

# NUOVE TECNOLOGIE PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO: IL PROGETTO FISR

Diego Barba\*, Gaetano Iaquaniello °, Giulio C. Sarti \*\*

\*Dip. di Chimica, Ing. Chimica e Mat., Università de L'Aquila, Montelucio di Roio, 67040 L'Aquila;

° TECHNIP KTI spa Via Castello della Magliana, 75, 00148 Roma;

\*\*Dip. di Ingegneria Chimica, Min. e Tecn. Ambientali Università di Bologna Viale Risorgimento 2, 40136 Bologna

## SOMMARIO

Il progetto FISR affronta le problematiche cruciali per l'innovazione delle tecnologie di processo, beneficiando di competenze di avanguardia sia accademica sia industriale nell'ingegneria chimica e di processo italiana. La presentazione illustra le caratteristiche salienti e innovative del progetto in corso che, passando da una produzione di idrogeno, configurata in uno scenario petrolchimico, a quella dell'idrogeno come vettore energetico per autotrazione e produzione di energia termica/elettrica, si pone il problema di una forte innovazione tecnologica, che punti a strutturare un processo adattabile sia a piccole che a grandi e grandissime unità di produzione.

## PREMESSA

Il Fondo Integrativo Speciale per la Ricerca istituito dai Ministeri dell'Economia e delle Finanze, dell'Istruzione, Università e Ricerca, dell'Ambiente della Tutela del Territorio, delle Politiche Agricole e Forestali, affronta il programma strategico Nuovi Sistemi di Produzione e Gestione dell'Energia, nel cui ambito si inserisce la tematica: Sviluppo di tecnologie, componenti e sistemi innovativi per la produzione di idrogeno e per la separazione idrogeno-CO<sub>2</sub>, anche ai fini della riduzione dell'impatto ambientale. Il progetto dal titolo Idrogeno puro da gas naturale mediante reforming a conversione totale ottenuta integrando reazione chimica e separazione a membrana è stato approvato e finanziato in tale ambito, per un importo complessivo di circa 10 M€.

La proposta progettuale nasce all'interno di una collaborazione fra componente universitaria e industriale; l'organizzazione del progetto vede infatti fortemente interagenti l'università dell'Aquila (capofila) e la Società TP-KTI lungo tutte le fasi di strutturazione del processo innovativo e la loro azione congiunta consente di attivare i pacchetti di ricerca specialistica affidati alle altre Unità Operative e di ricevere dalle stesse le informazioni di ritorno per procedere alla sintesi e all'ottimizzazione del processo. Diviene pertanto elemento base della proposta la sinergia operativa, peraltro ben collaudata in collaborazioni pregresse, che vede riuniti apporti di ricerca da parte dell'università e di ingegneria da parte dell'industria consentendo così di costruire un progetto ben bilanciato sia con riferimento alla sua capacità di far avanzare le conoscenze di base nelle operazioni di reazione, di separazione ed adsorbimento/desorbimento sia nei suoi contenuti tecnologici, garanzia per uno sviluppo industriale dei risultati. Le quote di

partecipazione in percentuale sono di seguito elencate

- Università degli Studi di L'Aquila (capofila) 16%
- Università degli Studi di Bologna 10%
- Università degli Studi di Messina 10%
- Università degli Studi di Pisa 10%
- Università degli Studi di Salerno 10%
- Università degli Studi di Napoli "Federico II" 10%
- Università degli Studi di Roma "La Sapienza" 10%
- Consorzio Parco Scient. e Tecn. d'Abruzzo 10%
- TP-KTI spa Roma 14%

## INTRODUZIONE

L'uso del Vettore Idrogeno si presenta come una delle più promettenti strategie di breve e medio termine per intervenire drasticamente ed efficacemente sull'inquinamento urbano. La sua produzione su larga scala è basata sulle conoscenze accumulate dall'Ingegneria Chimica durante il ventesimo secolo nella produzione di idrogeno (utilizzato in una molteplicità di processi industriali) mediante reazioni di steam reforming di idrocarburi leggeri.

Alla fine del 2000 la produzione mondiale di idrogeno è stimata in 400 miliardi di Nm<sup>3</sup> pari a circa il 10% della produzione di petrolio. Più della metà di questa produzione avviene attraverso lo steam reforming del gas naturale ed un ulteriore 20% è ottenuto da cariche idrocarburiche più pesanti fino ad arrivare alla nafta. L'utilizzo di cariche ancora più pesanti della nafta (per esempio attraverso la gassificazione) o di fonti rinnovabili conduce a costi di produzione nettamente più elevati. Nel caso della gassificazione dei residui pesanti del petrolio o del coke i costi sono rispettivamente del 50% e del 100% più alti rispetto allo steam reforming del gas naturale.

La tecnologia dello steam reforming nasce negli anni trenta in Inghilterra presso la società ICI e viene finalizzata in tutti i suoi aspetti tecnologici alla fine del decennio successivo. La conversione endotermica a gas di sintesi avviene in un reattore catalitico, nel quale il calore necessario alla reazione viene ceduto dai fumi prodotti dalla combustione di una parte della carica: nasce così il moderno forno di steam reforming. Il gas di sintesi prodotto ( $H_2 + CO$ ) viene inviato ad una successiva conversione catalitica di CO a  $CO_2$ , con ulteriore produzione di idrogeno, seguito dalla rimozione della  $CO_2$  mediante adsorbimento su soluzioni acquose di MEA / DEA. Il processo si completa con la conversione del CO a  $CH_4$  (in un reattore di metanazione) con il conseguente ottenimento di idrogeno puro al 98% circa.

Nei successivi 50 anni fino ad oggi, mentre il reattore di reforming ha visto esclusivamente miglioramenti legati principalmente alla metallurgia dei tubi catalitici ed alle caratteristiche del catalizzatore (miglioramenti che hanno permesso di aumentare la temperatura di conversione ed il flusso di calore per unità di superficie e di diminuire il rapporto vapore/carica), nella purificazione del gas, alla fine degli anni '70, si è assistito ad una forte innovazione tecnologica con l'introduzione dell'operazione di adsorbimento su setacci molecolari. Questa tecnologia denominata PSA, (Pressure Swing Adsorption), sviluppata inizialmente dalla UOP americana, ha consentito da un lato di ridurre il numero delle apparecchiature dell'impianto (semplificando così lo schema e riducendo i costi d'investimento) e dall'altro ha dato luogo ad un forte incremento nella purezza dell'idrogeno prodotto. TP-KTI ha partecipato al miglioramento di questa tecnologia attraverso la realizzazione di numerosi impianti, contribuendo a svilupparne l'affidabilità. Attualmente la TP-KTI ha in corso di realizzazione, in Canada, la più grossa unità di produzione di idrogeno da gas naturale nel mondo, di potenzialità pari a  $200,000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ .

Passando da una produzione di idrogeno, configurata in uno scenario petrolchimico, a quella dell'idrogeno come vettore energetico per autotrazione e produzione di energia, si pone il problema di una forte innovazione tecnologica, che punti a strutturare un processo adattabile sia a piccole che a grandi e grandissime unità di produzione. Ad esempio, nel caso dell'autotrazione, uno studio commissionato nel 2000 dalla Ford Motor Company e dal USA Department of Energy, arriva alla conclusione che l'idrogeno in una prima fase può essere fornito al veicolo (equipaggiato con celle a combustibile) installando piccoli impianti di steam reforming da metano presso le stazioni di rifornimento o l'autorimessa di una flotta di veicoli. Si tratterebbe in tal caso di costruire piccole unità con capacità fra i 100 e i  $1000 \text{ Nm}^3/\text{h}$  distribuite sul territorio, evitando inizialmente i rilevanti costi legati ad un sistema di gasdotti. In una seconda fase, con la crescita del numero di veicoli ad idrogeno in circolazione, potrebbero essere costruiti impianti di maggiore dimensione collegati a più stazioni di servizio attraverso gasdotti territoriali.

Analogamente, nel campo della produzione di energia termica ed elettrica mediante celle a combustibile, si possono configurare due scenari: una produzione distribuita a livello di quartiere e/o associata in impianti di grandi/grandissime dimensioni da cui si dipartono reti di distribuzioni di idrogeno ed energia elettrica.

## **OBIETTIVI DEL PROGETTO**

Nonostante le numerose ricerche miranti ad ottenere

l'idrogeno per elettrolisi dell'acqua mediante energie alternative, se si intendono ottenere quantitativi significativi di idrogeno nel breve-medio periodo risulta indispensabile sviluppare una tecnologia efficiente che, partendo dalle attuali conoscenze industriali della reazione di reforming, sia in grado di utilizzare gas naturale (disponibile in grandi quantitativi) con un grado di conversione molto elevato e conseguente riduzione dei costi operativi.

Gruppi di ricerca conducono indagini sulla possibilità di far avvenire la reazione di reforming all'interno di tubi catalitici con pareti permeabili all'idrogeno. Questo tipo di approccio non appare promettente, data la grande differenza nella cinetica di generazione dell'idrogeno da una parte e di trasferimento attraverso la superficie dei tubi catalitici dall'altra. La possibilità di sviluppo tecnologico di questo tipo di approccio è pertanto limitata. La presente proposta, tenendo conto di queste differenze cinetiche, punta a separare le due fasi di reazione e di permeazione dell'idrogeno. Il processo si basa cioè sulla segregazione delle due fasi in due moduli distinti ma integrati che possono essere ripetuti per ottenere il reattore di conversione vero e proprio. La modellazione matematica delle operazioni unitarie non è che il primo passo per una definizione di queste unità dello schema di processo che verrà ottimizzato attraverso una simulazione globale in termini di conversione, efficienza termica e quindi di costo di produzione per unità prodotto (euro per  $\text{Nm}^3$  di idrogeno prodotto).

Il progetto nasce nell'alveo delle competenze tipiche dell'ingegneria chimica, detentrici da oltre mezzo secolo delle conoscenze scientifiche e tecnologiche alla base della realizzazione di impianti di produzione di idrogeno. Il progetto è stato sviluppato infatti da un raggruppamento costituito dalla maggior parte dei dipartimenti di ingegneria chimica delle Università Italiane, in collaborazione con la società di ingegneria chimica TP-KTI spa, leader mondiale nell'impiantistica chimica, in particolare principale licenziataria di tecnologie di produzione di idrogeno e realizzatrice di impianti a idrogeno con una quota del mercato mondiale pari al 40%. Una strutturata organizzazione fra la componente universitaria e quella industriale ha portato alla definizione di questo piano di ricerca con forte valenza realizzativa di seguito sintetizzata.

Il processo innovativo, che si intende sviluppare, con solide radici nel know-how esistente, assume come obiettivo la massimizzazione della conversione ad idrogeno a partire da gas naturale. Ciò viene attuato con la messa a punto di un reattore di nuova generazione, che ottimizza la resa di conversione attraverso step successivi di reazione chimica e separazione dell'idrogeno mediante membrane metalliche/ceramiche. L'idrogeno prodotto e purificato viene avviato ad uno stoccaggio di processo per la successiva utilizzazione. Il processo innovativo viene testato attraverso la realizzazione e sperimentazione su un impianto pilota dimostrativo con una potenzialità stimata in  $20-30 \text{ m}^3/\text{h}$  di idrogeno. La tecnologia che si intende mettere a punto si propone come una soluzione reale per la produzione di elevati quantitativi di idrogeno, necessari ove si voglia affrontare concretamente il problema dell'inquinamento urbano. Il processo infatti punta sia a trovare economia di scala su impianti di taglia medio-piccola, quali quelli che possono assistere aree di distribuzione di idrogeno per autotrazione, sia impianti di grandi e grandissime dimensioni, quali quelli che dovranno essere realizzati come punti di partenza di quantitativi elevati del vettore idrogeno.

L'obiettivo generale della presente proposta è pertanto la

realizzazione di un processo innovativo per la produzione di idrogeno a partire da gas naturale. Il punto di partenza su cui si baseranno le attività di ricerca e sviluppo sarà fissato dalla conoscenza del know-how esistente detenuto appunto dalla TP-KTI SpA e dalla idea di base sviluppata nell'Università di L'Aquila. Pertanto l'attività di innovazione si esplica in attività di R&D sui diversi aspetti del processo complessivo che verranno considerati e gestiti con un approccio complessivo ed unitario dall'ente proponente. In questa ottica tale obiettivo generale è articolato di una serie di macro-obiettivi che individuano appunto le linee di ricerca sopradescritte. Tali macro-obiettivi possono essere nel seguito sintetizzati:

- Definizione della struttura complessiva del processo e dello schema innovativo di reazione-separazione dell' $H_2$ ;
- Sviluppo di nuovi catalizzatori di reforming (autothermal e steam reforming);
- Sviluppo di nuovi materiali e di nuove configurazioni impiantistiche per la separazione dell'idrogeno con processi a membrana;
- Sviluppo del reattore di nuova concezione contenente l'accoppiamento reazione-separazione;
- Sviluppo di idonei sistemi di stoccaggio di processo con elevati standard di sicurezza;
- Messa a punto di un approccio innovativo nella gestione della sicurezza da un punto di vista ambientale e degli operatori di impianto;
- Realizzazione dell'impianto pilota innovativo con successiva realizzazione di prove sperimentali.

In questa logica scaturiscono pertanto le attività definite appunto nelle 6 linee sopradescritte che porteranno al raggiungimento dei macro-obiettivi con una serie di sotto-obiettivi che vengono descritti con maggiore dettaglio nel seguito. In particolare il raggiungimento del primo Macro-Obiettivo, oltre ad avere una sua struttura autonoma, viene alimentato anche dal raggiungimento degli altri 5 Macro-Obiettivi: in esso vengono convogliati infatti tutti i risultati ottenuti dalle varie unità operative. L'attività della Linea 1 (dove è previsto appunto il maggiore apporto tecnico-scientifico di UNIAQ e di TP-KTI) permetteranno in una prima fase del lavoro di ricerca di definire la piattaforma di lavoro per le altre unità operative e nella fasi finali dello studio di sviluppare il processo di produzione innovativo proposto. In questa maniera esso potrà essere così validato (l'innovazione riguarderà appunto i diversi aspetti del processo sopra riportati) e potranno essere così definiti gli aspetti legati alla applicazione in larga scala delle soluzioni tecnico-scientifiche proposte, considerando ovviamente anche gli aspetti legati alla sicurezza del vettore idrogeno nella sua gestione complessiva (fase di produzione, di separazione e di accumulo/stoccaggio).

## DESCRIZIONE SINTETICA DEL PROGETTO

L'utilizzo dell'idrogeno, come vettore energetico, pone l'Ingegneria Chimica di fronte alla necessità di sviluppare un'azione di ricerca, che, partendo dal know-how esistente in campo petrolchimico, sia in grado di mettere a punto una tecnologia innovativa di produzione di idrogeno che coniughi:

- il raggiungimento di una elevata resa di conversione in idrogeno, attraverso lo sviluppo di un reattore integrato di nuova generazione;
- una riduzione ed una integrazione delle operazioni unitarie costituenti il processo, che ben si adatti sia

alle basse che alle elevate potenzialità e che inoltre risulti adeguato ad installazioni in ambienti meno sofisticati rispetto alle raffinerie e agli impianti petrolchimici, dove oggi operano gli impianti di produzione dell'idrogeno;

Allo scopo di raggiungere gli obiettivi sopra elencati, la ricerca proposta mira a sviluppare un processo basato su un reattore integrato, in cui si alternano moduli di reazione catalitica (anche di natura diversa, quali steam reforming, reforming autotermico, shifting) e moduli di asportazione dell'idrogeno prodotto mediante membrane metallico-ceramiche. Una ottimizzazione delle sequenze catalitiche ed una contemporanea sottrazione dell'idrogeno prodotto consentono di prefigurare la possibilità di raggiungere elevati valori della conversione in idrogeno e nel contempo la separazione di questo dall'anidride carbonica fino allo stadio di purezza desiderato.

In questa ottica il progetto si concentra nello sviluppo di un processo di reazione a conversione totale, che attui unitariamente sia la reazione chimica di reforming autotermico/steam reforming e di shifting che la separazione dell'idrogeno, superando di fatto l'attuale tecnologia industriale che realizza queste operazioni in distinte sezioni dell'impianto.

Dallo sviluppo di questo reattore integrato deriva non solo una semplificazione in termini di numero di apparecchiature e dimensioni, ma anche un aumento della conversione della carica ad idrogeno e dell'efficienza termica del sistema, dovuto allo spostamento progressivo della conversione a seguito dell'asportazione dei prodotti di reazione.

La ricerca prevede infine la realizzazione di un impianto pilota, che, oltre a consentire campagne di sperimentazione atte a sviluppare un affidabile modello matematico del processo innovativo, è progettato con una logica "universale" ad elementi sostituibili, che consente di sperimentare catalizzatori, membrane e matrici, via via messi a punto dalle Unità Operative. Ulteriore caratteristica è la sua taglia di pilota industriale e dimostrativo, che consente la simulazione di campagne di marcia industriali e di conseguenza permette di attuare progettazioni di scale-up verso installazioni di tipo industriale.

La ricerca è strutturata in sei linee secondo lo schema seguente:

**Linea 1: Struttura del processo innovativo**, sviluppata in stretta sinergia, lungo tutte le attività, tra l'Università di L'Aquila (capofila) e la Società TP-KTI SpA. Quest'ultima apporterà know-how di base e di ingegneria realizzativa già durante la fase di messa a punto preliminare del processo innovativo. Il Parco Scientifico e Tecnologico affiancherà Università e TP-KTI durante le fasi successive ed in particolare durante la fase di simulazione matematica in modo tale che il suo Gruppo di Ingegneria di Processo acquisisca capacità di elaborazione delle prove sperimentali sul pilota mediante i modelli matematici messi a punto dall'Università.

La linea si sviluppa lungo l'intero arco della ricerca, con una prima zona dedicata alle attività preliminari di analisi finalizzata ad innescare le attività specialistiche di sperimentazione e modellazione matematica delle Unità Operative preposte alle linee di seguito illustrate. Rientri progressivi di informazioni derivanti dal progredire della ricerca delle unità specialistiche consentono di sviluppare un'attività di sintesi ed ottimizzazione del processo all'interno della Linea 1. Alla linea 1 risulta aggiunto l'obiettivo finalizzato alla messa a punto di un sistema informatizzato per la stima dei costi globali dell'idrogeno per impianti di grande

produzione.

**Linea 2: Catalizzatori per reforming a conversione totale:** sulla base degli ambiti di indagine definiti dalla Linea 1, le Unità Operative dell'Università di Salerno e dell'Università "Federico II" di Napoli sviluppano rispettivamente:

- attività di preparazione/caratterizzazione di nuovi sistemi catalitici sotto forma di polveri a base di nichel modificati con Pt o Pd e di supporti a base di ceria, zirconia e simili, ottimizzati per la reazione di reforming autotermico da gas naturale;
- attività di modellazione matematica relativamente agli aspetti cinetici e fluidodinamici del letto catalitico e validazione attraverso campagne di sperimentazione su un apparato pilota da laboratorio progettato e realizzato all'interno della Linea 2. Nella formulazione della linea 2 è stato inserito a tal proposito un nuovo obiettivo caratterizzato dalla realizzazione di un apparato per il reforming autotermico per la sperimentazione su scala laboratorio e predisposto per essere eventualmente testato sull'impianto pilota.

**Linea 3: Separazione dell'idrogeno mediante membrane;** in collegamento con la Linea 1, le Unità Operative dell'Università di Messina e di Bologna sviluppano rispettivamente:

- attività di preparazione/caratterizzazione di elementi di membrana ottenuti per deposizioni di film di palladio e sue leghe su supporti metallici e/o ceramici;
- attività di realizzazione, sperimentazione e modellazione matematica relativamente a moduli a membrana per la separazione di idrogeno dal gas di reazione.

I risultati di ricerca reimmessi nella Linea 1, unitamente a quelli della Linea 2, consentono di sviluppare un'azione di sintesi finalizzata al progetto di un modulo, che veda accoppiati letto catalitico e apparato di separazione a membrana, come elemento base dell'intero reattore integrato.

Nella formulazione della Linea 3 è stato inserito a tal proposito un obiettivo caratterizzato da una analisi di fattibilità e successiva realizzazione di un apparato di separazione a membrana per la sperimentazione in scala di laboratorio e predisposto per essere testato sull'impianto pilota.

**Linea 4: Modulo integrato di reazione catalitica e separazione idrogeno;** la sezione dell'UO di Roma "La Sapienza", dedicata allo studio della reazione ed al suo successivo accoppiamento con il sistema a membrana, opera sviluppando attività di simulazione matematica e di sperimentazione sulla reazione di steam-reforming con apporto di calore dall'esterno: vengono testati catalizzatori tradizionali e catalizzatori innovativi migliorati in collaborazione con l'Università di L'Aquila. In una seconda fase la UO realizza il prototipo su scala di laboratorio, sviluppa campagne di sperimentazione ed elabora il modello matematico del segmento integrato reattore catalitico/separatore a membrana. I risultati della ricerca reimmessi nella Linea 1 consentono di avviare una azione di sintesi e di ottimizzazione del processo.

**Linea 5: Sicurezza e sostenibilità ambientale del sistema di produzione e di stoccaggio di processo dell'idrogeno;** questa linea, precedentemente dedicata all' "accumulo di

**idrogeno"**, è ora totalmente rivolta alla sicurezza, alla sostenibilità ed allo studio dei materiali per la produzione di idrogeno. In essa sono stati trasferiti gli obiettivi inerenti il tema della sicurezza, precedentemente contenuti nella Linea 1. Sono stati aggiunti nuovi obiettivi finalizzati sia allo studio di apparati innovativi per aumentare l'affidabilità e la sicurezza degli operatori, sia agli aspetti connessi con la conduzione di impianto in regime stazionario e transitorio ed alla sua interazione con lo stoccaggio di processo soggetto a fluttuazioni derivanti dalla domanda. L'attività di ricerca è sviluppata dalla UO dell'Università di Roma "La Sapienza" per quanto concerne lo studio dei materiali e degli aspetti di sicurezza connessi con il ciclo produttivo e con le attività collegate alla sperimentazione sull'idrogeno. Gli obiettivi aggiunti, riguardanti la componentistica innovativa per la sicurezza e l'analisi del comportamento in condizioni transitorie del sistema impianto di produzione-stoccaggio di processo, vengono sviluppate dalle UO delle Università di Pisa e di Messina.

**Linea 6: Impianto pilota del processo di conversione totale;** sulla base delle specifiche generali di processo derivanti dalla Linea 1, le Unità Operative UNIVAQ, TP-KTI sviluppano attività di processo di ingegneria di dettaglio per la realizzazione del pilota e successivamente unitamente al PSTdA avviano la campagna di acquisizione della componentistica, costruzione e montaggio del pilota. L'attività di messa a punto, avviamento, sperimentazione ed interpretazione, mediante simulazione matematica, dei risultati sperimentali è affidata all'UO del PSTdA, sotto il coordinamento di TP-KTI per gli aspetti impiantistici, realizzativi e di conduzione e dell'UO dell'Università di L'Aquila per gli aspetti di interpretazione della campagna di sperimentazione condotta su gas naturale.

## RICADUTE TECNICO SCIENTIFICHE

Si è messo in evidenza il forte grado di integrazione fra la componente universitaria ed industriale e la conseguente natura della ricerca che coniuga aspetti teorici ed aspetti ingegneristici finalizzando il tutto ad una strategia orientata all'applicazione industriale. Per questo il progetto consentirà anche la nascita di un Centro di Eccellenza di Ingegneria Chimica, strutturato in rete, per ricerche nel campo dell'idrogeno. Infatti l'organizzazione con elevato grado di interazione delle diverse Unità Operative determina la nascita di una rete stabile che utilizza le risorse economiche sia per l'orientamento sulle tematiche dell'idrogeno di aree di ricerca specialistiche già di per sé organizzate, sia l'immissione di un rilevante numero di giovani ricercatori che affiancati dai ricercatori senior dell'università e dell'industria prefigurano un organico di tutto rispetto che vede operative circa 120 ricercatori, di cui 55 nuovi giovani immessi nel mondo della ricerca con borse di dottorato, assegni e contratti di ricerca. L'interesse della componente industriale ad investire per una stabilizzazione del Centro di Eccellenza costituisce un elemento di grande valore circa le future strategie di ricerca e il loro forte collegamento con il mercato. Ulteriore elemento di interesse è costituito dalla capacità di accogliere nella nascente organizzazione altri interessi industriali complementari a quelli ingegneristici come ad esempio quelli derivanti da grandi distributori/utilizzatori dell'idrogeno.