

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”



Scuola Politecnica e delle Scienze di Base

Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale

Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria

per l’Ambiente e il Territorio

**Produzione di idrogeno da acque di vegetazione in un reattore
a membrana**

Relatore:

Prof. Ing. Massimiliano Fabbricino

Candidata:

Carmela Cavezza

Matricola 324/278

Correlatore:

Ing. Silvano Tosti

ANNO ACCADEMICO 2012/2013

Abstract

Le acque di vegetazione dei frantoi oleari (AV), anche se prive di sostanze pericolose, quali metalli pesanti e agenti patogeni, hanno un carattere fortemente inquinante dovuto, in particolar modo, all'elevata concentrazione di sostanza organica, fosforo e composti fenolici.

Si può ben comprendere, quindi, come lo smaltimento delle AV sia uno dei maggiori problemi ambientali nei Paesi produttori di olio, in particolare in tutto il bacino del Mediterraneo.

Questa tesi di laurea, sviluppata a seguito di un'attività di tirocinio seguita presso i laboratori ENEA di Frascati, ha avuto lo scopo di valutare la possibilità di utilizzare le AV dei frantoi oleari come fonte di "energia verde".

In particolare, nella campagna sperimentale sviluppata nei laboratori ENEA è stata verificata la possibilità di utilizzare le AV come biomassa per la produzione di idrogeno ultrapuro mediante processi termochimici (*steam reforming, cracking, wsg*) che avvengono in un reattore a membrana. Un particolare obiettivo è lo studio di un catalizzatore innovativo per il trattamento delle AV caratterizzato da una ridotta produzione di metano e buona stabilità.

La membrana utilizzata (Pd-25% Ag) è stata riempita con 4.84 g di catalizzatore a base di Rh Pt sviluppato nei laboratori dell'Università degli Studi di Salerno.

Il principale vantaggio nell'utilizzo di un reattore a membrana rispetto ai dispositivi tradizionali è quello di ottenere conversioni più elevate poiché uno dei prodotti di reazione (in questo caso l'idrogeno) viene continuamente rimosso dall'interno del reattore.

Sul letto di catalizzatore hanno luogo le reazioni chimiche che producono tra l'altro, idrogeno che permea selettivamente attraverso il tubo permeatore. I prodotti di reazione (compreso l'idrogeno non permeato) ed i composti non reagiti costituiscono la corrente di retentato che viene analizzata con un gascromatografo.

Prima di procedere con le prove di reazione, le AV sono state filtrate e distillate allo scopo di eliminare circa il 50% dell'acqua così da raggiungere una composizione ottimale per i processi termochimici.

Le prove di reazione sul distillato di AV sono state effettuate mantenendo costante la temperatura del reattore (450 °C) e facendo variare la pressione di reazione (100-300-500 kPa) e la portata di acqua di vegetazione alimentata (10-15-20 g/h).

L'obiettivo è stato quello di verificare sperimentalmente la produzione di idrogeno a partire da una assegnata quantità di AV. A titolo di esempio si riportano nel grafico 1 i valori di idrogeno permeato al variare della pressione per la portata di 10 g/h.

Il parametro più significativo per discutere i risultati delle prove di reazione è la resa in idrogeno espressa in kg H₂ permeato/ton di distillato AV. Le prove sperimentali hanno mostrato valori di resa compresi nell'intervallo 1.8-3.25 kg H₂/ton di distillato AV.

Inoltre, l'analisi gascromatografica, condotta per ogni prova sulla fase gassosa di retentato, ha dimostrato l'efficacia del catalizzatore nel ridurre la formazione di metano. A titolo di esempio, nella figura 2 si riportano i risultati gascromatografici relativi alla portata di 10 g/h per la prova con decremento di pressione.

Nel corso della sperimentazione, si è operato, infine, un confronto relativamente alla portata di 10 e 15 g/h di distillato di AV, con una precedente campagna sperimentale condotta nelle stesse condizioni operative di temperatura, pressione utilizzando un catalizzatore commerciale a base di Pt su allumina.

Dal confronto è stata riscontrata, per il catalizzatore a base di Rh Pt, una maggiore selettività nei confronti dell'idrogeno che comporta una minore produzione di metano ed una maggiore stabilità, cioè una maggiore efficacia nel ridurre la formazione di coke che depositandosi sulla superficie del catalizzatore ne determina una progressiva perdita di efficienza.

Ai fini di un confronto sulla resa in idrogeno, essendo stati utilizzati nelle due sperimentazioni distillati aventi un diverso valore di TOC, la resa viene espressa in termini di kg H₂permeato/kg TOC. Le prove sperimentali hanno mostrato un valore massimo di resa pari al 32% in peso di H₂ su TOC per il catalizzatore usato nella

precedente campagna sperimentale e pari al 37% per il catalizzatore usato in questa sperimentazione.

Precedenti campagne sperimentali hanno dimostrato, inoltre, che con il processo messo in atto nei laboratori ENEA si riesce ad ottenere un abbattimento di circa il 50% dei fenoli. I valori di resa ottenuti in questo lavoro che arrivano, come già detto, fino a 3.25 kg H₂/ton di distillato AV e l'abbattimento del carico inquinante dimostrano l'applicabilità del processo per trattare in modo efficace le AV.

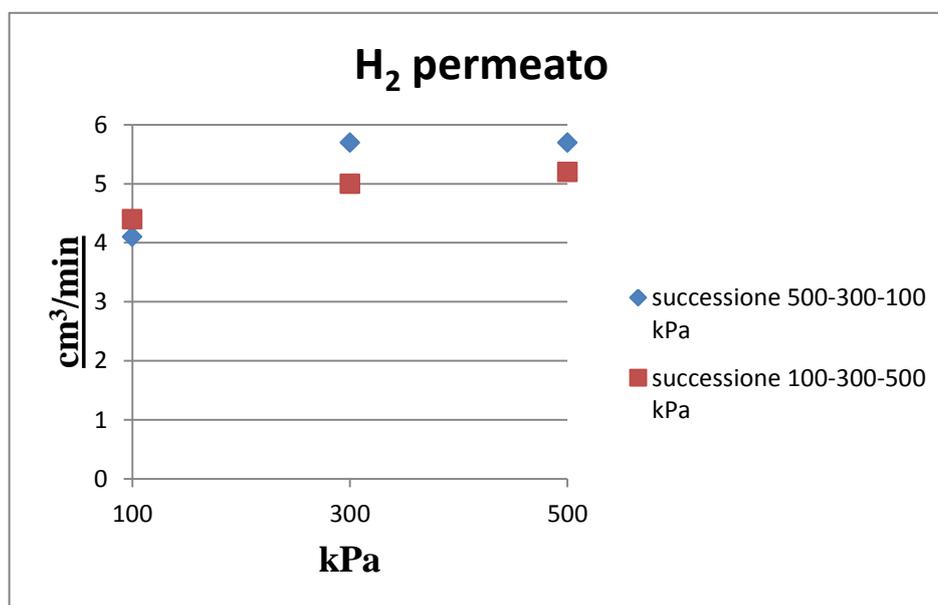


Figura1 *Idrogeno permeato al variare della pressione di reazione per la portata di 10g/h di distillato di AV.*

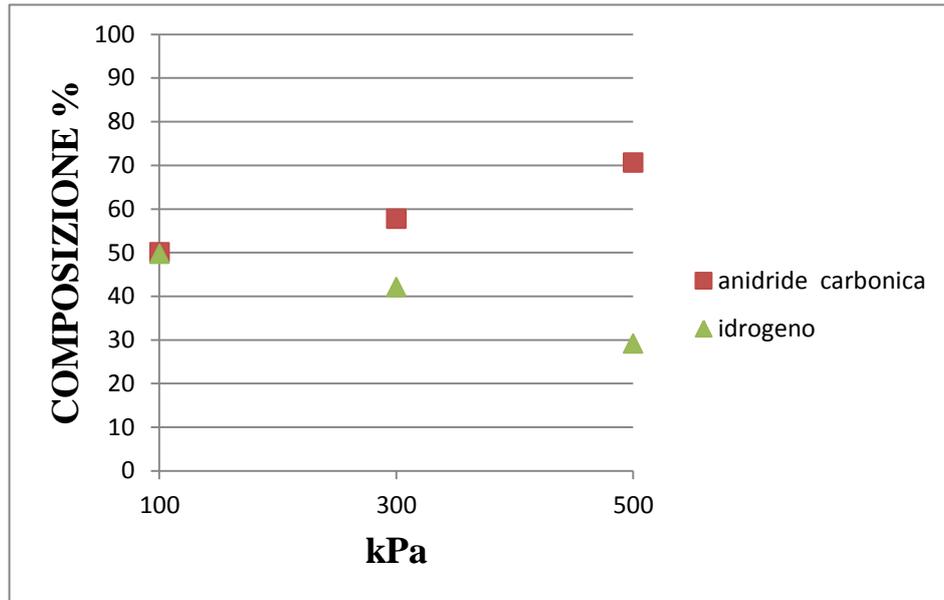


Figura2 *Composizione della fase gassosa del retentato per la prova con decremento di pressione relativa alla portata di 10g/h di distillato di AV.*