

CASALE CHEMICALS S.A.
Casale Group
via Sorengo, 7
CH – 6900 Lugano

Giancarlo Sioli
Direttore Tecnico

**Possibili contributi del Gruppo Casale
al progetto italiano sulle celle a combustibile**

Presentazione al Seminario

**CELLE A COMBUSTIBILE:
PROSPETTIVE DI SVILUPPO PER
UN PROGRAMMA NAZIONALE**

Organizzato da

ENEA
ENTE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E L'AMBIENTE

Roma, 26 giugno 2000

Sala Conferenze
Lungotevere G.A. Thaon de Revel, 76
00196 Roma

La storia del gruppo di società Casale ha avuto inizio dal giorno in cui Luigi Casale dovette varcare il confine italiano, per trovare un sostegno finanziario allo sviluppo delle proprie idee innovative nel settore della sintesi dell'ammoniaca. Era l'inizio degli anni '20 quando fu fondata la società Ammonia Casale, con sede in Lugano.

Nacque così il primo processo industriale capace di produrre ammoniaca anidra: il processo Haber-Bosch, anteriore di alcuni anni, produceva ammoniaca in soluzione acquosa.

In pochi anni la società arrivò a costruire un buon numero di impianti per la sintesi dell'ammoniaca, con una penetrazione del mercato mondiale che, al 1930, raggiunse ben il 58%, con un numero di unità industriali costruite pari a 120.

Da allora lo spirito innovativo della società fu costantemente promosso, giungendo a tutta una serie di invenzioni che permisero di sviluppare altri processi industriali del settore chimico di base, quali la sintesi del metanolo (1928) e, negli ultimi decenni, miglioramenti sostanziali alla produzione di urea, principale derivato dell'ammoniaca. In tale ambito rientrano anche varie tecnologie di trasformazione del gas naturale in miscele gassose contenenti idrogeno, stadio di partenza per le sintesi di ammoniaca e metanolo, o per la produzione di idrogeno come tale.

L'attività è oggi svolta nell'ambito di quattro società di ingegneria (**Fig.1**) che, pur di modeste dimensioni, hanno generato importanti sviluppi tecnologici: sostanziali aliquote della produzione mondiale di ammoniaca, urea e metanolo (**Fig.2**) utilizzano processi ed apparecchiature forniti dal gruppo Casale, la cui proprietà intellettuale è difesa da centinaia di brevetti estesi in tutto il mondo. I servizi offerti dal gruppo (**Fig.3**) coprono un ampio spettro di attività, normalmente più ampio di quanto praticato dalle convenzionali società di ingegneria, poiché include anche attività situate molto a monte del progetto esecutivo, quali ad esempio quelle di Ricerca e Sviluppo.

Di particolare rilievo, per la presentazione odierna, le attività della società Casale Chemicals S.A., alcune delle quali risultano connesse con innovazioni tecnologiche che riguardano l'idrogeno. Tra queste, principalmente:

- la produzione di celle elettrochimiche di tipo avanzato e di sistemi di elettrolisi dell'acqua sotto pressione, sviluppata negli ultimi 20 anni, soggetti che possono avere molte attinenze con il settore delle celle a combustibile,
- le tecnologie di produzione di idrogeno da reforming di gas naturale, di metanolo, da decomposizione dell'ammoniaca,
- i bruciatori per l'ossidazione parziale del metano a miscela di idrogeno ed ossido di carbonio,
- la partecipazione attiva a molte tematiche di ricerca internazionale nel settore dell'uso di idrogeno come vettore di energia, sia in merito alla sua generazione a partire da fonti di energia di tipo rinnovabile, sia per i problemi di accumulo e distribuzione.

Altre tecnologie proprie della società riguardano la produzione di importanti derivati del metanolo, quali la formaldeide, alcune resine da essa derivate, olefine (etilene e propilene, processo MTO), dimetiletere (DME).

Lo sviluppo di impianti innovativi per l'elettrolisi dell'acqua è stato stimolato, inizialmente, da indagini di mercato condotte negli Stati Uniti, le cui conclusioni descrivevano come avrebbe dovuto evolversi l'arte nota per rendere appetibile, ai piccoli-medi consumatori di idrogeno tipicamente serviti da gas distribuito in bombole, l'acquisto e l'installazione di generatori di idrogeno sul sito del consumo. Si ipotizzavano unità di elettrolisi dell'acqua operanti sotto pressione, completamente automatiche, affidabili, sicure, efficienti, compatte, totalmente pre-assemblate, facilmente trasportabili, economiche.

Tutto ciò era visto anche come preambolo allo sviluppo di un'economia futura basata sull'idrogeno quale accumulatore-vettore di energia e combustibile ideale in termini di impatto ambientale, argomento proposto anche dalla CEE.

Accettata la sfida, abbiamo operato su due fronti: da un lato abbiamo sviluppato lo studio di celle di elettrolisi che rispondessero ai nuovi requisiti, dall'altro abbiamo provveduto allo sviluppo di impianti adeguati a condurre in modo sicuro un processo in cui, va ricordato, sono contemporaneamente presenti l'idrogeno e l'ossigeno sotto pressione anche elevata. La sicurezza andava garantita con l'impiego di logiche di controllo ed automatismi affidabili.

I risultati si riassumono nell'avvenuta messa a punto di celle caratterizzate da una struttura portante realizzata in materiali compositi a matrice polimerica. Tali strutture si identificano con telai anulari ottenuti per stampaggio ad iniezione (**Fig.4**), i quali contengono già tutte le canalizzazioni necessarie alla distribuzione e raccolta dei fluidi in corrispondenza dei comparti elettrodi, gli alloggiamenti per i componenti interni di cella quali elettrodi, membrane o diaframmi, sistemi membrana-elettrodo, elettrodi a diffusione di gas, piatti bipolari, nonché le sedi per l'installazione delle guarnizioni di tenuta.

Questi elementi strutturali, che hanno spessore di alcuni millimetri, vengono oggi prodotti per stampaggio ad iniezione in 5 dimensioni diverse (**Fig 5**): riferendoci all'area degli elettrodi installabili si passa da un minimo di 25 cm² ad un massimo (fino ad oggi) di 0.5 m². I materiali per lo stampaggio sono scelti in funzione della temperatura e della pressione di progetto, oltre che del tipo di elettrolita da impiegare. Le pressioni di esercizio in condizioni di elettrolisi possono essere scelte nell'ambito da 5 a 30 bar.

Assemblando gli elementi strutturali standard secondo sequenze prestabilite e facendo uso di semplici elementi interni di connessione, si possono realizzare, nella tipica configurazione di filtro-pressa, reattori elettrochimici di varia natura, quali elettrolizzatori dell'acqua con elettrolita alcalino o acido, elettrolizzatori di varie sostanze organiche o inorganiche, elettro-dializzatori, celle a diaframma o membrana a due o più compartimenti, celle ad elettrolita polimerico solido, batterie a flusso ed infine, con qualche altro sviluppo, celle a combustibile.

Ulteriore caratteristica di queste costruzioni sono le parti interne, che determinano il particolare processo elettrochimico: sono generalmente molto sottili e flessibili, così da permettere un perfetto adattamento nei rispettivi comparti elettrodi, una semplice standardizzazione, rendere assai spedito il montaggio, avere poco peso, essere facilmente producibili in grande numero mediante semplici operazioni di tranciatura o fustellatura (**Fig 6**). Lo studio accurato delle parti interne ha permesso di raggiungere densità di corrente, in sede di elettrolisi dell'acqua, fino a 10 kA/m².

Una delle caratteristiche salienti di queste celle, brevettate in tutto il mondo e rispondenti al marchio registrato VOLTIANA[®], è la non-conducibilità elettrica dei telai: ne risultano molti vantaggi, quali l'isolamento elettrico verso l'esterno, un taglio netto alle correnti parassite, l'assenza di connessioni per i fluidi tra le singole celle e l'esterno, l'eliminazione di guarnizioni piane isolanti fra cella e cella, mentre la tenuta verso l'esterno, anche per pressioni di esercizio relativamente elevate, viene assicurata da guarnizioni ad anello (O-rings), che non richiedono di esercitare rilevanti forze di tiraggio fra le testate. E' infine possibile la realizzazione di contatti elettrici, con il sistema di alimentazione, a norma di sicurezza per gli impianti in zona classificata a rischio per presenza di idrogeno.

Da ultimo, la compattezza e la leggerezza. E' interessante il confronto fra le caratteristiche di uno *stack* di elettrolisi dell'acqua dell'arte nota, preso a riferimento all'inizio del nostro lavoro, e quelle risultanti per uno *stack* di celle VOLTIANA[®] (**Fig 7**) della stessa capacità produttiva.

Ora puntiamo su questa componentistica e sulle conoscenze che sono scaturite da molti anni di esperienza, a livello produttivo ed operativo, per un adeguato approccio alla realizzazione di celle a combustibile che operino in un ambito di temperature compatibile con i materiali compositi da noi impiegati. Il nostro contributo, per quanto ho illustrato, può essere principalmente rivolto all'ingegneria dello *stack*, considerando sia gli aspetti di processo e di dinamica dei fluidi, sia la sua realizzazione strutturale e l'industrializzazione della produzione. Ciò potrà prevedere, a nostro avviso, la collaborazione con enti che abbiano già sviluppato adeguate conoscenze sulle parti interne di cella, quali membrane ed elettrodi.

Mostriamo ora alcuni esempi di realizzazione di *stack* dedicati a processi di elettrolisi: in **Fig 8** una piccola unità adatta a sperimentazione di laboratorio; in **Fig 9** uno *stack* capace di produrre, per elettrolisi dell'acqua, 50 Nm³/h di idrogeno (potenza nominale 225 kW) a 20 bar. In **Fig 10** uno *stack* di potenzialità 100 Nm³/h di idrogeno (450 kW) a 10 bar.

Con riferimento a sistemi impieganti *stack* di celle VOLTIANA[®], le figure seguenti illustrano elettrolizzatori pressurizzati di capacità crescente, in termini di quantità di idrogeno generato. Rispettivamente: 1 Nm³/h a 30 bar (**Fig 11**), 10 Nm³/h a 20 bar (**Fig 12**), 100 Nm³/h a 10 bar (**Fig 13**).

Significativo il fatto che molti istituti internazionali (**Fig 14**) abbiano installato elettrolizzatori pressurizzati da noi forniti, per condurre ricerche su sistemi di produzione di idrogeno da energia solare ed eolica. Solitamente la configurazione dei sistemi totali è stata definita in stretta collaborazione fra Casale e gli istituti utilizzatori.

Di questo settore fa parte anche un progetto molto recente, gestito nell'ambito del programma CRAFT della Commissione Europea, costituito da una stazione di rifornimento di idrogeno gassoso per autobus urbani, in cui l'idrogeno viene generato sul posto per elettrolisi dell'acqua, viene poi compresso e distribuito. Si tratta del progetto EUHYFIS (European Hydrogen Filling Station), che utilizza un nostro elettrolizzatore ad alta efficienza, alimentato da energia di fonte rinnovabile (idroelettrica, eolica, solare).

Come accennato all'inizio, Casale è in grado di proporre anche la produzione di idrogeno da reforming catalitico di gas naturale o di metanolo, così come da decomposizione catalitica dell'ammoniaca. Si tratta evidentemente di processi molto utili per la preparazione del gas da alimentare a vari tipi di cella a combustibile.

Risulta poi molto interessante, per la semplicità del processo, la produzione di idrogeno per ossidazione parziale del gas naturale. In questo tema abbiamo compiuto considerevoli passi innovativi. Il cuore dell'impianto è uno speciale bruciatore a diffusione (in cui cioè combustibile e comburente escono separatamente dal bruciatore) messo a punto dal Dipartimento di Fluidodinamica della nostra società. Si basa su soluzioni ingegneristiche originali, derivanti da uno studio approfondito del problema, che porta a superare alcune tipiche difficoltà di queste realizzazioni, quali la formazione di carbone, la durata delle parti più critiche del manufatto, la flessibilità operativa, migliorando inoltre l'efficienza di reazione.

Il bruciatore, installato con l'asse verticale all'estremità superiore di una camera di reazione, come illustrato in **Fig 15**, viene alimentato da gas naturale mescolato con vapor d'acqua e da ossigeno. In prossimità dell'ugello ed all'interno del reattore si instaurano particolari condizioni di flusso, che portano ai predetti risultati. La **Fig 16** riporta tipiche condizioni di esercizio di un'unità in scala industriale, che opera stabilmente in Italia da oltre 18 mesi, con ottimi risultati.

Infine, per citare alcune delle partecipazioni più significative a progetti di ricerca internazionale nel settore delle energie "pulite", vorrei citare gli studi condotti sull'attivazione di elettrodi capaci di operare a lungo in condizioni esasperate di variazione di carico ed intermittenza di polarizzazione, come avviene per gli impianti alimentati da energia solare-fotovoltaica. La **Fig 17** mostra un elettrolizzatore sperimentale la cui alimentazione è controllata da un simulatore di condizioni, che impone un profilo di potenza in ingresso caratterizzato da rapide fluttuazioni ed intermittenze, tipico quando si tratta di potenza da generatore fotovoltaico o eolico.

Fra i molti studi da noi condotti in collaborazione con organi scientifici, citiamo lo stoccaggio stagionale di idrogeno, prodotto da surplus di energia idroelettrica, sotto forma di toluolo idrogenato (metilcicloesano) e suo riottenimento mediante deidrogenazione catalitica. Oltre ad aver sviluppato e valutato economicamente il progetto di un impianto in grande scala realizzante tale ciclo, abbiamo progettato e costruito un impianto di deidrogenazione del metilcicloesano da installare a bordo di un automezzo con motore alimentato ad idrogeno (**Fig 18**) secondo un'idea sviluppata dall'istituto svizzero Paul Scherrer. Per questo progetto abbiamo inoltre sviluppato il modello matematico necessario allo studio della miglior logica di controllo del sistema, nelle variabilissime condizioni di richiesta di potenza da parte del motore.

Con ciò ritengo di aver esposto, se pur rapidamente, quali conoscenze il Gruppo Casale possieda in settori tecnologici potenzialmente utili ad un programma sull'idrogeno, con particolare riferimento allo sviluppo di celle a combustibile. La nostra società, di fatto, sta raccogliendo gli elementi utili alla formulazione di una sua strategia, che potrebbe avere sviluppo, per varie considerazioni a ciò favorevoli, sul territorio dell'Unione Europea, ed in particolare in Italia.

Ringraziamo quindi ENEA per l'invito a questo seminario, che ci ha permesso di illustrare i nostri possibili contributi. Ci auguriamo nel contempo che questa iniziativa abbia successo, quale spunto per creare, fra i vari enti, interazioni utili ad un lavoro realizzativo di qualità, al quale saremo molto lieti di poter partecipare.