

Capitolo 3 – La produzione di idrogeno per mezzo dei reattori HTR

3.1 – Introduzione

I reattori HTR hanno fra le loro peculiari caratteristiche quella di poter essere usati per la produzione di idrogeno. Per attuare infatti una transizione ad una “*economia all'idrogeno*” (come prospettato da Jeremy Rifkin nell'omonimo libro, fra i 13 più venduti nel 2002 in Italia [3.1]) occorre disporre di tecnologie che forniscano quantitativi abbondanti di questo gas, a prezzi economici e che siano rispettose dell'ambiente.

La domanda di energia infatti è destinata a crescere sensibilmente nel mondo nei prossimi anni, in particolar modo nei paesi in via di sviluppo (fig. 3.1).



Figura 3.1 – Fotografia satellitare notturna. Sono evidenziate le zone della Terra più illuminate (fonte:NASA)

I reattori HTR infatti si differenziano nelle loro caratteristiche dagli LWR, fra l'altro, per la massima temperatura di uscita del refrigerante, dell'ordine di 1000 °C; questo consente loro di prestarsi ad una serie di applicazioni potenziali di grande interesse (si pensi ad esempio, oltre al teleriscaldamento domestico ed industriale, alla desalinizzazione dell'acqua in regioni in cui questa risorsa scarseggia), fig. 3.2.

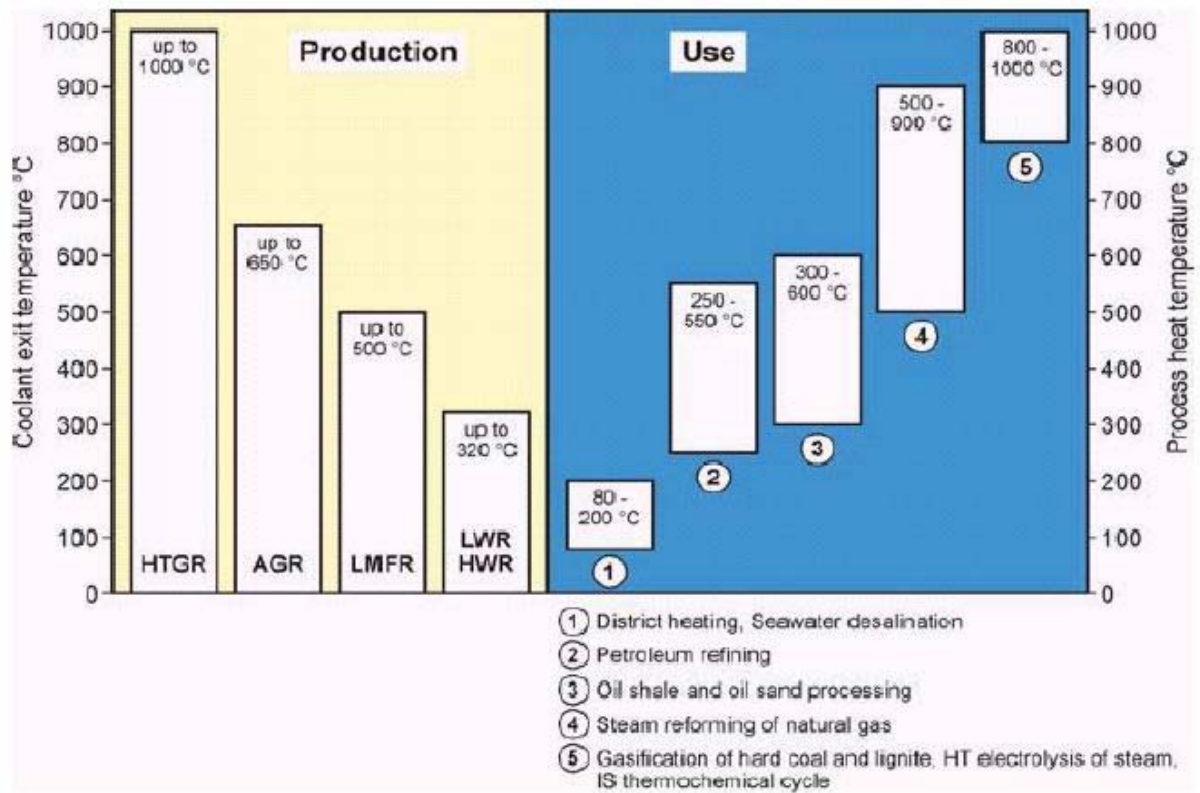


Figura 3.2 – Applicazioni potenziali di vari tipi di reattori in funzione delle massime temperature del ciclo

Inoltre l'introduzione di una *carbon tax* potrebbe rendere meno economici gli attuali sistemi di produzione dell'idrogeno rispetto a quelli che non emettono CO₂ (fig. 3.3, 3.4, e 3.5). Si considerino altresì la differenza fra le superfici occupate dalle diverse tipologie di impianti (tab. 3.1).

Nei successivi paragrafi sono illustrate in dettaglio le principali metodologie di produzione dell'idrogeno per mezzo dei reattori HTR.

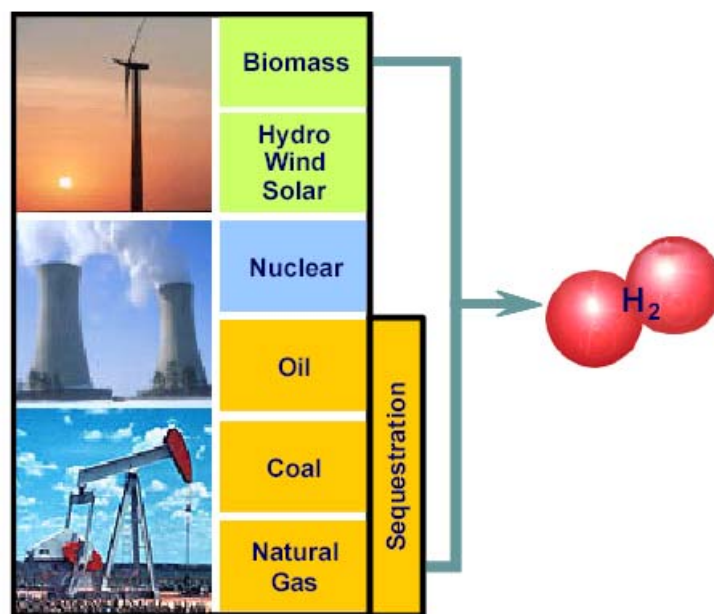


Figura 3.3 - Fonti per la produzione dell'idrogeno

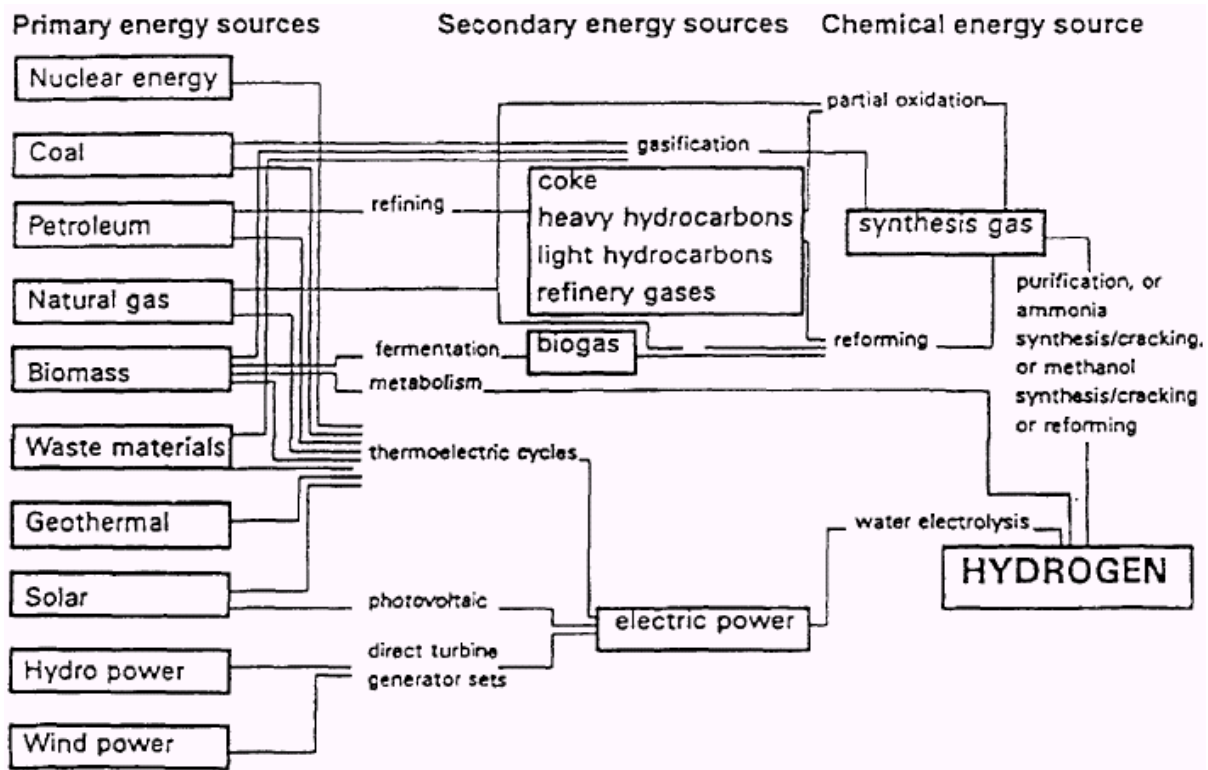


Figura 3.4 - Fonti primarie e secondarie per la produzione dell'idrogeno [3.16]

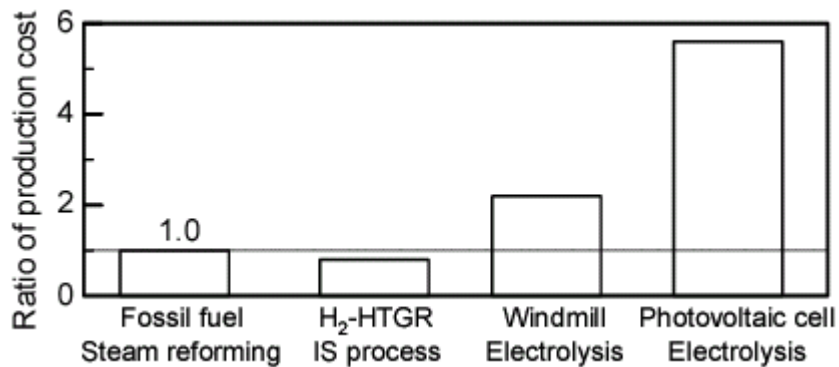


Figura 3.5 - Costi delle diverse fonti per la produzione di idrogeno normalizzate a quella dello steam reforming per via fossile [3.13]

	One family: 1.0 kW electricity	One H ₂ -station: 1300 kW electricity
Area of photovoltaic cells	45-77 m ²	60-100 * 10 ³ m ²
Number of windmills	One small windmill (3.1-4.6m blade diameter)	Two large windmills (75-88 m blade diameter)
One HTGR with 600MW	About 0.27 million families	About 270 H ₂ -stations

Tabella 3.1 - Confronto delle superfici occupate a parità di potenza elettrica prodotta fra le diverse fonti prive di emissioni di gas serra [3.13]

3.2 – La produzione elettrolitica dell'idrogeno

La produzione elettrolitica dell'idrogeno necessita di banchi di elettrolizzatori ed una fonte di energia elettrica: questa può essere di qualunque natura, ma nel caso dell'energia nucleare e delle fonti rinnovabili non si hanno contropartite in termini di emissioni di gas inquinanti. Trattasi quindi di metodi di produzione dell'idrogeno rispettosi dell'ambiente: per attuare una scelta (tecnica) bisognerà considerare la disponibilità e l'economicità delle diverse fonti.

L'elettrolisi è un processo industriale ben conosciuto e maturo, con rendimenti tipici dell'ordine del 75%; tuttavia utilizzando l'energia elettrica (prodotta a sua volta pagando un pesante dazio alle leggi della termodinamica) bisogna tener conto dell'efficienza nella produzione di quest'ultima. I reattori LWR possono produrre idrogeno con un rendimento del 24% (0.75×0.32), mentre gli HTR con uno del 36% (0.75×0.48) [3.2], avendo rendimenti maggiori nella conversione di energia da termica ad elettrica. Si stima che il costo dell'idrogeno prodotto per via elettrolitica sia dell'ordine dei \$ 3,00/Kg (ad un prezzo di 0.06 cent/KWh). Un possibile metodo per attenuare i costi della produzione elettrolitica si può avere attraverso la cooperazione dei generatori di energia elettrica: l'energia prodotta in eccesso può essere utilizzata per la produzione di idrogeno; il vantaggio ricavato dai produttori di energia riguarderebbe così la stabilizzazione della produzione e la limitazione dei transitori.

Inoltre non si pongono, con la scelta della produzione elettrolitica, particolari problemi di sicurezza dal momento che essendo l'input costituito da energia elettrica ed essendo questa agevolmente trasportabile, è possibile disaccoppiare senza particolari difficoltà gli impianti (nucleare e chimico). Una variante interessante del processo è costituita dalla *termoelettrolisi* (fig. 3.6): ad alta temperatura è richiesta per la separazione dell'idrogeno una quantità inferiore di energia elettrica (2.4 Kwh per metro cubo [3.4], invece di 5 KWh), compensata da un maggior consumo di calore (più economico). Si ha cioè un vantaggio complessivo, che si massimizza nei reattori HTR (fig. 3.7).

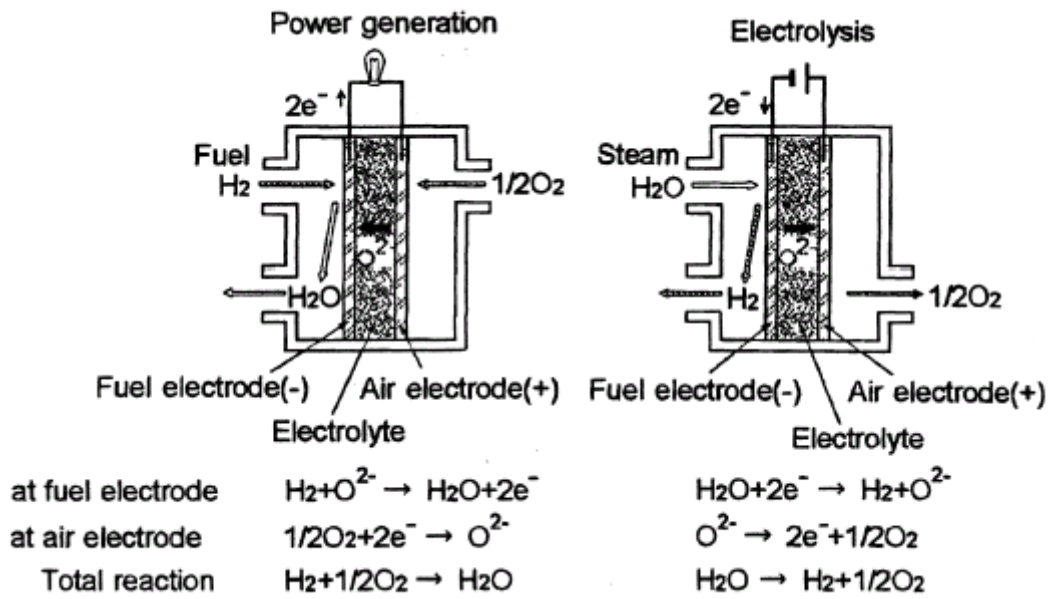


Figura 3.6 – Celle per la termoelettrolisi e per il processo inverso [3.13]

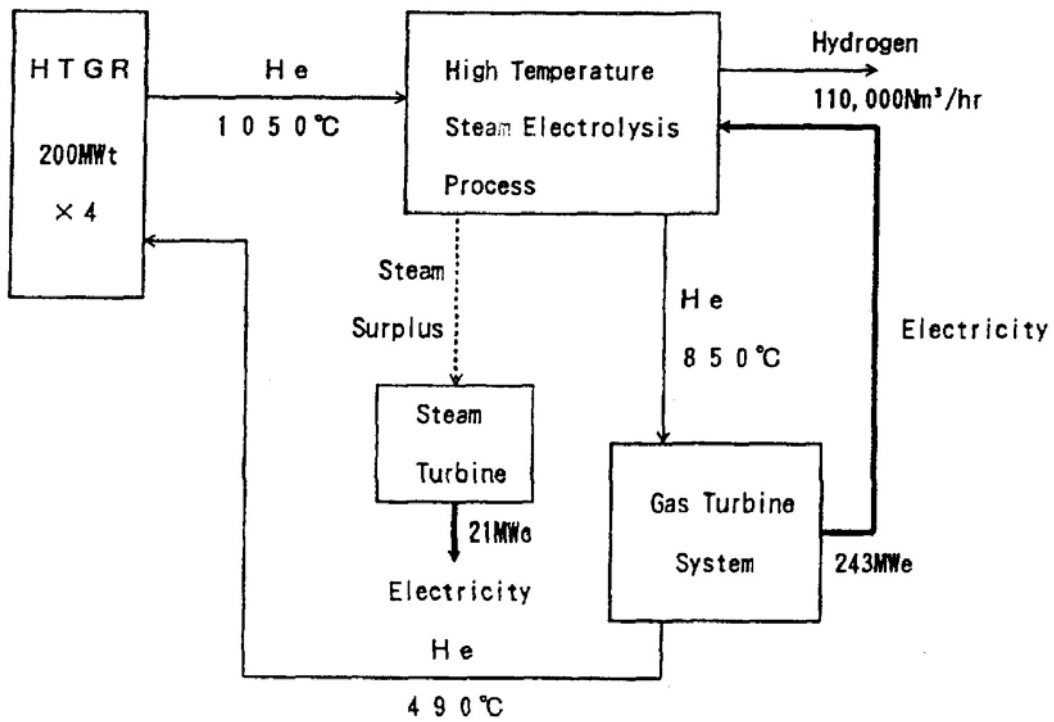


Figura 3.7 – Diagramma a blocchi di un impianto HTR per la produzione termoelettrolitica di idrogeno [3.5]

3.2 – Lo *steam reforming* per via nucleare

Il reattore HTR può anche inoltre può essere utilizzato per produrre idrogeno con la già provata tecnologia dello *steam reforming*; con questo processo attualmente viene prodotto il 48% dell'idrogeno a livello mondiale [3.7], ma con un consumo quasi doppio (rapporto tipico vapore/metano 2:5, come da fig. 3.8) del metano necessario alla reazione stechiometrica (poiché il 45% viene bruciato nel processo per ottenere le temperature necessarie, [3.8]). Si consideri che per la sola reazione stechiometrica (in cui una molecola di metano reagisce con due di vapore acqueo fornendone una di anidride carbonica e quattro di idrogeno) si liberano 7 Kg di CO₂ per Kg di H₂ prodotto [3.6].

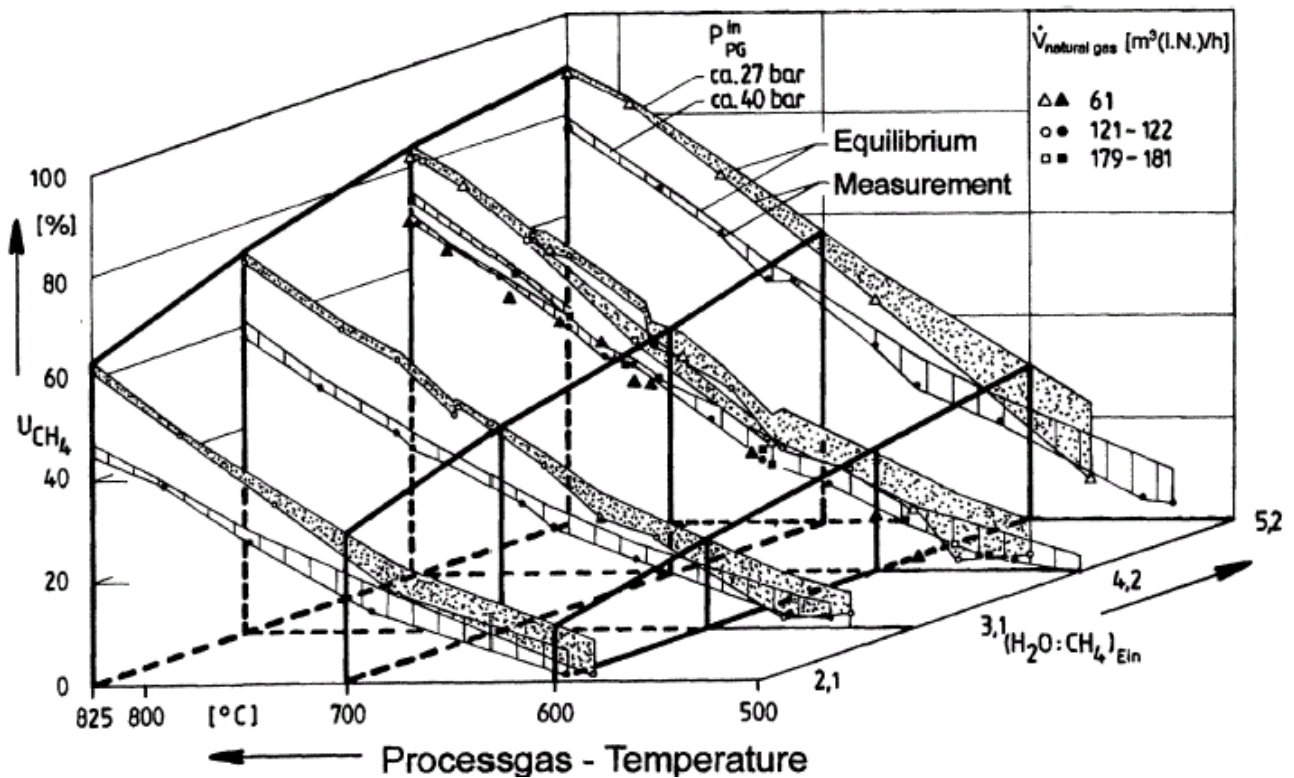


Figura 3.8 - Rendimento della conversione del metano nel processo di steam reforming in funzione della temperatura e del rapporto H₂O/CH₄ [3.15]

Il reattore HTR, quindi, fornirebbe direttamente il calore necessario alla reazione utilizzando il metano solo come reagente, con notevoli risparmi in termini di risorse ed emissione di gas serra. Questo sarà probabilmente fra i primi processi con cui il calore di origine nucleare verrà utilizzato per produrre idrogeno, essendo questa tecnologia ormai ben conosciuta e collaudata. Questo

processo su scala industriale richiede temperature dell'ordine degli 800 °C¹ e pressioni di 2.5 MPa, con rendimenti variabili dal 50% al 70%. Un impianto sperimentale che dovrebbe dimostrarne la fattibilità è l'HTTR (*High Temperature engineering Test Reactor*) della JAERI (*Japan Atomic Energy Research Institute*). Si riporta di seguito lo schema dell'impianto (fig. 3.9 e 3.10) e del reformer (fig. 3.11).

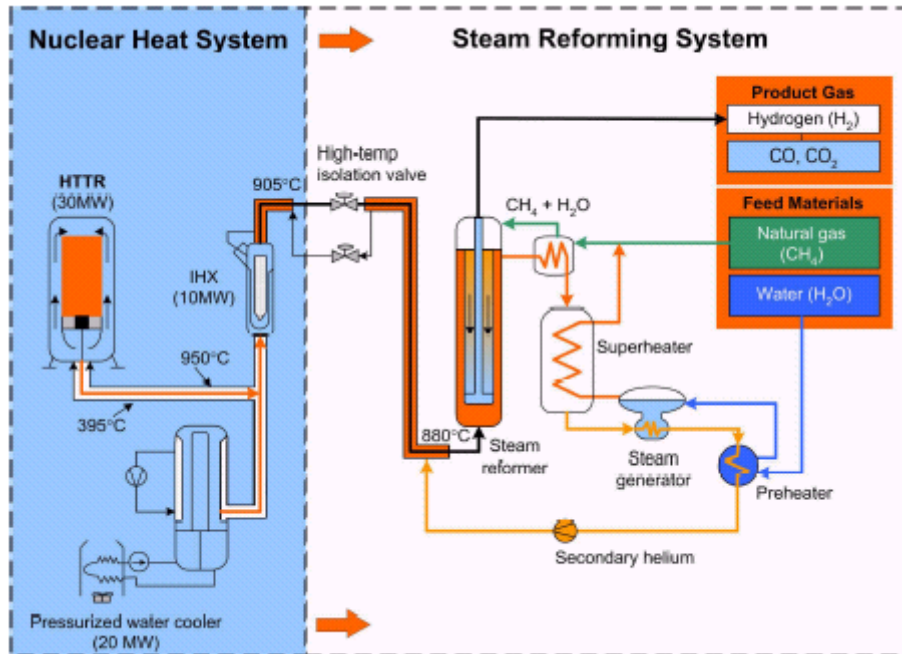


Figura 3.9 – Schema di impianto di *steam reforming* (in azzurro la parte nucleare dell'impianto)

¹ In realtà la reazione si innesca già a temperature dell'ordine di 620 °C [3.13], ma la cinetica di quest'ultima migliora all'aumentare della temperatura. D'altro canto esistono delle limitazioni sulla temperatura massima legate alle caratteristiche meccaniche dei materiali usati nel corso del processo stesso. Pertanto l'attuale punto di equilibrio fra le due opposte esigenze si colloca intorno agli 800 °C.

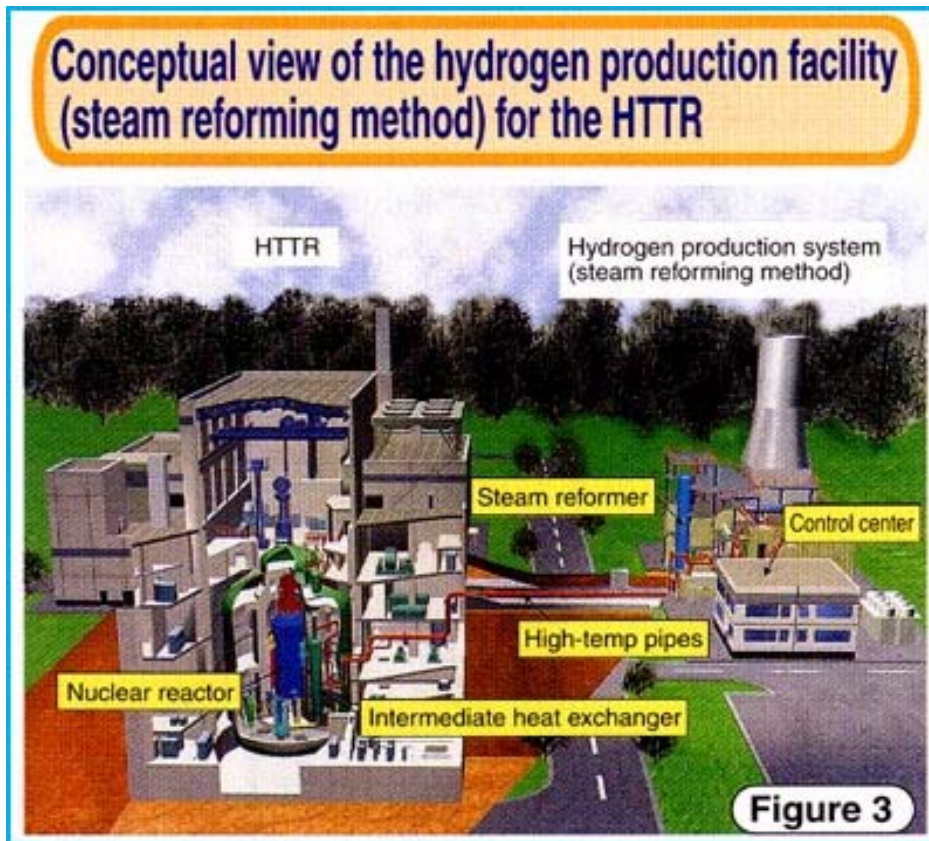


Figura 3.10 – Schema di produzione dell'idrogeno col metodo dello steam reforming col reattore HTTR

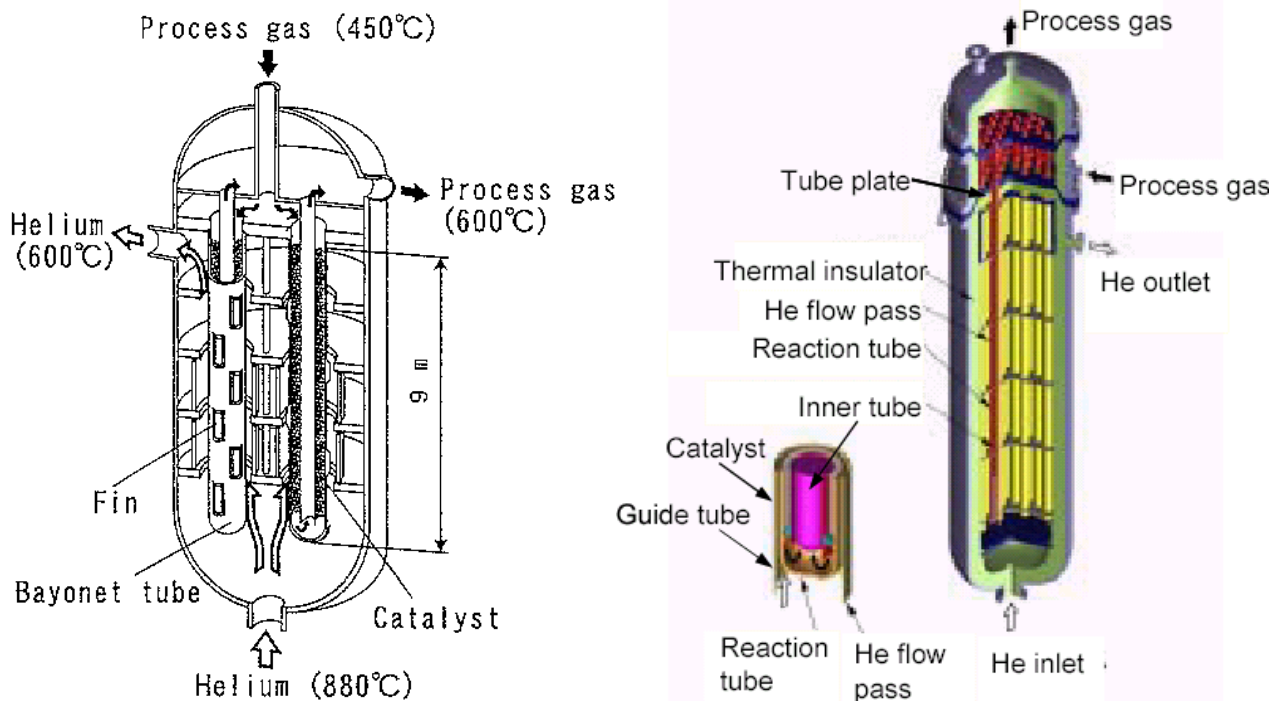


Figura 3.11 – Esempi di reformer per gli impianti HTR

Nella figura (fig. 3.12) seguente sono rappresentati i risultati dei test in termini di produzione oraria di idrogeno.

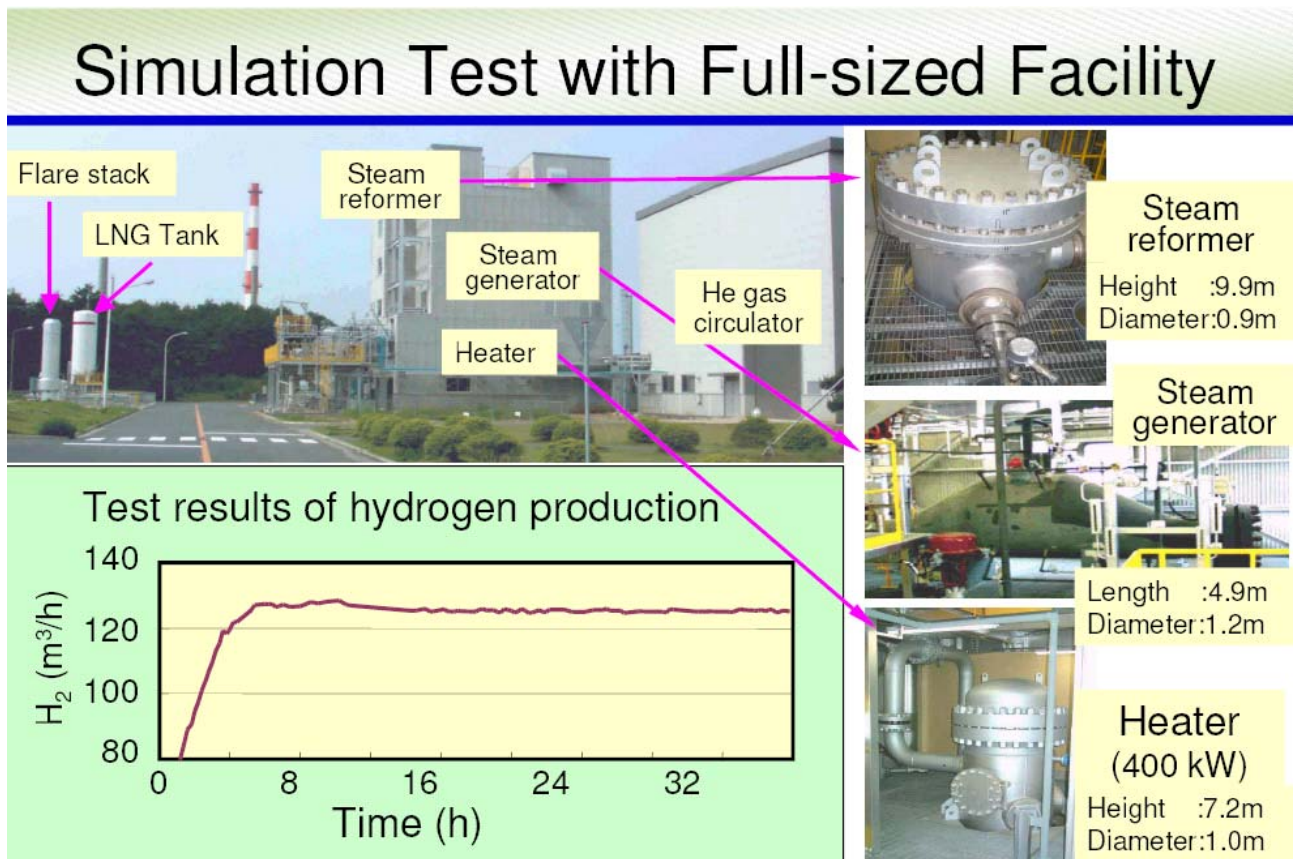


Figura 3.12 – Produzione oraria di idrogeno in funzione del tempo e relativi impianti [3.9]

Nonostante tale tecnologia sia ben conosciuta e provata negli impianti convenzionali alcuni aspetti legati alla sicurezza devono essere investigati prima che il processo possa essere considerato maturo industrialmente:

1. la mitigazione dei disturbi termici al reattore²;
2. l'assicurazione dell'integrità strutturale del tubo catalitico³;
3. stima della permeazione del tritio⁴ [3.10].

² La soluzione adottata dalla JAERI per limitare tale fenomeno nel reattore HTTR consiste nell'utilizzo del vapore fornito dallo SG come stabilizzatore della temperatura di ingresso dell'elio secondario nell'IHX. Anche in caso di disturbi termici legati a malfunzionamenti nella linea di reforming, la temperatura dell'elio all'uscita dello SG può essere mantenuta costante alla temperatura di saturazione del vapore attraverso la regolazione della pressione. Può succedere che il reattore sia fermato in accordo alle normali operazioni di spegnimento, ma non che capiti a causa dei disturbi termici legati a malfunzionamenti o incidenti, poiché lo SG agisce da assorbitore di questi ultimi. Si cerca di limitare la fluttuazione della temperatura entro i 10°C all'uscita dello SG, poiché aumenti della temperatura dell'ordine dei 15°C causerebbero lo *scram* del reattore HTTR.

³ Assicurata dal controllo della pressione differenziale fra l'elio e i gas di processo, e dalla stima dell'infragilimento da idrogeno e corrosione.

⁴ Affinché la produzione per via nucleare dell'idrogeno possa essere considerata una credibile alternativa a quello per via fossile, è necessario che l'idrogeno così prodotto non risulti contaminato dal tritio. Esistono due approcci per limitare efficacemente questa problematica: rimuovere quanto più tritio possibile dal refrigerante primario del reattore, oppure evitarne la permeazione attraverso le tubazioni di scambio. Il rateo di quest'ultima dipende dalle condizioni superficiali delle tubazioni: se la superficie è pulita esso è elevato; al contrario in presenza di uno strato superficiale di ossido tale rateo tende a diminuire.

Case	Calculation condition			Tritium concentration in product hydrogen		
	Tube surface		Purification rate (kg/h)	Hydrogen release	(-)	(Bq/g)
	IHX	SR,SH,SG				
1	Clean	Clean	200	no	1.67×10^{-13}	89.5
2	Clean	Oxidized	200	no	3.83×10^{-14}	20.5
3	Coated	Oxidized	200	no	1.66×10^{-14}	8.86
4	Defect	Oxidized	200	no	2.25×10^{-14}	12.0
5	Coated	Oxidized	400	no	9.96×10^{-15}	5.33
6	Clean	Oxidized	800	no	1.59×10^{-14}	8.50
7	Coated	Oxidized	200	Release	1.27×10^{-14}	6.80

Tabella 3.2 - Concentrazioni calcolate del tritio nell'idrogeno prodotto in funzione dello stato delle superfici di scambio [3.15]

Il prezzo attuale dell'idrogeno prodotto da reforming del metano si aggira intorno a 0.80 \$/Kg [3.7]. Lo svantaggio nell'uso di tale processo concerne la purificazione dei gas ottenuti, operazione non prevista per l'elettrolisi ad esempio.

In tutti i processi di produzione industriale dell'idrogeno che presuppongano l'utilizzo di impianti chimici associati a quelli nucleari, appare opportuna la separazione degli stessi. L'idea di fondo sarebbe quella di disaccoppiare l'impianto chimico da quello nucleare (fig. 3.13), per motivi di sicurezza (contaminazione dell'idrogeno con sostanze radioattive, in particolare il tritio, e penetrazione di agenti corrosivi all'interno del reattore nucleare), attraverso l'uso di uno scambiatore di calore intermedio (IHX, *Intermediate Heat Exchanger*), fig. 3.14.

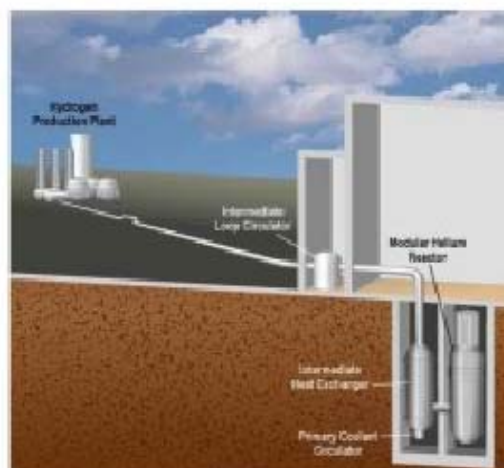


Figura 3.13 – Rappresentazione dell'isolamento dell'impianto chimico per la produzione di H₂ da quello nucleare [3.2]

Il fluido vettore più usato è l'elio, ma si potrebbero utilizzare anche la CO₂, Ar, Ne, N₂, vapore [3.16].

L'utilizzo di questo componente consente pertanto di [3.16]:

- Minimizzare la contaminazione della parte chimica (che può pertanto essere posta all'esterno del contenimento del reattore)
- Prevenire l'ingresso di acqua e/o gas di processo nel nocciolo in caso di rottura delle tubazioni di scambio
- Ridurre i fenomeni di permeazione dell'idrogeno nell'elio del circuito primario e del tritio nella direzione inversa

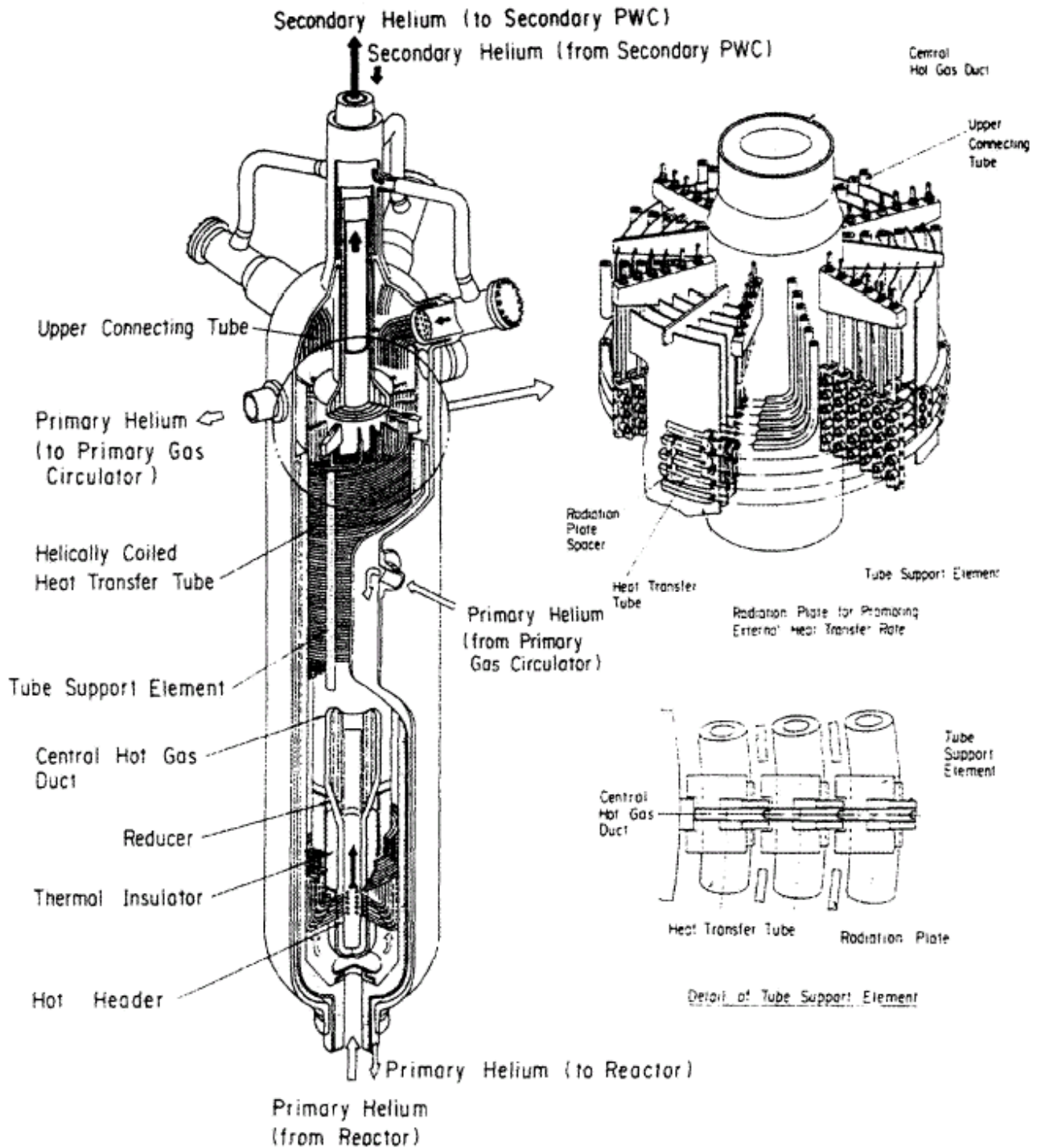


Figura 3.14 – Rappresentazione di un tipico IHX (Intermediate Heat Exchanger) [3.15]

Questa tecnologia richiede ancora sviluppi prima di essere considerata commercialmente valida. In particolare l'acquisizione di nuovi dati sperimentali migliorerà l'efficienza di produzione e diminuirà i costi. Bisogna:

- approfondire la conoscenza del comportamento termodinamico
 - o dell'acido solforico ad alte concentrazioni e ad alte temperature;
 - o all'equilibrio dei sistemi contenenti iodio;

- acquisire dati più accurati che consentiranno una progettazione più efficiente.

Inoltre è necessario lo sviluppo di materiali resistenti alla corrosione, specialmente per l'acido solforico bollente (dal momento che non esistono leghe disponibili per l'uso commerciale): si stanno studiando a tal fine nuovi materiali a base di acciai e ceramiche al silicio. La JAERI ha dimostrato la possibilità di operare a ciclo continuo in scala di laboratorio; è in via di costruzione un impianto di maggiori dimensioni.

Dal punto di vista meccanico-strutturale le pareti dell'IHX dovrebbero essere realizzate con materiali che resistano molto bene alle alte temperature. Inoltre tali materiali dovrebbero presentare buone caratteristiche di resistenza al *creep* ed alla fatica, così come un'adeguata resistenza all'insorgenza di fenomeni di instabilità elastica. Le tensioni primarie e secondarie in tale tipo di componenti dovrebbero essere mantenute quanto più basse possibile. Fra le leghe commercialmente disponibili rispondenti a tali particolari specifiche (INCONEL 617⁵, HASTELLOY X⁶, INCOLOY 800H⁷) quella che maggiormente si presta all'utilizzo prolungato nel tempo previsto (~100000 ore) è risultata essere l'INCONEL 617. Visto l'alto costo di tale lega e le elevate temperature in gioco, è in corso lo sviluppo di nuovi materiali, per lo più ceramici [3.15].

⁵ lega a base di Ni-Cr-Co-Mo tipicamente utilizzata nelle turbine a gas

⁶ lega a base di Ni-Cr-Mo sviluppata per l'utilizzo nelle turbine a gas

⁷ lega a base di Fe-Ni-Cr utilizzata per i generatori di vapore in campo nucleare

3.3 - La produzione termochimica dell'idrogeno

Altra potenzialità particolare di questo tipo di reattori è la possibile produzione di idrogeno per via termochimica. Uno dei metodi infatti con cui l'acqua può essere decomposta è quello di somministrare calore ad alta temperatura, dell'ordine di 3000 °C (pirolisi). Questo comporterebbe però gravi complicazioni tecnologiche, soprattutto riguardo alla scelta dei materiali più indicati per operare a quelle temperature. Un'alternativa allora è quella di utilizzare un appropriato ciclo termochimico per ottenere la scissione dell'acqua, convertendo quindi il calore fornito in energia chimica (con un dato rendimento funzione del ciclo prescelto e dei macchinari che lo realizzano).

Gli studi del DOE (*Department of Energy*) commissionati negli anni '70 alla *General Atomics*, *Sandia National Laboratories*, e all'*Università del Kentucky* identificarono 115 processi possibili. Di questi solo 2 furono considerati di interesse: l'UT3 (dell'Università di Tokyo-3), basato sul ciclo Ca – Br – Fe, e l' I-S: i maggiori rendimenti (fino al 52% [3.6]) e la natura delle reazioni chimiche coinvolte (tutte allo stato fluido, al contrario dell'UT3) fecero preferire quest'ultimo.

In tale processo l'unico reagente consumato è l'acqua, che viene scissa in 3 stadi ad opera del calore fornendo ossigeno ed idrogeno; tutti gli altri reagenti vengono (almeno in teoria) completamente riciclati (non generando quindi effluenti dannosi per l'ambiente). Lo schema del ciclo (fig. 3.15) è il seguente:

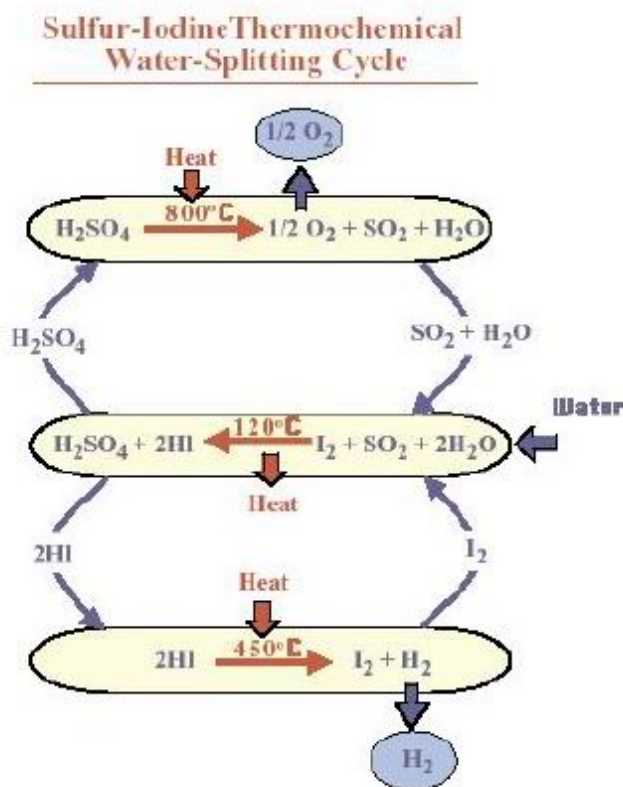


Figura 3.15 – Schema del processo termochimico I-S

e si suddivide in tre passi:

- la scissione termochimica dell'acido solforico (alla temperatura di circa 800 °C) in anidride solforosa, acqua ed ossigeno (sottoprodotto del processo);
- la reazione (esotermica) dello iodio con l'anidride solforosa prodotta dall'acido solforico e con l'acqua (consumata nel processo) con formazione di nuovo acido solforico (rimesso in circolo) ed acido iodidrico (alla temperatura di circa 120 °C); tale reazione è denominata *reazione Bunsen*;
- scissione termochimica dell'acido iodidrico (alla temperatura di circa 450 °C, fig. 3.16) con formazione di iodio (rimesso in circolo) ed idrogeno;

Sottoprodotto del processo (oltre all'ossigeno) è del calore alla temperatura di circa 100 °C, utilizzabile in altre applicazioni a sua volta (ad esempio per il teleriscaldamento). Lo schema delle reazioni quindi, riassumendo, è il seguente:

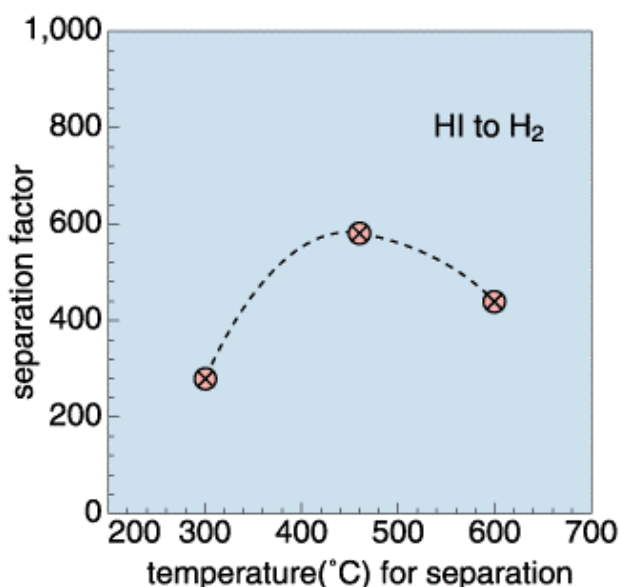


Figura 3.16 – Fattore di separazione dell'idrogeno dall'acido iodidrico in funzione della temperatura per membrane ceramiche [3.11]

Come si osserva la reazione netta risulta la scissione termochimica dell'acqua (ma a temperature assai inferiori a quelle necessarie per la termolisi operata per mezzo del solo calore). Di seguito si

riporta lo schema dell'attrezzatura sperimentale utilizzata dalla JAERI e dei risultati ottenuti (fig. 3.17 e 3.18).

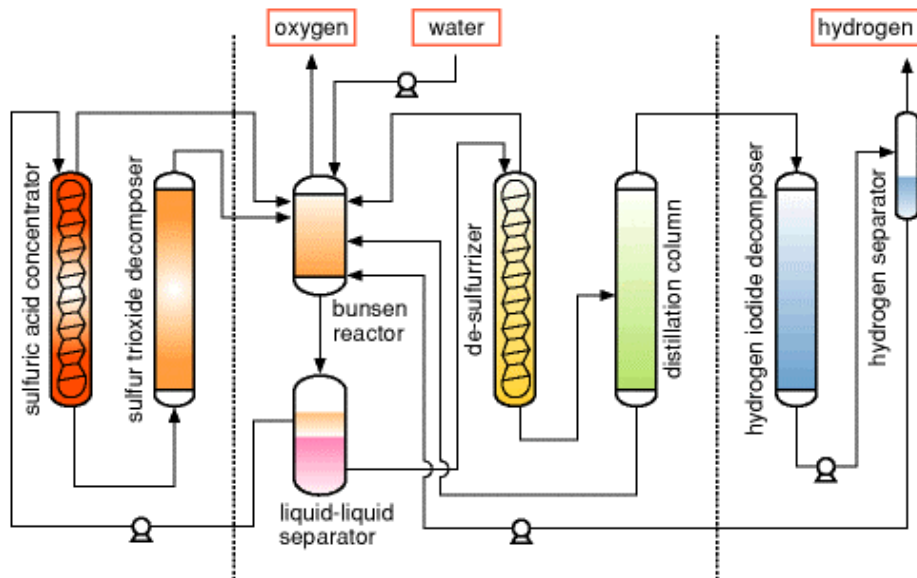


Figura 3.17 – Schema dell'attrezzatura utilizzata dalla Jaeri per la produzione termochimica dell'idrogeno (processo I-S). I reattori chimici sono di quarzo, ed operano alla pressione di una atmosfera. Il calore viene fornito da resistenze elettriche [3.11]

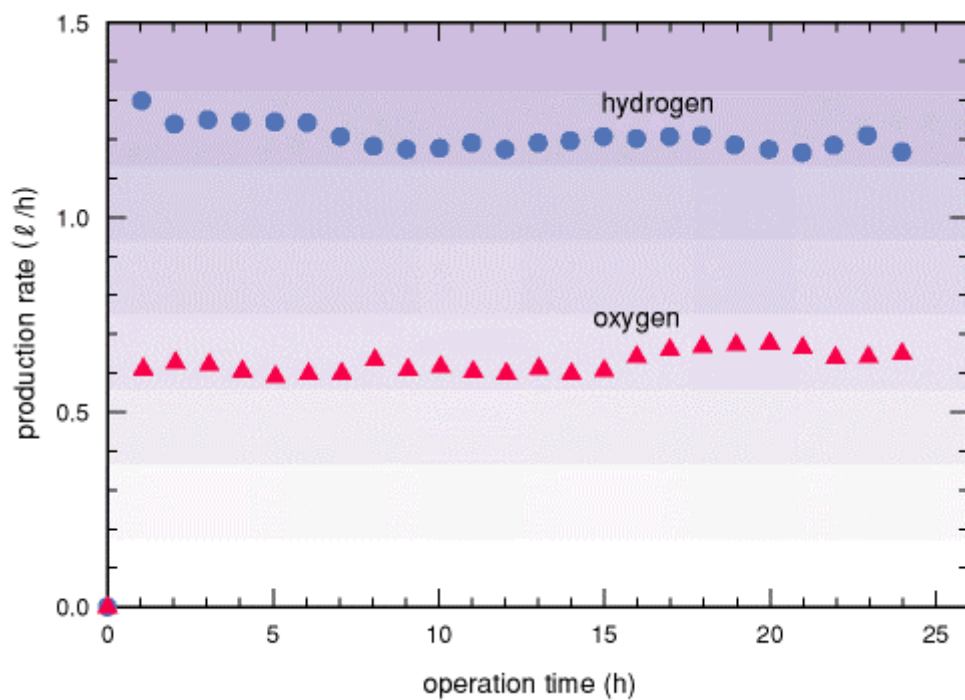


Figura 3.18 – Risultati ottenuti dalla JAERI nella produzione di idrogeno. Si noti la continuità della produzione per 24 ore di 1.2 litri/ora di idrogeno e 0.6 litri/ora di ossigeno, in accordo con i calcoli stechiometrici [3.11]

In fig. 3.19 è rappresentata l'attrezzatura realizzata dalla JAERI.



Photo: Continuous Hydrogen Production Test Apparatus (Near left: Bunsen reaction step equipment. Far left: Sulfuric acid decomposition step equipment. Far right: Hydroiodic acid evaporation/decomposition step equipment.)

Figura 3.19 – Attrezzatura realizzata dalla JAERI per la produzione continua di idrogeno col processo I-S

Nella figura seguente (fig. 3.20) è riportato l'andamento dell'efficienza del processo di conversione in funzione della massima temperatura del ciclo [3.2].

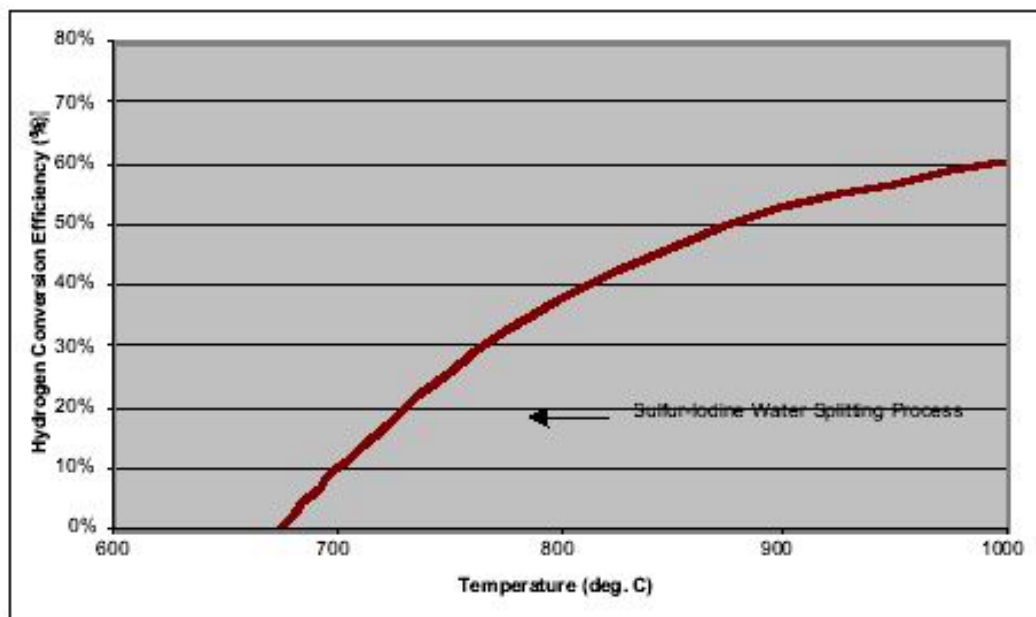


Figura 3.20 – Andamento dell'efficienza del processo I-S in funzione della massima temperatura del ciclo [3.2]

Il costo previsto dell'idrogeno prodotto con questo processo si dovrebbe aggirare intorno ad 1.30 \$/Kg [3.6]. La vendita dell'ossigeno ottenuto come sottoprodotto (a 0.30 \$/Kg secondo le stime [3.6]), il possibile aumento del prezzo del gas metano in futuro, e l'aggiunta della *carbon tax* potrebbero rendere competitivo economicamente questo processo (tab. 3.2).

Si tenga presente che attualmente nei soli Stati Uniti la produzione annuale di idrogeno da fonti fossili consuma il 5% del fabbisogno nazionale di metano, producendo 74 milioni di tonnellate di CO₂; la domanda sarebbe moltiplicata per 18 se l'uso di tale gas coprisse anche le richieste energetiche nel campo dei trasporti [3.2].

	Electrolysis	Steam Reforming	Sulfur-Iodine
Advantages	<ul style="list-style-type: none"> - Simplest method requiring only a supply of water and electricity. - Environmentally friendly - Proven technology - Ideal for remote locations - Independent of fossil fuels - Potential for electrical peak-shaving 	<ul style="list-style-type: none"> - The most efficient method of producing hydrogen today. - Proven technology - Near term nuclear capability - Lowest production cost - Contributes to nuclear S-I development 	<ul style="list-style-type: none"> - High efficiency - Low production cost - Environmentally friendly - Independent of fossil fuels
Drawbacks	<ul style="list-style-type: none"> - Requires electricity. Electricity production is comparatively inefficient, expensive, and potentially polluting. - Highest production cost 	<ul style="list-style-type: none"> - Dependent on fossil fuels - Produces CO₂. - Must be in close proximity to the nuclear reactor 	<ul style="list-style-type: none"> - In early phase of development - Must be in close proximity to the nuclear reactor
Assumptions¹	Capital cost of an electrolysis plant is \$30.97 ² per GJ of yearly hydrogen production or \$977 per kW-hydrogen of plant capacity.	Capital cost of a steam reforming plant is \$11.44 ³ per GJ of yearly hydrogen production or \$361 per kW-hydrogen of plant capacity.	Capital cost of a S-I cycle plant is \$19.96 per GJ of yearly hydrogen production or \$630 per kW-hydrogen of plant capacity.
Efficiency⁴	25-45%	70%	50%
Preliminary Production Cost Estimate	\$1.83/kg to \$2.73/kg hydrogen	\$0.80/kg hydrogen	\$1.22/kg hydrogen
Energy Cost⁵	\$15/GJ to \$23/GJ	\$7/GJ	\$10/GJ
Schedule to Implementation	Currently available. Improvements possible with more development.	Test production with nuclear facility scheduled for operation in 2008.	Test production with nuclear reactor in greater than 10 years.

Tabella 3.2 - Confronto fra le possibili vie di produzione dell'idrogeno per mezzo dei reattori HTR (elettrolisi, steam reforming, processo I-S) [3.14]

Lo svantaggio di tale tecnologia consiste nell'utilizzo di reagenti molto corrosivi (con conseguente necessità di sviluppo di nuovi materiali resistenti alle alte temperature ed agenti chimici aggressivi, come schematizzato in fig. 3.21), che pertanto devono essere debitamente maneggiati.

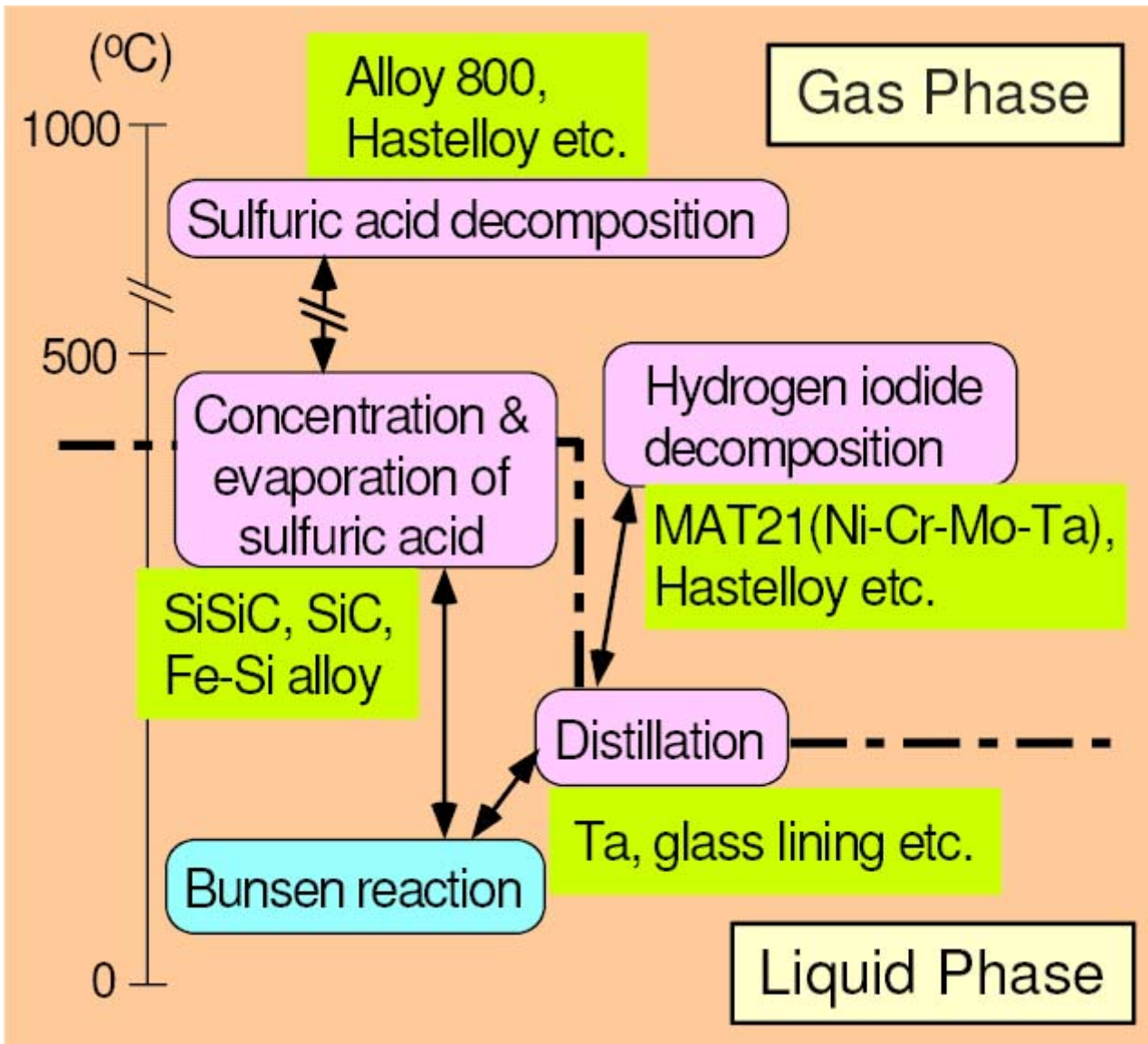


Figura 3.21 - Materiali candidati alla realizzazione delle attrezzature necessarie per la fabbricazione termochimica dell'idrogeno [3.5]