



Andrea Fasolini

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"  
Università degli Studi di Bologna  
andrea.fasolini2@unibo.it

# MEMBRANE E PRODUZIONE DI H<sub>2</sub>

***Nell'ambito dell'economia dell'idrogeno stanno sorgendo nuovi processi per la sua produzione da fonti rinnovabili. In questo frangente il reforming del metano, che ad oggi usa fonti fossili, può essere rinnovato includendo il bio-metano e il bio-etanolo. Questi processi possono essere integrati con membrane che purificano l'H<sub>2</sub> e permettono di diminuire le dimensioni dell'impianto, aumentano la resa di idrogeno a bassa temperatura e la selettività.***

## Introduzione

L'economia dell'idrogeno e la conseguente sua produzione su larga scala per diverse applicazioni sono auspicate da diverse organizzazioni e associazioni nazionali e internazionali. Il metodo attualmente più utilizzato per la produzione di H<sub>2</sub> è il processo di steam reforming del metano. Questa reazione avviene tra CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O per dare syngas, una miscela di H<sub>2</sub> e CO. Lo steam reforming è una reazione endotermica, che produce un aumento nel numero di moli da reagenti a prodotti e, per questo motivo, è favorita a alte temperature:



Questo processo viene utilizzato per produrre H<sub>2</sub> da gas naturale, una fonte fossile, e usarlo in processi produttivi, come la produzione di NH<sub>3</sub> o la raffinazione del petrolio. Ciononostante, questa reazione può anche essere utilizzata per produrre H<sub>2</sub> da fonti rinnovabili, ad esempio impiegando come reagente bio-metano ottenuto dalla decomposizione di biomasse o effettuando lo steam reforming dell'etanolo derivante per fermentazione. In questo frangente, le membrane per la separazione di H<sub>2</sub> possono essere usate per migliorare l'efficienza del processo e diminuirne il costo operativo. Queste sono sistemi, solitamente tubolari, composti da un materiale attraverso il quale l'idrogeno è in grado di permeare, a differenza degli altri gas che compongono la miscela ottenuta tramite

reforming. Tra queste, le membrane a base di Pd sono quelle più studiate, vista la loro alta selettività e permeabilità all'idrogeno.

## Reattori a membrana

L'efficienza del processo di reforming può essere aumentata unendo il processo di produzione e quello di separazione dell'idrogeno, conducendo la reazione all'interno della membrana, in quello che viene chiamato reattore a membrana. L'utilizzo di reattori a membrana richiede però un'accurata selezione della temperatura di reazione. Il reforming del metano è, infatti, solitamente condotto a temperature superiori agli 800 °C mentre le membrane al Pd sono stabili solo fino ai 600 °C. Per questo motivo la temperatura del processo deve essere abbassata, con un conseguente effetto negativo sulla resa di H<sub>2</sub> all'equilibrio, che diminuisce notevolmente (Fig. 1).

Ciononostante, nella configurazione del reattore a membrana, l'H<sub>2</sub> prodotto è subito separato dall'ambiente di reazione, apportando due vantaggi: l'ottenimento di H<sub>2</sub> puro in un'unica reazione e l'aumento della resa di H<sub>2</sub>, grazie alla rimozione di uno dei prodotti di reazione, ovvero l'H<sub>2</sub> stesso. In questo modo è possibile ottenere alte rese anche a temperature relativamente basse (400-500 °C). In alternativa, lo steam reforming dell'etanolo è termodinamicamente favorito a temperature minori rispetto a quello del metano e risulta, quindi, ancora più compatibile con le membrane al Pd.

Ad Andrea Fasolini è stato conferito il Premio "Mauro Graziani" 2021 dal Gruppo Interdivisionale di Catalisi della SCI.

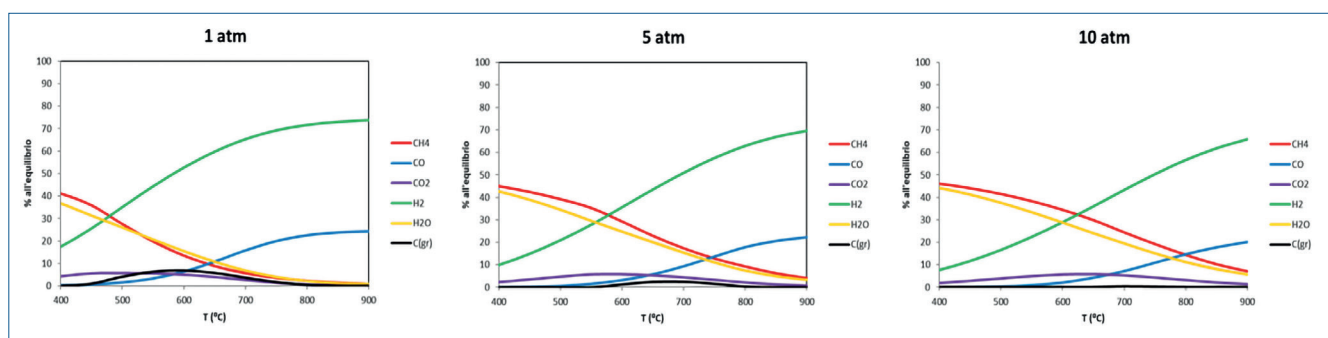


Fig. 1 - Composizione all'equilibrio di steam reforming in funzione di temperatura e pressione

Un altro parametro che influenza l'efficienza dei reattori a membrana è la pressione di idrogeno al loro interno, che dipende dalla quantità di idrogeno prodotto e dalla pressione totale. La prima viene ottimizzata selezionando catalizzatori attivi anche a basse temperature. Per quanto riguarda la pressione totale, essa, ha due effetti opposti: all'aumentare della pressione viene sfavorita termodinamicamente la reazione di reforming, ma allo stesso tempo viene favorita la permeazione dell' $H_2$  attraverso la membrana. Questa è infatti regolata dall'equazione di Sievert-Fick:

$$J_{H_2} = Pe_{H_2} (p_{H_2,ret}^n - p_{H_2,perm}^n) / \delta$$

dove  $J_{H_2}$  è il flusso di  $H_2$  permeato per  $cm^2$ ,  $Pe_{H_2}$  è la permeabilità di  $H_2$ ,  $p_{H_2,ret}^n$  and  $p_{H_2,perm}^n$  sono le pressioni parziali di  $H_2$ , rispettivamente al lato dove avviene la reazione (retentato) e quello dove l'idrogeno viene separato (permeato) e  $\delta$  è lo spessore dello strato di Pd. L'esponente  $n$  è variabile e può essere calcolato sperimentalmente. La permeabilità ( $Pe_{H_2}$ ) dipende dal materiale (ed è elevata per il Pd) e dalla temperatura secondo la formula:

$$Pe_{H_2} = Pe_{H_2}^0 \exp(-Ea/RT)$$

dove  $Pe_{H_2}^0$  è un fattore pre-esponenziale,  $Ea$  è l'energia di attivazione,  $T$  è la temperatura e  $R$  la costante dei gas. Queste due equazioni sono solitamente utilizzate per descrivere il comportamento delle membrane al Pd. Quindi la permeazione di  $H_2$  è favorita ad alte pressioni parziali al retentato, basse al permeato, per membrane da spessori ridotti e a temperature elevate. La temperatura non può però superare i 500-600 °C in quanto ciò porterebbe a un veloce deterioramento della membrana.

### Reattori a membrana per lo steam reforming di metano ed etanolo

Per le motivazioni esposte finora, applicazioni a temperature tra i 350 e i 550 °C risultano essere le più interessanti, anche se la resa di idrogeno all'equilibrio di un processo classico risulta bassa in queste condizioni. Al fine di dimostrare ciò e che i reattori a membrana possono portare ad elevate rese di  $H_2$  anche a bassa temperatura, grazie alla rimozione dell' $H_2$  stesso, Basile *et al.* hanno condotto studi sullo steam reforming di metano ed etanolo in reattori a membrana [1]. Nel loro lavoro hanno usato un reattore composto da una membrana Pd-Ag con uno spessore di 50  $\mu m$ , e un catalizzatore commerciale  $Ni-Al_2O_3$ . A 450 °C e 3 bar gli autori hanno raggiunto una conversione di  $CH_4$  del 50%, molto superiore a quella all'equilibrio termodinamico di un classico letto fisso (6%), e un recupero di idrogeno puro del 70% (Fig. 2).

Successivamente, hanno cercato di migliorare la produzione di idrogeno utilizzando un catalizzatore più attivo a base di  $Ni-ZrO_2$  [3]. In questo caso hanno registrato una conversione del 65% e un recupero di  $H_2$  puro pari all'80% operando a 450 °C e con una differenza di pressione di 4 bar tra retentato e permeato.

In generale, le prestazioni dei reattori a membrana possono essere ulteriormente aumentate incrementando la temperatura. Infatti, una conversione dell'86% con un recupero del 70% è stato ottenuto da Lin *et al.* conducendo la reazione a 550 °C [3]. Un'alternativa verde al reforming del metano è il reforming del bio-etanolo, che, inoltre, è favorito a temperature minori con elevate conversioni che si ottengono a partire dai 650 °C:



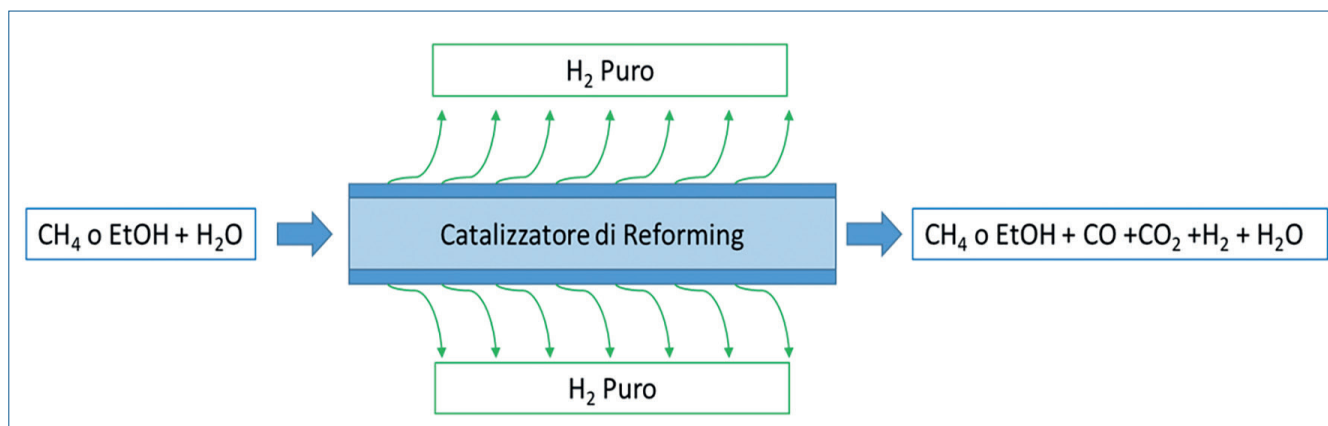


Fig. 2 - Reattore a membrana

L'etanolo è però una molecola più complessa del metano e questo comporta la presenza di un maggior numero di percorsi di reazione coinvolti, alcuni dei quali non portano alla formazione di  $H_2$ . Quindi la selettività a  $H_2$  può essere un problema che si riscontra nel reforming di etanolo. Da questo punto di vista l'uso di un reattore a membrana, non solo aumenta la conversione e permette la produzione di idrogeno puro, ma consente anche di favorire la selettività a  $H_2$ . In questo frangente, Mironova *et al.* hanno utilizzato una membrana a base di Pd-Ru e catalizzatori bimetallici a base di Pt-Ni e Pt-Ru, per ottenere conversioni di etanolo del 99% a 450 °C, mostrando come, si riesca a ottenere un consumo del reagente pressoché totale anche a basse temperature [4]. Lo *scale-up* del processo è stato studiato da Ma *et al.*, che hanno analizzato le prestazioni di un reattore a membrana su larga scala, con un catalizzatore commerciale a base di Ni e una membrana Pd/Au/Pd/Au [5]. In questo caso sono stati ottenuti una conversione di etanolo del 100% e un recupero di  $H_2$  puro del 99,9% utilizzando la membrana per 300 h.

## Conclusioni

In conclusione l'utilizzo di reattori a membrana permette di integrare gli stadi di produzione e purificazione dell'idrogeno portando diversi vantaggi in termini di resa e selettività. Ciononostante, alcuni problemi devono ancora essere affrontati dalla ricerca al fine di diffondere questa tecnologia e riguardano, principalmente, il costo e la stabilità delle membrane. Studi futuri dovrebbero concentrarsi

sull'utilizzo di materiali più economici e approfondire il tema della stabilità delle membrane.

## Ringraziamenti

L'Autore ringrazia sentitamente il Gruppo Interdivisionale di Catalisi (GIC) della Società Chimica Italiana per avergli attribuito il premio in memoria di Mauro Graziani (edizione 2021) per i risultati conseguiti nel settore della catalisi per l'ambiente e l'energia.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Iulianelli *et al.*, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2010, **35**, 11514.
- [2] A. Basile *et al.*, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2011, **36**, 1531.
- [3] Y. Lin *et al.*, *Catal. Today*, 2003, **82**, 127.
- [4] E. Mironova *et al.*, *Catal. Today*, 2014, **236**, 64.
- [5] R. Ma *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 2016, **303**, 302.

## Membranes and $H_2$ Production

In the frame of hydrogen economy new processes for its production from renewables are emerging. In this scenario, methane reforming, which today uses fossil fuels, can be renewed including bio-methane and bio-ethanol. These processes can be integrated with membranes for  $H_2$  purification that allow to reduce the plant dimension, increase the hydrogen yield at low temperature and the selectivity.