

*Silvano Tosti  
Associazione ENEA-  
Euratom sulla  
Fusione, C.R. ENEA  
Frascati (Roma)*

**Permeatori in lega di palladio sono utilizzati per la separazione di idrogeno da miscele gassose: tuttavia, il loro impiego è limitato dall'elevato costo dei materiali.**

Presso i laboratori del Centro ENEA di Frascati particolari membrane metalliche sono state studiate nell'ambito delle attività di ricerca e sviluppo relative al ciclo del combustibile dei reattori nucleari a fusione e, specificatamente, per la separazione di idrogeno e suoi isotopi. Gli importanti risultati ottenuti in termini di ridotto uso dei materiali preziosi e di elevati flussi di permeazione di idrogeno rispetto ai permeatori commerciali lasciano prevedere ricadute di rilievo anche per l'utilizzo più generale di queste membrane in altri campi energetici, quali per esempio la separazione e produzione di idrogeno ultrapuro.

Il palladio e le sue leghe presentano la caratteristica di essere selettivamente permeabili all'idrogeno: leghe commerciali di palladio con argento (20-25% in peso) sono state utilizzate per la produzione di tubi permeatori di spessore 100-200 mm (1, 2). L'aggiunta dell'argento al palladio, infatti, evita l'infragilimento conseguente all'idrogenazione aumentando così significativamente la durata dei permeatori; inoltre, le leghe palladio-argento presentano valori di permeabilità all'idrogeno maggiori rispetto al metallo puro. Permeatori in lega palladio-argento vengono utilizzati direttamente nei processi di

separazione di idrogeno da miscele gassose; mentre, altre importanti applicazioni riguardano l'impiego di queste membrane nella costruzione di reattori a membrana per reazioni di deidrogenazione (3, 4, 5). Questi ultimi dispositivi provvedono contemporaneamente sia a ospitare la reazione sia a separare l'idrogeno dai prodotti di reazione ottenendo così, rispetto a un reattore convenzionale, valori di conversione più alti. Le attività di sviluppo di tecnologie relative alla fusione nucleare condotte presso i laboratori dell'ENEA di Frascati hanno riguardato, tra l'altro, lo studio di membrane per la separazione di idrogeno e isotopi

(deuterio e trizio) in un processo che fa parte del ciclo del combustibile e che prevede l'estrazione e il recupero di trizio dal mantello di litio mediante reattori a membrana per la reazione di shift dell'acqua triziata (6, 7). Per queste applicazioni le membrane in lega di palladio devono essere completamente selettive; inoltre, pur non essendo in tal caso il costo dei materiali un problema rilevante, la riduzione degli spessori dei permeatori risulta comunque importante al fine di ridurre l'inventario di trizio (i.e. la quantità di materiale radioattivo intrappolato nel palladio). Il presente lavoro si è rivolto inizialmente

allo studio di membrane composite palladio-ceramica costituite da tubi ceramici porosi rivestiti mediante deposizione elettrolitica o sputtering con sottili film di Pd-Ag. In generale, in molte applicazioni relative alla separazione e produzione di idrogeno non è richiesta la completa selettività all'H<sub>2</sub>: in tali casi i pori del supporto ceramico non vengono completamente chiusi dal deposito metallico. Infatti, i valori comunque significativi che queste membrane presentano per il fattore di separazione dell'idrogeno rispetto agli altri gas consentono di ottenere rese più alte rispetto ai reattori tradizionali (8, 9). Dall'altra parte, per le applicazioni di nostro interesse in campo nucleare la necessità di avere la completa selettività ha richiesto, invece, la produzione di membrane palladio-ceramica con spessori maggiori del deposito di Pd-Ag (nell'intervallo 1-10 mm). In tali condizioni la dilatazione del metallo nei confronti del supporto ceramico come conseguenza dei cicli termici e di idrogenazione ha portato alla rapida rottura delle membrane per distacco del film di Pd-Ag (10).

Di conseguenza, la fase successiva di lavoro ha riguardato lo sviluppo di membrane in lega di palladio ottenute per laminazione di fogli sottili (membrane rolled) e di membrane composite palladio-metallo. Con queste membrane si è ottenuta una riduzione del materiale prezioso impiegato rispetto ai permeatori commerciali e buone prestazioni in termini di elevata permeabilità e durata.

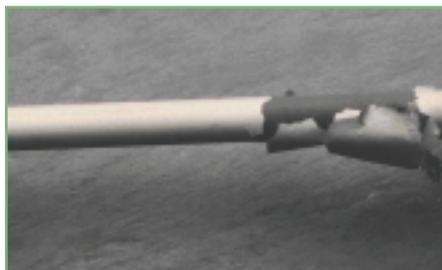


Figura 1

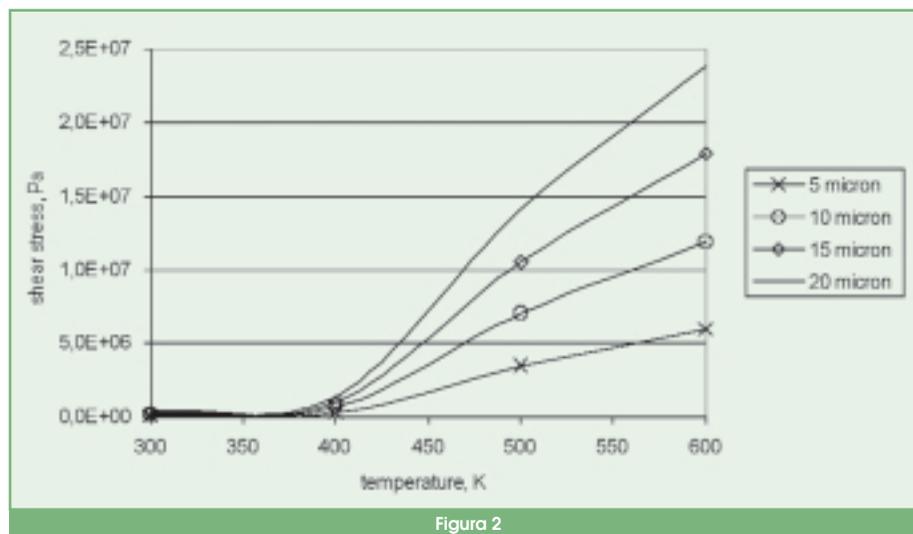


Figura 2

### Membrane sputtered ed electroless

Tubi porosi di allumina di diametro esterno 10 mm, spessore 1 mm e diametro dei pori di circa 12 μm sono stati usati come supporti per le membrane composite palladio-ceramica. Al fine di migliorare l'adesione del metallo, prima di effettuare il deposito dello strato metallico, questi supporti sono stati rivestiti da un top-layer ceramico dello spessore di 0,1 mm e pore size di 0,5 μm.

Utilizzando questi supporti, sono state prodotte membrane composite mediante deposizione di film di Pd-Ag con tecniche electroless con spessori del deposito metallico di circa 10-20 μm o mediante sputtering di spessori del Pd-Ag fino a circa 5 μm (10). Tuttavia, prove di caratterizzazione con idrogeno eseguite a temperature di 300-400 °C hanno evidenziato la limitata durata di queste membrane che presentavano il distacco del film di palladio con la conseguente perdita di selettività. Infatti, è possibile verificare che, a seguito dei cicli termici e di idrogenazione, le tensioni di taglio all'interfaccia metallo-ceramica dipendono dallo spessore del deposito metallico secondo la relazione:

$$\tau = \frac{E_{Pd-Ag} (\alpha_{H/Pd-Ag} - \alpha_{cer}) s}{L} \quad (1)$$

dove:

$\tau$  è la tensione di taglio all'interfaccia metallo-ceramica, Pa

$E_{Pd-Ag}$  è il modulo di Young della lega Pd-Ag, Pa

$\alpha_{H/Pd-Ag}$  è il coefficiente di dilatazione termica della lega Pd-Ag idrogenata

$\alpha_{cer}$  è il coefficiente di dilatazione termica del ceramico

$s$  è lo spessore del film metallico, m

$L$  è la lunghezza del tubo, m

Nella figura 1 è mostrata una foto di una membrana electroless danneggiata dal distacco del film metallico. Nel grafico di figura 2 è riportato l'andamento della tensione di taglio, così come calcolata dalla formula (1). Il valore limite per l'adesione del film metallico è di circa 1 MPa, mentre, a 300 °C con spessori di 5 μm si hanno valori della tensione di taglio di circa 5 MPa.

### Membrane rolled

Tubi a parete sottile di spessore circa 50 μm diametro 10 mm sono stati prodotti utilizzando una procedura di laminazione a freddo e successiva giunzione di fogli di Pd-Ag lungo la generatri-



Figura 3

ce. Questa giunzione è stata dapprima realizzata mediante saldatura TIG (procedimento di saldatura che usa un elettrodo di tungsteno in atmosfera di gas inerte): in tal caso si producevano zone termicamente alterate che, come conseguenza dei cicli di idrogenazione, divenivano sede di rotture (11). In seguito è stata quindi messa a punto una particolare procedura di saldatura per diffusione: le parti da saldare vengono accostate e su di esse viene esercitata un'adeguata pressione durante un trattamento termico che promuove la diffusione allo stato solido degli ioni metallici, in modo da garantire la saldatura delle parti (12). Sui tubi così ottenuti sono state condotte prove di permeazione di lunga durata (fino a 6 mesi) nell'intervallo di temperatura di 300-400 °C utilizzando pressioni interne di 0,1-0,2 MPa: queste prove hanno messo in evidenza elevati flussi di permeazione di idrogeno, completa selettività e buona stabilità chimica e meccanica. In figura 3 è mostrato un particolare di un tubo a parete sottile: all'interno di questo viene inserita una spirale in acciaio inox al fine di evitare il collasso a compressione. Questi permeatori sono stati inoltre impiegati per la costruzione di reattori a membrana per reazioni di deidrogenazione quali per esempio la reazione di shift dell'acqua e il reforming del metanolo: le prove di caratterizzazione hanno dimostrato la capacità di produrre idrogeno ultrapuro, oltre il già citato vantaggio di ottenere conversioni più alte rispetto ai reattori tradizionali (13, 14).

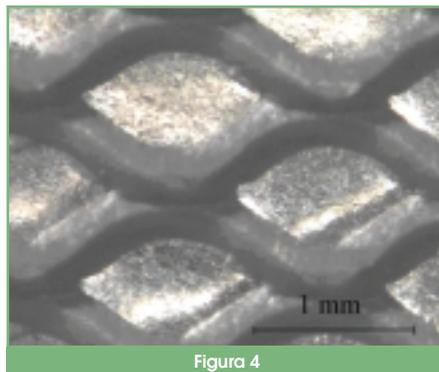


Figura 4

### Membrane metalliche composite

Raggiunti con le membrane rolled gli obiettivi di completa selettività all'idrogeno e di elevata stabilità e durabilità si è quindi studiato il modo di ridurre ulteriormente il costo di questi dispositivi (15).

#### Membrane supported

Tali membrane sono state ottenute mediante saldatura per diffusione di fogli di Pd-Ag su griglie o lamiere forate di acciaio o nichel. Le figure 4 e 5 riportano una fotografia d'insieme e una microfotografia della sezione di una membrana costituita da un foglio di Pd-Ag di spessore 50 µm supportato su una lamiera stirata di acciaio inossidabile. Nella microfotografia della sezione è riconoscibile tra i due metalli (il Pd-Ag in alto e l'acciaio in basso) la presenza di un composto intermedio di interdiffusione che assicura la saldatura

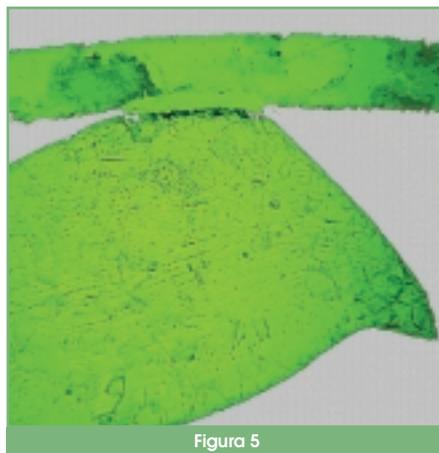


Figura 5

per diffusione. Un'altra membrana è stata prodotta supportando un foglio di Pd-Ag di spessore 42 µm sopra una lamiera forata di nichel: il tubo permeatore realizzato a partire da questa membrana è mostrato in figura 6. In questo permeatore le prove di caratterizzazione hanno mostrato valori dei flussi di idrogeno più alti rispetto alle membrane rolled; tuttavia, la selettività è stata misurata solo per alcune settimane a causa dell'insorgere di piccoli difetti (microfori) in alcuni punti di giunzione tra Pd-Ag e supporto.

Ovviamente lo spessore minimo di lega di palladio che può essere impiegato in queste membrane composite dipende dall'ottimizzazione dei processi di laminazione a freddo e di giunzione per diffusione: è ragionevole pensare che possano essere prodotte industrialmente membrane prive di difetti con spessore minimo dei fogli di Pd-Ag di circa 20 µm.

#### Membrane laminated

Alcune membrane composite di tipo laminated sono state realizzate utilizzando metalli di costo ridotto (tabella 1, a pagina successiva), che presentano elevati valori di permeabilità all'idrogeno. Infatti, come mostrato nel grafico di figura 7 (vedi a pagina seguente), la letteratura descrive alcuni metalli non nobili avere valori di permeabilità più alti del palladio (ad esempio Nb, V, Ta), mentre, altri metalli esibiscono comunque valori significativi di permeabilità (Fe, Ni). Tuttavia, tutti questi metalli mostrano, come conseguenza dell'elevata reattività nei confronti di molti gas, la formazione di

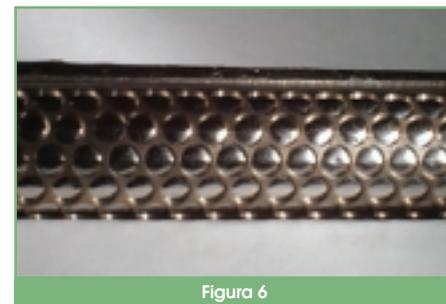


Figura 6

**Tabella 1 - Costo del palladio e di altri metalli proposti per la realizzazione di membrane per la separazione di idrogeno.**

	\$ kg <sup>-1</sup>	note
Acciaio	0,41	barre laminate a caldo, a
acciaio inox 18-8	0,59	rottami, a
Nichel	4,63	a
Niobio	6,61	b
Palladio	9323,70	a
Tantalo	74,96	b
Vanadio	12,06	c

<sup>a</sup> prezzo medio annuo (1998)                      <sup>c</sup> prezzo medio annuo del pentossido (1998)  
<sup>b</sup> prezzo fine anno del pentossido (1998)

(Fonte: Metal prices in the United States through 1998, U.S. Geological Survey, [http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/metal\\_prices/](http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/metal_prices/))

## Conclusioni

Il lavoro svolto ha permesso di produrre permeatori in lega di palladio completamente selettivi e di costo ridotto rispetto a quelli già proposti per la separazione e produzione di idrogeno e utilizzati in applicazioni di nicchia. In particolare, con le membrane rolled sono stati prodotti tubi a parete sottile che hanno dimostrato in prove di caratterizzazione di lunga durata buona stabilità ed elevati flussi di permeazione (12). Questi tubi sono stati provati sia presso i laboratori dell'ENEA che presso Istituti Universitari e del CNR: attualmente, tale tecnologia è disponibile per la successiva fase di sviluppo e di ingegnerizzazione da condurre in collaborazione con un partner industriale.

Inoltre, lo studio di membrane metalliche composite con l'impiego di materiali innovativi lascia prevedere ulteriori miglioramenti in termini di riduzione dei costi. Con riferimento alla tecnologia ben provata delle membrane rolled, utilizzando i dati di letteratura (16, 17), è possibile stimare che un tubo di spessore 50 µm è in grado di separare a 400 °C con una differenza di pressione transmembrana di 2 bar una portata di idrogeno di circa 14 Nm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> con un costo prossimo a 500 \$ m<sup>-2</sup>. Le membrane supported, sebbene necessitano di ulteriori sviluppi al fine di migliorarne l'affidabilità, promettono prestazioni migliori: con l'impiego di fogli di Pd-Ag di spessore 20 µm

composti superficiali (ossidi, nitruri, ecc.) che riducono notevolmente la permeazione dell'idrogeno.

Per evitare ciò la tecnica di saldatura per diffusione già studiata è stata modificata per rivestire questi metalli con film di Pd-Ag ottenendo così una membrana metallica composita multistrato che, se necessario, viene ridotta di spessore mediante successiva laminazione a freddo.

Ad esempio una membrana laminated è stata prodotta partendo da un foglio di nichel di spessore iniziale di 500 µm rivestito mediante diffusion welding con due fogli di Pd-Ag di spessore 28 µm. Questa membrana è stata quindi laminata a freddo ottenendo una lamina di spessore totale 140 µm: nella figura 8 è mostrata una microfotografia della sezione di tale membrana multistrato dove è possibile riconoscere i tre strati metallici.

Il tubo permeatore costruito con questa membrana è stato quindi caratterizzato in prove di permeazione mostrando valori di permeanza in accordo con quelli calcolati a partire dai valori di letteratura riportati per il Pd-Ag e il Ni.

Una membrana laminated è stata anche realizzata in maniera analoga alla precedente utilizzando una membrana di Nb rivestito con Pd-Ag. In questo caso le

buone prestazioni attese in termini di elevati valori di permeabilità sono andate però deluse a seguito della improvvisa rottura del permeatore, che è mostrato in figura 9 (a pagina successiva). Infatti, metalli quali Nb, V e Ta presentano elevati valori di permeabilità e hanno anche un'elevata solubilità all'idrogeno: l'idrogenazione provoca una marcata dilatazione del reticolo cristallino del metallo con la conseguente rapida rottura del materiale. Le attività future prevedono lo studio di leghe di questi materiali a elevata permeabilità con elementi in grado di ridurre la solubilità dell'idrogeno e quindi di assicurarne l'affidabilità.

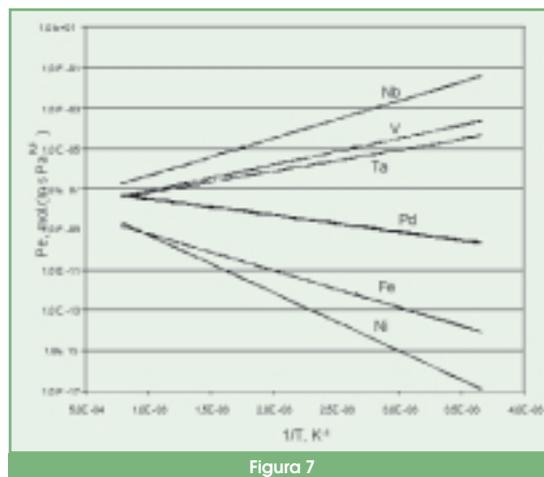




Figura 9

supportati ad esempio su griglie o reti in nichel è possibile stimare, nelle stesse condizioni operative citate sopra, un flusso di idrogeno di circa  $35 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  e un costo di  $200 \text{ \$ m}^{-2}$ . Il lavoro successivo riguarderà lo studio di applicazioni relative alla produzione di idrogeno ultrapuro mediante reforming di idrocarburi in reattori a membrana per alimentare celle a combustibile di tipo polimerico. Applicazioni di questo tipo vengono descritte sia con reattori tradizionali che con reattori a membrana (18, 19). In particolare, nel nostro progetto le membrane di palladio di basso costo in grado di separare selettivamente l'idroge-

no verranno utilizzate per costruire un reformer a membrana per produrre idrogeno da metanolo o etanolo. Il guadagno atteso in termini di conversione rispetto a un reattore tradizionale permetterà di avere un rendimento complessivo del sistema costituito dal reformer e dalla cella a combustibile molto elevato oltreché una ridotta emissione di inquinanti. Tali caratteristiche, insieme al peso e volume ridotto del reattore a membrana rispetto a un sistema costituito da un reattore tradizionale e da un permeatore, risulteranno particolarmente vantaggiose per applicazioni veicolari.

## Bibliografia

- (1) V.M. Gryaznov, "Hydrogen Permeable Palladium Membrane Catalysts", *Platinum Met. Rev.*, 1986, 30, (2), 68-72
- (2) J. Shu, B.P.A. Grandjean, A. Van Neste, S. Kaliaguine, "Catalytic Palladium-based Membrane Reactors: A Review", *Can. J. of Chem. Eng.*, vol. 69, Oct. 1991, 1036-1060
- (3) J.N. Armor, "Applications of Catalytic Inorganic Membrane Reactors to Refinery Products", *J. of Membrane Science* 147 (1998) 217-233
- (4) E. Kikuchi, "Membrane Reactor Application to Hydrogen Production", *Catalysis Today* 56 (2000) 97-101
- (5) E. Drioli, M. Romano, "Progress and Perspectives on Integrated Membrane Operations for Sustainable Industrial Growth", *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 1277-1300
- (6) H. Yoshida, H. Takeshita, S. Konishi, H. Ohno, T. Kurasawa, H. Watanabe, Y. Naruse, "A Feasibility Study of the Catalytic Reduction Method for Tritium Recovery from Tritiated Water", *Nuc. Tech./Fusion*, vol. 5, Mar. 1984, 178-188
- (7) S. Tosti, L. Bettinali, V. Violante, A. Basile, G. Chiappetta, S. Castelli, M. De Francesco, S. Scaglione, F. Sarto, "Catalytic Membrane Reactors for Tritium Recovery from Tritiated Water in the ITER Fuel Cycle", *Fus. Eng. Des.* 49-50 (2000) 953-958
- (8) J. Galuska, R.N. Pandey, S. Ahmed, "Methane Conversion to syngas in a Palladium Membrane Reactor", *Catalysis Today* 46 (1998) 83-89
- (9) G. Saracco et al., "High-temperature Membrane Reactors: Potential and Problems", *Chemical Engineering Science* 54 (1999) 1997-2017
- (10) S. Tosti, L. Bettinali, S. Castelli, F. Sarto, S. Scaglione, V. Violante, "Sputtered, Electroless, and Rolled Palladium-Ceramic Membranes", *J. of Membrane Science*, (2001) Vol 196/2, 241-249
- (11) S. Tosti, L. Bettinali, V. Violante, "Rolled thin Pd and Pd-Ag Membranes for Hydrogen Separation and Production", *Int. J. Hydrogen Energy* 25 (2000) 319-325
- (12) S. Tosti, L. Bettinali, D. Lecci, F. Marini, V. Violante, "Method of bonding thin foils made of metal alloys selectively permeable to hydrogen, particularly providing membrane devices, and apparatus for carrying out the same", *European Patent EP 1184125 A1*
- (13) A. Basile, L. Paturzo, F. Laganà, "The Partial oxidation of Methane to syngas in a Palladium Membrane Reactor: Simulation and Experimental Studies", *Catalysis Today* 67 (2001) 65-75
- (14) S. Tosti, G. Chiappetta, C. Rizzello, A. Basile, V. Violante, "Pd-Ag Membrane Reactors for Water Gas Shift Reaction", *Chemical Engineering Journal* 93 (2003) 23-30
- (15) S. Tosti, "Supported and Laminated Pd-Based Metallic Membranes", *Int. J. of Hydrogen Energy* 28 (2003) 1455-1464
- (16) H. Yoshida, S. Konishi, Y. Naruse, "Preliminary Design of a Fusion Reactor Fuel Cleanup System by the Palladium-Alloy Membrane Method", *Nuclear Technology/Fusion* vol. 3 (1983) 471-484
- (17) E. Serra, M. Kemali, A. Perujo, D.K. Ross, "Hydrogen and Deuterium in Pd-25 Pct Ag Alloy: Permeation, Diffusion, Solubilization, and Surface Reaction", *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 29A, March 1998, 1023-1027
- (18) W. Wiese, B. Emont, R. Peters, "Methanol Steam Reforming in a Fuel Cell Drive System", *J. of Power Science* 84 (1999) 187-193
- (19) S. Wieland, T. Melin, A. Lamm, "Membrane Reactors for Hydrogen Production", *Chemical Engineering Science* 57 (2002) 1571-1576