico di Wei e Iglesia [5], che esprime la velocità complessiva di consumo del metano dovuta a tutte le reazioni in gioco in modo proporzionale alla pressione parziale del metano stesso

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

dove

$$\eta_{SR} = \frac{1}{K_{SR}} \frac{(p_{H_2})^3 p_{CO}}{p_{CH_4} p_{H_2O}} \quad (2)$$

è il grado di avvicinamento all'equilibrio della reazione di steam reforming, essendo p_i la pressione parziale del componente i e K_{SR} la costante di equilibrio della reazione di steam reforming [4, 1] Inoltre, tale modello cinetico assume che la reazione di water gas shift possa essere considerata sempre in condizioni di equilibrio.

Quando è legittimo assumere che la temperatura del reattore sia uniforme, una prima stima del valore della costante di reazione apparente può essere ottenuta a partire dalla conversione del metano ottenuta sperimentalmente ($X_{CH_4}^{exp}$), considerando flusso a pistone nel reattore [4]:

$$k_{WI}^v = \frac{1}{\dot{n}_{CH_4}^{in} V_r} \int_0^{X_{CH_4}^{exp}} \frac{dX_{CH_4}}{p_{CH_4} (1 - \eta_{SR})} \quad (3)$$

dove $\dot{n}_{CH_4}^{in}$ è la portata di metano alimentata al reattore e V_r il volume del canale di reazione.

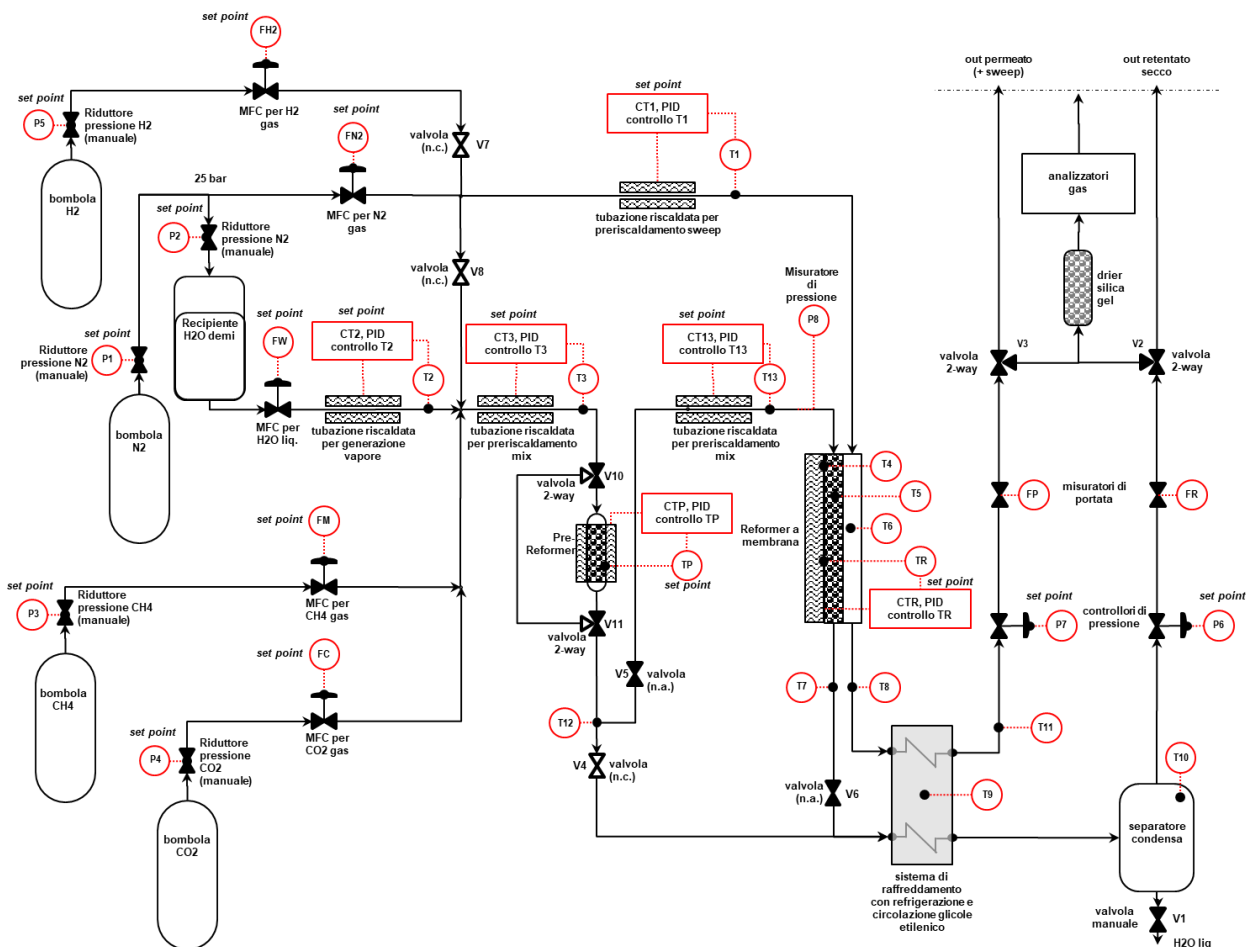


Figura 1 P&ID dell'impianto sperimentale su scala di laboratorio utilizzato per l'esecuzione dei test



Figura 2 Impianto sperimentale su scala di laboratorio utilizzato per l'esecuzione dei test

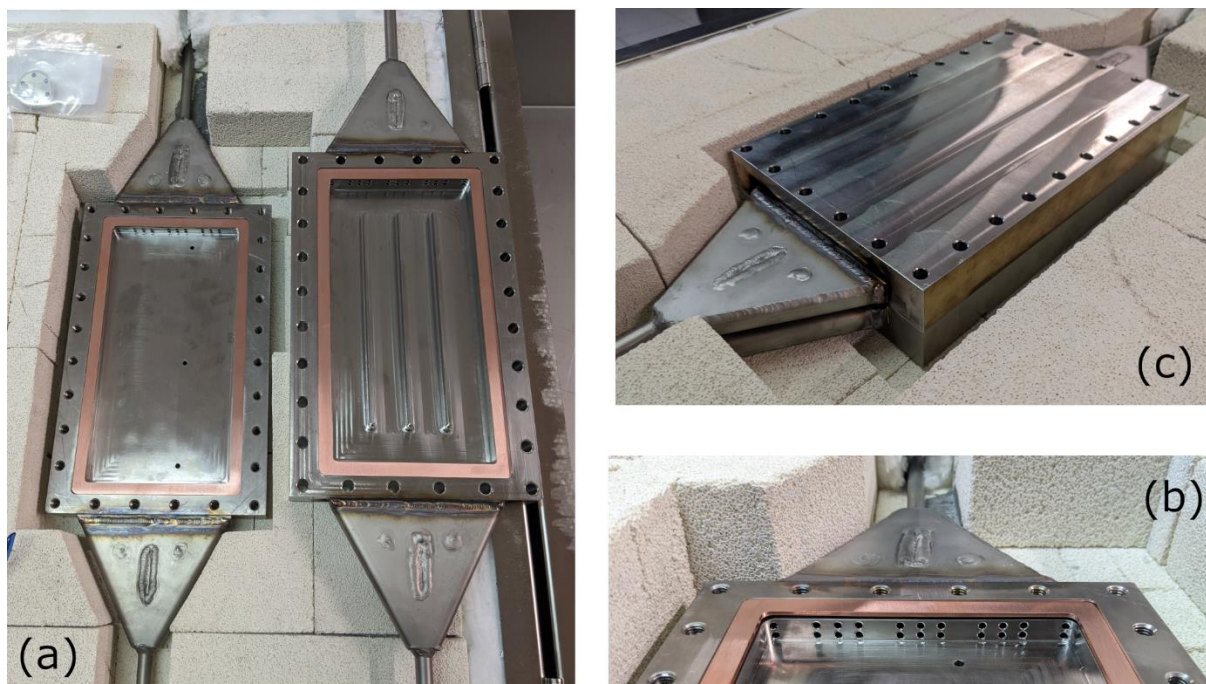


Figura 3 Principali componenti del reattore planare: (a) I due semigusci che compongono il reattore: a sinistra il semiguscio inferiore che delimita il canale di reazione; a destra il semiguscio superiore, che delimita il canale di permeazione (b) Dettaglio della sezione di ingresso del canale di reazione, dove sono visibili i fori per la distribuzione dei gas (c) I due gusci accoppiati prima del serraggio con le viti.

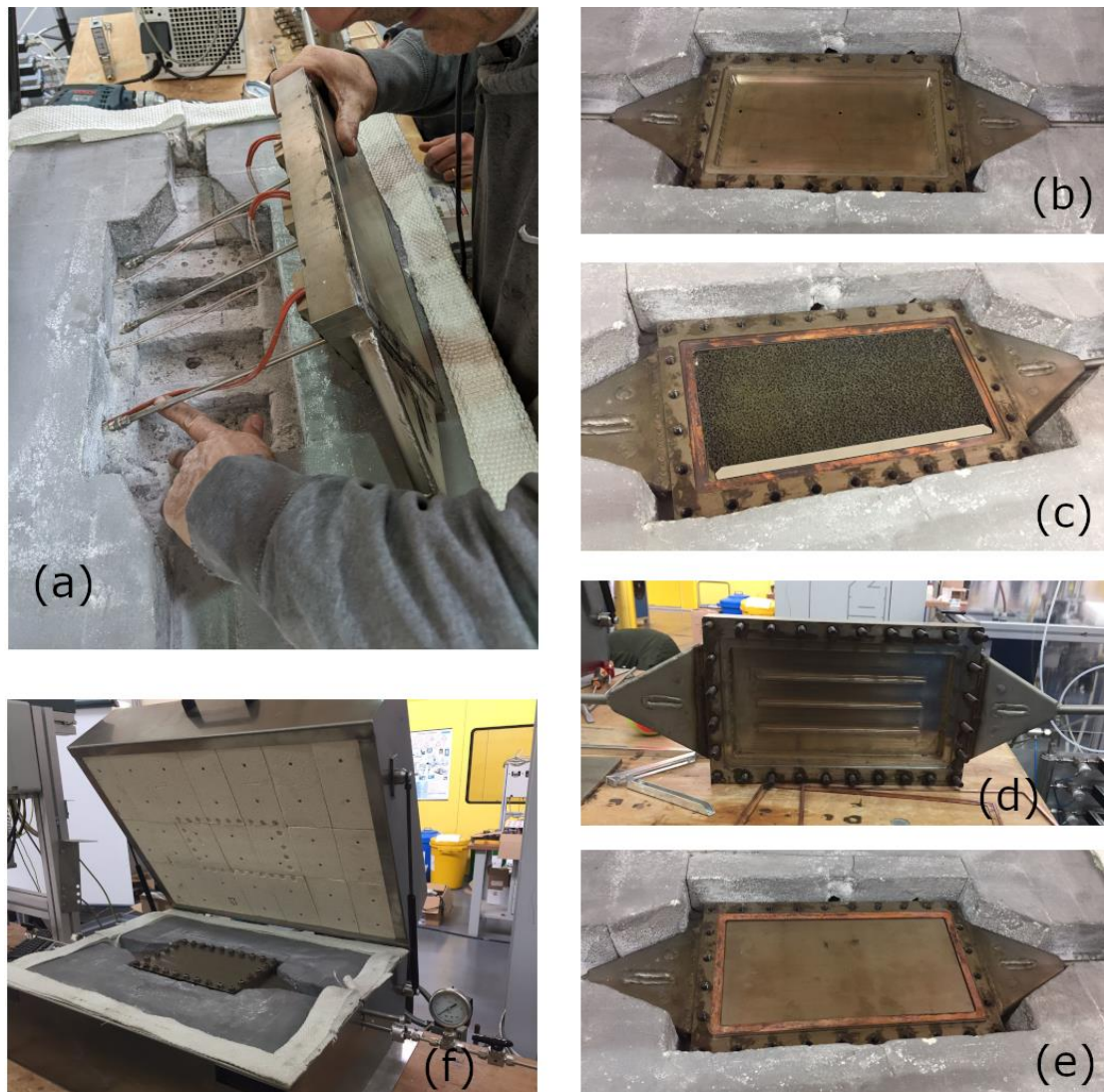


Figura 4 Fasi di assemblaggio del reattore planare: (a) alloggiamento del semiguscio inferiore nel materiale isolante, sono visibili i pozzetti di accesso delle tre termocoppie inserite nel letto catalitico; (b) Semiguscio inferiore alloggiato, canale di reazione; (c) Elemento catalitico inserito; (d) Semiguscio superiore con il canale di permeazione; (e) Canale di permeazione chiuso con diaframma di acciaio; (f) Reattore assemblato all'interno del sistema di isolamento termico.

2.3 Modalità di esecuzione delle prove

In questa prima fase di sviluppo della tecnologia, le prove sperimentali sono state focalizzate sulla caratterizzazione degli elementi catalitici appositamente sviluppati per il reattore planare. Pertanto, le prove di caratterizzazione sono state effettuate in modalità “sola reazione”, ovvero:

- Nel reattore planare, i due canali sono stati separati con un diaframma impermeabile
- Il canale di permeazione non è stato utilizzato
- Lo stadio di pre-reforming è stato eliminato: nel reattore di pre-reforming non è stato inserito catalizzatore, ma il relativo sistema di riscaldamento è stato comunque attivato per facilitare il preriscaldamento della corrente dei reagenti alimentati al reattore planare

Le prove sperimentali sono state effettuate nel range di condizioni operative nominali riportato in Tabella 1, definito in base alle condizioni di interesse individuate nel corso della LA 3.43 [1].

Prima dell'inizio della campagna sperimentale, il catalizzatore è stato sottoposto a riduzione mantenendolo alla temperatura di 550 °C sotto flusso di azoto (300 NmL min⁻¹) e idrogeno (30 NmL min⁻¹) per 45 min e poi sotto flusso di solo idrogeno (300 NmL min⁻¹) per ulteriori 90 min.

All'inizio di ogni prova, le specifiche condizioni sono state impostate attraverso l'interfaccia del sistema di controllo e acquisizione predisposto per l'impianto ed è stata avviata la registrazione delle variabili di processo acquisite, in particolare, delle temperature misurate dalle 3 termocoppie inserite nello spazio di reazione. Durante lo svolgimento della prova, ogni circa 4 minuti il gas secco in uscita dall'impianto è stato inviato all'analisi cromatografica per determinarne la composizione.

Una volta raggiunte condizioni stabili di funzionamento per almeno 25 minuti, la composizione su base secca del gas uscente è stata registrata come media tra le ultime 6 misurazioni.

Tabella 1 Sommario delle condizioni operative utilizzate nella campagna sperimentale

Condizione operativa	Unità	Range
Pressione	bar	1-10
Temperatura	°C	500-560
Rapporto molare CO ₂ /CH ₄ nell'alimentazione	-	1
Rapporto molare H ₂ O/CH ₄ nell'alimentazione	-	3

2.4 Risultati e discussione

Le condizioni operative e i risultati delle prove sperimentali effettuate sono riportati in Tabella 2. Nello specifico si riportano:

- La pressione operativa (P)
- La temperatura nominale (T_{nom})
- La portata di metano alimentata ($\dot{n}_{CH_4}^{in}$)
- La GHSV, definita come rapporto tra la portata volumetrica totale misurata in condizioni normali ed il volume del canale di reazione
- Le temperature misurate dalle tre termocoppie inserite nel canale di reazione, posizionate rispettivamente ad una distanza di 43,50 mm (T_4), 138,5 mm (T_5) e 207,25 mm (T_6) dalla sezione di ingresso dei gas
- Le frazioni molari su base secca dei componenti del gas uscente dal reattore (Y_i)
- La conversione del metano (X_{CH_4}) calcolata sulla base della composizione dell'alimentazione e della corrente uscente
- La costante cinetica per unità di volume del canale di reazione stimata come descritto nella sezione 2.2.3 considerando condizioni isoterme alla temperatura T_5

Tabella 2 Risultati delle prove sperimentali

P	T_{nom}	$\dot{n}_{CH_4}^{in}$	GHSV	T_4	T_5	T_6	Y_{CH_4}	Y_{CO_2}	Y_{CO}	Y_{H_2}	X_{CH_4}	k_{WI}^v
bar	°C	NmL min ⁻¹	h ⁻¹	°C	°C	°C	%	%	%	%	%	mol s ⁻¹ m ⁻³ bar ⁻¹
1	500	300	288	508,4	501,0	496,8	35,64	42,52	1,42	20,42	13,51	$5,48 \cdot 10^{-7}$
1	500	400	384	507,2	501,3	496,4	38,10	42,72	1,30	17,88	11,33	$6,10 \cdot 10^{-7}$
8	560	300	288	568,5	560,2	553,2	30,67	40,89	2,83	25,59	19,09	$1,05 \cdot 10^{-7}$
8,25	500	300	288	508,2	501,2	497,1	37,71	43,00	1,20	18,02	11,49	$5,99 \cdot 10^{-8}$
8,25	500	400	384	507,9	501,1	496,0	38,63	43,18	1,06	17,11	10,71	$7,25 \cdot 10^{-8}$
8,25	500	500	480	507,9	501,3	495,0	40,02	43,47	1,03	15,46	9,44	$7,83 \cdot 10^{-8}$
8,25	500	600	576	507,8	501,3	493,7	40,57	43,28	0,92	15,22	9,17	$9,09 \cdot 10^{-8}$
10	500	300	288	503,4	498,8	494,1	37,31	43,01	1,24	18,44	11,83	$5,40 \cdot 10^{-8}$
10	560	300	288	568,9	561,0	553,6	31,01	40,37	2,75	25,86	19,20	$8,87 \cdot 10^{-8}$

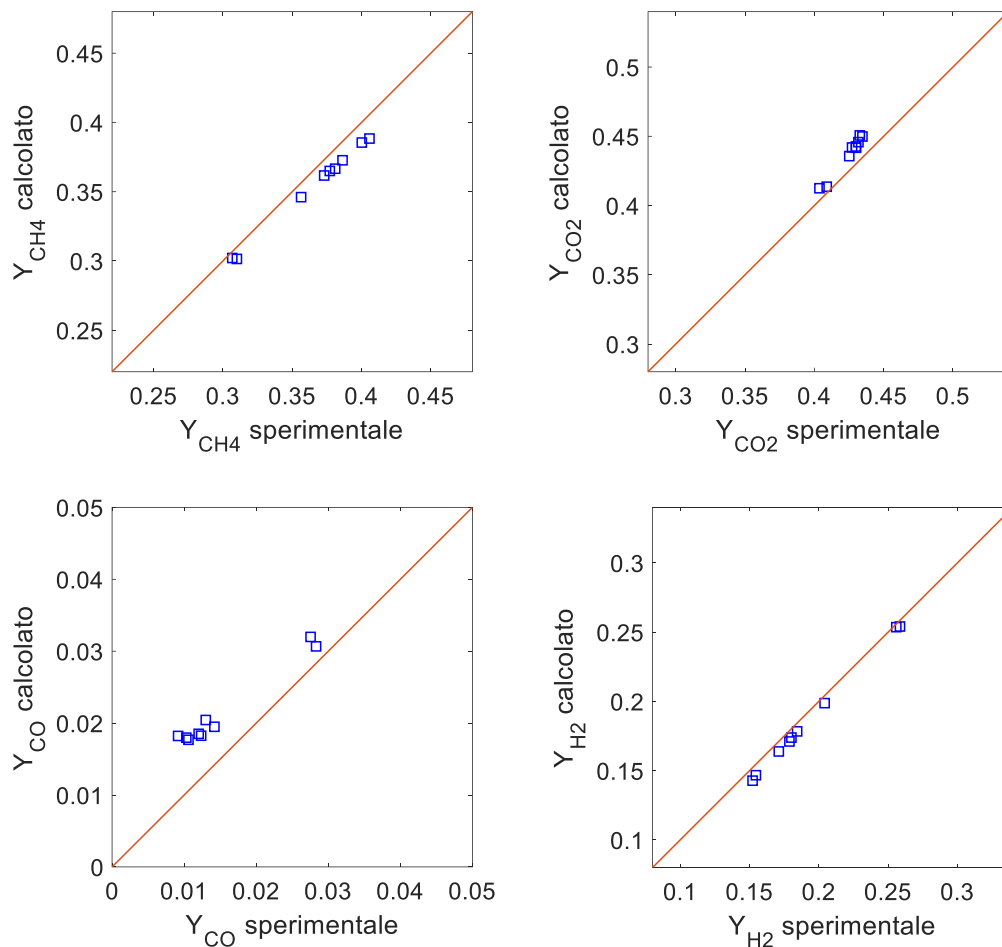


Figura 5 Test di coerenza delle composizioni misurate [4]

Il risultato dei test di coerenza descritti nella sezione 2.2.2 sulle composizioni misurate sono riportati in Figura 5. Dalla vicinanza dei valori ricalcolati a quelli sperimentali, si nota che i dati misurati presentano una buona coerenza. Un maggiore discostamento è osservato per la frazione molare del CO, che è tuttavia sempre molto bassa (<3%) rispetto alle altre, risultando perciò meno influente sui bilanci di materia e verosimilmente affetta da un errore percentuale superiore; inoltre, in fase di calibrazione del gas cromatografo, è stato possibile utilizzare una sola frazione molare di CO nella miscela di taratura, cosa che evidentemente contribuisce a rendere meno accurata questa misura.

Dai dati riportati in Tabella 2 è possibile notare come, in tutte le prove, la temperatura lungo in reattore vada diminuendo nel verso del flusso dei gas, senza tuttavia far registrare variazioni estremamente marcate: la differenza tra le temperature in prossimità delle sezioni di ingresso (T_4) e di uscita (T_6) è compresa tra i 9 e i 15 °C. Pertanto, appare legittimo, almeno per fornire prima stima del valore della costante cinetica, considerare condizioni isoterme alla temperatura T_5 .

Le conversioni del metano ottenute sono tutte piuttosto basse (inferiori al 20%), come atteso considerando le temperature non ottimali dal punto di vista termodinamico per reforming in presenza di CO₂ e in assenza della membrana per la rimozione dell'idrogeno dall'ambiente di reazione. Inoltre, le conversioni ottenute sperimentalmente sono tutte apprezzabilmente al di sotto del valore di equilibrio, come evidenziato in Figura 6; in particolare, risultano molto al di sotto del valore di equilibrio le conversioni ottenute nelle prove condotte a pressione atmosferica, ovvero quelle maggiormente favorite dal punto di vista termodinamico.

L'andamento delle costanti cinetiche stimate con le condizioni operative risulta coerente, anche in relazione ai risultati di analisi analoghe effettuate in precedenza per altri catalizzatori [4]. A parità di altre condizioni la costante cinetica osservata:

- Aumenta all'aumentare della temperatura: i dati ottenuti consentono solo una stima grossolana dell'energia di attivazione per questo catalizzatore, che si può ottenere confrontando il valore della costante cinetica stimata per le ultime due prove riportate in Tabella 2. In questo modo si ottiene un valore di energia di attivazione pari a circa 43 kJ/mol, sensibilmente più basso di quello riportato per altri catalizzatori proposti in precedenza per questa applicazione (circa 70 kJ/mol [4]).
- Diminuisce all'aumentare della pressione: questo comportamento, non banale, è già stato osservato in precedenza [4] e potrebbe essere legato ad alcune limitazioni del modello cinetico di Wei e Iglesia o alla presenza di resistenze diffusionali non del tutto trascurabili. Per quantificare questa dipendenza si può far riferimento alle 3 prove condotte alla temperatura nominale di 500 °C e portata di metano alimentata di 300 NmL/min. Si nota (Tabella 2 Figura 7) che la costante cinetica risulta praticamente inversamente proporzionale alla pressione, esattamente come già osservato per altri catalizzatori studiati con modalità analoghe [4].
- Aumenta leggermente all'aumentare della portata di gas alimentata. Questo comportamento, sempre non banale, potrebbe essere ascritto a cause analoghe a quelle descritte al punto precedente.

Considerando che il loading del catalizzatore è di 132 g/cm³, i valori delle costanti cinetiche per unità di volume riportati in Tabella 2, corrispondono a valori per unità di massa di catalizzatore (escluso carrier) compresi tra $4,01 \cdot 10^{-7}$ (10 bar, 500 °C) e $4,53 \cdot 10^{-6}$ (1 bar, 500 °C) mol s⁻¹ g⁻¹ bar⁻¹. A loro volta, questi valori corrispondono indicativamente al 3-5 % di quelli che è possibile stimare nelle stesse condizioni per il catalizzatore Ni-Pt supportato su CeO₂ studiato in [4].

La ridotta performance del catalizzatore considerato in questo studio rispetto a quello citato potrebbe in primo luogo essere imputata all'assenza del Pt, con evidenti svantaggi in termini di attività catalitica, ma anche diversi vantaggi economici e strategici legati al minor costo delle specie attive e al mancato utilizzo di materiali critici. Tuttavia, occorre tenere conto anche di altri fattori:

- In [4], i catalizzatori vengono testati in assenza di carrier, sotto forma di polveri pellettizzate (costituite dalle specie attive e dal supporto chimico) con dimensione media dei granuli di 250 µm. Invece, in questo lavoro, il catalizzatore è testato nella forma in cui viene effettivamente caricato nel reattore in piena scala, ovvero depositato in un washcoat che riveste il carrier, costituito da una schiuma solida a celle aperte. La differente forma in cui il catalizzatore è caricato nel reattore può indubbiamente determinare l'insorgenza di resistenze diffusionali che limitano la velocità di reazione effettivamente ottenuta nel reattore. In effetti, nel caso specifico del reforming del metano, in letteratura sono riportate velocità di reazione osservate per un catalizzatore sottoforma di cilindri cavi di 1,73 cm di diametro pari al 2-3% della velocità intrinseca di reazione [6]. D'altra parte, va rilevato che nel progetto CoMETHy e nell'analisi preliminare presentata in [1], le resistenze diffusionali per i catalizzatori supportati su schiuma erano state escluse sulla base del fatto che lo spessore del washcoat è dello stesso ordine di grandezza del diametro delle particelle utilizzate per il testing dei catalizzatori in polvere; questa ipotesi non era però stata verificata con studi sperimentali specifici.
- Anche se nella progettazione del reattore è stata data particolare attenzione alla distribuzione del flusso dei gas alimentati sulla sezione trasversale del condotto di reazione, non è possibile escludere la presenza di maldistribuzione del gas e/o al bypass di alcune zone della schiuma catalitica. Questi problemi, più facilmente evitabili nei reattori di piccole dimensioni utilizzati per il testing dei catalizzatori in polvere, comportano l'incompleto utilizzo della massa di catalizzatore caricato nel reattore e quindi una riduzione della performance apparente dello stesso. Ulteriori studi dovranno essere effettuati per escludere la presenza di questi fenomeni.
- In presenza della membrana, la performance del catalizzatore diviene meno importante, perché la permeazione dell'idrogeno attraverso la membrana tende a diventare il fenomeno controllante per la cinetica dell'intero processo. Questo rende in primo luogo difficile paragonare la

performance del catalizzatore osservata in questo lavoro con quella ottenuta in reattori a membrana operati in modalità “reazione-permeazione” (e.g., progetto CoMETHy); inoltre, questo limita gli effetti negativi legati alla scelta di un catalizzatore meno costoso e non basato su materiali critici, anche se meno performante, che potrebbe risultare in ultima analisi più conveniente.

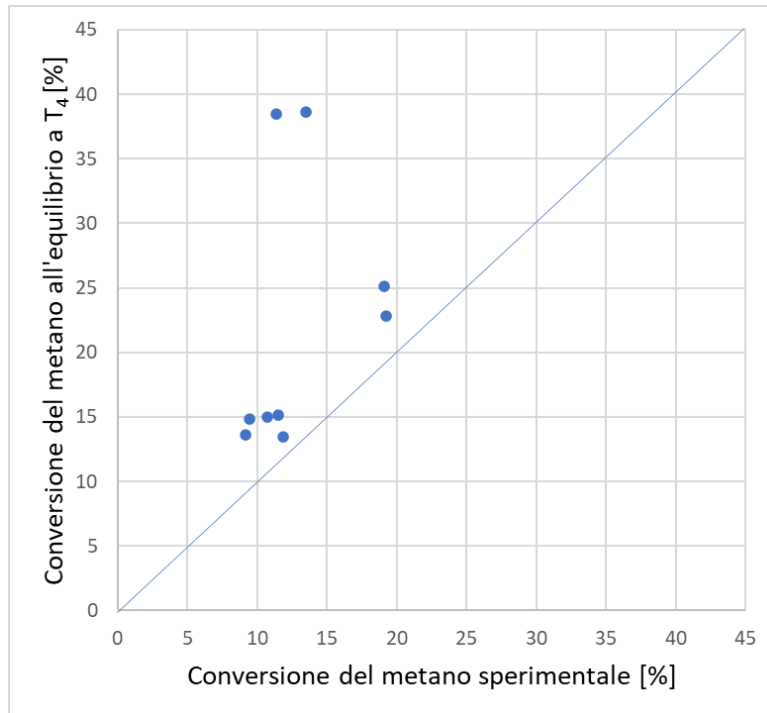


Figura 6 Confronto della conversione del metano ottenuta sperimentalmente con quella all'equilibrio alla temperatura misurata in prossimità della sezione di uscita del reattore

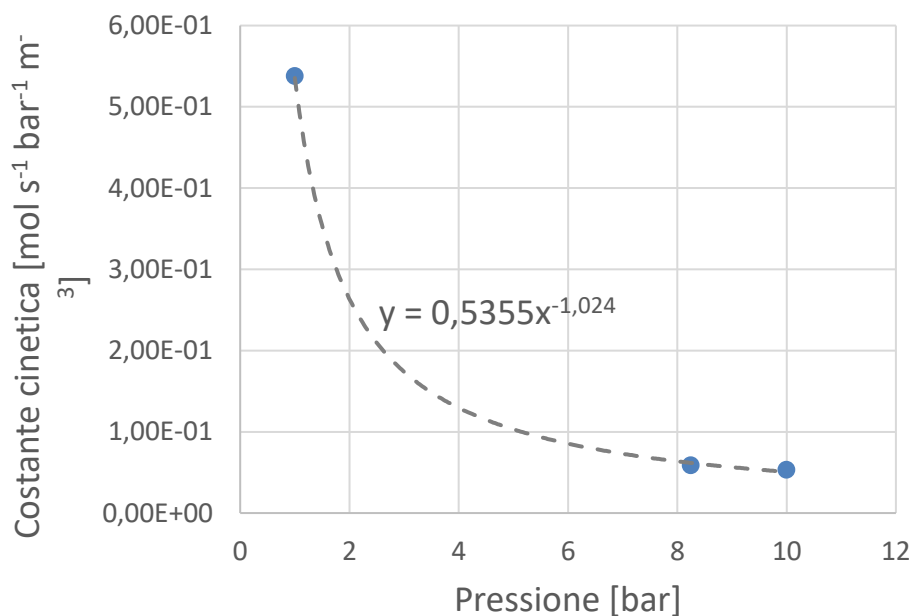


Figura 7 Andamento della costante cinetica con la pressione nelle prove a temperatura nominale di 500 °C.

3 Analisi tecnico-economica preliminare del processo di reforming a membrana del biogas

Al fine di valutare la potenzialità della tecnologia proposta, in questa sezione viene presentata un'analisi tecnico-economica preliminare, basata su dati ricavati nel triennio di attività e nel precedente progetto CoMETHy [4].

L'analisi fa riferimento all'accoppiamento di un reattore a membrana per il reforming a bassa temperatura con un impianto di biogas della capacità di 365 Nm³/h. Rispetto ad altri studi effettuati in precedenza relativi al reforming del gas naturale, oltre a considerare l'alimentazione di una miscela di metano ed anidride carbonica, in questo caso si fa riferimento ad una configurazione di processo alternativa, che mira a spingere fortemente la conversione del metano nel reattore, in modo da ottenere elevate concentrazioni di CO₂ (almeno 95% in volume) nell'effluente (ritenuto) del reattore. Se da un lato questo richiede di operare con elevate portate di vapore di sweep, con conseguente aumento del consumo energetico e dei costi associati alla gestione di questa parte dell'impianto, dall'altro permette di evitare le operazioni di separazione e ricircolo dei reagenti non convertiti e di cattura dell'anidride carbonica.

La produzione di idrogeno verde viene assicurata considerando di fornire il calore di processo attraverso un impianto solare termico a concentrazione (CST) utilizzante Sali fusi come fluido termovettore.

3.1 Processo di riferimento

Uno schema concettuale del processo è mostrato in Figura 8. La temperatura operativa del reformer sviluppato permette di alimentare il processo con calore di origine solare attraverso la nota tecnologia che utilizza sali fusi fino a 550°C sia come fluido termovettore (Heat Transfer Fluid, HTF) che come materiale di accumulo all'interno del sistema di stoccaggio termico (Thermal Energy Storage, TES) [8]. Il fluido termovettore consiste in una miscela di nitrato di sodio (NaNO₃, 60% in peso) e nitrato di potassio (KNO₃, 40% in peso) comunemente utilizzata in impianti CSP e per questo anche denominata "solar salt". Tale miscela mostra infatti caratteristiche favorevoli per tali applicazioni, tra cui l'elevata capacità termica per unità di volume, i bassi costi, il basso impatto ambientale oltre all'assenza di tossicità e infiammabilità in aria.

Il reattore a membrana verrà pertanto riscaldato con i sali fusi a 550°C provenienti al serbatoio caldo di accumulo termico dell'impianto CST. La circolazione continua dei sali fusi tra il TES e il reformer permetterà di mantenere quest'ultimo sempre a temperature sufficientemente elevate anche in assenza di radiazione solare diretta, estendendo quindi la produzione d'idrogeno anche durante la notte ed eliminando operazioni giornaliere di riscaldamento/accensione e raffreddamento/spegnimento del reattore.

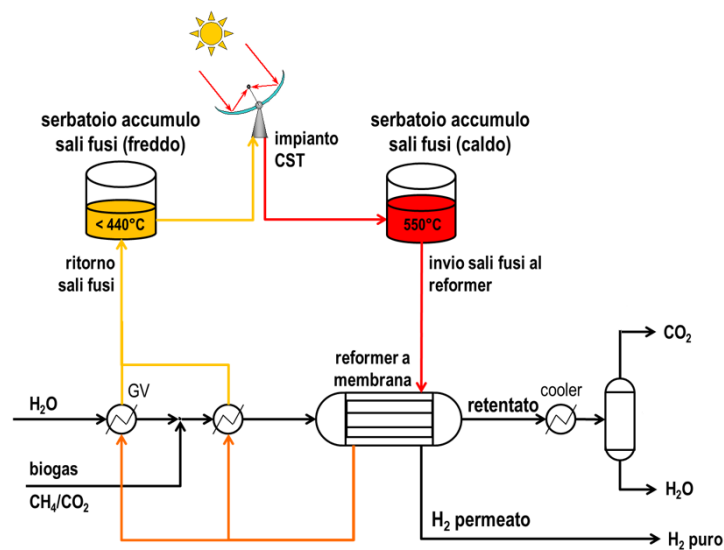


Figura 8 Schema concettuale del processo considerato per l'analisi tecnico economica

L'integrazione della membrana nel reattore consente la continua rimozione dell'idrogeno prodotto dal letto catalitico, permettendo così di ottenere i seguenti risultati [8]:

- promozione della conversione del metano nonostante le basse temperature di reforming ($< 550^{\circ}\text{C}$);
- combinazione in un solo reattore delle reazioni di steam reforming (endotermica) e conversione del CO (Water-Gas-Shift, WGS, esotermica), con conseguente diminuzione del calore netto di reazione, e di contestuale separazione/purificazione dell'idrogeno prodotto.

Un primo reattore a membrana per il reforming del metano riscaldato con sali fusi è stato sviluppato e realizzato nell'ambito del progetto Europeo CoMETHy [9], nel quale sono stati ottenuti significativi risultati con un reattore pilota ($3 \text{ Nm}^3/\text{h}$ d'idrogeno prodotto), tra cui:

- una conversione del metano alimentato al reattore superiore al 60%, più del doppio di quella ottenibile con reattori convenzionali (non a membrana) nelle stesse condizioni di temperatura e pressione;
- la produzione di una corrente d'idrogeno permeato relativamente pura ($> 99.8\%$ di H_2 su base secca, con < 100 ppm di CO);
- la contestuale realizzazione della reazione di WGS con conseguente produzione di una corrente di retentato ricca in CO_2 ($> 32\%$ vol. su base secca) e povera di CO ($< 2\%$ vol.).

Al fine di ottenere una produzione d'idrogeno "verde" (al 100%) occorre studiare l'applicazione di tale tecnologia al reforming del biogas. Come mostrato in Figura 8, il biogas (BG) alimentato viene miscelato con il vapor d'acqua e alimentato al reattore a membrana da cui esce la corrente d'idrogeno puro permeato e il retentato, costituito da vapore e metano non reagiti, CO_2 , CO e H_2 non permeato. Dopo raffreddamento, condensazione del vapore e separazione della CO_2 , la corrente gassosa residua costituita da CH_4 e H_2 potrà essere ricircolata al reformer a membrana. Il calore residuo della corrente di sali fusi in uscita dal reattore potrà essere utilizzato per la generazione del vapore, il pre-riscaldamento della miscela alimentata al reattore e la fornitura di calore ad altre eventuali unità energivore del processo.

Le sezioni successive riportano la descrizione dettagliata del processo di Steam Reforming solare del Biogas (BGSr) alimentato da una corrente di $365 \text{ Nm}^3/\text{h}$ di biogas (considerato in modo conservativo come una miscela CH_4/CO_2 al 50%vol. di CH_4), in grado di produrre $711 \text{ Nm}^3/\text{h}$ d'idrogeno (permeato) puro. La scelta di tale capacità d'impianto deriva dall'attuale taglia tipica degli impianti di produzione di biogas in Italia; si tratta infatti generalmente di piccoli impianti della capacità dell'ordine dei $300\text{-}500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ di biogas. Su tale base viene poi presentata l'analisi tecnico-economica dell'intero processo con valutazione del costo di produzione dell'idrogeno (Levelized Cost of Hydrogen, LCOH). Resta inteso che l'utilizzo di taglie superiori potrebbe comportare il conseguimento di economie di scala ed una riduzione dei costi di produzione.

3.2 Bilanci di materia e di energia

In Figura 9 è mostrato il flowsheet del processo considerato nell'analisi tecnico-economica. I dettagli sulle principali correnti sono riportati in Tabella 3.

Come si può osservare, con un adeguato dimensionamento del reattore a membrana, sarà possibile ottenere una conversione del 98.6% del metano alimentato con il biogas. Il pre-reformer sarà costituito da 840 tubi mentre il reformer a membrana sarà costituito da 5000 tubi con membrana. Le dimensioni dei tubi sono analoghe a quelle utilizzate nell'impianto pilota testato nell'ambito del progetto CoMETHy [9].

I sali fusi alimentati con una portata pari a 16 kg/s si raffreddano da 550°C a 507°C all'uscita del pre-reformer; parte del calore sensibile residuo verrà ceduto per la generazione del vapore (sia vapore di processo che di sweep) per raggiungere la temperatura di circa 473°C alla quale potranno essere stoccati nel serbatoio più freddo dell'impianto CST.

Dopo condensazione del vapore in eccesso, il retentato secco sarà costituito al 97.1% di CO_2 e potrà essere inviato direttamente a processi di carbon sequestration.

dove LHV e \dot{n} sono rispettivamente i poteri calorifici inferiori e le portate di idrogeno prodotto (H_2) e biogas alimentato (BG), mentre Q_{CST} è la potenza termica fornita al processo tramite i sali fusi. Ne deriva per il caso in esame un'efficienza termica complessiva del processo di steam reforming η_{BGSR} pari al 57%. Tale definizione non include il consumo elettrico del processo e il calore recuperabile dalla combustione del retentato.

3.3 Stima dei costi di investimento (CAPEX)

L'impianto chimico è essenzialmente costituito dai due reattori di steam reforming (pre-reformer e reformer a membrana) più elementi di raccordo, compressione e scambio termico (Figura 2). In Tabella 2 sono riportate alcune specifiche di dimensionamento della sezione chimica dell'impianto BGSR con relativa stima dei costi d'investimento.

Tabella 4 Stima dei costi di investimento per l'impianto chimico

Voci di costo d'investimento sezione chimica di BGSR	Costo (€)	Note
Fornitura unità principali di processo: - reattori (scambiatori tipo shell&tube riscaldati con sali fusi con una potenza complessiva di 1069 kW termici) escluse membrane e catalizzatori - BoP impianto chimico (scambiatori di calore, pompe, compressori, ecc.) escluso generatore di vapore	900.000	Fornitura componenti (PEC)
Costi d'installazione	270.000	30% PEC
Strumentazione e controllo	135.000	15% PEC
Piping	225.000	25% PEC
Sistemi e componenti elettrici	90.000	10% PEC
Buildings	135.000	15% PEC
Land & yard improvements	90.000	10% PEC
Service facilities	225.000	25% PEC
Engineering & supervision	180.000	20% PEC
Spese legali	45.000	5% PEC
Contractor's fee	90.000	10% PEC
Contingency	135.000	15% PEC
Altri costi indiretti	360.000	40% PEC
Totale investimento impianto BGSR	2.880.000	

L'impianto CST dovrà provvedere a scaldare i sali da 473°C a temperatura 550°C. Tale incremento di temperatura può essere realizzato con un sistema modulare costituito da stringhe da 300 m collegate in parallelo. Il dimensionamento dell'impianto CST è stato realizzato considerando un anno tipico della radiazione solare normale diretta (DNI) misurata presso il sito di Priolo Gargallo in Sicilia (corrispondente a 1936 kWh/m²/anno).

Il criterio di dimensionamento utilizzato prevede di massimizzare il numero di ore operative (produttive) dell'impianto chimico in condizioni nominali. Tale condizione viene soddisfatta utilizzando un'elevata estensione del campo solare e dei volumi di stoccaggio termico rispetto al carico termico richiesto (1924 kW). In Figura 10 è mostrato uno schema dell'impianto CST integrato con il processo chimico di BGSR. È stato determinato che il carico termico di 1.924 kW può essere soddisfatto per 5.113 ore/anno utilizzando un impianto CST con le seguenti caratteristiche:

- 10 stringhe di collettori parabolici lineari caratterizzati da un'ampiezza di 5.8 m, con efficienza ottica media del 70%, superficie totale riflettente pari a 16.370 m²
- TES con capacità di 30,8 GWh termici, corrispondente a 16 ore di fornitura di calore all'impianto chimico in condizioni di funzionamento nominale.

Va sottolineato come il sistema CST così dimensionato consentirà di sostenere il processo BGSR per 5.113 ore/anno in condizioni operative nominali, ovvero di conseguire un fattore di utilizzo del 58% dell’impianto chimico a pieno carico (1.924 kW termici). Prevalentemente durante l’inverno potranno presentarsi periodi con indisponibilità di calore solare dall’impianto CST; per fronteggiare tali situazioni potranno definirsi diverse strategie operative, tra cui:

- produzione con carico parziale per estendere il funzionamento ininterrotto dei reattori anche quando l’energia termica dal CST non sarebbe sufficiente per un funzionamento a pieno regime;
- mantenimento dei reattori in condizione di “hot stand-by”, ovvero in assenza di produzione ma sempre termostatati con la circolazione dei sali fusi (che provvederanno al solo bilanciamento delle dispersioni di calore).

In Tabella 5 sono riportate alcune specifiche di dimensionamento dell’impianto CST con relativa stima dei costi d’investimento.

Complessivamente, i costi totali stimati d’investimento (Capex) risultano pari a 9.380.000 €.

Tabella 5 Stima dei costi di investimento per l’impianto solare

Voci di costo d’investimento dell’impianto CST	Costo (€)	Note
<ul style="list-style-type: none"> - Campo solare CST completo, costituito da collettori parabolici lineari di ampiezza 5.8 m; efficienza ottica media del 70%; superficie totale specchiante 16.370 m²; - Sistema di accumulo termico (TES) da 30.8 GWh con doppio serbatoio e solar salt; - Pompe per sali fusi; - Generatore di vapore a sali fusi da 856 kW (termici) per la produzione di 1.205 kg/h di vapore surriscaldato a 450°C e 14 barg; - Piping completo a sali fusi; - Sistemi ausiliari per il riscaldamento elettrico, coibentazioni, lavorazioni e componentistica elettrica e meccanica; - Strumentazione e sistemi di controllo; - Opere civili; - Installazione e montaggi; - Engineering & supervision. 	6.500.000	Sono compresi tutti i costi diretti e indiretti per la realizzazione e commissioning dell’impianto CST completo

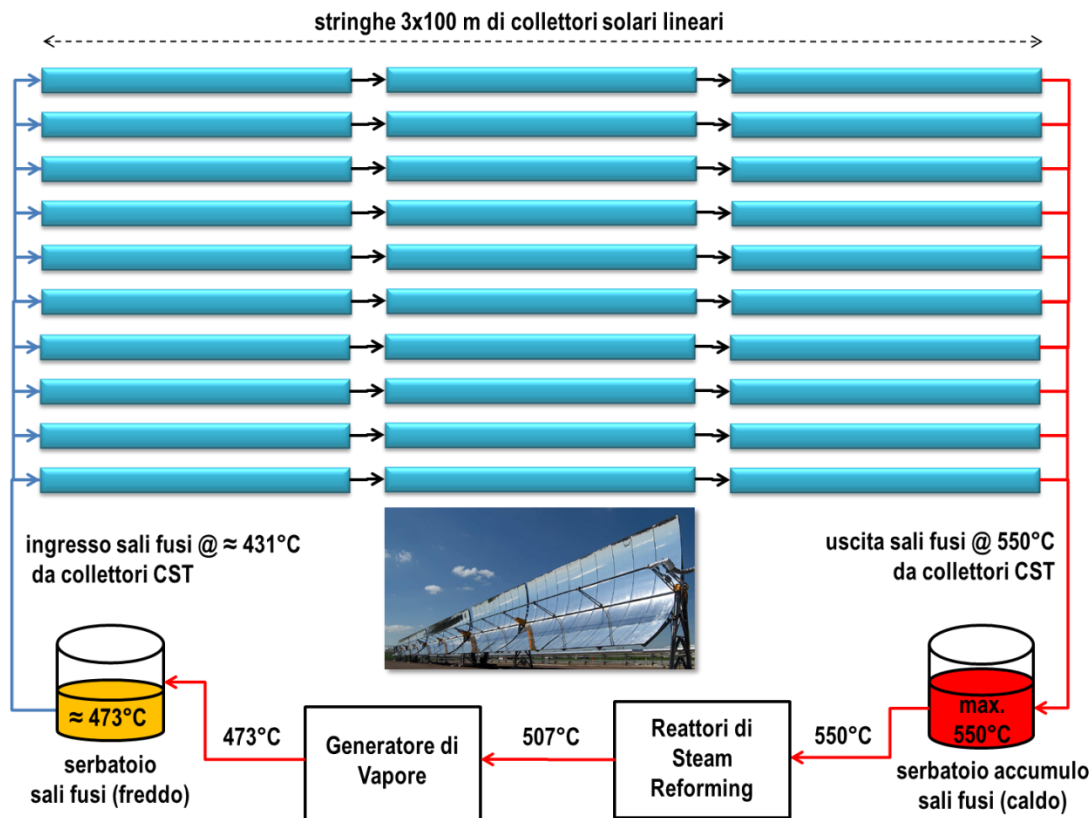


Figura 10 Schema dell'impianto CST con 10 stringhe di collettori lineari, ognuna delle quali costituita da una serie di 3 collettori parabolici lineari da 100 m (superficie riflettente totale: 16.370 m²)

3.4 Stima dei costi operativi (OPEX)

La Tabella 6 riporta i costi stimati per il funzionamento e la manutenzione dell'impianto, con le relative assunzioni di base.

Tabella 6 Stima dei costi operativi

Voci di costo O&M	Costo (€/anno)	Note
Fornitura del biogas	454.747	Costo unitario biogas (CH ₄ /CO ₂ , 50/50): 50 €/MWh Utilizzo: 5.113 ore/anno Consumo: 1.814 kW (termici)
Elettricità	50.140	Costo unitario elettricità: 0.01 €/kWh Utilizzo: 5.113 ore/anno Consumo: 100 kWh
Acqua demi per processo	30.203	Costo unitario acqua demi: 5 €/m ³ Utilizzo: 5.113 ore/anno Consumo: 1.205 kg/h
sostituzione membrane	93.781	Costo unitario membrane: 1.600 €/m ² Totale superficie membrane: 175.84 m ² Frequenza sostituzione: 3 anni
sostituzione catalizzatore	16.451	Costo unitario catalizzatore: 20.000 €/m ³ Totale superficie membrane: 4.11 m ³ Frequenza sostituzione: 5 anni
Altri costi O&M	93.800	Valutato rispetto al Capex: 1%/anno
Totale O&M	739.123	

3.5 Costo di produzione dell'idrogeno

Il costo di produzione dell'idrogeno (LCOH, espresso in €/kg) è stato calcolato come segue:

$$LCOH = \frac{I_0 + \sum_{t=1}^n \frac{(O\&M)_t}{(1+r)^t}}{\sum_{t=1}^n \frac{H_t}{(1+r)^t}} \tag{5}$$

dove n è il numero di anni di vita utile dell'impianto, I_0 l'investimento iniziale (CAPEX, €), $(O\&M)_t$ i costi operativi e di manutenzione all'anno t (OPEX, €/anno), H_t la produzione d'idrogeno all'anno t (kg/anno) ed r il tasso di sconto. Nel caso in esame si suppone che l'impianto abbia una vita utile pari a 25 anni, con un tasso di sconto $r = 2.5\%$. La produttività annua H_t viene stimata dal numero di ore operative per la produzione nominale d'idrogeno (711 Nm³/h).

Sulla base dei valori stimati di Capex e Opex riportati nelle sezioni precedenti si ottiene un LCOH pari a 3.92 €/kg. L'incidenza dei costi associate alle diverse componenti del processo è esaminata in Figura 11. Si può osservare come il costo di produzione dell'idrogeno sia poco sensibile (< 10%) al costo delle membrane e dei catalizzatori. I costi d'investimento incidono per circa il 41% del costo finale dell'idrogeno: risulta pertanto importante studiare le misure che possano comprimere i costi d'impianto relativi al sistema CST e alla sezione chimica per ottenere costi di produzione dell'idrogeno verde sempre più competitivi.

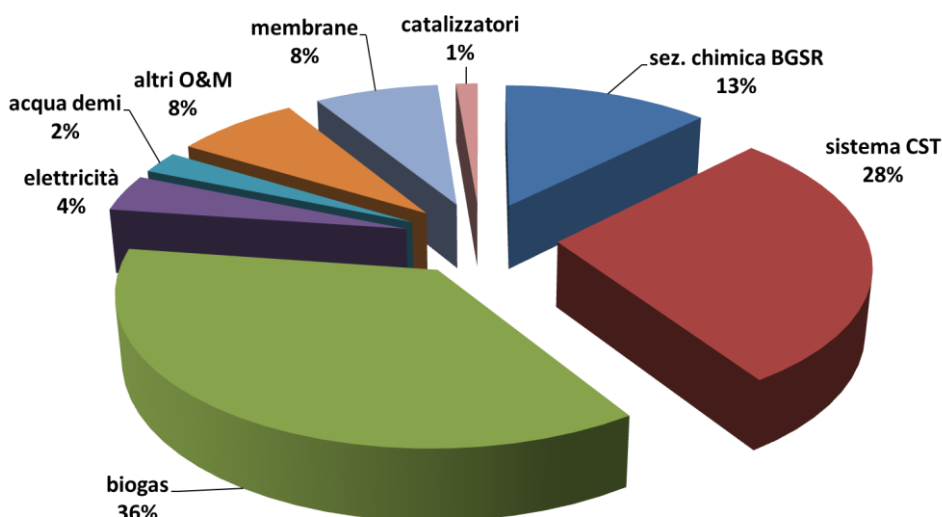


Figura 11 Incidenza delle varie componenti sul costo di produzione dell'idrogeno (LCOH) da BGSR alimentato con CST valutato pari a 3.92 €/kg.

È stato infine valutato l'effetto della taglia dell'impianto CST sul costo dell'idrogeno. Come accennato precedentemente, per un dato carico termico dell'impianto chimico, all'aumentare della dimensione del sistema CST (campo solare e TES) aumenta la quantità di energia solare raccolta e messa a disposizione per il processo chimico: aumenteranno pertanto sia i costi della componente CST (che come visto incide sensibilmente sui costi dell'idrogeno) sia il numero di ore produttive (e quindi la quantità totale d'idrogeno prodotto). In Tabella 5 sono riportati i risultati ottenuti con un diverso dimensionamento dell'impianto CST, del quale è stato variato il numero di stringhe (e quindi l'estensione del campo solare) da 6 a 12.

Tabella 7 Effetto della taglia dell'impianto CST sulla produttività dell'impianto di BGSR e sul costo di produzione dell'idrogeno.

		taglia impianto CST			
		6	8	10	12
n. stringhe		6	8	10	12
area attiva campo solare (m2)		9822	13096	16370	19644
ore/anno produzione		3651	4502	5014	5391
fattore di utilizzo impianto BGSR		42%	51%	57%	62%
capacità TES (ore)		12	16	16	16
Capex	impianto chimico BGSR	2.880.000	2.880.000	2.880.000	2.880.000

(€)	impianto CST	4.700.000	5.700.000	6.500.000	7.300.000
Opex (€/anno)	biogas	331.129	408.311	454.747	488.939
	elettricità	36.510	45.020	50.140	53.910
	acqua demi	21.993	27.119	30.203	32.474
	altri O&M	75.800	85.800	93.800	101.800
	membrane	93.781	93.781	93.781	93.781
	catalizzatori	16.451	16.451	16.451	16.451
LCOH (€/kg)		4,26	4,00	3,92	3,92

4 Conclusioni

Sulla base del progetto sviluppato nelle precedenti annualità del PTR, è stato realizzato e testato sperimentalmente un reattore prototipale a geometria planare per il reforming del biogas a bassa temperatura. Il reattore è stato testato con successo alimentando biogas simulato (miscela CH₄-CO₂ 50% v/v) e vapore con portate totali da 0,5 a 3,0 NL/min in modalità “sola reazione”, ovvero sostituendo la membrana con un diaframma di acciaio impermeabile e focalizzando lo studio sulla caratterizzazione dell’elemento catalitico appositamente sviluppato per il reattore.

Il catalizzatore prodotto ha dimostrato di essere attivo per il reforming del biogas nelle condizioni esplorate, permettendo di ottenere, nelle prove condotte alla pressione di 8 bar e superiori, conversioni del metano che vanno dal 63 all’88% rispetto al valore di equilibrio termodinamico. Il catalizzatore sembra essere meno attivo rispetto ad altri proposti in precedenza in letteratura per la stessa applicazione, anche se i risultati non sono direttamente confrontabili a causa della diversa forma in cui il catalizzatore è caricato all’interno del reattore. Ad ogni modo, il comportamento meno performante è verosimilmente ascrivibile al mancato uso di Pt nella formulazione, con evidenti vantaggi in termini di costo e criticità dei materiali utilizzati; in presenza della membrana, gli aspetti negativi legati alla minore attività del catalizzatore potrebbero essere superati dai vantaggi economici sopra descritti, poiché la cinetica del processo tende ad essere controllata dalla permeazione attraverso la membrana. Pertanto, i risultati qui presentati dovranno essere integrati con una seconda campagna di prove effettuata in modalità “reazione-permeazione”, che permetterà di validare pienamente il reattore sviluppato in tutte le modalità di funzionamento e raccogliere dati per valutare con più accuratezza l’opportunità di sostituire il catalizzatore sviluppato con uno più performante (e costoso).

L’analisi tecnico economica preliminare effettuata, pur con i limiti di accuratezza derivanti dall’attuale bassa maturità della tecnologia proposta, ha mostrato la possibilità di raggiungere un costo di produzione di idrogeno inferiore ai 4 €/kg per un impianto di capacità di 711 Nm³/h, corrispondenti a circa 1500 kg/d di idrogeno prodotto. La taglia, non particolarmente grande, è stata fissata sulla base della dimensione di riferimento degli impianti di produzione di biogas in Italia.

Considerando il margine di riduzione del costo che è possibile ottenere conseguendo economie di scala con impianti di taglia maggiore e gli obiettivi di abbassamento dei costi previsto per gli impianti CST nei prossimi anni, il costo ottenuto è in linea con i target fissati dalla Clean Hydrogen Partnership [10], che per il processi di produzione di idrogeno verde alternativi all’elettrolisi prevedono un costo di produzione inferiore a 3 €/kg al 2030.

Infine, è opportuno sottolineare che, visto lo schema di processo considerato, il costo di produzione stimato include anche la cattura della CO₂ prodotta dal processo; poiché l’alimentazione è costituita da una fonte carboniosa rinnovabile come il biogas, se l’anidride carbonica catturata viene inviata al sequestro o al riutilizzo, il processo considerato non è semplicemente *carbon neutral*, ma diviene a tutti gli effetti *carbon negative*.

Riferimenti bibliografici

- [1] L. Turchetti, «Definizione della configurazione e dimensionamento di massima di un reattore prototipale per la produzione di idrogeno mediante conversione termocatalitica del biogas,» *Report RdS/PTR2019/143*, 2019.
- [2] L. Turchetti e G. Canneto, «Progetto definitivo del reattore a membrana prototipale per la produzione di idrogeno mediante,» *Report RdS*, 2021.
- [3] V. Palma, E. Meloni e S. Renda, «Caratterizzazione e specifiche degli elementi catalitici del reattore prototipale per la produzione di idrogeno mediante conversione termocatalitica del biogas,» *Report RdS/PTR(2021)/307*, 2021.
- [4] L. Turchetti, M. A. Murmura, G. Monteleone, A. Giaconia, A. A. Lemonidou, S. D. Angeli, V. Palma, C. Ruocco e M. C. Annesini, «Kinetic assessment of Ni-based catalysts in low-temperature methane/biogas steam reforming,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 16865-16877, 2016.
- [5] 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.
- [6] J. Xu e G. F. Froment, «Methane Steam Reforming: II. Diffusional Limitations and Reactor Simulation,» *AIChE Journal*, vol. 35, n. 1, pp. 97-103, 1989.
- [7] A. Giaconia, G. Iaquaniello, B. Morico, A. Salladini e E. Palo, «Techno-economic assessment of solar steam reforming of methane in a membrane reactor using molten salts as heat transfer fluid,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, n. 71, pp. 35172 - 35188, 2021.
- [8] A. Giaconia, M. De Falco, G. Caputo, R. Grena, P. Tarquini e L. Marrelli, «Solar Steam Reforming of Natural Gas for Hydrogen Production using Molten Salt Heat Carriers,» *AIChE Journal*, vol. 54, p. 1932, 2008.
- [9] 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, p. 33088, 2020.
- [10] «Clean Hydrogen Partnership. Strategic Research and Innovation Agenda 2021-2027.,» [Online]. Available: <https://www.clean-hydrogen.europa.eu/system/files/2022-02/Clean%20Hydrogen%20JU%20SRIA%20-%20approved%20by%20GB%20-%20clean%20for%20publication%20%28ID%2013246486%29.pdf>.

Simboli, abbreviazioni ed acronimi

H_t	Quantità di idrogeno prodotta durante il t -esimo anno
I_0	Investimento iniziale
K_{SR}	Costante di equilibrio della reazione di steam reforming
LHV	Potere calorifico inferiore
\dot{n}	Portata molare
$(O\&M)_t$	Costi operativi e di manutenzione durante il t -esimo anno
P	Pressione nello spazio di reazione
p_i	Pressione parziale del componente i
Q_{CST}	Potenza termica fornita dall'impianto CST

r	Tasso di sconto
$r_{CH_4}^v$	Velocità di consumo del metano per unità di volume del canale di reazione
R	Costante universale dei gas
T	Temperatura
T_{nom}	Temperatura nominale della prova sperimentale
X_{CH_4}	Conversione del metano
$X_{CH_4}^{exp}$	Conversione del metano osservata sperimentalmente
y_i	Frazione molare del componente i
Y_i	Frazione molare del componente i su base secca
η_{SR}	Grado di avvicinamento all'equilibrio della reazione di steam reforming
η_{BGSR}	Efficienza termica del processo di steam reforming del biogas
BGSR	Reforming del biogas (<i>biogas steam reforming</i>)
CSP	Solare termodinamico (<i>concentrating solar power</i>)
CST	Solare termico a concentrazione (<i>concentrating solar thermal</i>)
GHSV	Velocità spaziale del gas (<i>gas hourly space velocity</i>)
HTF	Fluido termovettore (<i>heat transfer fluid</i>)
LCOH	Costo livellato dell'idrogeno prodotto (<i>levelized cost of hydrogen</i>)
SR	Steam reforming
TES	Accumulo termico (<i>thermal energy storage</i>)
WGS	Water gas shift