

Roma, Dicembre 2011

Attività ENEA nel campo della produzione di idrogeno (1)



Giulia Monteleone, S. Galli, . Naticchioni*

ENEA, UTRINN – Idrogeno e Celle a Combustibile

*Università di Roma “La Sapienza”, Dipartimento Ingegneria Chimica

- ◆ Fuel Processing di Idrocarburi
- ◆ Studio dei catalizzatori di reforming
- ◆ Purificazione e reforming del biogas
- ◆ Conclusioni

In tutto il 20esimo secolo la produzione di idrogeno è stata quasi totalmente indirizzata ad usi non energetici:

- assorbita quasi completamente dall'industria petrolifera per il miglioramento della qualità delle benzine (25% per hydrotreating, hydrodesulfurization, hydrocracking);
- e dalla chimica di base (ammoniaca 60%, e metanolo 10%);
- il restante consumato nei processi chimici della sintesi inorganica (acqua ossigenata), nei processi metallurgici e nell'industria elettronica ed alimentare.

A partire dagli anni '90 la produzione di idrogeno cominciò a suscitare interesse per l'alimentazione delle celle a combustibile, per applicazioni sia automobilistiche che stazionarie

Anche l'ENEA iniziò attività di ricerca sulla conversione del gas naturale in idrogeno, sviluppando un impianto sperimentale da 5 Nm³/h di H₂ prodotto

...equivalenti a circa 5 kW in termini di potenza elettrica ottenibile alimentando una cella PEM (campo di applicazione tipico della fornitura di potenza elettrica ausiliaria di un autoveicolo).



Impianto MEPOX

Le difficoltà tecnologiche riscontrate per la produzione di idrogeno a bordo, a partire da combustibili fossili, ha indotto ad un generale ripensamento sulle attività di ricerca da finanziare (la stessa posizione è stata presa dall' AIChE's negli USA sulle attività di ricerca sul "fuel processor on-board" [3]).

Produzione di idrogeno da idrocarburi
come applicazione per sistemi
cogenerativi stazionari di piccola e
media potenza.

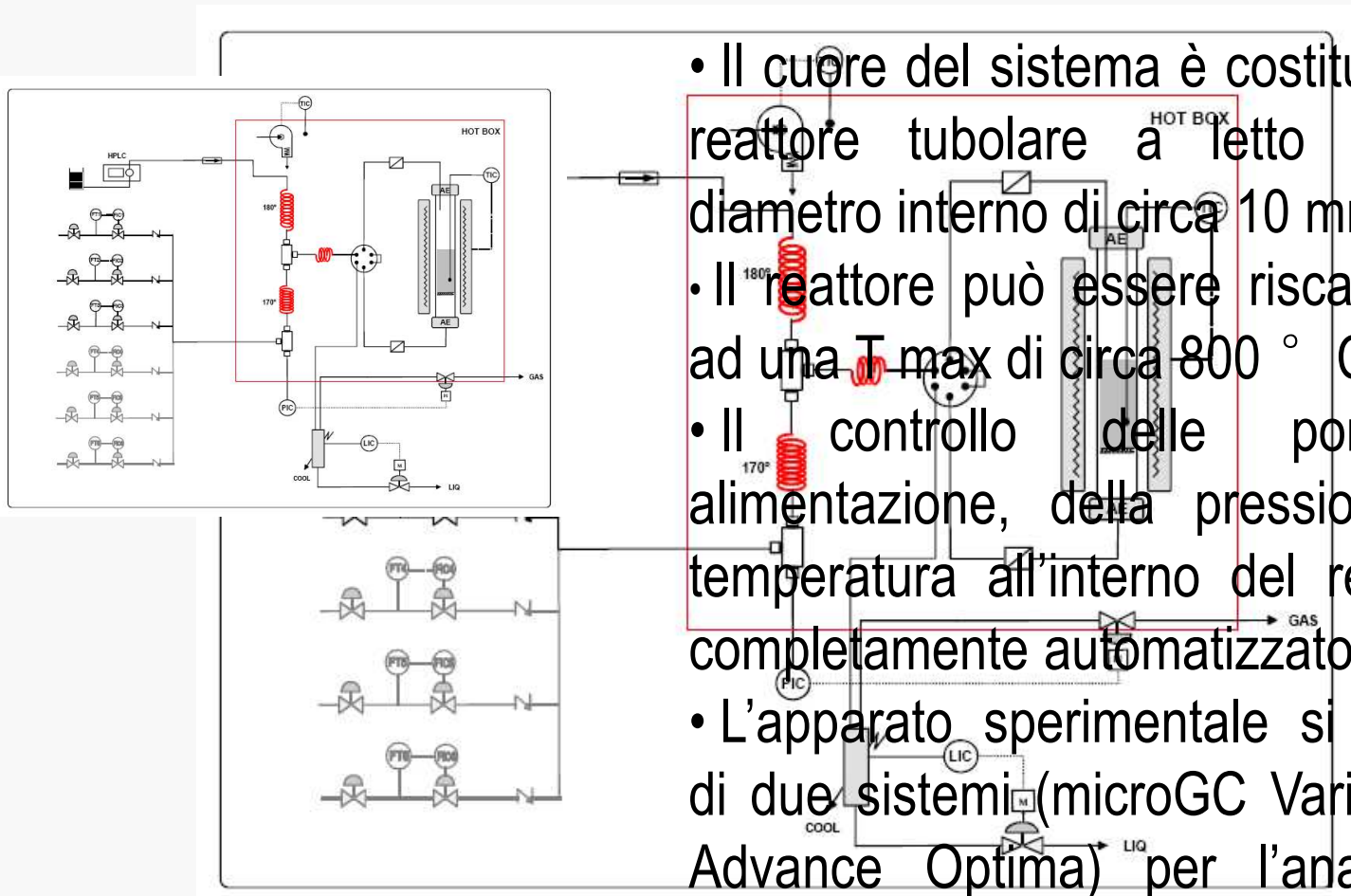
RIPENSAMENTO DELLE ATTIVITA' DELL'ENEA PARTENDO DALLE SEGUENTI CONSIDERAZIONI:

- ◆ Le ricerche nel settore dell'H₂ come vettore energetico e fuel cell hanno portato a studi innovativi su reattori (ad es. microreattori, reattori a membrana)...
- ◆ ..ma sulla catalisi eterogenea non si era osservato uno sviluppo commerciale di materiali alternativi a quelli dell'industria petrolchimica;
- ◆ La produzione industriale di H₂ e syngas continua ad essere quanto mai di interesse per il futuro, come pure la desolforazione degli idrocarburi;
- ◆ Da un approccio “parallelo”, ma “separato” delle attività, si cerca un approccio multidisciplinare tra competenze di stampo ingegneristico e chimico...
- ◆ ...individuando una prassi che parta dallo studio multidisciplinare dei materiali catalitici passando attraverso lo studio del reattore in scala da laboratorio, per arrivare allo scale-up del processo.

Studio dei catalizzatori di *reforming*

All'interno dell'Accordo di Programma Ministero Sviluppo Economico – ENEA, “Tema di ricerca 5.2.5.11 Celle a combustibile per Applicazioni Stazionarie Cogenerative”, è stata condotta un'attività di *Sviluppo ed ottimizzazione di sistemi di fuel processing*, che si è occupata della caratterizzazione delle reazioni di riforma del combustibile e della sintesi e caratterizzazione di nuovi catalizzatori.

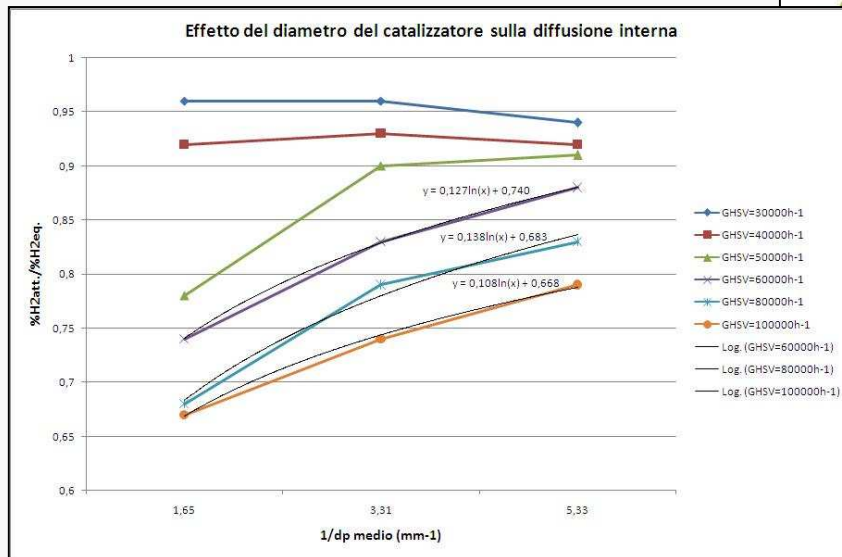
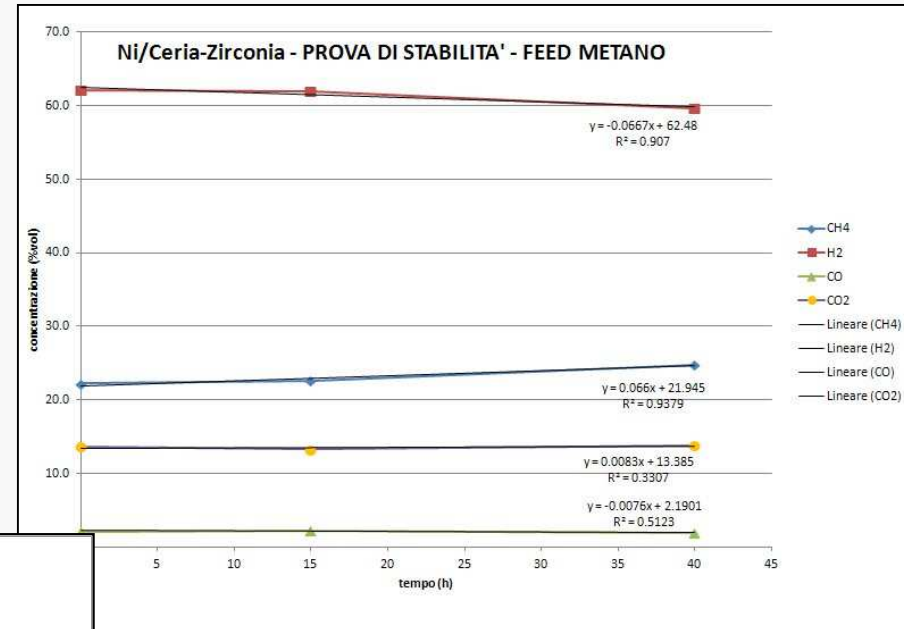
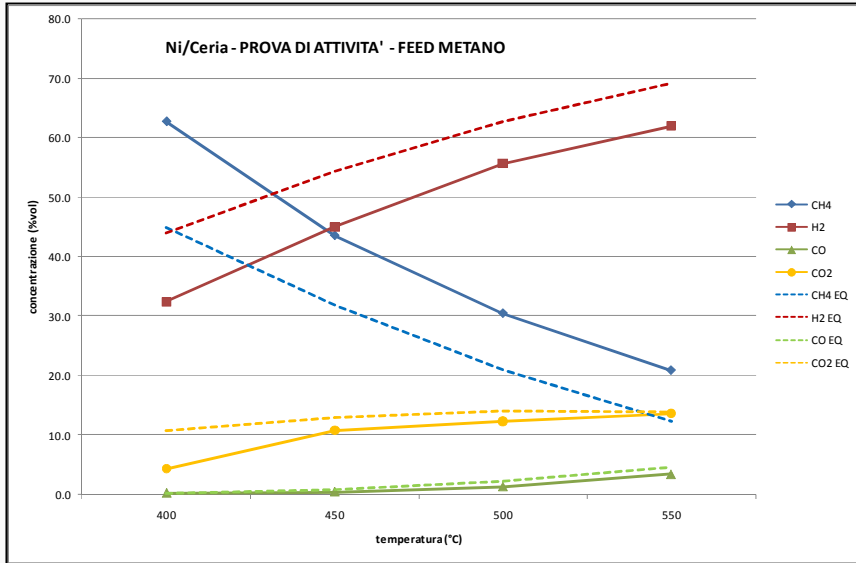




- Il cuore del sistema è costituito da un reattore tubolare a letto fisso dal diametro interno di circa 10 mm;
- Il reattore può essere riscaldato fino ad una T_{max} di circa $800^{\circ}C$;
- Il controllo delle portate di alimentazione, della pressione, della temperatura all'interno del reattore, è completamente automatizzato;
- L'apparato sperimentale si completa di due sistemi (microGC Varian, ABB Advance Optima) per l'analisi della composizione dei gas reagenti e prodotti.

Schema dell'apparato sperimentale.

Studio dei catalizzatori di *reforming*



Studio di ATTIVITA', STABILITA',
EFFETTO del DIAMETRO
PARTICELLA su diffusione interna....

Il biogas, prodotto dalla digestione anaerobica di residui organici, è oggi un'attraente fonte di energia rinnovabile e riceve inoltre molto interesse per la possibilità "riformato" in combustibile di alta qualità: l' H_2

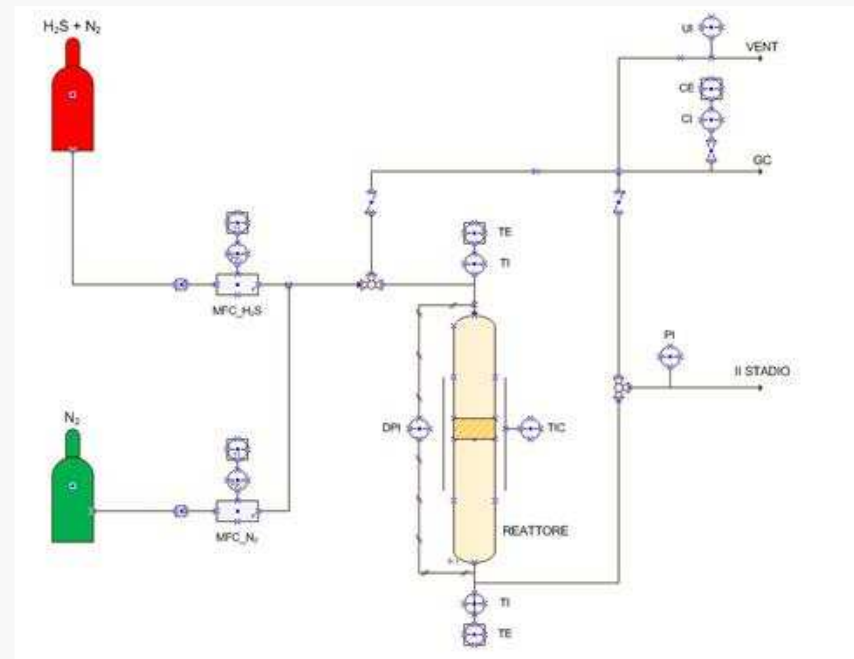
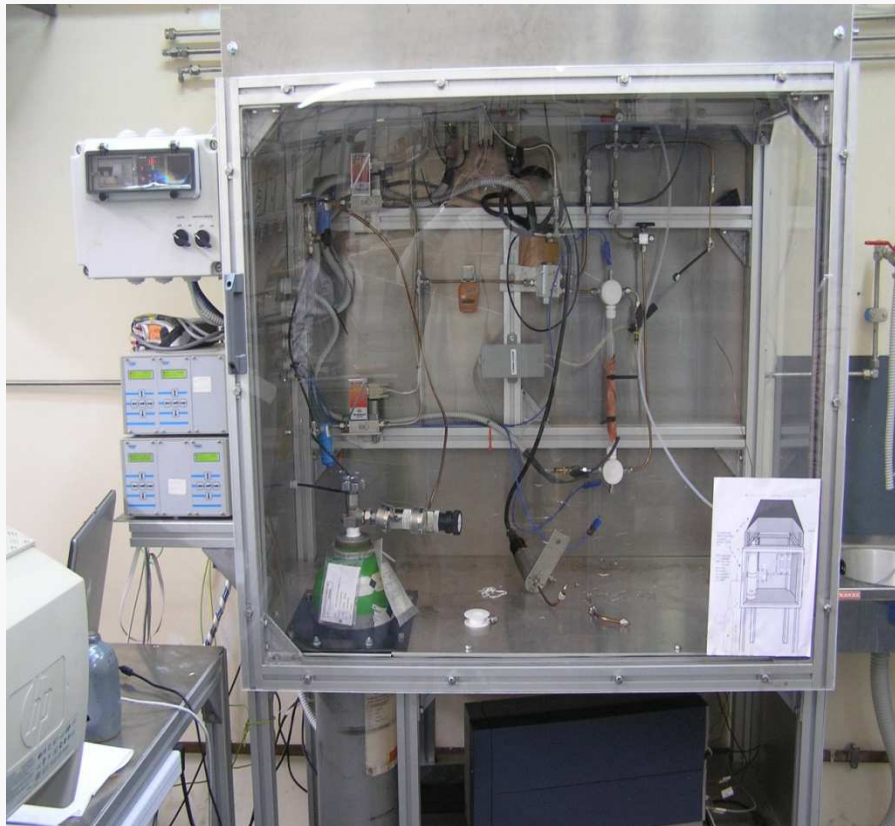
Come è noto infatti è costituito da una miscela con il 50-70% di CH_4 , 30-40% di CO_2 , con tracce di H_2 , e contaminanti quali di H_2S , silossani e alogenuri.

Attività ENEA sul clean-up ed il reforming del biogas sono condotte all'interno di progetti Nazionali ed Europei:

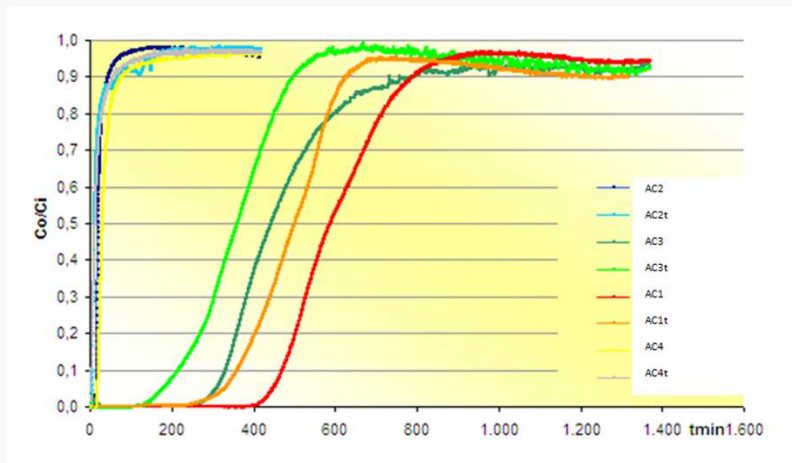
- AdP MSE-ENEA (studi sulla produzione elettrica locale da biomasse)
- CoMETHy (Compact Multifuel – Energy to Hydrogen Converter)

Purificazione del biogas

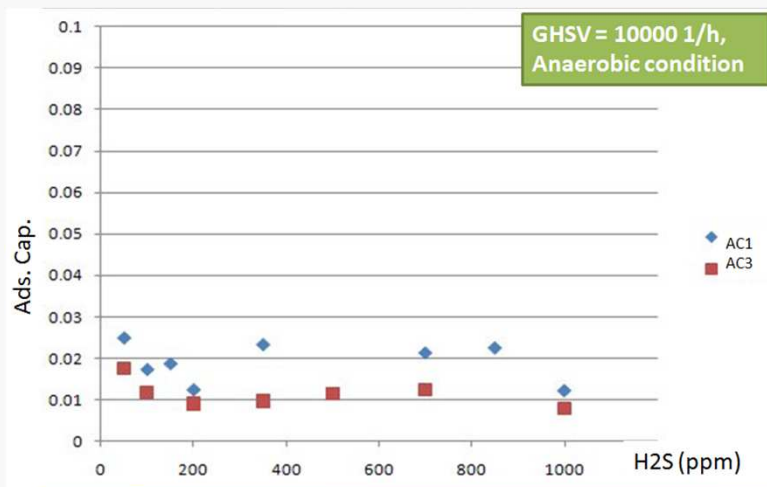
Le attività condotte sono state rivolte allo studio dei processi di rimozione attraverso l'adsorbimento e/o l'ossidazione selettiva su carboni attivi e ossidi metallici.



Purificazione del biogas

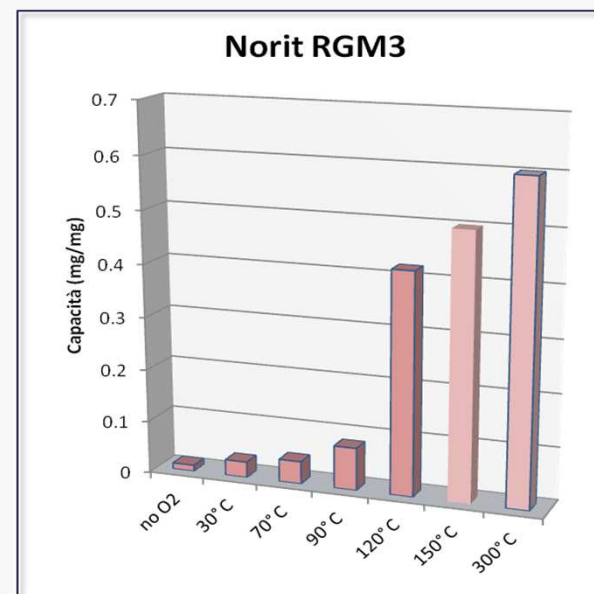


CURVE DI ROTTURA (SATURAZIONE CARBONI)



CAPACITA' DI ADSORBIMENTO A VARIE CONCENTRAZIONI DI H₂S

CARBONI ATTIVI



CAPACITA' DI ADSORBIMENTO A VARIE T

Purificazione del biogas



SELETTIVITA' AD SO₂

Conclusioni



- Le diverse esperienze di R&D condotte a partire dagli anni '90, hanno permesso la crescita in ENEA di competenze sia chimiche che ingegneristiche in grado di studiare e sviluppare un processo chimico catalitico nella sua interezza;
- Tali competenze di *reaction engineering* hanno dimostrato l'importanza di affrontare ogni argomento partendo dalla piccola scala per studiare i fenomeni e raccogliere informazioni fondamentali per il successivo scale-up;
- Le competenze sviluppate, le strutture sperimentali acquisite, sono un elemento importante ma non sufficiente ad una rete di collaborazione che vede, oltre che nelle Università, l'Industria quale motore trainante per l'innovazione ed il successo di qualsiasi progetto tecnologico.