

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

DOTTORATO DI RICERCA

Ingegneria chimica, dell'ambiente e della sicurezza

Ciclo XX

Settore scientifico disciplinare di afferenza: ING-IND 24

TITOLO TESI

**“Caratterizzazione di membrane inorganiche per la
separazione di idrogeno da gas di reforming”**

Presentata da: Diego Pizzi

Coordinatore Dottorato

Prof. Ing. Giulio Cesare Sarti

Relatore

Prof. Ing. Giulio Cesare Sarti

Correlatore

Ing. Marco Giacinti Baschetti

Esame finale anno 2008

1. Introduzione.....	5
2. Membrane al Palladio e tecnologia dell'idrogeno.....	7
2.1. Applicazioni industriali dell'idrogeno.....	7
2.1.1. Idrogeno come vettore energetico	8
2.2. Tecnologie di produzione di idrogeno.....	12
2.2.1 Reforming.....	13
3. Membrane per la purificazione di idrogeno.	17
3.1.1 Solubilità di idrogeno in palladio e sue leghe.	19
3.2 Tecnologie di produzione di membrane composite.....	29
3.2.1 Physical Vapour Deposition: evaporazione termica e sputtering.....	30
3.1.2 Chemical Vapour Deposition	31
3.1.3 Electrodeposition.....	32
3.1.4 Electroless Deposition.....	32
3.2 Stabilità delle membrane	35
3.2.1 Instabilità delle membrane all'interfaccia coating-supporto	35
3.2.2 Instabilità della membrana dovuta alle variazioni morfologiche della lega di palladio..	36
3.2.3 Instabilità dovuta alle reazioni con l'ambiente esterno	38
4. Trasporto di materia in membrane.	43
4.1 Trasporto di materia attraverso membrane dense.....	43
4.2 Trasporto di materia attraverso membrane dense metalliche a base di lega di palladio. ...	45
4.3 Resistenza al trasporto di materia in fase gassosa: polarizzazione della concentrazione e adsorbimento competitivo.	49
4.4 Trasporto di materia attraverso mezzi porosi: effetto dei supporti e trasporto in membrane porose.	52
4.5 Selettività delle membrane.	55
5 Lavoro Sperimentale	57
5.1 Apparato di prova.....	57
5.1.1 Allestimento del laboratorio e strumentazione di sicurezza.....	57
5.1.2 L'apparato di permeazione	60
5.1.3 Acquisizione dati e automazione.....	71
5.2 Procedura sperimentale.....	76
5.2.1 Montaggio della membrana e verifica preliminare delle perdite.....	77
5.2.2 Condizionamento termico	78

5.2.3 Prove con gas puri.....	78
5.2.4 Prove con miscele	80
5.2.5 Termine delle prove di permeabilità	81
5.3 Membrane testate	81
5.3.1 Membrana M1.....	81
5.3.2 Membrane tipo M2.....	82
5.3.3 Membrane M3 e M4 e M5	84
5.3.4 Membrane M6.....	85
6 Prove Sperimentali.....	87
6.1 Membrana M1	87
6.2 Membrane tipo M2	95
6.3 Membrana M3.....	100
6.4 Membrana M4.....	101
6.5 Membrana M5.....	104
6.6 Membrana M6.....	105
7. Discussione risultati sperimentali	109
7.1 Risultati membrana M1.....	109
7.2 Risultati membrana M2.....	115
7.3 Risultati membrana M3, M4 e M5.....	120
7.6 Risultati membrana M6.....	125
8. Conclusioni	129
Appendice	131
Bibliografia	146

1. Introduzione

Scopo del lavoro di ricerca svolto durante il periodo di dottorato è stato avviare un'attività presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Chimica e delle tecnologie Ambientali della Facoltà di Ingegneria dell'Università di Bologna per la caratterizzazione di membrane inorganiche composite nell'ambito della separazione di idrogeno da gas di reforming.

Più in generale ci si è dedicati allo studio del trasporto dell'idrogeno in palladio e nelle sue leghe (in particolare leghe palladio-argento). Trattandosi di una attività di ricerca senza precedenti all'interno della struttura ospitante, il lavoro ha avuto inizio con una necessaria documentazione sugli aspetti teorici che governano i fenomeni di trasporto dell'idrogeno attraverso i materiali componenti le membrane per la purificazione.

La fase successiva ha invece previsto la realizzazione di un impianto sperimentale per il rilievo di caratteristiche di permeabilità a gas di membrane tubolari in grado di operare a temperature e pressioni paragonabili a quelle di eventuali e future applicazioni industriali di tali elementi di processo ($T=400^{\circ}-500^{\circ}\text{C}$ e pressioni fino a 10 bar).

Infine la attività è proseguita effettuando test su membrane pervenute ai nostri laboratori da partner del progetto di ricerca.

In questa fase si sono dovuti effettuare interventi di modifica sull'impianto per poter adattare e quindi analizzare le varie membrane pervenute.

Durante la fase sperimentale si sono indagati gli effetti di vari parametri sulle caratteristiche di permeabilità all'idrogeno quali la temperatura dell'ambiente di permeazione e la composizione del gas alimentato, per l'approfondimento degli aspetti teorici e la verifica di quanto appreso dalla prima fase di documentazione bibliografica.

Al termine del periodo di dottorato di ricerca un impianto soddisfacente i requisiti imposti è stato realizzato e i dati con il contributo di esso ottenuti sono stati validati mediante il confronto con dati provenienti da altre fonti. Tale impianto è stato realizzato nel rispetto di alcuni criteri di sicurezza e con struttura "modulare" tale da poter permettere il facile ampliamento per ricerche future.

Inoltre si è stabilito un protocollo di sperimentazione tenendo in considerazione le problematiche insorte nella prima fase del periodo di ricerca in modo da poter aggiungere gradi di affidabilità ai dati ottenuti per le membrane pervenute al laboratorio.

Infine sono stati collezionati dati di permeabilità sufficientemente consistenti e in numero tale da poter approfondire i principi del trasporto di materia all'interno delle membrane

inorganiche e comprendere quindi il maggior numero di problematiche inerenti possibile per intravedere l'applicabilità industriale di tali processi di separazione.

Lo sviluppo di questa tesi seguirà fedelmente il divenire di quella che è stata l'attività svolta.

In una prima parte si inquadreranno le motivazioni che spingono la ricerca nei campi dei processi di separazione a membrana per la purificazione di idrogeno, le principali fonti di idrogeno disponibili e le potenziali applicazioni di questo gas. Successivamente si presenteranno gli aspetti teorici che governano i processi di separazione a membrana con particolare attenzione ovviamente rivolta alle membrane a base di palladio e le principali caratteristiche di queste ultime, cercando di focalizzare anche le problematiche ad esse associate, volendo rendere le membrane un valido strumento per l'industria di processo.

Dopo questa visione generale degli argomenti della ricerca si entrerà nel dettaglio dell'attività svolta descrivendo l'impianto per le prove di permeazione realizzato ed i protocolli di prova utilizzati e soprattutto presentando i dati ottenuti dai test effettuati sulle varie membrane pervenute alla struttura di ricerca.

Tali dati verranno poi commentati e le debite osservazioni sul lavoro verranno esplicate per poter trarre le conclusioni della attività di ricerca svolta.

2. Membrane al Palladio e tecnologia dell'idrogeno

Le membrane a base di palladio da sempre hanno mostrato capacità notevoli in termini di selettività e permeabilità all'idrogeno, ma solo negli ultimi decenni le richieste mondiali di energia ed il conseguente surriscaldamento del pianeta, dovuto alla produzione di gas serra, hanno focalizzato l'attenzione sulle caratteristiche basilari di queste membrane. L'impatto di questa tecnologia di separazione può essere rilevante su vari settori industriali, ma l'interesse maggiore sembra essere rivolto alla creazione di un sistema energetico basato sull'idrogeno. Questa fonte non solo è potenzialmente inesauribile, in quanto si può ricavare dall'acqua e dal gas naturale, ma è anche potenzialmente non inquinante: infatti, se usato in sistemi a combustione, l'idrogeno produce soltanto vapore acqueo e tracce di ossidi di azoto, mentre produce solo vapore acqueo se viene utilizzato con sistemi elettrochimici (celle a combustibile). Affinché questa tecnologia possa prevalere sulle preesistenti, occorre che un metodo produttivo ad alta efficienza venga realizzato nel rispetto di criteri di economia, ecologia e di industrializzazione. Infatti l'idrogeno presenta alcune caratteristiche che, unitamente ai costi molto elevati, ne hanno finora impedito l'utilizzo in vari campi su larga scala, essendo esplosivo e facilmente infiammabile. Grazie ai recenti progressi tecnologici, questi problemi possono però considerarsi superati e presto l'evolversi delle tecnologie di produzione, accumulo e trasporto ne renderanno competitivo l'uso rispetto ad altre fonti di energia. Allo stato attuale delle cose, la principale fonte di produzione dell'idrogeno risulta essere il reforming di idrocarburi, ma il processo odierno mostra risvolti che non possono essere considerati in accordo con la visione di una energia "pulita". L'attuale tecnologia restituisce come prodotto una corrente di idrogeno non puro che viene raffinata attraverso processi dal punto di vista energetico non efficienti e che non incontrano i requisiti di purezza, versatilità ed economia richiesti dalle numerose applicazioni finali dell'idrogeno. In questa ottica, le membrane basate sul palladio possono essere utilizzate per l'estrazione di idrogeno con elevati gradi di purezza e allo stesso tempo favorire le reazioni del processo di reforming, spostando l'equilibrio chimico verso i prodotti e favorendo la conversione dei reagenti in una corrente ricca in prodotti già separati.

2.1. Applicazioni industriali dell'idrogeno

L'idrogeno viene utilizzato in maniera consistente in un ampio numero di applicazioni industriali [1] e fondamentalmente il suo uso è legato alla sua reattività piuttosto che alle sue

caratteristiche fisiche. Sommarariamente il suo utilizzo può essere suddiviso in quattro fondamentali categorie:

- Reagente nei processi di idrogenazione nell'industria petrolchimica
- Reagente per la rimozione di agenti ossidanti in metallurgia
- Refrigerante
- Combustibile

Fondamentalmente l'utilizzo come combustibile è quello a cui, allo stato attuale delle cose, vengono destinati i minori quantitativi di questo gas. In una prospettiva futura però, riflettendo sulla possibilità di ottenimento di prodotti di combustione dallo stesso idrogeno quali il vapore d'acqua e pochi altri frutto delle reazioni parallele, è evidente come l'uso come vettore energetico diventi assolutamente appetibile in un'ottica di una economia energetica ecologica. Da questo punto di vista risulta quindi necessaria l'evolversi della tecnologia di produzione di modo da poter garantire competitive produttività, rispetto agli altri combustibili, in termini di quantità e di costi.

2.1.1. Idrogeno come vettore energetico

L'idrogeno è stato utilizzato per più di un secolo come combustibile destinato all'uso domestico: il cosiddetto "town-gas", infatti, era costituito principalmente da idrogeno miscelato circa al 50 % con monossido di carbonio. La diffusione di questo gas è stata poi limitata dalla pericolosità del monossido di carbonio (tossico), e dall'affermarsi del metano come combustibile. Un'altra applicazione dell'idrogeno come vettore energetico è stata nell'industria aerospaziale. La combinazione di idrogeno e ossigeno liquidi è stata utilizzata come propellente per varie applicazioni per numerosi anni. Una miscela di ossigeno ed idrogeno liquidi ha la capacità di rilasciare il più alto quantitativo di energia per unità di peso tra i propellenti e questa caratteristica è risultata un parametro chiave nell'applicazione aerospaziale. Malgrado ciò, gli elevati costi nel processo di liquefazione, il mantenimento del combustibile allo stato condensato ed i risvolti nell'ambito della sicurezza hanno fatto sì che l'applicazione nell'industria automobilistica risultasse difficoltosa.

Il principale utilizzo dell'idrogeno come combustibile è sicuramente negli impianti a celle combustibile. Questi ultimi sono generalmente costituiti da tre sezioni principali: sezione di trattamento del combustibile, sezione elettrochimica e sistema di condizionamento della

potenza elettrica, che, quando necessario, trasforma la corrente continua proveniente dalle celle in corrente alternata per mezzo di un inverter (Figura 2.1).

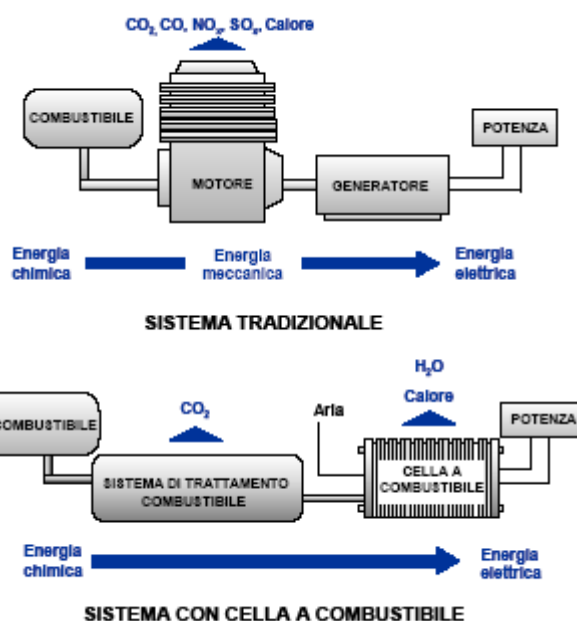


Figura 2.1 – Confronto tra celle a combustibile e sistemi tradizionali [Fonte Enea]

Le celle a combustibile (FC, Fuel Cells) sono sistemi energetici che operano una conversione diretta dell'energia chimica posseduta da un combustibile gassoso in energia elettrica. Il combustibile viene alimentato in maniera continua all'anodo mentre l'ossidante, generalmente ossigeno, viene inviato al catodo (anch'esso in modo continuativo); le reazioni elettrochimiche che hanno luogo tra gli elettrodi generano una differenza di potenziale tra i collettori del sistema. In virtù di rendimenti elettrici con valori fino a 60% e dell'elevata affidabilità, le celle a combustibile ricoprono, tra i sistemi innovativi di conversione dell'energia, un ruolo di primaria importanza.

Attualmente il mercato maggiore prevedibile per le celle a combustibile riguarda applicazioni residenziali e trasporto automobilistico, ma l'alta efficienza le rende appetibili anche per applicazioni stazionarie per la produzione di energia elettrica.

Sono stati sviluppati diversi tipi di celle a combustibile e si possono distinguere in base al materiale degli elettrodi e alla soluzione presente fra essi. A diversi tipi di FC corrispondono anche diverse temperature operative, rendimenti e tipologia del gas di alimentazione[2].

L'idrogeno rappresenta in assoluto il combustibile più "attraente" per le celle a combustibile, fondamentalmente perché reagisce in maniera pulita (il sottoprodotto è acqua), non genera emissioni inquinanti per l'ambiente e soprattutto gas inquinanti e tossici come NO_x e SO_x .

Relativamente all'uso dell'idrogeno in sistemi stazionari per la generazione di energia elettrica, infatti, l'attenzione è concentrata all'uso in celle a combustibile, per ragioni di rendimento energetico. Nonostante ciò, però, questo richiede una costosa e delicata fase di purificazione ed estrazione dell' H_2 , in quanto le celle possono essere facilmente avvelenate da impurezze. Inoltre le celle a combustibile sono o in fase sperimentale o non ancora concorrenziali nel prezzo a confronto con i sistemi energetici più tradizionali.

Una alternativa possibile dal punto di vista energetico è l'uso di gas ricchi in idrogeno in turbine a gas. Un importante effetto è relativo alla diminuzione della percentuale di carbonio nella fiamma, che contribuisce a ridurre la concentrazione di CO allo scarico; nel contempo si ha però un aumento delle emissioni di NO_x . Utilizzando idrogeno puro, infatti, il contenuto degli NO_x allo scarico è 3,4 volte superiore rispetto a quanto rilevato nel caso di uso di gas naturale puro. La ragione principale dell'aumento delle emissioni di NO_x è, oltre alla maggiore temperatura di fiamma propria dell'idrogeno, la scarsa qualità della miscelazione con l'aria quando si utilizza idrogeno al 100%.

L'idrogeno presenta un potere calorifico inferiore di 119,90 MJ/kg contro i 40÷45 MJ/kg della benzina ed i 50 MJ/kg del metano. Sebbene l'idrogeno abbia il maggior contenuto energetico a parità di peso, rispetto agli altri idrocarburi, la sua bassa densità fa sì che, a parità di volume, abbia una densità energetica minore.

L'idrogeno brucia nell'aria a concentrazioni volumetriche comprese nel range del 4-75%; la regione di esplosività per l'idrogeno è compresa tra il 13-59%. Il range di infiammabilità cresce con l'aumentare della temperatura così anche piccole perdite di idrogeno possono bruciare o esplodere.

La situazione relativa ai rischi di impiego dell'idrogeno legati alla temperatura di autoignizione è più complessa. La temperatura di autoignizione è quella minima richiesta per dare luogo ad una autocombustione in assenza di fonti di ignizione ed è una caratteristica peculiare di ogni carburante (Tabella 1)

Combustibile	Temperatura di autoignizione
Idrogeno	585°C
Metano	540°C
Propano	490°C
Metanolo	385°C
Benzina	230÷480°C

Tabella 1: Temperature di autoignizione per combustibile.

In relazione all'applicazione per automotive un altro parametro importante per i carburanti è rappresentato dal numero di ottano. L'ottano, infatti, è usato come standard per misurare la resistenza al "knock" (detonazione secondaria che avviene quando la temperatura locale nella camera di combustione eccede la temperatura di autoignizione), e ad esso è assegnato un valore relativo di 100. Con i dati riportati in Tabella 2 è possibile confrontare i valori relativi al numero di ottano dei principali combustibili.

Combustibili	Numero di Ottano
Idrogeno	130 + (in miscele magre)
Metano	125
Propano	105
Ottano	100
Benzina	87
Diesel	30

Tabella 2: Numeri di ottano per principali combustibili.

Dall'analisi dei dati si rileva come il numero di ottano dell'idrogeno sia molto alto indicando una elevata resistenza al *knock* anche bruciando in condizioni di miscela magra.

Per completare una disamina comparativa delle caratteristiche dell'idrogeno nei confronti di altri carburanti è necessario prendere in considerazione la velocità di combustione che rappresenta la velocità a cui una fiamma viaggia attraverso una miscela di gas combustibile.

Essendo la velocità di combustione dell' H_2 ($2,65 \div 3,25$ m/s) più alta di quella del metano e della benzina, brucia quindi in tempi relativamente brevi rispetto agli altri combustibili.

2.2. Tecnologie di produzione di idrogeno.

Le principali tecnologie di produzione dell'idrogeno attualmente considerate sono:

- a) Elettrolisi dell'acqua
- b) Steam reforming del gas metano
- c) Ossidazione parziale non catalitica di idrocarburi
- d) Gassificazione del carbone

Queste sono le tecnologie convenzionali e normalmente in uso; parallelamente all'ottimizzazione di queste tecnologie si procede alla ricerca in nuovi campi per la produzione dell'idrogeno.

- e) Idrogeno da biomassa (digestione anaerobica o pirolisi)
- f) Idrolisi accoppiata con i sistemi eolici o solari
- g) Tecnologie futuribili come il reforming al plasma o la radiolisi

La maggior parte dell'idrogeno commercializzato nel mondo trae origine da fonti fossili ed è prodotto principalmente come "coprodotto" dell'industria chimica, in particolare dei processi di produzione del polivinile di cloruro (PVC) e di raffinazione del petrolio. La metodologia più nota e diffusa per la produzione dell'idrogeno è il reforming di idrocarburi (principalmente metano). Questo metodo, che ad oggi risulta essere il più economico, purtroppo non risolve però il problema delle emissioni di gas inquinanti e del consumo di combustibili fossili.

L'idrogeno, d'altra parte, può essere estratto dall'acqua con il processo di elettrolisi, processo assolutamente rinnovabile e non inquinante di per se, ma richiedente grossi quantitativi di energia elettrica: la convenienza o meno del processo dipende quindi dalla natura della sorgente di energia.

2.2.1 Reforming

La tecnologia maggiormente utilizzata per la produzione di idrogeno è quella facente riferimento al reforming di idrocarburi. Tra gli idrocarburi utilizzabili il metano risulta indubbiamente il più conveniente per motivi di reperibilità e conseguentemente di economia.

L'enorme vantaggio di questi sistemi è l'utilizzo di combustibili fossili sufficientemente diffusi e a basso costo e questo, unitamente al fatto di poter contare su alte produttività e comprovate tecnologie, rende il costo di produzione dell'idrogeno concorrenziale. Di contro però l'utilizzo di combustibili fossili comporta necessariamente la presenza di fonti di inquinamento e di sorgenti di impurezze.

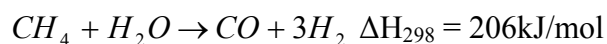
Come già detto tra i vari processi produttivi che si differenziano per le materie prime, lo steam reforming di metano è indubbiamente un processo ben sviluppato ed altamente commercializzato e prevede la reazione di metano e vapore in presenza di un catalizzatore. Inoltre i costi rispetto alle altre tecnologie citate risultano allo stato attuale notevolmente inferiori.

Tale processo su scala industriale in genere si realizza adottando condizioni operative di temperatura variabili nel range tra 800°C e 900°C e pressioni operative tra i 10 e i 40 bar, con l'ausilio di catalizzatori a base di nichel.

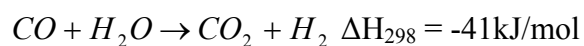
Talvolta può essere necessario anche uno stadio preliminare di processo indirizzato alla desolforazione dell'alimentazione idrocarburica al fine di rimuovere composti solforati organici e non che possono disattivare sia il catalizzatore di reforming che quello di water gas shift.

Il processo prevede due fasi distinte e consecutive l'una all'altra:

- La prima fase consiste nella decomposizione dell'idrocarburo in idrogeno e monossido di carbonio secondo la reazione



- La seconda fase consiste nella reazione di shift in cui il monossido di carbonio reagisce con l'acqua secondo la reazione



Il gas in uscita dalla sezione di reforming è una miscela composta principalmente da idrogeno e anidride carbonica, che naturalmente deve essere rimossa. La composizione media prevede 77% di idrogeno, anidride carbonica al 19% circa e la restante parte di monossido di carbonio, acqua e metano. I processi di separazione di uso comune sono l'assorbimento chimico od il Pressure Swing Absorbition (PSA).

I processi di separazione per assorbimento consistono concettualmente nel mettere in contatto la miscela dei prodotti con un opportuno solvente in una colonna di assorbimento in cui l'anidride carbonica viene assorbita e quindi rimossa dalla miscela. Generalmente si utilizzano solventi a base di ammine e principalmente si utilizzano le ammine primarie (metilammina e diglicolammina). Questi sistemi però, nel caso di richiesta di gradi di purezza molto elevati, necessitano di ulteriori processi di purificazione per l'idrogeno a valle.

I processi di separazione per adsorbimento (PSA) sfruttano invece la maggiore diffusività di un componente della miscela di interesse nella matrice di un solido rispetto alla diffusività degli altri componenti. I processi PSA sono generalmente esotermici per cui necessitano di un sistema capace di asportare il calore prodotto. Le sostanze adsorbenti utilizzate per la separazione dell'anidride carbonica dall'idrogeno sono le zeoliti ed i carboni attivi; tali sostanze vengono rigenerate o riducendone la pressione oppure aumentandone la temperatura. Tali processi operano generalmente a pressioni comprese tra i 10 ed i 40 bar ed a basse temperature di alimentazione (5°-40°C). Il grado di purezza ottenuto in questo caso è soddisfacente anche le più rigide richieste. Gli impianti commerciali comprendono generalmente un certo numero di reattori di PSA, operanti alternativamente in adsorbimento ed in rigenerazione. Volendo schematizzare questo processo di separazione in vari step si possono individuare:

- Adsorbimento
- Depressurizzazione in equicorrente
- Depressurizzazione in controcorrente
- Purificazione a bassa pressione
- Ripressurizzazione

Durante lo step di adsorbimento il gas in uscita dal reformer viene introdotto nei reattori ad alta pressione dove le impurità vengono adsorbite e una corrente di idrogeno con alti gradi di

purezza viene estratta. Quando l'adsorbente raggiunge il suo limite, l'unità di adsorbimento viene esclusa dalla linea di processo e la corrente di alimentazione viene dirottata su di una unità rigenerata. Soltanto in questa maniera si riesce a mantenere il processo in continuo.

Per recuperare l'idrogeno intrappolato nel materiale adsorbente nell'unità posta fuori linea, il materiale adsorbente viene depressurizzato in modalità di equicorrente e ulteriori quantità di idrogeno con un elevato grado di purezza vengono recuperate. A questo punto le impurezze a loro volta adsorbite sul materiale si spostano sulla superficie del letto adsorbente saturandolo e viene rigenerato mediante una ulteriore depressurizzazione effettuata questa volta in regime di controcorrente rispetto al normale utilizzo.

A questo punto una purificazione a bassa pressione viene effettuata con una corrente di idrogeno ad alto grado di purezza per riportare il letto adsorbente alle condizioni ottimali e successivamente il ciclo di rigenerazione si compie ripressurizzando l'apparato alle condizioni di processo.

In particolare quindi si richiedono fasi di pressurizzazione e depressurizzazione e utilizzo di correnti che rendono il processo complesso e con elevati costi.

Una rappresentazione del processo convenzionale di steam reforming viene riportata nella figura successiva.

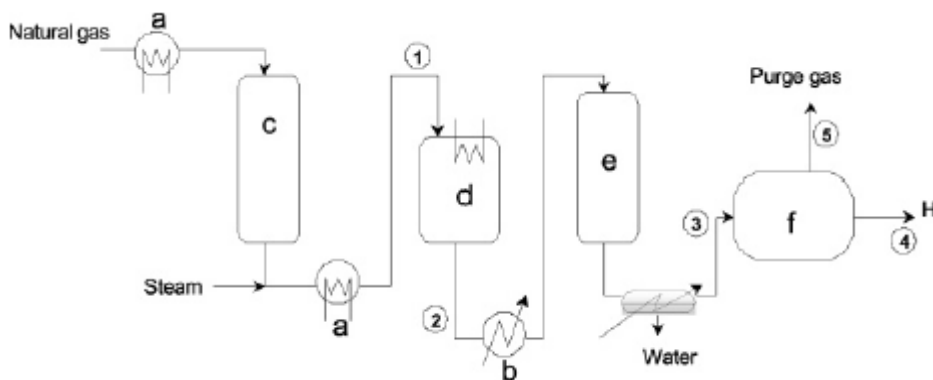


Figura 2.2 –Schema di processo di reforming di metano con vapore [3]

In questa figura si indicano con *a* gli scambiatori utilizzati per il riscaldamento delle correnti, con *b* uno scambiatore per il recupero termico, con *c* l'unità di desolfurazione, *d* identifica il reattore di reforming, con *e* il reattore di shift del monossido ed infine con *f* l'unità PSA.

Uno degli obiettivi delle ricerche attualmente in corso è quello di implementare un processo fortemente consolidato dal punto di vista industriale tramite tecnologie di separazione che possano migliorare il grado di purezza dei prodotti e abbassare i costi energetici.

Secondo le tecnologie convenzionali lo steam reforming di metano viene condotto mediante l'utilizzo di reattori multitubo a letto catalitico fisso. A causa del carattere endotermico della reazione le alte temperature tendono a favorire il processo. Infatti conversioni pari all'80% vengono solitamente raggiunte nelle condizioni precedentemente riportate.

Mediante l'utilizzo di reattori a membrana (Figura 2.3) è invece possibile ridurre le drastiche condizioni operative in termini di pressione e temperatura [3], con notevoli risparmi dal punto di vista dei costi di produzione.

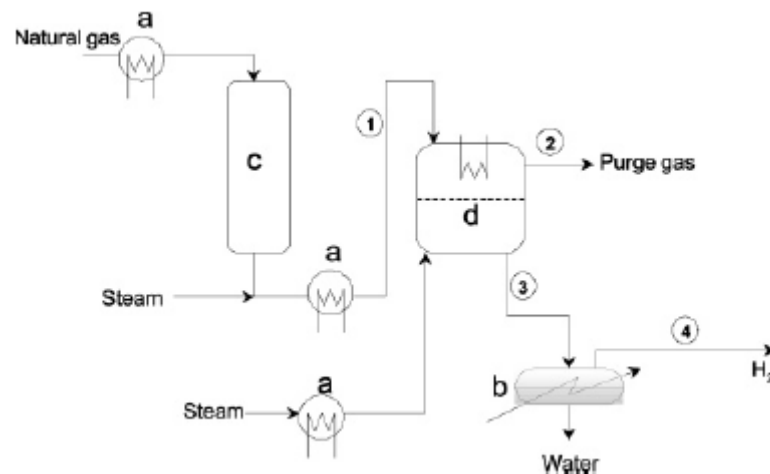


Figura 2.3 –Schema di processo di reforming di metano con vapore con reattore a membrana (d) [3].

È evidente come l'intero processo risulti semplificato se non altro per la riduzione di operazioni unitarie necessarie.

Inoltre, rispetto al processo convenzionale, l'uso di membrane dense a base di palladio permette la produzione di idrogeno ultrapuro, separando questo componente dalla miscela di reazione e incontrando in questo modo i rigidi requisiti di purezza richiesti da applicazioni quali quelle nelle celle a combustibile.

La rimozione continua di uno dei prodotti di reazione porta anche al continuo spostamento dell'equilibrio chimico favorendo ulteriormente la conversione dei reagenti. Questo spostamento dell'equilibrio permette di operare la reazione di reforming a temperature sensibilmente più basse (250°-300°C in meno) rispetto al processo convenzionale.

3. Membrane per la purificazione di idrogeno.

Le membrane per la purificazione di idrogeno possono essere suddivise in base alla natura dei materiali che le costituiscono in due fondamentali famiglie:

- membrane polimeriche
- membrane inorganiche

Le membrane di tipo polimerico comunque non sembrano essere valide candidate all'integrazione degli impianti di reforming a causa dei valori di selettività non conformi ai gradi di purezza richiesti dalle applicazioni previste di vettore energetico per l'idrogeno e soprattutto per le temperature medie di lavoro dei materiali impiegati. Queste ultime infatti risultano molto più basse di quelle normali del processo di reforming, comportando l'introduzione di ulteriori operazioni unitarie di raffreddamento per consentire l'impiego di tali materiali.

Per ottenere idrogeno con elevato grado di purezza, con tale tipologia di membrane, si renderebbe necessario inoltre utilizzare numerose membrane polimeriche collegate in serie, rendendo la superficie occupata dell'impianto eccessivamente elevata, oppure effettuare ricircoli all'interno di una sola membrana polimerica fino al raggiungimento del grado di purezza desiderato.

Le membrane inorganiche invece possono essere suddivise in due ulteriori sottofamiglie:

- membrane inorganiche porose
- membrane inorganiche dense

Nelle membrane porose la separazione, indotta dalla presenza di un gradiente di pressione o concentrazione, avviene in base alla dimensione e distribuzione dei pori costituenti l'elemento di separazione.

Queste membrane si possono infatti a loro volta dividere in membrane mesoporose in cui il raggio del poro è compreso in un intervallo tra 1nm e 25nm e in microporose in cui il raggio medio del poro risulta inferiore al limite nanometrico. A seconda del caso considerato si

hanno meccanismi di trasporto differenti che possono più o meno tenere conto delle interazioni tra molecola di gas permeante e il materiale attraversato.

Le differenti interazioni tra le specie alimentate alla membrana ed il materiale e la struttura di realizzazione della stessa sono alla base delle selettività che ne possono suggerire l'impiego nei processi di separazione.

I materiali più utilizzati sono in genere di tipo ceramico e possono essere bulk o supportati su altri mezzi porosi con caratteristiche differenti. In letteratura si riportano esempi di membrane a base di allumina [4], zeoliti [4], vetri [5] e silicio [6-7].

Con l'utilizzo di questa tecnologia si riesce a superare l'empasse creato per i polimeri riguardante la temperatura di esercizio, ma rimane ancora sollevato il problema delle elevate selettività che difficilmente possono essere raggiunte con tali materiali [8].

Le membrane inorganiche dense sono invece generalmente costituite da uno metallo che svolge la funzione di strato selettivo. Per ragioni di economia, dovute agli elevati costi delle materie prime, spesso gli strati metallici vengono depositati su supporti macroporosi con la funzione di conferimento di resistenza meccanica.

Nell'ambito della purificazione dell'idrogeno differenti metalli hanno mostrato caratteristiche elevate di permeabilità a questo gas (Figura 3.1).

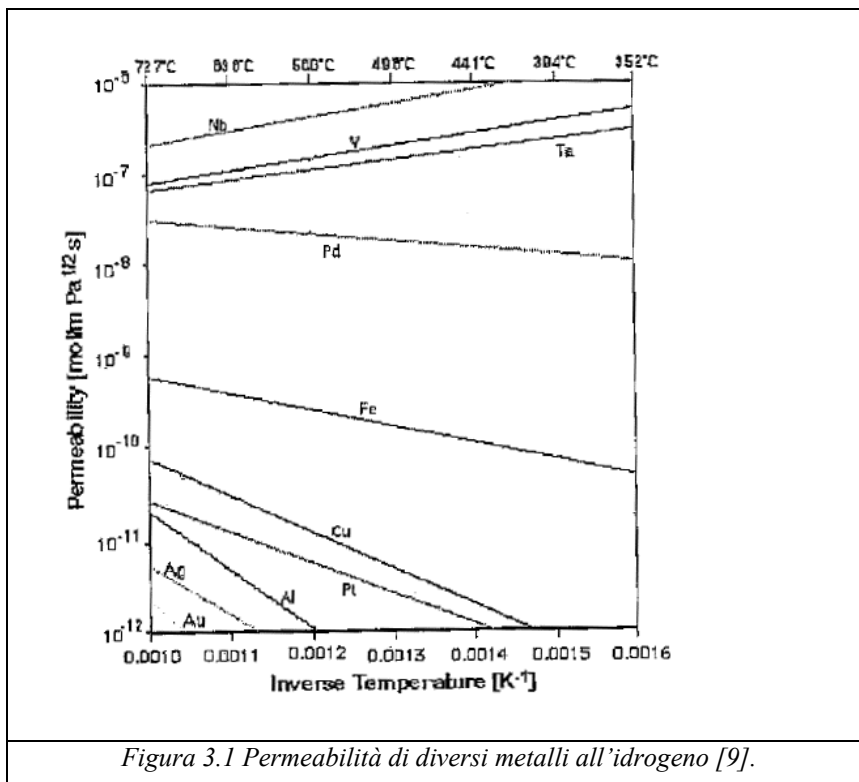


Figura 3.1 Permeabilità di diversi metalli all'idrogeno [9].

In letteratura infatti, sono disponibili differenti esempi di membrane realizzate sfruttando queste caratteristiche di permeabilità [10].

Come è possibile osservare il Niobio (Nb), il Vanadio (V) e il Tantalio (Ta) presentano una permeabilità alta all'idrogeno nel range di temperatura 350-700°C. Questi elementi però hanno l'inconveniente, alle temperature sopra dette, di formare sulla loro superficie degli strati ossidati con drastico peggioramento della permeazione dell'idrogeno [10].

Conseguentemente nella scala dei valori di permeabilità all'idrogeno il palladio risulta uno dei maggiori candidati per la realizzazione dei film densi.

Analizzando il problema in termini di selettività si osserverà in seguito come il trasporto dell'idrogeno attraverso i metalli sia vincolato ad un meccanismo di trasporto di tipo soluzione-diffusione esclusivo di questo gas.

In questo modo, operando con membrane di tipo denso metallico, è possibile realizzare una membrana con le caratteristiche richieste in termini di permeabilità e selettività, confacente le aspettative tecnologiche necessarie per un sistema energetico basato sull'idrogeno.

Allo stato attuale dell'avanzamento della ricerca sulla purificazione di idrogeno, le membrane inorganiche dense basate su composti di palladio sono di fatto il punto di riferimento.

Normalmente questo tipo di membrane sono caratterizzate da una struttura asimmetrica, consistente in un sottile strato di metallo (pochi μm) adeso su una struttura di supporto che ha lo scopo di provvedere a garantire un'adeguata resistenza meccanica. Lo strato selettivo è comunque rappresentato dal coating metallico.

La composizione di questo coating è variabile e, ferma restando la presenza base del palladio, differenti altri metalli possono comparire in lega con questo.

In letteratura si riportano esempi di membrane i cui strati selettivi risultano costituiti da palladio puro [11-13], leghe con argento e rame [14,16] ed altri metalli [17,18].

Per quanto riguarda il supporto utilizzato è importante che esso interferisca il meno possibile con il flusso di gas, in modo da non aumentare la resistenza al trasporto di materia.

3.1.1 Solubilità di idrogeno in palladio e sue leghe.

L'ottenimento di alte prestazioni per un processo di separazione a membrana è strettamente legato ad alti valori di selettività e di permeabilità al componente di interesse specifico ed ovviamente alla durata temporale nelle condizioni di esercizio della membrana stessa.

Restringendo l'osservazione generale al campo di interesse di questa attività di ricerca è evidente che quanto richiesto alla membrane composite basate sul palladio si identifichi in elevati valori di permeanza all'idrogeno, ferme restanti le altre caratteristiche appena enunciate.

L'insieme di tutte queste peculiarità sembra essere rispettato dall'analisi degli aspetti teorici nel caso di una membrana a film metallico denso di palladio.

Si è detto che le caratteristiche uniche di selettività teoricamente infinita possono essere raggiunte in un film denso di un metallo in generale ed a base di palladio in particolare, grazie alla possibilità del solo idrogeno di essere assorbito e quindi diffondere all'interno del reticolo metallico.

L'assorbimento di idrogeno allo stato gassoso (*gas*) in palladio è un fenomeno notevolmente complesso e generalmente viene considerato come un adsorbimento del gas sulla superficie del metallo (*ads*) ed una successiva penetrazione nel seno della fase metallica (*Me*) [19]. A basse concentrazioni l'idrogeno si dissolve nel metallo e mostra un comportamento lineare della concentrazione nel metallo con la radice quadrata della propria pressione parziale (Figura 3.2), ragionevolmente quindi si può considerare la seguente reazione di equilibrio per schematizzare il fenomeno di adsorbimento:



Durante la reazione di adsorbimento e nella fase di penetrazione nel metallo l'idrogeno si va a collocare negli spazi interstiziali del reticolo della struttura metallica deformandola e formando successivamente un idruro metallico.

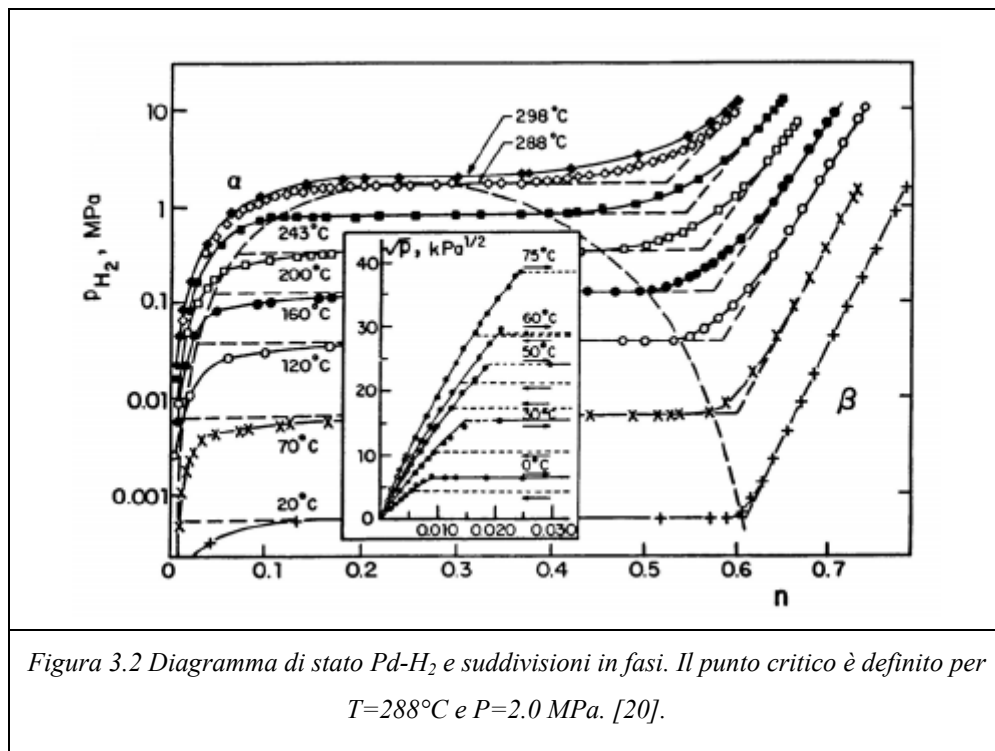
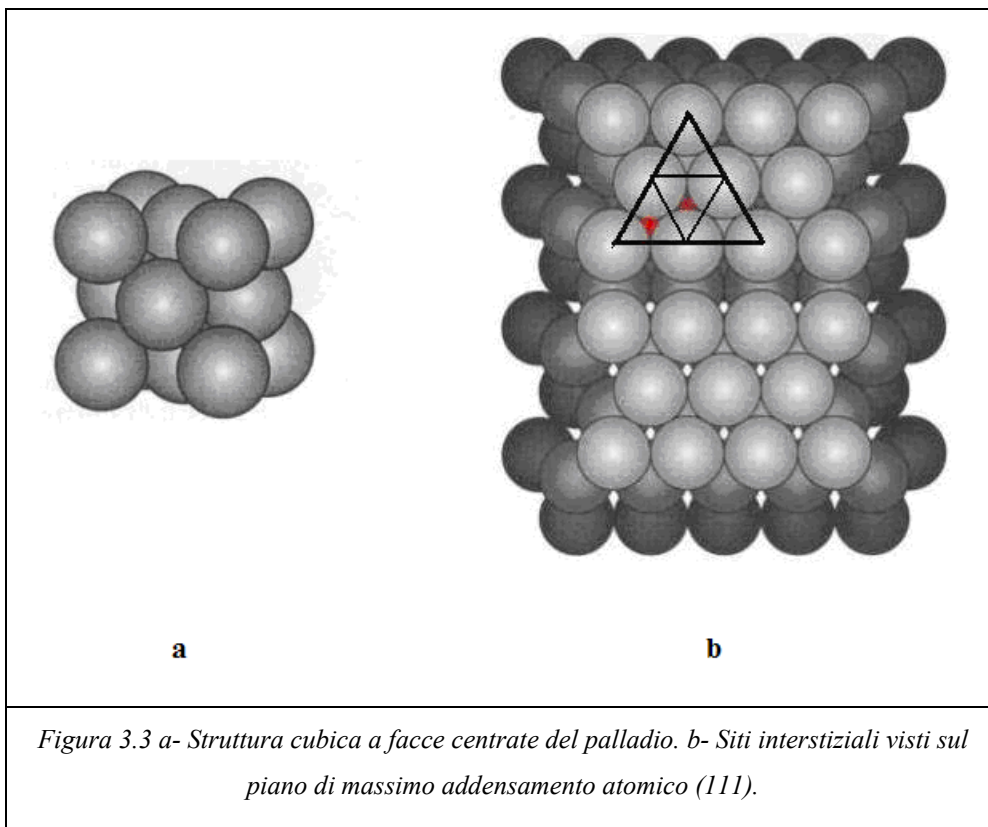


Figura 3.2 Diagramma di stato Pd-H₂ e suddivisioni in fasi. Il punto critico è definito per $T=288^\circ\text{C}$ e $P=2.0\text{ MPa}$. [20].

A livello atomico il processo può essere riassunto in una dissociazione molecolare superficiale dovuta alla collisione delle molecole di gas con gli atomi superficiali metallici e una successiva migrazione dell'idrogeno atomico verso posizioni a più bassa energia libera.

Durante il processo diffusivo all'interno del reticolo metallico, gli atomi di idrogeno dotati di alta mobilità vanno ad occupare i siti interstiziali ottaedrici e tetraedrici del reticolo stesso. Il rapporto tra il numero di atomi di idrogeno e quelli del metallo (H/Me) ha un valore teorico massimo dovuto a considerazioni geometriche legate all'ingombro sterico dell'atomo di idrogeno nelle zone interstiziali. Generalmente il numero teorico di siti occupabili ($H/Pd_{th}=0.670$) supera il numero di atomi di idrogeno effettivamente assorbiti.

Più precisamente la struttura cristallina base del palladio (cubica a facce centrate (*fcc*) di diametro atomico 2.745 \AA vedi Figura 3.3) offre un sito interstiziale ottaedrico ($r=0.451\text{ \AA}$) e due tetraedrici ($r=0.245\text{ \AA}$).



Secondo il criterio di Westlake solo siti con r (raggio massimo della sfera che può essere contenuta) maggiore di 0.4 \AA possono ospitare atomi di idrogeno [21].

L'assorbimento di idrogeno all'interno del reticolo del palladio può essere conseguentemente riportato su di un diagramma di stato rappresentato in Figura. 3.2 in cui è possibile l'individuazione di tre regioni distinte.

Per basse concentrazioni di idruro è presente la sola fase solida alfa, che rappresenta l'inizio dell'adsorbimento di idrogeno in termini di presenza di idrogeno all'interno del metallo. In questa fase gli atomi di idrogeno, particolarmente mobili, sono dispersi in modo irregolare nel reticolo metallico e sulla superficie del palladio formando delle zone isolate di idruro (fase α) contenenti basse concentrazioni di idrogeno.

A questo adsorbimento superficiale fa seguito la penetrazione nel bulk metallico: il reticolo del metallo, in tale processo si espande proporzionalmente alla concentrazione di idrogeno e ad elevate concentrazioni, è sottoposto ad una forte interazione con i singoli atomi di idrogeno, generata dall'espansione stessa, che promuove la nucleazione e la crescita dello strato d'idruro α . A tali concentrazioni gli atomi di idrogeno mostrano tendenza a riarrangiarsi assumendo una specifica configurazione con gli atomi del metallo, originando una seconda fase metallo-idrurica chiamata fase β molto ricca in idrogeno.

La temperatura critica del sistema palladio - idrogeno è la temperatura al di sotto della quale ogni isoterma attraversa nel diagramma di stato una regione caratterizzata dalla contemporanea presenza delle due fasi α e β ed è individuata ad un valore di 288°C per il palladio puro [20].

Quando il palladio è esposto ad idrogeno in condizioni di pressione e temperatura inferiori a quelle critiche l'istantanea nucleazione di fase beta-idruro con parametri di reticolo maggiori rispetto a quelli della fase α (4,025 Å contro 3,890 Å) porta a stress rilevanti nel reticolo del metallo. Tali stress e deformazioni del reticolo possono portare a fessurazioni del metallo ed alla perdita delle caratteristiche di resistenza meccanica dello stesso; tale fenomeno prende anche il nome di infragilimento da idrogeno. Di conseguenza l'utilizzo del palladio puro nelle tecnologie di separazione che utilizzano membrane metalliche viene limitato solamente in condizioni particolari di pressione e temperatura nel rispetto delle condizioni critiche[22]. Come è visibile dal diagramma di stato esemplificativo precedente è possibile notare come nelle condizioni comuni di utilizzo previste per le applicazioni industriali ($T \in [400,500]$ °C , $P \in [1,10]$ bar) sia presente la sola fase alfa.

Per ovviare a problematiche di resistenza l'aggiunta di altri elementi metallici quali l'argento al palladio fa aumentare il potenziale della transizione α - β (con diminuzione del parametro di reticolo α) fino ad annullare la transizione di fase per una percentuale di Ag nel Pd pari a 30% e di conseguenza diminuire notevolmente il fenomeno di infragilimento del metallo. Inoltre l'utilizzo di argento in lega espande il reticolo di palladio impedendo almeno in parte la formazione di dislocazioni che portano a frattura dovute all'assorbimento del gas [23].

Le leghe Ag-Pd si sono rivelate di particolare interesse in quanto danno luogo a soluzioni solide (*c.f.c*) caratterizzate da parametri di reticolo che deviano di poco da una funzione cumulativa semplice delle costanti di reticolo degli elementi da cui hanno origine. A riprova della mancanza di transizione di fase, si possono considerare curve di potenziale elettrico in funzione del tempo durante l'assorbimento di idrogeno da parte di elettrodi in lega Ag-Pd a diverse composizioni. Le variazioni di potenziale di un elettrodo a base di palladio immerso in una soluzione con protoni liberi sono da imputarsi all'assorbimento di protoni nel reticolo del metallo con conseguente variazioni di conducibilità dovuta alla diminuzione di elettroni liberi. La variazione di potenziale segue l'equazione di Nerst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \eta$$

Dove E è il potenziale elettrico, E^0 è il potenziale elettrico in condizioni standard, R la costante dei gas perfetti, F la costante di Faraday e T la temperatura, ed η il rapporto atomico H/Me. Gli andamenti osservati durante queste prove risultano del tutto simili a quello riportato in Figura 3.4 per una lega Pd-Ag_{10.4%}, in cui si manifesta un plateau dopo un certo tempo t_0 .

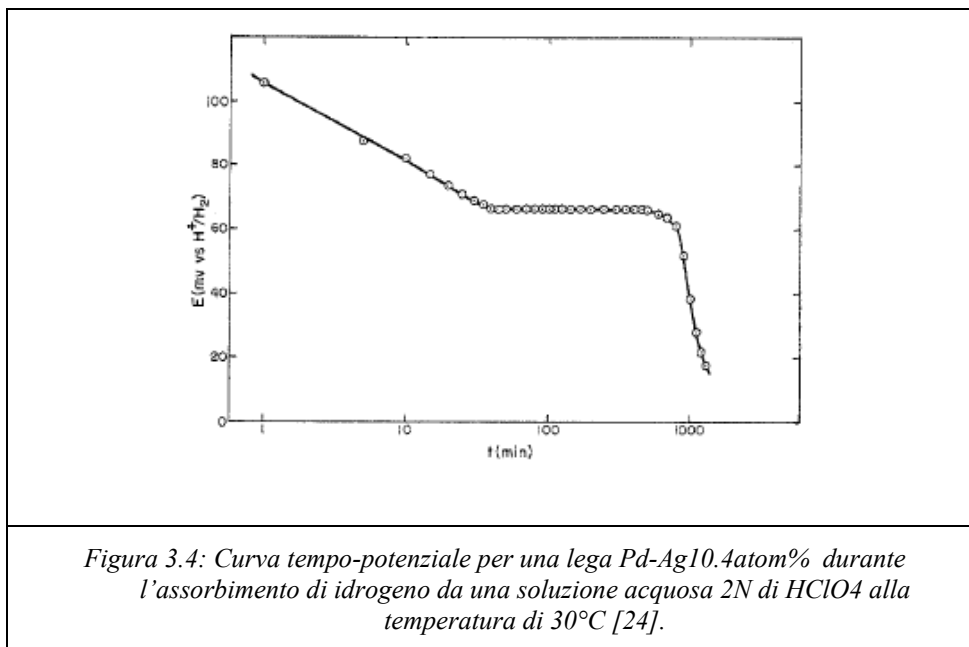
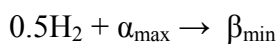


Figura 3.4: Curva tempo-potenziale per una lega Pd-Ag10.4atom% durante l'assorbimento di idrogeno da una soluzione acquosa 2N di HClO4 alla temperatura di 30°C [24].

Se si osserva l'andamento del parametro di reticolo α in funzione del potenziale elettrico come riportato in Figura 3.5, invece, si nota un rapido incremento per valori caratteristici corrispondenti a quelli del plateau di potenziale elettrico e in corrispondenza della formazione della nuova fase β . L'incremento del parametro di reticolo dovuto all'assorbimento di idrogeno viene spiegato considerando che l'idrogeno atomico tende ad allontanare i vicini atomi metallici ordinati nella struttura reticolare.

La regione temporale in cui si osserva l'invarianza del potenziale corrisponde infatti al periodo di reazione di cambiamento di fase con passaggio dalla fase alfa alla fase beta [24] secondo l'espressione:



Dove:

α_{max} = fase α satura;

β_{min} = fase β non contenente ulteriore H disciolto

Entrambe le fasi sopra citate sono fasi a facce cubiche centrate e la coesistenza delle due fasi è comprovata dal tracciato di diffrazione ai raggi X indicato con c e riportato in Figura 3.6.

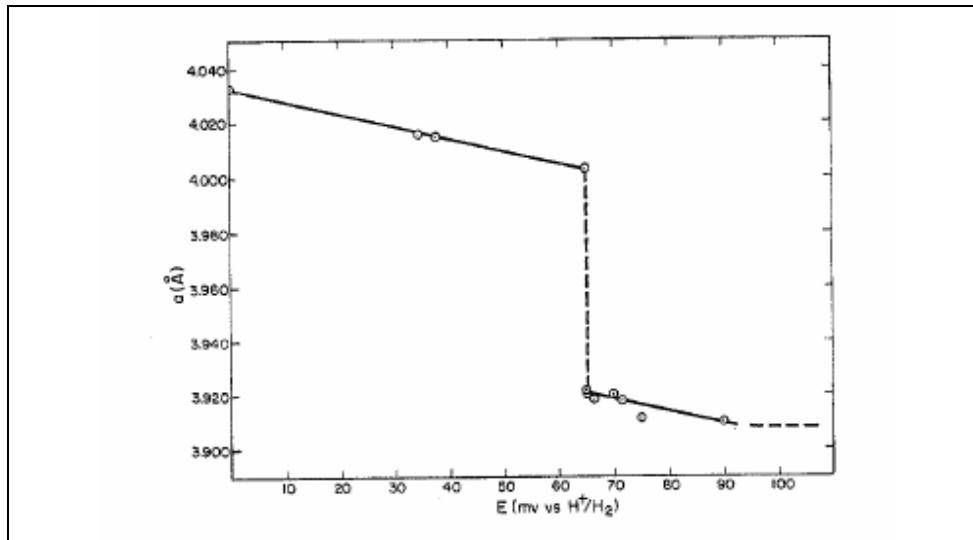


Figura 3.5.: Variazione del parametro di reticolo "a" in funzione del potenziale per una lega Pd-Ag_{10.4atom%} (2N HClO₄ a 30°C) [24].



Figura 3.6: Profilo di intensità per una lega Pd-Ag_{10.4atom%}: (a) scarica; (b) caricata con idrogeno ad un potenziale di 70mv; (c) caricata al potenziale di plateau (65.5 mv); (d) caricata ad un potenziale di 17 mv [24].

Se si osserva invece gli andamenti del parametro di reticolo in funzione del potenziale elettrico e quindi dell'idrogeno assorbito, Figura 3.7, per differenti composizioni della lega, si nota che per una lega di composizione Pd-Ag_{23%} il plateau di potenziale elettrico tende a ridursi fino a scomparire per una composizione in argento corrispondente al 30% e per percentuali superiori a questo ultimo valore riportato non si osserva formazione della fase β .

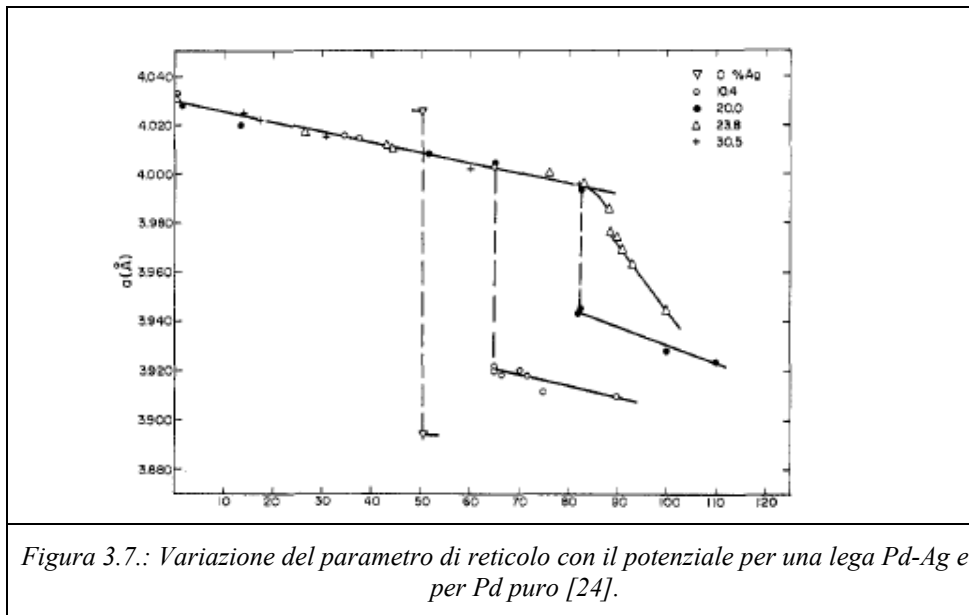


Figura 3.7.: Variazione del parametro di reticolo con il potenziale per una lega Pd-Ag e per Pd puro [24].

In sintesi:

- l'aggiunta di argento al palladio fa aumentare il potenziale della transizione α - β (con diminuzione del parametro di reticolo α) fino ad annullare la transizione per una percentuale di Ag nel Pd pari a 30% alla temperatura di prova
- una lega Pd-Ag_{23%} risulta essere il miglior compromesso per assicurare una buona stabilità meccanica senza penalizzarne eccessivamente la permeabilità (e il flusso di idrogeno).

A riprova di quanto detto di seguito (Figura 3.8) si riportano le isoterme di assorbimento di idrogeno in palladio puro e leghe di palladio ed argento a 50°C e si osserva che per leghe con contenuto in argento maggiore del 30% non si osserva alcun plateau per la pressione, stante ad indicare un abbassamento della temperatura critica che sta ad indicare l'inizio della zona di coesistenza delle fasi β ed α .

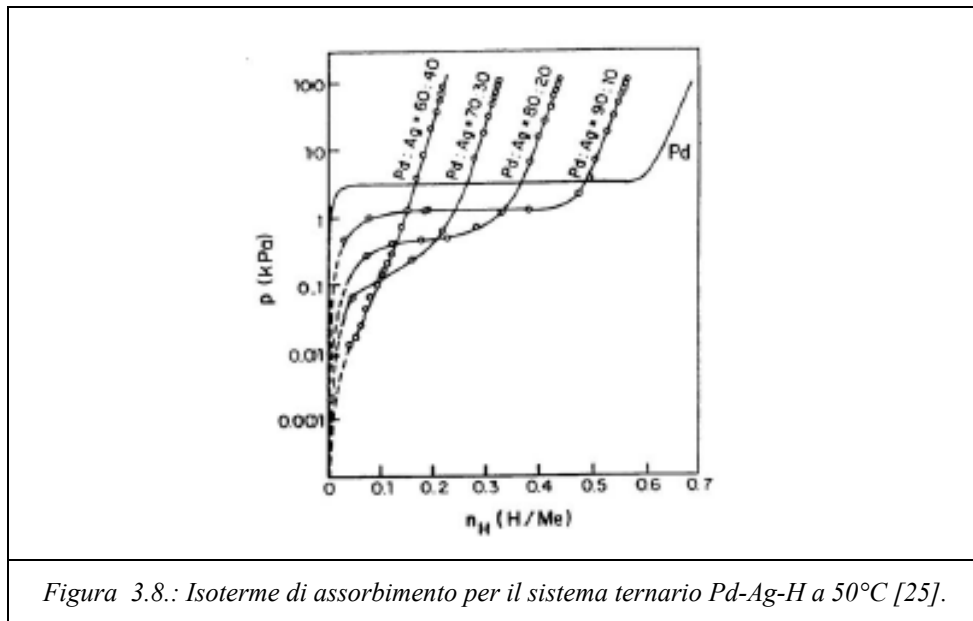


Figura 3.8.: Isotherme di assorbimento per il sistema ternario Pd-Ag-H a 50°C [25].

Volendo inquadrare il processo di assorbimento in una forma più rigorosa, conviene riprendere gli aspetti termodinamici che sottendono l'equilibrio nel sistema ternario idrogeno-palladio-argento e che portano alla formulazione di leggi che consentano la descrizione dei fenomeni di permeazione.

Da un punto di vista termodinamico l'equilibrio tra fasi viene identificato dall'uguaglianza dei potenziali chimici, ed in particolare nel caso di dissoluzione di idrogeno nelle leghe metalliche di palladio ed argento, dell'uguaglianza tra il potenziale chimico dell'idrogeno disciolto nella matrice metallica μ_H^{met} e il potenziale chimico dello stesso idrogeno nella fase gas μ_H^{gas} . Tali grandezze possono essere espresse rispettivamente come:

$$\mu_H^{met} = \mu_H^0 + RT \cdot \ln\left(\frac{\eta}{1-\eta}\right) + \Delta\mu_H \quad \text{Eq.3.1}$$

$$\mu_H^{gas} = \frac{1}{2} \mu_{H_2}^{gas} = \frac{1}{2} \mu_{H_2}^0 + \frac{1}{2} RT \cdot \ln(p_{H_2}) \quad \text{Eq.3.2}$$

dove $\mu_H^0, \mu_{H_2}^0, \eta, \Delta\mu_H, p_{H_2}$ rappresentano rispettivamente il potenziale chimico dell'idrogeno atomico, quello dell'idrogeno molecolare, il rapporto atomico H/Me, il contributo dovuto alla deviazione dal comportamento di soluzione ideale e la pressione parziale di idrogeno adimensionalizzata rispetto ad una pressione di riferimento. Si noti inoltre che la prima eguaglianza dell'Eq. 3.2 è legata all'equilibrio della reazione superficiale di adsorbimento e dissociazione dell'idrogeno molecolare in idrogeno atomico riportata ad inizio paragrafo. In

condizioni di equilibrio termodinamico dunque il potenziale dell'idrogeno disciolto e quello della fase gas sono assunti uguali, introducendo ora la costante di Sievert (K_s), definita come:

$$K_s = \exp\left[\frac{\left(\mu_H^0 - \frac{1}{2}\mu_{H_2}^0\right)}{RT}\right] \quad \text{Eq.3.3}$$

si ottiene che :

$$\ln(\sqrt{p_{H_2}}) = \ln\left(K_s \cdot \frac{\eta}{1-\eta}\right) + \frac{1}{RT} \cdot \Delta\mu_H \quad \text{Eq.3.4}$$

Che degenera nella seguente forma non considerando il termine di scostamento dalla soluzione ideale :

$$\sqrt{p_{H_2}} = K_s \cdot \frac{\eta}{1-\eta} \quad \text{Eq.3.5}$$

Tale relazione, conosciuta anche come relazione di Sievert è, come si vedrà in seguito, alla base dello studio del trasporto di idrogeno in leghe metalliche a base di palladio. Essa vale a rigore per sistemi ideali e dunque nell'ipotesi di soluzioni non troppo concentrate ed a pressioni non troppo elevate, in funzione della temperatura di lavoro.

La dipendenza dalla temperatura è ovviamente legata alla dipendenza dalla temperatura dell'equilibrio della reazione di dissociazione dell'idrogeno in fase di adsorbimento sul metallo componente la lega e pertanto si può riportare la costante K_s di Sievert come:

$$K_s = \exp\left(-\frac{\Delta G_R^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_R^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_R^0}{RT}\right) \quad \text{Eq.3.6}$$

Dove ΔG_R^0 , ΔS_R^0 e ΔH_R^0 rappresentano rispettivamente l'energia libera di Gibbs standard, l'entropia e l'entalpia standard di reazione per la reazione di dissociazione.

3.2 Tecnologie di produzione di membrane composite

Si è detto che le membrane composite a base di palladio sono realizzate da un sottile strato di film metallico depositato su di un supporto poroso, che ha la funzione di garantire resistenza meccanica senza introdurre resistenze ai fenomeni di trasporto di materia attraverso l'intera membrana.

Esistono molte diverse tecniche di deposizione di tale tipologia di membrana ma tutte possono essere ricondotte ad una fase di deposizione del coating sul supporto e ad una successiva fase di trattamento termico per stabilizzare il sistema e conferire al film selettivo le proprietà desiderate.

La membrana può essere preparata sia rivestendo i supporti con deposizione successiva di strati di palladio e di argento, sia con deposizione contemporanea di entrambi i metalli ed in ambedue i casi una fase di trattamento termico in atmosfera controllata fa seguito ai fini della formazione della lega. La deposizione degli strati dei metalli separati conduce però a trattamenti termici per la formazione della lega molto più critici (700°C-800°C) rispetto alla co-deposizione di entrambi i metalli per la formazione di una lega omogenea anche in termini morfologici [14, 16, 26, 27, 28].

I diversi metodi di preparazione che verranno descritti restituiscono membrane caratterizzate da differenti microstrutture in cui le dimensioni dei grani, la compattezza ed il grado di formazione della lega possono variare notevolmente portando a differenze in termini di stabilità e selettività della membrana.

Pur se l'utilizzo delle varie tecnologie di deposizione ha portato a risultati incoraggianti non sembra ancora esistere una linea guida generale per la preparazione né una tecnica decisamente migliore delle altre, anche in virtù della grande varietà di supporti disponibili che influiscono anch'essi in modo rilevante sulle caratteristiche finali del sistema ed ovviamente rispondono in maniera diversa alle diverse tecniche di deposizione.

In generale infatti ogni variazione anche minima dei parametri del processo di formazione del coating selettivo, può portare a risultati sorprendentemente differenti, anche per il contributo che le caratteristiche chimico-fisiche del singolo supporto scelto possono avere sul risultato finale.

3.2.1 Physical Vapour Deposition: evaporazione termica e sputtering

La Physical Vapour Deposition (PVD) è indubbiamente una delle tecniche di deposizione meno laboriose, comporta velocità di deposizione elevate e permette in assoluto il controllo migliore nei confronti della costanza di spessore del film [29, 30].

La PVD consiste nel depositare il metallo solido su di un substrato a partire da una fase vapore. La sorgente per la fase vapore è generalmente un corpo solido dello stesso materiale di cui si desidera effettuare la deposizione. Questa tecnologia presenta l'indiscusso vantaggio di permettere la deposizione di un coating dello spessore desiderato, anche nel campo nanometrico, in un ambiente privo di impurezze e sotto vuoto. Il materiale che si intende depositare può essere riscaldato fino ad evaporazione (evaporazione termica) oppure depositato in forma ionica (sputtering) sulla superficie obiettivo.

Durante l'operazione denominata sputtering un gas a bassa pressione altamente ionizzato e con elettroni liberi in alto numero (plasma) viene creato attraverso un campo energetico. Il bombardamento di un target del composto da depositare con il plasma comporta l'emissione di atomi che si distaccano dal target ed in seguito tendono a ridepositarsi sulla superficie del supporto prescelto, coadiuvati dalla presenza di un campo magnetico generato da magneti permanenti presenti nell'ambiente di reazione.

Ovviamente con tale tecnica si può procedere alla deposizione di singoli composti o di leghe in funzione della composizione del target di partenza. In particolare, quando si procede allo sputtering a partire da un corpo sorgente costituito da una lega di composizione corrispondente a quella che si desidera depositare è necessario considerare la contemporanea emissione di atomi di entrambe le specie costituenti la lega non avviene istantaneamente, ma solo dopo un certo tempo (tempo di equilibrio [31]) dopo il quale il fascio atomico ottenuto ha la stessa identica composizione della sorgente di partenza.

Si noti che spesso durante la fase di deposizione si ha anche il riscaldamento del substrato favorendo l'interdiffusione degli ioni metallici e la stabilizzazione del coating; ed in questo modo non si rendono necessari ulteriori trattamenti termici per l'ottenimento della struttura finale. Variando la temperatura del substrato inoltre si può controllare il processo di deposizione ottenendo in funzione del grado di riscaldamento morfologie differenti con diversi gradi di compattezza della lega palladio-argento [32].

L'evaporazione termica sotto vuoto invece comporta il riscaldamento del materiale da depositare in condizioni di vuoto ad una temperatura prossima a quella di ebollizione alla pressione del processo; in tali condizioni un elevato numero di atomi o molecole sono in grado di distaccarsi dalla superficie del metallo che si intende depositare passando in fase vapore. Tale operazione viene effettuata affinché tali atomi si vadano a depositare per condensazione sul supporto. I parametri principali che in questo caso controllano la morfologia del coating sono il tipo di substrato scelto, le temperature in gioco, l'angolo di incidenza del fascio emesso rispetto alla sua destinazione finale e le eventuali impurezze presenti. Rispetto al caso precedente le energie degli atomi che vanno a distaccarsi sono generalmente più basse e questo si riflette in uno sviluppo di morfologia con grani più grossi e conseguentemente una più scarsa adesione al supporto, in quanto morfologie a grana fine consentono al metallo di penetrare all'interno delle porosità del supporto stesso.

3.1.2 Chemical Vapour Deposition

Nella Chemical Vapour Deposition (CVD) ciò che si deposita sul supporto viene generato attraverso una reazione chimica ad una temperatura controllata. I componenti allo stato gassoso dei materiali che debbono essere depositati vengono trasportati ad un supporto dove ha luogo una reazione termica di deposizione. Questa tecnica ha la possibilità di garantire la deposizione anche di elementi suscettibili alle alte temperature e permette ottimi controlli dello spessore.

Ulteriori vantaggi possono essere individuati nella possibilità di deposizioni di strati molto sottili vista la scala molecolare con cui opera questa tecnica di deposizione .

Di contro, si rende molto difficoltosa la deposizione di leghe e si rendono necessari gradi di purezza dei reagenti molto elevati.

Infatti i precursori di lega necessari debbono presentare tensioni di vapore o capacità di sublimare coerenti con la stabilità termica a temperature inferiori a quelle di deposizione.

A titolo di esempio si riporta in letteratura il cloruro di palladio come precursore per leghe a base di palladio [33], ma tale composto non sublima fino a temperature tra i 300°C e i 500°C a cui si decompone considerevolmente.

Le condizioni di reazione quindi devono essere strettamente controllate rendendo questo tipo di processo assai poco economico.

Per ovviare a questi inconvenienti si è pensato di ricorrere a precursori differenti in cui si utilizza un composto organico-metallico [34] in modo da abbattere le temperature di deposizione in seguito alla maggiore volatilità del composto di partenza.

Questa tecnologia ha riportato successi di deposizione su supporti porosi metallici e ceramici paragonabili a quelli ottenuti con le altre tecniche [34]

3.1.3 Electrodeposition

Secondo questa procedura, si ottiene l'elettrodeposizione di un coating metallico su di un elettrodo. A causa del campo elettrico che si instaura tra gli elettrodi, gli ioni metallici presenti nella soluzione di partenza migrano al catodo dove vengono neutralizzati e inclusi nel reticolo metallico. Il film che si viene a creare è affetto da numerosi parametri come ad esempio la densità di corrente, la temperatura della soluzione elettrolitica, la velocità di spostamento e diffusione degli ioni, peso specifico degli ioni, geometria del catodo che interviene sulla distribuzione delle linee di corrente e la composizione del bagno.

Il grosso vantaggio di questa tecnica è la capacità di poter depositare in una semplice soluzione acquosa elettrolitica un elevato numero di metalli [35].

In letteratura si riportano deposizioni di leghe di palladio nichel [36], palladio rame [37] e palladio ed oro [38]. Successi si sono ottenuti anche nel caso di deposizioni di leghe di palladio argento [39]. In tutti i casi si sono ottenuti risultati incoraggianti in termini di permeazione all'idrogeno. Ancora una volta però le deposizioni avvengono per reazione elettrolitica del singolo componente. Di conseguenza la deposizione di una lega prevede fasi alterne, in base alle differenti cinetiche di deposizione, ed un successivo trattamento termico per la formazione della lega omogenea può rendersi necessario.

Inoltre occorre che il supporto sia in grado di condurre per poter effettuare una deposizione.

3.1.4 Electroless Deposition

La tecnologia che sembra avere dato i risultati più incoraggianti fino ad adesso è l'electoless deposition. Questa tecnica è basata sulla riduzione autocatalitica controllata di un sale metallico alla superficie del substrato tramite l'utilizzo di un agente riducente.

Il grosso vantaggio di questa tecnica sta nel fatto che può portare a deposizioni assai uniformi anche su forme altamente complesse con bassi costi e apparecchiature relativamente semplici,

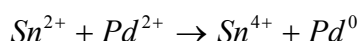
e contrariamente all'electrodeposition si possono ricoprire anche materiali che non conducono l'elettricità come ad esempio i materiali ceramici, spesso usati come supporti porosi per le membrane in lega di palladio-argento, seguendo tutte le irregolarità delle superfici obiettivo.

I parametri che in questo caso influenzano la deposizione sono la qualità e tipologia del supporto, la sua attivazione superficiale, le procedure con cui si conduce il plating e soprattutto la chimica del bagno in cui avviene la deposizione [40].

È dimostrato [27] che la maggior parte dei substrati, compresi i metalli, necessitano di un lungo periodo di induzione prima che avvenga la deposizione del palladio, ossia la durata dell'intervallo temporale necessario fino al momento in cui siano sufficientemente attivi da ossidare l'agente riducente presente nell'ambiente di reazione. Di contro se il substrato su cui si è interessati ad effettuare la deposizione viene precedentemente attivato i tempi si riducono notevolmente.

Per attivazione si intende la creazione di grani di palladio isolati sulla superficie del supporto che possano poi fungere da nuclei di formazione del coating. Il processo generalmente consiste nella ripetuta immersione in differenti momenti del substrato in una soluzione acida di sali di stagno e palladio con una breve rigenerazione tra una immersione e l'altra in acqua deionizzata [26, 27, 41, 42].

Lo stagno si adsorbe sulla superficie del supporto poroso e viene successivamente rimpiazzato dal palladio attraverso un processo catalitico governato dalla reazione successiva:



Questa procedura viene ripetuta più volte in modo da permettere che si fissino sufficienti atomi di palladio in modo da consentire la successiva fase di deposizione senza avere tempi di induzione rilevanti. È naturalmente importante da considerare l'effetto della fluidodinamica dell'ambiente di reazione che, come in una normale reazione chimica, può risentire in maniera notevole dei profili di concentrazione che si possono creare se la miscelazione non è perfettamente garantita.

È molto importante anche la rimozione completa dello stagno dalla superficie della membrana porosa in quanto la presenza di composti di questo metallo, con bassi punti di fusione, intrappolati tra gli strati di metallo può portare alla formazione di fori o fessurazioni dovute alla fusione di questi punti deboli alle alte temperature in fase di utilizzo della membrana stessa o addirittura in fase di formazione della lega qualora il palladio e l'argento non vengano depositati contemporaneamente.

In alternativa è possibile procedere alla deposizione di nuclei di palladio anche utilizzando direttamente sali di palladio in una soluzione alcalina [43].

La procedura di deposizione dell'argento non è affatto dissimile da quella del palladio e, come questi due metalli, altri metalli come l'oro, il ferro, rame, il platino e altri ancora possono essere depositati in questa maniera per ottenere leghe della composizione voluta [35, 44, 45].

A questo proposito ci sono differenti modi di depositare una lega di palladio ed argento attraverso l'electroless deposition: deposizione di due film dei due diversi metalli successivi sullo stesso supporto seguita da una inter-diffusione ad alta temperatura e diffusione contemporanea di un unico film con entrambi i metalli presenti.

Nel primo caso la composizione della fase metallica può essere finemente controllata ma l'omogeneità del film, e di conseguenza la permeabilità, risultano fortemente dipendenti dal processo di trattamento termico per l'inter-diffusione. Nel caso in cui non si abbia una omogeneità di composizione lungo la direzione dello spessore, a causa della differenza di solubilità si può instaurare un gradiente di concentrazione all'interno della membrana con pesanti effetti sul valore di permeabilità [46].

Una alternativa a questa tipologia di processo è rappresentata dalla co-deposizione di entrambi i metalli componenti la lega. Il vantaggio di questa tecnologia è l'utilizzo di temperature più basse per l'ottenimento di una lega omogeneamente distribuita a partire dai grani depositati dalla reazione catalitica. In questo caso però i vari parametri che governano il processo di deposizione risultano ancora più importanti in quanto i due metalli presentano velocità di reazione differenti [47].

Tornando alla procedura di electroless deposition, conseguentemente alla fase di attivazione con grani di palladio od argento della superficie, si procede alla deposizione vera e propria con una soluzione differente da quella usata per l'attivazione.

La soluzione per il plating vero e proprio generalmente è costituita da un sale metallico, un agente complessante, un agente riducente ed un agente stabilizzante. Il processo di deposizione avviene all'interfaccia solido liquido tra il supporto poroso e la soluzione. La reazione è iniziata dalla ossidazione dell'agente riducente con il rilascio di elettroni che riduce gli ioni metallici sulla superficie del supporto che figura come obiettivo. Il metallo depositato catalizza l'ulteriore ossido-riduzione dei sali in soluzione che porta, in un processo autocatalitico, ad un film uniforme sulla superficie del supporto. Generalmente come agente riducente si utilizza l'idrazina che però risulta spesso essere un reagente limitante nell'ambiente di reazione e di conseguenza l'esaurimento o comunque l'abbassamento di concentrazione può portare a morfologie non omogenee dovute alla variazione di velocità di

reazione conseguente alla scomparsa di agente riducente. La velocità di reazione è un parametro che deve essere finemente controllato in quanto l'utilizzo, ad esempio, di soluzioni diluite di palladio comporta una migliore diffusione e successiva deposizione del metallo all'interno dei pori del supporto ma di conseguenza porta alla formazione di grani molto grossi che potrebbero lasciare aperti varchi per la permeazione di gas differenti dall'idrogeno pregiudicando la selettività della membrana. D'altro canto l'utilizzo di soluzioni molto concentrate di palladio lasciano un film caratterizzato da grani più fini ma l'adesione tra il coating metallico e il supporto poroso può risultare compromessa.

3.2 Stabilità delle membrane

Tra gli aspetti che possono influenzare la resa di un processo di separazione mediante l'utilizzo di membrane composite a base di palladio vi è sicuramente la stabilità della stessa. Le variabili che possono influenzare la costanza di rendimento di questi prodotti possono essere riassunte in: i) interazioni tra coating metallico e supporto poroso, ii) variazioni morfologiche e strutturali dei film metallici in seguito all'utilizzo iii) interazioni con l'atmosfera a cui vengono esposte.

3.2.1 Instabilità delle membrane all'interfaccia coating-supporto

L'esigenza di depositare film sempre più sottili di lega metallica, dovuta agli elevati costi delle materie prime ed alla esigenza di elevati valori di permeanza, crea problemi di instabilità quando queste vengono depositate su supporti.

L'utilizzo di supporti metallici, come per esempio l'acciaio inossidabile poroso, oggi di uso piuttosto comune, garantisce in genere una buona aderenza del film sul supporto grazie alla compenetrazione dei metalli costituenti tutte le fasi del materiale composito, ma introduce il problema della interdizione tra i metalli [47].

Ad alte temperature infatti, a causa della diffusione atomica dei componenti dell'acciaio inossidabile nello strato di palladio, si manifesta un decremento della permeabilità a causa della riduzione dei siti disponibili per la dissociazione dell'idrogeno.

Per preparare una membrana composita a base di palladio con una vita lavorativa più lunga, si può introdurre uno strato intermedio tra il coating in lega ed il supporto metallico che funga da barriera all'interdiffusione metallica [47,48, 49].

Le principali caratteristiche richieste per queste tipologie di barriera sono: buone caratteristiche termiche e meccaniche, buona adesione sul supporto e possibilità di ottenere strati sufficientemente sottili di modo da non creare ostacoli al trasporto di materia di idrogeno. Generalmente tali caratteristiche sono ottenute mediante l'utilizzo di zirconia [50] o nitruro di titanio.

Nel caso di utilizzo di supporti ceramici invece, come ad esempio allumina, sembra che non si creino problemi di interdiffusione a meno di presenza di impurità. Comunque lo stress generato da una elevata differenza in termini di coefficienti di dilatazione termica, con conseguente variazione dei volumi in gioco, può portare a problemi di stabilità come perdita di adesione tra il coating metallico e il supporto, delaminazione del film o fessurazioni. In questa situazione, un ruolo fondamentale viene giocato dallo spessore dello strato metallico [30,51].

Infatti incrementando lo spessore del film, i pori risultano progressivamente occupati dalla lega, ma si aumentano di conseguenza anche gli stress meccanici all'interfaccia metallo-ceramico, a causa dell'espansione del metallo ad alte temperature ed all'incremento di volume dovuto all'assorbimento di idrogeno.

3.2.2 Instabilità della membrana dovuta alle variazioni morfologiche della lega di palladio

La stabilità microstrutturale di una membrana è ovviamente collegata agli effetti generati dall'interazioni con il supporto e le interazioni con l'esposizione all'idrogeno.

Per quanto riguarda le interazioni con il supporto, è stato dimostrato, ad esempio, che l'esposizione di membrane depositate su α -allumina piuttosto che su α -allumina ricoperta da un sottile strato di γ -allumina con successivi cicli termici e di pressione, può portare alla formazione di microstrutture anche molto differenti [29].

Le membrane a base di lega di palladio generalmente presentano una elevata densità di grani sulla superficie esposta al gas di dimensioni nanometriche, in fase di utilizzo viene esposta a fenomeni come variazione della dimensione dei grani, dissoluzione di impurità e segregazione degli elementi componenti la lega.

Queste variazioni strutturali si riflettono in una mancanza di costanza del valore di permeabilità che influisce sulla performance totale del processo di separazione.

Specialmente in fase di start-up di un processo di purificazione di idrogeno, una nuova membrana può essere suscettibile ad una ricristallizzazione dovuta all'iniziale idrogenazione sulla faccia ad alta pressione parziale di idrogeno a cui non corrisponde la reazione di deidrogenazione alla superficie a più basso potenziale chimico di idrogeno. Questo fenomeno è conseguenza della non completa saturazione dei siti disponibili all'interno della lega, in fase di transitorio del processo di permeazione. L'assorbimento di idrogeno può portare a gradienti di temperatura locali corrispondenti alla reazione di idrogenazione non uniforme lungo la direzione dello spessore.

Tale reazione possiede un comportamento esotermico quindi procedendo in maniera non uniforme lungo lo spessore crea gradienti di temperatura. Una volta instauratosi lo stazionario, ossia quando le due reazioni, di dissociazione delle molecole di idrogeno sulla superficie ad alto potenziale chimico e di ricombinazione alla superficie a basso potenziale chimico, procedono con la stessa cinetica, la variazione di temperatura si annulla [10]. Generalmente i gradienti di temperatura instauratisi durante la fase di transitorio risultano sufficienti a creare variazioni morfologiche alla superficie del coating metallico.

Un altro fenomeno che può portare ad instabilità iniziale della permeabilità è legato a differenziazioni di diffusività all'interno della membrana. I flussi diffusivi di idrogeno sono ovviamente proporzionali al gradiente del potenziale chimico dell'idrogeno disciolto nella lega. Si è detto che l'assorbimento di idrogeno all'interno del reticolo metallico provoca espansioni dello stesso e durante il transitorio iniziale provoca quindi stress di tipo meccanico che si possono tradurre in differenze di potenziale chimico, che ovviamente si riflettono in differenze di flusso diffusivo[52].

Tali stress inoltre possono portare alla formazione di dislocazioni nel reticolo della lega che, se posizionate in prossimità dei limiti del singolo grano, possono promuovere una modificazione della configurazione atomica del sistema ed una possibile rotazione del grano stesso. Tali rotazioni infine possono portare a variazioni superficiali con l'innalzamento o depressione del piano del coating e quindi variazioni della superficie disponibile all'adsorbimento dissociativo [52].

Le riorganizzazioni strutturali dovute all'esposizione all'alta temperatura e all'idrogeno portano generalmente ad un accrescimento medio dei grani stessi e questo si traduce in un incremento della permeabilità [43,53]. Tale crescita comporta anche una diminuzione degli spazi liberi per l'accesso di gas diversi dall'idrogeno, dovuti alla presenza di eventuali difetti

di deposizione e quindi un conseguente aumento di selettività. Non va comunque dimenticato che l'assorbimento di idrogeno però comporta anche la formazione di dislocazioni reticolari nella lega che a lungo andare possono portare a fessurazioni [54], con conseguente perdita di selettività e peggioramento delle prestazioni generali.

Un altro aspetto che può portare a variazioni di permeabilità della membrana è quello di segregazione dell'argento all'interno della lega.

Malgrado si possa ottenere una lega uniforme durante il processo di deposizione, questa tende poi a segregare nel tempo con formazione di isole dei due metalli coinvolti. Tale processo è ovviamente favorito dalla permanenza ad alta temperatura che favorisce la mobilità degli atomi nel reticolo metallico [55]. Nelle membrane Pd-Ag per esempio quello che si osserva è un arricchimento in argento della superficie del coating legato al più basso valore di energia libera superficiale di questo elemento rispetto a quella del palladio. Conseguentemente a questo processo dunque si può evidenziare una diminuzione di permeabilità della membrana dovuta alla riduzione di siti disponibili per la dissociazione del gas.

3.2.3 Instabilità dovuta alle reazioni con l'ambiente esterno

Le leghe a base di palladio possono reagire con componenti del gas presenti nell'ambiente di reazione portando a variazioni di permeabilità od anche a deterioramenti della membrana stessa.

Le membrane per esempio presentano quasi sempre inizialmente impurità sulla superficie che, derivanti dai processi di preparazione, possono causare ingombro sterico dei siti di dissociazione e quindi una diminuzione della permeabilità legata alla copertura dei siti dissociativi; comunemente però tali impurità possono essere rimosse con semplici trattamenti termici di ossidazione che portano a componenti volatili facilmente separabili dall'ambiente di reazione.

Il trattamento in aria della membrana prima dell'esposizione al gas di processo viene comunemente utilizzato per questi motivi, ha però anche altri importanti effetti sulla performance del sistema.

Un trattamento termico in aria ha mostrato infatti caratteristiche benefiche nei confronti della permeabilità all'idrogeno [56-57] legate non solo alla semplice pulizia della stessa, ma anche a sostanziali modifiche strutturali che il trattamento innesca nella lega [58]. Nella pratica si osservano incrementi notevoli di permeabilità dopo il trattamento ossidativo, seguiti dall'instaurarsi di un valore di permeabilità più basso dopo la prolungata esposizione ad

idrogeno, ma comunque più alto del valore registrato in caso di assenza di pretrattamento; oltre a ciò ripetute esposizioni all'aria sembrano portare in ultima analisi ad un crollo della selettività della membrana tra l'idrogeno e altri componenti.

Questo comportamento sembra essere legato alla grande reattività del palladio che, tra le altre, mostra una elevata affinità anche verso l'ossigeno. La presenza di tale gas infatti, porta il componente principale della lega a migrare sulla superficie della stessa formando ossido di palladio. Contemporaneamente si ha la formazione di argento libero che però non si ossida, essendo tale processo termodinamicamente sfavorito, ma va a formare una lega con il Pd residuo. A causa della formazione di ossido di palladio si ha una espansione del reticolo della lega con un conseguente incremento della mobilità di idrogeno. Questo comporta un incremento di permeabilità che è parzialmente reversibile in seguito alla conseguente riduzione del palladio in seguito all'esposizione di idrogeno. Tali effetti sembrano avere rilevanza solamente per spessori di membrana inferiori ai 5 μm [57] mentre, per membrane più spesse, altri fattori, sempre legati alla modifica morfologica associata all'ossidazione, sembrano favorire l'incremento di permeabilità. Infatti l'ossidazione del palladio porta ad un incremento del volume di circa il 38% con conseguente creazione di stress meccanici nel reticolo che spingono l'ossido in superficie. Questo allontanamento porta alla formazione di strutture coniche sulla superficie della membrana, con conseguente incremento dell'area superficiale per la dissociazione dell'idrogeno, ed alla formazione di porosità sulla superficie del coating metallico. Quando il film viene esposto ad idrogeno, con la riduzione degli ossidi formati, le strutture coniche "rientrano", dando luogo ad una superficie più liscia con diminuzione della superficie attiva alla dissociazione e conseguente calo della permeabilità. Di contro le porosità formati conseguentemente all'esposizione all'aria non sembrano ridursi e questo corrisponderebbe all'incremento residuo di permeabilità rispetto a film non trattati.

Anche la presenza di altri gas, differenti dall'ossigeno, può influire sulla permeabilità globale della membrana a causa dell'interazione di tali componenti con la superficie della lega che porta, in ultima analisi, al bloccaggio dei siti attivi per la dissociazione dell'idrogeno.

Considerando la composizione media dei prodotti di steam reforming, da cui si è detto ricavarsi fondamentalmente l'idrogeno, il monossido di carbonio è il primo elemento di una potenziale atmosfera a cui può essere esposta la lega che si prende in considerazione. La precedenza assegnata a questo elemento è anche dovuta al fatto che proprio il monossido di

carbonio è uno degli elementi che presenta gli effetti più negativi sulla permeabilità di idrogeno.

È dimostrato [59,60] che il monossido di carbonio deprime la permeabilità della membrana a causa della sua tendenza ad adsorbirsi sui siti attivi del Pd andando perciò a competere in tal senso con l'idrogeno. Tale effetto risulta, ovviamente, proporzionale alla concentrazione di CO nella miscela ed in genere inversamente proporzionale alla temperatura. Si dimostra infatti che per temperature superiori ai 300°C l'avvelenamento da CO del palladio diviene in pratica trascurabile a causa probabilmente di una termodinamica sfavorita.

Anche altri gas possono essere adsorbiti sulla superficie della lega, limitandosi al caso dello steam reforming per esempio anche metano, azoto e CO₂ mostrano tale tendenza, ma in tal caso i legami formati sono deboli ed estremamente instabili [60-62].

È da notare che l'effetto depressivo sulla permeabilità è anche vincolato alle temperature di esercizio in quanto per elevate temperature si ha la tendenza al distacco delle molecole adsorbite.

L'ultimo componente di una ipotetica miscela da steam reforming è il vapore acqueo che è presente sia nell'ambiente di reazione ed è anche considerato uno dei maggiori candidati come gas di trasporto per il trasporto dell'idrogeno una volta permeato attraverso la membrana considerato il fatto che può essere facilmente rimosso tramite condensazione.

Come per gli altri elementi fin qui considerati, anche l'acqua in forma gassosa può essere adsorbita sulla superficie della lega come già visto per gli altri elementi [59] e le interazioni che si creano sono assolutamente deboli confrontate con quelle del monossido di carbonio. Il vapore però ha mostrato anche capacità di avere effetti positivi sulla permeabilità all'idrogeno [53]. Alle temperature di esercizio per le membrane composite metalliche, nel caso specifico 500°C, si è osservato che, per membrane già esposte ad idrogeno l'esposizione al vapore acqueo comporta un incremento apparente della permeabilità con il raggiungimento, in tempi molto brevi, di un nuovo stazionario più alto in valore assoluto in termini di flusso di idrogeno rispetto a quello iniziale. Ulteriori esposizioni al vapore sembrano non avere effetto sulle caratteristiche di trasporto di materia. Comunque questo ultimo fenomeno non è risultato sufficientemente approfondito.

Nella parte relativa alla discussione dello steam reforming si è fatto riferimento ad una unità di desolfurazione presente in testa al treno di operazioni unitarie che vanno a comporre l'intero processo.

È dimostrato che la presenza di composti dello zolfo ed in special modo acido solfidrico possa ridurre notevolmente la permeabilità all'idrogeno delle membrane a base di palladio. L'effetto

di avvelenamento da zolfo è un processo di tipo superficiale che impedisce l'accessibilità alle molecole di idrogeno ai siti di dissociazione [63] ed inoltre si tratta anche di un processo irreversibile dovuto alla formazione di legami covalenti tra il metallo ed i composti a base di zolfo [64]

Riduzioni di permeabilità per palladio puro all'idrogeno fino all'1% ogni ppm di H₂S sono state rilevate [60] e se il contenuto di questo componente cresce fino a concentrazioni dell'ordine delle 100 ppmv si possono osservare perfino formazioni di pori con conseguente riduzione di selettività [65].

In caso di presenza di zolfo sembra però che il sostituire nella lega la componente di argento con rame [66] in percentuali variabili tra il 40%wt ed il 60%wt comporti una protezione dalla riduzione di permeabilità all'idrogeno della lega di palladio.

4. Trasporto di materia in membrane.

In questo capitolo si procederà a richiamare i meccanismi che governano il trasporto di materia attraverso le membrane con particolare attenzione al trasporto di idrogeno nelle membrane composite in lega di palladio e argento.

In una prima parte si farà riferimento al trasporto in generale nelle membrane dense e solamente in un secondo momento si approfondirà il trasporto attraverso le membrane in lega di palladio.

Infine si esplicheranno le regole che governano il trasporto di specie gassose all'interno di mezzi porosi.

4.1 Trasporto di materia attraverso membrane dense.

Comunemente il trasporto di materia attraverso membrane dense avviene con un meccanismo di tipo soluzione-diffusione.

Questa tipologia di trasporto, essendo marcatamente diffusiva, può essere descritta dalla legge di Fick che integrata tra i due lati della membrana a differenti concentrazioni della specie permeante, membrana intesa ora come un unico strato, per condizioni stazionarie di flusso e per diffusività costante porta ad una relazione del tipo:

$$N_i = D_i \frac{C_{i,Ret} - C_{i,Per}}{\delta} \quad \text{Eq.4.1}$$

dove D_i è il coefficiente di diffusione attraverso lo strato denso di membrana, C_i è la concentrazione della specie diffondente i -esima nel metallo ed i pedici Ret e Per rappresentano rispettivamente l'interfaccia gas membrana sul lato retentato, a più alto valore di potenziale chimico, ed il lato a più basso potenziale denominato permeato, mentre N_i rappresenta il flusso molare della specie i -esima attraverso una membrana di spessore δ .

Generalmente per le membrane impiegate nei processi di separazione di gas ed in cui il meccanismo di trasporto predominante è quello di soluzione-diffusione è pratica comune esprimere il flusso in funzione delle pressioni parziali (p_i) del gas di interesse rilevate al lato retentato e permeato rispettivamente ottenendo:

$$N_i = \mathbf{P}_i \frac{P_{i,Ret} - P_{i,Per}}{\delta} \quad \text{Eq.4.2}$$

Dove \mathbf{P}_i è definita come permeabilità della membrana alla specie i -esima.

Risulta evidente dalle equazioni 4.1 e 4.2 che queste possono essere applicate solamente nel caso in cui si conoscano gli spessori di membrana. Alternativamente si può ricorrere all'utilizzo di un altro parametro caratteristico della membrana, ma non più caratteristica intrinseca del materiale costituente la membrana, che prende il nome di permeanza alla specie i della membrana (\mathbf{K}_i) che rappresenta il flusso attraverso una membrana normalizzato sulla differenza di pressione imposta ai due lati della membrana:

$$\mathbf{K}_i = \frac{N_i}{P_{i,Ret} - P_{i,Per}} \equiv \frac{\mathbf{P}_i}{\delta} \quad \text{Eq.4.3}$$

Le equazioni 4.2 e 4.3 sono da considerarsi di uso comune quando il meccanismo di soluzione-diffusione governa il trasporto di materia.

In questo caso è possibile rapportare la concentrazione della specie diffondente alla pressione parziale imposta ad uno dei due lati a contatto con la membrana secondo la seguente espressione:

$$C_i = S_i p_i \quad \text{Eq.4.4}$$

dove S_i è il coefficiente di solubilità che rappresenta l'equilibrio tra le fasi della specie i -esima in fase gas e assorbita nella membrana.

4.2 Trasporto di materia attraverso membrane dense metalliche a base di lega di palladio.

Per quanto riguarda i fenomeni di permeazione attraverso un film denso di spessore definito di lega di palladio ed argento, è ben noto che si può avere un flusso diffusivo di idrogeno attraverso il metallo proporzionale al gradiente di potenziale chimico dell'idrogeno disciolto nella lega a formare il sistema ternario Pd-Ag-H precedentemente descritto.

Nella pratica però quello di sopra citato è solamente uno degli step che vanno a formare la descrizione del processo di permeazione.

La permeazione di idrogeno in membrane metalliche a base di palladio è infatti un fenomeno più complesso che coinvolge numerosi meccanismi di trasporto. Considerando una membrana composita comunemente in uso per la separazione dell'idrogeno piuttosto che una membrana in solo metallo, formata cioè da un sottile strato selettivo a base di palladio depositato su di un supporto poroso, i diversi processi descrittivi il trasporto di materia attraverso di essa possono essere schematizzati in ordine, dalla regione a più alto potenziale chimico verso la zona a più basso valore di potenziale, come segue [67]:

- Trasporto molecolare dal seno della fase gas fino allo strato di gas adiacente alla superficie della membrana;
- Adsorbimento dissociativo della molecola di idrogeno sulla superficie del coating metallico a base di palladio;
- Diffusione atomica dell'idrogeno attraverso la fase metallica;
- Desorbimento ricombinativo all'interfaccia tra il coating e il supporto poroso della membrana;
- Diffusione dell'idrogeno molecolare nel supporto poroso fino alla superficie della membrana
- Trasporto di materia in fase gassosa dalla superficie della membrana al seno del permeato.

Il processo globale può dunque essere schematizzato come la somma di una serie di processi elementari che devono essere compresi e modellati opportunamente per giungere ad una descrizione soddisfacente dei dati sperimentali. Come specifico dei processi in serie

ovviamente è in genere possibile fare delle semplificazioni in virtù del fatto che spesso tra i diversi meccanismi elementari ve n'è uno a minore velocità (lo “stadio limitante”) che porta a limitare la cinetica globale di evoluzione del sistema.

Nel caso dei processi di purificazione di idrogeno data la temperatura a cui ci si trova ad operare (in genere superiore ai 400°C) ed in virtù della geometria delle membrane utilizzate (con spessori dello strato di palladio superiori ai 2 μm), si può con buona approssimazione ritenere le reazioni interfacciali di adsorbimento e dissociazione dell'idrogeno molto rapide rispetto ai trasporti diffusivi [68]. In considerazione di ciò e tralasciando per ora il trasporto nella fase esterna alla membrana si può ricostruire il processo di permeazione semplicemente considerando il trasporto diffusivo all'interno dello strato denso metallico.

Il meccanismo di soluzione dell'idrogeno in lega di palladio si è visto che è governato da una forma differente dal modello classico di diffusione-soluzione. In questo caso particolare infatti, si è detto nel capitolo precedente che assume importanza l'equilibrio dissociativo delle molecole di idrogeno rappresentato dalla reazione:



Nel qual caso si può esprimere la concentrazione come funzione del rapporto atomico H/Pd e considerando l'equazione 3.5 si ottiene in ultima analisi una dipendenza del flusso dalla differenza delle radici quadrate delle pressioni di idrogeno ai lati della membrana:

$$N_{H_2} = \frac{1}{2} N_H = \frac{D_H K'_S}{2} \frac{(p_{H_2Ret}^{0.5} - p_{H_2Per}^{0.5})}{\delta} \quad \text{Eq.4.5}$$

Dove K'_S rappresenta una costante di Sievert modificata per tener conto della differenza che c'è tra il rapporto atomico η e la concentrazione: infatti considerando l'equazione 3.5 e tenuto conto che

$$C = k \frac{\eta}{1-\eta} \quad \text{Eq.4.6}$$

Allora si può assumere che K'_S calcolata come il rapporto tra k e K_S rappresenti una sorta di coefficiente di solubilità dell'idrogeno atomico nella lega metallica e pertanto si può definire

anche per le membrane al palladio e sue leghe le grandezze permeabilità e permeanza, rispettivamente definite come:

$$\bar{P}_{H_2} = \frac{D_H K'_s}{2} = \frac{N_{H_2} \delta}{(p_{H_2,Ret}^{0.5} - p_{H_2,Per}^{0.5})} \quad \text{Eq.4.7}$$

$$\bar{K}_{H_2} = \frac{\bar{P}_{H_2}}{\delta} = \frac{N_{H_2}}{(p_{H_2,Ret}^{0.5} - p_{H_2,Per}^{0.5})} \quad \text{Eq.4.8}$$

Da notare che le equazioni sopra riportate assumono validità solamente per l'idrogeno che può essere adsorbito e quindi dissociarsi in forma atomica sulla superficie della membrana. Qualora sia presente un qualsiasi altro gas questo deve seguire il processo di soluzione diffusione e quindi non può permeare attraverso un film denso di metallo.

Volendo considerare la dipendenza della permeabilità dalla temperatura è uso comune considerare una dipendenza di tipo Arrhenius-Van't Hoff per questo parametro.

Nell'Equazione 3.6 si è riportata la dipendenza della costante di Sievert dalla temperatura che entra assieme alla diffusività nell'espressione della permeabilità all'idrogeno delle leghe costituenti le membrane (Eq.4.5). Per la diffusività si assume quindi:

$$D_H = D_{0,H} \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad \text{Eq.4.9}$$

dove $D_{0,H}$ è il termine pre-esponenziale mentre E_D è l'energia di attivazione del processo diffusivo dell'idrogeno atomico nella lega di palladio. Di conseguenza la dipendenza dalla temperatura della permeabilità all'idrogeno, ottenuta dalla definizione sua stessa Eq.4.7 e dalle equazioni 3.6 e 4.9, può essere espressa come:

$$\bar{P}_{H_2} = \frac{1}{2} D_{0,H} \exp\left(\frac{\Delta S_R^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_D + \Delta H_R^0}{RT}\right) = P_{H_2}^0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq.4.10}$$

dove $P_{H_2}^0$ è il fattore pre-esponenziale per la permeabilità mentre E_a è l'energia di attivazione della permeabilità all'idrogeno ed è costituita dai contributi dell'energia di attivazione per la

diffusione dell'idrogeno atomico e dell'entalpia standard della reazione di dissociazione superficiale:

$$E_a = E_D + \Delta H_R^0 \quad \text{Eq.4.11}$$

Si è detto che la dipendenza dal flusso di idrogeno attraverso una membrana in lega di palladio è correttamente descritta dall'equazione 4.5 e quindi con una dipendenza lineare dalla differenza delle radici quadrate delle pressioni parziali di idrogeno imposte alle due superfici della membrana solamente nel caso di membrane di spessori superiori ai 2 μm e per temperature superiori ai 400°C.

In letteratura vengono riportati diversi esempi in cui si ha uno scostamento da questo tipo di comportamento: per membrane di spessore di 1 μm circa è riportato che l'esponente associato alle pressioni parziali si avvicina all'unità [29,43] in quanto il processo superficiale di adsorbimento di idrogeno diventa più lento rispetto al trasporto diffusivo nello strato di lega, sostituendosi nel ruolo di stadio limitante. Per temperature di esercizio più basse di quelle sopra citate si ha invece che il processo di desorbimento diventa lo stadio limitante del processo di permeazione, mentre l'adsorbimento diventa rilevante dal punto di vista cinetico parlando anche per pressioni parziali di idrogeno molto basse [67]. Tali scostamenti dalla legge di Sievert sono stati riportati anche alle temperature normali di esercizio nel caso in cui le pressioni di idrogeno siano molto alte [69] e nel caso in cui si abbiano fenomeni di resistenza al trasporto in fase gas dovuto alla presenza di altri componenti nel gas a cui la membrana viene esposta e nel caso in cui ci sia un adsorbimento concorrente sulla superficie della membrana [67]. Infine la presenza di difetti nel film metallico costituente la membrana (fessurazioni e micro pori) possono anche essi contribuire allo scostamento da queste condizioni ideali rappresentate dalla legge di Sievert introducendo flussi di gas che seguano altri meccanismi di trasporto (Knudsen, Poiseuille) [30, 70] che portano a loro volta alla variazione dell'esponente relativo alle pressioni parziali di idrogeno.

In tutti questi casi è pratica diffusa in letteratura l'utilizzo di una equazione per la determinazione del flusso di idrogeno nelle membrane a base di lega di palladio affatto dissimile dalla 4.5 ma di carattere più generale:

$$N_{H_2} = \tilde{\mathbf{P}}_{H_2} \frac{(p_{H_2Ret}^n - p_{H_2Per}^n)}{\delta} = \tilde{\mathbf{K}}_{H_2} (p_{H_2Ret}^n - p_{H_2Per}^n) \quad \text{Eq.4.12}$$

dove $\tilde{\mathbf{P}}_{H_2}$ è la permeabilità all'idrogeno modificata mentre $\tilde{\mathbf{K}}_{H_2}$ è la permeanza modificata dipendente dalle condizioni sperimentali. In questo caso l'esponente n varia in un intervallo di valori compreso tra 0.5 e 1 a seconda di quanto ci si scosti dal comportamento ideale descritto dalla legge di Sievert.

4.3 Resistenza al trasporto di materia in fase gassosa: polarizzazione della concentrazione e adsorbimento competitivo.

Riprendendo i fenomeni che possono influire sul meccanismo di trasporto per una più approfondita trattazione, sicuramente la presenza di altri componenti nella corrente di alimentazione può avere effetti affatto trascurabili sotto vari punti di vista.

In prima istanza, come già citato nella descrizione dei vari processi che influenzano il trasporto di materia, il trasporto molecolare dal seno della fase gas alla superficie della membrana può costituire un ostacolo al processo di permeazione di idrogeno.

Quando una miscela viene alimentata in un modulo a membrana per un qualsiasi valore di forza spingente si può verificare un accumulo del componente meno permeabile ed una notevole diluizione della concentrazione del componente più permeabile nello strato limite adiacente alla superficie della membrana, causando in questa maniera un gradiente di concentrazione lungo la coordinata spaziale che va dalla superficie della membrana al seno della fase gas alimentata all'elemento separatore.

Questo fenomeno prende il nome di polarizzazione della concentrazione e porta ad un decremento della forza spingente per la specie più permeabile attraverso la membrana e ad un incremento per la specie meno permeabile. Generalmente nel caso di permeazione di gas questo tipo di effetto può essere trascurato in quanto comunemente le membrane hanno bassi flussi di permeazione se paragonati rispetto ai valori dei coefficienti di diffusione in fase gas. Questa approssimazione può perdere di validità nel caso di membrane a base di palladio in cui le elevate permeabilità di idrogeno portano ad alti flussi, che nel caso di regime fluidodinamico favorevole (bassi valori di Reynolds), con l'effetto combinato di reiezione

teoricamente totale di altri componenti, possono portare all'instaurarsi di profili di concentrazione sulla superficie del film con diminuzione della forza spingente per la permeazione di idrogeno.

Nel caso di polarizzazione della concentrazione la stima del valore di concentrazione di idrogeno in corrispondenza della superficie della membrana può essere effettuata tramite un'equazione di trasporto di materia generalizzata che tenga conto del trasporto diffusivo rapportato al trasporto convettivo di materia.

Coerentemente con le equazioni fin qui utilizzate si può eguagliare il flusso diffusivo attraverso la membrana con quello generale attraverso lo strato limite adiacente alla membrana attraverso l'equazione:

$$N_{H_2} = \bar{K}_{H_2} (p_{H_2, Sur}^{0.5} - p_{H_2, Per}^{0.5}) = \frac{k_{gas}}{RT} (p_{H_2, Ret} - p_{H_2, Sur}) \quad \text{Eq.4.13}$$

Dove il suffisso *Sur* sta ad indicare la pressione parziale di idrogeno in corrispondenza della superficie, mentre il flusso allo strato limite viene descritto attraverso un coefficiente globale di trasporto di materia k_{gas} che in un film stagnante può essere calcolato come:

$$k_{gas} = \frac{D_{H-X}}{\delta_{st}} \quad \text{Eq.4.14}$$

dove D_{H-X} è il coefficiente di mutua diffusione tra l'idrogeno ed un altro gas e δ_{st} è lo spessore del film stagnante sulla superficie della membrana.

Più generalmente si possono considerare differenti relazioni per la valutazione dello spessore di influenza degli effetti di polarizzazione sulla membrana e quindi del coefficiente k_{gas} . I parametri che determinano questi fenomeni sono comunemente rappresentati dal numero adimensionale di Sherwood (*Sh*) che è funzione di altre due grandezze adimensionali: Reynolds (*Re*) e Schimdt (*Sc*) definite come:

$$Re = \frac{uD_H}{\nu}$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_{i,j}}$$

Dove u è la velocità media del fluido sul lato di alimentazione, D_H è il diametro idraulico, ν è la viscosità cinematica ed infine D_{ij} è il coefficiente di mutua diffusione tra due gas generici i e j .

Una volta determinato il valore di tali grandezze si può valutare il numero di Sherwood che genericamente risulta:

$$Sh = f(Re; Sc)$$

In letteratura si possono trovare numerose relazioni per assegnare un valore a questa generica funzione per regimi di moto laminare, mentre in caso di regime turbolento un calcolo teorico non può essere sviluppato, ma si può ricorrere a relazioni empiriche valide solamente per casi specifici.

Una volta assegnato un valore al numero di Sherwood è possibile ricavare il valore di k_{gas} come:

$$k_{gas} = \frac{Sh D_{H-X} P_{ret}}{D_H RT} \quad \text{Eq.4.15}$$

Anche dal punto di vista dell'adsorbimento dissociativo della molecola di idrogeno sulla superficie dello strato metallico a base di palladio la presenza di altri elementi può avere indubbiamente un effetto. È dimostrato [59,61,62,71-73] che la presenza di altri componenti possa intervenire nel meccanismo globale di trasporto di idrogeno creando situazioni di impedimento sterico per la reazione di dissociazione di idrogeno, rimanendo queste specie adsorbite negli stessi siti che potrebbero essere disponibili per l'idrogeno. Questi fenomeni di adsorbimento sono però differenti da specie a specie in quanto le energie superficiali differiscono portando a legami più forti per molecole come il monossido di carbonio o il diossido di carbonio, piuttosto che per l'azoto o altri elementi. Tali legami risultano però non stabili e facilmente le superfici delle membrane possono essere "pulite" e riportate a condizioni di trasporto in linea con la legge di Sievert mediante l'esposizione all'idrogeno puro.

4.4 Trasporto di materia attraverso mezzi porosi: effetto dei supporti e trasporto in membrane porose.

Proseguendo secondo l'elenco dei processi che contribuiscono al trasporto di materia in una membrana composita metallica anche il supporto poroso, su cui generalmente vengono depositati i coating in lega di palladio, può avere un effetto non trascurabile sul trasporto globale di materia.

Dall'equazioni descrittive della permeazione nei film di palladio e sue leghe si evince che il flusso di idrogeno è inversamente proporzionale allo spessore del film stesso. A causa degli elevati costi del materiale metallico la ricerca è diretta verso la realizzazione di film sempre più sottili, ma d'altro canto film più sottili possiedono alle temperature di esercizio normali povere proprietà meccaniche. Di conseguenza membrane di tipo composito vengono utilizzate in cui il coating in lega viene supportato su di un supporto poroso per incrementare le proprietà meccaniche. La composizione, porosità e distribuzione dei pori del supporto sono alcuni degli aspetti che possono influenzare la qualità e le prestazioni di una membrana in termini di riduzione degli spessori, omogeneità del film metallico e stabilità e performance nel tempo.

Parimente si sono citate nella trattazione generale sulle membrane di purificazione l'esistenza di membrane inorganiche porose che possono svolgere, anche se con prestazioni inferiori rispetto a quelle dense, funzione di purificazione di idrogeno.

In entrambi i casi i meccanismi di trasporto attraverso la membrana seguono regole differenti rispetto al trasporto attraverso un film denso di materia.

La resistenza al trasporto di materia associata a flussi viscosi (Hagen-Poiseuille) o diffusivi (Diffusione di Knudsen), caratteristici nei mezzi porosi, può assumere un peso affatto trascurabile. Per quanto riguarda le membrane composite dense su mezzo poroso è stato riportato in letteratura [67] che il trasporto viscoso di idrogeno a temperature paragonabili a quelle di esercizio per le membrane in lega metallica può portare a perdite di carico di ordine di grandezza di alcuni decimi di bar. È ovvio che tali perdite di carico possano significativamente ridurre la forza spingente nell'espressione di Sievert per il trasporto in lega di palladio. Inoltre, considerando le resistenze al trasporto del coating e del supporto come resistenze in serie è appurato [74] anche che ci sia un effetto dell'ordine in cui tali resistenze vengano affrontate dal flusso di idrogeno portando a valori di permeabilità apparentemente differenti.

Queste tipologie di trasporto sopra citate risultano essere fondamentali anche nel caso di presenza di difetti nel film metallico.

Le equazioni di trasporto riportate nel paragrafo precedente risultano infatti essere valide solamente per il trasporto di idrogeno in film denso mentre nel caso di un film con difetti il trasporto può essere descritto dal trasporto viscoso o diffusivo secondo Knudsen a seconda delle dimensioni dei difetti combinato alle leggi del trasporto in un film denso.

Nel caso in cui invece si abbia a che fare con membrane porose il termine relativo al trasporto in un film denso non può essere preso in considerazione.

Detto ciò, l'approccio solitamente utilizzato per la descrizione del flusso in tali sistemi si basa su una combinazione dei flussi di Knudsen e Poiseuille [75] che in generale viene solitamente utilizzata nei sistemi porosi con dimensione caratteristica dei pori più grande di circa 1.5 nm.

Tale dimensione infatti delimita una zona intermedia, in cui non è più possibile a rigore utilizzare la sola diffusione di tipo Knudsen, che avviene quando il raggio medio del poro del mezzo poroso è minore del cammino libero medio di una molecola ad una data temperatura e pressione, ma il flusso risulta ancora ben lontano da quello modellabile tramite un moto tipo Poiseuille, o trasporto viscoso, che si ha invece quando il cammino libero medio della molecola è molto inferiore al raggio medio del poro del mezzo in considerazione.

In generale si distingue tra gli intervalli di validità dei due regimi di moto tramite il valore del cosiddetto numero di Knudsen, definito come $Kn = \lambda / 2r_p$ [76] e r_p è il raggio del poro mentre λ è il cammino libero medio. Se $Kn \gg 1$ ci si trova infatti in un regime di Knudsen, mentre se $Kn \ll 1$ il flusso è descritto dall'equazione di Poiseuille

Nel caso in esame ci si trova in una situazione intermedia, in cui K_n non si discosta in modo rilevante dall'unità e dunque il flusso viene descritto tramite una permeabilità intrinseca della membrana data dalla combinazione lineare dei due contributi. Nel caso in cui il gas non venga assorbito dal mezzo poroso si ha in particolare:

$$q_T = q_K + q_P \bar{p} \tag{Eq.4.16}$$

Dove q_K è la permeanza dovuta alla diffusione di Knudsen, mentre il termine $q_P \bar{p}$ è il termine legato al contributo di flusso viscoso, con \bar{p} il valore della pressione media sulla membrana.

Il flusso viscoso attraverso il supporto poroso può essere calcolato come:

$$N_V = q_p \bar{p} \Delta p \quad \text{Eq.4.17}$$

In cui il valore di permeanza di Poiseuille dipende dalla porosità del sistema dalla sua tortuosità, nonché ovviamente dalla temperatura del processo e dalla viscosità della specie gassosa, il suo valore può essere ricavato dalla seguente relazione [76]:

$$q_p = \frac{\varepsilon \bar{r}^{-2}}{8\mu RT \tau l} \quad \text{Eq.4.18}$$

Dove ε è la porosità, \bar{r} il raggio medio dei pori, τ è la tortuosità del sistema, l lo spessore di membrana, μ la viscosità, T la temperatura e R la costante universale dei gas.

Il trasporto di questo tipo non è in generale selettivo in quanto fa riferimento ad un moto sostanzialmente convettivo.

Per quanto riguarda il termine di diffusione di Knudsen si ha invece:

$$N_K^i = q_K \Delta p_i \quad \text{Eq.4.19}$$

Dove q_K può essere scritto come [31]:

$$q_K = \frac{4\sqrt{2}\varepsilon \bar{r}}{3l\tau\sqrt{\pi MRT}} \quad \text{Eq.4.20}$$

Dove l'unica grandezza non ancora definita rimane, M , ossia la massa molare della specie diffondente. In questo caso dunque esiste una leggera selettività del sistema in quanto la velocità di diffusione viene ad essere diversa per sostanze con diverso peso molecolare.

In conclusione dunque il flusso all'interno della membrana, strato metallico e supporto poroso, può essere modellato tramite l'unione delle equazioni relative ai diversi meccanismi di trasporto. In tale senso e considerando il collegamento in serie dei diversi processi considerati si può arrivare a scrivere una relazione per la resistenza al trasporto del tipo:

$$\frac{1}{q_{tot}} = \frac{1}{q_p \cdot \bar{p} + q_k} + \delta \frac{(P_{H_2,Ret}^{0.5} - P_{H_2,Per}^{0.5})}{P_{H_2}} \quad \text{Eq.4.21}$$

Dove si riporta q_{tot} la permeanza totale del sistema come combinazione delle resistenze di tipo Knudsen (q_k), Poiseuille (q_P) e del trasporto nella lega metallica considerando valida la 4.7.

È importante notare che data la diversa dipendenza dalla pressione dei meccanismi di trasporto non è possibile definire un coefficiente di permeabilità globale del sistema che sia indipendente, almeno in linea teorica dalle concentrazioni all'interfaccia della membrana.

4.5 Selettività delle membrane.

Sia nel caso di trasporto in mezzi densi, sia in quello relativo ai mezzi porosi è possibile definire un altro parametro assai importante per la valutazione delle prestazioni di una membrana: la selettività.

Questa caratteristica valuta la capacità di una membrana di separare efficacemente una miscela nei suoi componenti.

In base alle caratteristiche di permeabilità differenti ad ogni singolo componente infatti si ottengono flussi attraverso la membrana dei vari gas di ordini di grandezza diversi.

La selettività (α_{ij}) tra un componente i-esimo ed uno j-esimo può essere definita come:

$$\alpha_{ij} = \frac{(y_i/y_j)_{Per}}{(y_i/y_j)_{Ret}} \equiv \frac{N_i/y_{i,Ret}}{N_j/y_{j,Ret}} \quad \text{Eq.4.22}$$

Dove y_i e y_j sono le rispettive frazioni molari e N_i e N_j i flussi di due componenti diversi attraverso la membrana.

Tale relazione rimane valida anche quando i due componenti seguono differenti meccanismi di trasporto attraverso una membrana, come teoricamente si verifica per le membrane dense in lega di palladio.

Rimane indiscusso però che per le membrane al palladio dense e prive di difetti non è possibile il trasporto di specie che non siano l'idrogeno per il particolare meccanismo di permeazione precedentemente descritto, per cui tali membrane presentano una selettività all'idrogeno teoricamente infinita.

5 Lavoro Sperimentale

5.1 Apparato di prova

Come si è detto l'attività di ricerca nel campo delle membrane dense in lega di palladio non aveva precedenti all'interno della struttura di ricerca del Dipartimento di Ingegneria Chimica, Mineraria e delle tecnologie Ambientali della Facoltà di Ingegneria dell'Università di Bologna, quindi, a seguito di una prima fase di documentazione teorica, si è resa necessaria la messa a punto di un apparato che consentisse le prove di permeazione sulle membrane giunte al laboratorio.

In fase di progetto il primo passo è consistito nella scelta delle condizioni operative in cui si richiedeva operare per i rilievi di permeabilità.

Conseguentemente all'analisi delle potenziali applicazioni sono state scelte le seguenti condizioni operative per l'analisi sperimentale:

- Temperatura compresa tra 400 e 600°C
- Pressioni fino a 10 bar
- Gas sia puri sia miscele contenenti oltre all'idrogeno, monossido di carbonio e azoto

Il piano di lavoro sviluppato ha previsto perciò, dopo la fase di progettazione e prima della campagna sperimentale vera e propria, la realizzazione ed il collaudo dell'impianto necessario per l'esecuzione delle prove sperimentali.

L'implementazione dell'attività sperimentale è stata svolta indirizzandosi in due linee di lavoro parallele che prevedono: (i) la preparazione degli spazi adibiti alla sperimentazione e loro messa a norma per ciò che riguarda la sicurezza e (ii) la progettazione e costruzione degli apparati per le prove sperimentali.

5.1.1 Allestimento del laboratorio e strumentazione di sicurezza

Una volta individuati gli spazi idonei alla sperimentazione, ci si è operati a dotare il laboratorio scelto con le linee di gas e tutte le utilities necessarie per la sperimentazione.

In particolare oltre alla linea di metano già esistente sono state installate 6 linee di gas:

- azoto tecnico da utilizzare come gas di processo, come gas per la polmonazione degli impianti e come gas di trasporto dell'impianto di permeazione
- azoto, argon ed elio gascromatografici utilizzati come carrier dal sistema gas cromatografico durante le prove di permeazione
- idrogeno
- monossido di carbonio

Tutte le linee sopraccitate sono collegate ad un deposito bombole esterno ed interrato dove è presente un primo stadio di riduzione della pressione ed entrano nel laboratorio con una pressione massima di 15 bar. I posti presa presenti all'interno del laboratorio sono dotati di un secondo stadio di riduzione che regola la pressione all'utenza. I posti presa dei gas pericolosi quali idrogeno e monossido di carbonio sono stati posti al di sotto di una cappa di aspirazione, destinata ad ospitare anche l'impianto per ovvi motivi di sicurezza, e sotto la stessa è stato sistemato anche l'attacco al processo per l'azoto usato nelle prove.

Sotto la stessa cappa sono stati installati anche tre sensori di rilevamento fughe di gas tarati per segnalare eventuali fughe di idrogeno, monossido di carbonio e metano, questo ultimo presente sotto cappa principalmente come alimentazione della torcia di spurgo dei gas usati durante le prove.

I sensori installati sono di due tipologie, nel caso di metano ed idrogeno si è infatti proceduto all'installazione di trasmettitori 4-20 mA lineari a tre fili, in grado di rilevare gas combustibili utilizzando sensori di tipo catalitico, tarabili su percentuali del Limite Inferiore di Esplosività (LIE) e praticamente insensibili alle variazioni di umidità e temperatura ambiente. Tali sistemi sono costituiti da una custodia contenente il circuito elettronico ed i morsetti di collegamento e dal portasensore posto nella parte inferiore della custodia. Il grado di protezione è IP65 e la taratura è avvenuta tramite prove con gas calibrato.

Nel caso della salvaguardia da fughe di monossido di carbonio si è proceduto invece all'installazione di un trasmettitore con sensore a cella elettrochimica selettiva, in grado di rilevare la concentrazione di monossido di carbonio nell'ambiente e generare un segnale sempre di tipo 4-20 mA lineare su due fili.

Tutti i tre sensori sono stati collegati ad una centrale gas costituita da un'unità frontale di elaborazione dati con display grafico retroilluminato con tastiera e dalla scheda con ingressi, uscite e alimentatore. Per ogni sensore collegato sono disponibili tre livelli di allarme più il

segnale di guasto indirizzabili su qualunque uscita. Nell'applicazione in questione sono previsti tre segnali di allarme corrispondenti a differenti livelli di allerta riassunti nella tabella sottostante (Tabella 1) espressi in percentuali del livello inferiore di esplosività (LIE) per gli esplosivi e concentrazione (ppm) per il monossido di carbonio e resi espliciti da allarmi sonori interni al laboratorio in corrispondenza dei primi due livelli e da un segnale sonoro e visivo esterno all'ambiente di lavoro nel caso del terzo livello. Il raggiungimento di questo ultimo causa anche la chiusura di due elettrovalvole (a 2 vie, tipo normalmente chiuso, ad azionamento diretto e ritorno a molla con bobine di induzione e con protezione antideflagrante) che vanno ad intercettare rispettivamente le linee di idrogeno e monossido di carbonio esternamente al laboratorio riducendo così i potenziali quantitativi di gas rilasciato .

GAS	F.S. Min.	F.S. Max.	Unità	PRE1	PRE2	ALL
CO	0	300	Ppm	25	100	200
METANO	0	20	%LIE	6	10	20
IDROGENO	0	100	%LIE	7	10	20

Tabella 1: Impostazioni centralina gas.

Effettuata l'installazione si è proceduto alla verifica ed ai test di corretto funzionamento dell'impianto di sicurezza.

Un ulteriore sensore, sensibile alla presenza di metano ed analogo a quelli precedentemente descritti, è stato posizionato fuori cappa ed è anch'esso collegato ad un'elettrovalvola di intercettazione ed ad allarmi di tipo sonoro ai fini della sicurezza degli operatori e degli ambienti.

Altri sistemi di sicurezza sono poi stati previsti nell'apparato di permeazione che, lavorando sempre in regime di flusso, presenta maggiori criticità in caso di perdite. In tale apparato sono infatti stati montati sistemi di controllo di pressione e portata dotati di allarmi che, all'attivazione, provocano il blocco del sistema e la chiusura delle valvole di flusso.

Gli allarmi in questione sono fissati sui valori delle letture di pressione e flusso nell'ordine del punto percentuale ed in caso di variazioni non controllate rispetto ai valori di processo agiscono convertendo il valore di set-point dal valore di processo a quello di chiusura.

Un ulteriore sistema di sicurezza è garantito infine dal bruciatore di tipo bunsen, che funge da torcia per gli scarichi degli apparati portando ad ossidazione completa idrogeno e monossido

di carbonio; esso è inoltre dotato di un sensore di temperatura, associato ad una valvola di intercettazione, che previene perdite di metano in seguito allo spegnimento della fiamma.

5.1.2 L'apparato di permeazione

Per le prove di permeazione si è ritenuto opportuno procedere alla progettazione e costruzione in loco di un apparato ad hoc, ottimizzato per lavorare in sicurezza e con elevata precisione nelle condizioni operative prescelte.

L'impianto di permeazione schematizzato in Figura 5.1 è costituito da una camera di prova, in cui è alloggiata la membrana, collegata sia all'alimentazione, sia all'azoto tecnico utilizzato come gas di trasporto. In figura il sistema è assemblato per una separazione dall'interno all'esterno della membrana tubolare ma il flusso può essere facilmente invertito per operare con una separazione esterno-interno.

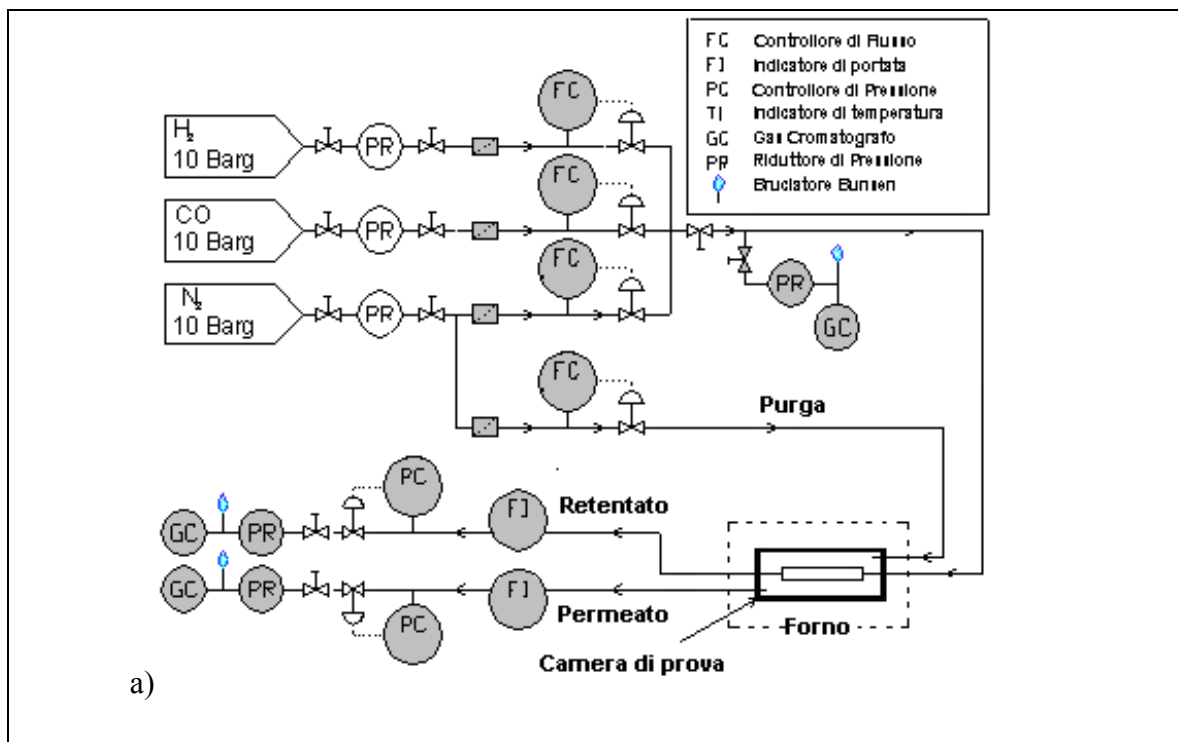
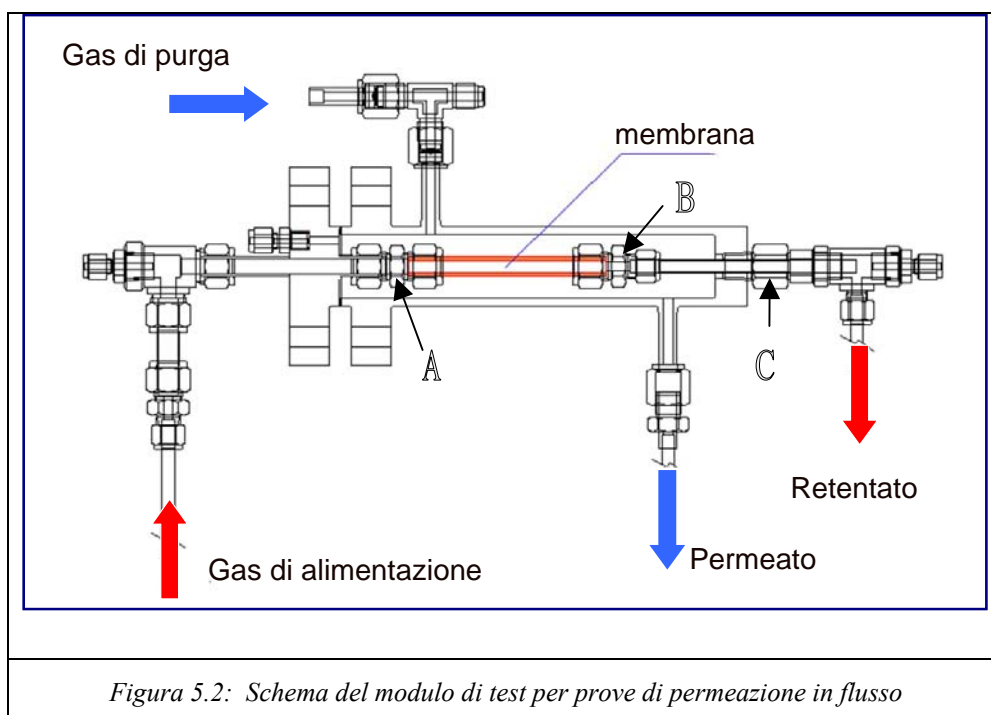


Figura 5.1: a) Schema semplificato dell'impianto di permeazione
 b) Impianto di permeazione

5.1.2.1 Cella di Permeazione

Cuore dell'apparato di separazione è la cella di alloggiamento della membrana per le prove di separazione. Durante il corso dell'attività di ricerca si è utilizzato un unico modulo ma le problematiche emerse nel corso delle prove hanno palesato la necessità di progettare un secondo modulo con caratteristiche differenti di cui seguirà descrizione.

Le dimensioni della cella utilizzata per i test di permeabilità sono di circa 20 cm di lunghezza per 6.5 di diametro. Essa può ospitare membrane tubolari di diametro esterno pari a 10-11 mm e della lunghezza di circa 15 cm totali (Figura 5.2)



Il materiale di realizzazione della camera di prova è acciaio inossidabile AISI 316 che è stato considerato migliore vista la criticità delle condizioni di prova in termini di pressione e temperatura.

La camera è flangiata CF63 con guarnizione metallica in rame. Sulla camera sono stati anche saldati tutti i fitting necessari al corretto posizionamento della membrana innanzitutto, e al posizionamento dei sensori di temperatura (termocoppie di tipo K) e di un elemento riscaldante.

Riguardo ai fitting, nella fase di progettazione e costruzione del modulo si sono dovuti affrontare diversi problemi legati principalmente all'ottenimento di una buona tenuta tra le

parti metalliche dell'impianto e quelle ceramiche che costituiscono i supporti dei coating selettivi. Tali materiali hanno infatti costanti di dilatazione termica molto differenti tra loro e la necessità di limitare al massimo perdite e trafiletti tra modulo e membrana in un ampio range di temperature e pressioni rappresenta sicuramente uno dei maggiori problemi pratici nella realizzazione di un impianto su scala di laboratorio ed ancor più su scala pilota od industriale. Su scala di laboratorio tali perdite tra supporto e fitting mettono in contatto le due zone della cella (permeato e retentato) falsando i valori di permeabilità in quanto la portata di gas permeato non risulta più solo uguale a quella del gas che effettivamente permea attraverso la membrana ma risulta una somma di questo ultimo valore e del gas che trafile dai raccordi. Nel caso di utilizzo in alimentazione di miscele, la presenza di perdite tra i vari volumi in cui la cella deve essere divisa risulta invece in una non corretta valutazione del parametro di selettività.

Riguardo alle tenute utilizzate per fissare la membrana nella camera di prova, dopo un'attenta ricerca bibliografica, l'attenzione si è focalizzata sulla possibilità di uso delle guarnizioni in grafite che in ambiente riducente possono resistere a temperature superiori ai 500°C e che per le loro caratteristiche di deformabilità sembrano essere adatte anche ad assorbire, almeno parzialmente, gli stress dovuti alla diversa dilatazione termica dei vari materiali utilizzati. Considerando le dimensioni della cella progettata ed i coefficienti di dilatazione termica dei diversi materiali, si evince infatti che già per membrane di qualche decina di centimetri di lunghezza gli stress legati al riscaldamento della cella si avvicinano alle tensioni di frattura dell'allumina utilizzata come supporto nella maggior parte dei casi, portando tutto il sistema a lavorare in condizioni critiche. Facendo invece riferimento ai fitting scelti si è poi optato per dei raccordi a compressione di tipo Swagelok simili a quelli molto diffusi nella gascromatografia seppur su diametri molto minori.

Un raccordo (A) di questo tipo è dunque previsto per l'aggancio della membrana alla flangia ed un altro (B) per l'unione al tubo di uscita (rispettivamente a destra ed a sinistra della membrana nello schema in Figura 5.2) mentre questo ultimo viene poi fissato alla cella tramite una terza tenuta in grafite in un giunto (C) prodotto dalla Conax Buffalo Inc. che fornisce un ulteriore punto di assorbimento di eventuali tensioni indotte dal riscaldamento del modulo ed ha la funzione di consentire l'uscita dalla camera di prova del tubo della linea di retentato senza fuoriuscita di gas di processo dalla camera stessa.

L'assemblaggio della cella prevede una prima fase di montaggio della membrana in cui i lati della stessa vengono fissati da un lato alla flangia e dall'altro ad un tubo in acciaio di diametro $\frac{1}{4}$ di pollice sempre mediante organi di tenuta in grafite.

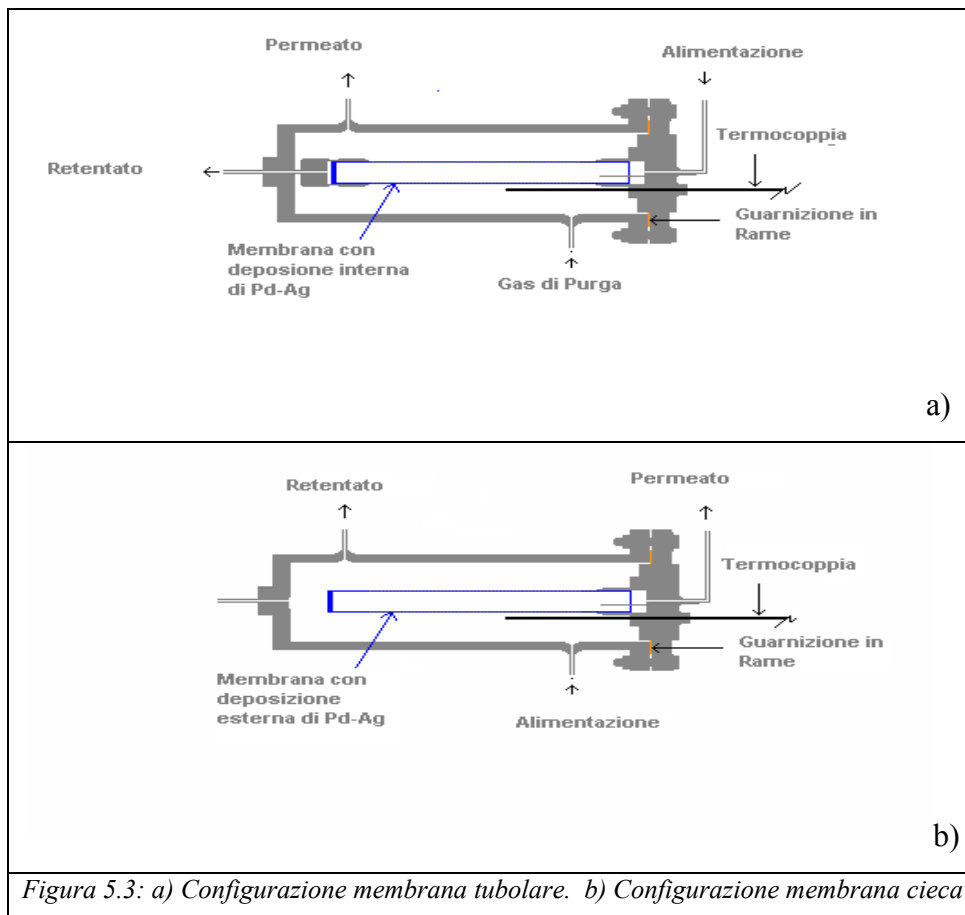
Questa fase si è rivelata particolarmente critica in quanto al momento del serraggio del raccordo di deve evitare che la coppia di torsione applicata ecceda un valore limite dipendente dal materiale, pena la rottura della membrana. Particolare attenzione deve essere fatta anche alla posizione della membrana stessa nei confronti della flangia al fine di evitare che le parte ceramica sia soggetta a momenti flettenti durante la chiusura della cella. Una volta montata sulla flangia infatti la membrana viene accoppiata al resto della cella tramite il raccordo Conax prima citato ed una non perfetta perpendicolarità tra flangia e membrana causa facilmente tensioni che portano alla rottura di questa ultima.

A causa delle differenze geometriche delle membrane testate, si è evidenziata la necessità di modifica del modulo per permettere il montaggio delle diverse membrane considerate. Ad esempio a causa delle tolleranze di lavorazione di alcuni decimi di millimetro sui diametri esterni delle membrane, ben maggiori di quelle tollerabili dal giunto Swagelok, per potere alloggiare gli elementi separatori, si è dovuto procedere all'allargamento al tornio della sede del fitting. Anche le ferrule in grafite hanno dovuto essere modificate di conseguenza.

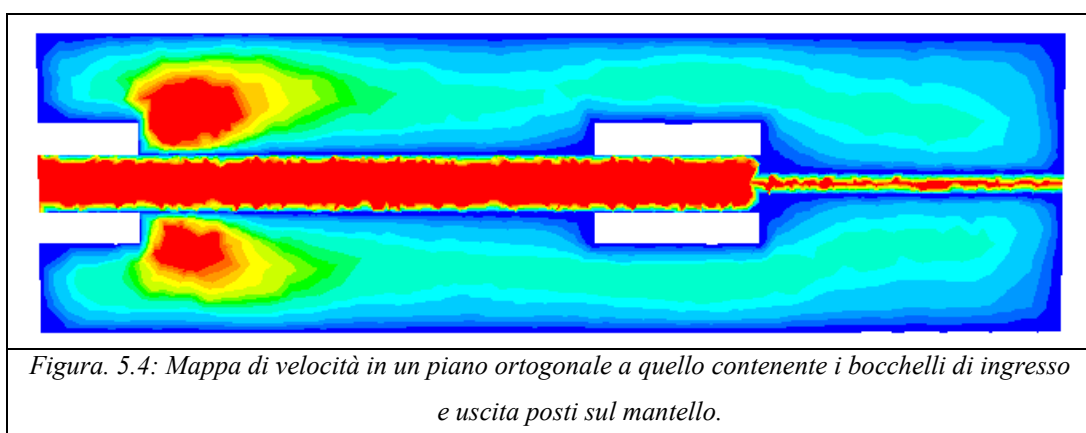
L'efficacia di tutte queste modifiche sull'operatività della cella ovviamente è stata testata soprattutto con la conferma di assenza di perdite di gas tra i vari ambienti che devono rimanere separati all'interno del modulo di separazione.

Tra le membrane testate si sono individuate due fondamentali tipologie: membrane tubolari aperte e membrane tubolari cieche. Nel primo caso la membrana risulta essere a tutti gli effetti un tubo con entrambe le estremità aperte e con il coating metallico di lega depositato su una delle due superfici (interna o esterna), mentre la seconda tipologia prevede una delle due estremità chiusa ed in questo caso la deposizione della lega avveniva sulla superficie esterna della membrana.

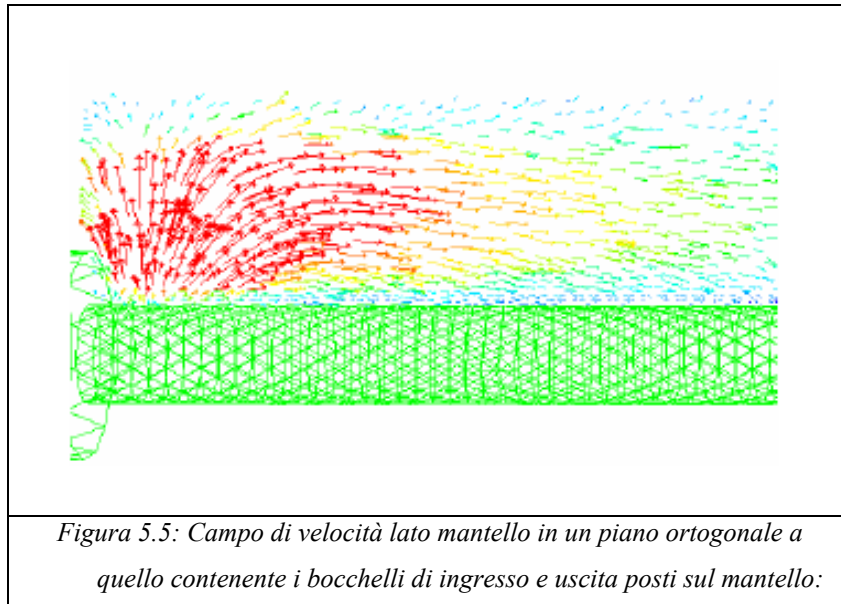
A seconda della membrana utilizzata la cella è stata configurata in maniera differente (Figura 5.3) di modo da poter effettuare le prove di permeabilità.



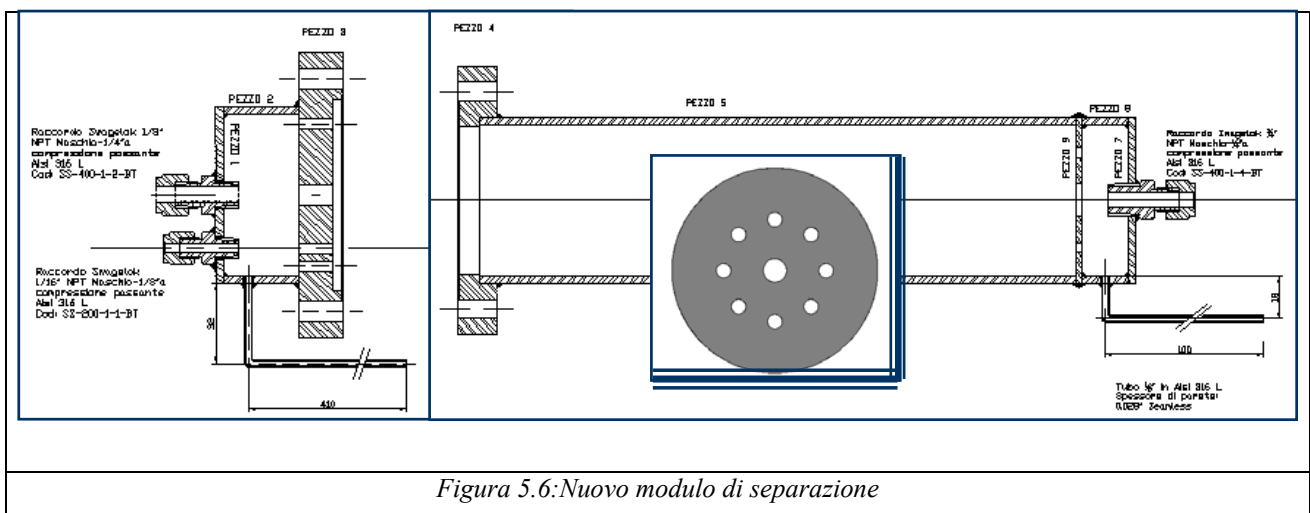
In un secondo momento a seguito di alcuni risultati sperimentali, di cui si parlerà in seguito, sono state effettuate alcune simulazioni puramente fluidodinamiche per mettere a punto la fluidodinamica della cella tramite l'utilizzo di un software di calcolo (FLUENT 6.2). Il risultato di tali prove, che non costituiscono parte integrante del lavoro di tesi, è stata la definizione della mappa di velocità del gas all'interno del modulo nonché il riconoscimento dell'esistenza di zone critiche per il flusso, come mostrato in Figura 5.4 e 5.5.



In Figura 5.5 in particolare è rappresentato il campo vettoriale di velocità del gas che occupa la zona del mantello, in un piano ortogonale a quello contenente i bocchelli di ingresso e uscita, in presenza di trasporto di materia attraverso la membrana che rende chiaramente visibile l'esistenza di un importante effetto di imbocco, che produce un getto diretto verso il mantello del modulo, evidenziato in figura dai vettori rossi diretti verso l'alto.



Per ovviare a questo problema di natura fluidodinamica si è provveduto alla progettazione di un secondo modulo (Figura 5.6) con caratteristiche differenti che permetteranno in uno sviluppo futuro prove di permeabilità che non risentano di questo effetto di imbocco.



Questo modulo è dotato di due volumi aggiuntivi (uno esterno alla flangia ed uno posizionato al termine della camera) che separano le zone di alimentazione e uscita del gas dalla zona di permeazione. Entrambe le camere si presentano separate dal volume di prova per mezzo di setti forati (Figura 5.6) che permettono una migliore distribuzione del flusso evitando qualsiasi effetto dovuto ai bocchelli di ingresso e di uscita.

Come detto il modulo non è stato utilizzato nel corso di questo lavoro di ricerca ma costituisce un valido strumento per le prove che verranno effettuate in futuro.

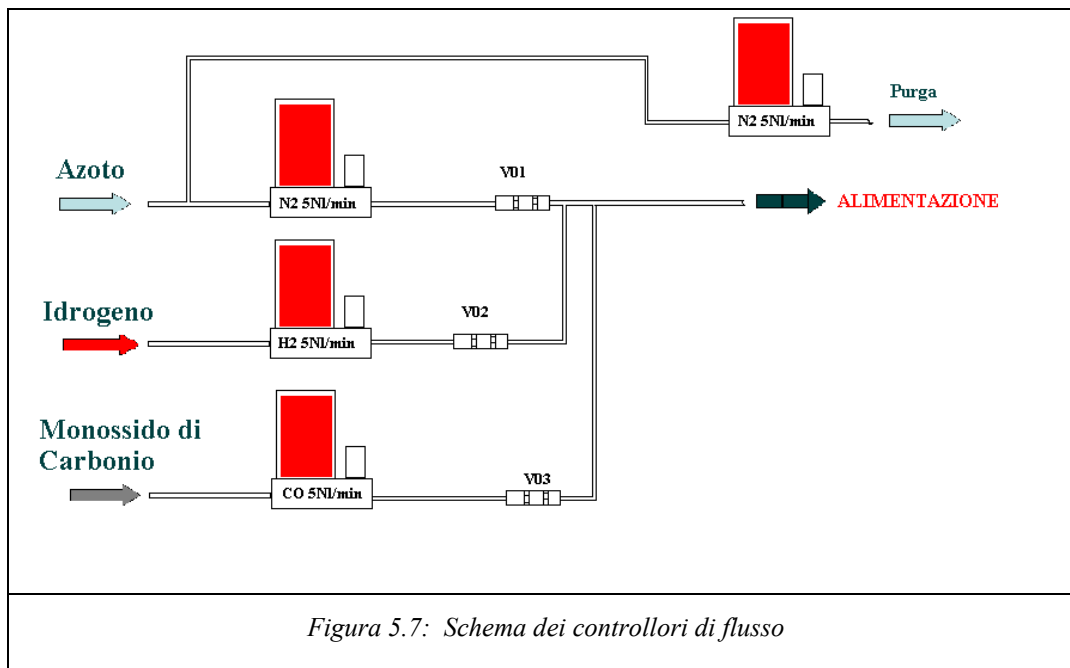
5.1.2.2 Controllo e misura di pressione e portata

Come si evince dalle equazioni che governano il calcolo di permeabilità, la misura dei dati di pressione e portata sono fondamentali per poter assegnare le caratteristiche di permeabilità di una membrana essendo questa definita come il flusso di gas per unità di differenza di pressione e superficie di membrana.

Dallo schema di processo rappresentato in Figura 5.1 si individua la presenza di 4 controllori di flusso, 2 misuratori dello stesso parametro e 2 controllori di pressione. Tali sistemi sono prodotti dalla Bronkhorst High Tech B.V. e sono i modelli EL-Flow e EL-Press rispettivamente per il controllo della portata e della pressione nella camera di prova. Il comportamento dinamico di tali apparati è ottimizzato dalla casa di produzione ma vi è comunque la possibilità di intervenire sui parametri del controllo di tipo PID e di settare allarmi di massima e minima in corrispondenza del raggiungimento dei quali si ha l'invio del segnale di conversione del set-point normale di processo a quello di chiusura della valvola azionata da solenoide (normalmente chiusa) incorporata nello strumento.

Il controllo di flusso deve essere garantito sia nel caso di alimentazione costituita da un solo componente, sia nel caso di alimentazione di una miscela. Inoltre deve essere garantita anche la portata del gas di purga per la rimozione del permeato.

Per garantire la disponibilità di tutti i gas di processo sono stati installati controllori con valori di portata massima pari a 5 Nl/min. Ogni controllore è stato tarato dalla ditta produttrice sul gas di interesse (Idrogeno, Azoto e Monossido di carbonio). Lo schema di installazione è riportato nella Figura 5.7.



Gli elementi indicati come V01, V02 e V03 sono valvole di non ritorno, che hanno lo scopo di chiudere nel caso in cui la pressione della linea di alimentazione per il modulo superi la pressione della linea di fornitura del singolo gas in uscita al controllore corrispettivo.

Tale accorgimento si è reso necessario per evitare che il gas possa risalire lungo le linee creando situazioni non desiderate e potenzialmente pericolose in quanto le linee dei gas servono anche altre utenze all'interno del laboratorio.

Tutti gli apparati sono stati tarati sul gas di interesse, ma è possibile controllare portate anche di gas differenti da quelli di taratura tramite una correzione sugli input del grado di apertura delle valvole da mandare ai controllori e su tutti gli output degli strumenti installati grazie ad un software che effettua calcoli a partire delle proprietà termodinamiche, variabili ovviamente da gas a gas, e nelle diverse condizioni di pressione e temperatura (Fluidat on the Net).

Nella parte di misura delle portate uscenti dall'apparato di permeazione vengono utilizzati misuratori con fondo scala 5 NL/min sempre della stessa casa di produzione. Il flussimetro installato sul retentato è tarato su azoto mentre il misuratore del permeato è ovviamente tarato su idrogeno essendo questo il gas di maggiore interesse in questa attività di ricerca. Nel caso di membrane poco permeabile si è ricorsi all'utilizzo di un misuratore di flusso sempre tarato su idrogeno ma con fondo scala 1.5 NL/min per poter avere una maggiore precisione di valutazione del dato di permeato.

Per tutti i misuratori e controllori di flusso le portate vengono rilevate con un accuratezza del centesimo di litro normale.

Per quanto riguarda i controllori di pressione installati sulla linea di permeato e di retentato, questi sono costituiti da un elemento di misura piezoresistivo con fondo scala di 30 bar e precisione del centesimo di bar e una valvola a solenoide in grado di regolare la pressione a monte.

5.1.2.3 Controllo e misura di temperatura

Il controllo della temperatura nell'impianto è delegato a due sistemi indipendenti: un forno tubolare, in cui è inserita la cella e che permette un controllo di massima di tale parametro, ed una resistenza riscaldante inserita all'interno della membrana che garantisce il mantenimento della temperatura all'interno della stessa.

Il forno è un forno tubolare (Carbolite Modello GHA 12/300) con resistenze riscaldanti comandate da un controllore di tipo PID (Eurotherm) su segnale di una termocoppia di tipo N annegata nel materiale refrattario che costituisce la copertura interna della camera riscaldata. Con questo strumento è possibile effettuare rampe di temperatura con tempi morti e incrementi rispetto al tempo completamente controllabili. Sono state effettuate diverse prove per verificare le corrette impostazioni del controllore corrispondenti ai valori cercati di temperatura all'interno della cella, questi ultimi, misurati tramite una delle termocoppie di tipo K appositamente posizionate (Figura 5.8). Da tali prove si è evidenziata la necessità di impostare un set-point al controllore del forno di circa cinquanta gradi inferiore al valore di temperatura desiderato all'interno della cella. Questo a causa probabilmente dell'irraggiamento che porta ad avere sulla superficie della cella, direttamente irraggiata dalle resistenze, temperature più elevate rispetto a quelle misurate dalla termocoppia del forno che come detto è annegata nel refrattario e dunque non risente di tale effetto.

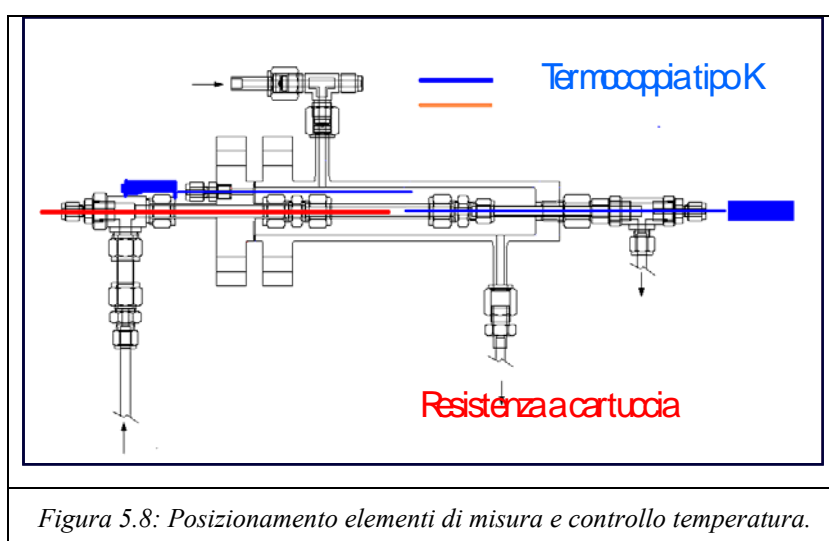


Figura 5.8: Posizionamento elementi di misura e controllo temperatura.

La resistenza riscaldante a cartuccia che garantisce un ambiente isoterma all'interno della membrana ceramica è anch'essa controllata da un controllore di tipo PID, indipendente però da quello del forno, su segnale di una termocoppia tipo K inserita sempre all'interno della membrana. Per evitare variazioni di temperatura rispetto al valore di riferimento, e per evitare sovraccarichi di corrente sul quadro di alimentazione, si è palesata la necessità di limitare, tramite una opzione del controllore, la potenza erogata al 35% della capacità dell'elemento riscaldante. Con questo accoppiamento di forno e resistenza elettrica si è ottenuto un controllo del parametro temperatura con variazioni di pochi punti percentuali. Il monitoraggio della temperatura viene effettuato anche a valle della cella di prova in corrispondenza dei controllori di pressione e dei misuratori di portata sulle due linee di permeato e retentato per controllare che non venga mai superato il valore limite di 70°C che può causare il danneggiamento irreversibile dell'elettronica e degli elementi sensibili degli strumenti di misura e per poter correggere il dato portata misurato dai flussimetri che può risultare influenzato dalla temperatura della corrente.

5.1.2.4 Misura delle composizioni

Si è detto che si può alimentare alla cella di separazione miscele composte da più componenti. Per regolare la composizione si può operare, secondo lo schema riportato in Figura 5.7, con i diversi controllori installati, fissando i livelli di apertura delle valvole elettro attuate. Ma per avere una verifica della composizione le correnti di alimentazione possono essere deviate ad un gascromatografo per ottenere una accuratezza maggiore. Parimente l'analisi delle correnti di retentato e di permeato fornisce i dati di composizione necessari per stabilire i parametri di permeabilità, attraverso la certa determinazione delle differenze di pressioni parziali, e selettività.

L'apparato di permeazione viene quindi interfacciato con un gascromatografo (Varian microGC 4900) che permette di analizzare in tempo reale sia l'alimentazione, sia il permeato, sia il retentato del sistema e di fornire tutte le informazioni necessarie sulla composizione delle varie correnti e dunque sulla permeabilità e selettività della membrana utilizzata. Il campionamento delle varie correnti è un processo completamente automatizzato essendo l'ingresso della pompa di aspirazione del cromatografo connesso ad una valvola a 10 vie elettro attuata della Valco che connette indipendentemente la singola linea allo strumento, evitando fenomeni di accumulo in quanto le linee non momentaneamente connesse sono tutte

indirizzate ad un vent comune che scarica i gas al bruciatore posizionato sotto cappa. Lo scarico stesso della pompa dello strumento di analisi è stato portato fino all'ambiente aspirato. La tipologia del sensore del gascromatografo è a conducibilità termica ed è attrezzato con due colonne: una a setacci molecolari per il rilievo delle concentrazioni di idrogeno, ossigeno, azoto, metano e monossido di carbonio (carrier gas argon) ed una colonna di tipo PPU (carrier gas elio) per il rilevamento del biossido di carbonio ed eventuali altri componenti di tipo polare. Si è proceduto alla determinazione dei picchi dei vari componenti a disposizione e sono state costruite curve di calibrazione su diversi livelli di concentrazione nell'intervallo 0-100% di idrogeno in azoto mediante l'uso di gas campione a composizione certificata (50% vol e 19%vol in H₂). Concentrazioni differenti sono state realizzate anche sfruttando le caratteristiche dei controllori di flusso montati sull'impianto e per ciascun livello di calibrazione sono stati effettuati diversi campionamenti ottenendo in generale una discreta linearità dei risultati, che conferma la funzionalità dei controllori.

5.1.3 Acquisizione dati e automazione

Il sistema di acquisizione e controllo sfrutta le caratteristiche dei controllori di pressione e di flusso sopra descritti oltre a quelle di 2 misuratori di flusso. La comunicazione di questi sistemi con l'operatore è possibile grazie ad un protocollo che sfrutta il software fornito dalla casa madre e che consente di effettuare tutte le regolazioni necessarie via personal computer, tramite una comunicazione seriale di tipo RS 232 ed una interfaccia grafica immediata ed intuitiva (Figura 5.9).

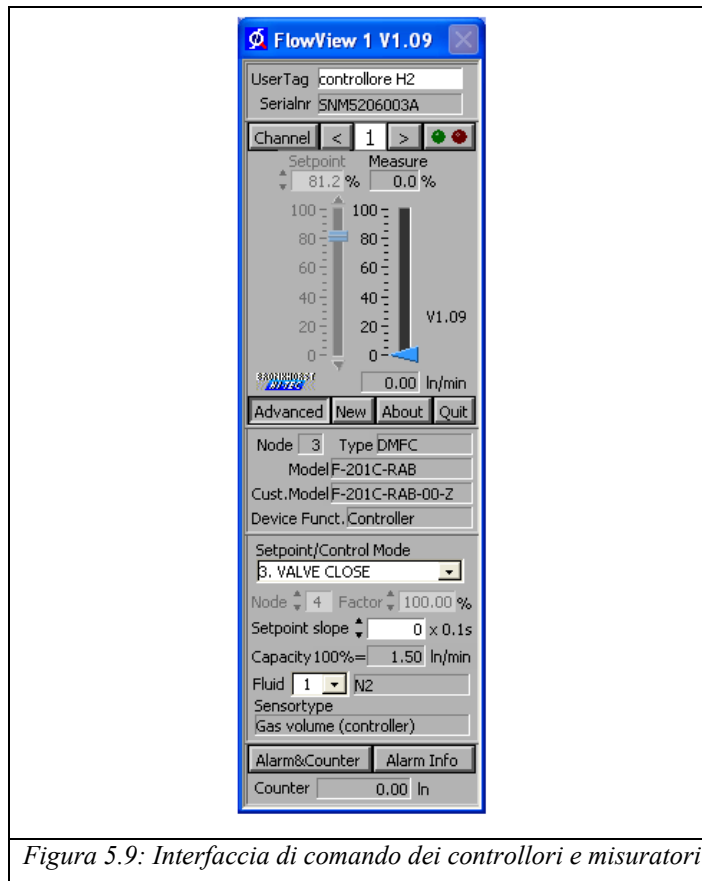


Figura 5.9: Interfaccia di comando dei controllori e misuratori

In questo modo è possibile intervenire su ogni controllore dei cinque installati regolando ad esempio la pendenza della rampa del raggiungimento dei set-point, i vari allarmi e, anche per i due misuratori, visualizzare i valori letti sia in forma numerica sia tramite la creazione di grafici in tempo reale per il trascorso della prova. Sempre secondo il protocollo seriale RS 232 è possibile anche l'acquisizione del valore di temperatura proveniente dalla termocoppia inserita in prossimità della superficie della membrana.

Per potere avere una visione di insieme di tutti i parametri di processo e poter salvare in formato digitale il loro andamento nel tempo, si è pensato di procedere alla stesura di un codice LabView. Inoltre con l'uso di tale software si è potuto introdurre logiche di allarme più complesse di quelle previste dalla casa produttrice dei controllori che permettevano soltanto allarmi indipendenti sulle stesse unità, ma non l'interazione "intelligente" tra le varie unità per la gestione di situazioni devianti da quelle normali.

Il vantaggio principale nell'utilizzo di tale linguaggio di programmazione è consistito nel poter modificare in modo dinamico i parametri di campionamento e di scala nei grafici delle variabili di output. Inoltre è risultato di interesse disinserire il controllo dei flussi nella fase di partenza della prova in modo da far agire i controllori di flusso in start-up.

Nella Figura 5.10 si riporta l'interfaccia grafica del codice di acquisizione costruito in cui si possono riconoscere: i manometri per la misura della pressione ricevuti i dati dai controllori installati, un termometro che legge, come precedentemente detto, la temperatura in prossimità della membrana, gli spazi grafici per la visualizzazione degli andamenti delle varie portate, come lette dalle unità di controllo e misura sull'impianto, in funzione del tempo.

Nella parte sinistra (Figura 5.10) dell'interfaccia invece vi è la sezione dedicata all'impostazione dei parametri di acquisizione dei dati come il tempo di campionamento e la durata complessiva dell'esperimento ed il pulsante, in verde, di inserimento dell'allarme che porta alla chiusura di tutte le valvole dei controllori in alimentazione.

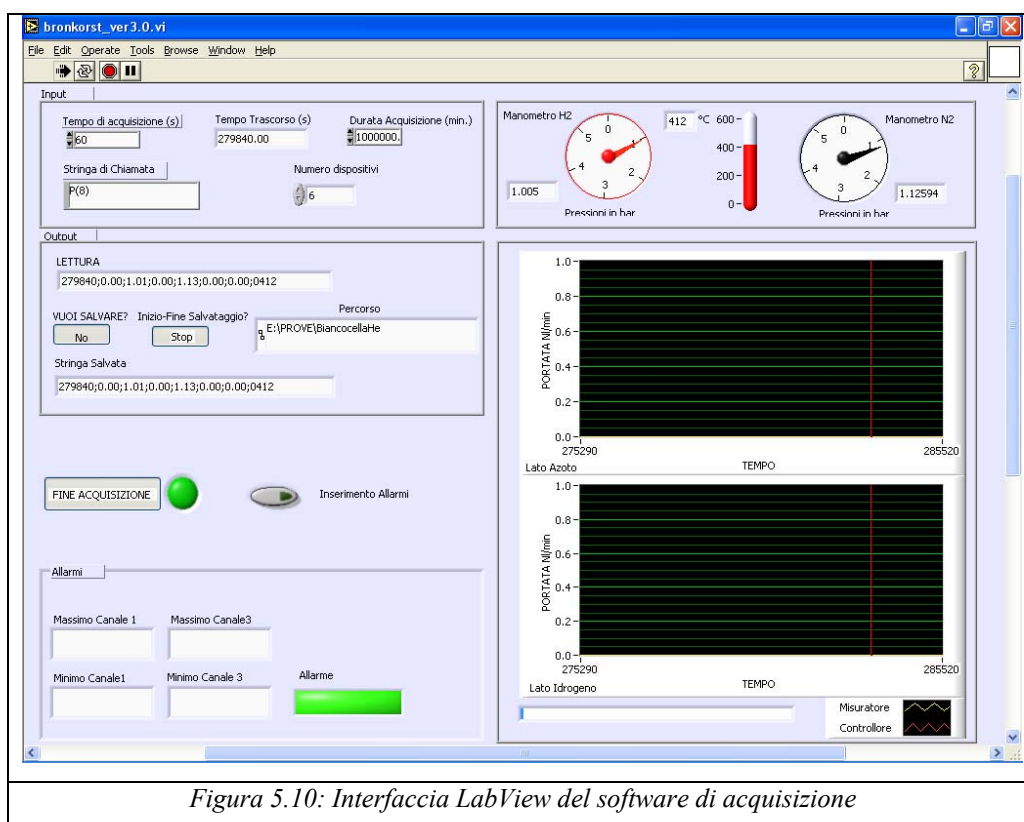


Figura 5.10: Interfaccia LabView del software di acquisizione

Un ulteriore vantaggio di tale sistema di acquisizione sta nella possibilità di ottenere un file di output che può essere aggiornato ad ogni ciclo del programma e quindi disponibile in tempo reale per le operazioni di analisi dei dati attraverso altri programmi quali fogli elettronici.

La struttura principale del programma è formata da un ciclo (Figura 5.11) consistente in una apertura della comunicazione, tramite una DDE (Dynamic Data Exchange), tra i controllori ed i misuratori di flusso e la porta RS 232 del computer. Di seguito si ha una lettura da tale porta dei valori dei parametri di interesse ad ogni ciclo scandito da un contatore che misura il tempo e controlla il ripetersi del ciclo stesso.

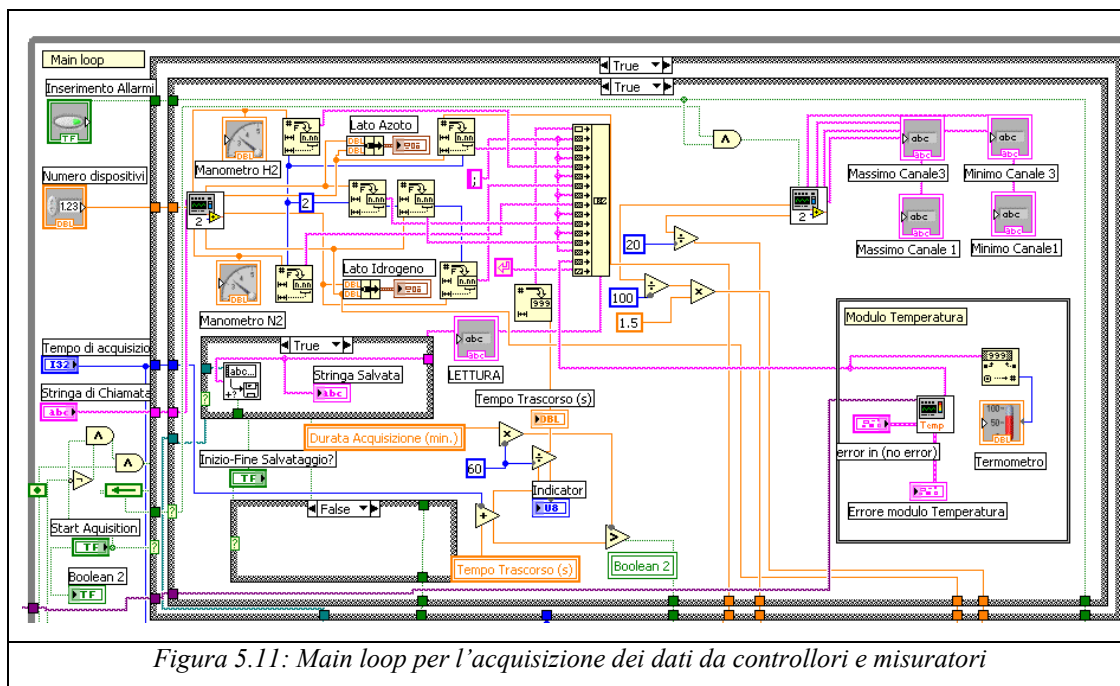
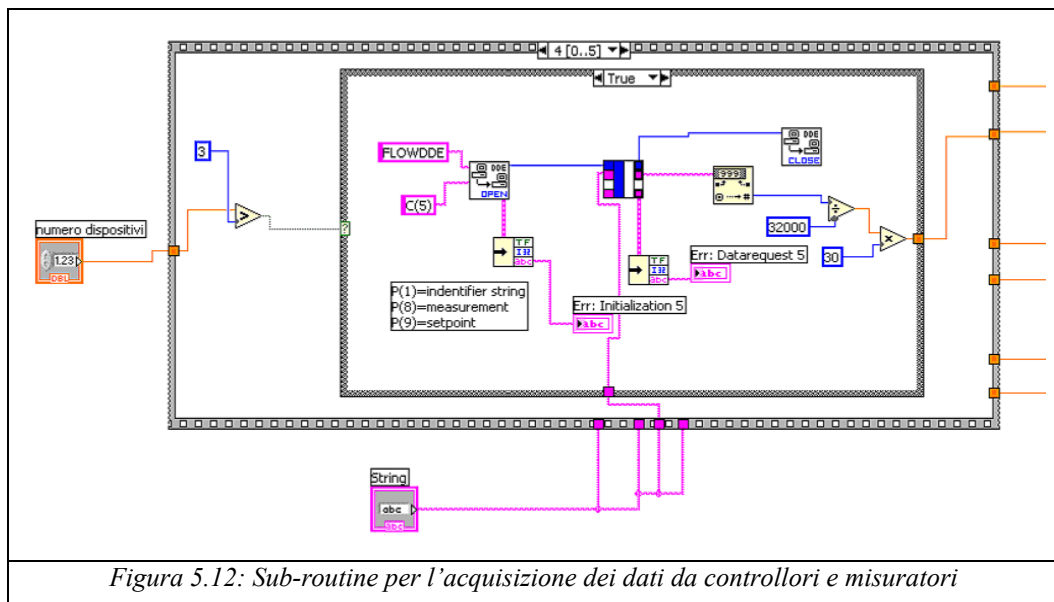


Figura 5.11: Main loop per l'acquisizione dei dati da controllori e misuratori

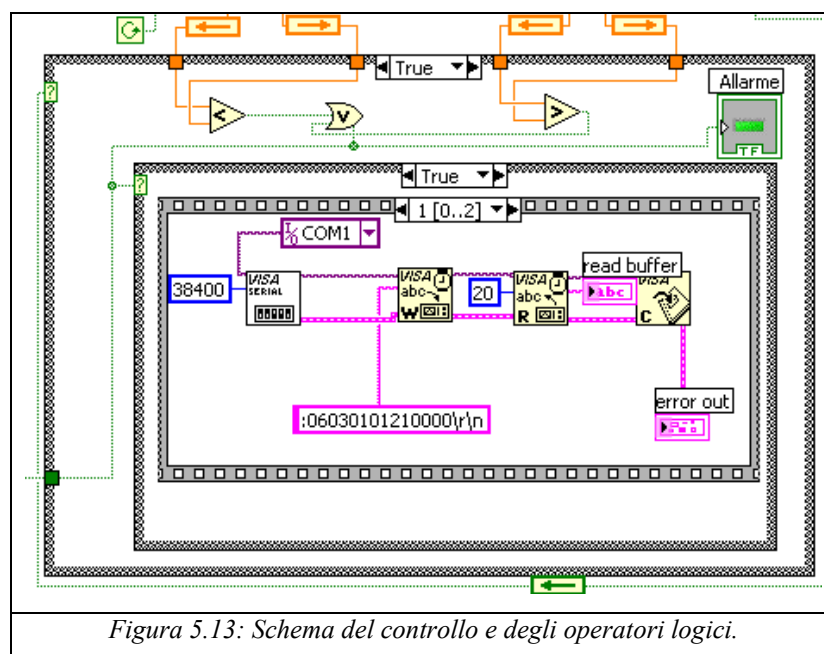
I valori, letti in formato esadecimale, vengono quindi modificati attraverso una sub-routine (Figura 5.12) per ottenere il dato di flusso in normal-litri su minuto e corretti in funzione del gas che sta circolando nello strumento. Essi vengono poi plottati, in funzione del tempo trascorso nei due differenti grafici che compaiono sull'interfaccia grafica di Figura 5.10; il dato di flusso infine viene accoppiato al tempo corrispondente e mandato in scrittura su un file di testo dopo essere stato assemblato in una stringa contenente anche il valore di temperatura e quelli di pressione nei due rami dell'impianto.



Dalla figura 5.11 è possibile vedere anche il ciclo che coinvolge la lettura della temperatura che avviene tramite una comunicazione diretta tra lo strumento e la seconda seriale del computer.

Per il controllo si è deciso di optare per un confronto incrociato tra i valori di massima e di minima del controllore e del misuratore associato allo stesso ramo.

Nel caso si verifichi una rottura della membrana il flusso anomalo viene rilevato in quanto non compatibile con i valori di allarme settati dopo le letture dei dati di flusso superato il transitorio iniziale e viene immediatamente inviato un segnale che chiude i controllori a monte dell'impianto interrompendo tutti i processi connessi con la DDE (Figura 5.13).



Per quanto concerne l'acquisizione dei dati di composizione rilevati dal gas cromatografo il tutto viene affidato ad un ulteriore software (Galaxie Workstation), acquistato contestualmente allo strumento, che permette la programmazione di più campionamenti sulle diverse linee di processo.

Questo programma consente infatti di temporizzare le acquisizioni dalle varie linee comandando anche il solenoide della valvola a più vie.

Sempre con lo stesso strumento informatico vi è anche la possibilità della rielaborazione dei dati provenienti dal sensore di composizione installato nel gas cromatografo a valle delle due colonne.

Infatti tramite l'inserimento di dati provenienti da analisi su miscele campione di riferimento a composizione certificata, questo strumento, previa la creazione di curve di calibrazione, restituisce valori di concentrazione in base all'analisi delle aree dei picchi rilevati rispetto a quelli di riferimento.

Le caratteristiche del codice LabView scritto, associate a quelle appena descritte per il programma di gestione delle analisi chimiche, consentono di raggiungere un alto grado di automazione che ha permesso lo svolgersi di prove anche di lunga durata e ha reso l'uso dell'impianto piuttosto immediato sempre con buoni margini di sicurezza garantiti dalle logiche di intervento degli allarmi inseriti.

5.2 Procedura sperimentale

Una serie di prove preliminari di alloggiamento delle membrane e di verifica di funzionalità dell'impianto hanno suggerito le linee guida per la stesura di una procedura sperimentale utilizzata per le prove di permeazione di questo lavoro di ricerca.

Tale procedura può essere schematizzata in una serie di momenti differenti come di seguito riportato:

- Montaggio della membrana e verifica preliminare delle perdite
- Condizionamento termico
- Pretrattamento della membrana
- Prove con gas puri

- Prove con miscele
- Termine delle prove di permeabilità

5.2.1 Montaggio della membrana e verifica preliminare delle perdite

Ovviamente la prima fase della parte sperimentale consiste nell'alloggiamento della membrana all'interno del modulo di prova.

Tale procedura consiste nel montaggio a cella aperta, in uno dei raccordi a compressione fissato su una delle flange, della membrana tramite l'utilizzo di organi di tenuta in grafite. Successivamente viene effettuata una prova di tenuta sui fitting tramite una pressurizzazione della membrana in azoto controllando le eventuali perdite per mezzo di una tecnica monometrica. Nel caso di evidenza di fughe di gas si procede all'individuazione delle medesime con un rilevatore di perdite spray in modo da poter intervenire alla loro eliminazione. L'uso dello spray rimane normalmente subordinato alle specifiche del produttore della membrana, in quanto il contatto con l'acqua può risultare nocivo alla stessa. Questa pressurizzazione della membrana consente anche di effettuare una valutazione preliminare della qualità della deposizione della lega di palladio: come si è detto infatti i meccanismi che governano il trasporto attraverso un film denso di questo tipo di lega non consentono il passaggio di altri gas se non dell'idrogeno. Evidentemente quindi, se si osserva la permeazione di un gas come l'azoto, si palesa la presenza di difetti nella deposizione con il comparire di porosità che consentono il passaggio di altri gas con meccanismi di tipo Knudsen o di tipo Poiseuille.

Terminata questa prima fase, si procede alla chiusura della cella serrando la flangia, previa interposizione dell'apposito organo di tenuta in rame (gasket in rame ricotto deossigenato per tenute da alto vuoto) con coppia di serraggio di 35 N/m, e viene prevista quindi una seconda fase di pressurizzazione con ricerca di perdite, sull'intero modulo in tutte le sue parti, del tutto analoga a quella descritta in precedenza. In caso di risposta positiva del sistema la cella viene posizionata all'interno del forno e collegata alle entrate e alle uscite predisposte, avendo l'accortezza di ripristinare anche i collegamenti elettrici necessari al controllo di temperatura interno (termocoppie ed elemento riscaldante). Anche in questo caso si ricorre ad un controllo manometrico di eventuali perdite nei fitting di collegamento della cella di prova alle linee di impianto mediante lo spray per la rivelazione di perdite e questa operazione viene effettuata isolando le differenti parti di impianto con l'ausilio delle valvole presenti sui controllori.

Tutte le prove di tenuta fin qui descritte si svolgono a temperatura ambiente.

5.2.2 Condizionamento termico

L'azione successiva è mirata al riscaldamento del sistema fino alla temperatura di prova, utilizzando eventuali rampe suggerite dai fornitori delle membrane di modo da non intaccare i fragili coating metallici. Si è detto infatti che nel caso di deposizioni metalliche su supporti ceramici ad esempio, le differenze di coefficienti di dilatazione termica possono portare a deterioramenti del coating dovute alle tensioni meccaniche che si instaurano durante il riscaldamento. Utilizzando incrementi di temperatura per unità di tempo piuttosto modesti si dà la possibilità a queste tensioni di assestarsi ed evitare così eventuali danneggiamenti.

Come detto generalmente il fornitore della membrana suggerisce un protocollo di riscaldamento ben preciso. Al termine della esperienza fatta sulle prime membrane utilizzate (M1 e M2) si è scelto di creare un apposito protocollo di condizionamento termico per poter uniformare le prove di permeazione. Quindi si è scelto di utilizzare una singola procedura di riscaldamento; una rampa di pendenza di 100°C/h, o comunque conforme alle richieste dei fornitori se più restrittive, è stata perciò utilizzata per tutte le membrane successive a M1 e M2, flussando contemporaneamente azoto da entrambi i lati dell'elemento di separazione.

La scelta dell'azoto, ossia di un gas inerte, è legata alla volontà di impedire alterazioni della lega per ossidazione o riduzione durante tale fase.

Una volta terminata la fase di riscaldamento, nell'ottica di diminuire gli effetti dell'eventuale presenza di residui di lavorazione sulla superficie dei coating ed in seguito ai già citati fenomeni di attivazione da parte degli agenti ossidanti [57,58], si procede all'esposizione all'aria alla temperatura di prova della membrana.

La cella viene flussata con aria ad una pressione appena superiore a quella atmosferica per una durata totale di due ore e successivamente si procede alla rimozione dell'aria dall'ambiente di prova con un breve (10 minuti) lavaggio in flusso di azoto per motivi di sicurezza. A questo punto la membrana è pronta per l'inizio della prova sperimentale.

5.2.3 Prove con gas puri

Prima di porre in contatto la membrana con il gas di prova si settano i riduttori di pressione dei posti presa sotto cappa ad una pressione di 10 barg. Questo valore è stato scelto in quanto

risulta essere il valore massimo a cui si può alimentare la pressione all'impianto di permeazione con un buon margine di precisione essendo i posti presa dei gas al di sotto della cappa dotati di un fondo scala di 15 bar. A seconda del valore di permeabilità della membrana testata si possono raggiungere valori di pressione differenti vincolati dal fondo scala dei misuratori che rilevano i dati di portata sulle linee di permeato e di retentato e della portata di gas alimentato al modulo di separazione. Come si evince dalle equazioni 4.5 e 4.12 che sottendono la previsione del flusso attraverso la membrana nei vari casi possibili, questo è proporzionale alla forza spingente (differenze di pressione parziale del gas di interesse) e alla permeabilità intrinseca della lega depositata. Di conseguenza per alti valori di permeabilità, la portata ottenuta lato permeato può essere elevata e di conseguenza il range di pressioni utilizzabile è variabile da membrana a membrana.

Successivamente al settaggio dei diversi parametri di processo (portate, pressioni e schemi di flusso) e dopo aver avviato il software di acquisizione dei dati si può iniziare la prova vera e propria mettendo in contatto il gas con la membrana.

Quello che si è osservato nel corso della sperimentazione è l'instaurarsi di un regime transitorio di decorso più o meno variabile in base alla durata di esposizione all'idrogeno. A situazioni di raggiungimento quasi istantaneo del flusso di stazionario, si sono alternate infatti prove con transitori estremamente lunghi con marcate derive della permeabilità in funzione del tempo probabilmente legate alle già citate modifiche morfologiche che le membrane possono subire durante il funzionamento..

In base a queste osservazioni si è scelto di fissare alcune regole di massima per poter considerare concluse le prove di permeabilità; nel caso di prove con idrogeno, si è scelto di procedere con step successivi di pressione di durata minima di 2 ore per ogni step e comunque fino al conseguimento del valore di stazionario per il flusso di permeato che si ritiene raggiunto per variazioni inferiori al 2% del dato, in un intervallo temporale di un'ora. Si noti che, se non si utilizza gas di purga, lo stazionario viene valutato solo in base al valore di portata uscente misurato nella linea di permeato, in questo caso infatti la prova procede con differenze di pressione assoluta tra le due facce della membrana e quindi l'unico gas presente nell'ambiente di processo è l'idrogeno.

Di contro, nel caso di utilizzo di gas di purga il valore di portata non è sufficiente a determinare conclusa la prova ma si ricorre ad una verifica mediante analisi di composizione cromatografia della corrente di permeato.

Per quanto concerne prove effettuate con altri gas, che teoricamente non dovrebbero causare variazioni di morfologia e quindi di permeabilità, si procede sempre con step successivi di

pressione fino al raggiungimento di uno stazionario del dato di permeato con una durata minima di 30 minuti.

È importante definire, per cercare di mantenere proprietà costanti delle membrane testate, anche quanto avviene tra una serie di test e quella successiva.

A riguardo di ciò si è deciso che al di fuori dei tempi di prova il sistema debba essere mantenuto in corrente di azoto su entrambi i lati della membrana ad una pressione prossima a quella atmosferica.

5.2.4 Prove con miscele

In questo caso molto importante risulta la preparazione della corrente di processo da alimentare al modulo di separazione. Fermo restando quanto detto sulla regolazione dei riduttori di pressione ai posti presa sotto cappa per i gas, si procede alla preparazione della miscela regolando i controllori montati su ogni linea di gas in modo da ottenere con buona approssimazione la composizione desiderata per la miscela di ingresso. A questo punto è possibile bypassare la cella di prova e deviare la corrente di alimentazione direttamente al gas cromatografo in modo da poter conoscere con esattezza la composizione in ingresso al modulo ed affinare eventualmente la regolazione dei controllori per riuscire a ottenere la esatta composizione voluta.

Una volta fissata la composizione in ingresso si procede in maniera del tutto analoga a quanto osservato per le prove con i puri. Si effettuano infatti step successivi di pressione fino al raggiungimento del valore di stazionario del flusso di permeato e del suo valore di composizione. Anche in questo caso si assume lo stazionario di composizione per il permeato per variazioni di frazioni volumetriche dei gas in uscita inferiori al 2% su di un arco temporale di un'ora.

Come nel caso dei gas puri, al di fuori dei tempi di prova il sistema viene mantenuto in flusso di azoto alla pressione atmosferica ed alla temperatura di prova. Inoltre tra una serie di prove e la successiva, prima di cambiare miscela si è ritenuto opportuno procedere anche alla misura su un singolo step del flusso in idrogeno puro per verificare eventuali variazioni delle proprietà del coating selettivo.

5.2.5 Termine delle prove di permeabilità

Una volta effettuata la campagna di prove sperimentali previste si procede alla “bonifica” di tutto l’impianto, scaricando la pressione e flussando su entrambi i lati della membrana azoto di modo da poter procedere allo smontaggio, da effettuarsi dopo il raffreddamento delle varie parti, in tutta sicurezza. Come detto in precedenza la presenza di idrogeno all’interno della lega a basse temperature può portare a rottura della stessa a causa di fenomeni di fragilimento dovuti a transizione di fase. Risulta immediata quindi la necessità di rimuovere l’idrogeno dall’ambiente di reazione ma ancor più di rimuovere l’idrogeno assorbito nella lega. Per rispettare queste restrizioni si è deciso quindi di effettuare un lavaggio in azoto alla temperatura di prova per 12 ore, prima di procedere al raffreddamento del sistema, che viene effettuato seguendo una rampa di pendenza di -60°C/h in flusso di azoto fino alla temperatura ambiente.

5.3 Membrane testate

5.3.1 Membrana M1

Questa membrana (Figura 5.14) è stata gentilmente fornita dalla NGK Insulators Ltd e consiste in una membrana densa tubolare in lega di palladio e argento depositata sulla superficie esterna di un supporto poroso in allumina.



Figura 5.14: Membrana M1

Il supporto in allumina è di fatto composto da tre differenti strati: uno strato di supporto, uno strato intermedio ed uno strato superficiale. Lo strato di supporto è composto da un ceramico a grana grossa con diametro medio di 20 μm adatto a fornire resistenza meccanica ed allo stesso tempo dotato di una scarsa resistenza al trasporto di materia. Sulla superficie di deposizione si ha invece una dimensione dei pori media molto più bassa (0.1 μm) in modo da poter avere una superficie relativamente liscia. Queste caratteristiche si rendono necessarie per l'ottenimento di uno strato depositato di lega privo di difetti. Per evitare poi di avere uno strato troppo spesso di bassa porosità che introduca una grossa resistenza al trasporto di materia si è resa necessaria l'interposizione di uno strato intermedio tra i due strati principali. Questa membrana è stata prodotta con una procedura basata su tre step: in un primo stadio il palladio è stato depositato sull'allumina via electroless plating, secondariamente anche l'argento è stato depositato via electrodeposition utilizzando lo strato di palladio utilizzato come elettrodo. Infine, per ottenere la lega di palladio e argento si è eseguito un trattamento termico.

Lo strato metallico così ottenuto risulta avere uno spessore di 2.5 μm con una composizione nell'ordine del 20% in peso di argento.

Il risultato di tale procedura è una membrana tubolare cieca da un lato con un diametro esterno di circa 1 cm un lunghezza effettiva di 9 cm ed una superficie effettiva di circa 28 cm^2 . Sull'estremità aperta è presente un raccordo di tipo VCR in acciaio inossidabile per la connessione al modulo di separazione, mentre è resa cieca sull'altra estremità tramite un tappo in acciaio inossidabile. L'uso di una membrana così strutturata permette al lato cieco di espandersi all'interno della cella di prova. Questa soluzione permette di evitare gli stress meccanici che si avrebbero se la membrana fosse fissata da entrambi i lati dovuti alle differenze di espansione termica dei materiali alle temperature di prova. Non vi sono informazioni invece su come sia stato ottenuto l'accoppiamento tra fitting metallici e membrana che è risultato in grado di garantire una perfetta tenuta nelle diverse condizioni di prova.

5.3.2 Membrane tipo M2

Questa membrana è pervenuta ai laboratori dal dipartimento di ingegneria dei materiali dell'Università di Messina.

La M2 è risultata l'ultima di una serie di membrane in lega di palladio e argento depositate su supporti ceramici. Dopo una lunga fase di ottimizzazione nella scelta della dimensione caratteristica della porosità dei supporti e delle procedure di electrodeposition questa membrana è risultata la più idonea a sostenere una campagna di caratterizzazione. Molte altre membrane sono state infatti testate, ma fin da un primo esame di pressurizzazione del tutto preliminare a temperatura ambiente con azoto, hanno mostrato palesi difetti di adesione del coating al supporto.

La membrana (Figura 5.15) è costituita da un supporto ceramico tubolare asimmetrico consistente in uno strato esterno ad elevata porosità di α -allumina (dimensione media dei pori di 3 μm) e da uno strato interno al tubo con dimensione dei pori variabile in un range di 70-100 nm su cui è stato depositato il coating selettivo. I diametri esterno ed interno risultano rispettivamente di 1 e 0,7 cm, mentre la lunghezza totale risulta essere di circa 13 cm.



Figura 5.15: Membrana M2: supporto vergine (sopra) e membrana dopo la deposizione (sotto)

Come evidente dalla Figura 5.15 gli estremi della membrana risultano laccati per permettere ai raccordi a compressione del modulo di prova di ottenere mediante le guarnizioni in grafite una buona tenuta. In questo modo la lunghezza disponibile per la deposizione è di circa 10 cm.

La membrana è stata preparata via electroless deposition: come è noto in una prima fase la membrana è stata preventivamente attivata mediante la deposizione iniziale di nuclei di palladio necessari alla successiva vera deposizione. La deposizione è avvenuta mediante la reazione in contemporanea presenza di palladio ed argento ad una temperatura di 65°C: tale procedura è stata ripetuta più volte per garantire una buona copertura del supporto poroso.

Successivamente si è ottenuta una lega omogenea mediante un trattamento termico a 500°C in atmosfera di azoto per una durata totale di 5 ore.

La membrana ottenuta in questa maniera è stata esaminata e si è identificato uno spessore variabile compreso tra 12 e 15 µm. La concentrazione massica in argento della lega è risultata prossima al valore di 23%.

5.3.3 Membrane M3 e M4 e M5

Queste membrane sono state fornite dalla KTI Technip e malgrado si tratti sempre di membrane a base di palladio argento differiscono notevolmente dalle due precedentemente descritte.

Per tutte e tre le membrane in questione si è utilizzato come supporto (Figura 5.16) un tubo di acciaio inossidabile macroporoso di lunghezza 10 cm e diametro esterno pari a 0,95 cm. Prima della deposizione i supporti sono stati trattati per una bonifica iniziale e successivamente è stato depositato in tutti e tre i casi uno strato di zirconia di spessore di circa 40 µm per evitare fenomeni di interdiffusione metallica tra la lega ed il supporto poroso attraverso una tecnica di plasma-spraying. Per la deposizione della lega di palladio e argento si è ricorso invece alla tecnica della physical vapour deposition.

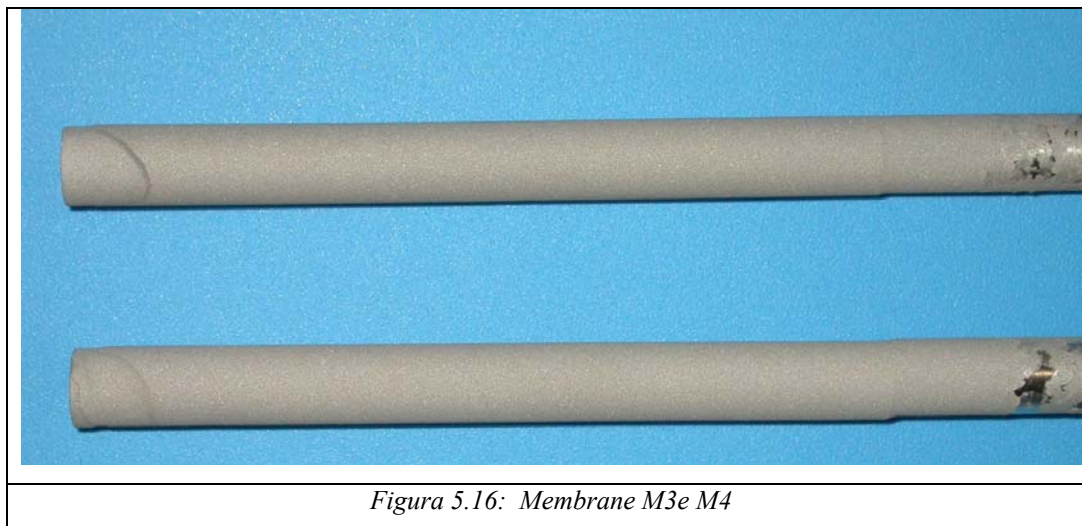


Figura 5.16: Membrane M3e M4

La deposizione ha avuto origine a partire da una sorgente di vapore di composizione pari al 23% ponderale in argento ad una temperatura di 400°C e condizioni di pressione pari a

$0,7 \cdot 10^{-2}$ mbar. Il gas utilizzato come carrier è stato Argon e la sorgente energetica è caratterizzata da una potenza di 1500W. La durata totale della deposizione è stata di 4h.

Gli spessori di membrana in lega di palladio argento ottenuti sono risultati di circa 3 μm .

La differenza fondamentale tra le membrane elencate è da ricercarsi nella porosità media del supporto in acciaio di partenza: infatti per quanto riguarda la M3 si aveva una porosità media di 0,5 μm mentre per M4 si aveva un valore di 0,1 μm .

M5 invece risulta depositata mediante la stessa tecnologia PVD ma con caratteristiche di processo differenti che però non sono state rese note.

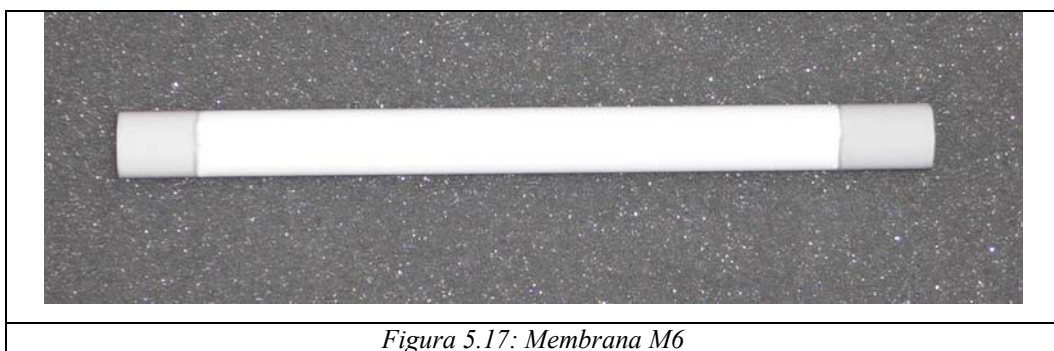
Inoltre tra M3 e M4 sussiste anche un'altra differenza dettata dalla doppia deposizione in PVD per la prima rispetto alla seconda, oltremodo seguita da un trattamento termico per ottenere variazioni morfologiche di lega tra le due.

In una seconda fase inoltre la membrana denominata M4 ha subito un ulteriore trattamento di deposizione via electroless deposition per migliorare le performance del separatore.

5.3.4 Membrane M6

Questa membrana (Figura 5.17) è stata invece fornita da NRCan (National Resources Canada).

Le informazioni a riguardo le tecniche produttive e la composizione di questa membrana non sono state rese disponibili.



La M6 è costituita da un supporto tubolare in allumina del diametro di circa 1 cm e una lunghezza di 13 cm totale di cui 10 cm attivi per la separazione. Anche in questo caso infatti le estremità risultano smaltate con smalti adatti alle altre temperatura per permettere agli organi di tenuta in grafite dei raccordi di compressione di svolgere la loro funzione.

La parte attiva in questo caso non è però prodotta in lega di palladio e argento ma si tratta di un coating in un materiale ceramico, ottenuto con tecniche sol-gel, sostanzialmente differente da quello costituente il supporto e con dimensione dei pori tale da permettere il passaggio del solo idrogeno più piccolo di tutte le altre specie presenti nell'ambiente di reazione.

6 Prove Sperimentali

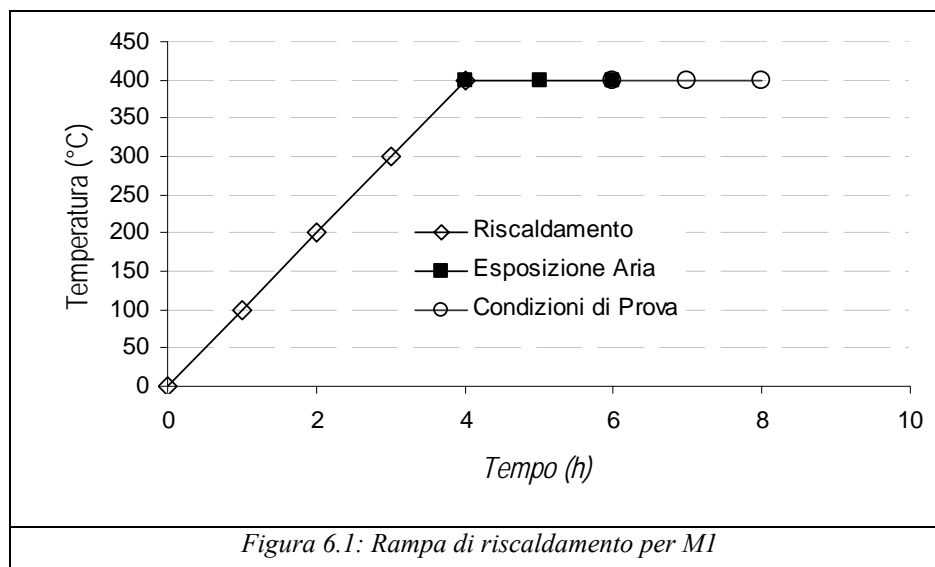
Nel corso di questo capitolo verranno presentate le prove effettuate sulle membrane descritte precedentemente ed i risultati ottenuti.

6.1 Membrana M1

La prima membrana su cui sono stati effettuati test è stata la membrana denominata M1. Questa membrana essendo stata fornita come riferimento, in quanto prodotto già commercializzato e quindi dalle comprovate proprietà, ha permesso di poter ottimizzare le soluzioni impiantistiche e stabilire corrette procedure sperimentali da utilizzarsi anche in seguito con le altre membrane prodotte in altri centri di ricerca.

La maggiore parte del lavoro sperimentale su questo prodotto è stato svolto a 400°C con idrogeno puro ma sono stati studiati anche i comportamenti della lega in funzione della temperatura e utilizzando miscele di idrogeno.

Per tale membrana, sono state effettuate diverse prove fissando la temperatura e variando le condizioni di flusso e di pressione all'interno del modulo montato secondo la configurazione prevista per la membrana cieca (Figura 5.3.b). Come detto in questo caso non è stato possibile utilizzare un gas di purga per cui le prove si sono effettuate su differenze di pressione assoluta tra i due lati della membrana.



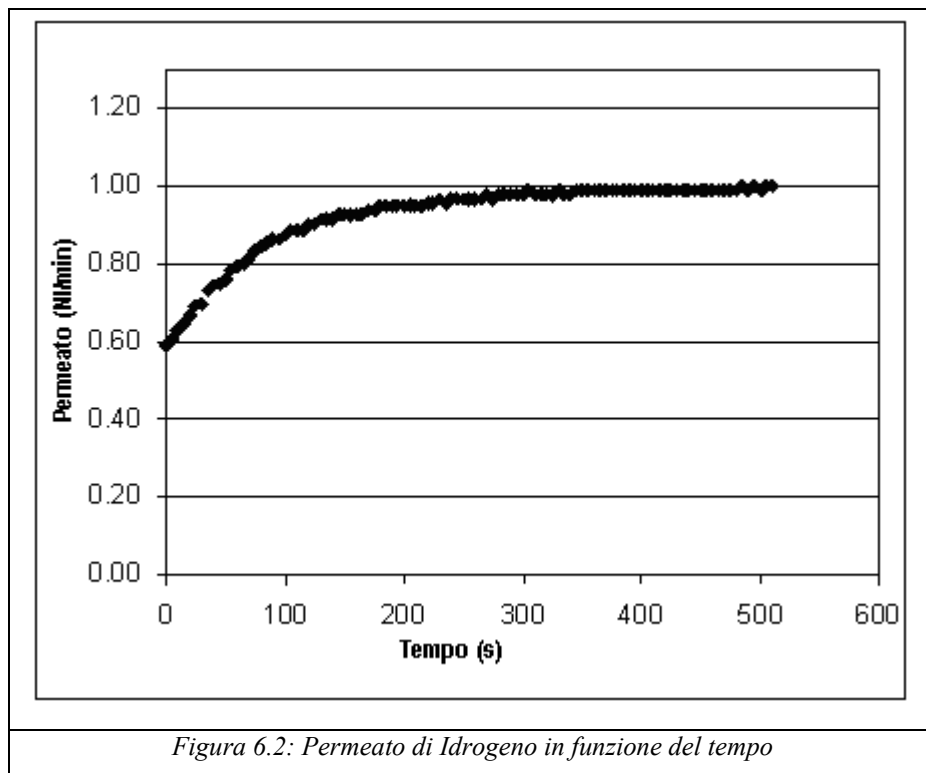
Secondo il protocollo suggerito dal produttore la membrana doveva essere portata alle condizioni di prova con una rampa di temperatura a salire che risultasse inferiore ai 200°C/h per prevenire shock termici sulla membrana.

Per operare in condizioni di massima sicurezza si è deciso di rimanere molto al di sotto di tale limite e per il riscaldamento come per i successivi pretrattamenti si è seguito il protocollo descritto in precedenza. Si è perciò optato per una rampa con grado di incremento di 100°C/h, riscaldando in flusso di azoto; una volta raggiunta la temperatura di prova la membrana è stata poi esposta all'aria per permettere un lavaggio superficiale ed una prima attivazione e successivamente si è eseguito un breve flussaggio di azoto ai fini di rimuovere il comburente per l'idrogeno dall'ambiente di reazione (Figura 6.1).

I test effettuati hanno previsto inoltre l'alimentazione di una portata costante di idrogeno o di miscela regolata dal controllore di flusso sulla linea di alimentazione e pari a 1NI/min circa.

Le prove si sono sviluppate su più serie ed hanno sempre avuto come obiettivo l'identificazione del dato di permeabilità all'idrogeno della membrana. Per verificare la correttezza del dato e per monitorare eventuali degradazioni delle membrane tutte le prove sono state ripetute più volte anche a distanza di tempo.

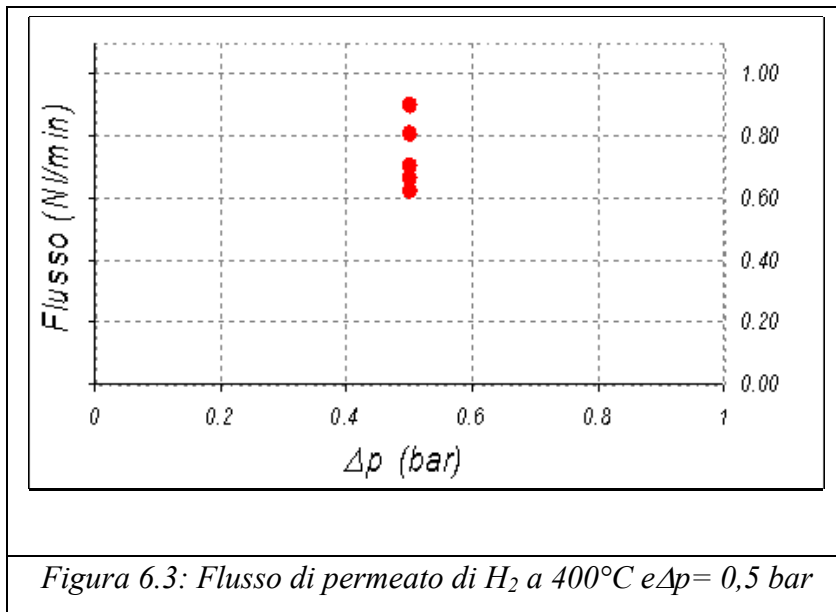
Analizzando le prove effettuate, ciò che è stato osservato negli istanti immediatamente successivi all'introduzione di idrogeno nel modulo, dopo il lavaggio in azoto, è l'instaurarsi, per il flusso attraverso la membrana, di un transitorio di breve durata (Figura 6.2) i cui tempi caratteristici sono risultati paragonabili a quelli necessari per lo spiazzamento dell'azoto dalla camera e il raggiungimento di una concentrazione uniforme di idrogeno.



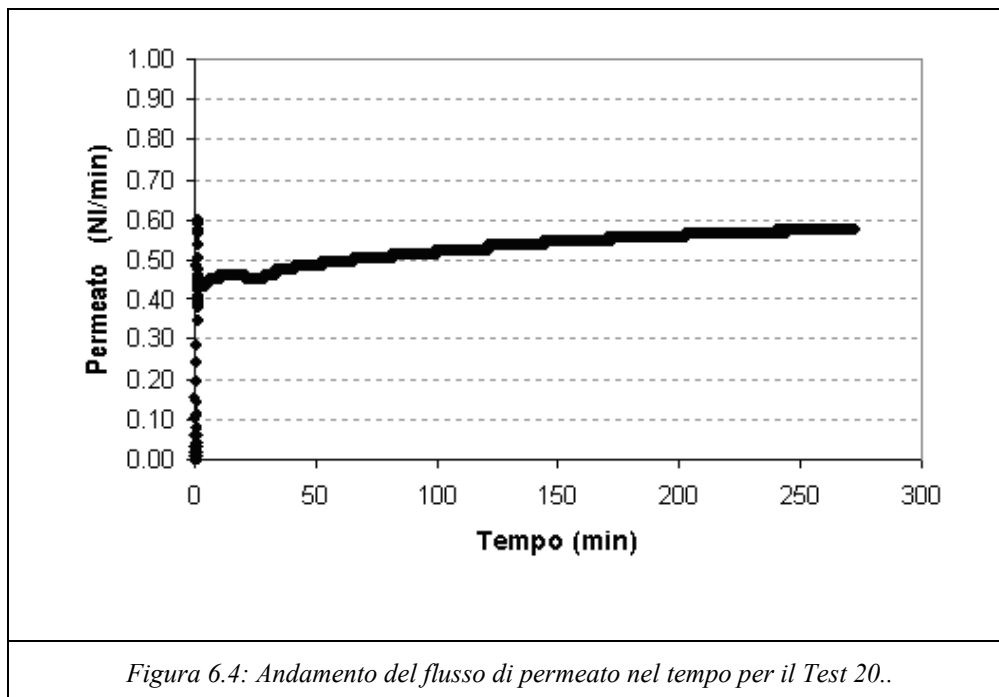
Successivamente si sono effettuate numerose prove con idrogeno puro per valutare le caratteristiche di permeabilità all'idrogeno e valutare la costanza di prestazione (Tabella A.1 in appendice)

Si osserva come il comportamento risulti inizialmente piuttosto stabile per prove di breve durata ma, successivamente ad esposizioni alle alte temperature per lungo periodo e alle atmosfere di tipo differente per verificare la costanza delle caratteristiche rilevate, si nota come la prestazione assoluta richieda un lungo periodo di funzionamento del separatore per raggiungere un valore stabile.

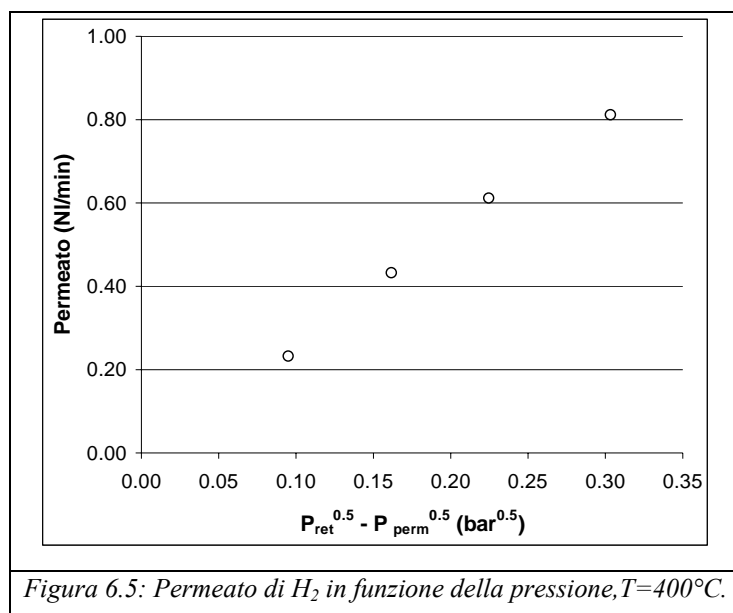
A titolo di esempio si riporta il valore di flusso registrato per le stesse condizioni di esercizio in Figura 6.3 in prove differenti:



Significativa risulta anche la variabilità del valore temporale, che corrisponde al raggiungimento di uno stazionario di portata, per il permeato. La dizione (*N.R*) riportata nella tabella in appendice corrisponde al caso di mancato raggiungimento di stazionario (*Non Raggiunto*) ed un tipico andamento di una prova con questi risultati è riportata nella figura successiva:



Solamente al termine di una lunga esposizione di idrogeno si è potuto osservare una curva in accordo con quanto previsto dalla teoria del trasporto di idrogeno in lega di palladio e soprattutto con il raggiungimento di un valore stabile di portata di permeato (Figura 6.5):



Per poter dare un'idea della variabilità di prestazione della membrana in termini di permeabilità all'idrogeno tra i primi esperimenti effettuati e gli ultimi che hanno concluso i test dopo una lunga serie di trattamenti differenti si può effettuare un confronto tra i valori medi di permeanza. Per tali valori rispettivamente: nei primi test effettuati si ottiene un dato medio di $\bar{K}_{H_2} = 286 \text{ NI/min m}^2 \text{ bar}^{0.5}$, mentre si ottiene un valore pari a $\bar{K}_{H_2} = 933 \text{ NI/min m}^2 \text{ bar}^{0.5}$ per gli ultimi esperimenti effettuati.

Per proseguire le prove una membrana del tutto identica è stata montata sul modulo: avendo analizzato i comportamenti della precedente si è riusciti ad ottenere fin dai primi esperimenti informazioni più precise atte alla determinazione dei diversi fenomeni che possono contribuire alle variazioni di permeabilità. Per ottenere dati da subito confrontabili con quelli finali della prima M1 utilizzata si è ricorso a trattamenti in idrogeno prolungati alla temperatura di prova.

Al termine di questi trattamenti mirati, frutto della esperienza ottenuta con i test sulla membrana gemella, si sono ottenuti infine gli stessi risultati di permeabilità all'idrogeno a 400°C. Giunti a questo punto si sono potuti quindi studiare anche l'effetto della temperatura sulla permeabilità all'idrogeno e della presenza di eventuali altri gas nell'ambiente di permeazione.

Dopo aver seguito un protocollo di riscaldamento analogo a quello riportato in figura 6.1, la membrana è stata sottoposta ad una serie di test che vengono riportati nella Tabella A.2 sempre riportata in appendice.

Si osserva dai primi test riportati nella Tabella A.2 come la permeabilità della membrana risenta del trattamento in aria e della esposizione prolungata all'idrogeno. Per un confronto diretto dei valori sperimentali a riguardo si osservi la Figura 6.6:

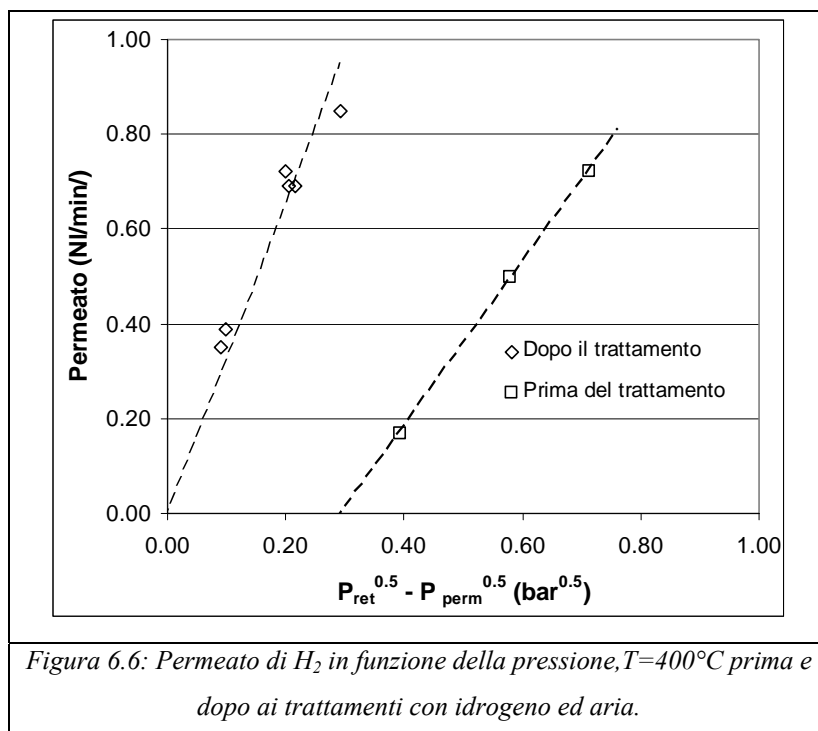


Figura 6.6: Permeato di H₂ in funzione della pressione, T=400°C prima e dopo ai trattamenti con idrogeno ed aria.

Le cause di questi comportamenti verranno analizzate nel capitolo successivo di discussione ed analisi dei dati sperimentali.

Passando a confrontare i valori di permeabilità ad idrogeno puro della membrana M1 al variare della temperatura ed in funzione della differenza di pressione imposta tra i due lati della membrana si osserva come la permeabilità all'idrogeno risulti essere crescente al crescere della temperatura (Figura 6.7):

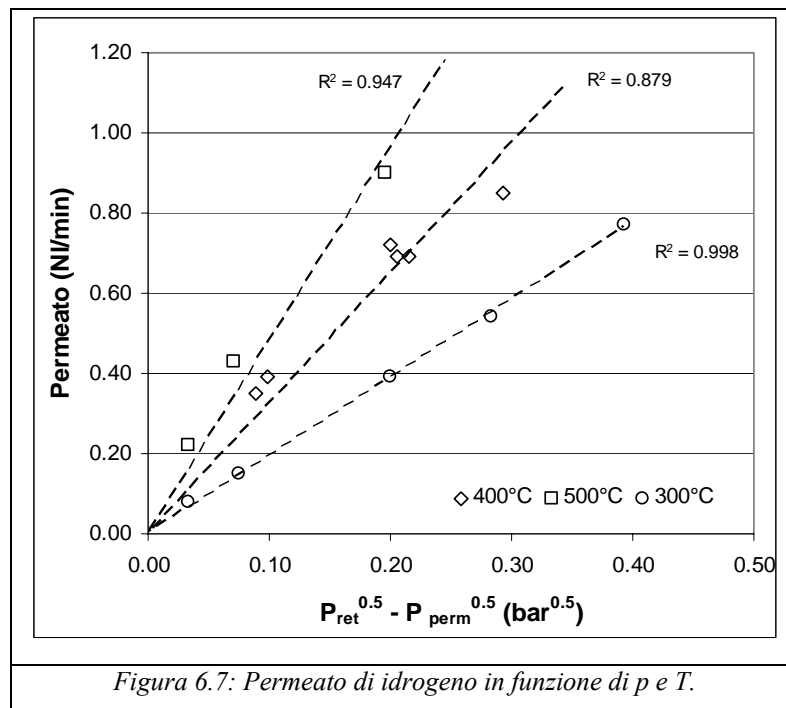


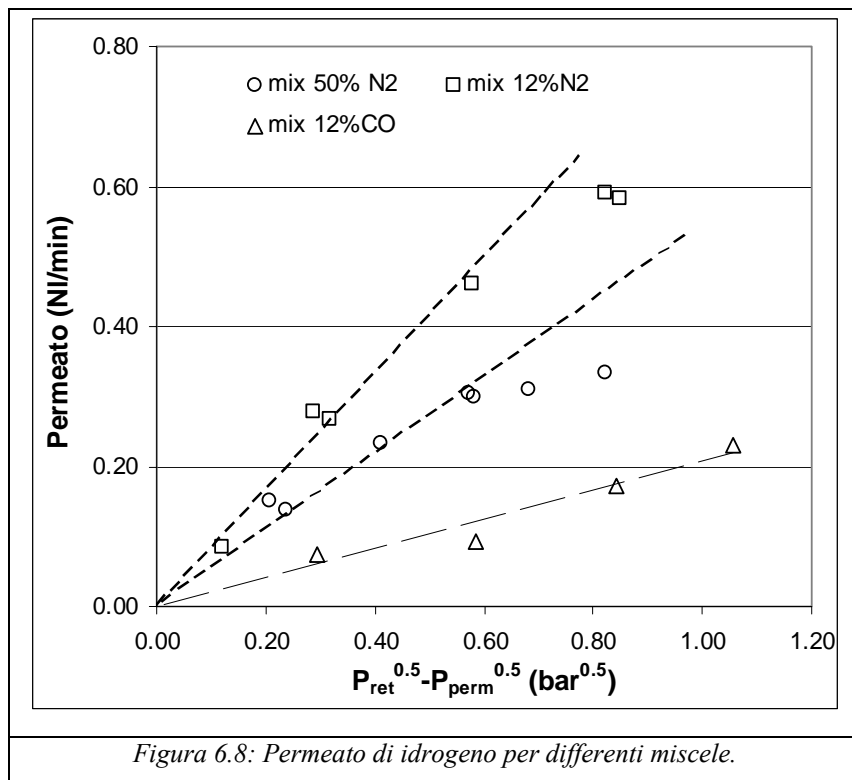
Figura 6.7: Permeato di idrogeno in funzione di p e T .

I valori medi di permeanza anche in questo caso possono essere riportati ed al crescere della temperatura a partire del valore di 300°C si ottiene: $\bar{K}_{H_2} = 647 \text{ NI/min m}^2 \text{ bar}^{0.5}$, $\bar{K}_{H_2} = 1228 \text{ NI/min m}^2 \text{ bar}^{0.5}$ ed infine $\bar{K}_{H_2} = 1919 \text{ NI/min m}^2 \text{ bar}^{0.5}$ per temperature pari a 500°C.

Infine si sono effettuate prove alimentando al modulo di permeazione correnti di composizione diversa. Come riportato nella tabella in appendice, oltre all'idrogeno puro, si sono effettuati test con miscele di idrogeno e azoto ed idrogeno e monossido di carbonio. Per quanto riguarda le miscele di idrogeno ed azoto si sono effettuate prove a due composizioni volumetriche differenti, ossia per valori rispettivamente di 50%vol e 12 %vol di azoto in idrogeno. Successivamente si sono fatti rilievi sperimentali con una miscela di monossido di carbonio al 12 %vol in idrogeno per verificare l'effetto del singolo gas (azoto o monossido di carbonio) e non solo della diluizione dell'idrogeno in alimentazione.

Tutte le prove sono state effettuate per una portata di alimentazione pari a 1 NI/min circa e per un valore di temperatura pari a 400°C.

Per un confronto diretto delle prove, si riportano i risultati in termini di flusso di idrogeno attraverso la membrana in funzione della differenza di pressione imposta nella figura successiva:



Si osserva una diminuzione apparente della permeabilità di idrogeno al crescere della concentrazione di azoto nella miscela di alimentazione (Figura 6.8) ed a parità di concentrazione (12%vol) si osserva una più marcata riduzione di permeabilità all'idrogeno per la miscela contenente il monossido di carbonio rispetto a quella contenente una pari concentrazione volumetrica di azoto.

Di seguito si riportano, ad ulteriore conferma, i valori di permeanza medi ottenuti dalle prove effettuate rispettivamente per le miscele al 50%vol e 12%vol di azoto e 12%vol di monossido di carbonio: $\bar{K}_{H_2} = 163 \text{ NI/min m}^2 \text{ bar}^{0.5}$, $\bar{K}_{H_2} = 260 \text{ NI/min m}^2 \text{ bar}^{0.5}$ e $\bar{K}_{H_2} = 53 \text{ NI/min m}^2 \text{ bar}^{0.5}$.

Per tutte le prove effettuate con miscele non si è rilevato alcun flusso di monossido di carbonio o azoto attraverso la membrana; infatti le portate provenienti dal lato permeato, quando analizzate al gascromatografo, non hanno evidenziato la presenza di tali sostanze indicando l'integrità del film depositato di lega di palladio ed una selettività di oltre 1000 tra idrogeno ed altri gas.

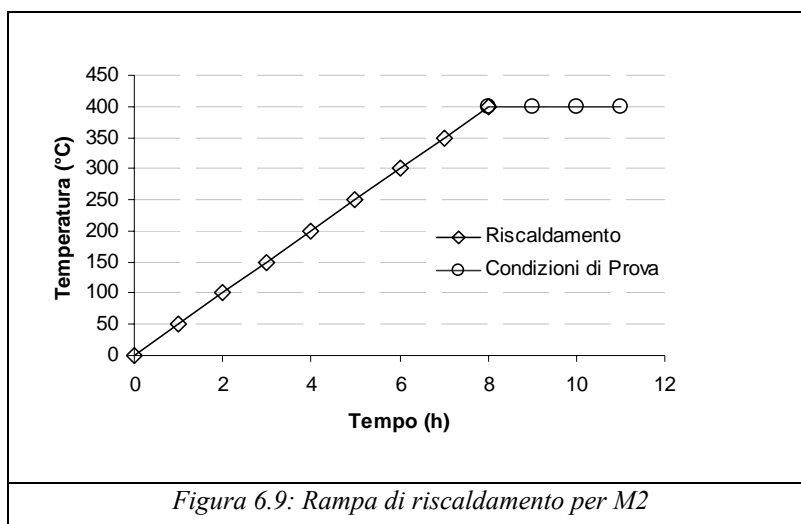
6.2 Membrane tipo M2

Queste membrane, prodotte dall'università di Messina sono state ricevute in diversi momenti della attività sperimentale. Sfortunatamente, i primi prototipi, a causa di difetti nei supporti ceramici nonché di un protocollo di deposizione della lega di palladio argento non ancora ben delineato hanno fornito risultati scadenti e dopo pochi giorni di prove preliminari hanno evidenziato la totale inadeguatezza alla purificazione di idrogeno. Solo una di esse ha dimostrato una selettività degna di nota ed è stata testata in modo più estensivo. A questa si riferiscono i dati riportati nel seguito.

Anche nel caso di questa membrana le prove sono state effettuate ad una temperatura di 400°C e sono state effettuate alimentando idrogeno o miscela contenente tale gas alla parte interna della membrana e mantenendo una portata di azoto come gas di lavaggio dal lato esterno come da configurazione riportata in Figura 5.3.a.

Per entrambi i lati di membrana la portata è stata fissata ad un valore di 1 NI/min.

La temperatura di esercizio, fissata ad un valore di 400°C come detto, è stata raggiunta mantenendo un tasso di incremento di tale parametro pari a 50°C/h come suggerito dal fornitore e mantenendo la membrana in atmosfera di azoto, come mostrato nella figura successiva.

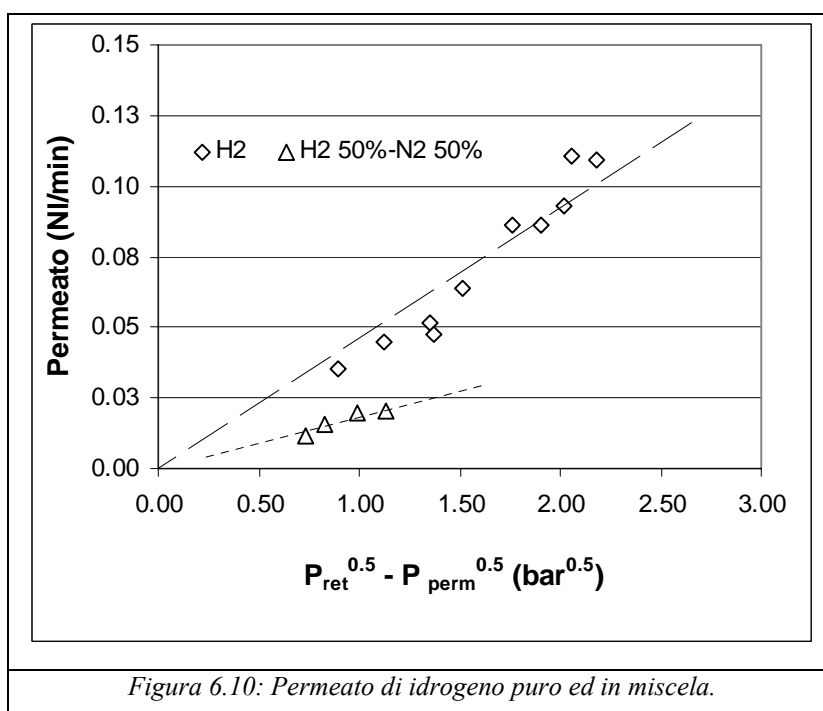


Analogamente a quanto visto per la membrana precedente anche in questo caso si sono resi necessari differenti trattamenti per poter ottenere un valore costante di permeabilità all'idrogeno nel caso di prove con idrogeno puro. Inoltre, analogamente a quanto visto per la membrana M1, si sono effettuate anche prove con miscele di differente composizione in

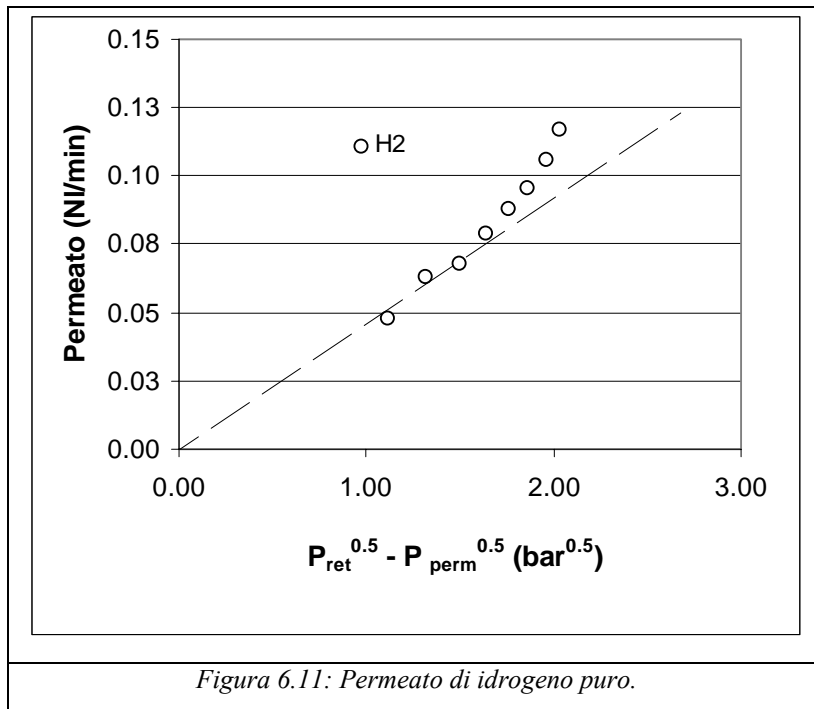
idrogeno ed infine si sono effettuate prove in assenza di gas di purga per potere effettuare un confronto diretto con il dato di permeabilità all'idrogeno puro tra le due membrane M1 e M2. L'insieme delle prove effettuate ed i trattamenti subiti dalla membrana vengono riportati nella Tabella A.3 in appendice.

Riportando i dati delle prime prove effettuate si osserva ancora una volta una buona linearità dei dati di portata di permeato in funzione della differenza delle radici quadrate delle pressioni parziali di idrogeno (Figura 6.10). Parimente a quanto verificatosi per la membrana M1 si osserva anche una diminuzione apparente del dato di permeabilità in corrispondenza dell'utilizzo di una miscela di idrogeno (50%vol) rispetto al caso del singolo gas puro.

In entrambi i casi si è calcolato un valore di permeanza medio e tali valori risultano essere pari a $\bar{K}_{H_2} = 20 \text{ NI/min m}^2 \text{ bar}^{0.5}$ per l'idrogeno puro e $\bar{K}_{H_2} = 8,2 \text{ NI/min m}^2 \text{ bar}^{0.5}$ per la permeazione in miscela.

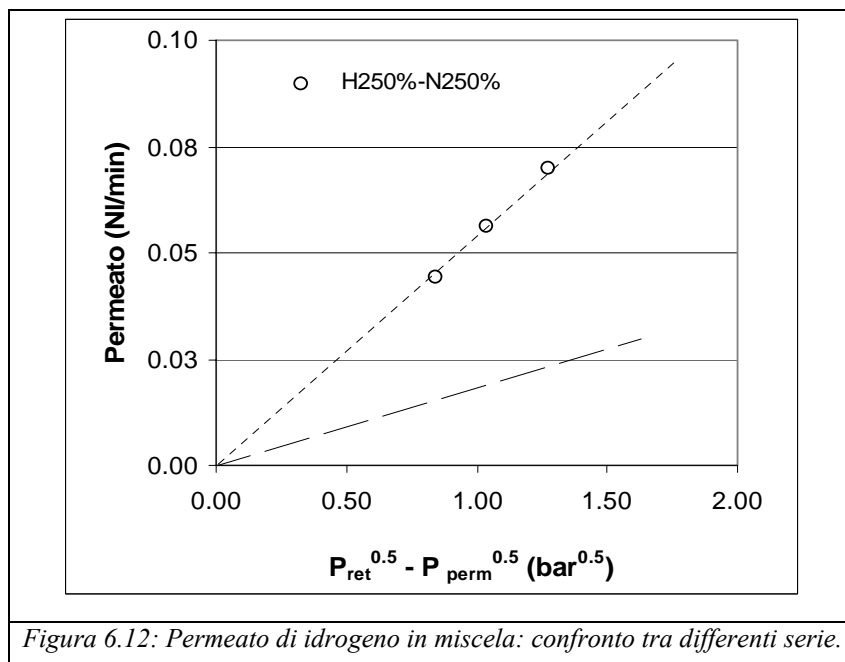


La seconda serie di test effettuati prevedeva prove di lunga durata ai fini della verifica della resistenza della membrana i risultati ottenuti si riportano nella figura successiva (Figura 6.11).



L'andamento ottenuto sembra ricalcare quello ottenuto per i test di breve durata ma per i punti ad alta pressione si osserva un netto scostamento dal comportamento lineare.

L'incremento di permeabilità è risultato ancora maggiore se si analizzano i risultati dei test successivi che prevedevano l'uso nuovamente in alimentazione di una miscela al 50%vol di idrogeno in azoto (Figura 6.12).



Il confronto tra le due serie di prove con miscele equimolari di azoto ed idrogeno porta all'evidenziazione di un netto incremento di permeabilità che ovviamente si ripercuote sul valore di permeanza calcolato che risulta essere in questo caso pari a $\bar{K}_{H_2} = 24,5 \text{ NI/min m}^2 \text{ bar}^{0.5}$ valore superiore anche al dato ottenuto per il puro dall'esame delle prove di lunga durata risultato pari a $\bar{K}_{H_2} = 22,5 \text{ NI/min m}^2 \text{ bar}^{0.5}$.

Per verificare l'attendibilità dei dati si è scelto innanzitutto di riverificare il dato di permeabilità all'idrogeno puro esponendo la membrana ad idrogeno per circa 15h. Successivamente, per valutarne la consistenza e la costanza, si è deciso di optare per un ciclo termico completo di raffreddamento e riscaldamento, come da protocollo, seguito da un'ulteriore serie di prove.

I risultati di queste prove sono riportate nella Figura 6.13:

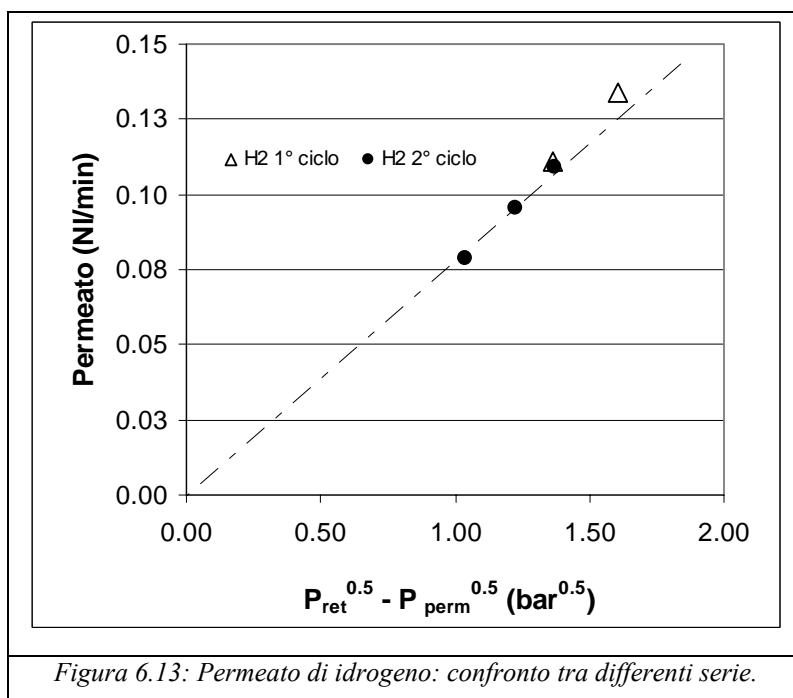
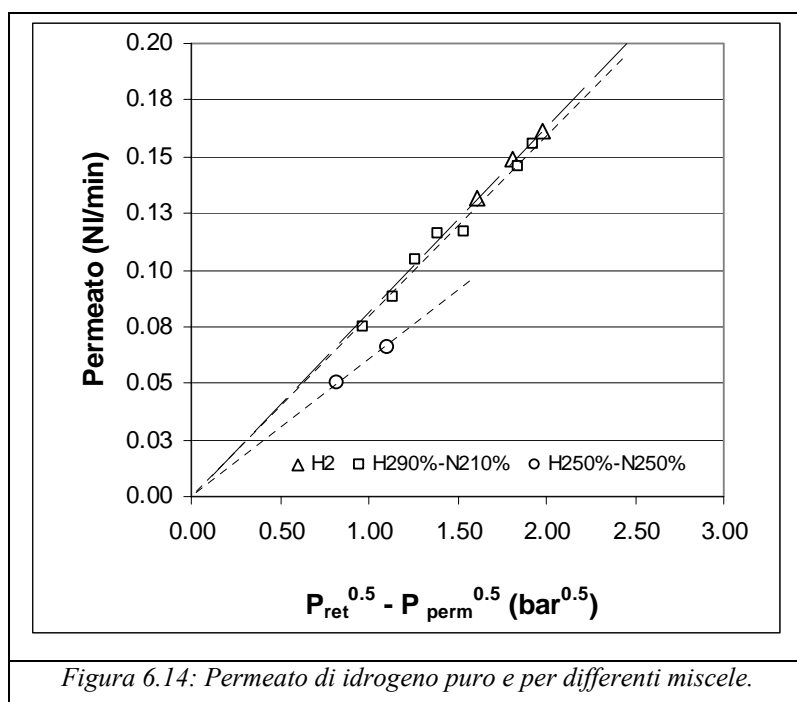


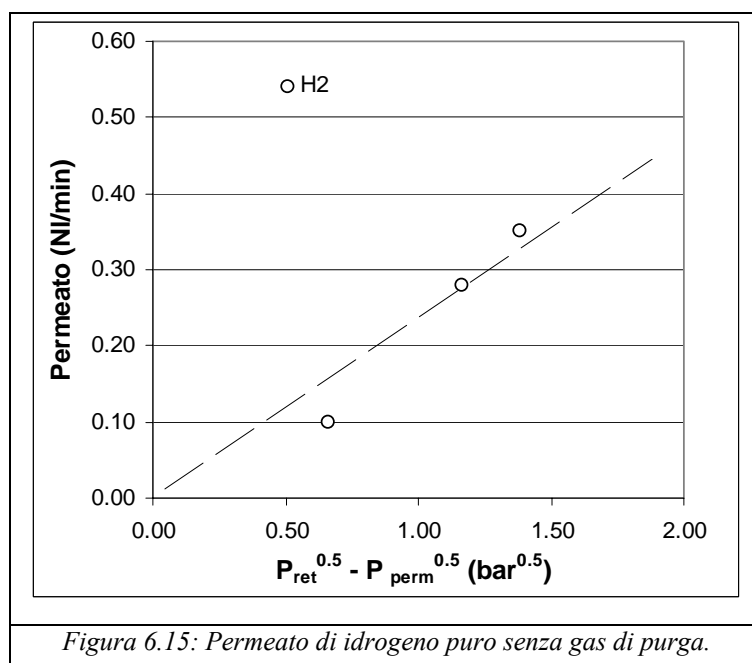
Figura 6.13: Permeato di idrogeno: confronto tra differenti serie.

Il valore medio ed invariato di permeanza all'idrogeno tra i due cicli della membrana M2 è stato calcolato e risulta pari a $\bar{K}_{H_2} = 36,2 \text{ NI/min m}^2 \text{ bar}^{0.5}$.

A questo punto è stata scelta l'effettuazione di una serie di test a diversa composizione in alimentazione per caratterizzare la membrana in maniera definitiva. A tale scopo si sono effettuati test per idrogeno puro, idrogeno al 90%vol in azoto ed al 50%vol. I risultati ottenuti si riportano nella Figura 6.14:



Infine per poter effettuare un successivo confronto tra le membrane M2 e M1 si è provveduto alla esecuzione di prove in assenza di gas di purga ed i risultati ottenuti si riportano nella figura successiva:



In questo caso le prove sono state effettuate su differenza di pressione assoluta di idrogeno imposta ai due lati della membrana M2.

6.3 Membrana M3

Nei capitoli precedenti si è descritta la membrana M3 come una membrana a struttura cieca tubolare depositata su di un supporto di acciaio inossidabile poroso.

Come già detto la caratterizzazione di questa membrana è stata divisa in più fasi, essendo essa stata realizzata con due successive deposizioni ed un trattamento termico. Interposta ad ognuno di tali trattamenti dunque si è avuta una fase di caratterizzazione della permeabilità all'idrogeno sia puro, sia in miscela (50%vol H₂-50%vol N₂ e 70%vol H₂-30%vol) e della permeabilità all'azoto puro. In tutti i casi le prove sono state effettuate ad una temperatura di 450°C e alimentando alla cella di prova una portata in alimentazione pari a 1 NI/min. Durante i test, non si è mai utilizzato gas di purga essendo le membrane cieche ed il modulo configurato come riportato nella Figura 5.3.b: le prove si sono quindi effettuate con differenze di pressione assoluta tra i due lati della membrana.

La temperatura di prova è stata in ogni caso raggiunta secondo un protocollo fissato in cui si ha un incremento di temperatura pari a 100°C/h in atmosfera di azoto.

Un riassunto delle prove effettuate viene riportato nella Tabella A.4 riportata in appendice.

A titolo di esempio l'analisi dei risultati riportati in Figura 6.16 mostra come la membrana sia dotata di una bassa selettività, evidenziando flussi non trascurabili anche in nei test di solo azoto.

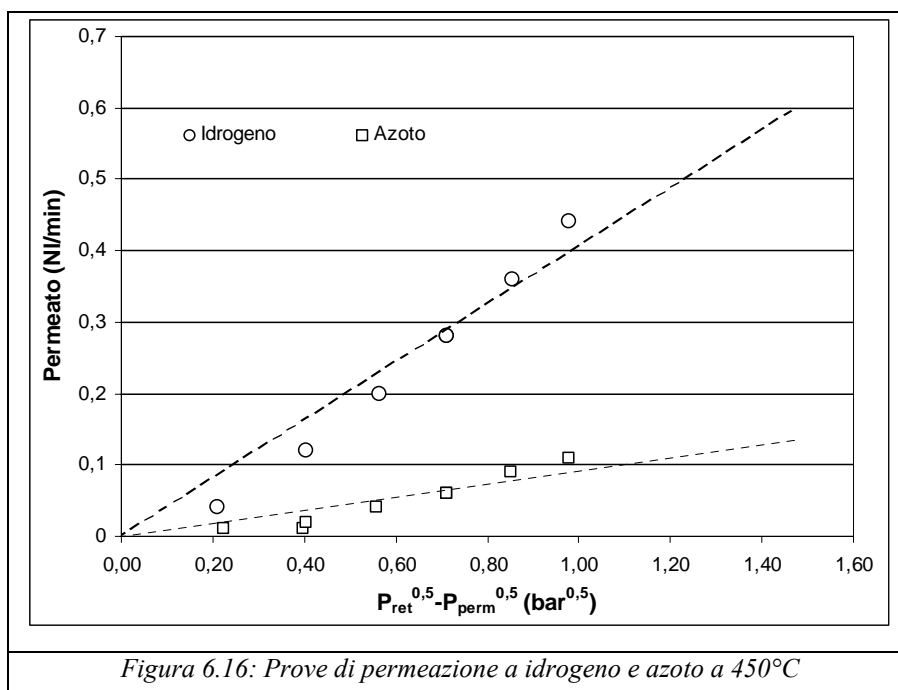


Figura 6.16: Prove di permeazione a idrogeno e azoto a 450°C

Questo risultato in termini di scarsa selettività è stato alla base della decisione di eseguire una seconda fase di deposizione PVD a cui è seguita un'ulteriore fase di sperimentazione per verificare eventuali benefici in termini di selettività e flusso permeato.

Il condizionamento termico per raggiungere le condizioni di prova è rimasto invariato ai fini di non interferire nella fase di caratterizzazione.

I risultati ottenuti vengono riportati nella Tabella A.5 in appendice.

Ancora una volta i risultati della sperimentazione sono stati sconcertanti, malgrado l'ulteriore deposizione infatti si evidenzia ancora la permeazione di azoto attraverso la membrana ed anzi i flussi misurati spingono alla conclusione che il trattamento non ha portato ad alcun beneficio pratico.

A completamento dei possibili trattamenti per l'ottenimento di un film omogeneo di lega di palladio il produttore ha suggerito l'effettuazione di un trattamento termico in atmosfera di idrogeno ai fini di ottenere possibili cambiamenti morfologici nella membrana in lega.

Tale trattamento termico, che a differenza della deposizione è stato effettuato presso i laboratori dell'università, ha previsto un incremento di temperatura a $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ in azoto fino a 600°C e successiva esposizione all'idrogeno per un tempo di 8 h. Dopo il trattamento in idrogeno la membrana sempre a 600°C è stata esposta ad azoto per 14h e successivamente raffreddata fino a 450°C in azoto con rampa decrescente sempre di $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$.

Anche dopo questo ulteriore trattamento la stessa membrana è stata testata nelle stesse condizioni di alimentazione ($1\text{Nl}/\text{min}$) con idrogeno puro, azoto puro e miscele dei due elementi. I dati ottenuti si riportano nella Tabella A.6 riportata in appendice.

Dopo il trattamento termico per modificare la morfologia della lega depositata sul supporto poroso si è ottenuto un calo generalizzato della permeabilità della membrana. I flussi sia di azoto che di idrogeno sono infatti diminuiti, ma subendo quest'ultimo gas un decremento di entità minore rispetto al precedente la selettività del sistema risulta globalmente aumentata pur rimanendo al di sotto dei valori attesi per questa tipologia di membrane

6.4 Membrana M4

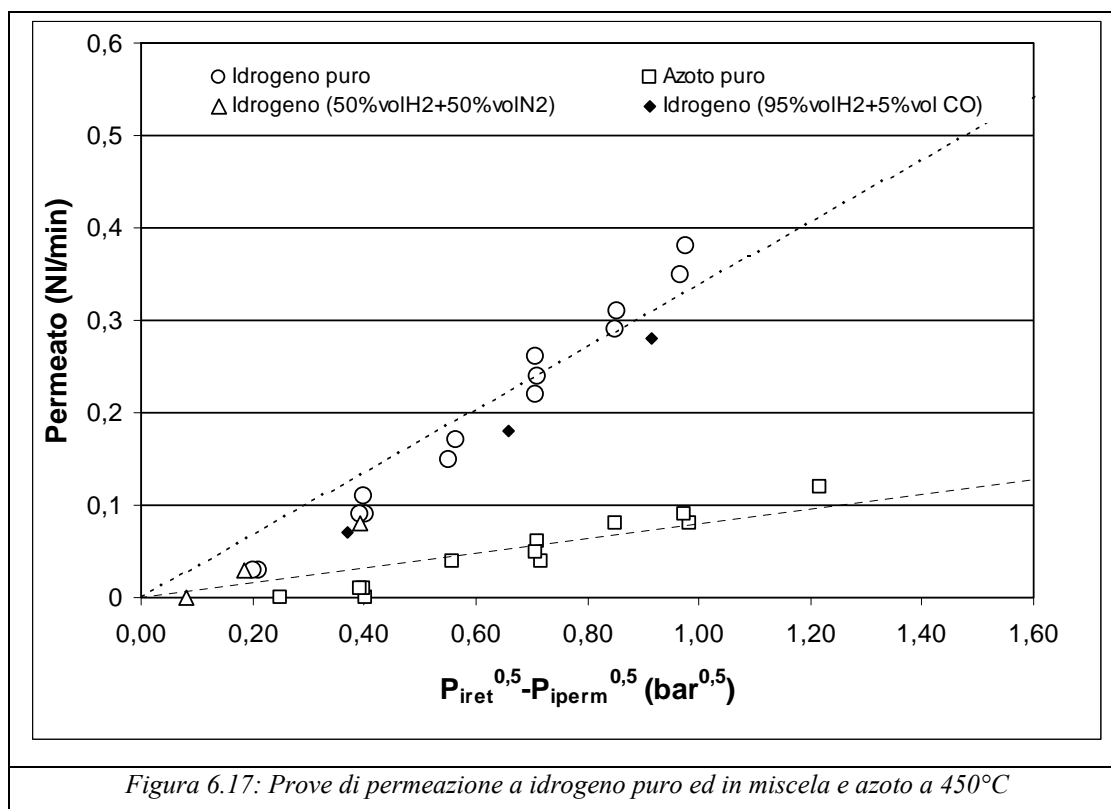
Sempre appartenente alla serie di membrane con deposizione effettuata su supporto poroso di acciaio inossidabile si è proceduto all'analisi della membrana M4 affatto dissimile dalla precedente, se non per la porosità media del supporto. Anche in questo caso si sono effettuate prove di permeazione all'idrogeno puro, all'azoto puro e a miscele dei due componenti; oltre

a ciò si è testata anche una miscela al 10%vol di monossido di carbonio in idrogeno. L'alimentazione al modulo di separazione è stata fissata analogamente ai precedenti esperimenti ad un valore di 1 NI/min.

Il raggiungimento della temperatura di prova, fissata a 450°C, è avvenuto mediante una rampa di riscaldamento di pendenza pari a 100°C/h in atmosfera di azoto.

I risultati di una prima serie di prove viene riportata nella Tabella A.7 in appendice.

A titolo di esempio si riportano nella figura successiva i dati relativi alla permeazione di idrogeno puro e in miscela ed i dati di permeazione di azoto puro.



I dati di portata di permeato attraverso la membrana sono riportati in funzione della differenza delle radici quadrate delle pressioni parziali dei componenti di interesse attraverso la membrana.

Anche in questo caso, come nel precedente, si sono registrati rilevanti flussi di azoto oltre che di idrogeno attraverso la membrana, fatto che ancora una volta suggerisce una scarsa qualità del coating metallico caratterizzato evidentemente da difetti che consentono la permeazione di altre specie oltre all'idrogeno.

Per incrementare il parametro di selettività anche in questo caso si è ricorso ad un ulteriore trattamento come avvenuto per la membrana denominata M3.

Nella fattispecie la membrana è stata inviata all'università di Messina ove si è eseguito la deposizione, via electroless plating, di un ulteriore strato di lega di palladio argento sfruttando quello esistente come serbatoio di nuclei di formazione del nuovo strato depositato.

A seguito di questa nuova procedura di coating si sono effettuati ulteriori test in condizioni di prova del tutto analoghe alle precedenti ed alimentando idrogeno puro, azoto puro e miscele di idrogeno con azoto e idrogeno con monossido di carbonio.

Le prove effettuate vengono riportate in dettaglio nella Tabella A.8 presente in appendice.

I risultati ottenuti denotano ancora una volta la presenza di flusso di altri componenti quali l'azoto, ed in questo caso il monossido di carbonio, attraverso la membrana. Si evince però che il trattamento di deposizione di un ulteriore strato abbia portato ad una diminuzione del flusso di azoto rispetto alla membrana tale e quale (Tabella A.7).

Naturalmente si denota anche un parallelo calo di portata dell'idrogeno attraverso la membrana probabilmente legato all'incremento dello spessore del coating depositato, ancora una volta però il calo del flusso di azoto è maggiore rispetto a quello dell'idrogeno portando in generale ad un aumento della selettività come si evidenzierà in fase di discussione.

6.5 Membrana M5

Nel corso delle prove sperimentali e sempre nell'ambito dei test delle membrane depositate su supporto di acciaio inossidabile poroso, si sono analizzate le caratteristiche di permeabilità all'idrogeno puro, in miscela ed all'azoto della membrana denominata M5.

Analogamente a quanto effettuato per le membrane della stessa serie si sono eseguiti test alla temperatura di 450°C circa, con alimentazione fissata ad 1 NI/min al modulo di separazione e senza gas di purga dal lato permeato.

I risultati di questi test vengono riportati nella Tabella A.9 riportata in appendice.

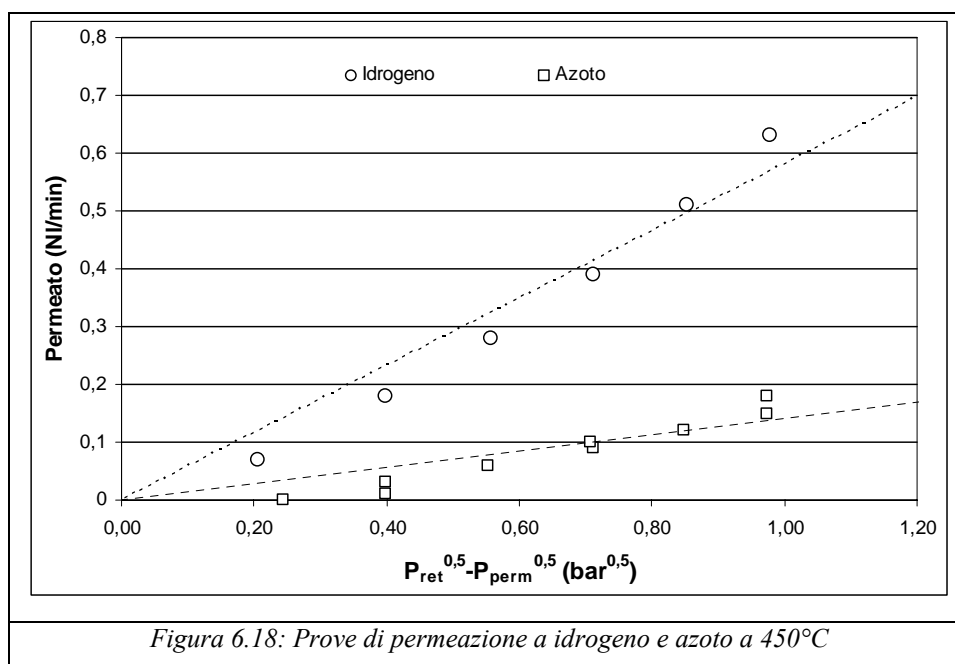


Figura 6.18: Prove di permeazione a idrogeno e azoto a 450°C

Anche in questo caso nelle condizioni di prova si manifesta permeabilità all'azoto della membrana oltre che all'idrogeno (Figura 6.18) e non si sono verificati i requisiti richiesti in termini di selettività dalle membrane composite con film denso a base di lega di palladio. Dati però i modesti risultati ottenuti in precedenza nel tentativo di migliorare le proprietà delle membrane M3 ed M4 dopo la prima deposizione, si è deciso di non procedere con ulteriori trattamenti e si è di fatto terminata il lavoro su tale membrana.

6.6 Membrana M6

La membrana fornita dalla National Resources Canada, denominata M6 è una membrana con supporto ceramico in allumina rivestita esternamente con un coating, anch'esso ceramico, dotato di elevata selettività all'idrogeno.

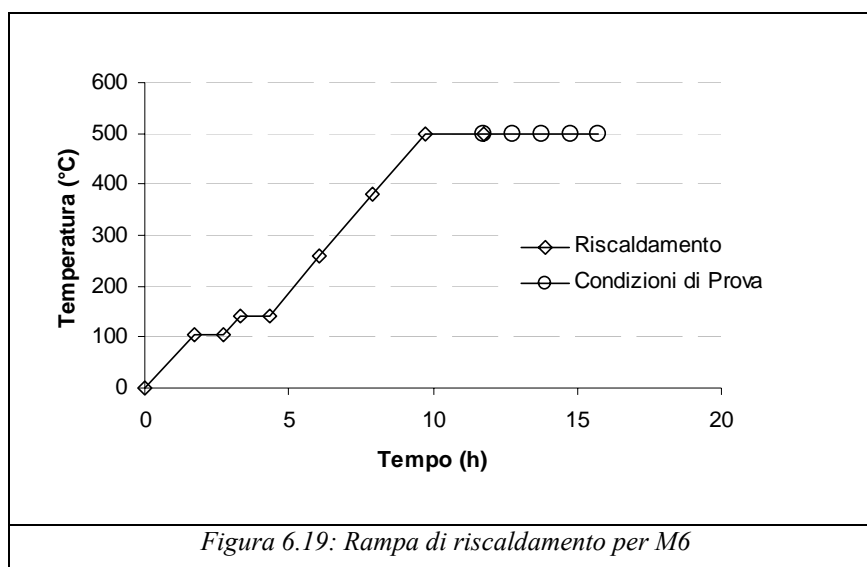
In questo caso il protocollo di prova prevedeva che le prove di permeazione venissero effettuate ad una temperatura di 500°C sia con gas di purga sia senza.

Il montaggio è stato effettuato secondo lo schema riportato in Figura 5.3.a, con l'alimentazione alla superficie esterna della membrana.

Anche in questo caso si è richiesto uno specifico trattamento termico ai fini del raggiungimento della temperatura di esercizio suggerita.

La procedura di riscaldamento prevedeva una prima rampa di pendenza 1°C/min fino al raggiungimento del valore di 105°C che andava mantenuto per un'ora, il riscaldamento procedeva sempre con una pendenza di 1°C/min fino al valore di 140°C il quale, parimenti a quanto richiesto per il valore precedente, andava mantenuto costante per un'ora. Infine si manteneva la rampa con pendenza di 1°C al minuto fino al raggiungimento della temperatura di esercizio.

Uno schema del protocollo di riscaldamento viene riportato in Figura 6.19.

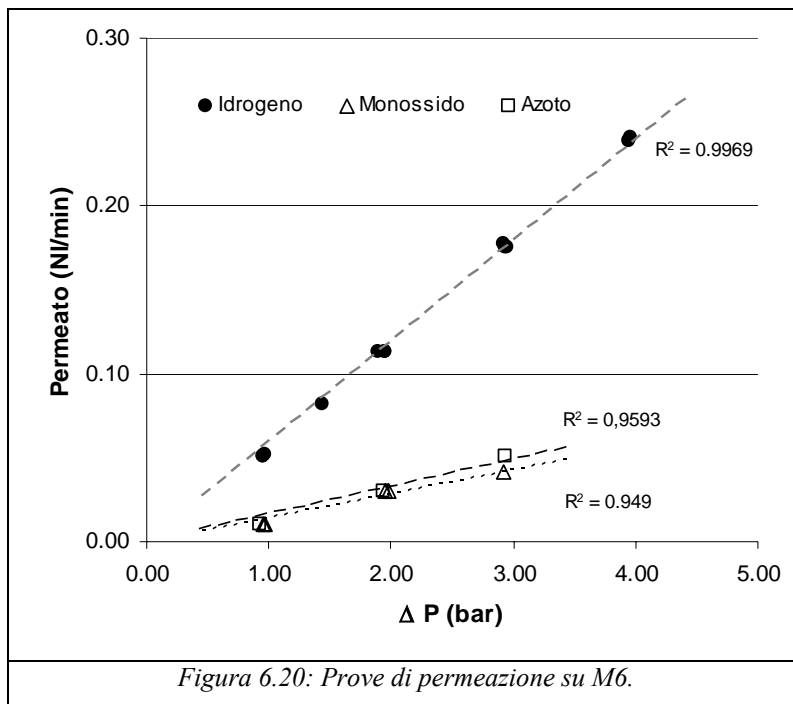


L'andamento del permeato nel tempo a differenza di pressione fissata tra i due lati della membrana ha evidenziato l'assoluta mancanza di una fase di transitorio.

I test sono stati effettuati mantenendo la pressione interna alla membrana in prossimità di quella atmosferica e incrementando per step successivi la pressione esterna.

La portata in alimentazione al modulo è stata fissata ad un valore di 1 NI/min per i gas che sono stati utilizzati: idrogeno, sia puro sia in miscela, azoto e monossido di carbonio.

L'andamento delle prove effettuate nei confronti della differenza di pressione imposta ai due lati della membrana viene riportato nella Figura 6.20.



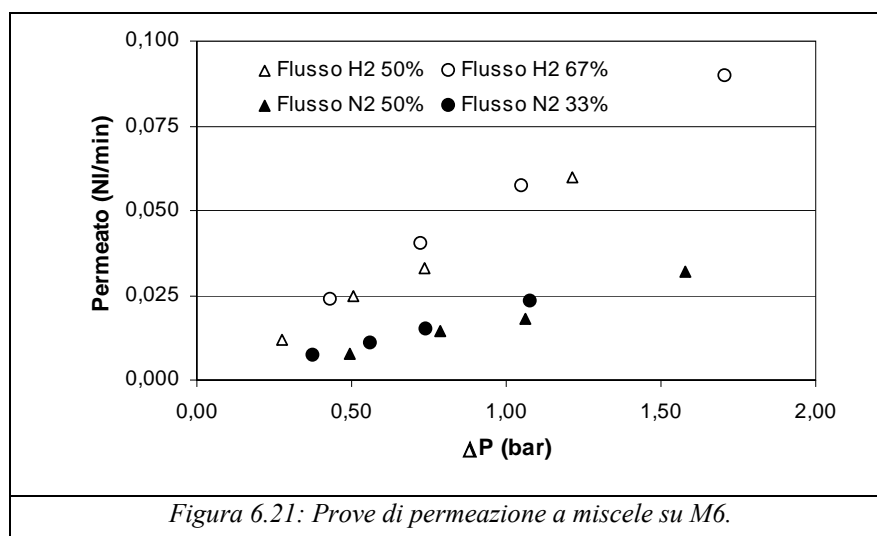
Il valore di transfer rate calcolato è risultato pari a $\bar{K}_{H_2} = 18.5 \text{ NI/min m}^2 \text{ bar}$ circa.

I valori di transfer rate per l'azoto ed il monossido di carbonio sono stati poi valutati in $\bar{K}_{N_2} = 4,2 \text{ NI/min m}^2 \text{ bar}$ e $\bar{K}_{CO} = 4,7 \text{ NI/min m}^2 \text{ bar}$.

Successivamente sono state effettuate delle prove con miscele di composizione nota di azoto e idrogeno in alimentazione seguendo lo stesso protocollo utilizzato per i gas puri. Anche in questo caso non si è utilizzato gas di purga alcuno. Il riassunto delle prove effettuate viene riportato nella tabella mostrata in appendice (Tabella A.11).

Nella figura successiva (Figura 6.21) si riportano i dati riportati in tabella per l'idrogeno permeato ed i valori di azoto permeato contemporaneamente.

Tali valori mostrano, in accordo con quanto visto per le prove di permeazione dei gas puri, una selettività non alla altezza delle specifiche richieste nei processi di purificazione dell'idrogeno.



A concludere la campagna di sperimentazione sulla membrana M6 si sono effettuate prove di permeazione all'idrogeno utilizzando azoto come gas di purga ai fini del "lavaggio" dell'interno della membrana. In questo caso l'idrogeno viene alimentato all'esterno e l'azoto viene alimentato all'interno della membrana; la pressione da entrambi i lati della membrana viene mantenuta uguale e la permeazione ha luogo per differenze di pressione parziale dei vari gas tra i due lati della stessa. In ogni caso ai fini del calcolo della permeabilità il valore di pressione parziale è stato calcolato misurando le concentrazioni della specie di interesse lato permeato e lato retentato all'uscita del modulo. Nella Tabella A.12 in appendice si riportano i risultati di queste prove.

I risultati delle prove riportate nella Tabella A.12 vengono mostrati nella Figura 6.22 ed evidenziano sia un flusso di idrogeno diretto dal lato esterno della membrana al lato interno, sia un flusso di azoto dall'interno della membrana verso l'esterno confermando in termini di selettività una non eccellente performance da parte della membrana M6.

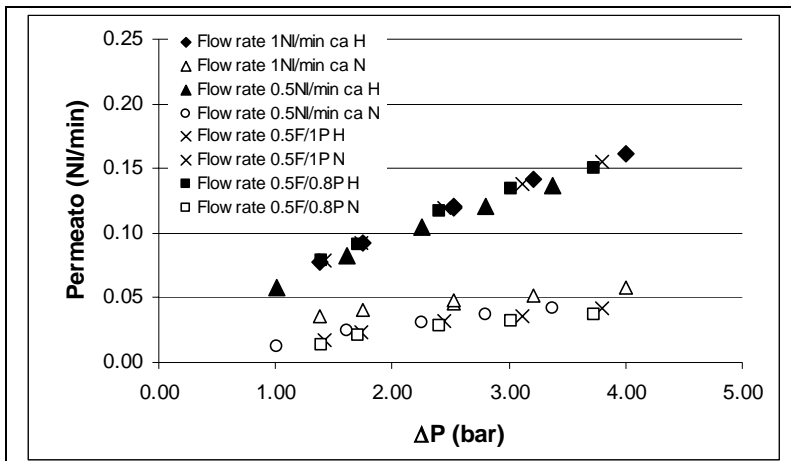


Figura 6.22: Prove di permeazione su M6 con gas di purga.

7. Discussione risultati sperimentali

In questo capitolo verranno ripresi i dati sperimentali ottenuti dai test effettuati sulle diverse membrane e verranno analizzati alla luce degli aspetti teorici elencati nei capitoli precedenti.

In una prima parte i risultati attinenti le singole membrane verranno discussi separatamente e solo successivamente verranno effettuati, quando possibili, confronti tra le varie membrane.

7.1 Risultati membrana M1

Per tutte le prove effettuate su questo tipo di membrana si sono riscontrate caratteristiche comuni che hanno suggerito la validità della legge di Sievert per la descrizione del trasporto di idrogeno attraverso il film metallico.

Analizzando infatti i dati ottenuti per le due membrane testate a 400°C di questo tipo, si osserva un buon accordo di linearità tra i dati di flusso registrati e la differenza delle radici quadrate delle pressioni parziali di idrogeno imposte ai due lati della membrana (Figura 7.1).

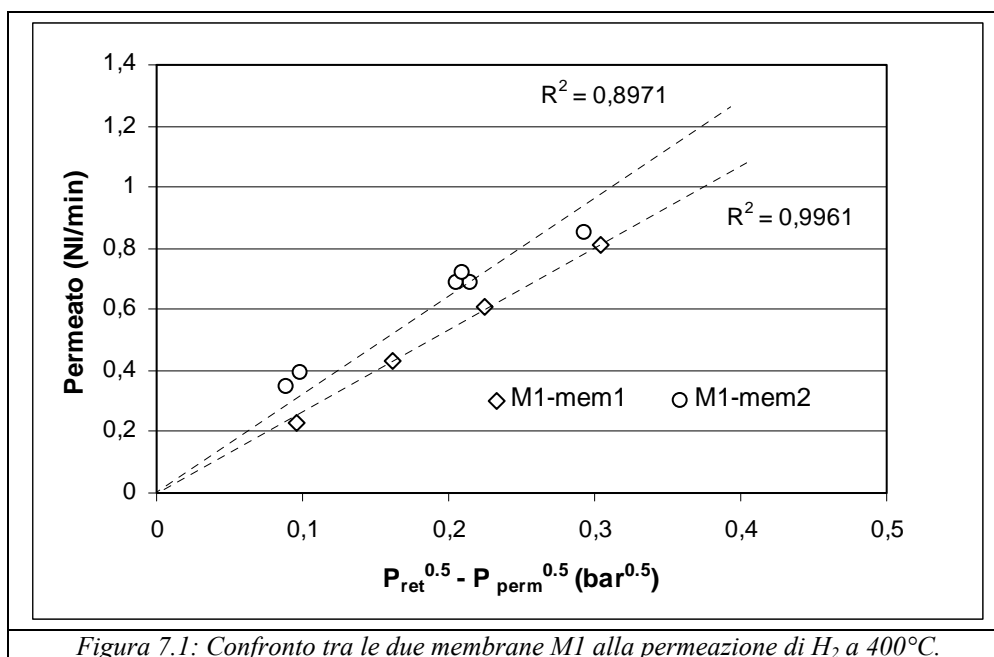


Figura 7.1: Confronto tra le due membrane M1 alla permeazione di H₂ a 400°C.

La dipendenza lineare dalla differenza delle radici quadrate delle pressioni parziali di idrogeno è indicativo del comportamento caratteristico delle membrane dense in lega di

palladio come si evince dalla Eq.4.5, riportata in precedenza, quando lo stadio limitante del processo di permeazione è la diffusione dell'idrogeno attraverso il metallo.

A ulteriore conferma della presenza di un film denso privo di difetti è risultata la presenza di solo idrogeno nel lato permeato riscontrata durante i test effettuati con le miscele e con azoto puro.

Effettuando poi una analisi sulla dipendenza della permeanza di idrogeno attraverso questa membrana in funzione della temperatura (Figura 7.2) si osserva un comportamento del tipo Arrhenius-Van't Hoff come riportato nell'equazione Eq. 4.10.

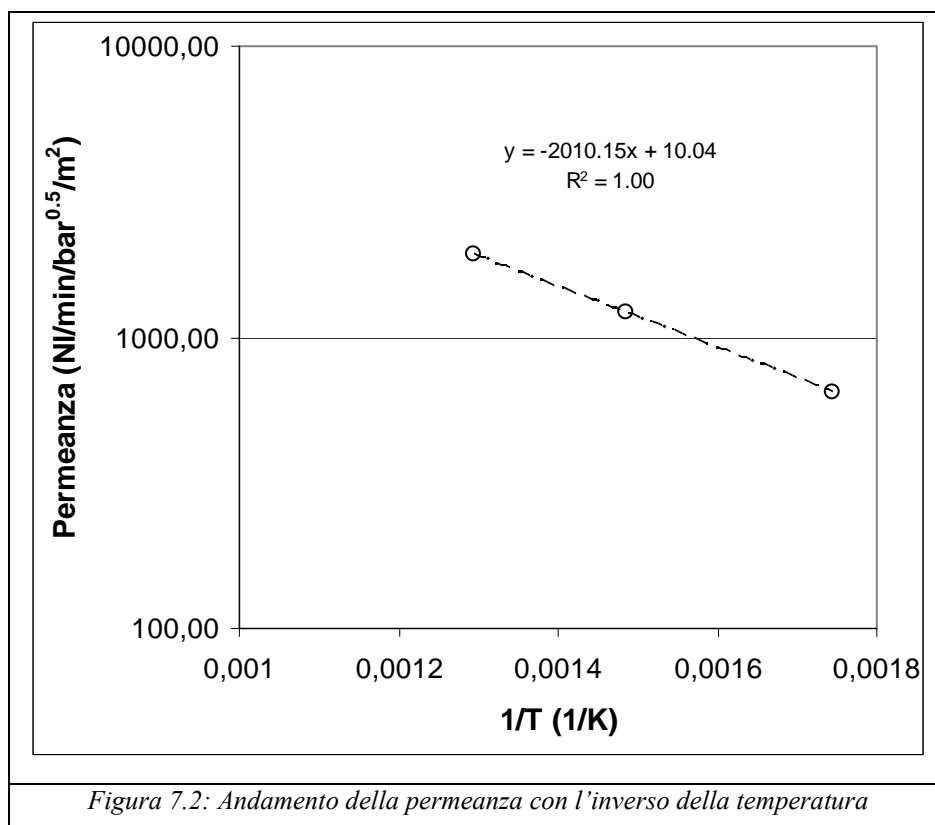


Figura 7.2: Andamento della permeanza con l'inverso della temperatura

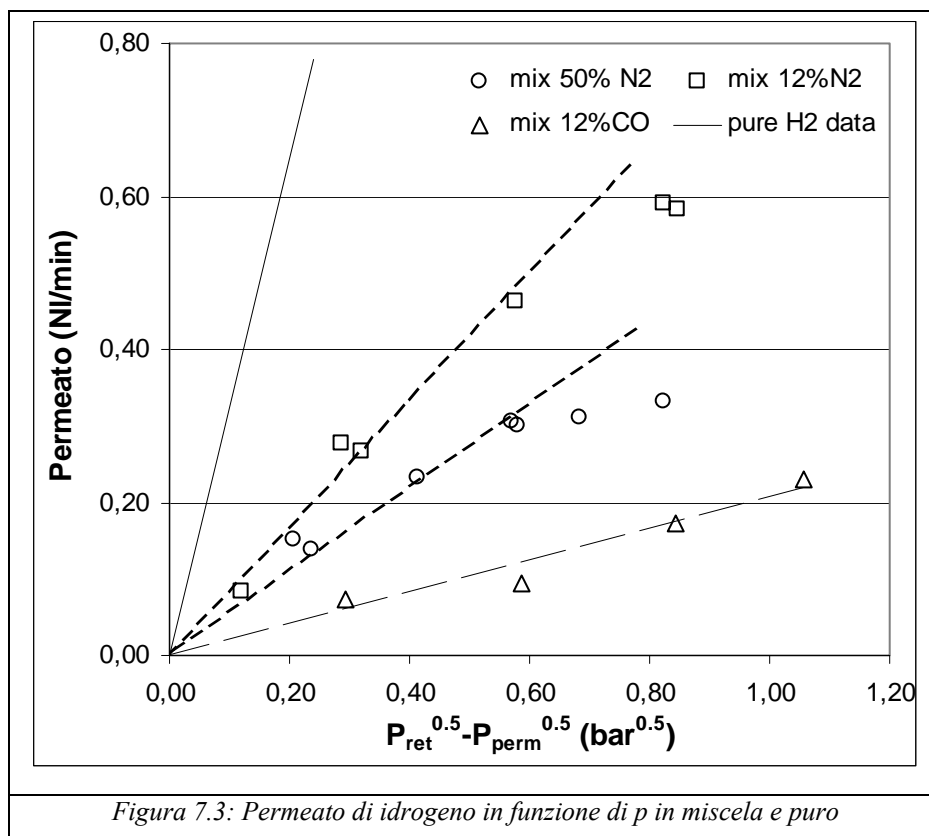
Il valore di energia di attivazione ottenuto è corrispondente a circa $E_a = 17$ kJ/mol ed è in buon accordo con i valori riportati in letteratura per altre membrane in lega di palladio e argento che seguano la legge di Sievert.

Tali valori variano in un range compreso tra 13-16 kJ/mol dipendente dal tipo di membrana analizzato e dal range di temperatura considerato durante l'analisi [8, 48].

Tutte queste informazioni portano ad affermare che il solo meccanismo di Sievert sia coinvolto nel trasporto di idrogeno attraverso M1 e anche considerando l'esponente associato alle pressioni parziali come un parametro aggiustabile, secondo l'equazione Eq. 4.12, si è ottenuto la condizione di best fitting per un valore di $n=0,5$.

Sembra quindi inequivocabile che il trasporto sia governato dalla diffusione di idrogeno atomico nel film denso di lega metallica.

Il flusso di idrogeno è sembrato seguire l'andamento della legge di Sievert anche nel caso di alimentazione con miscele, come risulta chiaro dai dati riportati nella figura successiva:



Ancora una volta si ha linearità tra i dati di flusso attraverso la membrana e la differenza delle radici quadrate delle pressioni parziali di idrogeno tra i due lati della membrana.

Il valore di permeabilità apparentemente inferiore per l'idrogeno negli esperimenti condotti con miscele (Figura 7.3) rispetto ai test condotti con idrogeno puro, suggerisce l'esistenza di profili di concentrazione in fase gas che conducono a decrementi della concentrazione di idrogeno e quindi della forza spingente della permeazione in prossimità della superficie della membrana.

Si è detto che tali fenomeni di polarizzazione della concentrazione possono presentarsi quando si ha a che fare con elementi separatori caratterizzati da elevate permeabilità e elevate selettività [73,77,78] ed in particolare in letteratura si è già riportato di fenomeni di polarizzazione della concentrazione che portano a riduzioni di permeabilità all'idrogeno per membrane al palladio [62, 71].

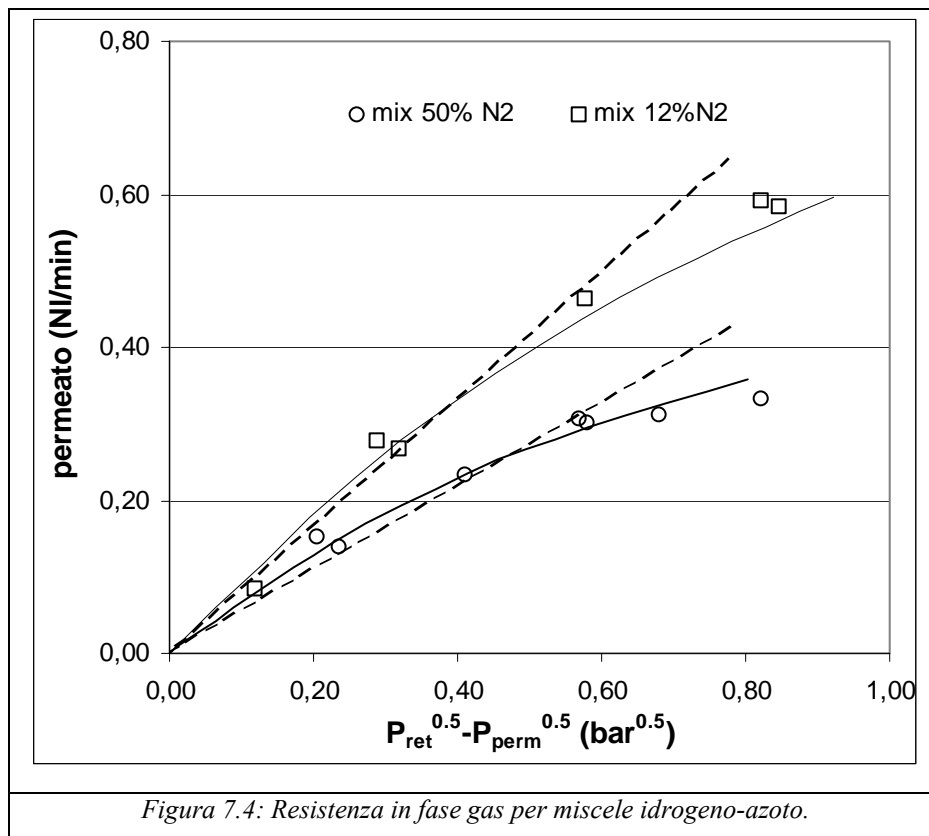
In questo caso i dati mostrano la presenza di una resistenza aggiuntiva al trasporto di materia nel caso di alimentazione di miscele ed in particolar modo evidente nel caso di miscele di azoto nel cui caso il comportamento di permeato di idrogeno devia dalla legge di Sievert al crescere del flusso di permeato.

Se si volessero fittare i dati sperimentali mediante l'utilizzo dell'equazione 4.12 si otterrebbero dati dell'esponente della pressione parziale di idrogeno privi di senso fisico, prossimo allo zero, di conseguenza si è proceduto all'analisi dei dati considerando la resistenza in fase gas in serie rispetto al normale trasporto della membrana.

Questo tipo di approccio è stato sviluppato mediante l'uso dell'equazione 4.13 accoppiata con l'equazioni che governano il normale trasporto di idrogeno in un film di lega di palladio (Eq.4.5 e Eq. 4.8): la resistenza in fase gas può essere aggiustata in modo da calcolare il valore di contrazione sulla superficie della membrana e descrivere i dati sperimentali.

I risultati di tale procedura portano ad un buon accordo tra i dati sperimentali e i dati frutto della simulazione (Figura 7.4) a conferma della possibilità di esistenza di fenomeni di polarizzazione della concentrazione.

Possibilità resa più solida dal fatto che un singolo coefficiente di trasporto in fase gas permette di descrivere sia le curve relative alle miscele con tenore di idrogeno pari all'88% sia quelle relative alle miscele equimolari idrogeno azoto. In tal senso perciò si può dire che mentre la prima curva è stata utilizzata per tarare il modello la seconda è stata descritta in modo completamente predittivo confermando indirettamente la validità delle ipotesi fatte per il calcolo.



Il fitting dei dati sperimentali in particolare ha riportato ad un valore del coefficiente globale di trasporto di materia in fase gas, come compare in Eq. 4.13, pari a $k_{gas} \approx 0.57 \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

Quando si sostituisce il monossido di carbonio all'azoto in miscela mantenendo invariata la concentrazione volumetrica in idrogeno (12%) la membrana mostra (Figura 7.3) un ulteriore calo nella permeabilità all'idrogeno, quantificabile nel 75% rispetto alla miscela di azoto di uguale composizione.

In base agli aspetti teorici discussi nei capitoli precedenti tale riduzione di permeabilità è legata probabilmente alla riduzione di idrogeno adsorbito sulla superficie della lega ed alla conseguentemente riduzione del flusso diffusivo dell'idrogeno atomico attraverso la membrana.

Come già detto tale comportamento sembra essere legato a fenomeni di adsorbimento competitivo delle due specie prese in considerazione, fenomeni che comunque risultano essere reversibili se la membrana viene esposta ad aria o ossigeno [60-62].

Tale reversibilità è stata verificata anche nel caso della membrana M1 e il valore iniziale di permeabilità è stato di nuovo verificato dopo un trattamento in aria: l'ossidazione del monossido adsorbito porta alla liberazione dei siti attivi di dissociazione per l'idrogeno [79].

Un altro aspetto che è risultato evidente nel corso della analisi sperimentale sulla membrana M1 è stata la mancanza di costanza di prestazione nel corso delle fasi iniziali della sperimentazione.

Come risulta evidente dalle figure 6.3 e 6.4 precedentemente riportate e dai dati riportati nel capitolo sesto, in una prima fase si è ottenuta una notevole variabilità del dato di permeato attraverso la membrana malgrado le condizioni di processo fossero mantenute identiche (Figura 6.3).

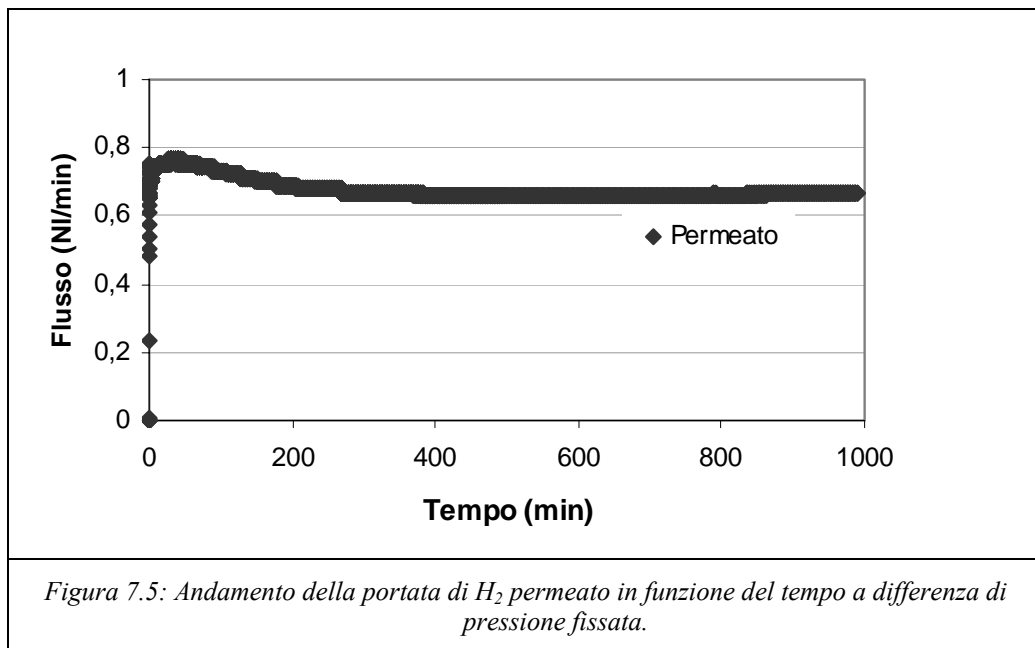
Anche all'interno della stessa prova (Figura 6.4) si è potuto osservare come il flusso di idrogeno non sia riuscito a stabilizzarsi in lunghi lassi di tempo.

La variabilità della permeabilità nel tempo probabilmente è dovuta ad un riassetamento della struttura morfologica della lega palladio argento. Infatti l'esposizione a cicli termici e a cicli ripetuti di pressione può portare a delle modifiche superficiali del coating di palladio argento con conseguente variazione della permeabilità dello stesso [29, 43, 52, 53].

Di assoluta rilevanza è parsa anche l'influenza dell'esposizione all'aria della membrana sulla permeabilità della stessa.

Come evidenziato dai dati sperimentali riportati in Figura 6.6 l'esposizione all'aria ha portato ad un incremento notevole di permeabilità. Tale effetto è giustificato da due diversi fenomeni di cui si è discusso in precedenza: la rimozione di eventuali sostanze depositate sulla superficie della membrana e le modifiche morfologiche conseguenti a fenomeni di ossidazione [56-58].

A riprova dei fenomeni di ossidazione descritti nel capitolo quarto, in cui si faceva riferimento a modifiche temporanee che portano a incremento di permeabilità all'idrogeno in seguito all'esposizione all'aria, si riporta l'andamento di una prima prova di permeazione in seguito all'esposizione all'aria (Figura 7.5).



La presenza del massimo nel dato di flusso è in questo caso evidente e può essere spiegata [58] proprio considerando i meccanismi relativi al pretrattamento subito dalla membrana: l'esposizione della lega all'aria porta infatti ad un incremento della superficie esposta dovuta alla formazione di ossidi che allargano il reticolo metallico e portano ad un aumento della permeazione. Tale processo è però parzialmente reversibile cosicché durante la prova gli ossidi formati vengono a ridursi contraendo la superficie esposta e riportando dopo un massimo, il flusso a valori stabili, ma in genere superiori a quelli che si avrebbero nel caso di assenza di esposizione all'aria.

7.2 Risultati membrana M2

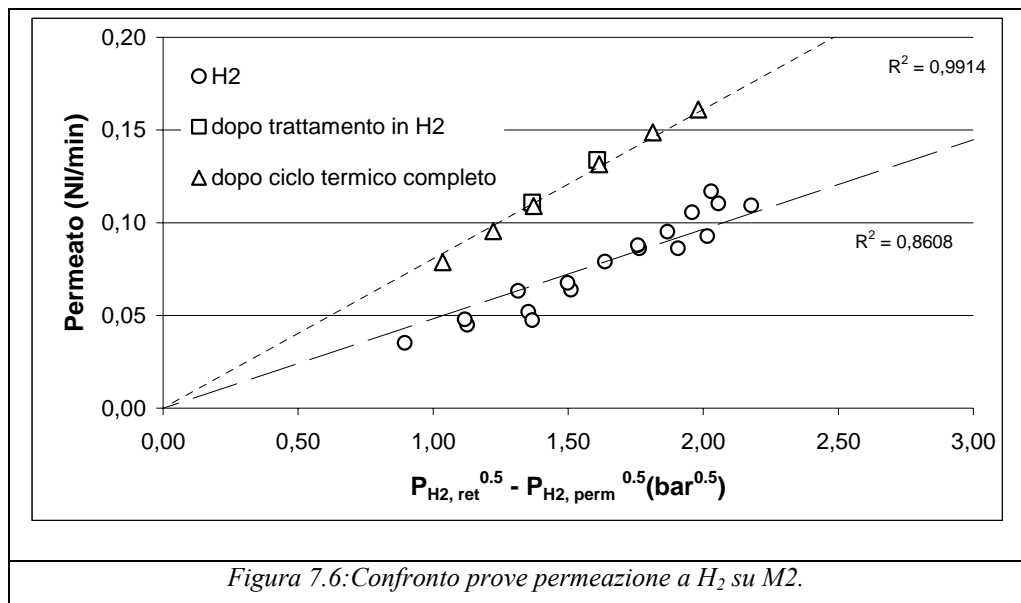
L'analisi dei risultati sperimentali ottenuti dai test effettuati sulla membrana M2 hanno portato a conclusioni affatto dissimili da quelle ottenute per la membrana M1.

Non stupisce infatti l'analogia di comportamento in quanto entrambe le membrane considerate possedevano le stesse caratteristiche costruttive di base.

Ancora una volta si è osservato come la legge di Sievert sia adeguata alla descrizione dei risultati sperimentali di permeato di idrogeno attraverso questa membrana.

Per tutti gli esperimenti, anche se condotti in corrispondenza di diversi cicli termici o di esposizione all'idrogeno prolungata, si è osservato un comportamento lineare tra i dati di

flusso e la differenza delle radici quadrate delle pressioni parziali imposte ai due lati della membrana (Figura 7.6).



L'incremento della permeabilità conseguente alla prolungata esposizione all'idrogeno alla temperatura di prova può essere vista, anche in questo caso, come una conseguenza di modifiche nella struttura morfologiche della lega palladio argento.

In collaborazione con i laboratori dell'Università di Messina che hanno fornito la membrana analizzata, si sono potute avere immagini ottenute al microscopio a scansione. Tali immagini (Figura 7.7 e Figura 7.8) mostrano la superficie della membrana come appena deposta e dopo la campagna sperimentale.

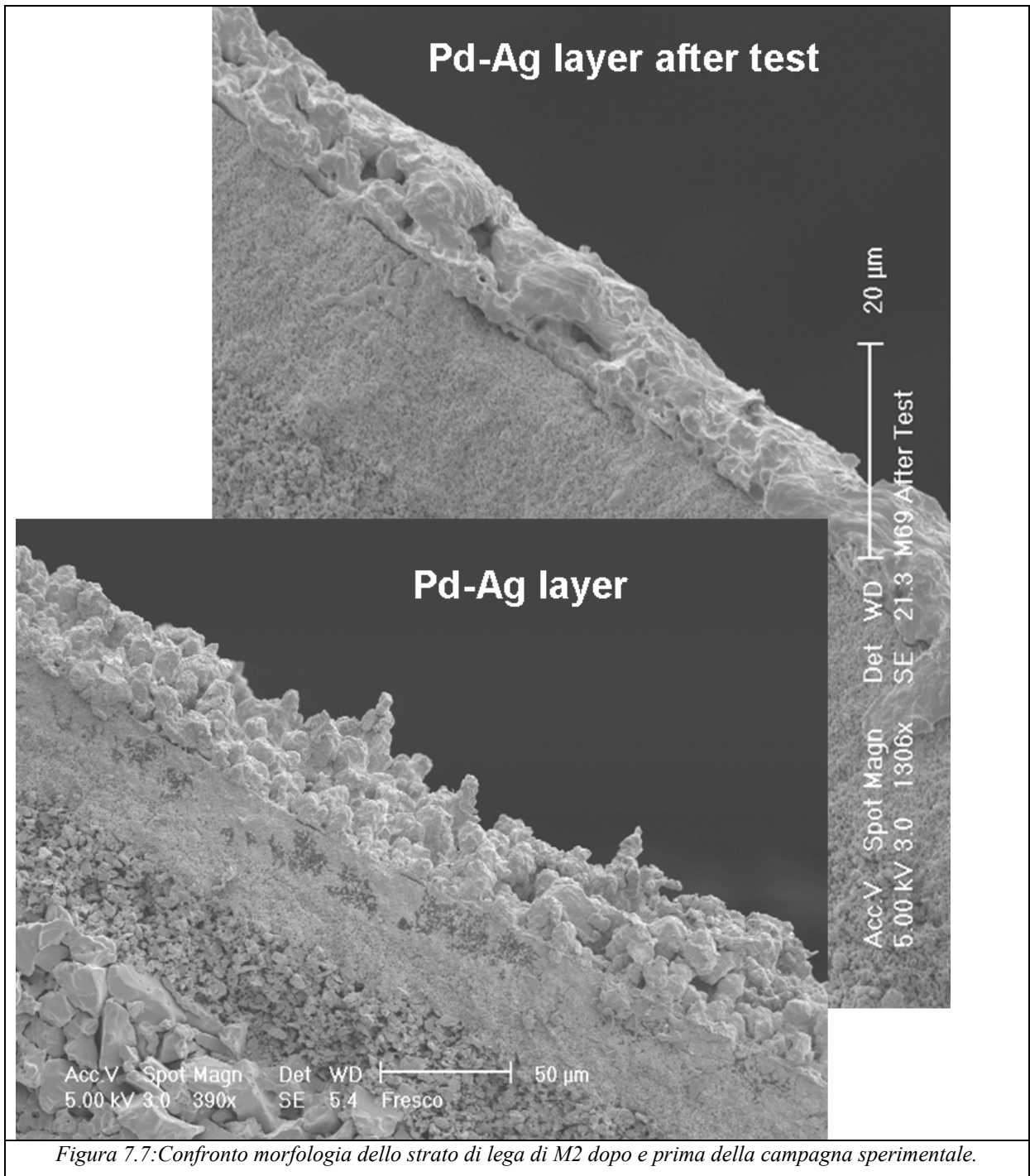


Figura 7.7: Confronto morfologia dello strato di lega di M2 dopo e prima della campagna sperimentale.

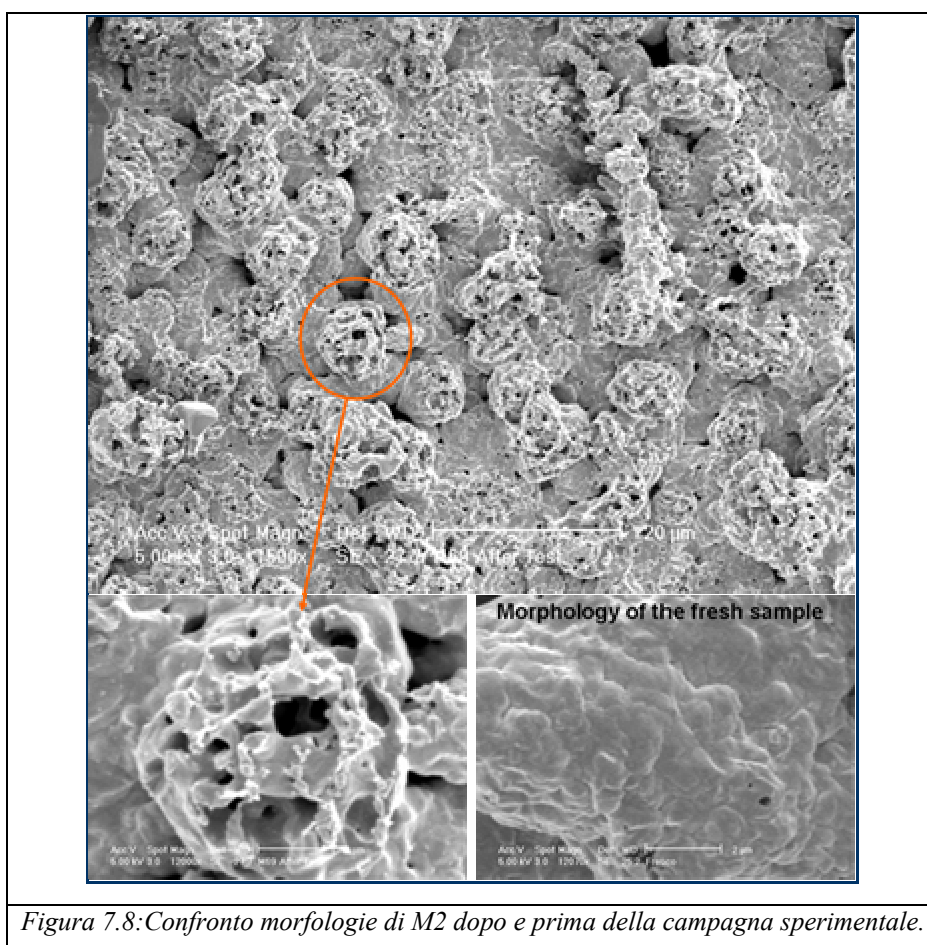


Figura 7.8: Confronto morfologie di M2 dopo e prima della campagna sperimentale.

Nella Figura 7.7 si osserva come la superficie dello strato di lega risulti più omogeneo dopo l'esposizione all'idrogeno rispetto al caso della membrana appena depositata.

Allo stesso tempo però in Figura 7.8 si osserva la formazione di porosità sulla superficie del coating che però non si estendono in profondità nella lega fino al supporto ceramico pregiudicando le qualità della membrana in termini di selettività.

Questo incremento di porosità porta però ad un parallelo incremento della superficie accessibile all'idrogeno nonché a una riduzione dello spessore medio del coating, tutti fatti questi che portano ad un aumento globale del flusso di idrogeno attraverso la membrana.

Si è affermato che le porosità nella lega non hanno raggiunto lo strato poroso: infatti se si fossero create fessurazioni di questo tipo si sarebbe avuto un decremento della selettività.

Passando all'analisi dei dati di selettività, quanto ottenuto è risultato in linea con quanto previsto dalla teoria. Infatti, come già per la M1, anche in questo caso si è riscontrato in tutti i test una reiezione totale per le specie chimiche diverse dall'idrogeno che permette perciò di assumere un valore di selettività dell'ordine di 10^6 legato in sostanza alla precisione del gascromatografo usato per la misura delle concentrazioni.

La verifica della selettività si è avuta osservando i risultati ottenuti dalle prove condotte con azoto puro e soprattutto dalle prove effettuate con le miscele come riportato in Figura 6.14.

Come nel caso della membrana M1 anche per queste membrane si è osservata poi una riduzione della permeabilità apparente dell'idrogeno nei test effettuati con miscele, fermo restando però un comportamento lineare del permeato con la differenza delle radici quadrate delle pressioni parziali di idrogeno ai lati della membrana.

La riduzione del dato di transfer rate può essere perciò ancora una volta imputata ancora una volta a fenomeni esterni alla membrana, legati alla polarizzazione della concentrazione all'interfaccia tra gas e membrana. E' innegabile però che a parte l'andamento qualitativo i dati presentino anche notevoli differenze.

Si è già accennato per esempio alla notevole differenza dei flussi ottenuti per le M2 in rapporto alla M1, oltre a ciò si può notare che anche le riduzioni di permeabilità delle due membrane, M1 e M2, in corrispondenza di test effettuati con miscela al 50%vol di azoto in idrogeno sono sostanzialmente diverse. Nel primo caso si osserva una riduzione del dato di permeanza dell'86% circa mentre per la membrana M2 il calo è del 25% soltanto. Tale divario di riduzione può essere imputato a vari meccanismi; ad esempio è innegabile che le prove siano condotte in modo differente (con gas di purga le une, senza le altre) e che anche le membrane mostrino sostanziali diversità sia per spessore e metodo di deposizione dello strato metallico sia per il fatto per esempio che le prime hanno un coating esterno mentre le seconde sono depositate all'interno del supporto. Quest'ultimo fatto porta per esempio a condizioni fluidodinamiche notevolmente diverse, nei due casi infatti, malgrado la portata di alimentazione sia stata in entrambi casi pari a 1 NI/min, nel caso della membrana M1 questa veniva alimentata esternamente alla membrana mentre nel caso M2 la sezione di passaggio risultava ridotta alla sola luce interna della membrana con conseguente aumento della velocità di efflusso.

Entrambi i fattori, permeabilità minore e velocità di alimentazione più elevata, contribuiscono alla miscelazione della corrente di alimentazione e all'attenuazione dei fenomeni connessi alla polarizzazione della concentrazione [77].

Per approfondire il problema e capire quali fossero realmente i meccanismi limitanti del sistema si sono considerate anche le prove condotte in assenza di purga che come detto in precedenza risultano in effetti avere flussi molto più elevati rispetto a quelle condotte con azoto di lavaggio. In particolare perciò tali prove pur confermando la diversa permeabilità intrinseca delle due membrane, $\bar{P}_{H_2} = 3,07 \cdot 10^{-3}$ NI/min m bar^{0.5} per M1 e $\bar{P}_{H_2} = 1,47 \cdot 10^{-3}$

$\text{Nl/min m bar}^{0.5}$ per M2 rispettivamente come ottenuti dall'Eq. 4.8, hanno anche evidenziato un significativo effetto negativo della presenza dell'azoto nel lato mantello.

Tale osservazione porta a considerare oltre ad i possibili fenomeni di polarizzazione di concentrazione in alimentazione anche una evidente resistenza in fase gas nel lato permeato che per le caratteristiche del flusso sembrerebbe essere concentrata all'interno del supporto poroso. Tale supporto infatti in presenza di azoto agirebbe come un film stagnante in cui l'idrogeno deve diffondere prima di giungere nel permeato.

Allo stato attuale delle cose è in atto un lavoro di simulazione per approfondire i fenomeni che causano queste peculiarità del trasporto di materia.

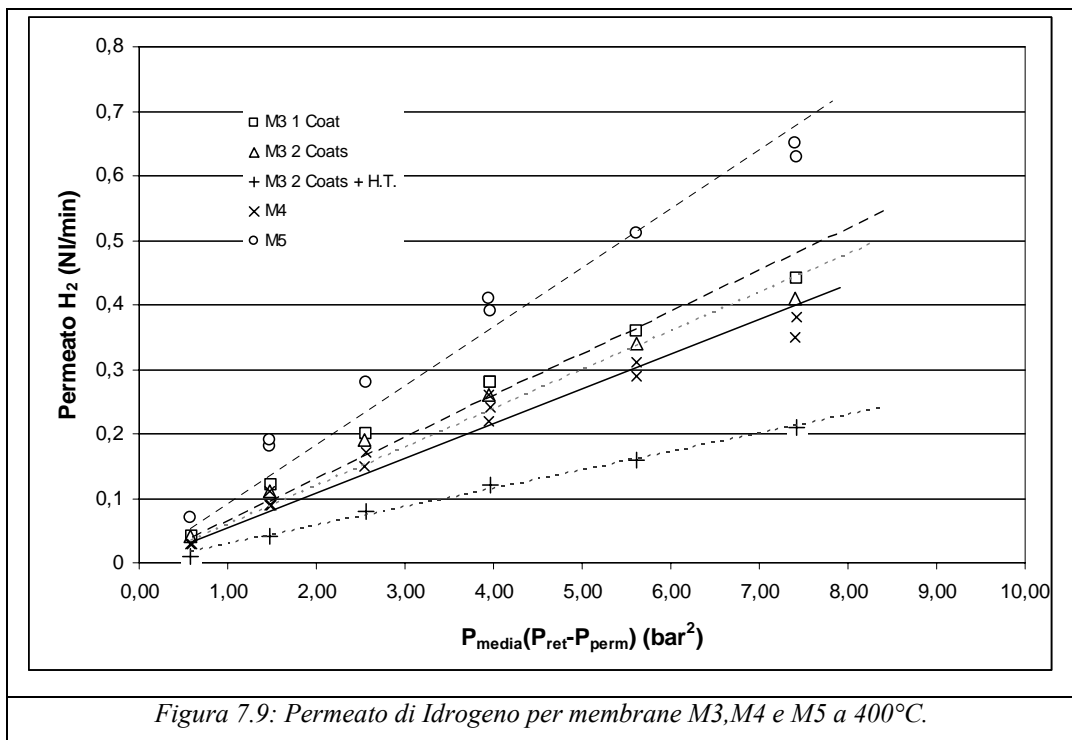
7.3 Risultati membrana M3, M4 e M5

Dai risultati sperimentali elencati nei paragrafi del capitolo precedente risulta evidente che numerosi difetti sono presenti sulla superficie del coating metallo che risulta essere quindi una struttura porosa e non densa.

Tale affermazione discende infatti dall'osservazione che oltre ai previsti flussi di idrogeno, si sono manifestati flussi di azoto e di monossido di carbonio attraverso la membrana.

Dall'analisi teorica risulta infatti che se le membrane in questione seguissero un meccanismo di tipo soluzione diffusione come nel caso delle membrane inorganiche dense, la permeazione di componenti differenti dall'idrogeno non sarebbe possibile.

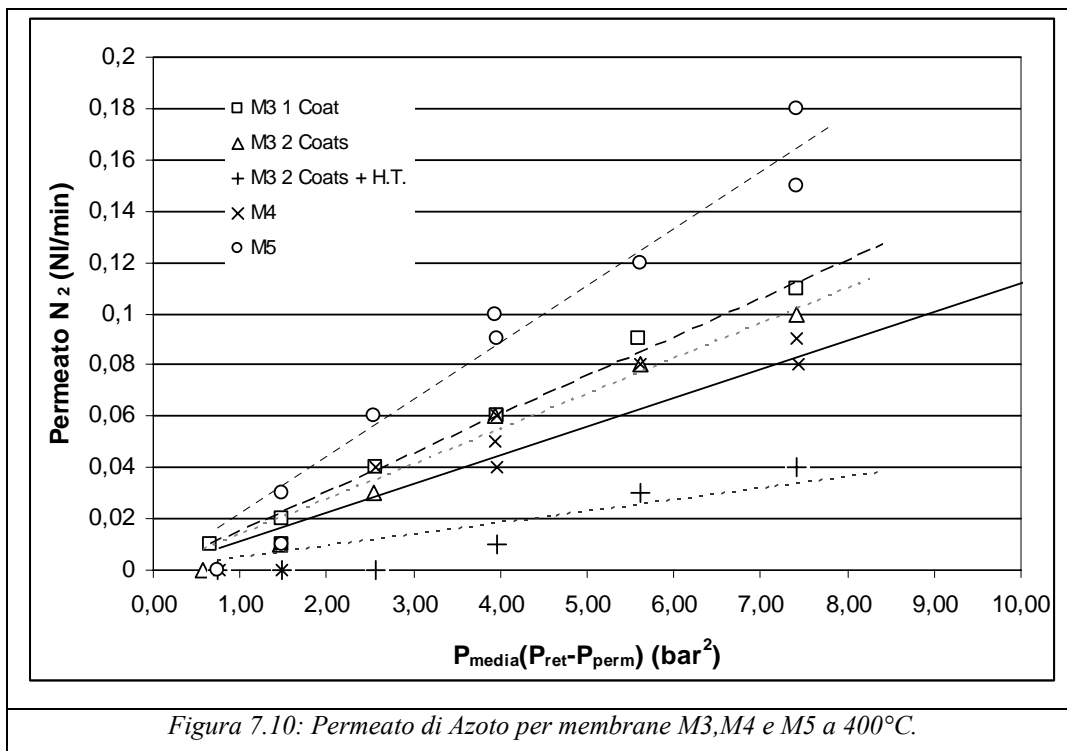
I dati relativi alle prove con idrogeno puro riportati nella figura successiva relativi alle varie membrane sono riportati in funzione della forza spingente caratteristica di un trasporto di tipo convettivo secondo Poiseuille (Eq.4.17).



Le dizioni in legenda sono relative ai vari trattamenti subiti dalla membrana M3 relativamente alla singola deposizione o doppia e al trattamento termico descritto in precedenza. L'ascissa riportata è data dal prodotto della pressione media imposta ai due lati della membrana e dalla differenza stessa.

La caratteristica di linearità nell'andamento dei dati è indice di accordo del meccanismo di trasporto caratteristico con l'equazione caratteristica del trasporto convettivo di Poiseuille. Nel caso della membrana M5 lo scostamento dalla linearità suggerisce la presenza anche di altri contributi al trasporto di materia.

A ulteriore conferma si riporta nella Figura 7.10 l'andamento dei dati di azoto permeato in funzione della stessa forza spingente.



Anche in questo caso la linearità dei dati sperimentali con la forza spingente scelta suggerisce un meccanismo di trasporto di tipo convettivo.

Risultati affatto dissimili sono stati registrati anche nel caso dei flussi dei vari componenti nel caso di prove effettuate con miscela.

A riprova di quanto detto si riportano nel grafico successivo i dati di selettività calcolati secondo l'espressione riportata in Eq.4.22.

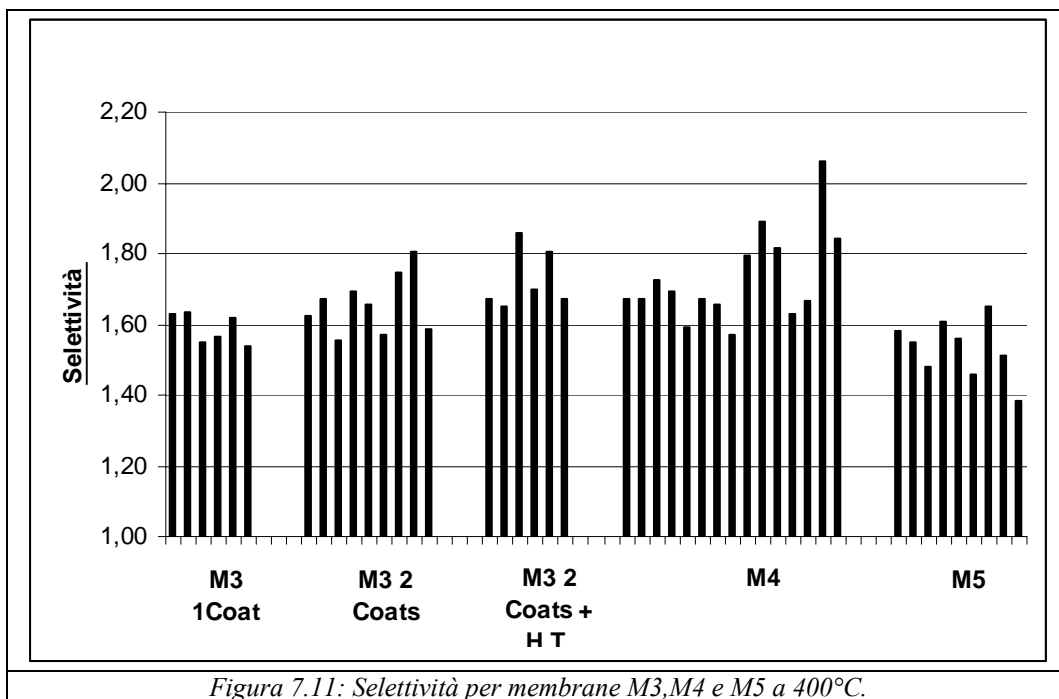


Figura 7.11: Selettività per membrane M3, M4 e M5 a 400°C.

Anche dalla Figura 7.11 si evince come la quasi assenza di selettività tra l'idrogeno e l'azoto per le membrane in questione sia indice di un trasporto di tipo convettivo predominante. La leggera predominanza di un flusso di idrogeno rispetto a quello dell'azoto sta ad indicare come comunque le parti rivestite dal coating di lega di palladio contribuiscano alla permeazione secondo meccanismi diversi (Sievert).

Come nel caso della membrana M2 il fornitore delle membrane si è reso disponibile per una analisi microscopica al SEM della membrana fornita e da questa, come atteso dopo l'analisi dei dati, si è evidenziata la presenza di porosità sulla lega depositata.

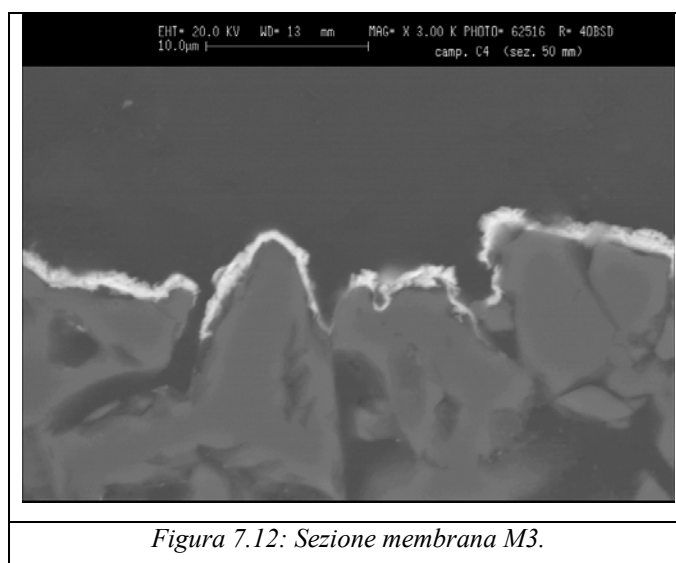


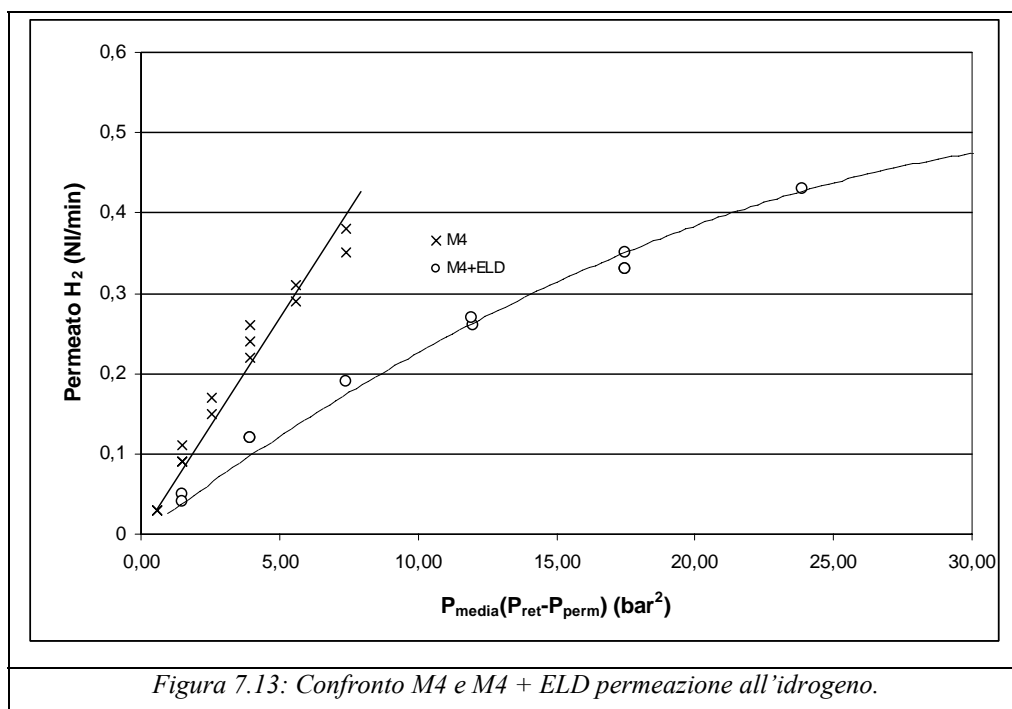
Figura 7.12: Sezione membrana M3.

Nella figura precedente si osserva come la lega di palladio e argento (in bianco in figura) non ricopra completamente il supporto poroso, ma anzi lasci evidenti spazi accessibili anche ai gas diversi dall'idrogeno che possono quindi permeare attraverso la membrana.

Si è detto che la membrana M4 ha subito anche un trattamento di deposizione via electroless deposition di un ulteriore strato di lega e dalla analisi dei dati sperimentali riportati nel capitolo sesto si è osservato come ancora una volta non si sia ottenuto un film denso.

Ciò nonostante è interessante rilevare come una ulteriore deposizione evidenzi ancora di più la contemporaneità di più meccanismi di trasporto per poter descrivere in maniera accurata i risultati sperimentali.

Riportando i dati di permeato di idrogeno della M4 tale e quale e dopo il trattamento di electroless deposition (ELD) si nota come non vi sia più linearità tra la forza spingente caratteristica del moto convettivo in mezzi porosi e i dati di flusso attraverso la membrana.



A supporto di un minor peso del trasporto di tipo convettivo intervengono anche i dati di selettività calcolati che si assestano su di un valore medio di quasi 10 contro i valori di poco superiori all'unità riportati in Figura 7.11 relativi alle altre membrane ed alla stessa M4 antecedentemente alla deposizione di un ulteriore coating di lega di palladio.

7.6 Risultati membrana M6

Nel caso della membrana M6 si era già accennato che l'andamento del permeato nel tempo a differenza di pressione fissata aveva evidenziato la completa mancanza di una fase di transitorio che suggeriva dunque un meccanismo di trasporto in mezzo poroso anziché in denso in accordo con le caratteristiche della membrana in esame fornite dal costruttore.

Anche per quanto riguarda il comportamento in termini di stabilità della permeazione, del resto, non si sono osservate modifiche nel corso della durata delle prove, a riprova della mancanza di fenomeni strutturali all'interno del sistema e di un comportamento sostanzialmente inerte da parte della membrana nei confronti delle specie permeanti.

Osservando i dati nella Figura 6.17 e elaborando gli stessi riportati nella tabella riassuntiva delle prove effettuate (Tabella A.10) secondo la teoria di trasporto di Knudsen (Eq.4.19 e Eq.4.20), i risultati di permeazione a idrogeno, monossido di carbonio ed azoto hanno evidenziato un comportamento simile a quello teorico considerato (Tabella 7.1).

Gas	Knudsen Ratio (q_{H_2}/q_{g_2})	Permeanza [NI/min m ² bar]	Knudsen Ratio (q_{H_2}/q_{g_2})
	Teorico		calcolato
H ₂	1	18.5	1
N ₂	3,74	4,2	4,4
CO	3,74	4,7	3,94

Tabella 7.1: Verifica del comportamento di mezzo poroso secondo Knudsen

I valori denominati Knudsen Ratio Teorici infatti risultano molto vicini a quelli ottenuti dal rapporto dei flussi sperimentali.

Si noti che detti valori teorici, calcolati in base alla Eq. 4.20, non vengono influenzati dai parametri caratteristici della membrana (diametro dei pori tortuosità) in quanto la medesima membrana è stata utilizzata per le diverse prove di permeazione; allo stesso modo poi non si considera la temperatura che infatti non varia nel corso delle varie prove effettuate con i tre gas. L'unico parametro che dunque risulta incidere sul risultato è perciò il peso molecolare o meglio la radice quadrata dei pesi molecolari dei diversi gas utilizzati; in tal senso non stupisce perciò l'identità dei rapporti considerati tra idrogeno e azoto e idrogeno e monossido

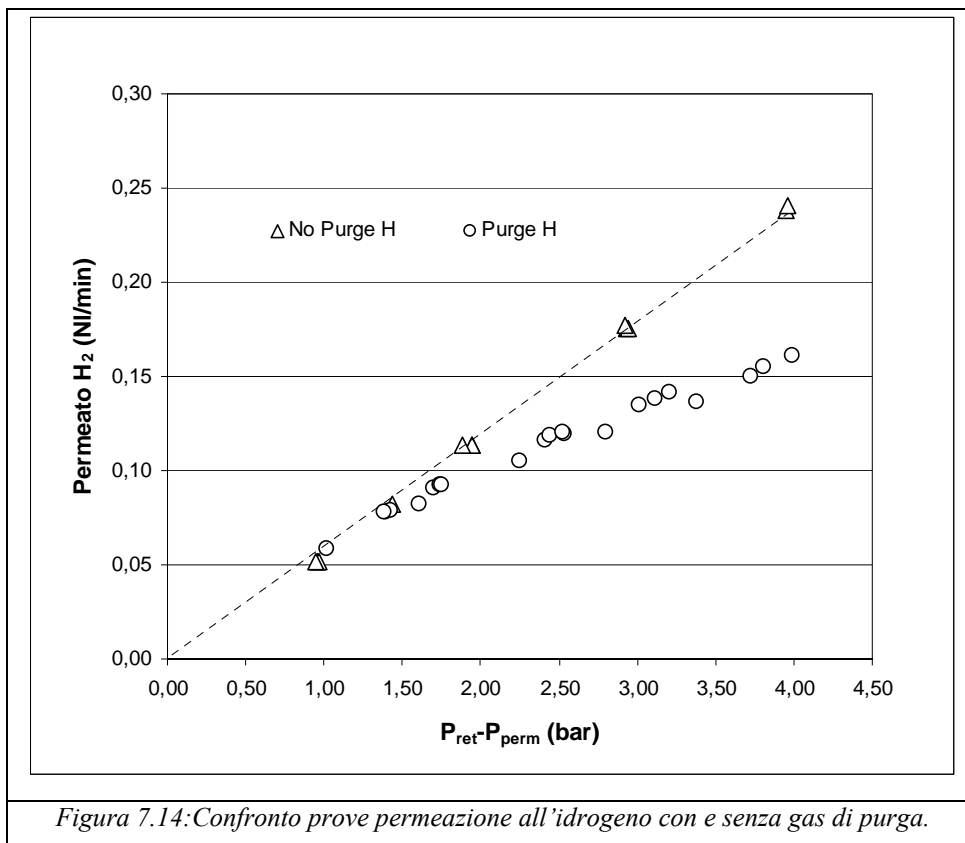
di carbonio in quanto i gas presenti al denominatore hanno all'incirca lo stesso peso molecolare.

In questo caso quindi, la legge che sembra governare il trasporto di materia viene ad essere la legge di Knudsen che impone un rapporto tra i flussi delle varie specie inversamente proporzionale al rapporto delle radici quadrate dei pesi molecolari dei gas diffondenti a parità di condizioni di temperatura e pressione. Ciò ovviamente porta automaticamente a far cadere il meccanismo dei setacci molecolari che avrebbe dato vita a selettività ben maggiori e soprattutto scalanti diversamente con i pesi molecolari.

La bassa selettività del resto si evidenzia anche osservando i dati riportati in figura 6.18 per prove di permeazione con miscele, ove risulta evidente anche l'avvenuta permeazione all'azoto. In questo caso inoltre, se si procede al calcolo del rapporto di permeabilità di Knudsen dai dati sperimentali si ottiene un valore pari a 2,7 per la miscela al 67%vol di idrogeno contro un valore di 2,5 per la miscela al 50%vol di idrogeno con selettività dunque ancora minori di quelle calcolate dai flussi dei composti puri.

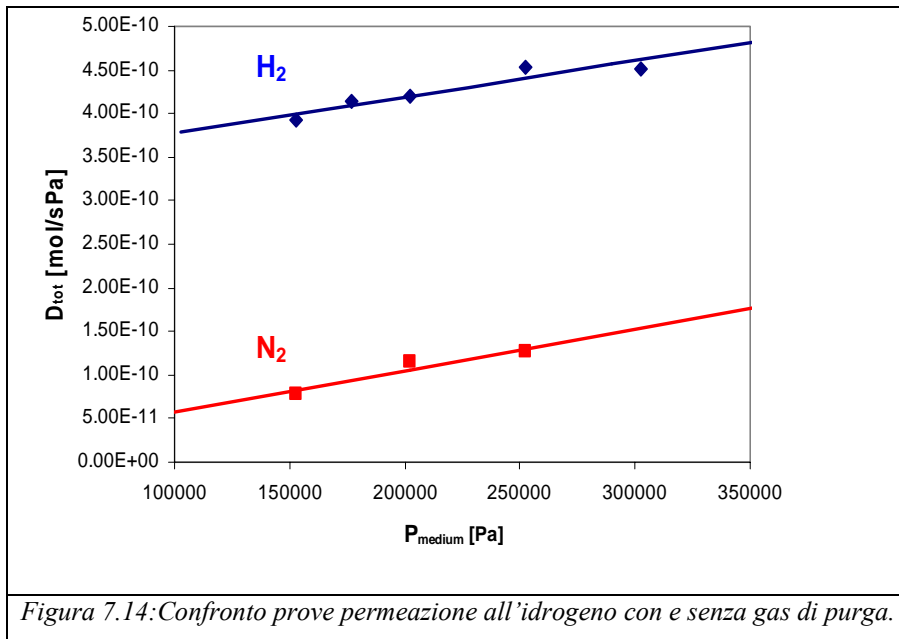
Un tale risultato suggerisce perciò la presenza di una ulteriore resistenza al trasporto dell'idrogeno che finisce per limitarlo ulteriormente rispetto al caso del trasporto dei gas puri. Una ipotesi plausibile in tal senso, è che a causa della minore permeabilità di azoto si creino in prossimità della superficie fenomeni di polarizzazione della concentrazione con conseguente diminuzione della forza spingente del processo di trasporto dell'idrogeno.

Osservando infine i dati di permeato di idrogeno nel confronto effettuato tra le prove di gas puri senza gas di purga e con gas di purga (Figura 7.14) si nota una diminuzione apparente del valore di transfer rate per l'idrogeno che diventa tanto più marcata quanto maggiori divengono le differenze di pressione considerate.



Un tale comportamento potrebbe essere spiegato considerando sempre la presenza di fenomeni di polarizzazione di concentrazione che porta ad una sostanziale diminuzione della forza spingente all'interno del sistema all'interno del modulo. Alcune analisi fluidodinamiche di cui si è già accennato in precedenza e che sono state svolte in parallelo al presente lavoro hanno però rivelato che il peso maggiore è legato all'esistenza nel caso delle prove senza purga anche di un flusso convettivo tipo Poiseuille legato alla presenza in queste prove di una reale differenza di pressione ai lati della membrana piuttosto che ad una sola differenza di pressione parziale.

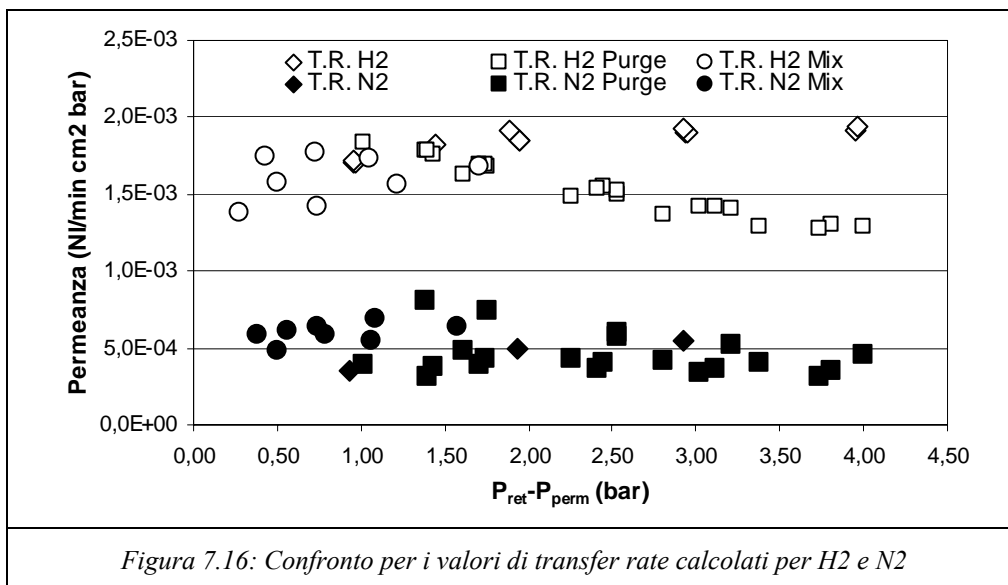
A titolo di esempio si riporta il confronto tra i dati ricavati dagli esperimenti di permeazione senza gas di purga di permeato per unità di pressione e la curva simulata (Figura 7.15):



Se si considera infatti la presenza dei due meccanismi di trasporto nei mezzi porosi, Knudsen e Poiseuille, in parallelo risulta immediato comprendere come nel caso di presenza di gas di purga si annulli il contributo al flusso di permeato di tipo convettivo, discostandosi in questa maniera dai dati sperimentali ottenuti per prove senza gas di purga.

Tale contributo dipendendo dal valore di pressione medio risulta quindi molto più rilevante in corrispondenza delle alte pressioni giustificando il progressivo scostamento.

La riduzione di permeabilità si riflette ovviamente anche nei valori di permeanza calcolati e mostrati per completezza in Figura 7.16.



8. Conclusioni

La presente tesi si proponeva di approntare un sistema per lo studio della permeazione a miscele di membrane per la separazione di idrogeno e di testare con esso le potenzialità di una serie di membrane inorganiche a separare tale composto da miscele di gas provenienti dal reforming di metano. Tale lavoro era infatti inquadrato in un progetto relativo alla produzione e purificazione da reazioni di reforming ed il sistema in oggetto doveva permettere l'analisi delle membrane considerate in condizioni di alta temperatura e pressione in conformità alle condizioni operative del reattore di reforming appunto.

Nel corso della tesi si è dunque approntato un impianto per la caratterizzazione delle membrane inorganiche alla permeazione di idrogeno e sue miscele in un ampio range di temperatura e pressione. In particolare ad inizio progetto è stato realizzato un primo modulo in grado di testare membrane tubolari di diverse dimensioni con diametri fino a 1.25 cm e lunghezze fino a 15 cm mentre in un secondo momento, basandosi sui risultati sperimentali ottenuti nel corso della ricerca, si è anche proceduto alla progettazione di un secondo modulo ancora più versatile e dalla migliorata fluidodinamica, che non ha potuto però essere utilizzato nel periodo di questo dottorato.

In aggiunta alla parte più propriamente di hardware, il sistema di test è stato dotato anche di un interfaccia grafica, appositamente sviluppata per permettere il controllo diretto da parte dell'operatore di tutti i parametri operativi e della necessaria strumentazione di sicurezza per limitare il più possibile il rischio di incidenti dovuti alla pericolosità dei gas utilizzati nel corso della sperimentazione e alle condizioni di processo critiche sia in termini di pressione sia di temperatura.

Riguardo alle prove con miscele poi è opportuno evidenziare il fatto che, allo stato attuale, l'impianto è in grado di operare con al massimo tre gas di processo puri o miscelati, la sua struttura modulare lascia però aperta la possibilità di ampliare facilmente questo numero.

Nel periodo di dottorato sono poi state caratterizzate diverse membrane preparate da altri partner del progetto sia universitari che industriali e che nel corso della tesi sono state denominate numerandole da M1 ad M6.

La maggior parte di queste erano membrane inorganiche la cui selettività all'idrogeno era legata alla presenza di un sottile coating di Pd-Ag depositato su supporti porosi sia ceramici che metallici, e solamente una, la M6, completamente ceramica, basava le sue prestazioni su un meccanismo di tipo setacci molecolari.

Tutte le membrane sono state testate con protocolli simili ed in ogni caso seguendo le istruzioni date dai produttori. Di seguito si riportano brevemente i risultati delle diverse prove. Le membrane che hanno dato risultati più positivi nell'ambito della permeazione di idrogeno sono state sicuramente quelle denominate con M1 ed M2 per le quali si sono osservati dati di permeazione all'idrogeno in accordo con la legge di Sievert tipica della membrane dense in lega di palladio e valori estremamente elevati di selettività ancora un volta imputabili alla presenza di un coating metallico omogeneo e senza difetti di rilievo.

E' da notare inoltre che per entrambe le membrane si sono verificati fenomeni di variazioni di permeabilità attribuibili a cambiamenti morfologici delle membrane stesse dovuti all'esposizione all'idrogeno o ad altri gas come l'ossigeno od il monossido di carbonio; l'idrogeno e l'ossigeno hanno mostrato in particolare avere un effetto positivo sulla permeabilità all'idrogeno senza incidere sul valore di selettività mentre, il monossido è risultato avere effetti di depressione della permeabilità a causa di fenomeni di adsorbimento concorrenziale nei confronti dell'idrogeno sulla superficie della lega metallica.

In entrambi i casi si sono anche verificati fenomeni di depressione della permeabilità dell'idrogeno quando questo è stato alimentato in miscela e queste evidenze sono state giustificate, almeno preliminarmente, con fenomeni di polarizzazione di concentrazione in prossimità dei coating selettivi. E' da notare infatti che tali fenomeni sono stati particolarmente marcati, tanto da portare a deviazioni rispetto alla legge di Sievert, nel caso della membrana M1 dotata di valori decisamente più elevati di flusso rispetto alla M2 e dunque più esposta a fenomeni di questo tipo.

Per quanto concerne le altre membrane testate, quelle metalliche (M3, M4, M5) hanno mostrato valori di selettività decisamente bassi legati probabilmente ad una difettosità dello strato di lega palladio argento. A riprova di ciò in effetti si è evidenziata anche la presenza di altri meccanismi di trasporto che sono stati identificati con quelli caratteristici nel trasporto di gas in mezzi porosi (diffusione di Knudsen e trasporto convettivo di Poiseuille) quali appunto i supporti di tali membrane.

Anche la M6 seppur basata su meccanismi diversi ha mostrato un andamento della selettività di tipo Knudsen e ha dato in generale risultati scadenti legati ancora una volta ad una elevata difettosità del coating, in questo caso ceramico, selettivo.

Tale membrana come le precedenti non è stata perciò testata oltre ed è stata considerata inadatta alle applicazioni di separazione che erano oggetto della presente tesi.

Appendice

Test n°	P _{Ret} (bar)	P _{per} (bar)	Permeato (NI/min)	Permeanza (NI/min m ² bar ^{0.5})	Tempo Stazionario (h)
1	2	1	0,26	220,07	1
2	3	1	0,51	244,06	0,75
3	4	2	0,52	311,21	0,2
4	4	3	0,28	367,41	0,2
Trattamento: Raffreddata e riportata in temperatura come da protocollo.					
5	2	1	0,37	314,48	0,25
6	3	1	0,64	308,81	0,25
7	3	2	0,35	390,27	0
8	2	1	0,34	293,00	0,25
9	3	1	0,62	301,29	0,03
10	4	1	0,83	293,55	0,06
11	5	1	0,97	277,29	0,25
12	4	1	0,89	314,61	0,03
Trattamento: Lasciata in atmosfera di azoto per circa 15 h a temperatura di esercizio.					
13	2	1	0,34	290,49	0,3
Trattamento: Raffreddata e riportata in temperatura come da protocollo.					
14	1,5	1	0,66	1043,15	5
Trattamento: Lasciata in atmosfera di azoto per circa 15 h a temperatura di esercizio.					
15	1,5	1	0,70	1102,80	0,3
Trattamento: Lasciata in atmosfera di azoto per circa 15 h a temperatura di esercizio.					
16	1,5	1	0,62	981,90	0,8
Trattamento: Raffreddata e riportata in temperatura come da protocollo.					
17	1,5	1	0,90	1411,45	1,7
Trattamento: Lasciata in atmosfera di azoto per circa 15 h a temperatura di esercizio.					
18	1,5	1	0,84	1314,11	1,6
19	1,5	1	0,80	1265,44	0
Trattamento: Lasciata in atmosfera di idrogeno in temperatura per circa 4gg					
20	1,5	1	0,60	949,58	6 (N.R.)
Trattamento: Lasciata in atmosfera di azoto per circa 15 h a temperatura di esercizio.					
21	1,5	1	0,57	903,07	3 (N.R.)
Trattamento: Lasciata in atmosfera di idrogeno in temperatura per circa 15 h e passata con N2 per 3 h					
22	1,2	1	0,23	840,44	0,5
23	1,35	1	0,43	945,91	0
24	1,5	1	0,61	957,19	0
25	1,7	1	0,81	948,02	0

Tabella A.1: Prove di permeazione ad Idrogeno puro su M1

Test n°	C _{H2}	P _{Ret}	P _{per}	Permeato	Permeanza	Temperatura
	(%vol)	(bar)	(bar)	(NI/min)	(NI/min m ² bar ^{0.5})	(°C)
26	100	2	1	0,17	134,97	400
27	100	3	1	0,72	347,59	400
28	100	4	2	0,5	289,92	400
Trattamento: Lasciata in idrogeno per 10h ca e flussaggio di aria alla temperatura di prova per circa 2 h						
29	100	1,23	1,04	0,35	1347,35	400
30	100	1,23	1,02	0,39	1391,83	400
31	100	1,5	1,02	0,69	1136,15	400
32	100	1,5	1,04	0,69	1190,77	400
33	100	1,5	1,03	0,72	1272,92	400
34	100	1,71	1,03	0,85	1026,80	400
Trattamento: Portata a 500°C in atmosfera di azoto con rampa da 100°C/h						
35	100	1,11	1,04	0,22	2095,16	500
36	100	1,2	1,05	0,43	2049,58	500
37	100	1,05	1,06	0,90	1612,72	500
Trattamento: Portata a 300°C in atmosfera di azoto con rampa da 100°C/h.						
38	100	1,11	1,04	0,08	628,55	300
39	100	1,2	1,04	0,15	607,84	300
40	100	1,5	1,05	0,039	654,14	300
41	100	1,71	1,05	0,54	662,42	300
42	100	2,01	1,05	0,77	683,87	300
Trattamento: Portata a 400°C in atmosfera di azoto con rampa da 100°C/h. Miscela 88%H ₂ -12%N ₂						
43	88	2	1,02	0,27	365,67	400
44	88	4	1,05	0,58	262,77	400
45	88	2	1,05	0,28	282,45	400
46	88	3	1,05	0,46	263,68	400
47	88	4	1,05	0,59	236,37	400
48	88	1,5	1,04	0,08	146,93	400
Alimentata miscela 50%H ₂ -50%N ₂						
49	50	3	1,03	0,24	194,01	400
50	50	4	1,05	0,41	205,97	400
51	50	5	1,05	0,58	176,78	400
52	50	6	1,05	0,68	165,98	400
53	50	7	1,05	0,82	146,12	400
54	50	3	1,05	0,21	120,02	400
55	50	5	1,05	0,57	130,13	400
Alimentata miscela 88%H ₂ -12%CO						
58	88	2	1,04	0,07	35,99	400
59	88	3	1,04	0,09	60,36	400
60	88	4	1,04	0,17	58,82	400
61	88	5	1,04	0,23	56,91	400

Tabella A.2: Prove di permeazione all' Idrogeno su M1 puro, a diverse temperature ed in miscela

Test n°	C _{H2feed}	C _{H2perm}	P	Permeato	Permeanza	Temperatura
	(%vol)	(%vol)	(bar)	(NI/min)	(NI/min m ² bar ^{0.5})	(°C)
Prove di breve durata (0,5 h circa)						
1	100	3,34	1,2	0,0351	17,84	400
2	100	4,21	2,01	0,0449	18,11	400
3	100	4,8	3	0,0519	17,45	400
4	100	7,85	6	0,0862	22,23	400
5	100	7,77	6,99	0,0861	20,54	400
6	100	8,3	8,01	0,0928	20,94	400
7	100	9,91	9	0,1104	24,43	400
8	100	9,68	9,99	0,1094	22,84	400
9	100	5,95	3,99	0,0638	19,21	400
Alimentata miscela 50%H ₂ -50%N ₂						
10	50	1,12	1,5	0,0116	7,2	400
11	50	1,47	2,01	0,0154	8,41	400
12	50	1,89	3	0,0198	9,1	400
13	50	1,95	3,99	0,0203	8,16	400
Prove di lunga durata (Fino al raggiungimento di stazionario durata variabile da 4 a 20 h)						
14	100	6,25	3,99	0,0676	20,53	400
15	100	5,82	3	0,0632	21,86	400
16	100	4,51	2,01	0,0479	19,50	400
17	100	7,24	5,01	0,0790	21,96	400
18	100	7,98	6	0,0879	22,74	400
19	100	8,63	6,99	0,0952	23,19	400
20	100	9,49	8,01	0,1056	24,52	400
21	100	10,47	9	0,1169	26,19	400
Alimentata miscela 50%H ₂ -50%N ₂						
22	50	4,16	3	0,0443	23,8	400
23	50	5,23	5,01	0,0561	24,61	400
24	50	6,41	8,01	0,0700	24,94	400
Trattamento: Esposizione a idrogeno per circa 15 h ambo i lati alla temperatura di prova						
25	100	9,98	3,99	0,1108	36,87	400
26	100	11,82	6	0,1338	37,86	400
Trattamento: Effettuato un intero ciclo termico di raffreddamento e riscaldamento						
27	100	7,30	2,01	0,0788	36,41	400
28	100	8,66	3	0,0955	35,53	400
29	100	9,80	3,99	0,1090	36,12	400
Alimentata miscela 90%H ₂ -10%N ₂						
30	90	6,81	2,01	0,0745	35,1	400
31	90	7,97	3	0,0881	35,3	400

32	90	9,3	3,99	0,1042	37,5	400
33	90	10,24	5,01	0,1161	37,89	400
34	90	10,31	6	0,1161	34,53	400
35	90	12,54	9	0,1456	35,92	400
36	90	13,38	9,99	0,1558	36,78	400
Alimentato idrogeno puro.						
37	100	13,92	9,99	0,1611	36,97	400
38	100	11,62	6	0,1316	37,07	400
39	100	12,91	8,01	0,1487	37,29	400
Alimentata miscela 50%H ₂ -50%N ₂						
40	50	4,72	3	0,0506	27,90	400
41	50	6,09	6	0,0662	27,32	400
Prove senza gas di purga						
42	100	100	6	0,35	115,18	400
43	100	100	3	0,10	68,45	400
44	100	100	5	0,28	109,40	400

Tabella A.3: Prove di permeazione su M2 all' idrogeno puro ed in miscela.

Test n°	C _{H2feed}	P _{Ret}	P _{per}	Permeato	Permeanza	Temperatura
	(%vol)	(bar)	(bar)	(NI/min)	(NI/min m ² bar)	(°C)
Prove con idrogeno puro						
1	100	1,5	1,04	0,04	28,52	451
2	100	2,01	1,04	0,12	41,03	450
3	100	2,49	1,04	0,2	45,9	450
4	100	3	1,04	0,28	47,87	449
5	100	3,51	1,04	0,36	48,84	450
6	100	3,99	1,04	0,44	49,98	449
7	100	3	1,04	0,28	47,87	449
Test n°	C _{N2feed}	P _{Ret}	P _{per}	Permeato	Permeanza	Temperatura
	(%vol)	(bar)	(bar)	(NI/min)	[NI/min m ² bar]	(°C)
Prove con azoto puro						
10	100	1,55	1,04	0,01	6,57	449
11	100	2,01	1,04	0,01	3,45	450
12	100	2,49	1,04	0,04	9,24	449
13	100	3	1,04	0,06	10,26	450
14	100	3,5	1,04	0,09	12,26	450
15	100	3,99	1,04	0,11	12,49	452
16	100	3	1,04	0,06	10,26	451
17	100	2,01	1,03	0,02	6,84	451
Test n°	C _{H2feed}	P _{Ret}	P _{per}	Permeato H ₂	Permeanza	Temperatura
	(%vol)	(bar)	(bar)	(NI/min)	[NI/min m ² bar]	(°C)
Alimentata miscela 50%H ₂ -50%N ₂						
18	50	2,01	1,03	0,03	29,31	450
19	50	3	1,04	0,08	33,92	449
Alimentata miscela 30%H ₂ -70%N ₂						
20	30	2,01	1,03	0,01	18,31	450
21	30	3	1,04	0,04	29,85	449
22	30	3,99	1,04	0,24	31,97	448

Tabella A.4: Prove di permeazione su M3 all' idrogeno puro ed in miscela e all'azoto.

Test n°	C _{H2feed}	P _{Ret}	P _{per}	Permeato	Permeanza	Temperatura
	(%vol)	(bar)	(bar)	(NI/min)	[NI/min m ² bar]	(°C)
Prove con idrogeno puro						
23	100	1,5	1,05	0,04	29,78	448
24	100	2,01	1,05	0,11	38,39	449
25	100	2,49	1,05	0,19	44,21	449
26	100	3	1,05	0,26	44,68	448
27	100	3,51	1,05	0,34	46,31	448
28	100	3,99	1,05	0,41	46,73	448
Test n°	C _{N2feed}	P _{Ret}	P _{per}	Permeato	Permeanza	Temperatura
	(%vol)	(bar)	(bar)	(NI/min)	[NI/min m ² bar]	(°C)
Prove con azoto puro						
29	100	1,5	1,05	0	0	444
30	100	2,01	1,05	0,01	3,49	444
31	100	2,49	1,05	0,03	6,98	444
32	100	3	1,05	0,06	10,31	444
33	100	3,51	1,05	0,08	10,90	444
34	100	3,99	1,05	0,1	11,40	444
Test n°	C _{H2feed}	P _{Ret}	P _{per}	Permeato H ₂	Permeanza	Temperatura
	(%vol)	(bar)	(bar)	(NI/min)	[NI/min m ² bar]	(°C)
Alimentata miscela 50%H ₂ -50%N ₂						
35	50	2,01	1,05	0,02	21,52	446
36	50	3	1,04	0,08	34,31	445
37	50	3,99	1,05	0,11	30,88	444
Alimentata miscela 60%H ₂ -40%N ₂						
38	60	2,01	1,03	0,03	24,05	449
39	60	3	1,04	0,1	34,49	448
40	60	3,99	1,05	0,16	35,12	448
Alimentata miscela 70%H ₂ -30%N ₂						
41	70	2,01	1,04	0,04	25,92	446
42	70	3	1,04	0,12	34,2	445
43	70	3,99	1,04	0,15	27,83	444

Tabella A.5: Prove di permeazione su M3 all' idrogeno puro ed in miscela e all'azoto dopo deposizione PVD

Test n°	C _{H2feed}	P _{Ret}	P _{per}	Permeato	Permeanza	Temperatura
	(%vol)	(bar)	(bar)	(NI/min)	[NI/min m ² bar]	(°C)
Prove con idrogeno puro						
44	100	1,5	1,04	0,01	7,28	445
45	100	2,01	1,04	0,04	13,82	445
46	100	2,49	1,04	0,08	18,49	443
47	100	3	1,04	0,12	20,51	448
48	100	3,51	1,04	0,16	21,70	447
49	100	3,99	1,04	0,21	23,85	447
Test n°	C _{N2feed}	P _{Ret}	P _{per}	Permeato	Permeanza	Temperatura
	(%vol)	(bar)	(bar)	(NI/min)	[NI/min m ² bar]	(°C)
Prove con azoto puro						
50	100	1,6	1,04	0	0	442
51	100	2,01	1,04	0	0	442
52	100	2,49	1,04	0	0	442
53	100	3	1,04	0,01	1,71	443
54	100	3,51	1,04	0,03	4,07	444
55	100	3,99	1,04	0,04	4,54	444
Test n°	C _{H2feed}	P _{Ret}	P _{per}	Permeato H ₂	Permeanza	Temperatura
	(%vol)	(bar)	(bar)	(NI/min)	[NI/min m ² bar]	(°C)
Alimentata miscela 50%H ₂ -50%N ₂						
56	50	2,01	1,04	0,004	4,02	445
57	50	3,99	1,05	0,06	15,96	444
Alimentata miscela 70%H ₂ -30%N ₂						
58	70	2,01	1,04	0,01	6,4	445
59	70	3,99	1,04	0,09	16,22	443
Alimentata miscela 60%H ₂ -40%N ₂						
41	60	2,01	1,04	0,01	7,85	443
42	60	3,9	1,04	0,06	13,24	443

Tabella A.6: Prove di permeazione su M3 all' idrogeno puro ed in miscela e all'azoto dopo trattamento termico.

Test n°	C _{H2feed}	P _{Ret}	P _{per}	Permeato	Permeanza	Temperatura
	(%vol)	(bar)	(bar)	(NI/min)	[NI/min m ² bar]	(°C)
Prove con idrogeno puro						
1	100	1,5	1,05	0,03	22,34	443
2	100	2,01	1,03	0,09	30,77	448
3	100	2,01	1,04	0,11	38	447
4	100	2,01	1,05	0,09	31,41	447
5	100	2,49	1,03	0,17	39,01	445
6	100	2,49	1,05	0,15	34,9	446
7	100	3	1,04	0,24	41,03	448
8	100	3	1,05	0,26	44,68	448
9	100	3	1,05	0,22	37,8	449
10	100	3,51	1,04	0,31	42,05	444
11	100	3,51	1,05	0,29	39,5	446
12	100	3,99	1,04	0,38	43,16	445
13	100	3,99	1,06	0,35	40,02	447
14	100	1,5	1,03	0,03	21,39	443
Test n°	C _{N2feed}	P _{Ret}	P _{per}	Permeato	Permeanza	Temperatura
	(%vol)	(bar)	(bar)	(NI/min)	[NI/min m ² bar]	(°C)
Prove con azoto puro						
15	100	1,61	1,04	0	0	445
16	100	2,01	1,03	0	0	445
17	100	2,01	1,04	0,01	3,45	446
18	100	2,01	1,05	0,01	3,49	448
19	100	2,49	1,04	0,04	9,24	449
20	100	3	1,03	0,04	6,8	443
21	100	3	1,04	0,06	10,26	445
22	100	3	1,05	0,05	8,59	446
23	100	3,51	1,05	0,08	10,9	447
24	100	3,99	1,03	0,08	9,06	448
25	100	3,99	1,05	0,09	10,26	448
26	100	5,01	1,04	0,12	10,13	448
Test n°	C _{H2feed}	P _{Ret}	P _{per}	Permeato H ₂	Permeanza	Temperatura
	(%vol)	(bar)	(bar)	(NI/min)	[NI/min m ² bar]	(°C)
Alimentata miscela 50%H ₂ -50%N ₂						
27	50	1,5	1,04	0	0	446
28	50	2,01	1,05	0,03	30,42	447
29	50	3	1,05	0,08	33,98	445
Alimentata miscela 70%H ₂ -30%N ₂						
30	70	2,01	1,04	0,05	30,97	446

31	70	3	1,05	0,12	33,79	446
32	70	3,99	1,05	0,15	26,74	448
Alimentata miscela 60%H ₂ -40%N ₂						
33	60	2,01	1,04	0,02	15,12	445
34	60	3	1,05	0,08	27,30	444
35	60	3,99	1,05	0,13	27,92	444
Alimentata miscela 90%H ₂ -10%N ₂						
36	90	2,01	1,05	0,08	31,87	443
37	90	3	1,05	0,19	36,08	445
38	90	3,99	1,05	0,3	37,21	444
39	90	2,01	1,04	0,07	27,29	445
Alimentata miscela 90%H ₂ -10%CO						
40	90	2,01	1,04	0,07	26,87	444
41	90	3	1,05	0,18	34,2	445
42	90	3,99	1,05	0,28	35,11	444

Tabella A.7: Prove di permeazione su M4 all' idrogeno puro ed in miscela e all'azoto

Test n°	C _{H2feed}	P _{Ret}	P _{per}	Permeato	Permeanza	Temperatura
	(%vol)	(bar)	(bar)	(NI/min)	[NI/min m ² bar]	(°C)
Prove con idrogeno puro						
43	100	2,01	1,04	0,05	17,27	451
44	100	3	1,04	0,12	20,51	451
45	100	3,99	1,04	0,19	21,58	450
46	100	5,01	1,04	0,26	21,94	451
47	100	6	1,04	0,33	22,29	451
48	100	6	1,04	0,33	22,29	452
49	100	2,01	1,04	0,04	13,82	451
50	100	3	1,04	0,12	20,51	452
51	100	5	1,04	0,27	22,85	452
52	100	6	1,04	0,35	23,64	452
53	100	6,99	1,04	0,43	24,21	452
54	100	7,99	1,04	0,49	23,66	452
Test n°	C _{N2feed}	P _{Ret}	P _{per}	Permeato	Permeanza	Temperatura
	(%vol)	(bar)	(bar)	(NI/min)	[NI/min m ² bar]	(°C)
Prove con azoto puro						
55	100	2	1,04	0	0	447
56	100	3	1,04	0	0	447
57	100	3,99	1,04	0	0	447
58	100	5,01	1,04	0	0	447
59	100	6	1,04	0,01	0,68	447
60	100	6,99	1,04	0,02	1,13	447
61	100	3,99	1,04	0	0	447
62	100	5,01	1,04	0	0	447
63	100	6	1,04	0	0	447
64	100	6,99	1,04	0,01	0,56	447
65	100	8,01	1,04	0,02	0,94	447
66	100	9	1,03	0,03	1,23	448
67	100	9,99	1,03	0,04	1,46	448
68	100	11,01	1,03	0,05	1,68	448
Test n°	C _{H2feed}	P _{Ret}	P _{per}	Permeato H ₂	Permeanza	Temperatura
	(%vol)	(bar)	(bar)	(NI/min)	[NI/min m ² bar]	(°C)
Alimentata miscela 50%H ₂ -50%N ₂						
69	50	3	1,04	0,016	8,28	447
70	50	6	1,04	0,094	17,57	447
71	50	8,97	1,04	0,167	18,79	446
Alimentata miscela 80%H ₂ -20%N ₂						
72	80	3	1,04	0,0689	16,45	446

73	80	6	1,04	0,23	20,92	450
74	80	2,01	1,03	0,0195	9,98	449
Alimentata miscela 90%H ₂ -10%CO						
75	90	2,99	1,04	0,08	15,75	449
76	90	5,01	1,04	0,18	18,23	447
Alimentata miscela 90%H ₂ -10%N ₂						
77	90	3	1,03	0,09	18,42	448
78	90	5	1,04	0,21	20,66	449

Tabella A.8: Prove di permeazione su M4 all' idrogeno puro ed in miscela e all'azoto dopo electroless deposition.

Test n°	C _{H2feed}	P _{Ret}	P _{per}	Permeato	Permeanza	Temperatura
	(%vol)	(bar)	(bar)	(NI/min)	[NI/min m ² bar]	(°C)
Prove con idrogeno puro						
1	100	1,5	1,04	0,07	50,99	452
2	100	2,01	1,04	0,18	62,18	456
3	100	2,49	1,04	0,28	64,70	457
4	100	3	1,04	0,39	66,67	452
5	100	3,51	1,04	0,51	69,18	452
6	100	3,99	1,04	0,63	71,56	451
7	100	2,01	1,04	0,19	65,63	445
8	100	3	1,05	0,41	70,45	446
9	100	3,99	1,05	0,65	74,08	445
Test n°	C _{N2feed}	P _{Ret}	P _{per}	Permeato	Permeanza	Temperatura
	(%vol)	(bar)	(bar)	(NI/min)	[NI/min m ² bar]	(°C)
Prove con azoto puro						
10	100	1,6	1,04	0	0	442
11	100	2,01	1,04	0,01	3,45	442
12	100	2,49	1,05	0,06	13,96	442
13	100	3	1,04	0,09	15,39	442
14	100	3,51	1,05	0,12	16,34	442
15	100	3,99	1,05	0,15	17,10	442
16	100	2,01	1,04	0,03	10,36	440
17	100	3	1,05	0,1	17,18	436
18	100	3,99	1,05	0,18	20,51	435
Test n°	C _{H2feed}	P _{Ret}	P _{per}	Permeato H ₂	Permeanza	Temperatura
	(%vol)	(bar)	(bar)	(NI/min)	[NI/min m ² bar]	(°C)
Alimentata miscela 50%H ₂ -50%N ₂						
19	50	2,01	1,04	0,04	41,18	450
20	50	3	1,04	0,11	48,16	447
21	50	3,99	1,05	0,18	49,94	446
Alimentata miscela 70%H ₂ -30%N ₂						
22	70	2,01	1,05	0,06	48,72	451
23	70	3	1,05	0,15	52,91	450
24	70	3,99	1,05	0,23	51,61	449
Alimentata miscela 90%H ₂ -10%N ₂						
25	90	2,01	1,05	0,08	52,21	451
26	90	3	1,05	0,18	55,60	450
27	90	3,99	1,05	0,27	53,52	449

Tabella A.9: Prove di permeazione su M5 all' idrogeno puro ed in miscela e all'azoto

Test n°	C _{H2feed}	P _{Ret}	P _{per}	Permeato	Permeanza	Temperatura
	(%vol)	(bar)	(bar)	(NI/min)	[NI/min m ² bar]	(°C)
Prove con idrogeno puro						
1	100	2,01	1,05	0,05	17,02	500
2	100	2,49	1,05	0,08	18,25	500
3	100	3	1,05	0,11	18,53	500
4	100	3,98	1,05	0,18	19,03	500
5	100	5	1,05	0,24	19,19	500
6	100	5,01	1,05	0,24	19,36	500
7	100	3,99	1,05	0,18	18,97	500
8	100	3	1,05	0,11	18,53	500
9	100	2,01	1,05	0,05	17,06	500
10	100	2	1,05	0,05	17,17	500
11	100	2,94	1,05	0,11	19,16	500
12	100	3,98	1,05	0,18	19,30	500
Test n°	C _{N2feed}	P _{Ret}	P _{per}	Permeato	Permeanza	Temperatura
	(%vol)	(bar)	(bar)	(NI/min)	[NI/min m ² bar]	(°C)
Prove con azoto puro						
13	100	1,98	1,05	0,01	3,55	500
14	100	2,99	1,05	0,03	4,99	500
15	100	3,98	1,05	0,05	5,52	500
Test n°	C _{COfeed}	P _{Ret}	P _{per}	Permeato H ₂	Permeanza	Temperatura
	(%vol)	(bar)	(bar)	(NI/min)	[NI/min m ² bar]	(°C)
Prove con monossido di carbonio						
16	100	2,01	1,05	0,01	3,37	500
17	100	3,00	1,05	0,03	4,95	500
18	100	3,98	1,05	0,04	4,47	500

Tabella A.10: Prove di permeazione su M6 all' idrogeno, all'azoto ed al monossido di carbonio.

Test n°	C _{H2feed}	P _{Ret}	P _{per}	Permeato H ₂	Permeanza	Temperatura
	(%vol)	(bar)	(bar)	(NI/min)	[NI/min m ² bar]	(°C)
Alimentata miscela 50%H ₂ -50%N ₂						
19	50	2	1,2	0,01	13,86	500
20	50	2,5	1,2	0,02	15,69	500
21	50	3	1,2	0,03	14,22	500
22	50	3,99	1,2	0,06	15,64	500
Test n°	C _{H2feed}	P _{Ret}	P _{per}	Permeato H ₂	Permeanza	Temperatura
	(%vol)	(bar)	(bar)	(NI/min)	[NI/min m ² bar]	(°C)
Alimentata miscela 67%H ₂ -33%N ₂						
23	67	2,01	1,2	0,02	17,51	500
24	67	2,5	1,2	0,04	17,66	500
25	67	3	1,2	0,06	17,32	500
26	67	3,99	1,2	0,09	16,75	500

Tabella A.11: Prove di permeazione su M6 all' idrogeno in miscela.

Test n°	Q _{H2feed}	Q _{N2purge}	ΔP	Permeato H ₂	Permeanza	Temperatura
	(NI/min)	(NI/min)	(bar)	(NI/min)	[NI/min m ² bar]	(°C)
Alimentazione H ₂ 1NI/min – Purga N ₂ 1NI/min						
28	1,05	1,03	2,53	0,12	15,03	500
29	1,05	1,03	1,39	0,08	17,84	500
30	1,05	1,03	1,76	0,09	16,74	500
31	1,05	1,03	3,21	0,14	14,08	500
32	1,05	1,03	4,00	0,16	12,83	500
33	1,05	1,03	2,53	0,12	15,17	500
Alimentazione H ₂ 0,5 NI/min – Purga N ₂ 0,5 NI/min						
34	0,52	0,52	1,61	0,08	16,24	500
35	0,52	0,52	2,25	0,11	14,86	500
36	0,52	0,52	1,01	0,06	18,32	500
37	0,52	0,52	2,80	0,12	13,64	500
38	0,52	0,52	3,38	0,14	12,84	500
Alimentazione H ₂ 0,5 NI/min – Purga N ₂ 1 NI/min						
39	0,52	1,03	1,74	0,09	16,91	500
40	0,52	1,03	2,45	0,12	15,47	500
41	0,52	1,03	1,43	0,08	17,58	500
42	0,52	1,03	3,11	0,14	14,13	500
43	0,52	1,03	3,80	0,15	12,96	500
Alimentazione H ₂ 0,5 NI/min – Purga N ₂ 0,8 NI/min						
44	0,52	0,82	1,70	0,09	16,96	500
45	0,52	0,82	2,41	0,12	15,37	500
46	0,52	0,82	1,40	0,08	17,82	500
47	0,52	0,82	3,02	0,13	14,19	500
48	0,52	0,82	3,73	0,15	12,80	500

Tabella A.12 Prove di permeazione su M6 all' idrogeno con gas di purga

Bibliografia

- [1] R. Ramachandran, R. K. Menon, "An overview of industrial uses of hydrogen", *Int. J. Hydrogen Energy* 23 (1998) 543.
- [2] EG&G Technical Services, Inc., Science Application International Corporation, "Fuel Cell Handbook", Sixth Edition, (2002).
- [3] F. Gallucci, A. Comite, G. Capannelli, A. Basile, "Steam reforming of methane in a membrane reactor: An industrial case study", *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 2994.
- [4] Y.S. Cheng, M.A. Pena, J.L. Fierro, D.C.W. Hui, K.L. Yeung, "Performance of alumina, zeolite, palladium, Pd_Ag alloy membranes for hydrogen separation from town gas mixture", *J. Memb. Sci.*, 204, (2002), 329.
- [5] D. Lee, S.T. Oyama, "Gas permeation characteristics of hydrogen selective supported silica membrane", *J. Memb. Sci.*, 210, (2002), 291.
- [6] S. Thomas, R. Schafer, J. Caro, A. Seidel-Morgenstern, "Investigation of mass transfer through inorganic membranes with several layers", *Cat. Tod.*, 67, (2001), 205.
- [7] J.H. So, S. M. Yang, S. B. Park, "Preparation of silica-alumina composite membranes for hydrogen separation by multi-step pore modifications", *J. Memb. Sci.*, 147, (1998), 147.
- [8] R. Bredesen, K. Jordal, O. Bolland, "High temperature membranes in power generation with CO₂ capture", *Chem. Eng. Proces.*, 43, (2004), 1129.
- [9] www.rebresearch.com.
- [10] M.D. Dolan, N.C. Dave, A.Y. Ilyushechkin, L.D. Morpeth, K.G. McLennan, "Composition and operation of hydrogen-selective amorphous alloy membranes", *J. Memb. Sci.*, 285, (2006), 30.
- [11] X.L. Pan, N. Stroh, H. Brunner, G.X. Xiong, S.S. Sheng, "Pd/ceramic hollow fibers for H₂ separation", *Sep. Pur. Tech.*, 32, (2003), 265.
- [12] H. Amandusson, L.G. Ekedahl, H. Dannetun, "Hydrogen permeation through surfacemodified Pd and PdAg membranes", *J. Memb. Sci.*, 193, (2001), 35.
- [13] B.K.R. Nair, M.P. Harold, "Pd-encapsulated and nanopore hollow fiber membranes: Synthesis and permeation studies", *J. Memb. Sci.*, 290, (2007), 182.
- [14] D. A. Pacheco Tanaka, M.A. Llosa Tanco, S. Niwa, Y. Wakui, F. Mizukami, T. Namba, T. M. Suzuki, "Preparation of palladium and silver alloy membrane on a porous α -alumina tube via simultaneous electroless plating", *J. Memb. Sci.*, 247, (2005) 21.

- [15] K. Hou, R. Hughes, "Preparation of thin and highly stable Pd/Ag composite membranes and simulative analysis of transfer resistance for hydrogen separation", *J. Memb. Sci.*, 215, (2003), 43.
- [16] Y.H.Ma, B.C. Akis, M.E. Ayturk, F. Guazzone, E.E. Enwall, I. P. Mardilovich" Characterization of intermetallic diffusion barrier and alloy formation for Pd/Cu and Pd/Ag porous stainless steel composite membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, (2004), 29.
- [17] F.C. Gielens, H.D. Tong, C.J.M. van Rijn, M.A.G. Vorstman, J.T. F. Keurentjes, "Microsystem technology for high-flux hydrogen separation membranes", *J. Memb. Sci.*, 243, (2004), 203.
- [18] V. M. Azambuja, D.S. dos Santos, " Hydrogen diffusivity and solubility in a Pd-Al alloy under conditions of hydride formation", *J. All. Comp.*, 383, (2004), 219.
- [19] G.L. Holleck, "Diffusion and Solubility of Hydrogen in Palladium and Silver-Palladium Alloys in Hydrogen in Metals II", ed. by G. Alefeld and J. Volkl (Springer, Berlin Heidelberg) 1978.
- [20] E. Wicke, G.H. Nernst, " Phase Diagram and Thermodynamic Behaviour of the Systems Pd/H₂ and Pd/D₂ at Normal Temperatures, H/D Separation Effects", *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*,68,(1964),224.
- [21] D.G. Westlake, ".Stoichiometries and interstitial site occupation in the hydrides of zrnj and other isostructural intermetallic compounds", *J.Less-Common Met.*, 75, (1980), 177.
- [22] G.J. Grasshoff, C.E. Pilkington, C.W. Corti, "The Purification of Hydrogen-A review of e technology emphasizing the current status of palladium membrane diffusion." *Plat. Met. Rev*, 27, 1983, 157.
- [23] G. Bohmholdt, E. Wicke," Zur diffusion von wasserstoff und deuterium in palladium un Pd-Legierungen", *Z. Phys.Chem.*,56, (1967), 133.
- [24] S. D. Axelrod, A. C. Makrides," X-Ray Studies of Hydrogen-Silver-Palladium Electrodes" *J. Phys. Chem.*, 68, (1964), 2154.
- [25] H. Brodowsky " On the non-ideal solution behaviour og hydrogen in metals", *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*,76,(1972),740.
- [26] S. Abate, G. Centi, S. Perathoner, F. Frusteri, " Enhanced stability of catalytic membranes based on a porous thin Pd film on a ceramic support by forming a Pd-Ag interlayer", *Cat. Tod.*, (2006) in press.
- [27] Y. Guo, G. Lu, Y. Wang, R. Wang, " Preparation and characterization of Pd-Ag/ceramic composite membrane and application to enhancement of catalytic dehydrogenation of isobutene", *Sep. Pur. Tech.*, 32, (2003), 271.
- [28] L.C. Witjens, J.H. Bitter, A.J. van Dillen, W.M. Arnoldbik, F.H.P.M. Habraken, K.P. de Jong, "Improving the control of the electroless plating synthesis of Pd/Ag membranes for hydrogen separation using Rutherford backscattering", *J. Memb. Sci.*, 254, (2005), 241.

- [29] V. Jayaraman, Y.S. Lin “Synthesis and hydrogen permeation properties of ultrathin palladium-silver alloy membranes”, *J. Memb. Sci.*, 104, (1995), 251.
- [30] B. McCool, G. Xomeritakis, Y.S. Lin, “Composition control and hydrogen permeation characteristics of sputter deposited palladium-silver membranes”, *J. Memb. Sci.*, 161, (1999), 67.
- [31] V. Jayaraman, Y.S. Lin, M. Pakala, R.Y. Lin. “Fabrication of ultrathin metallic membranes on ceramic supports by sputter deposition.”, *J. Memb. Sci.*, 99, (1995), 89.
- [32] H.-B. Zhao, G.-X. Xiong, G.V. Baron, “Preparation and characterization of palladium based composite membranes by electroless plating and magnetron sputtering” *Cat. Tod.*, 56, (2000), 89.
- [33] G.Y. Meng, L. Huang, M. Pan, C.S. Chen, D.K. Peng, “Preparation and characterization of Pd and Pd-Ni alloy membranes on porous substrates by MOCVD with mixed metal β -diketone precursors”, *Mat. Res. Bull.*, 32-4, (1997), 385.
- [34] C.S. Jun, K.H. Lee, “Palladium and palladium alloy membranes prepared by metal-organic chemical vapour deposition method (cold-wall)”, *J. Memb. Sci.*, 176, (2000), 121.
- [35] J.W. Dini, “Electroplating, electroless plating and electroforming”, *SUR/FIN* 90, July 9-12, 1990.
- [36] S.E. Nam, S.H. Lee, K.H. Lee, “Preparation of palladium alloy composite membrane supported in a porous stainless steel by vacuum electrodeposition”, *J. Memb. Sci.*, 153, (1999), 163.
- [37] S.E. Nam, K.H. Lee, “Hydrogen separation by Pd alloy composite membranes: Introduction of diffusion barrier”, *J. Memb. Sci.*, 192, (2001), 177.
- [38] S.L. Pyun, W.J. Lee, T.H. Yang, “Hydrogen diffusion through palladium-gold alloy coatings electrodeposited on palladium substrate under permeable boundary condition”, *Thin Sol. Films*, 311, (1997), 183.
- [39] C.C. Tai, F.Y. Su, I.W. Sun, “Electrodeposition of palladium-silver in a lewis basic 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride-tetrafluoroborate ionic liquid”, *Elect. Acta*, 50-28, (2005), 5504.
- [40] Y.S. Cheng, K.L. Yeung, “Effects of electroless plating chemistry on the synthesis of palladium membranes”, *J. Memb. Sci.*, 182, (2001), 195.
- [41] P.F. Aparicio, M. Benito, K. Kouachi, S. Menad, “Catalysis in membrane reformers: a high performance catalytic system for hydrogen production from methane”, *J. of Cat.*, 231, (2005), 331.
- [42] K.L. Yeung, S.C. Christiansen, A. Varma, “Palladium composite membranes by

electroless plating technique: relationship between plating kinetics, film microstructure and membrane performance”, *J. Memb. Sci.*, 159, (1999), 107.

[43] B.A. McCool, Y.S. Lin, “ Nanostructured thin palladium-silver membranes: effects of grain size on gas permeation properties”, *J. Memb. Sci.*, 36, (2001), 3221.

[44] R.E Buxbaum, A.B. Kinney, “ Hydrogen transport through tubular membranes of palladium coated tantalum and niobium”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, (1996), 530.

[45] F. Roa, J.D. Way, R.L. McCormick, S.N. Paglieri, “ Preparation and characterization of Pd-Cu composite membranes for hydrogen separation”, *Chem. Eng. J.*, 93, (2003), 11.

[46] Y. Sakamoto, S. Hirata, H. Nishikawa, “ Diffusivity and solubility of hydrogen Pd-Ag and Pd- Au alloys”, *J. Less. Com. Met.*, 88, (1982), 387.

[47] J. Shu, A. Adnot, B.P.A. Grandjean, S. Kaliaguine, “ Simultaneous deposition of Pd and Ag on porous stainless steel by electroless plating”, *J. Memb. Sci.*, 77, (1993), 181.

[48] K.S. Rothemeberger, A.V. Cugini, B.H. Howard, R.P. Killmeyer, M.V. Ciocco, B.D. Morreale, R.M. Enick, F. Bustamante, I.P. Mardilovich, Y.H. Ma, ”High pressure hydrogen permeate of porous stainless steel coated with a thin palladium film via electroless plating”, *J. Memb. Sci.*, 244, (2004), 55.

[49] Y. Huang, R. Dittmeyer, “Preparation and characterisation of composite palladium membranes on sinter-metal supports with a ceramic barrier against intermetallic diffusion”, *J. Memb. Sci.*, 282, (2006), 296.

[50] S.E. Nam, N.H. Lee, “Preparation and characterization of palladium alloy composite membranes with a diffusion barrier for hydrogen separation”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, (2005), 100.

[51] S. Tosti, L. Pettinali, S. Castelli, F. Sarto, S. Scaglione, V. Violante, “ Sputtered, electroless and rolled palladium-ceramic membranes”, *J. Memb. Sci.*, 196, (2002), 241.

[52] R.A. Oriani, ” A brief survey of useful information about hydrogen in metals”, *International Symposium on cold fusion and advanced energy sources*, (1994), Belarusian State University

[53] F.C. Gielens, H.D. Tong, M.A.G. Vortsman, J.T.F. Keurentjens, “ Measurement and modeling of hydrogen transport through high-flux Pd membranes”, *J. Memb. Sci.*, 289, (2007), 15.

[54] S. Tosti, A. Basile, L. Bettinali, F. Borgognoni, F. Chiaravallotti, F. Gallucci, “Long term tests of Pd-Ag thin wall permeator tube”, *J. Memb. Sci.*, 284, (2006), 393.

[55] Y.S. Cheng, M.A. Pena, J.L. Fierro, D.C.W. Hui, K.L. Yeung, “ Performance of alumina, zeolite, palladium, Pd-Ag alloy membranes for hydrogen separation from Towngas mixture”, *J. Memb. Sci.*, 204, (2002), 329

- [56] A.L. Mejdell, H. Klette, A. Ramachandran, A. Borg, R. Bredesen, "Hydrogen permeation of thin, free-standing Pd/Ag₂₃% membranes before and after heat treatment in air", *J. Memb. Sci.*, (2007) *In Press*.
- [57] F. Roa, J. D. Way, "The effect of air exposure on palladium copper composite membranes", *Appl. Surf. Sci.*, 240, (2005), 85.
- [58] K.W. Wang, S.R. Chung, T.P. Perng, "Selective oxidation of Pd and compositional reconstruction in Pd₇₀Ag₃₀ alloy nanoparticles", *J. All. Compd.* 417, (2006), 60.
- [59] A. Unemoto, A. Kaimai, K. Sato, T. Otake, K. Yashiro, J. Mizusaki, T. Kawada, T. Tsuneki, Y. Shirasaki, I. Yasuda, "Surface reaction of hydrogen on a palladium alloy membrane under co-existence of H₂O, CO, CO₂ or CH₄", *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, (2007), 4023.
- [60] A. Li, W. Liang, R. Hughes, "The effect of carbon monoxide and steam on the hydrogen permeability of a Pd/stainless steel membranes", *J. Memb. Sci.*, 165, (2000), 135.
- [61] F. Gallucci, F. Chiaravallotti, S. Tosti, E. Drioli, A Basile, "The effect of mixture gas on hydrogen permeation through a palladium membrane: Experimental study and theoretical approach", *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, (2007), 1837.
- [62] F. Sakamoto, Y. Kinari, F.L. Chen, Y. Sakamoto, "Hydrogen permeation through palladium alloy membranes in mixture gases of 10% nitrogen and ammonia in the hydrogen", *Int. J. Hydrogen Energy*, 22, (1997), 369.
- [63] S. Wilke, M. Scheffler, "Poisoning of Pd(1 0 0) for the dissociation of H₂: a theoretical study of co-adsorption of hydrogen and sulfur", *Surf. Sci.*, 329, (1995), 1605.
- [64] P.A. Gravil, H. Toulhoat, "Hydrogen, sulfur and chlorine coadsorption on Pd (1 1 1): a theoretical study of poisoning and promotion", *Surf. Sci.*, 430, (1999), 176.
- [65] A. Kulprathipanja, G.O. Alpetkin, J.L. Falconer, J.D. Way, "Pd and Pd-Cu membranes: inhibition of H₂ permeation by H₂S", *J. Memb. Sci.*, 254, (2005), 49.
- [66] B.D. Morreale, M.V. Ciocco, B.H. Howard, R.P. Killmeyer, A.V. Cugini, R.M. Enick, "Effect of hydrogen-sulfide on the hydrogen permeability of palladium-copper alloys at elevated temperatures", *J. Memb. Sci.*, 241, (2004), 219.
- [67] T.L. Ward, T. Dao, "Model of hydrogen permeation behaviour in palladium membranes", *J. Memb. Sci.*, 153, (1999), 211.
- [68] B. C. Akis, "Preparation of Pd/Ag-PSS Composite membrane for Hydrogen Separation" Thesis at Worcester Polytechnic Institute (2004).
- [69] B.D. Morreale, M.V. Ciocco, R.M. Enick, M.I. Morsi, B.H. Howard, A.V. Cugini, K.S. Rothenberger, "The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures", *J. Memb. Sci.*, 212, (2003), 87.

- [70] N.M. Peachey, R.C. Snow, R.C. Dye, "Composite Pd/Ta metal membranes for hydrogen separation", *J. Memb. Sci.*, 111, (1996), 123.
- [71] S. Hara, K. Sakaki, N. Itoh, "Decline in hydrogen permeation due to concentration polarization and Co hindrance in a palladium membrane reactor", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38,(1999), 4913.
- [72] F.L. Chen, Y. Kinari, F. Sakamoto, Y. Nakayama, Y. Sakamoto, "Hydrogen permeation through palladium- basedalloy membranes in mixtures of 10% methane and ethylene in the hydrogen", *Int. J. Hydrogen Energy*, 21, (1997), 555.
- [73] J.Zhang, D. Liu, M. He, H. Xu, W. Li, " Experimental and simulation studies on concentration polarization in H₂ enrichment by highly permeable and selective Pd membranes.
- [74] W. Liang, R. Hughes, " The effect of diffusion direction on the permeation rate of hydrogen in palladium composite membranes", *Chem. Eng. J.*, 112, (2005), 81.
- [75] R.J.R. Uhlhorn., K. Keizer., A.J. Burggraaf, " Gas and surface diffusion in modified γ -alumina systems" *J. Memb. Sci.*, 46, (1989), 225
- [76] J. Karger, D.M.Ruthven, "Diffusion in zeolites and other microporous solids" Wiley Interscience Publication, 1992.
- [77] G. He, Y. Mi,; P.L. Yue, G. Chen, "Theoretical study on concentration polarization in gas separation membrane processes", *J. Memb. Sci.*, 153 (1999) 243.
- [78] H. Takaba, S. Nakao, "Computational fluid dynamics study on concentration polarization in H₂/CO separation membranes". *J. Membrane Sci.* 249 (2005) 83.
- [79] H. Amandusson, L.G. Ekedahl, H. Dannelun," The effect of CO and O₂ on hydrogen permeation through a palladium membrane", *Appl. Surf. Sci.*, 153 (2000) 259