

L'idrogeno come vettore energetico: stato delle tecnologie e dei sistemi

Casaccia, 19 giugno 2003

La produzione di idrogeno da idrocarburi

Sviluppo attuale delle principali tecnologie di reforming

*Marco Brocco
Romolo Infusino
Giulia Monteleone*

IDROCOMB

Il mercato

L'idrogeno prodotto è oggi quasi esclusivamente impiegato per usi non-energetici:

- ◆ **Industria chimica**
- ◆ **Industria alimentare**
- ◆ **Industria metallurgica**
- ◆ **Applicazioni elettriche**

Ovvero per usi energetici indiretti

- ◆ **Industria petrolchimica**

Il mercato

L'idrogeno prodotto oggi supera i $500 \times 10^9 \text{ Nm}^3/\text{anno}$

Dei quali $2/3$ sono assorbiti dall'industria petrolchimica, per la sintesi dell'ammoniaca e del metanolo, mentre $1/3$ è assorbito dall'industria non-energetica

Gli Stati Uniti contribuiscono alla produzione mondiale di idrogeno con circa il 20%

Produzione

Tecnologia	10 ⁹ Nm ³ /anno
Steam reforming del gas naturale	190
Ossidazione parziale di idrocarburi pesanti	120
Industria petrolifera (reforming di benzine)	90
Industria petrolchimica (produzione di etilene)	33
Altre industrie chimiche	7
Impianti Cloro-Soda	10
Raffinazione del carbone	50
TOTALE	500

Principali processi per la conversione di idrocarburi in idrogeno

- ◆ STEAM REFORMING (SR)
- ◆ OSSIDAZIONE PARZIALE (POX)
- ◆ REFORMING AUTOTERMICO (ATR)

Il gas prodotto in ognuno dei processi sopraindicati ha un contenuto di **IDROGENO** pari al 70÷80%, + CO, CO₂, H₂O, HC

A valle di ognuno di essi è previsto un trattamento di purificazione

Processi di purificazione

PSA (Pressure Swing Adsorption)

- ◆ **Adsorbimento di tutti i componenti del gas, eccetto H₂, su setacci molecolari**
- ◆ **Purezze ottenibili: 99,999 %vol**
- ◆ **Utilizzato soprattutto in impianti industriali**

Ossidazione selettiva

- $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$**
- ◆ **Il gas passa su un catalizzatore che favorisce la reazione di ossidazione del CO piuttosto che dell'H₂**
 - ◆ **Contenuto di CO ridotto a pochi ppm**

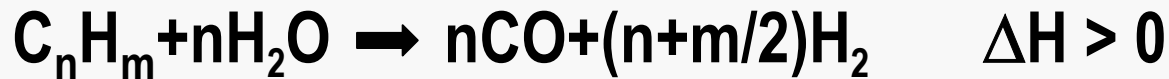
Steam reforming

- ◆ Lo steam reforming di idrocarburi è uno dei più noti e commercialmente diffusi processi per la produzione di idrogeno (48% nel mondo, > 90% negli Stati Uniti)
- ◆ E' in grado di convertire gas naturale, GPL o nafta, in un gas ricco di idrogeno (gas di sintesi)
- ◆ Il gas da convertire reagisce insieme a vapor d'acqua su un catalizzatore a base di nichel
- ◆ Il processo è condotto ad una temperatura di circa 700÷800 °C ed una pressione intorno ai 25 bar

Steam reforming

Le reazioni principali sono le seguenti:

1) **steam reforming**

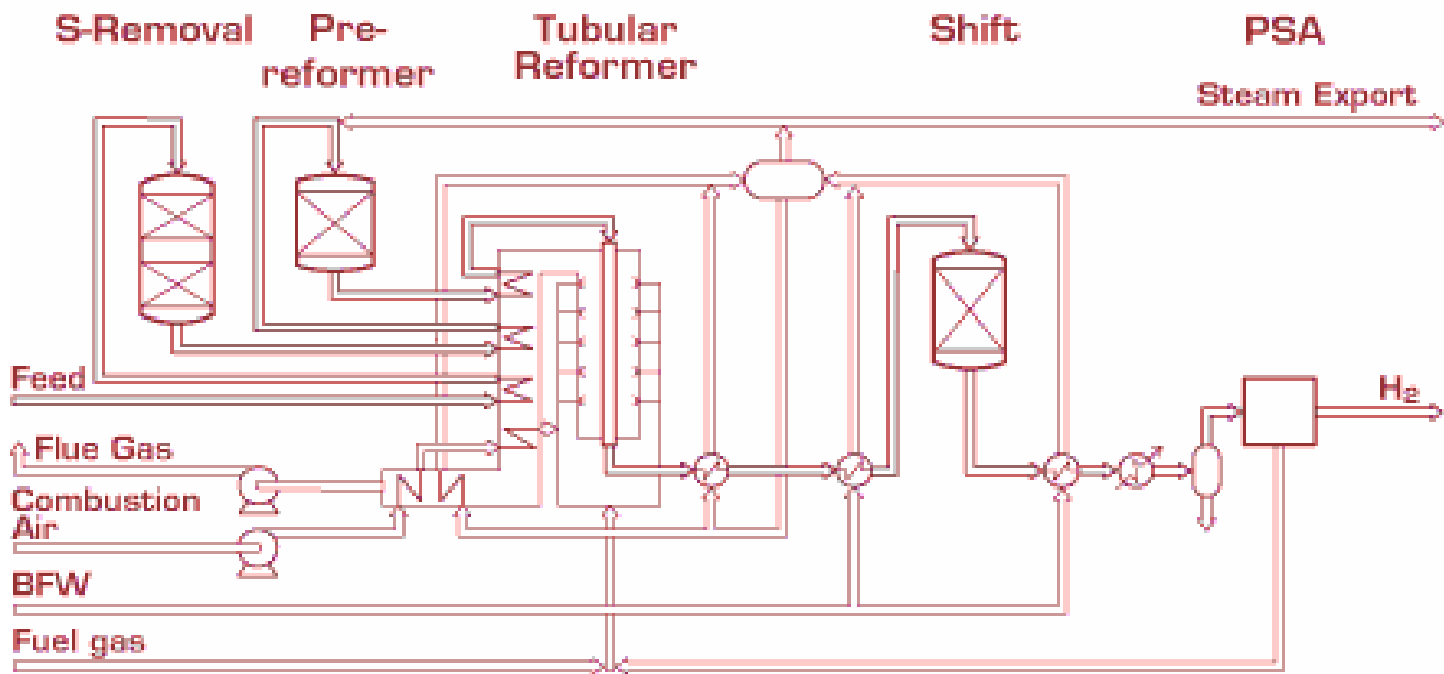


2) **water gas shift**



Steam reforming

Topsoe Hydrogen Technology - Typical Process Lay-out



Pre-reformer

Il pre-reformer converte gli idrocarburi più pesanti presenti nell'alimentazione in CH_4 , CO , CO_2 , H_2 e vapore in un reattore adiabatico

- ◆ **Consente di operare con una grande varietà di alimentazioni**
- ◆ **Riduce il rapporto vapore/carbonio nel reformer**
- ◆ **Aumenta l'efficienza dell'impianto per effetto della diminuzione di vapore esportato**

Costi (H₂ da SR)

Variano in funzione della capacità produttiva d'impianto:

1÷3 10⁶ Nm³/giorno

Costi investimento	Costi produzione
0, 115 € /Nm ³	0,07 € /Nm ³
9,01 € /GJ	6,26 € /GJ

< 1 10⁶ Nm³/giorno

Costi investimento	Costi produzione
0,35 € /Nm ³	0, 143 € /Nm ³
27,46 € /GJ	11,22 € /GJ

Il fattore che influisce maggiormente sul costo finale dell'idrogeno prodotto è dato dal costo del gas di alimentazione che per impianti di grosse taglie ha un peso intorno al 60%, per impianti di piccola taglia intorno al 40%

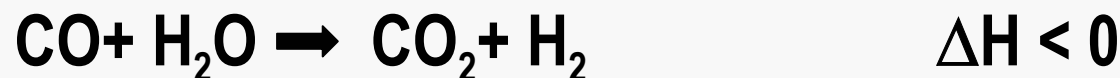
Ossidazione parziale

Le reazioni principali sono le seguenti:

1) Ossidazione parziale



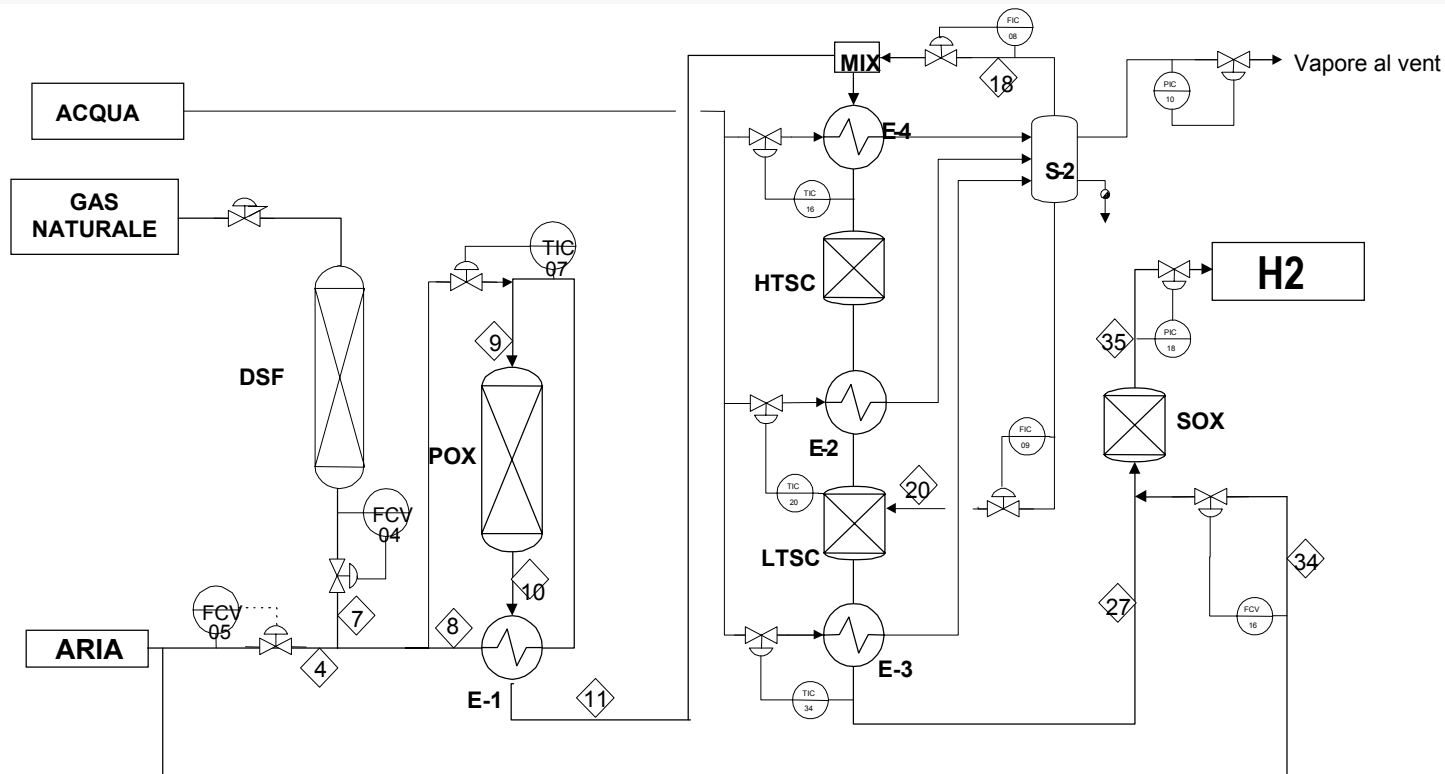
2) Water gas shift



Ossidazione parziale

- ◆ Il processo può essere condotto con o senza catalizzatore
- ◆ In presenza di catalizzatore il processo è condotto a T di circa 800°C e P circa atmosferica
- ◆ In assenza di catalizzatore la T raggiunge circa 1200÷1500 °C e la P circa 20÷30 atmosfere
- ◆ La tecnologia è spesso utilizzata per il reforming di idrocarburi pesanti (oli e residui pesanti)
- ◆ Il combustibile reagisce con aria (meglio se con ossigeno puro)
- ◆ L'idrogeno prodotto proviene per circa il 70% dal vapor d'acqua della reazione di shift

Ossidazione parziale



POX - Reattore di ossidazione parziale

HTSO - Reattore di shift ad alta temperatura

LTSO - Reattore di shift a bassa temperatura

DSF - Desolfioratore

E-1 - Scambiatore POX

E-2 - Scambiatore HTSO

E-3 - Scambiatore LTSC

E-4 - Scambiatore HTSC

S-2 - Separatore acqua/vapore

MIX - Miscelatore per HTSC

Costi (H₂ da POX)

La taglia tipica è di
3 10⁶ Nm³/giorno

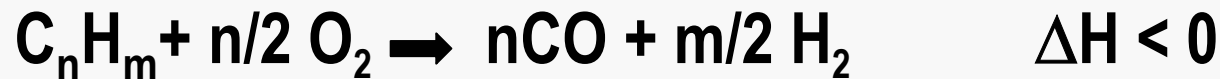
Costi investimento	Costi produzione
0, 115 € /Nm ³	0,08 € /Nm ³
22,2 € /GJ	9,83 € /GJ

I costi diminuiscono proporzionalmente all'aumentare della
capacità produttiva d'impianto

Reforming autotermico

Le reazioni principali sono le seguenti:

1) Ossidazione parziale



2) Steam reforming



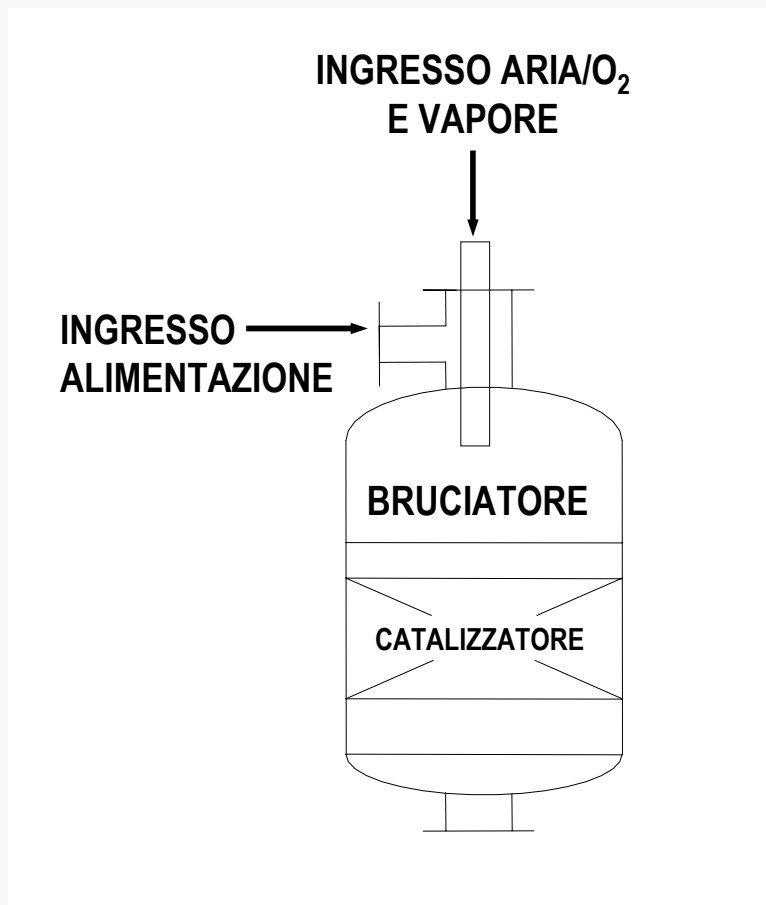
3) Water gas shift



Reforming autotermico

- ◆ Combina gli aspetti migliori dello steam reformer e dell'ossidazione parziale
- ◆ Idrocarburo e vapore sono miscelati con ossigeno in testa al reattore dove avviene la reazione **esotermica** di ossidazione parziale, la quale fornisce il calore per la reazione **endotermica** di steam reforming.
- ◆ Nella parte del reattore dove avviene la reazione di ossidazione parziale la temperatura è di circa 1200 °C
- ◆ Le pressioni operative variano nel range da 20 a 60 bar

Reforming autotermico



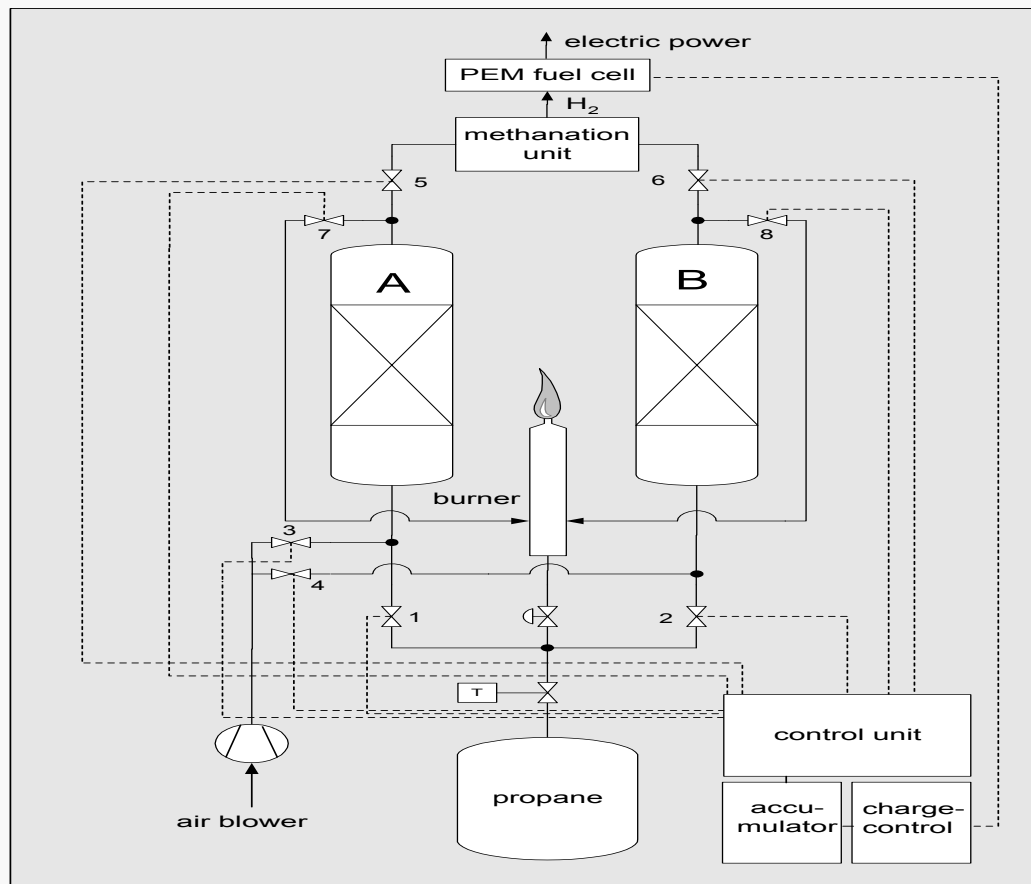
La taglia tipica è di
 $1 \cdot 10^6$ Nm³/giorno :

Costi di produzione
0,116 € /Nm ³
9,2 € /GJ

Processo di cracking

- ◆ $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ $\Delta\text{H} = 18 \text{ kcal/mol}$
- ◆ Può avvenire per via termica o termocatalitica
- ◆ Soltanto poco più della metà dell'energia contenuta nel CH_4 è recuperata con l'idrogeno prodotto (circa il 60 %); la parte restante rimane nel carbonio
- ◆ Almeno il 9% del calore di combustione del metano è necessario per l'avanzamento della reazione

Processo di cracking



La taglia tipica e' di
 $3 \cdot 10^6 \text{ Nm}^3/\text{giorno}$

Costi di produzione

0,058 € /Nm³

4,54 € /GJ

Costo dell'idrogeno
valido se si tiene conto
del valore del carbon
black ottenuto come
co-prodotto

Conclusioni

Efficienze di processo e costo dell'idrogeno prodotto

Normalizzazione: $3 \cdot 10^6$ Nm³/giorno

PROCESSO		SR	POX	CRACKING	ELETTROLISI
Efficienza termica	%	78,5	76,8	90,8	27,2
Investimenti	€ · 10 ⁶	83,2	205	41	132
Costo H ₂	€/Nm ³	0,07	0,11	0,06	0,20