

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**H₂ Rinnovabile: Valutazione tecnica di accoppiamenti per
produzione e stoccaggio di idrogeno**



Relatore

Prof. Alessandro Hugo Antonio Monteverde

Candidata

Eleonora Pitaro

Matricola 290374

Anno Accademico 2021 /2022

INDICE

Introduzione.....	3
Capitolo I.....	5
ELETTROLISI CONVENZIONALI.....	5
1.1 Importanza dell'idrogeno (H ₂)	5
1.2 Produzione di idrogeno tramite elettrolisi	8
1.2.1 Elettrolisi dell'acqua alcalina (AWE)	8
1.2.2 Elettrolisi con membrana polimerica elettrolita (PEM)	12
1.2.3 Elettrolisi a Ossido Solido (SOE).....	15
1.3 Stoccaggio e trasporto di Idrogeno	17
1.3.1 Idrogeno Criogenico	18
1.3.2 Idrogeno Compresso.....	21
Capitolo II	24
NUOVI METODI	24
2.1 Sviluppo di nuove metodologie per H ₂	24
2.2 Processo ETAC.....	26
2.3 Processo LOHC	30
CAPITOLO III	37
PROGETTAZIONI IMPIANTI SU ASPEN PLUS.....	37
3.1 Impianto AWE	37
3.2 Impianto ETAC.....	43
3.3 Metilcicloesano-toluene-idrogeno (MTH).....	48
3.4 Peridro-dibenzotoluene (DBPT)	52
3.5 Accoppiamento dei processi	57
3.5.1 AWE+MTH	57
3.5.2 AWE+DBPT	60
3.5.3 ETAC+DBPT	63
CAPITOLO IV	65
COSTI D'IMPIANTO	65
4.3 Costi impianto di elettrolisi alcalina dell'acqua	65
4.4 Costi impianto ETAC.....	68
4.5 Costi impianto MTH	71
4.6 Costi impianto DBPT	74

4.7 Analisi dei costi degli accoppiamenti	76
Conclusioni.....	78
Bibliografia.....	80

Introduzione

Al giorno d'oggi l'uomo è strettamente vincolato all'energia per qualunque azione compiuta durante il giorno, partendo dai bisogni primari finendo agli svaghi. L'energia presente nelle nostre case deriva soprattutto da fonti fossili, che come ben tutti sappiamo, rappresentano una fonte di energia destinata a esaurire nei prossimi decenni. Questo implica che, bisogna trovare un metodo alternativo. Nell'ultimo periodo sta crescendo sempre di più l'utilizzo di fonti rinnovabili ma queste portano con sé una serie di problemi se accoppiate ad impianti; problemi legati alla fluttuazione temporale di potenza e soprattutto alla dipendenza dalle condizioni meteorologiche che rappresentano un fattore non controllabile dall'uomo. L'alternativa che potrebbe risolvere molti di questi problemi è l'utilizzo dell'idrogeno che non solo può svolgere il ruolo di accumulatore di energia e quindi contribuirebbe alla sistemazione dell'energia rinnovabile, ma possiede anche il potenziale per agire come vettore energetico che accoppia i sistemi di elettricità e gas nelle future reti energetiche. È un composto ideale per tale scopo in quanto, esso ha la più alta densità energetica, rispetto a tutti gli altri materiali utilizzati, pari a 120MJ/kg. L'utilizzo di tale vettore energetico potrebbe rappresentare il cambiamento che porta con sé anche il processo di decarbonizzazione se si utilizza idrogeno verde. Bruciando l' H_2 non si producono composti inquinanti come la CO_2 o CO ; cosa che non succede per tutti gli altri combustibili, arrivando così a un futuro ambientale più green. Non essendo una vera e propria fonte di energia ma, un vettore energetico, nasce la necessità di sviluppare un processo produttivo economicamente conveniente, proprio perché la sua produzione dovrà avere costi inferiori rispetto al suo utilizzo come vettore energetico. Per la produzione dell'idrogeno verde è ormai da tempo utilizzato il processo dell'elettrolisi dell'acqua; anche se questo metodo ancora presenta molte difficoltà legate soprattutto al fabbisogno energetico che esso richiede. Il più grande bug per l'idrogeno però, è rappresentato dal trasporto e dallo stoccaggio, in quanto le tecniche maggiormente diffuse, idrogeno criogenico e idrogeno compresso, hanno densità energetiche molto basse, sono rischiose da un punto di vista di sicurezza per l'infiammabilità, lavorano ad alte pressioni o basse temperature e non adatte alle lunghe distanze. Con questo lavoro di tesi si vuole

effettuare un'analisi sui pro e i contro della produzione, stoccaggio e trasporto dell'idrogeno tra i metodi convenzionali e le nuove tecnologie emergenti. I nuovi metodi di produzione prevedono un disaccoppiamento dell'elettrolisi al fine di ottenere un fabbisogno energetico minore e lavorare con condizioni operative meno rigide e di conseguenza utilizzando materiali meno costosi. Per quanto riguarda invece lo stoccaggio e il trasporto si analizzerà una nuova tecnica che prevede di legare chimicamente l'idrogeno a un composto organico detto LOHC (Liquid Organic Hydrogen Carrier) adatto all'idrogenazione e alla deidrogenazione. Con questi materiali si riuscirà ad ottenere il trasporto e lo stoccaggio dell'idrogeno in maniera più semplice in quanto, le due fasi si effettuano con condizioni operative più blande rispetto ai metodi convenzionali.

Capitolo I

ELETTROLISI CONVENZIONALI

1.1 Importanza dell'idrogeno (H₂)

A Gennaio 2022 la popolazione mondiale ha toccato il suo picco di 8 miliardi di persone, e si stima di arrivare a 10 miliardi entro il 2050. L'aumento della popolazione è strettamente correlato all'aumento del fabbisogno di cibo, acqua, energia e tante altre risorse; pertanto, nell'ultimo periodo la maggior parte delle ricerche si sono concentrate sullo sviluppo di prototipi che possano compensare le richieste della popolazione sempre più in aumento. Tutti siamo a conoscenza dell'esigenza della produzione di energia secondo fonti alternative a quelle fossili, usate largamente nel campo automobilistico, dei trasporti leggeri e pesanti e nel riscaldamento delle abitazioni. Come però già tutti sappiamo, le fonti fossili sono un bene destinato a finire in quanto la loro formazione nel sottosuolo terrestre richiede migliaia di anni e i consumi di tali fonti sono sempre maggiori non riuscendo così a lungo andare a coprire la richiesta. Ad oggi si stima un consumo di 1,7 trilioni di barili di petrolio, 6951,8 trilioni di piedi cubici di gas e 1055 trilioni di tonnellate di carbone che con il passare del tempo, visto anche il trend dell'aumento della popolazione, è destinato solo ad aumentare. Tutto ciò sta a significare che le attuali riserve di combustibili fossili avranno approssimativamente una durata di 50; 50,9 e 132 anni, rispettivamente per petrolio, gas e carbone [1]. Il problema dei combustibili fossili non si ferma qui, in quanto bisogna anche considerare che il consumo di tali combustibili porta alla formazione di CO₂ e gas serra che provano numerosi problemi come il surriscaldamento globale e il cambiamento climatico. Tutte queste problematiche legate ai combustibili fossili hanno portato alla ricerca di nuove tecnologie sostenibili e senza emissioni, con lo scopo di arrivare nel futuro a un mondo "libero" dai combustibili fossili. Un'alternativa all'avanguardia è senza dubbio l'utilizzo dell'idrogeno come vettore energetico, sostanza proveniente da un processo di elettrolisi dell'acqua (elemento presente in natura, altamente reperibile e di basso costo), tramite questo processo le molecole d'acqua si scindono grazie a un input elettrico proveniente da fonti rinnovabili o non. La formazione di H₂ da un processo di elettrolisi viene identificato come *Idrogeno Verde* che sta a significare

che è idrogeno 100% sostenibile, creato da elettricità che proviene da fonti rinnovabili; come celle fotovoltaiche, pale eoliche etc. Sfruttare l'idrogeno non solo a fine energetico ma anche nel settore dei trasporti, potrebbe essere una soluzione per tutti quei casi in cui l'elettrificazione (motori elettrici) risulta più problematica, ad esempio autobus urbani, flotte commerciali, tratti della rete ferroviaria facendo maggior ricorso ai treni a celle a idrogeno, e adottare l'idrogeno come carburante per i trasporti marittimi a corto raggio e sulle vie navigabili interne. Usando l'idrogeno come combustibile si potrebbe arrivare a decarbonizzare anche i veicoli pesanti, compresi i pullman e i veicoli per uso speciale e per il trasporto merci su lunghe distanze arrivando persino al settore dell'aviazione e dei trasporti marittimi, ottenendo un'economia Carbon free. Tuttavia, l'idrogeno non è una vera e propria fonte di energia ma, come già anticipato precedentemente, un vettore energetico; il che significa che per essere utilizzato come fonte energetica deve prima di tutto essere prodotto spendendo meno energia di quella che si fornisce dal suo utilizzo, chiudendo il ciclo della cosiddetta Hydrogen Economy. Purtroppo, però se ad oggi l'utilizzo dell'idrogeno non è così largamente diffuso è perché dietro la sua produzione, stoccaggio e trasporto, soprattutto su larga scala, si annodano notevoli problemi, attualmente ancora in fase di studio, come la stabilità, la durata e l'economicità dei materiali utilizzati per l'elettrolisi stessa, o la disponibilità sul mercato di elettrolizzatori alimentati con fonti rinnovabili. Il problema maggioritario sull'idrogeno però, è intrinsecamente legato allo stoccaggio e al trasporto. La molecola di idrogeno è chimicamente la più piccola molecola dell'universo è il composto più leggero sulla terra e a temperatura ambiente 1Kg di H₂ occupa ben 11 m³ di spazio. Detto ciò, bisogna considerare che tali proprietà portano la molecola ad avere una spiccata capacità di intrufolarsi negli interstizi delle strutture metalliche; quindi, per un eventuale trasporto non si possono utilizzare i metanodotti già esistenti in tutto il mondo ma si dovrebbe costruire una nuova linea o sostituire quella già presente con acciai particolari con standard di sicurezza idonei in grado di isolare l'idrogeno al proprio interno. Ovviamente il costo di questi nuovi condotti su tutta la rete mondiale porterebbe a costi proibitivi. Per lo stoccaggio si richiedono tempi brevi di carico e scarico e densità sufficienti, come anticipato prima, H₂ occupa un volume enorme in condizioni ambiente; quindi, per rendere economicamente e quantitativamente fattibile i due metodi più utilizzati sono: l'idrogeno criogenico o

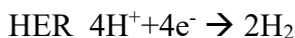
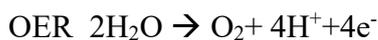
l'idrogeno compresso. Ma entrambi i metodi portano a problematiche di sicurezza da non sottovalutare, in quanto trattandosi di un gas altamente infiammabile, soprattutto con le alte pressioni, potrebbe arrivare ad esplosioni.

1.2 Produzione di idrogeno tramite elettrolisi

L'elettrolisi dell'acqua è uno dei principali metodi per la produzione di idrogeno. Per definizione l'elettrolisi dell'acqua altro non è che un processo di scomposizione dell'acqua causato dal passaggio di corrente elettrica, che a contatto con il liquido lo scompone in particelle di ossigeno e particelle di idrogeno gassoso. Possiamo trovare differenti tipologie di elettrolisi alcune delle quali anche già implementate su scala industriale. Le varie elettrolisi si differenziano una dall'altra per i diversi elettroliti utilizzati. Nella parte iniziale di questo lavoro ci si concentrerà soprattutto su tre differenti tipologie: Elettrolisi dell'acqua alcalina (AWE), elettrolisi con membrana polimerica elettrolita (PEM) ed elettrolisi a ossido solido (SOE).

1.2.1 Elettrolisi dell'acqua alcalina (AWE)

L'elettrolisi AWE è uno dei primi metodi studiati per la scissione dell'acqua, e proprio per questo, in letteratura esistono numerosi studi dettagliati su di esso. Questo metodo sfrutta un elettrolita in soluzione acquosa di KOH o NaOH che appunto la rendono alcalina (da questo il processo prende il nome); tali condizioni accelerano la reazione di evoluzione di ossigeno (OER). La reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER) assieme alla reazione di evoluzione dell'idrogeno (HOR) sono le due reazioni cardine per la scissione dell'acqua che stanno alla base dell'elettrolisi che avvengono rispettivamente al catodo e all'anodo:



Uno dei vantaggi di questo metodo è che non si richiedono catalizzatori nobili ma si può difatti operare con metalli tipo Ni o Fe che ovviamente hanno costi molto più bassi rispetto ai metalli nobili. Tale cella è costituita da due elettrodi, l'elettrolita, il diaframma e piastre bipolari. I due elettrodi a base di Ni o Fe e il diaframma sono immersi in un elettrolita acquoso alcalino, che viene utilizzato come mezzo per permettere agli ioni idrossido (OH^-) di muoversi da una parte all'altra. Quando

l'energia elettrica viene fornita si attiva la reazione chimica grazie alla quale le molecole di acqua si dividono in H^+ e ioni idrossido OH^- dagli elettroni sul lato catodico. Gli ioni idrossido a sua volta si muovono attraverso il diaframma nel quale vengono ossidati in molecole d'acqua e ossigeno. Il diaframma non è conduttivo per gli elettroni, questa caratteristica gli permette di evitare i corti elettrici tra gli elettrodi. Inoltre, la presenza di un isolamento impedisce il crossover di ossigeno e idrogeno, prodotti rispettivamente da catodo e anodo, attraverso il diaframma evitando così una potenziale esplosione. Infine, le piastre bipolari si possono considerare come componenti fondamentali, in quanto fanno sì che le celle siano assemblate in una pila collegandole tra di loro e facendo passare corrente fungono quasi da canali per il trasporto di reagenti e prodotti; tutto ciò può essere schematizzato nella Fig 1 [2]

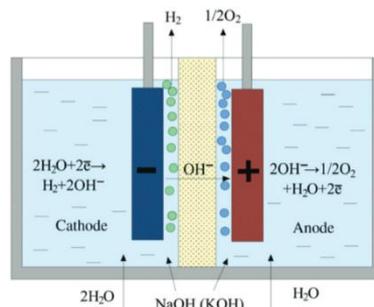


Figura 1 Schema di un'elettrolisi alcalina. [2]

Tale tecnologia è la più diffusa anche industrialmente, riuscendo ad ottenere una elevata produttività di idrogeno a un costo accettabile per il momento. Le condizioni operative alle quali opera si aggirano intorno a temperature di 70-140°C e pressioni tra i 15-30 bar anche se si può arrivare anche a 200bar, queste pressioni in alcuni impianti vengono raggiunte nel caso in cui si voglia evitare una spesa aggiuntiva inserendo a valle del processo di produzione di idrogeno un compressore per lo stoccaggio dello stesso, lavorando a così alta pressione si aumenta poi l'efficienza stessa dell'idrogeno. Le efficienze che tale tecnologia presenta sono dell'ordine del 60-70% basate però sul potere calorifico superiore dell'idrogeno, e con richieste energetiche non troppo alte. La purezza dell'idrogeno prodotto è superiore del 99% e che può essere aumentata fino al 99,999% con sistemi di purificazione catalitica dei gas. La chicca di questa tecnologia però è la durata annua in quanto questa si aggira

attorno ai 30 anni, un valore molto elevato rispetto a tutte le altre elettrolisi che vedremo in seguito. Per tanto il suo utilizzo così spiccato nel mondo della produzione di idrogeno verde è dovuto oltre che alla sua maturità e di conseguenza ai miglioramenti sul suo funzionamento anche alla sua lunga durata. Un altro punto a suo favore viene assegnato per la non presenza di componenti metallici come il platino presente in quasi tutte le altre tecnologie di elettrolisi e per il suo costo specifico relativamente basso. Nonostante tutto, l'AWE presenta diverse limitazioni, come, la bassa densità di corrente operativa, l'influenza del funzionamento dinamico sulla purezza, l'efficienza, la forte corrosione dovuta all'alcalinità dell'elettrolita, il crossover dell'idrogeno sul lato anodico, il quale influenza non solo l'efficienza di Faraday e la purezza del gas ma, nel caso peggiore, può causare un'esplosione perché se si prova a operare a potenze relativamente basse si ha un aumento del tasso di permeazione rispetto al tasso di generazione e questo può portare irreversibilmente a un'esplosione. D'altro canto, si verifica anche un altro problema nel momento in cui proviamo a metterci dall'altro lato della medaglia in quanto, con carichi di corrente troppo elevati otterremo dei sovrapotenziali causati dalla produzione simultanea di idrogeno e ossigeno. Questo è uno dei tanti problemi che dovremmo risolvere al fine di utilizzare queste tecniche di produzione di idrogeno con un collegamento alle fonti rinnovabili provenienti dal fotovoltaico o dall'eolico in quanto ad oggi fare dei collegamenti del genere porterebbe solo a una rete elettrica con fluttuazioni e intermittenza che potrebbe danneggiare il tutto. Negli ultimi anni sono stati differenziati i progetti approvati e sviluppati per cercare di risolvere parzialmente tali problemi; si è cercato infatti di migliorare l'efficienza degli elettrolizzatori al fine di ottenere una diminuzione dei costi in termini di consumo di elettricità e un ulteriore aumento dell'intensità di corrente per ridurre anche i costi d'investimento. Questi impianti AWE migliorati oggi giorno prendono il nome di elettrolizzatori alcalini avanzati. Tra i miglioramenti possiamo trovare; la minimizzazione dello spazio tra gli elettrodi in modo da diminuire e ridurre al minimo le perdite ohmiche permettendo così di lavorare con elevate densità di corrente; lo sviluppo di diaframmi creati con materiali più tecnologici come, ad esempio, le membrane inorganiche a scambio ionico; sviluppo di elettrolizzatori di acqua alcalina ad alta temperatura che lavorano fino a 150° C aumentano così la conduttività dell'elettrolita in modo da promuovere la cinetica delle reazioni elettrochimiche sulla superficie degli elettrodi; e infine

l'utilizzo di materiali elettrocatalitici di ultima generazione per ridurre le sovratensioni degli elettrodi, soprattutto per l'anodo che presenta una semi reazione di ossidazione molto impegnativa. Questo tipo di elettrolisi presenta anche numerosi vantaggi rispetto ad altre elettrolisi, soprattutto rispetto a quella PEM, infatti, AWE utilizza, come già anticipato prima, catalizzatori più economici, ha un tempo di vita più duraturo grazie a un elettrolita scambiabile e a una minore dissoluzione del catalizzatore anodico e infine una maggiore purezza del gas grazie alla minore diffusività del gas nell'elettrolita alcalino [3].

1.2.2 Elettrolisi con membrana polimerica elettrolita (PEM)

L'elettrolisi PEM ha la particolarità, rispetto alla precedente, di avere una cella dotata di un elettrolita polimerico solido che ha lo scopo di separare i gas prodotti, condurre i protoni e infine fungere da isolante elettrico degli elettrodi. Di conseguenza la membrana polimerica in presenza di acqua consente il trasferimento di protoni (H^+) garantendo un'ottima selettività con una presenza irrisoria di ossigeno nel flusso di idrogeno. Questa configurazione permette di ottenere una struttura molto compatta con proprietà strutturali forti e resistenti che consente di lavorare con alta densità di corrente e alta pressione, superando così i problemi di bassa densità di corrente e bassa pressione presenti all'interno dell'elettrolisi alcalina. Lavorare ad alte pressioni infatti porta a notevoli benefici nella parte successiva di tale processo, lo stoccaggio, in quanto si richiederà sicuramente un quantitativo inferiore di energia (se si effettua uno stoccaggio a compressione) e inoltre diminuisce il volume della fase gassosa agli elettrodi migliorando così significativamente la rimozione del gas prodotto che segue la legge di diffusione di Fick. In Fig 2 possiamo notare la configurazione di questo tipo di elettrolisi e, facendo un confronto con quello mostrato in Fig 1 si evince una compattezza migliore [3]. Questa caratteristica di compattezza permette di ottenendo vantaggi su una risposta rapida con potenziali elettrici transitori in ingresso.

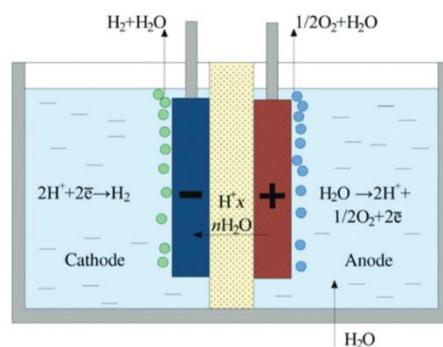


Figura 2 Diagramma di una cella elettrolitica PEM [2]

Le membrane utilizzate per questa tecnologia devono presentare un ottimo isolamento elettrico, alta conduttività protonica, buona stabilità sia meccanica che termica, stabilità ossidativa e idrolitica, bassa tolleranza al crossover ionico, bassi problemi di stress e rigonfiamento e un rapporto costo/efficacia relativamente basso. La presenza dell'acqua all'interno di questo processo ovviamente è l'elemento base che guida il tutto, e una delle caratteristiche più importanti per una membrana è l'assorbimento dell'acqua che influenza l'attività elettrochimica e la stabilità idromeccanica della membrana. Tuttavia, la resistenza meccanica con un maggiore assorbimento d'acqua in una membrana si riduce a causa dei rigonfiamenti che questa potrebbe subire. Ci sono quattro tipi di elettroliti polimerici per la produzione dell'idrogeno, che include membrane fluorinate e parzialmente fluorate, membrane di idrocarburi, membrane aromatiche e membrane ibride. Le membrane più utilizzate però sono le membrane fosforate in quanto riescono ad ottenere una maggiore capacità di scambio ionico. Nello specifico le membrane polimeriche dell'acido perfluorosolfonico come il Nafion, in quanto hanno mostrato una stabilità termica, eminente capacità di scambio ionico e conduttività protonica usato per operazioni a bassa temperatura $<80^{\circ}\text{C}$. A suo sfavore però il Nafion presenta un costo molto elevato ed è ovviamente a base di fluoro. Per trovare una soluzione più economica e senza la presenza di fluoro sono stati formulati nuovi approcci con lo scopo di individuare nuovi materiali, ma tutti questi materiali presentavano preoccupazioni in ambito di conducibilità dei protoni e stabilità chimica. Si è notato però che la stabilità chimica può essere mitigata andando ad utilizzare un drogaggio con acidi eteropolivi. Degli esempi di nuovi materiali possono essere il polibenzimidazolo (PBI), il polietersolfone (PES), il polisolfone solfonato (SPSF), i poliarilene, il polifosfazene, il polietereketone solfonato (SPEEK) e le poliimmidi che a differenza del Nafion possono essere utilizzati a temperature più alte di $120-200^{\circ}\text{C}$. I principali vantaggi derivanti da questi polimeri sono in primis la maggiore economicità, e in seguito le buone proprietà termiche, meccaniche e chimiche. Possiamo individuare nella Tab1 le principali membrane utilizzate per effettuare questo processo da alcuni grandi produttori [4]. Nonostante i vantaggi rispetto al tradizionale metodo AWE sembrerebbero notevoli si è dimostrato che con una elettrolisi AWE avanzata, come già anticipato nel paragrafo precedente, si arriverebbe a un'efficienza migliore rispetto alla PEM riuscendo ad utilizzare densità

di corrente più elevate e purezza del prodotto finale H₂ elevate, con l'ulteriore vantaggio di essere economicamente vantaggiose.

Tabella 1 Tipi di membrane di differenti produttori [5]

Organization	Type of membranes
US Polyfuel Inc.	Acid-based polyether ether ketone
Toshiba	Acid-based polyether ether sulfone
Sony	OH-modified fullerene based membranes
JSR Corporation, Japan	Polystyrene sulfonic acid-based compounds
Stuttgart University, Germany	Acid-based ionomer blends
Los Alamos National Laboratory (LANL)	Sulfonation sulfone polymer; PVDF-g-SPS
Ballard	Sulfonated F-styrene
DuPont	Modified Nafion
Asahi Glass	PFS/PTFE fibrils

Tabella 2 Confronto tra il metodo AWE e PEM [5]

Characteristics	Alkaline	PEM	Unit	Notes
Current Density	0.2 - 0.7	1.0 - 2.2	A/cm ²	
Operating Temperature	60 – 80	50 – 84	°C	
Electricity Consumption (Median)	50 – 73 (53)	47 – 73 (52)	kWh/kg-H ₂	Electrolysis system only. Excluding storage, compression and dispensing
Min. Load	20 - 40%	3 – 10%		
Startup Time from Cold to Min. Load	20 min - 60+	5 – 15	minutes	
System Efficiency (LHV) (Median)	45-67% (63%)	45 – 71% (63%)		
System Lifetime (Median)	20-30 (26)	10-30 (22)	Year	
System Price	\$760 – \$1,100 (\$930)	\$1,200-\$1,940 (\$1,570)		Including power supply, system control and gas drying. Excluding grid connection, external compression, external purification and H ₂ storage

1.2.3 Elettrolisi a Ossido Solido (SOE)

L'elettrolisi a ossido solido è una tecnologia più moderna e di conseguenza la meno sviluppata e studiata; lavora ad alte temperature, prossime agli 800-1300 K, per ottenere una sufficiente conduzione ionica dell'elettrolita. Lavorare a temperature così alte è un vantaggio in quanto si elimina la necessità di utilizzare catalizzatori troppo costosi e allo stesso tempo aumenta l'efficienza di conversione e dà in più un'ottima via d'uscita verso un'ipotetica opportunità di integrazioni del sistema. In questa tipologia di elettrolisi il vapore acqueo viene alimentato al catodo dove viene ridotto a idrogeno mentre gli ioni superossido passano attraverso l'elettrolita all'anodo dove si ricombinano in molecole di ossigeno, rilasciando elettroni. La cella in esame è formata da due elettrodi porosi e un elettrolita denso che solitamente si presenta come una membrana ceramica con un'alta conduttività agli ioni O_2 ad alte temperature. Al catodo le reazioni avvengono in uno spazio confinato denominato (TBP) nel quale le fasi gassose, le particelle di catalizzatore e l'elettrolita interagiscono; e all'aumentare di tale aria aumentano le performance cinetiche della cella, tutto questo è mostrato nella Fig3 [6]. [7]

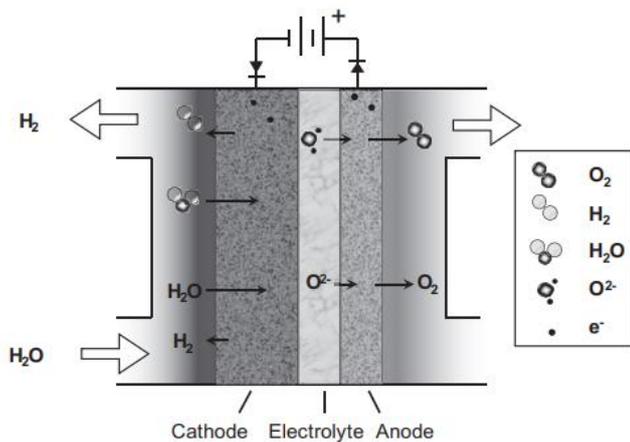


Figura 3 Diagramma di funzionamento SOE [6]

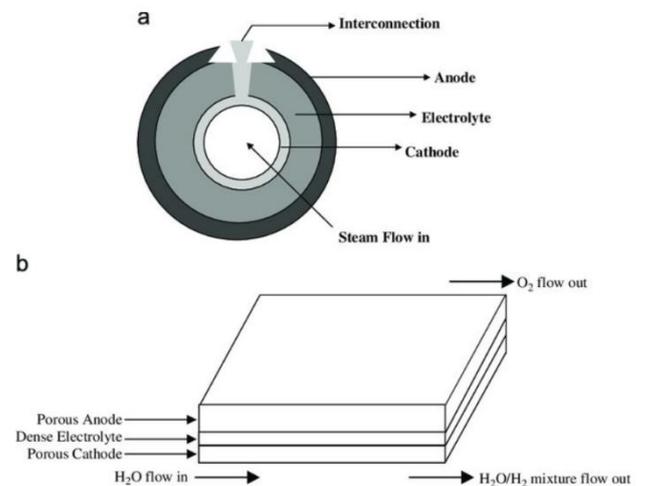


Figura 4 a) Configurazione Tubolare b) Configurazione planar [7]

La SOE può presentare due differenti configurazioni della propria cella; come mostrato nella Fig 4 queste si dividono in Configurazione tubolare (a) o configurazione planare (b). Nella configurazione tubolare lo steam ad alta temperatura viene fatto passare all'interno del tubo e il gas complementare invece passa attraverso il tubo esterno. Nel caso di configurazione planare invece l'elettrolita è inserito tra gli elettrodi. Le prestazioni del design planare sono attualmente migliori di quella tubolare, infatti sono anche quelle più utilizzate, anche se il design tubolare assicura una migliore tenuta tra aria e combustibile. Nonostante questo tipo di elettrolisi risulta molto funzionale dal punto di vista economico e di efficienza, riuscendo a vedere in essa una soluzione a tutti i problemi delle due elettrolisi viste fino ad ora, in realtà, analizzando la situazione nello specifico, si evince che le alte temperature di funzionamento della SOE influiscono negativamente sulla durata vitale del processo. Il tasso di degradazione della SOE rappresenta la principale barriera di commercializzazione in quanto, stimando la degradazione annua alla quale questo tipo di elettrolisi può arrivare per essere vista come alternativa economicamente valida per la produzione di H₂ è del solo 8 % a fronte del 17% riscontrato nel caso di processi che operano a basse temperature [8]. Ad influenzare notevolmente la durata sono sicuramente gli arresti di SOE, per i quali si produce una grossa fatica termica; quindi, di solito i raffreddamenti e i riscaldamenti vengono fatti in maniera lenta e graduale per evitare la comparsa di crepe nei componenti. Non bisogna dimenticare che tutto l'idrogeno prodotto sarà sempre accompagnato da vapore surriscaldato entrambi a temperature molto alte rispetto alle altre produzioni di idrogeno che vengono effettuate a bassa temperatura; e tutto ciò rende l'impianto di gestione e dell'H₂ in uscita, sicuramente molto più complesso.

	AE	PEM	SOEC
Membrane thickness	2[mm]	250[μ m]	10[μ m]
Exchange current density of anode	0.048[A/m ²]	0.1[A/m ²]	0.01[A/m ²]
Exchange current density of cathode	1.9[A/m ²]	10[A/m ²]	0.1[A/m ²]
Temperature	70[°C]	50[°C]	800[°C]
Concentration of the electrolyte (aq)	30[%]		

Figura 5 Differenza tra le altre tecnologie e SOEC [7]

1.3 Stoccaggio e trasporto di Idrogeno

Uno dei più grandi ostacoli nell'effettuare una transizione all'idrogeno come combustibile sta proprio nel problema che si annida nello stoccaggio e nel trasporto del materiale. L'idrogeno è un elemento che a temperatura e pressione ambiente si trova sotto forma gassosa ma per ottenere uno stoccaggio e un trasporto che siano economicamente favorevoli bisogna far sì che la densità piccolissima di questo gas aumenti notevolmente. Ad oggi le due tecniche largamente utilizzate per effettuare questa diminuzione di densità dell'idrogeno sono la compressione dell'idrogeno gassoso o la liquefazione, ma entrambe le tecniche presentano numerosi difficoltà; la prima legata alla grandezza delle bombole nelle quali vengono effettuate queste operazioni visto che in tutti e due i casi si parla di volumi grandi la seconda invece legate alle condizioni molto spinte che bisogna raggiungere sia in termini di pressione, che dovranno essere molto elevate; che in termini di temperatura che saranno bassissime. Il trasporto di idrogeno può essere quindi effettuato o se lo si liquefa o sotto forma di gas e questi due metodi possono essere considerate economicamente produttive solo se si effettuano distanze brevi e con volumi non troppo grandi. In ogni caso se lo si volesse trasportare bisogna prima di tutto fare un'analisi più accurata sui costi in quanto, le due tecnologie hanno costi d'investimento e di processo diametralmente opposti. Costruire condotte per il trasporto di idrogeno gassoso compresso presenta costi operativi molto bassi ma investimenti alti, al contrario invece costruire una rete per la distribuzione di idrogeno liquefatto ha costi operativi molto bassi a causa della grande energia che si dovrà spendere per liquefare il gas e bassi costi d'investimento.

1.3.1 Idrogeno Criogenico

L'idrogeno criogenico il cui acronimo è LH2 presenta una densità molto elevata, viene immagazzinato in serbatoi criogenici ad alta pressione. La densità raggiunte con questa tipologia di stoccaggio fanno sì che i serbatoi da utilizzare saranno più piccoli a basse pressioni rispetto alla tecnologia a compressione, arrivando ad ottenere una capacità 10 volte più piccola. LH2 viene immagazzinato a pressione atmosferica in serbatoi criogenici (20.3K) con una densità di 70.8g/L. Da quel che si evince questo metodo dovrebbe mostrare benefici migliori rispetto alla compressione, ma in realtà bisogna considerare che l'idrogeno liquefatto durante la consegna, trasferimento, rifornimento evapora molto rapidamente e si pressurizza velocemente in quanto assorbe il calore dall'ambiente. Tutta via la spesa energetica scaturita da tale processo è molto alta in quanto per liquefare 1 kg di H₂ approssimativamente si dovrebbero utilizzare 14KWh. Il ciclo di liquefazione più semplice è il ciclo Joule-Thompson in cui l'idrogeno gassoso viene prima compresso ad una pressione elevata, attorno ai 100 bar, poi raffreddato in uno scambiatore di calore per poi passare attraverso una valvola di strozzamento, dove subirà l'espansione isoentalpica producendo piccole quantità di liquido. Il gas raffreddato viene separato dal liquido e inviato nuovamente al compressore passando attraverso uno scambiatore di calore. Poiché la temperatura di inversione dell'idrogeno è di circa 200K, l'espansione a temperatura ambiente non indurrà un effetto di raffreddamento, per preraffreddare l'idrogeno prima dell'espansione di solito si utilizza dell'azoto liquido. Per effettuare la liquefazione dell'idrogeno si susseguono tre differenti fasi per il trasferimento di calore. Nella prima fase si estrae il calore sensibile, all'incirca 4000kJ/kg, per ottenere una diminuzione di temperatura da 300 a 20 K. Nella seconda fase, il calore latente 450kJ/kg, viene estratto per condensare l'idrogeno a 20,3K. Infine nell'ultima e terza fase si richiede un'estrazione di calore di 703kJ/kg; quest'ultimo stadio viene identificato come conversione orto-para. L'intero processo di liquefazione richiede un'estrazione di calore di 5153kJ/kg che deve essere fornita da un ciclo di liquefazione. Il lavoro minimo teorico per liquefare l'idrogeno normale in forma para al 99,79% è 14.280kJ/kg [9]. Uno dei punti cruciali dello stoccaggio di idrogeno liquido è l'utilizzo di serbatoi altamente isolati; per ottenere questo isolamento, è necessario minimizzare l'ingresso di calore studiando i

tre meccanismi base del trasferimento di calore: conduzione, convezione e irraggiamento. Per minimizzare il trasferimento di calore per radiazione, che è proporzionale all'emissività degli schermi tra le superfici calde e fredde e inversamente proporzionale al numero stesso degli schermi, viene utilizzato un isolamento multistrato (MLI). Il MLI è formato da 30-80 strati di schermi di radiazione a bassa emissività; ponendo gli schermi uno con l'altro questi si toccano in punti discreti al fine di minimizzare la conduzione del calore. La conduttività termica apparente parallela agli schermi di radiazione è tipicamente da tre a sei ordini di grandezza superiore a quella normale agli strati. Una così grande disparità nella conduttività termica direzionale presenta notevoli sfide nella progettazione dell'isolamento termico. Una delle variabili critiche è il numero ottimale di strati di isolamento per unità di spessore. Se la densità degli strati è troppo alta, l'aumento della perdita di calore conduttivo attraverso i distanziatori può superare la diminuzione del flusso di calore radiativo fornito da più strati di isolamento. Per minimizzare la convezione, il volume tra il recipiente interno e il recipiente esterno è tipicamente evacuato con vuoto spinto. In tali condizioni, la conduzione molecolare libera può verificarsi perché il percorso libero medio molecolare è grande rispetto alla distanza tra i confini, e il flusso di calore per conduzione molecolare libera varia linearmente con la pressione, come mostrato in Fig 6.

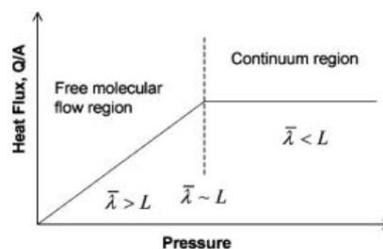


Figura 6 Trasferimento di calore in funzione della pressione per l'isolamento sottovuoto [9]

Per accelerare il tempo richiesto per il raffreddamento e per ridurre le perdite per evaporazione durante il processo di raffreddamento del recipiente, lo spessore del guscio interno è solitamente progettato per avere uno spessore tale da sopportare la massima pressione interna e le forze di flessione. Il guscio esterno è progettato per evitare che la parete del recipiente collassi a causa della differenza tra la pressione atmosferica all'esterno e la pressione del vuoto all'interno. Sono installati all'interno

del guscio esterno dei membri di supporto per rinforzare il guscio interno con il compito di bilanciare le necessità di un adeguato supporto meccanico e di una minima conduzione del calore. Nell'ultimo periodo si stanno effettuando ulteriori ricerche sui materiali per trovare una combinazione appropriata di proprietà meccaniche e termiche. Il flusso di calore dall'ambiente all'interno del serbatoio criogenico causerà inevitabilmente l'evaporazione che a sua volta porterà a un aumento di pressione nel serbatoio. Esiste un limite di pressione entro il quale, il vapore di idrogeno deve essere scaricato attraverso una valvola di scarico della pressione. I recipienti di stoccaggio criogenico sono infatti, generalmente progettati per un volume di vapore del 10% per estendere il tempo in cui il recipiente interno può essere sigillato prima che il livello di pressione raggiunga un valore critico definito tempo di dormienza. A causa dell'ingresso del calore, l'idrogeno liquido può stratificarsi all'interno del recipiente, portando a una vaporizzazione più rapida del fluido più caldo segregato, che fa aumentare il tasso di ebollizione e di conseguenza anche la pressione del serbatoio alla pressione di saturazione dello strato caldo. Questo aumento di pressione causa un accorciamento del periodo di stoccaggio tra gli sfiati successivi, questo fenomeno diviene particolarmente importante soprattutto nei serbatoi di grandi dimensioni.

1.3.2 Idrogeno Compresso

Un secondo metodo per lo stoccaggio di idrogeno è l'idrogeno compresso comunemente chiamato con l'acronimo CGH2. Questa metodologia è commercialmente la più utilizzata per applicazioni di idrogeno come combustibili sui veicoli automobilistici. Come abbiamo già detto in precedenza l'idrogeno ha una densità bassissima e per essere immagazzinato necessita di essere compresso ad alta pressione con standard fissati fino alla pressione di 350 bar anche se l'obiettivo futuro, ancora non raggiunto, è quello di arrivare a una pressione di 700 bar; questa compressione, data la bassa densità richiede un quantitativo di energia maggiore rispetto alla compressione di altri gas. A temperatura ambiente la densità dell'idrogeno compresso a 350 bar arriva a 22,9 g/L circa. Lo stoccaggio per compressione può avvenire o con una trasformazione adiabatica o isoterma. Nel caso di processo adiabatico, la trasformazione avviene senza trasferire calore all'ambiente circostante e ad un'entropia costante, osserveremo una temperatura del gas che varia senza che si verifichi un trasferimento di calore tra il gas e l'ambiente circostante [10]. Per quello isotermico, invece, la temperatura del gas rimane costante durante il processo di compressione. In condizioni realistiche, i lavori di compressione isotermici e isentropici teorici agiscono come limiti per il lavoro di compressione; più il processo è vicino alle condizioni isotermiche, minore è il lavoro richiesto per comprimere l'idrogeno. Nella realtà un compressore che può comprimere il gas in modo isotermico non esiste, l'alternativa è quella di utilizzare una compressione a più stadi raffreddando, il gas compresso dopo ogni stadio con l'utilizzo di appositi dispositivi di raffreddamento per rendere la compressione il più vicino possibile a quella isotermica. Un punto cruciale nello stoccaggio di CGH2 è il recipiente di stoccaggio in quanto deve essere tale da garantire che il metallo utilizzato non sia soggetto all'infragilimento causato da adsorbimento e dissociazione dell'idrogeno sulle superfici di questi materiali che riducono la resistenza e la durata del materiale stesso. Inoltre, con la CGH2, si raggiungono pressioni elevatissime quindi da tutto ciò, la scelta del materiale è una decisione molto importante. In seguito a uno studio approfondito i recipienti a pressione per lo stoccaggio dell'idrogeno possono essere suddivisi in quattro differenti tipi: Tipo I, II, III e IV. Tutti e quattro i tipi sono accomunati da una sezione centrale cilindrica e due cupole

sferiche e un'apertura polare, possono anche essere polimorfi o toroidi nel caso di recipienti compositi. I recipienti di tipo I sono fatti di metalli come l'acciaio al carbonio e l'acciaio a bassa lega; sono usati principalmente in applicazioni industriali e commerciali e sono disponibili con un volume netto di 2,5-50 m³ ad una pressione di 200/300 bar, possono sopportare una pressione massima di 500 bar. Anche se a livello di sicurezza e resistenza possono essere classificati come buoni hanno un elevato peso che ne diminuiscono l'utilizzo. I recipienti di tipo II si differenziano per uno spesso rivestimento metallico portante che assicura la tenuta del gas e ne impedisce la fuga, spesso è parzialmente avvolto da una resina di fibra sulla parte cilindrica. Questo rinforzo migliorerà la resistenza alla fatica portando a una riduzione dello stress massimo che il metallo può sopportare prima di diventare fragile. La positività di questo tipo di serbatoi è che la pressione che il serbatoio può sopportare non ha limiti. Le fibre di rinforzo e la matrice sono i componenti di base dei materiali compositi; dove la matrice lega le fibre insieme, permettendo il trasferimento del carico tra di loro e la matrice protegge anche le fibre da potenziali. In modo quasi equivalente, il contenitore a pressione di tipo III consiste in un recipiente sottile ma completamente avvolto con un composito di fibre di resina ad alta resistenza e rigidità. La pressione supportata dal tipo III arriva fino a 450 bar e ha il vantaggio di avere un peso relativamente basso, circa la metà di quello del tipo I, con uno svantaggio però nel costo, in quanto arriva anche a raddoppiare il prezzo dei precedenti recipienti. Il recipiente di tipo IV consiste in un liner polimerico o, in alcuni rari casi, un liner metallico ultrasottile che è completamente avvolto con uno strato composito in fibra di resina, con il quale si assicura la tenuta ai gas. Solo la parte superiore del recipiente e la sua giunzione con il liner sono ancora in metallo. Questi tipi di recipienti permettono una pressione di stoccaggio fino a 1000 bar. In questi tipi di recipienti, i compositi portano il carico strutturale, e nonostante hanno un peso minore rispetto a tutti gli altri i loro prezzi sono relativamente alti. Infine, l'ultimo tipo V, è un recipiente a pressione introdotto nell'ultimo decennio ed è completamente composito basato su un guscio rinforzato con fibre. Nonostante pesi pochissimo e i materiali non sono molto costosi il tipo V è costoso da progettare e sviluppare, e in aggiunta a questo, è limitato da un punto di vista operativo in quanto la pressione massima e il volume del tipo V che si possono raggiungere non sono

limitati, il che non rende il tipo V adatto per lo stoccaggio di idrogeno compresso su larga scala.

Nonostante queste tecnologie sono le più diffuse per lo stoccaggio di idrogeno nessuna delle due ad oggi presenta vantaggi economici e soprattutto, a rendere il tutto più difficoltoso è il quantitativo di energia che le due metodologie richiedono, rendendo l'intero processo di stoccaggio molto lontano all'utilizzo in serbatoi per gli autoveicoli. Per ottenere una sostituzione completa dei combustibili fossili con l'idrogeno bisognerebbe trovare nuovi metodi e materiali che rendano il tutto più fruibile. Uno di questi materiali è il LOCH, che tratteremo nei prossimi capitoli.

Capitolo II

NUOVI METODI

2.1 Sviluppo di nuove metodologie per H2

Fino ad oggi per la produzione di idrogeno verde sono sempre state utilizzate differenti metodologie di elettrolisi dell'acqua che, nonostante l'efficienza di produzione, portano dentro di se numerose difficoltà da superare; come i vincoli sulle condizioni di processo alle quali operare, i materiali da utilizzare e il crossover di idrogeno e ossigeno a densità di corrente bassa il quale impedisce di accoppiare questi processi con le con le varie fonti rinnovabili (energia solare, eolica etc) che permetterebbero di ottenere prezzi di produzione decisamente più bassi. Nel voler risolvere tutti questi problemi sono stati proposti differenti metodi di disaccoppiamento della reazione di ossidazione e riduzione dell'acqua [11], [12]. Questa tesi è svolta con lo scopo di valutare i benefici della produzione di idrogeno con il metodo di disaccoppiamento elettro-chimico a due fasi che supera la barriera dell'efficienza di conversione dell'energia. Le due fasi di tale processo si possono suddividere in: una prima fase elettro-chimica che riduce l'acqua al catodo e ossida l'anodo e una seconda fase totalmente chimica che riduce spontaneamente l'anodo al suo stato iniziale ossidando l'acqua come mostrato in Fig7.

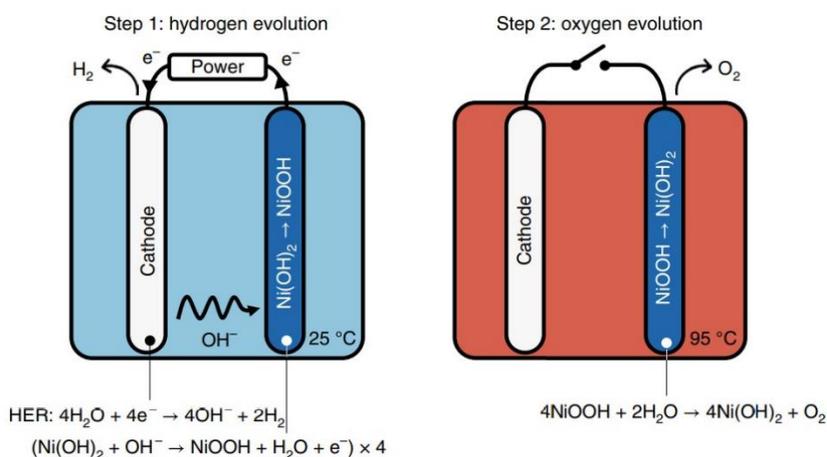


Figura 7 Ciclo ETAC, evoluzione di ossigeno e idrogeno [13]

In seguito a questo nuovo metodo per la produzione di idrogeno, il passo successivo che con la stesura di questa tesi si vuole offrire è un'alternativa anche al metodo di stoccaggio e trasporto proposto convenzionalmente. Come abbiamo visto nel capitolo precedente i metodi di stoccaggio LH2 e CGH2 sono due metodi critici sia per le condizioni operative alle quali vengono effettuati in quanto, si possono avere differenti problemi di sicurezza e sia per i costi e le difficoltà che si incontrano poi nel trasporto su lunghe distanze. Un'alternativa a tutto ciò può essere vista con il *Liquid Organic Hydrogen Carriers* (LOHC) che prevede l'utilizzo di molecole organiche adatte all'idrogenazione. Questi tipi di molecole possono effettuare processi di idrogenazione e deidrogenazione senza condizioni operative troppo spinte che porterebbero poi a problemi di sicurezza data la natura stessa dell'idrogeno e allo stesso tempo consentono il superamento del problema sul trasporto nelle lunghe distanze. In condizioni ambientali queste molecole organiche sono liquide e presentano molte caratteristiche in comune con i combustibili fossili, soprattutto con il diesel, ciò significa che si potrebbero utilizzare le condotte di distribuzione dei combustibili a base di petrolio per il trasporto anche dell'idrogeno senza spendere capitali altissimi per la costruzione o la modifica di tutto l'impianto di distribuzione dei combustibili.

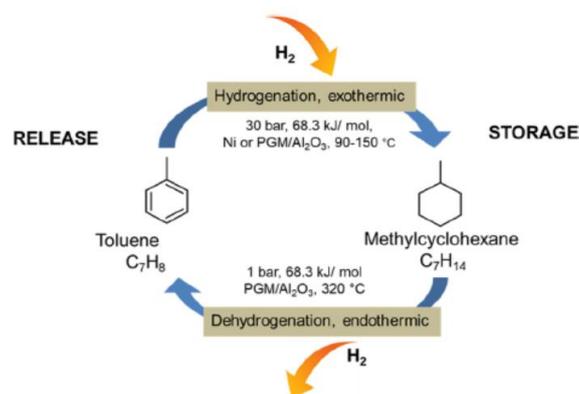


Figura 8 LOHC da idrogenare e deidrogenare [14]

2.2 Processo ETAC

Il processo ETAC prende ispirazione da un processo già esistente in natura nella fotosintesi, nello specifico, per la produzione di H_2 si divide l'acqua in una cella senza membrana, generando idrogeno e ossigeno in fasi temporalmente separate. Come possiamo notare delle reazioni presenti sotto la Fig 6 in questa nuova metodologia durante la fase di riduzione dell'acqua con HER al catodo si ha la stessa reazione che si aveva nel caso di elettrolisi alcalina, si liberano ioni idrossido OH^- che ossidano all'anodo, ottenendo da un idrossido di nichel $Ni(OH)_2$ un ossido di nichel $NiOOH$, questa reazione avviene a temperatura ambiente. Successivamente si avrà la fase chimica in cui l'anodo $NiOOH$ reagisce con l'acqua per produrre spontaneamente l'ossigeno, il tutto viene effettuato a temperatura più alta rispetto alla precedente, intorno ai $95\text{ }^\circ\text{C}$, e con tempi più brevi, al fine di ottimizzare la reazione; d'altro canto, però tutto ciò porta all'utilizzo di un materiale specifico che possa garantire la stabilità nelle soluzioni alcaline. Tutte queste reazioni si sommano nella reazione complessiva di scissione dell'acqua. Il potenziale standard della reazione redox $Ni(OH)_2 / NiOOH$ $E^\circ = 1,42$ vs VRHE è superiore a quello della OER ($E^\circ = 1,23$ vs VRHE), questa superiorità implica che la sua forma ossidata, $NiOOH$, può ossidare spontaneamente acqua e produrre ossigeno, in una reazione chimica che riduce il $NiOOH$ a $Ni(OH)_2$. Nonostante il potenziale $Ni(OH)_2 / NiOOH$ sia superiore al potenziale OER, è ancora adatto per la scissione convenzionale dell'acqua in quanto questa metodologia utilizza quattro centri metallici per immagazzinare equivalenti ossidativi invece del trasferimento di quattro elettroni per la OER convenzionale. L'elettrodo di cui fa uso l'ETAC avrà per il catodo materiali molto simili a quelli utilizzati per il catodo dell'AWE mentre l'anodo, che funziona diversamente rispetto all'AWE, dovrà avere materiali che saranno stabili in soluzioni alcaline, buona propensione ai cicli delle fasi idrossido e ossidrilico del metallo, alta capacità e rigenerazione veloce. A differenza di tutti gli anodi presenti nelle differenti elettrolisi illustrate nel primo capitolo, nell'ETAC si ha il compito di far verificare la generazione di ossigeno O_2 ed è, inoltre, essenziale sopprimere la reazione di rigenerazione spontanea durante la generazione di idrogeno. Proprio per questo si scelgono materiali e condizioni operative tali da minimizzare l'evoluzione

dell'ossigeno nella prima fase e incrementarne la generazione nella seconda. Secondo lo studio sviluppato Dotan [13] l'anodo durante la generazione di idrogeno non prevede la formazione di reazioni collaterali parassite come l'evoluzione dell'ossigeno che avvengono solitamente mentre si carica, tutto ciò dimostra che il processo non è limitato alle sole soluzioni alcaline, ma ha il potenziale per poter essere applicato più ampiamente nell'industria elettrochimica. Effettuando uno scale-up per passare così alla produzione di idrogeno a livello industriale si prevede un sistema a più celle con anodi e catodi stazionari in ogni cella operanti in una configurazione di oscillazione come mostrato nella Fig 8. Durante la produzione di idrogeno, un elettrolita a bassa temperatura circola attraverso la cella A, spostando le bolle di idrogeno verso il separatore di idrogeno che nell'immagine viene indicato dalla colorazione blu, nello stesso istante un elettrolita caldo scorre attraverso la cella B per rigenerare l'anodo che è stato precedentemente caricato, producendo ossigeno e spostando le bolle verso il separatore di ossigeno indicato con la colorazione rossa.

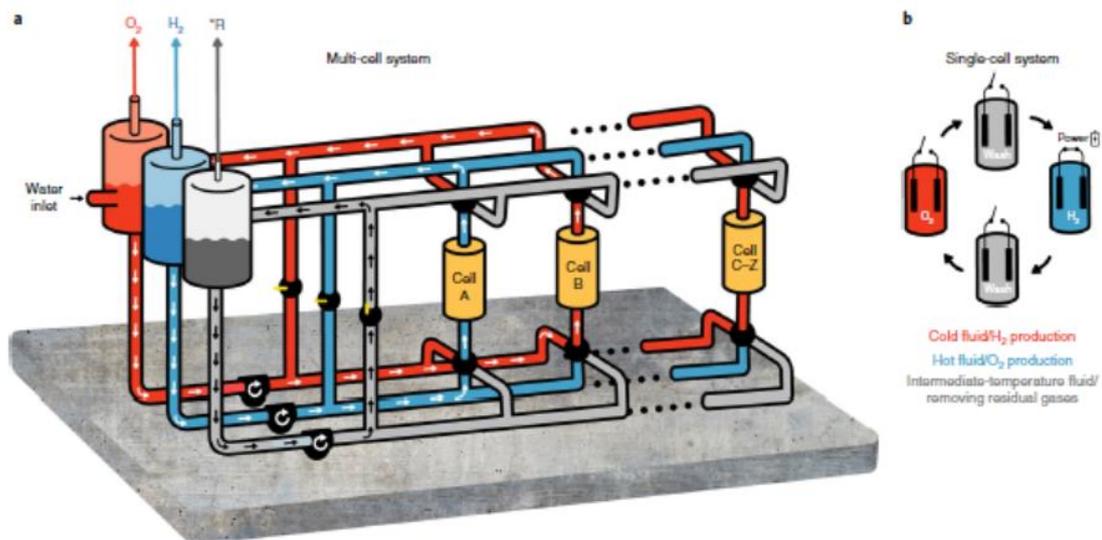


Figura 9 a Processo ETAC su scala industriale b Ciclo che ogni cella subisce. [13]

Come possiamo notare questo sistema non presenta elettrodi in movimento ma abbiamo semplicemente soluzioni elettrolitiche in movimento calde e fredde e un fluido a temperatura intermedia che sarà usato per spostare l'elettrolita freddo dall'interno di ogni cella nel serbatoio di separazione appropriato per evitare di mescolare l'elettrolita saturo di idrogeno con l'elettrolita caldo e nel caso opposto, per evitare il miscelamento l'elettrolita saturo di ossigeno con l'elettrolita freddo durante

il passaggio tra le fasi del ciclo. In questo scale-up notiamo che gli elettrodi sono collegati a una fonte di alimentazione solo durante la fase di produzione di idrogeno. Il sistema sarà sigillato ermeticamente, in modo da prevedere la produzione di flussi di idrogeno e ossigeno ad alta purezza con una separazione temporale della produzione di idrogeno e ossigeno in ogni cella, questo non può che essere una cosa positiva in quanto si aggiunge una misura di sicurezza riducendo il potenziale di miscelazione dei gas. Il sistema sviluppato prevede l'utilizzo di più celle, in modo che in qualsiasi momento, alcune celle produrranno idrogeno, mentre le altre produrranno ossigeno. L'utilizzo di questa tecnica, da sostituire ai metodi tradizionali, porta a differenti vantaggi come: minori costi di materiale e di assemblaggio dovuti alla semplicità del sistema, minori costi di manutenzione, alta tolleranza alle impurità nell'elettrolita e alle condizioni operative, e soprattutto l'operabilità in soluzioni tampone non pericolose, che oltre ad abbassare notevolmente i costi per l'utilizzo di materiali aumenta anche notevolmente la sicurezza operativa. Il problema del crossover dei gas prodotti non è proprio presente in tale processo e di conseguenza si potrà avere una produzione di idrogeno ad alta pressione. Si noti inoltre, che l'efficienza del processo E-TAC è notevolmente superiore in quanto l'ossigeno viene generato spontaneamente dalla reazione tra $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ e l'acqua agli anodi modificati, senza la necessità di qualsiasi polarizzazione dell'elettrodo da una fonte di alimentazione esterna. Nell'articolo di Donat [13] sono stati eseguiti differenti test di cruciale importanza per l'utilizzo di tale metodo nel futuro; dimostrando che caricare e rigenerare chimicamente gli elettrodi Ni(OH)_2 che sostituirebbero l'OER elettrochimico, ridurrebbe tantissimo l'overpotenziale che rappresenta la perdita maggioritaria di energia nei metodi di produzione di idrogeno classici di AWE e PEM. Tutto questo è stato sperimentato e diagrammato con dei voltammogrammi ciclici di Ni(OH)_2 vs NiFe mostrato nella Fig10

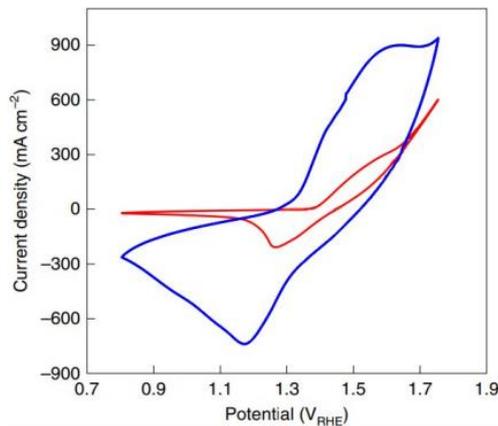


Figura 10 Voltogrammi ciclici con anodo di nichel(oxy)idrossido drogato con cobalto (blu) e anodo NiFe a doppio idrossido stratificato (Rosso) [13]

dove si può notare che la carica del nichel (oxy)idrossido drogato con cobalto (diagrammato in blu) ha una tensione inferiore all'evoluzione dell'ossigeno al NiFe a doppio idrossido stratificato (diagrammato in rosso). Hanno in seguito sperimentato la scissione dell'acqua in una soluzione tampone carbonato-bicarbonato al 10,6 per ottenere miglioramenti sul problema del PH elevato, e si è notato che con differenti cicli a una densità nominale di 25mA/cm² si otteneva un potenziale anodico di 1,43-1,5 VRHE dimostrando che tale processo è molto versatile, meno pericoloso e con l'ipotetico utilizzo di acqua con purezza relativamente bassa.

2.3 Processo LOHC

Per ottenere uno stoccaggio e un trasporto dell'idrogeno che sia efficiente, lo scopo prioritario è quello di avere densità il più alte possibili. Negli ultimi anni, si è notato che immagazzinare l'idrogeno formando dei legami chimici con altri materiali o sostanze sia un metodo efficace al fine di aumentare la densità stessa del componente anche a temperatura ambiente grazie al forte legame che l'H₂ può formare. Lo svantaggio però è quello di una richiesta energetica maggioritaria nel momento in cui si debba rilasciare l'idrogeno legato chimicamente. Nonostante la presenza di un costo energetico maggiore, utilizzare questa metodologia è più conveniente e sicura perché si evita i costi di pressioni alte o basse temperature alle quali l'H₂ deve essere mantenuto con i metodi convenzionali. Un metodo di grande efficacia è l'utilizzo di vettori organici liquidi di idrogeno (LOHC), un sistema completo consiste in un ciclo reversibile di deidrogenazione e idrogenazione per il rilascio e lo stoccaggio di idrogeno che mantiene uno stato liquido a temperatura ambiente. Si è notato che è molto conveniente lavorare con composti ad alto punto di ebollizione, che portano a una più semplice separazione di idrogeno e un basso punto di frizionamento, mantenendo la pompabilità a basse temperature ed evitando così anche l'intasamento delle attrezzature. Nella Tab3 sono mostrate tutte i parametri processuali e i pro e contro di ogni processo di stoccaggio per evidenziare le differenze e i vantaggi che si possono avere scegliendo di lavorare con la tecnica LOHC. Questa nuova tecnica mostra un tempo di stoccaggio molto basso con alta densità e una bassa reattività.

Parameters	Compressed Storage	Liquid Storage	Chemical Storage (LOHCs)
Temperature (K)	273	21.5	373–573
Pressure (bar)	800	1	1
Gravimetric Capacity (wt. %)	13	Varies	<18
Volumetric Capacity (kg/m ³)	<40	70.8	150
System Cost (\$/kWh)	12–16	6	8–16
Storage Method	Compressed gas storage	Cryogenic storage	Chemical storage
Advantages	Highly beneficial for fuel purposes, lightweight, energy effective, occupy smaller space.	Long term hydrogen storage, gravimetrically and volumetrically efficient.	Low reactivity, short storage time, high storage density.
Limitations	Requires high pressure cylinders, inefficient volumetrically and gravimetrically.	The requirement of compressed tanks, boil-off and liquefaction processes cause energy losses, the high cost of the tank	Lack of reversibility reacts violently with moist air, slow kinetics of dehydrogenation.

Tabella 3 Confronto delle differenti tecniche di stoccaggio dell'idrogeno [15]

Nonostante ottenere uno stoccaggio di idrogeno il quale arriva ad un'alta densità sia una caratteristica molto importante, non sempre significa avere dei costi bassi in

quanto bisogna fare una distinzione tra la densità volumetrica, che determina la dimensione della sezione di stoccaggio e la densità di stoccaggio gravimetrica, la quale è responsabile della valutazione del quantitativo di materiale di stoccaggio necessario per unità di idrogeno stoccato (in peso). La differenza tra queste due tipologie di densità può essere vista nella Fig 11

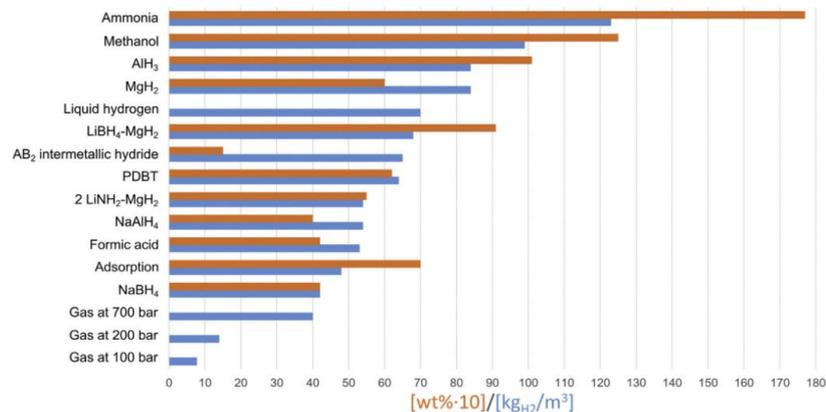


Figura 11 Densità volumetrica (blu) e densità gravimetrica (arancione) calcolate rispettivamente in Kg/m³ e %in pesomoltiplicata per dieci per differenti tecnologie di stoccaggio e differenti condizioni. [16]

Dalla figura sovrastante si evince che lo stoccaggio nello stato gassoso ha una densità volumetrica più bassa tra tutte le tecnologie raffigurate anche se si considera la tecnologia più spinta a 700 bar; mentre se consideriamo il metanolo (che nonostante sia liquido non viene considerato come LOCH dal momento che la sua forma deidrogenata è allo stato gassoso), l'ammoniaca o gli idruri diMgH₂ e AlH₃ si ottengono densità di stoccaggio superiori a quelle di idrogeno liquido, tutte le altre tecnologie si trovano in una situazione intermedia tra l'idrogeno stoccato liquido e gassoso. Si può constatare che la densità volumetrica ha un andamento simile alla densità gravimetrica, aumentando l'una aumenta anche l'altra; tranne per il caso di AB-intermetallico che presenta una densità gravimetrica bassissima e ciò porta a pensare che nonostante abbia una densità volumetrica alta non è una tecnologia adeguata perché si avrà bisogno di un quantitativo di materiale per lo stoccaggio altissimo con conseguenti alti costi sulla materia prima. Se si considerano i LOCH come tecnologia di stoccaggio nella sezione di idrogenazione (cioè la sezione di stoccaggio dell'idrogeno a seguito della produzione) si ha un'efficienza molto alta che arriva anche al 98%, il problema sorge nel caso di deidrogenazione in quanto, l'efficienza dipende dal materiale LOHC scelto e dai differenti parametri operativi

utilizzati. In commercio esistono differenti tipologie di LOHC, i più studiati troviamo l'MTH (metilcicloesano-toluene idrogenato), PDBT (peridro-dibenzotoluene) e DNEC (dodecaidro-N-etilcarbazolo) con le seguenti densità gravimetriche e volumetriche:

	DENSITA' GRAVIMETRICA [%peso]	DENSITA' VOLUMETRICA [Kg/m ³]	T eb[°C]
MTH	6,1	47	101-110
PDBT	6,2	64	270-290
DNEC	5,8	54	390

Tabella 4 Densità gravimetrica e volumetrica dei principali LOCH e le loro temperature di ebollizione

L'DNEC ha un elevato fabbisogno energetico per il processo di deidrogenazione, presenta un punto di ebollizione molto elevato $\sim 390\text{ }^{\circ}\text{C}$, e nonostante questo, presenta una densità gravimetrica più bassa rispetto alle altre tipologie di LOCH. La natura solida del naftalene però, porta con sé difficoltà nello stoccaggio e nel trasporto, un'ulteriore inconveniente per questo tipo di LOCH derivati dai carbazoli i quali possiedono una labilità chimica del legame N-alchilico che porta a reazioni di decomposizione a temperature superiori a $270\text{ }^{\circ}\text{C}$, infatti, è considerato un materiale meno adatto a tale procedura a differenza degli altri due .

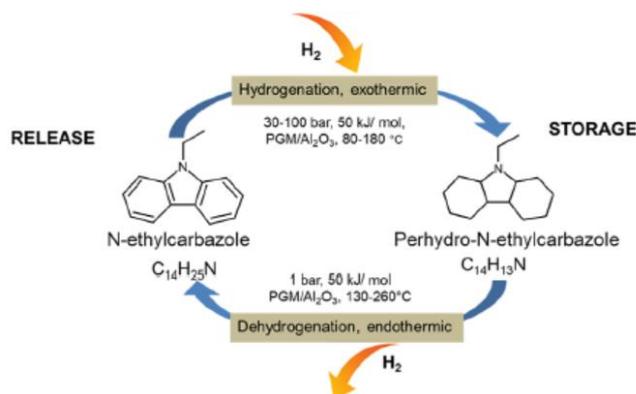


Figura 12 idrogenazione e deidrogenazione del dodecaidro-N-etilcarbazolo [14]

Il PDBT presenta un elevato fabbisogno energetico per la fase di deidrogenazione con un punto di ebollizione, anche qui come nel caso precedente abbastanza alto, che si aggira intorno ai $270\text{-}290\text{ }^{\circ}\text{C}$ e presenta una densità volumetrica alta rispetto a tutti gli altri LOCH. Infine il metilcicloesano-toluene-idrogeno (MTH), presenta un punto di ebollizione tra i $101\text{-}110\text{ }^{\circ}\text{C}$, oltre a presentare un punto di ebollizione più basso

ha un vantaggio a livello di pressione in quanto opera a pressione più basse, con un intervallo di temperatura relativamente più ampio nella fase liquida. La sua densità gravimetrica è del 6,1% in peso e la densità volumetrica di 47 kg/m^3 , che porta ad un'elevata stabilità e un conveniente stoccaggio e trasporto rispetto a tutti gli altri ipotetici materiali che si potrebbero utilizzare. La reazione di deidrogenazione del metilcicloesano-toluene è un processo conosciuto e ben sviluppato nell'industria petrolchimica, questa reazione prevede l'utilizzo di catalizzatori supportati normalmente a base di platino, rodio, palladio anche se nell'ultimo periodo questi sono stati sostituiti con quelli a base di nichel per avere costi inferiori. Per l'idrogenazione invece, è consuetudine utilizzare catalizzatori a base di metalli nobili come il rutenio, anche se si potrebbero utilizzare gli stessi catalizzatore della deidrogenazione variando però le condizioni lavorative.

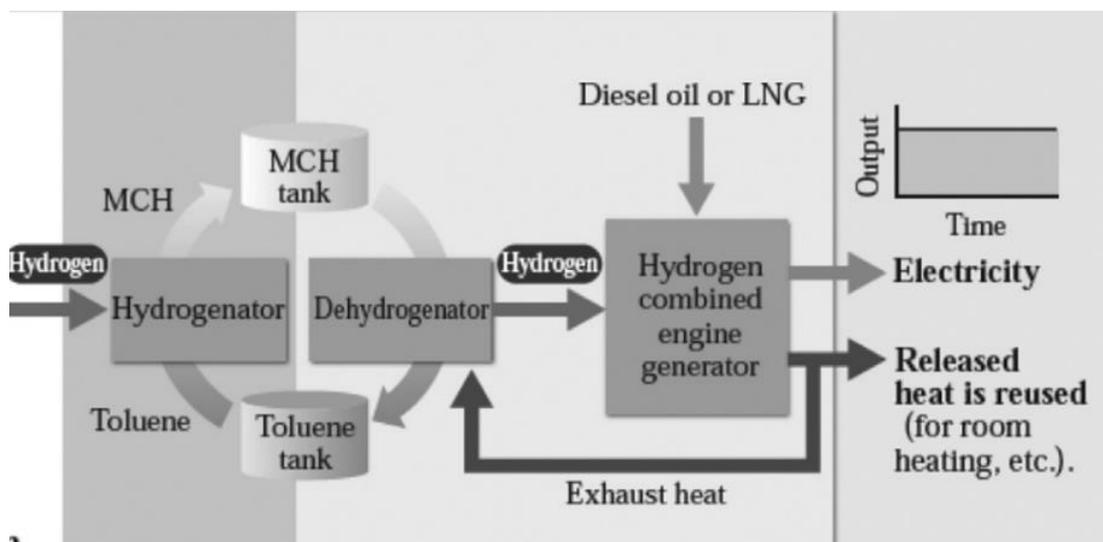


Figura 13 Schema di processo MTH [15]

Nella Fig 13 possiamo individuare uno schema di processo MTH che prevede, in seguito alla produzione di idrogeno una reazione di idrogenazione per la conversione del toluene in (MTH), in seguito dall'impianto di idrogenazione, si esegue il trasporto dell'MTH alla stazione di rifornimento prevalente per il carico dell'MTH sul veicolo o per qualunque altro scopo l'idrogeno debba essere utilizzato, con la successiva reazione di deidrogenazione dell'MTH effettuata nel reattore di deidrogenazione per produrre idrogeno slegandolo chimicamente. Per concludere lo stoccaggio del sottoprodotto della reazione di deidrogenazione cioè toluene si effettua un ricircolo

all'impianto di idrogenazione per produrre nuovamente MTH tramite il processo di reidrogenazione. L'idrogenazione del toluene, che prevede l'utilizzo di una molecola di toluene e tre di idrogeno, è una reazione esotermica con temperature che variano dai 130-250°C e pressioni di 180-200kPa, mentre la deidrogenazione di MTH è una reazione endotermica che richiede circa 68 kJ/mol con temperature intorno ai 300-400°C e pressione relativamente basse; il vantaggio è che entrambe le reazioni possono essere eseguite usando lo stesso catalizzatore, variando solo le condizioni operative. Uno dei più grandi problemi che si presentano è la deidrogenazione del MTH poiché ha un requisito energetico relativamente più alto. Quindi, c'è la necessità di integrare la deidrogenazione con processi industriali per un aumento dell'efficienza complessiva. L'utilizzo di LOHC direttamente come combustibile a base di idrogeno incontrerebbe alcuni problemi; ad esempio, con la combustione diretta del LOHC si produrrebbero sostanze tossiche e inoltre, bruciare una parte di idrogeno non è efficientemente ideale. Nonostante ciò, potrebbe essere il metodo più efficace al fine di ottenere calore a intermittenza in maniera rapida. Un altro problema sorge nell'avviamento a freddo in quanto la combustione dell'idrogeno è una combustione pulita senza la presenza di sostanze inquinanti ma a freddo è difficile da raggiungere quindi, si potrebbe optare per l'utilizzo di qualche altro combustibile fino al raggiungimento delle condizioni di reazione ottimale. Infine, va considerato che i LOHC sono sostanze infiammabili e leggermente tossiche quindi bisogna operare in sicurezza in tutte le operazioni che prevedono il suo utilizzo. Ad oggi la compagnia giapponese *Chiyoda Corporation* ha, dal 2017, messo in funzione un sistema su larga scala di stoccaggio e trasporto di idrogeno con il metodo LOHC, a tale progetto è stato dato il nome di *Spera Hydrogen* Fig 14. La *Chiyoda Corporation* ha idrogenato il toluene da steam reforming di gas naturale nel Brunei (sud-est asiatico) e successivamente trasportato il metilcicloesano-toluene-idrogeno in Giappone dimostrando che in diecimila ore di funzionamento si riescono ad ottenere rendimenti di idrogenazione del 98% e deidrogenazione del 99%; tutte e due queste reazioni sono state catalizzate con lo stesso catalizzatore e si è arrivati a una generazione di idrogeno di 50 Nm³/h [17], la stessa azienda ha come obiettivo quello di riuscire ad ottenere una società (il Giappone) con zero emissioni di carbonio nel 2050 sfruttando tutte le altre fonti di energia verde, dando però maggiore importanza all'idrogeno stesso.

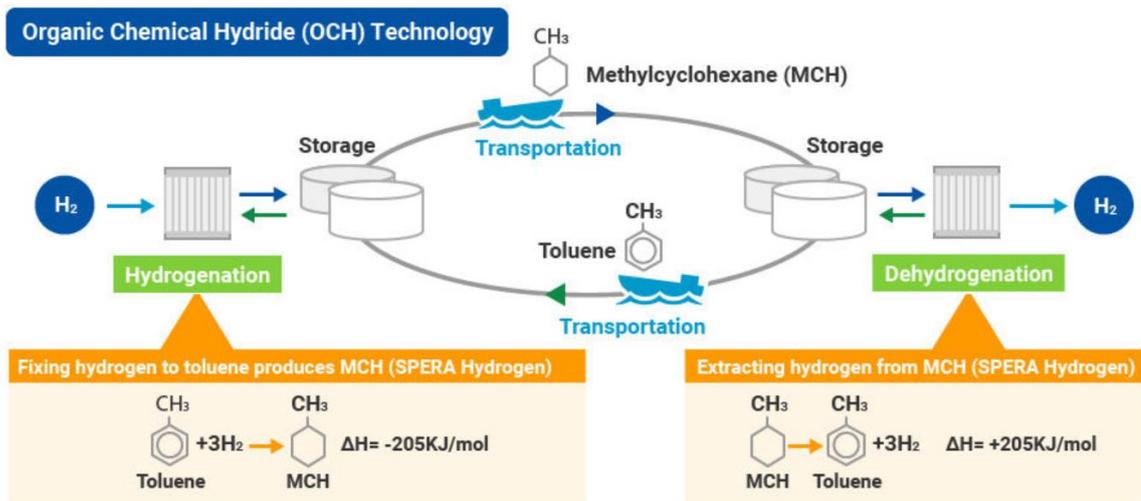


Figura 14 Catena di stoccaggio e trasporto di idrogeno del progetto Spera Hydrogen della compagnia Chiyoda Corporation. [17]

Un altro importante passo in avanti è stato fatto dalla compagnia tedesca *Hydrogenious* che ha messo in commercio unità di stoccaggio LOHC basate sul sistema DBT/DBPT [18]. Come già anticipato precedentemente il DBPT ha una elevata densità volumetrica rispetto a tutti gli altri citati, ma una delle caratteristiche principali di tale prodotto è la bassa pressione di vapore del dibenziltoluene che permette una facile separazione tra idrogeno e loch con una conseguente elevata purezza d'idrogeno in uscita attraverso una semplice condensazione del LOHC.

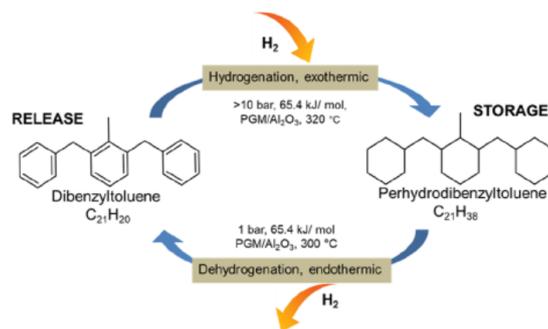


Figura 15 idrogenazione e deidrogenazio del dibenziltoluene e peridrodibenziltoluene [14]

Come l'MTH, ha proprietà simili al diesel che permetterebbe di effettuare il trasporto negli attuali condotti utilizzati per il diesel senza implementare una nuova linea di trasporto. Una volta arrivati al punto desiderato questo può essere deidrogenato a temperature che si aggirano sui 250°C con un catalizzatore appropriato; solitamente viene utilizzato il platino. L'idrogenazione del dibenziltoluene può essere effettuata

non solo con idrogeno puro ma anche con miscele di gas contenenti idrogeno (come, ad esempio, quelle provenienti da processi di reforming, gassificazione e cracking) con il solo vincolo di avere una reazione con il vettore idrogeno-libero selettiva e il catalizzatore, che a contatto con la miscela gas+ idrogeno, non arriva a deteriorarsi. Lo sviluppo nel concreto di tutte queste aziende mostra effettivamente che l'Europa e tutto il mondo si sta impegnando nel concretizzare il sogno di ottenere il cosiddetto Zero Carbon Emission riuscendo a liberare la popolazione dal vincolo energetico di tutti i combustibili fossili e i conseguenti problemi di inquinamento che da essi ne derivano.

CAPITOLO III

PROGETTAZIONI IMPIANTI SU ASPEN PLUS

La progettazione impiantistica è stata effettuata tramite il software Aspen Plus, software di modellazione impiantistica chimica grazie al quale si riesce a simulare, dimensionando e implementando tutti i dati delle apparecchiature presenti nel processo, il reale comportamento dell'impianto. Aspen Plus però, presenta il gap di non avere al proprio interno l'elettrolisi come processo chimico, di conseguenza per superare questo ostacolo si è deciso di integrare i risultati scaturiti da Aspen Plus con Windows Office Excel 2021 grazie al quale si è riusciti a modellare matematicamente il funzionamento dell'elettrolisi.

3.1 Impianto AWE

La simulazione del processo dell'elettrolisi alcalina dell'acqua è stata effettuata attraverso un reattore R-stoic impostando la reazione di scissione dell'acqua ad una data conversione



Le correnti uscenti dal reattore sono stata poi successivamente inviata a due separatori, i quali vengono inseriti per simulare quello che accade all'anodo e al catodo della nostra cella di elettrolisi con la successiva produzione di ossigeno e idrogeno e con una simultanea separazione dell'elettrolita che viene, in entrambi i casi, inviato alle pompe B7 e B8 per essere miscelato e raffreddato nello scambiatore di calore B10 come si può evincere dalla Fig 16.

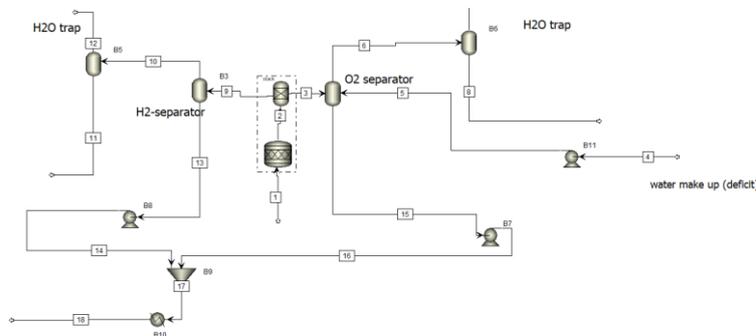


Figura 16 Process flow diagram (pfd) dell'elettrolisi dell'acqua alcalina (AWE) simulato su Aspen Plus.

L'elettrolita uscente dalla corrente C-mix ha le stesse caratteristiche e componenti della stream 1 e proprio per questo può essere utilizzato come ricircolo. Una volta simulato cosa accade all'anodo e al catodo della cella attraverso i due barilotti di separazione le correnti di 6 e 10 passano attraverso delle "trappole d'acqua" per rendere le correnti uscenti il più pure possibili eliminando la restante parte di acqua ancora intrappolata al proprio interno. Infine, il processo presenta un make-up di acqua nel separatore di ossigeno passante prima per una pompa, che ristabilisce la pressione e permette la movimentazione della corrente, per fornire l'acqua necessaria al processo di elettrolisi. Come mostrato e descritto nell'articolo di M. Sanchez [19] è stata calcolata tramite l'ausilio del software di calcolo Microsoft Excel la curva di polarizzazione usando un modello semi empirico corrente tensione basato sulla combinazione di relazioni elettrochimiche e termodinamica fondamentale ottenendo l'equazione

$$V_{cell} = V_{rev} + r \cdot i + s \cdot \log(t \cdot i + 1)$$

Dove V_{rev} rappresenta la tensione reversibile che si determina attraverso la variazione dell'energia di Gibbs, r è l'overpotenziale ohmico e gli overpotenziali di attivazione vengono definiti attraverso i parametri s e t . S viene assunto come costante, e t è funzione della temperatura. I valori delle varie costanti r_1 , r_2 , s , t_1 , t_2 e t_3 sono stati ottenuti da esperimenti fornita da [19] grazie ai quali è stato possibile calcolare V_{cell} . Questa equazione però non tiene conto di un parametro di rilevanza che è appunto la pressione; per tale motivo il calcolo di V_{cell} è stato modificato in modo da considerare l'influenza che la pressione ha su di esso introducendo un parametro d preso anch'esso dai dati sperimentali presentati in [19] rielaborando così l'equazione di V_{cell} come segue:

$$V_{cell} [V] = V_{rev} + (r_1 + d_1 + (r_2 \cdot T) + (d_2 \cdot P)) \cdot i + s \cdot \log\left(\left(t_1 + \frac{t_2}{T} + \frac{t_3}{T^2}\right) \cdot i + 1\right)$$

Equazione utilizzata nel calculator per valutare il parametro V_{cell} , tale equazione è stata proposta per il calcolo della curva di polarizzazione nell'articolo [19]. E ottenendo un OVERPOTENZIALE come segue:

$$V_{OP} = (r_1 + d_1 + (r_2 * T) + (d_2 * P)) * i + s * \log\left(\left(t_1 + \frac{t_2}{T} + \frac{t_3}{T^2}\right) * i + 1\right)$$

Dove i rappresenta l'intensità di corrente calcolata in A/m² P e T rispettivamente pressione e temperatura in °C e bar e, tutti gli altri sono parametri sperimentali.

Input	Temp (T)	75	C
	Pressure (p)	7	bar
	Feed Flowrate	65,09	kg/h
	KOH mass fraction	0,65	
Hydrogen Prodction	nH2	0,618843271	mol/sec
	Conv	0,947783027	
	Input Power	254,6292611	kW
Mass Balance OUT	H2O	0,03409443	mol/s
	O2	0,309421636	mol/s
Mass balance H2	H2	0,616370979	mol/s
	Split Frac	0,995907734	
Energy Balance	Thermoneutral Voltage	1,477304	
	Generated Q	68,48895711	Kw
	Q losses (radiation)	10%	
	Q excess	61,6400614	kw

Tabella 5 Risultati del file excel ottenuti dal flowsheeting Calculator.

Ottenuto il potenziale di cella e conoscendo il numero di celle dello stack (300) e conoscendo la superficie dell'elettrodo (A_{cell}) calcolato in m², è stato possibile calcolare l'input Power dell'elettrolizzatore alcalino.

$$\text{InputPower [kW]} = (V_{cell} * i * n^{\circ} \text{cell} * A_{cell})$$

Un ulteriore calcolo è stato effettuato per valutare l'efficienza faradica del processo, solitamente questo calcolo è definito come il rapporto tra il volume di gas prodotto in un determinato intervallo di tempo e il volume teorico che dovrebbe essere prodotto nello stesso intervallo di tempo. Per calcolare tale quantità di gas prodotto, in tal caso, si utilizzano le cariche immesse nel sistema che ci dà il valore della quantità di idrogeno prodotta, questo perché la carica elettrica che attraversa la cella è una misura diretta della quantità di idrogeno prodotto dalla legge di Faraday. Il valore dell'efficienza di Faraday si aggira attorno all' 85-95%. In questo specifico caso il calcolo di tale efficienza è stato effettuando sfruttando il modello a 4 parametri illustrato da Sanchez che non include nel calcolo la pressione in quanto mostra una

influenza quasi inesistente sul calcolo. I quattro parametri da cui prende il nome la modellazione sono f_{11} , f_{12} , f_{21} e f_{22} (inseriti nella foglio Excel del calculator) e tale efficienza viene calcolata come segue:

$$\eta^F = \frac{i^2}{(f_{11} + f_{12} * T + i^2) * (f_{21} + f_{21} * T)}$$

E in seguito tramite l'operazione di flowsheeting "calculator" è stato possibile valutare i kJ/s sviluppate dal processo variando le temperature e mantenendo fissa la quantità di H₂ prodotta in quanto la quantità di calore generato è stato calcolato nel seguente modo:

$$Q_{gen}[kW] = \frac{n^{\circ}celle * A_{cell} * (V_{cell} - V_{tn})}{1000}$$

Tutti questi parametri di input e output sono stati inseriti nella casella *define* della funzione calculator ottenendo i seguenti risultati mostrati in Tab 5. Alla fine di tutti questi calcoli effettuati con l'ausilio di Aspen Plus ed Excel si è potuto stabilire e inserire i bilanci di massa (Tab 6) necessari alle varie strumentazioni del processo al fine di avvicinarci il più possibile a un processo di elettrolisi alcalina dell'acqua.

	feed	idrogeno	ossigeno	ricircolo
	1 [kg/h]	12 [kg/h]	7 [kg/h]	ricircolo [kg/h]
Mass Flows to	65,093	4,469	35,775	4,970
H2O	42,310	0,000	0,143	0,413
H2	0,000	4,469	0,018	0,000
O2	0,000	0,000	35,614	0,000
KOH	0,000	0,000	0,000	0,000
H3O+	0,000	0,000	0,000	0,000
OH-	6,906	0,000	0,000	1,381
K+	15,876	0,000	0,000	3,175
	1 [mol/h]	12 [mol/h]	7 [mol/h]	ricircolo [mol/h]
Mole Flows	3,161	2,217	1,130	0,185
H2O	2,349	0,000	0,008	0,023
H2	0,000	2,217	0,009	0,000
O2	0,000	0,000	1,113	0,000
KOH	0,000	0,000	0,000	0,000
H3O+	0,000	0,000	0,000	0,000
OH-	0,406	0,000	0,000	0,081
K+	0,406	0,000	0,000	0,081

Tabella 6 Mass Flow e Mole Flow delle principali correnti del processo

Per effettuare un confronto tra i nostri risultati e quelli ottenuti in letteratura si è diagrammato la variazione di V_{cell} al variare della densità di corrente mantenendo costante i parametri di pressione e temperatura rispettivamente pari a 7 bar e 75°C. Facendo un confronto tra i nostri risultati e quelli ottenuti da Sanchez Fig 17 si può notare che l'andamento è il medesimo, a conferma che il processo da noi sviluppato è corretto.

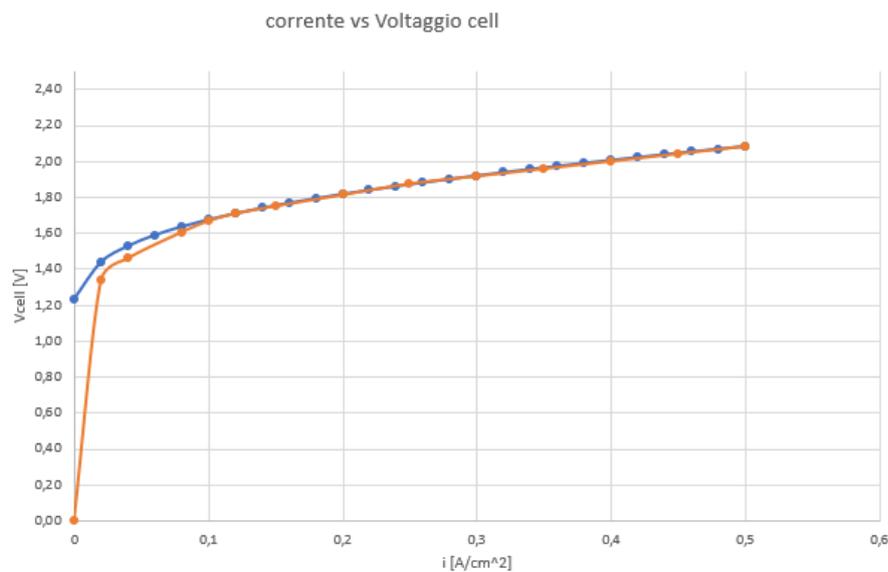


Figura 17 Confronto tra i dati ottenuti e quelli presenti in letteratura sull'andamento del voltaggio di cella al variare dell'intensità di corrente alla $P= 7$ bar e $T=75^\circ$.

Per ottenere un'ulteriore verifica si è voluto confrontare la variazione dell'efficienza faradica al variare dell'intensità di corrente; anche in questo caso mantenendo costanti i parametri di temperatura e pressione pari a 7 bar e 75°C. L'andamento della curva ottenuto anche in questo caso ha mostrato il medesimo andamento di quello ottenuto in letteratura.

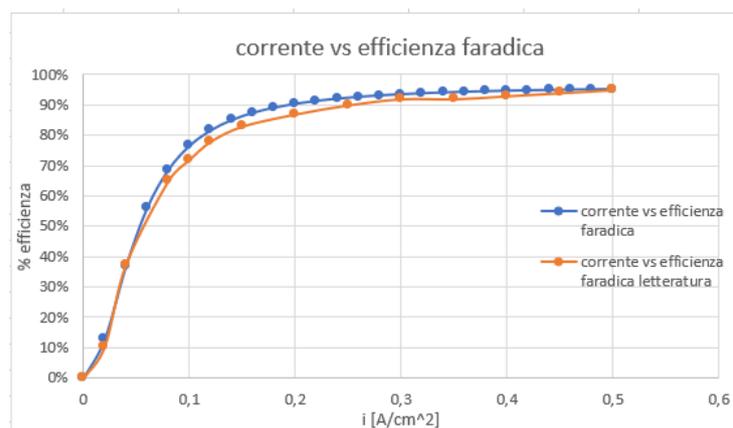


Figura 18 Confronto tra i dati ottenuti e quelli presenti in letteratura sull'andamento dell'efficienza di Faraday al variare dell'intensità di corrente alla $P= 7 \text{ bar}$ e $T=75^\circ\text{C}$

Come già anticipato prima tale efficienza arriverà massimo a 95% infatti in corrispondenza di tale valore si potrà notare un plateau dovuto alla non idealità del sistema difatti bisogna considerare che si avrà un consumo di energia utilizzata per l'elettrolisi, nell'elettrolita ci saranno impurità, la ricombinazione spontanea dei prodotti di reazione che non vengono separati adeguatamente durante il funzionamento etc.

3.2 Impianto ETAC

Lo sviluppo del modello per l'impianto ETAC è stato proposto da Dotan [13] che prevede per l'implementazione in Aspen plus l'utilizzo due cicli elettrochimici termo rigenerativi rispettivamente per l'evoluzione dell'idrogeno e dell'ossigeno, impostando una lavorazione simultanea per garantire una similitudine con il processo reale. La fase di carica viene fatta a temperatura ambiente mentre durante la fase di rigenerazione sono necessarie temperature più alte (90°C) il che significa che ci sarà una spesa energetica durante la rigenerazione. Completata la carica dell'anodo quel che si fa è rigenerare l'anodo per effettuare un nuovo ciclo di carica; tutto questo è un processo chimico guidato dalle reazioni illustrate in Fig 6 che si verificano in maniera simultanea in base alle condizioni termodinamiche presenti. Il tasso di ossigeno all'unità OER viene valutato grazie all'accoppiamento con la rigenerazione all'anodo. Tutti i parametri della cinetica di reazione sono stati ottenuti dai dati sperimentali illustrati da Dotan [13] con una reazione di primo ordine per NIOOH:

$$(n\text{NiOOH})_{\text{tf}} = (n\text{NiOOH})_0 e^{-kt}$$

Ottenuto il valore di NiOOH_{tf} è stato possibile valutare le moli di ossigeno che si sviluppano da tale processo $n\text{O}_2$ che sono l'equivalente della reazione alle moli di ossidrossido di nichel che hanno reagito nel tempo t_f :

$$n\text{O}_2 = \frac{1}{4}(n\text{NiOOH})_{\text{tf}}$$

Ottenendo i valori di carica rigenerata e cinetica da Dotan è stato possibile valutare di conseguenza tutti i valori alle differenti temperature e tempi illustrati nella Tab 5.

Carica rigenerata mAh/cm2				
tempo/temper	90°C	80°C	70°C	60°C
2 min	0,35	0,2375	0,15	0,1125
4 min	0,525	0,45	0,2	0,125
8 min	0,65	0,525	0,2875	0,175
16 min	0,95	0,6126	0,425	0,275
32 min	1,1	0,75	0,55	0,35

Ossigeno [mol]				
tempo/temper	90°C	80°C	70°C	60°C
2 min	3,26E-06	2,22E-06	1,40E-06	1,05E-06
4 min	4,90E-06	4,20E-06	1,87E-06	1,17E-06
8 min	6,06E-06	4,90E-06	2,68E-06	1,63E-06
16 min	8,86E-06	5,71E-06	3,96E-06	2,57E-06
32 min	1,03E-05	7,00E-06	5,13E-06	3,26E-06

cinetica	
energia di attivazione [kJ/mol]	17,5
fattore preesponenziale	38,82
ordine della reazione	1

NiOOH [mol]				
tempo/temper	90°C	80°C	70°C	60°C
2 min	8,16E-07	5,54E-07	3,50E-07	2,62E-07
4 min	1,22E-06	1,05E-06	4,66E-07	2,92E-07
8 min	1,52E-06	1,22E-06	6,70E-07	4,08E-07
16 min	2,22E-06	1,43E-06	9,91E-07	6,41E-07
32 min	2,57E-06	1,75E-06	1,28E-06	8,16E-07

Tabella 7 a) Cinetica delle fasi di rigenerazione anodica b) moli di Ni(OH)₂ calcolate con la legge di Faraday alle differenti temperature e tempo, c) moli di ossigeno ottenute a differenti temperature e tempo utilizzando l'equazione sopra indicata d) parametri di caratterizzazione della cinetica

Durante la fase di carica all'anodo si può assumere il sistema simile a circuito elettrico RC, Fig 19, nel quale troveremo il condensatore che assumerà il comportamento dell'anodo e la resistenza che assumerà il comportamento dell'elettrolita.

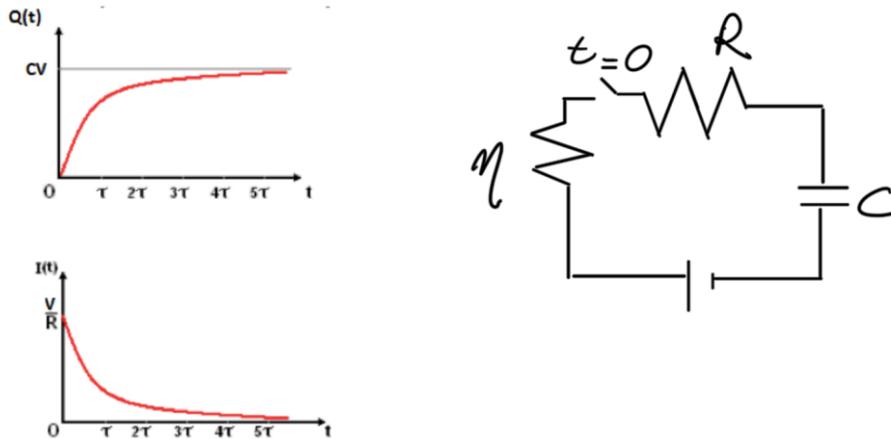


Figura 19 Schema circuito RC rappresentante la cella; l'anodo è rappresentato dal condensatore e la resistenza altro non è che la somma dei sovrapotenziali.

Il passo di carica anodica $Q(t)$ può essere calcolato con la seguente equazione:

$$Q(t) = C \cdot V \cdot [1 - \exp(\frac{-t}{R \cdot C})]$$

Una volta ottenuti $Q(t)$ è stato possibile valutare la Q_c che rappresenta la carica capacitiva che rimane al termine del processo di carica come:

$$Q_c = Q(t) - Q_{oc}(t), \quad Q_{oc}(t) = i_{tf} \cdot t_f$$

tale carica capacitiva sarà pari al numero di moli di Ni(OH)₂. Per valutare infine il numero di moli di H₂ è il numero di moli di O₂ sviluppati in tale processo si utilizzano le seguenti equazioni:

$$n_{H_2} = \frac{n F I N}{z F}, \quad n_{O_2} = \frac{Q_{oc} N}{z F t}$$

dove N rappresenta il numero di celle, $z=2$ e $z=4$ rispettivamente per l'idrogeno e l'ossigeno rappresentano il numero di elettroni di reazione, F è costante di Faraday, t è tempo di ciclo. Possiamo notare come il tasso di ossigeno durante la carica è direttamente proporzionale a Q_{Oer} . Ottenendo i valori di $Q(t)$ e Q_c è stato possibile calcolare l'efficienza faradica semplicemente facendo il rapporto tra i due. Mentre il potenziale applicato può essere calcolato come la somma tra il potenziale reversibile V_{rev} e le perdite d'attivazione al catodo e anodo (overpotenziale) η_{cat} η_{an} e la tensione della resistenza η_R :

$$V_{\text{cell}} = V_{\text{rev}} + \eta_{\text{cat}} + \eta_{\text{an}} + \eta_R$$

L'overpotenziale di attivazione all'anodo può essere espresso tramite l'equazione di Tafel per la quale mette in relazione l'intensità di corrente elettrica che circola in una cella elettrochimica con la sovratensione. Quando la carica viene trasferita all'anodo, avviene in un'operazione stabile e di conseguenza, il numero di moli di Ni(OH)_2 che sono state ossidate può essere calcolato dalla quantità di carica elettrica $Q(t)$ secondo la legge di Faraday:

$$n(\text{Ni(OH)}_2) = \frac{Q(t)}{F \cdot z}$$

Una cosa da non sottovalutare è che mentre l'anodo si carica nella prima fase, un po' di ossigeno si evolve spontaneamente ad un tasso costante, pari alla misura della corrente alla fine di un test cronoamperometrico [13], il quale altro non è che una tecnica elettroanalitica con la quale si misura, in funzione del tempo la corrente che attraversa l'elettrodo. Il valore di corrente dell'OER può essere descritta dall'equazione di Cottrell che esprime il cambiamento della corrente elettrica rispetto al tempo in un esperimento a potenziale controllato, la corrente che attraversa l'elettrodo sarà valutata con la seguente equazione

$$I = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot \sqrt{D} \cdot C^b}{\sqrt{\pi \cdot t}}$$

Dove n indica il numero di moli di elettroni coinvolti nel processo, F è la costante di Faraday, A è la superficie elettrodica, D il coefficiente di diffusione, C^b è la concentrazione iniziale di dello ione che si riduce OH^- e t inteso come tempo

impiegato per effettuare un ciclo. Nella Fig 20 possiamo notare come la variazione di corrente possa influenzare il tempo impiegato ad effettuare un ciclo. L'evoluzione spontanea dell'ossigeno, porta alla perdita di una parte della carica dell'anodo con la conseguente diminuzione dell'efficienza faradica della carica anodica e una conseguente diminuzione dell'idrogeno prodotto. Per l'impianto sviluppato su Aspen si è previsto l'utilizzo, per il collegamento dei due cicli elettrochimici termorigenerativi, di un flusso idrossile dall'unità per l'evoluzione dell'idrogeno a quella dell'ossigeno in quanto il numero di moli di OH^- è pari al numero di moli di $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ossidati

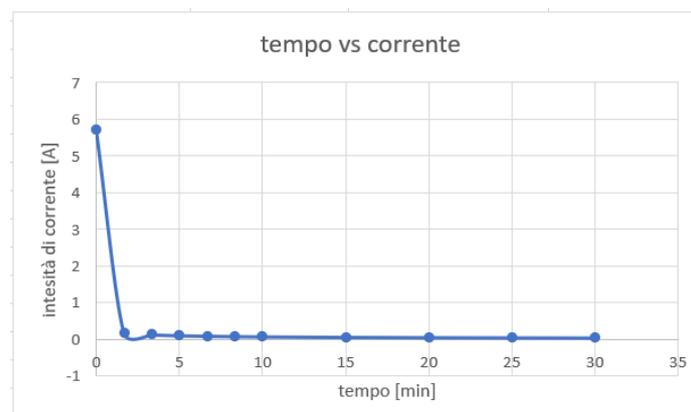


Figura 20 Andamento corrente-tempo durante una trasformazione controllata da diffusione piana lineare semi-infinita a potenziale costante su elettrodo stazionario

Il modello matematico dell'ETAC viene effettuato tramite il blocco USER2 che permette di interfacciare Aspen con un foglio di calcolo Excel in modo da fornire degli input non inseribili direttamente su Aspen i quali verranno utilizzati per il calcolo di dati successivi. È essenziale assicurare l'equilibrio di massa a causa delle proprietà termodinamiche che saranno stimate dalla composizione a determinate temperature e pressioni. Per far sì che Aspen esegua i calcoli implementando questi input da Excel c'è la necessità di mantenere una variabilità dei parametri. Per capire se il processo sviluppato fosse corretto si è utilizzato come riferimento l'esperimento eseguito da Dotan, in tale esperimento hanno eseguito 10 cicli consecutivi di generazione di idrogeno ad una temperatura di 25°C e 1 atm per 100 s a una densità di corrente di 50 mA/cm^2 in una soluzione 5 M di KOH, con una tensione di cella applicata di 120 mV. Sulla base delle misurazioni dell'ossigeno disciolto hanno calcolato un valore di efficienza faradica della reazione di carica anodica, calcolando

un valore pari al $99,2\% \pm 0,1\%$ riuscendo ad immagazzinare 6,4 ml di H_2 consumando 20,8 mWh e con un consumo di 39,9 kWh/kg di idrogeno accumulato. Per verificare se i calcoli da noi eseguiti fossero corretti si sono utilizzati questi dati forniti da Dotan per essere paragonati con quelli da noi sviluppati. Si è diagrammato, imponendo un numero di cicli pari a 10, come variasse il voltaggio al variare dell'intensità di corrente rispetto ai risultati ottenuti da Dotan nella fig 21 e Tab 8.

Applied Voltage (Vb)	V sperimentale [V]	i [mA/cm ²]
1,47	1,53	10
1,51	1,57	20
1,57	1,64	50
1,61	1,71	100

Tabella 8 valore del Voltaggio al variare della corrente dei dati ottenuti rispetto a quelli di Dotan

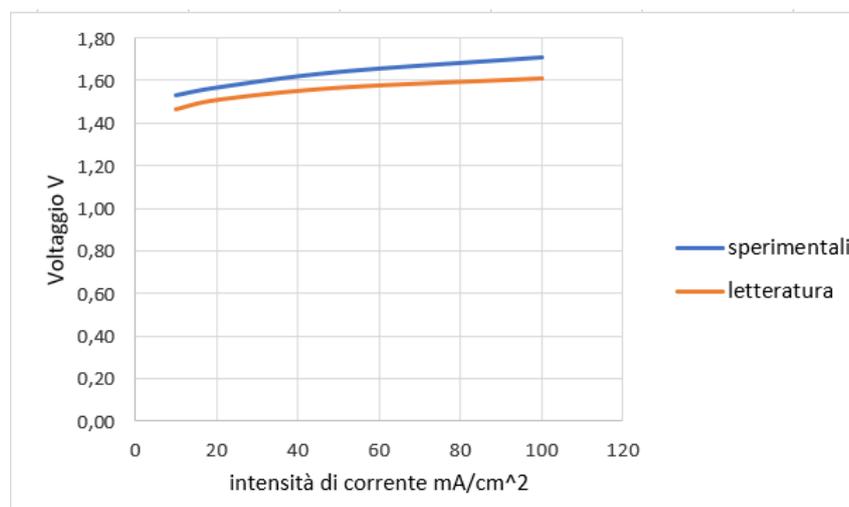


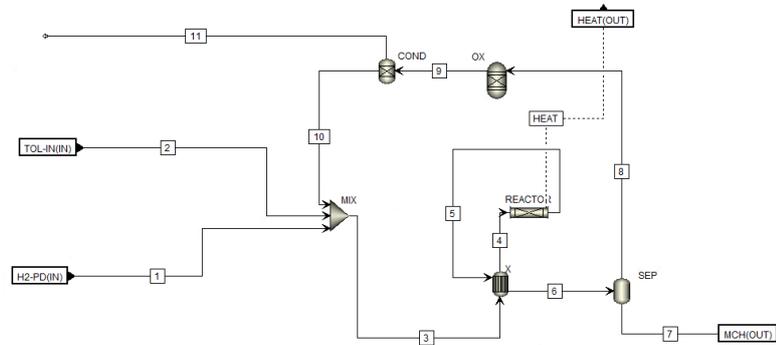
Figura 21 Confronto tra i diagrammi Corrente vs Voltaggio tra i dati ottenuti da Dotan sperimentalmente in blu e quelli ottenuti dal sistema sviluppato in rosso imponendo un numero di cicli pari a 10

Come si può ben notare la variazione di intensità di corrente porta a un andamento del voltaggio della cella comparabile con quello ottenuto dai dati sperimentali di Dotan suggerendo un implementazione impiantistica corretta.

3.3 Metilcicloesano-toluene-idrogeno (MTH)

Come descritto in dettaglio nel Capitolo 2.3 questa nuova metodologia di trasporto si basa su l'idrogenazione e la deidrogenazione di una molecola organica (in questo caso è stato scelto il MTH), queste due fasi vengono fatte su catalizzatori a base di platino il quale ha mostrato la migliore efficienza rispetto a tutti gli altri catalizzatori. La simulazione di tale processo è stata divisa in due differenti fasi Fig 22; l'idrogenazione e la deidrogenazione, per ottenere in maniera separata i rispettivi bilanci e costi.

a)



b)

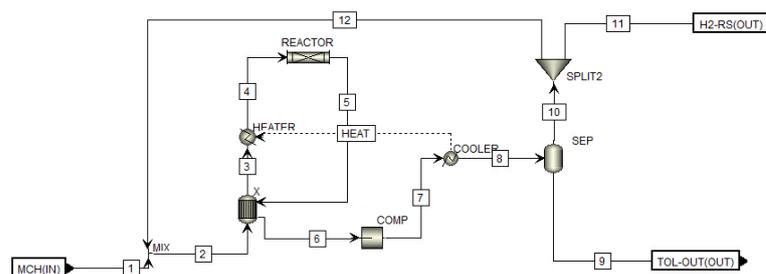


Figura 22 a) modellazione impianto per l'idrogenazione b) modellazione impianto deidrogenazione

Sono stati ottenuti i seguenti risultati dalla modellazione su Aspen Plus Tab 9

MTH			
idrogenazione 220°C 8bar			
	1 [kg/h]	2 [kg/h]	7 [kg/h]
mth	0,000	0,000	40,660
tol	0,000	47,295	0,002
h2	4,464	0,000	1,344
dmcp	0,000	0,000	5,842
ecp	0,000	0,000	1,944
mxn	0,000	0,000	1,984
deidrogenazione 360°C 1bar			
	1 [kg/h]	9 [kg/h]	11 [kg/h]
mth	40,660	4,762	0,000
tol	0,002	34,663	0,000
h2	1,344	6,398	2,257
dmcp	5,842	3,702	0,000
ecp	1,944	3,044	0,000
mxn	1,984	1,984	0,000

Tabella 9 Bilanci di massa delle principali correnti ottenuti con Aspen Plus

Durante l'idrogenazione e la deidrogenazione della molecola in esame si è visto che in uscita dal reattore non ci fossero delle correnti pure ma presentavano difatti, dei prodotti secondari [20]. Si è notato che aumentando la pressione si ha un leggero aumento della conversione dell'MTH ma con il rendimento del toluene che diminuisce molto più bruscamente in quanto l'aumento di pressione favorisce la formazione di sottoprodotti come isomeri di dimetilciclopentano (DMCP), etilciclopentano (ECP) e 3-metilesano (MXN). Per quanto riguarda la temperatura si è notato una diminuzione del rendimento di toluene e un aumento di MTH, ma una quasi costante presenza di sottoprodotti. Anche nella reazione di deidrogenazione si è notato la formazione di sottoprodotti, con un aumento della pressione aumenta notevolmente la conversione del toluene e dei sottoprodotti; all'aumentare della temperatura invece, si ha una diminuzione della conversione del toluene e i rendimenti dei sottoprodotti sono risultati quasi non influenzati dalla temperatura. Tutto ciò significa che dovremmo trovare un giusto compromesso sulla pressione e la temperatura per la diminuzione della formazione di sottoprodotti e una massimizzazione della resa complessiva dei prodotti principali sia nel processo di idrogenazione che di deidrogenazione Fig 23.

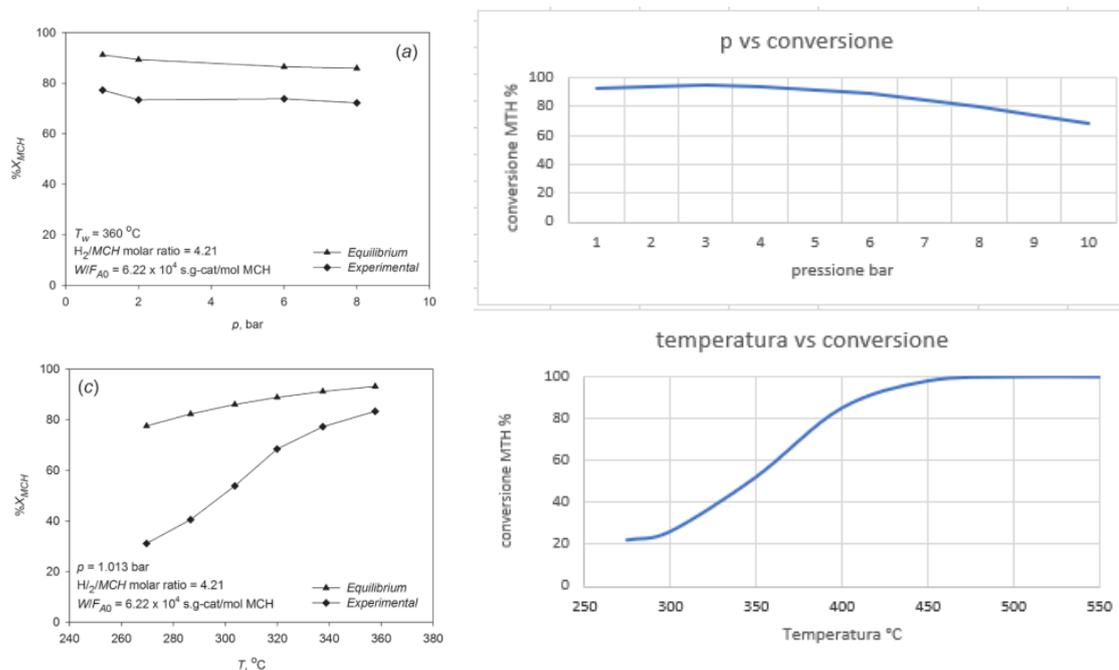


Figura 23 A sinistra l'effetto della Temperatura e della pressione sulla conversione di MTH secondo lo studio di Usman [20], a destra l'effetto della temperatura e della pressione sulla conversione del MTH nel caso in esame rispettivamente alla pressione di 1 bar e temperatura di 370°C

Come già anticipato precedentemente questo processo viene suddiviso in due differenti fasi nella prima fase di idrogenazione la corrente uscente dal reattore sarà una corrente calda, di conseguenza prima di stoccare questa corrente di metilcicloesano, non pura ma con all'interno anche i sottoprodotti sopra indicati, viene fatta passare in uno scambiatore di calore in modo da preriscaldare la feed del reattore stesso. Nella seconda fase in cui avviene la deidrogenazione, come ben sappiamo questa è una reazione endotermica con cinetica lenta e questo porta ad una richiesta di calore elevata; una scelta di spessore potrebbe essere quella di collegare il reattore della deidrogenazione direttamente a un impianto "green" di energia rinnovabile in modo da abbattere i costi e soprattutto l'impatto ambientale. Per la corrente uscente dal reattore, si utilizza una metodologia analoga; anche in questo caso viene fatta passare in uno scambiatore di calore in controcorrente con la corrente entrante nel reattore stesso. Una volta separato l'idrogeno la corrente restante può essere riciclata e riutilizzata nuovamente per l'inizializzazione del processo di idrogenazione. I due reattori utilizzati sono di tipo plug flow e la cinetica implementata su Aspen si basa sulla ricerca sperimentale effettuata nell'articolo di Usman [18]. Per l'idrogenazione e la deidrogenazione avremo rispettivamente:

$$(-r_{T1}) = k_t (P_T P_{H_2}^3 - P_A K_T)^{nr}, \quad (-r_{T2}) = K_T (P_T P_{H_2}^{16/6} - (P_D^3 P_E P_M)^{1/6} K_T)^{nr}$$

$$(r_T) = k_A (P_A - P_T P_{H_2}^3 K_A)^{nA}, \quad (r_D) = k_D (P_A - P_D K_D), \quad (r_E) = k_E P_A$$

Con i seguenti parametri calcolati tramite la SSE (somma dei quadrati degli errori)

Tab 10:

Parameter	Value	Units
k_{rT}	0.4135×10^{-5}	$\text{mol s}^{-1} \text{g-cat}^{-1} \text{bar}^{-nT}$
k_{rD}	6.816×10^{-5}	$\text{mol s}^{-1} \text{g-cat}^{-1} \text{bar}^{-1}$
k_{rE}	0.1536×10^{-5}	$\text{mol s}^{-1} \text{g-cat}^{-1} \text{bar}^{-1}$
n_T	-0.0965	—

Parameter	Value	Units
N	6	—
k_{rT}	0.5252×10^{-5}	$\text{mol s}^{-1} \text{g-cat}^{-1} \text{bar}^{-nT}$
B_T	-29.24	—
(E_T)	-129.14	kJ mol^{-1}
n_T	0.3088	—

Tabella 10 Parametri cinetici basati su calcoli sperimentali [18]

Considerando ora l'accoppiamento complessivo tra la produzione di idrogeno effettuata con ETAC e lo stoccaggio (solo idrogenazione) con MTH possiamo, in base al valore di potenza totale e portata di H₂ prodotta calcolare l'efficienza complessiva del sistema nel seguente modo:

$$\eta_{\text{accoppiamento}} = \frac{\text{portata}_{H_2} * HHV_{H_2}}{\text{Energia tot spesa}}$$

ottenendo un valore di efficienza pari a 88,14%.

3.4 Peridro-dibenzotoluene (DBPT)

Un ulteriore LOCH studiato è il Peridro-dibenzotoluene, le cui proprietà nella fase idrogenata e non, sono state stimate attraverso la *stima dei parametri di proprietà* presente nel software Aspen Plus, da tale stima basata sulla struttura chimica delle molecole stesse si sono valutate soprattutto le capacità termiche a 25°C e le entalpie di formazione sempre a 25°C ottenendo i dati mostrati in Tab 11:

	DBT	DBPT
entalpia form [kJ/mol]	95,8	473,8
cap termica[J/gK]	1,49	1,58
Densità [kg/L]	1,04	0,91
Range di temperatura liquida [°C]	da -39 a 380	da -45 a 354
viscosità dinamica a 20°C [mPas]	44,1	258

Tabella 11 Entalpia di formazione e Capacità termica della forma idrogenata e deidrogenata calcolate con Aspen plus e altri parametri rilevanti del DBT e DBPT

Trovando concordanza con i dati presenti in letteratura. Una volta ottenuta la produzione di idrogeno con uno dei due sistemi sopra illustrati l'idrogeno andrà a miscelarsi con il DBT per essere idrogenato e avere così un idrogeno facilmente trasportabile. A differenza dell'altro LOHC utilizzato questo presenta delle condizioni di idrogenazione un po' più spinte, il che significa che prima di far defluire l'idrogeno nel reattore di idrogenazione questo dovrà essere compresso per raggiungere le condizioni operative di 50 bar e 150°C e anche in questo caso il catalizzatore utilizzato è a base di platino. Secondo lo studio condotto da Bruckner [21] si ha avuto conferma della stabilità termica dell'idrogenazione utilizzando questo tipo di catalizzatore. A seguito della produzione di idrogeno prima di entrare nel reattore questa corrente passerà in uno scambiatore di calore e in una pompa per ottenere le condizioni richieste. Essendo l'idrogenazione una reazione esotermica con entalpia, in queste condizioni, pari a 66,6 kJ/molH₂ è possibile preriscaldare la corrente entrante sfruttando quindi il calore generato nel reattore di idrogenazione. A seguito dell'idrogenazione il nostro DBPT si troverà ad una temperatura elevata (150°C) che dovrà essere raffreddata, tale raffreddamento in generale viene effettuato con aria o con acqua che implica un dispendio energetico per lo più trascurabile.

condizioni operative			
	Idrogenazione	Deidrogenazione	Unità
Temperatura react	150	300	°C
Pressione react	50	1	Bar
grado h2	100	100	%
Temperatura cond	-	20	°C

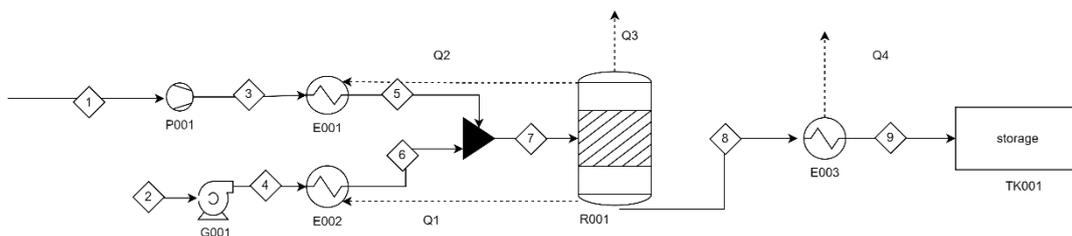
Tabella 12 Condizioni operative DBPT

Passando alla fase successiva, la fase di deidrogenazione, questa viene condotta alla temperatura e pressione di 300°C e 1 Bar rispettivamente; in quanto si è dimostrato, che il rilascio di H₂ migliora all'aumentare della temperatura stimando così una temperatura ottimale di 300°C per ottenere un rilascio di H₂ maggiore del 95%. Al reattore di deidrogenazione è stato collegato un condensatore al fine di rimuovere tutto il DBT evaporato per le alte temperature e aumentare così la purezza dell'idrogeno in uscita, è stato calcolato tramite Antoine il valore di vapor pressure a 300°C ottenendo per il DBT e DBPT rispettivamente 75 e 40 kPa il che significa che a seguito di tale deidrogenazione è doveroso effettuare una condensazione, questa condensazione è effettuata con acqua di rubinetto o aria così da ottenere una richiesta energetica trascurabile. Una delle più grandi limitazioni di tale processo è l'elevata lentezza che si presenta durante il processo di deidrogenazione, tale lentezza è dovuta molto probabilmente la limitazione del trasferimento di massa dovuta alla grande dimensione della molecola di DBT. In questo caso come studiato anche da Bruckner [21] si è optato per un catalizzatore 1% Pt/C il quale ha mostrato un quantitativo di H₂ rilasciato e un grado di deidrogenazione migliore rispetto ai catalizzatori su allumina o silice utilizzati solitamente. E anche utilizzando temperature così alte, grazie alla stabilità termica del composto, non sono stati rilevati prodotti di decomposizione.

Energia		
		Richiesta[kJ/molH ₂]
Idrogenazione	scambiatore h2	2
	compressore h2	10
	Pompa DBT	0,2
	Scambiatore DBT	4,7
	Reattore	-
	Scambiatore raf	-
Deidrogenazione	Pompa DBTP	-
	Scambiatore DBPT	18,2
	Reattore	67,8
	Condensatore	-

Tabella 13 Energia richiesta da ogni apparecchiatura

Nella Tab. 9 sono mostrati tutti i valori energetici che vengono richiesti da ogni apparecchiatura; come possiamo ben notare il reattore di idrogenazione non ha nessuna richiesta energetica, anzi essendo la reazione esotermica è il reattore stesso a fornire energia e in tal processo questa ammonta a $66,6 \text{ kJ/molH}_2$, che può essere utilizzata, come mostrata nella Fig.24 come fonte di integrazione per gli scambiatori di calore e1 ed e2 ottenendo a seguito di tale scambio una quantità pari a $59,9 \text{ kJ/molH}_2$. Un'altra cosa interessante da effettuare è il raffreddamento della corrente uscente dal reattore di deidrogenazione (che fuoriesce a 300°C) preriscaldando la corrente entrante nello stesso reattore al fine di ottenere una spesa energetica per lo scambiatore e3 pari a 0 kJ/molH_2 , di conseguenza, per la deidrogenazione la richiesta energetica sarà pari solo a quella richiesta dal reattore di deidrogenazione. Alcuni hanno effettuato la progettazione di tale processo in maniera compatta attraverso un processo di ottimizzazione standardizzato che prevede l'utilizzo di un solo reattore per l'idrogenazione e deidrogenazione (definito come reattore a pressione cada). Questo concetto però non ha avuto un grande riscontro in quanto presenta diverse limitazione: entrambe le reazioni non possono essere condotte in contemporanea ma dovranno avere tempi differenti, e devono essere condotte nello stesso luogo il che significa che il trasporto dell'idrogeno in luoghi distanti non può essere effettuato e di base questa è una delle più grandi limitazioni in quanto lo scopo prioritario dell'utilizzo dei LOCH è proprio quello di riuscire a trasportare l'idrogeno in maniera semplice attraverso anche le condotte già presenti sul territorio mondiale. Nella Fig. 24 è rappresentato il processo in esame.



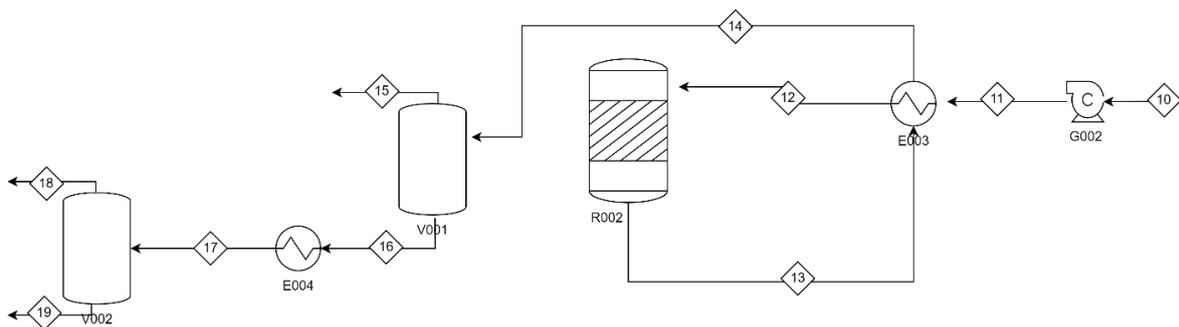


Figura 24 PFD idrogenazione e deidrogenazione DBPT

Per valutare la cinetica di reazione per la deidrogenazione di DBPT si è assunta la semplificazione che tale deidrogenazione fosse una trasformazione reversibile senza tener conto dei possibili intermedi che si possono sviluppare; inoltre, si sono assunte le seguenti ipotesi semplificative:

- È stata considerata una sola fase di reazione da DBPT a DBT.
- La miscela LOHC è stata considerata sempre satura di idrogeno.
- La reazione di ritorno, da DBT a DBPT, è trascurata in quanto consideriamo solo set di parametri in cui l'equilibrio del sistema è lontano della completa deidrogenazione.

La deidrogenazione dell'DBPT si osserva a temperature superiori a 240° C. Per la determinazione dei parametri cinetici, sono stati utilizzati esperimenti di deidrogenazione alla temperatura di 300°C come nel nostro caso comparandolo con un modello basato sull'espressione di velocità power-law ottenendo la seguente equazione:

$$r = k_0 e^{-\frac{Ea}{RT}} c_{dbpt}^{1,98}$$

$$r = 123,24 e^{-\frac{119,8}{RT}} c_{dbpt}^{1,98}$$

Confermando così che la cinetica è approssimabile a quella derivante da dati sperimentali come mostra la Fig 25

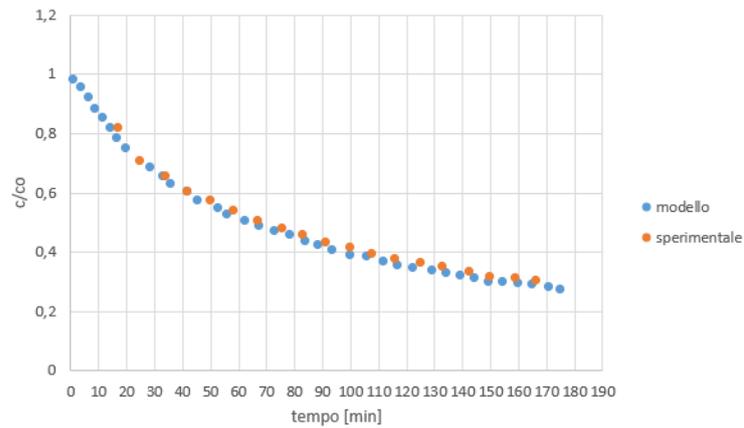


Figura 25 Confronto tra i dati sperimentali vs descrizione basata su modelli nel corso della deidrogenazione del DBPT [22]

Studiando nello specifico questo tipo di LOHC però si è notato da letteratura che presenta alcuni punti a suo sfavore come, ad esempio, la capacità che si riduce al 23% del suo valore teorico dopo diversi cicli di idrogenazione e deidrogenazione a causa di una deidrogenazione incompleta. Bisogna di conseguenza valutare quale potrebbe essere la soluzione ottimale per la scelta di uno specifico LOHC per lo stoccaggio di H₂.

3.5 Accoppiamento dei processi

3.5.1 AWE+MTH

Studiati i differenti metodi di produzione di idrogeno e stoccaggio singolarmente il passo successivo è quello di effettuare gli accoppiamenti per valutare quale tra i due, ETAC+LOCH o AWE+LOCH, risulta il più conveniente industrialmente. Il primo ad essere studiato è l'accoppiamento AWE+MTH Fig.26

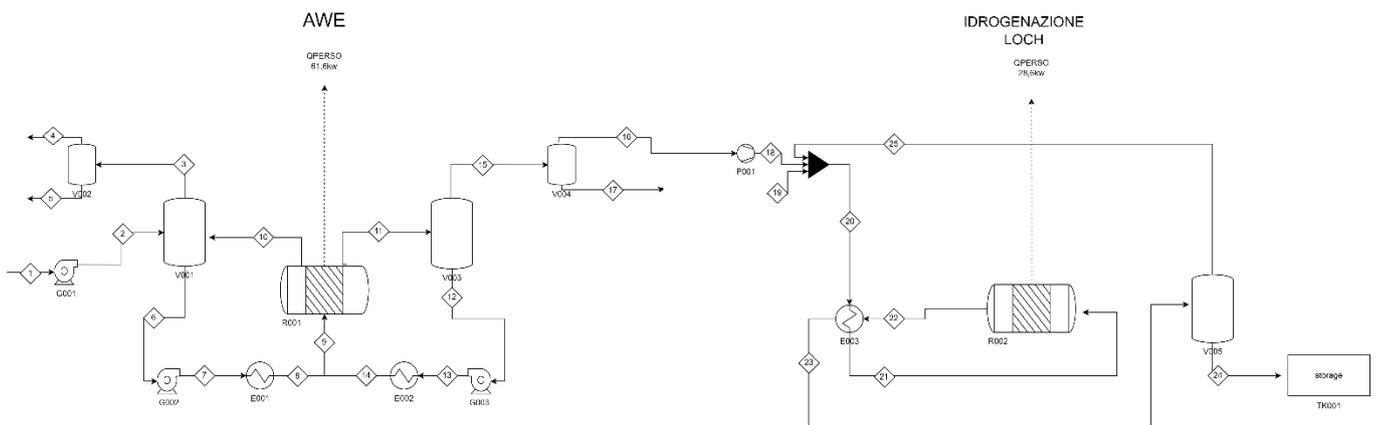


Figura 26 Accoppiamento AWE+LOCH

L'AWE in sé per sé non presenta un'elevata efficienza quando si utilizzano come fonti di energia delle fonti rinnovabili a causa della fluttuazione della corrente elettrica correlata ad essa, per l'elevato rischio esplosivo, per l'utilizzo di materiali più costosi e soprattutto perché con questa tipologia di processo l'energia viene persa, la perdita di tale energia è causata dalla separazione dei prodotti e dalle perdite di calore che come mostrato nella figura sovrastante, tale perdita è equivalente a 61,6 kW. In ogni caso provando ad effettuare un accoppiamento con la sola idrogenazione del MTH, non si sono notati grandi benefici; in primis perché per l'idrogenazione abbiamo bisogno di un compressore che porti l'idrogeno prodotto alla pressione di esercizio dell'idrogenazione e questo significa avere una potenza aggiuntiva da considerare pari a 2,1 kW però; il vero svantaggio sta nel fatto che in entrambi i processi abbiamo una dispersione di calore. La reazione di idrogenazione del toluene è una reazione esotermica; nello stoccaggio questo calore disperso è pari a 28,6 kW senza nessuna integrazione possibile da fare, sommando i due valori rappresentano

una perdita di calore elevatissima. Nella Tab 14 seguente sono riportati tutti i dati relativi all'accoppiamento presente nella Fig 26

AWE			MTH		
Corrente	Descrizione	Portata [kg/h]	Corrente	Descrizione	Portata [kg/h]
	9 feed	65,09		19 toluene in	47,04
	4 O2 prodotto	35,78		18 H2 in	4,46
	10 H2 prodotto	4,46		25 H2 ricircolato	3,43
	6 ricircolo	12,45		22 mth out reattore	54,93
	12 ricircolo	12,45		24 mth out	48,07
N celle		300	calore perso [kW]		28,6
T [°C]		75	T [°C]		220
P [bar]		7	P comp [bar]		8
densità di corrente [A/m ²]		4200	potenza [kW]		2,36
potenza [kW]		251,052			

Tabella 14 Dati relativi all'accoppiamento della Fig23

I calcoli sopra indicati sono stati effettuati utilizzando le tecniche di simulazione Aspen plus già illustrate nei capitoli precedenti, sfruttando quindi per l'elettrolisi alcalina il flowsheeting option calculator in modo da implementare tutti i dati non presenti (o inseribili) su Aspen tramite un foglio di calcolo Excel, e per il LOHC, avendo precedentemente fatto in maniera separata la simulazione tra idrogenazione e deidrogenazione, in tal caso è stata simulata solo l'idrogenazione. Come spiegato nell'articolo [15] un'alternativa potrebbe essere quella di effettuare una compressione dell'idrogeno e dell'ossigeno prodotti nell'elettrolisi alcalina con compressori a 3 stadi e introdurle in un generatore di vapore, insieme all'acqua, per produrre vapore e poi tramite l'ausilio di una turbina per produrre elettricità. Nello specifico una volta prodotto l'idrogeno dall'elettrolisi alcalina questo idrogeno verrà prima fatto reagire con il toluene per formare l'MTH, in seguito effettuando la deidrogenazione per separare il toluene e l'H₂. Una parte di tale idrogeno verrà poi fatta reagire con l'ossigeno prodotto dall'elettrolisi alcalina per creare vapore date le temperature dei due prodotti; creato il vapore questo passerà attraverso una turbina, la quale genererà tramite un alternatore dell'elettricità. Il vapore saturo uscente da tale turbina passerà a sua volta in uno scambiatore di calore per raffreddarsi e ritornare allo stato liquido per essere ricircolato nuovamente all'elettrolisi alcalina in modo da ridurre ulteriormente il fabbisogno di acqua alimentata, questo processo di raffreddamento viene effettuato con l'MTH che dovrà entrare nel reattore di deidrogenazione al fine di preriscaldare la corrente. Tutto ciò in ogni caso porterebbe ad avere dei costi aggiuntivi anche perché l'elettricità prodotta date le condizioni

operative non sarebbe tantissima. Alla fine dello studio dell'accoppiamento in esame possiamo definire che non risulta un accoppiamento favorevole rispetto a ETAC+MTH. Calcolando l'efficienza del processo accoppiato con la seguente equazione si otterrà un valore di 69,3% con un valore di energia spesa totale di 253,41 kW

$$\eta_{\text{accoppiamento}} = \frac{\text{portata}_{H_2} * HHV_{H_2}}{\text{Energia tot spesa}}$$

L'accoppiamento ETAC+LOCH ha, al contrario del precedente, effetti positivi avendo nella fase di rigenerazione anodica il fabbisogno aggiuntivo di calore i due possono essere integrati con minori perdite e di conseguenza un guadagno da considerare.

3.5.2 AWE+DBPT

Un altro possibile accoppiamento potrebbe essere quello tra l'elettrolisi alcalina e il LOHC Peridro-dibenzotoluene. In questo caso, come nel caso illustrato precedentemente la parte iniziale del processo per la produzione di idrogeno non avrà cambiamenti. In letteratura molti suggeriscono di effettuare il processo di produzione di idrogeno alla pressione alla quale lavora il reattore di idrogenazione del DBPT, che equivale a dire 50 Bar per evitare quelli che sono i costi di compressione dell'idrogeno ma questo risulta difficoltoso e quasi impossibile se si effettua una elettrolisi alcalina in quanto questo tipo di elettrolisi non sopporta pressioni così alte. Così quello che si fa anche in questo caso è quello di inserire un compressore che dovrà far arrivare tale idrogeno a 50 Bar. Simulando su Aspen plus questo compressore si è calcolato che per pompare l'idrogeno a queste pressioni ci sarà bisogno di un dispendio di quasi 6,5 kW Fig 27.

► Compressor model	Isentropic Compressor
► Phase calculations	Vapor phase calculation
► Indicated horsepower	6,51006 kW
► Brake horsepower	6,51006 kW
► Net work required	6,51006 kW
► Power loss	0 kW
► Efficiency	0,72
► Mechanical efficiency	1
► Outlet pressure	50 bar

Figura 27 Risultati ottenuti dalla modellazione Aspen Plus del compressore

Tale compressore potrebbe essere la causa di una mancata messa in opera a livello industriale dell'accoppiamento perché andando a sommare questi 6,5 kW a tutti quelli già necessari per l'elettrolisi stessa e per l'idrogenazione del DBT, e considerando che come nel caso precedente, in entrambi i processi ci sia una dispersione di calore senza poter accoppiare i due processi con un'integrazione di calore che porta a un quantitativo da fornire completamente minore.

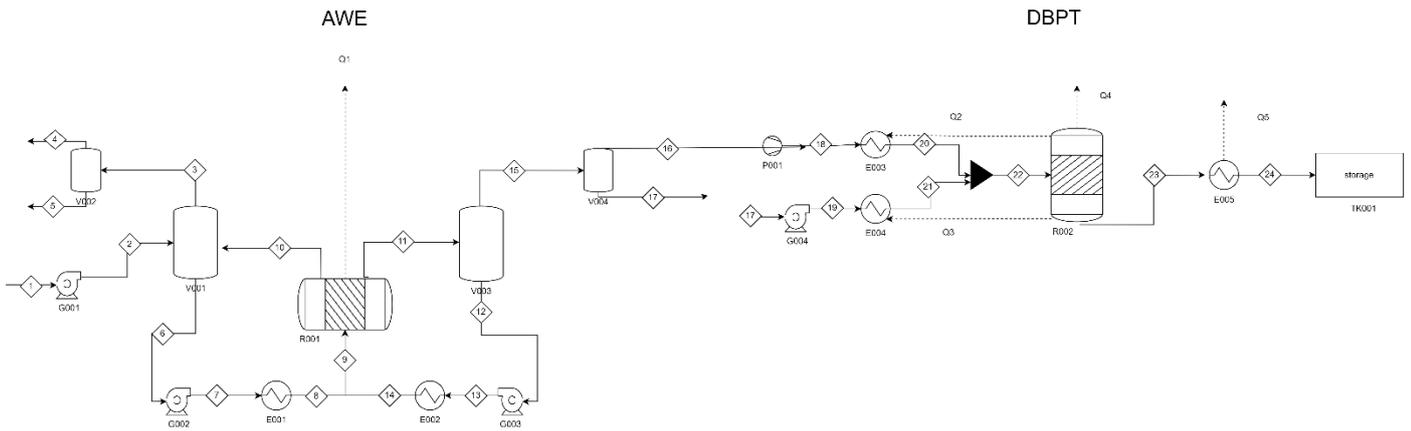


Figura 28 Accoppiamento AWE+DBPT

Nella Fig 28 possiamo visualizzare l'accoppiamento tra l'elettrolisi alcalina e l'idrogenazione del DPBT; si vuole valutare solo l'idrogenazione e non anche la deidrogenazione proprio perché lo scopo di tale progetto è quello di stoccare l'idrogeno a seguito della sua produzione per poi trasportarlo in maniera semplice da tutt'altra parte; il che significa che la deidrogenazione dovrà essere effettuata da chi riceverà il LOHC. Da questo accoppiamento si otterranno i seguenti bilanci di massa e di richiesta energetica:

AWE			Idrogenazione DBP		
Corrente	Descrizione	Portata [kg/h]	Corrente	Descrizione	portata [kg/h]
	9 feed	65,09		18 H2 entrante	4,46
	4 O2 prodotto	35,78		17 DBT entrante	68,57
	10 H2 prodotto	4,46		24 DBPT uscente	73,03
	6 ricircolo	12,45		Calore perso [kW]	37,105
	12 ricircolo	12,45		T [°C]	150
N celle		300		P [bar]	50,00
T [°C]		75		Potenza TOT [kW]	6,659
P [bar]		7			
densità di corrente [A/m²]		4200			
potenza [kW]		251,052			

Tabella 15 Dati relativi all'accoppiamento della Fig25

Come possiamo notare anche se il LOHC è un buon metodo per lo stoccaggio dell'idrogeno effettuare questo accoppiamento non risulta avere grande convenienza in primis perché calcolando l'efficienza con la seguente equazione:

$$\eta_{\text{accoppiamento}} = \frac{\text{portata}_{H_2} * HHV_{H_2}}{\text{Energia tot spesa}}$$

si otterrà un valore di 68,16% considerando un'energia spesa totale di 257,71 kW. In secondo luogo, perché non è energeticamente accoppiabile cosa che continua ad essere valida per l'accoppiamento ETAC+LOHC e ciò significa avere dei costi aggiuntivi. Seguendo i consigli illustrati nell'articolo [22] un'altra alternativa all'elettrolisi alcalina da accoppiare con il DBPT potrebbe essere quella di produrre idrogeno con una PEM al fine di ottenere una corrente di idrogeno uscente già alla pressione di 50 bar e 80°C; di conseguenza non effettuare una compressione a valle dell'idrogenazione. Effettuare un'elettrolisi a queste condizioni operative è possibile grazie alla resistenza all'alta pressione più sopportata dalla PEM. Effettuando un accoppiamento del genere avremo un'efficienza calcolata in %HHV più alta, che si aggira attorno 62-72%. Nonostante nel complessivo l'efficienza è maggiore bisogna tener conto che la PEM complessivamente ha un costo maggiore dovuto alla presenza delle membrane e all'utilizzo di catalizzatori più costosi.

3.5.3 ETAC+DBPT

L'ultimo accoppiamento valutato in questo lavoro di tesi è quello composto dall'ETAC per la produzione di idrogeno e uno stoccaggio effettuato con il LOHC peridro-dibenzotoluene questo accoppiamento rispetto a quelli effettuati con l'elettrolisi alcalina risulta sicuramente più promettente. Come visto anche per l'MTH è possibile effettuare una integrazione energetica tra i due sistemi sfruttando l'esotermicità del processo di idrogenazione dell'DBPT per la rigenerazione dell'anodo nel processo ETAC. Questo porta sicuramente a una potenza da fornire al processo di produzione dell'idrogeno nettamente inferiore.

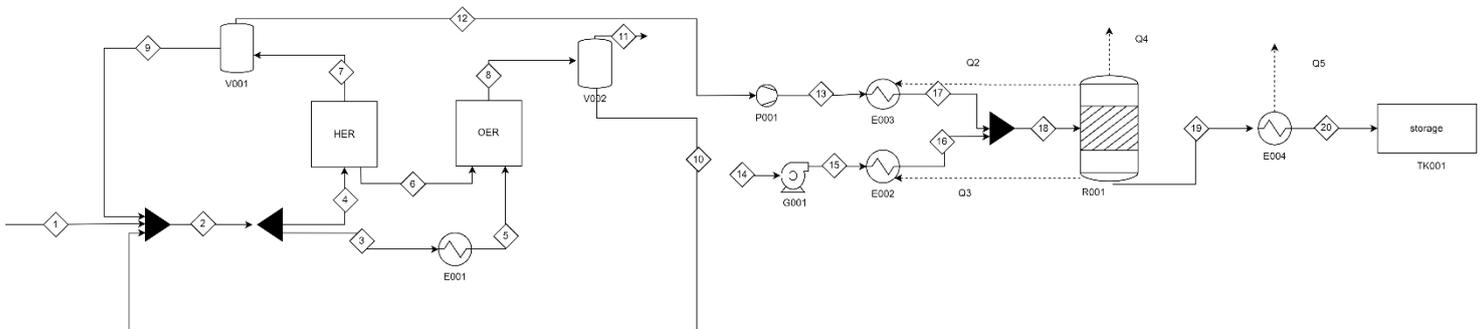


Figura 29 Accoppiamento ETAC+DBPT

Nella Fig 29 è illustrato lo schema di processo dell'accoppiamento in esame, anche in questo caso a seguito della produzione di idrogeno proveniente dal processo ETAC si è effettuato una compressione da 1 a 50 bar per arrivare alle condizioni processuali di idrogenazione dell'DBPT corretta. Questa compressione porterà con sé una richiesta di potenza molto elevata pari a 6,6 kW, potenza valutata tramite il simulatore Aspen Plus considerando la portata di idrogeno che arriva dal processo di produzione ETAC.

ETAC			Idrogenazione DBP		
Corrente	Descrizione	Portata [kg/h]	Corrente	Descrizione	portata [kg/h]
	2 feed	145		13 H2 entrante	4,49
	11 O2 prodotto	31,59		14 DBT entrante	69,02
	12 H2 prodotto	4,49		20 DBPT uscente	73,51
N celle		480	Calore perso [kW]		37,354
T [°C]		25	T [°C]		150
P [bar]		1	P [bar]		50,00
densità di corrente [A/m ²]		2500	Potenza TOT [kW]		6,704
potenza [kW]		200,2303			

Tabella 16 Dari relativi all'accoppiamento della Fig 26

Nella Tab 16 sono stati riportati le principali portate massiche, condizioni operative e potenze richieste per i rispettivi processi di produzione di idrogeno ETAC e stoccaggio DBPT. La richiesta di potenza aggiuntiva dovuta al compressore andrà sicuramente a condizionare l'efficienza complessiva dell'accoppiamento calcolata come:

$$\eta_{\text{accoppiamento}} = \frac{\text{portata}_{H_2} * HHV_{H_2}}{\text{Energia tot spesa}}$$

Ottenendo così un'efficienza 85,46%. Come possiamo notare tale efficienza nonostante rispetto a quelle calcolate con l'elettrolisi alcalina sia di gran lunga superiore continua ad essere più bassa rispetto all'accoppiamento ETAC+MTH, questo molto probabilmente è dovuto alle condizioni di processo dell'idrogenazione del DBPT molto spinte, soprattutto per la pressione che dovrà raggiungere i 50 bar.

CAPITOLO IV

COSTI D'IMPIANTO

In seguito alla progettazione di un impianto ne sussegue, con importanza rilevante, una stima dei costi sia fissi, cioè 'insieme di tutti i costi il cui ammontare non dipende dalla quantità di prodotto finale ottenuto, e sia costi variabili, cioè i costi che, nel loro ammontare complessivo sono direttamente proporzionali al quantitativo di prodotto finito ottenuto e che quindi variano al variare della produttività. Tutta questa valutazione sui costi eseguita a valle della messa in opera del processo stesso è utile per capire l'effettiva fattibilità del processo e soprattutto la valutazione di una redditività dello stesso nel lungo periodo. Lo scopo di questo quarto e ultimo capitolo di fatti è la valutazione dei costi legati ai due processi di produzione di idrogeno e i processi di stoccaggio e trasporto presi in esame.

4.3 Costi impianto di elettrolisi alcalina dell'acqua

Attualmente, il costo maggiore per l'elettrolisi dell'acqua è la spesa operativa (Opex) associata all'energia elettrica utilizzata per alimentare questa reazione. Per utilizzare l'idrogeno come combustibile bisognerebbe avere una produzione che abbia un bilancio in positivo. La spesa più gravosa di tutto il processo è appunto legata all'utilizzo dell'elettricità comunemente chiamati costi OPEX; come anticipato più volte l'elettrolisi dell'acqua ha una richiesta energetica molto grande per far sì che l'acqua si scinda nei due prodotti principali, quali idrogeno e ossigeno. Il costo dell'elettricità industriale in Italia equivale a 0,15 euro/kWh (valore compreso di tasse) e il prezzo al venduto dell'idrogeno verde ad oggi è di 1 euro/kg; considerando i nostri dati presenti nella tab.5 il costo dell'elettricità sarebbe il doppio rispetto a quanto guadagneremo vedendo l'idrogeno; il che significa che bisognerebbe trovare un metodo per produrre idrogeno utilizzando fonti rinnovabili. È importante qui osservare che il potere calorifico superiore (HHV) per l'idrogeno è

pari a 39 kWh/kg, di conseguenza se il costo dell'idrogeno è all'incirca di 1 €/kg, significa che il costo di 1 kWh è pari a 39

Elettrolisi alcalina 300 celle		
feed	65,09286624	kg/h
H2 prod	4,46	kg/h
composizione h2	0,9999	
Potenza	254,6292611	kW
consumi elettrici	57,14722418	kWh/kgH2
T operativa	75	°C
P operativa	7	bar
densità di corrente	4200	A/m2
capacità	50,00	Nm^3/h

Tabella 17 parametri principali dell'elettrolisi alcalina

Considerando una produzione annua di 5000 ore, con i valori illustrati nella Tab.17 si ottiene una produttività annua di 23300kg/anno di idrogeno. Per l'analisi economica di questo processo produttivo è stata utilizzata un'equazione per il calcolo dei costi capitali (CAPEX) utilizzata per il calcolo dei costi di un caso reale di PEM in Spagna [21], nel nostro caso trattandosi di AWE si è considerato che tali valori equivalgono al 65% in meno ottenendo così la seguente equazione.

$$CAPEX(€) = 1.9136 * 10^{(4)} * (\text{capacità})^{0,79} * (\text{densità di corrente})^{-0,32}$$

Capacità calcolata in Nm3/h e densità di corrente in kA/m2. I costi operativi e di mantenimento (O&M) nell'anno valutate dai fornitori di grossi impianti equivalgono al 5% circa del CAPEX annuo. Bisogna considerare inoltre i costi dello sviluppatore preliminari all'investimento dell'impianto (non trascurabili soprattutto in Italia), come la scelta della locazione dell'impianto, ottenimento dei permessi, acquisto dell'eventuale terreno sul quale costruire l'impianto, gli studi di fattibilità e ingegneria preliminare, ecc. Questi sono stati valutati pari al 15% del CAPEX e si sono aggiunti inoltre, anche i costi di installazione dell'impianto con una percentuale del 12% sul CAPEX. Infine, per i costi OPEX è stata utilizzata la seguente equazione

$$OPEX(€/anno) = \text{costo elettricità} * \text{Potenza elettrica} * \text{produttività}$$

Calcolate rispettivamente come €/kWh, kWh/kg e kg/anno.

Costi		
ore di produzione	5000	h/anno
produttività annua	22278,36	kg/anno
elettricità non rinnovabile	0,15	euro/kWh
elettricità rinnovabile	0,07	euro/kWh
Opex tot non rinnovab	190971,95	euro/anno
Opex tot rinnovab	89120,24	euro/anno
Capex tot	265826,14	euro
Opex annuo rinnovab	8,57	euro/kgH2
Opex annuo rinnovab	4,00	euro/kgH2
O&M	13291,31	euro/anno
IC	31899,14	euro
investimenti preliminari	39873,92	euro
TOT costi variabili Non rinnovabile	204263,25	euro/anno
TOT costi variabiliRinnovabile	102411,55	euro/anno
TOT costi fissi	337599,20	euro

Tabella 18 Valutazione dei costi fissi e variabili per un impianto di elettrolisi alcalina dell'acqua.

Come mostrato nella Tab 6 per il calcolo dell'OPEX si è valutato il costo sia con prezzo della corrente proveniente da fonti rinnovabili ipotizzato per il 2030 e il costo della corrente industriale comunemente fornita dagli enti nazionali in Italia oggi, ed effettuando il calcolo totale dei costi variabili annui la differenza tra i due è esorbitante. Oggi l'utilizzo dell'energia rinnovabile non è ancora sufficiente perché queste causano discrepanze locali e sono estremamente fluttuanti e intermittenti. Queste discrepanze potrebbero produrre guasti non indifferenti sulla rete elettrica se non si prevedono adeguati sistemi di accumulo dell'elettricità ma tutto ciò dovrebbe essere integrato nel 2030 secondo l'ultimo congresso europeo. Tutto ciò a prova che, l'idrogeno non riuscirà mai ad essere considerato una fonte alternativa di combustibile se non è accoppiato con un impianto che fornisce elettricità rinnovabile.

4.4 Costi impianto ETAC

A differenza del processo di scissione dell'acqua attraverso l'elettrolisi alcalina, processo ampiamente usato industrialmente, gli impianti ETAC non sono così tanto diffusi. Di conseguenza non avendo dei reali dati industriali da seguire per i costi di tale tecnologia sono stati eseguiti i calcoli principalmente utilizzando dati presenti in letteratura. Nonostante l'intensità di corrente richiesta per tale processo e di gran lunga inferiore come mostrato nella Tab 19 i costi complessivi per i CAPEX che, in un primo momento potrebbero sembrare nettamente inferiore; nella realtà risultano superiori.

ETAC 480 celle		
feed	145,36	kg/h
H2 prod	4,49	kg/h
composizione h2	0,999	
Potenza	200	kW
consumi elettrici	44,54342984	kWh/kgH2
T operativa	25	°C
P operativa	1,0123	bar
densità di corrente	2000	A/m2
capacità	50,00	Nm ³ /h

Tabella 19 Parametri principali dell'ETAC

In questo caso specifico si può subito notare che la presenza di un quantitativo maggiore di celle per ottenere una produttività di idrogeno uguale a quella studiata nel paragrafo precedente fa sì che il costo CAPEX sia maggioritario nonostante tale tecnologia presenta costi inferiori sui materiali utilizzati per la creazione dell'impianto in sé infatti tale processo non presenta una membrana e il catodo e l'anodo sono substrati di schiuma di nichel porosa con una configurazione di elettrodo a flusso continuo, tutto ciò dettato dal fatto che tale sistema rispetto a tutti gli altri metodi convenzionali è più semplice e inoltre anche i costi per la manutenzione risultano inferiori. Per il calcolo del quantitativo CAPEX si è utilizzata la seguente espressione considerando che il costo del capitale di un ETAC è il 60

% rispetto all'elettrolisi PEM:

$$CAPEX(€) = 1.7664 * 10^{(4)} * (\text{capacità})^{0,79} * (\text{densità di corrente})^{-0.32}$$

Capacità calcolata in Nm³/h e densità di corrente in kA/m². Anche in questo caso bisogna aggiungere ai costi fissi quelli legati allo sviluppo preliminare dell'impianto che, come nel caso precedente, ammontano al 15% del CAPEX. Nella valutazione dei costi variabili invece per il calcolo dei costi operativi e di mantenimento (O&M) che, come anticipato prima, rispetto ai precedenti sono in percentuale inferiore (l'ammontare si aggira intorno al 3-4%) nello specifico per i calcoli si è considerato il 3% del valore annuo di CAPEX. Infine, si sono valutati anche i costi di installazione dell'impianto pari al 12% del CAPEX.

Costi		
ore di produzione	5000	h/anno
produttività annua	22450	kg/anno
elettricità non rinnovabile	0,15	euro/kWh
elettricità rinnovabile	0,07	euro/kWh
Opex tot non rinnovab	150000	euro/anno
Opex tot rinnovab	70000	euro/anno
Capex tot	311.132,77	euro
Opex annuo rinnovab	6,681514477	euro/kgH ₂
Opex annuo rinnovab	3,118040089	euro/kgH ₂
O&M	9.333,98	euro/anno
IC	37.335,93	euro
investimenti preliminari	46.669,92	euro
TOT costi variabili Non rinnovabile	159.333,98	euro/anno
TOT costi variabili Rinnovabile	79.333,98	euro/anno
TOT costi fissi	395.138,62	euro

Tabella 20 Costi fissi e variabili relativi alla tecnologia ETAC

I costi operativi sono stati calcolati nel medesimo modo utilizzato per l'elettrolisi alcalina, sfruttando l'equazione:

$$OPEX(€/anno) = \text{costo elettricità} * \text{Potenza elettrica} * \text{produttività}$$

Calcolate rispettivamente come €/kWh, kWh/kg e kg/anno. Come mostrato nella Tab 8 gli OPEX sono stati calcolati utilizzando i costi dei due differenti tipi di elettricità, quello proveniente da fonti rinnovabili stimato come prezzo al 2030 e quello proveniente dalla fornitura italiana di elettricità aziendale. Anche in questo caso sommando anche tutti i restanti costi variabili del sistema si può notare che la differenza tra i due è davvero grande; di conseguenza anche se nel complesso la potenza elettrica utilizzata per ottenere lo stesso quantitativo di idrogeno è più bassa senza l'utilizzo di fonti rinnovabili per la produzione di elettricità i costi complessivi sarebbero ugualmente alti. Facendo ora una stima complessiva dei costi variabili presi in esame tra le due tecnologie e valutando su ogni chilogrammo di idrogeno prodotto quanto verrebbero a pesare si otterrebbe, come mostrato nella Tab 21, una diminuzione dei costi processuali del 23% circa. Nonostante i costi CAPEX presentano un valore maggiore nel lungo termine la tecnologia più economica come avevamo già immaginato è l'ETAC.

	AWE	ETAC	DIFFERENZA%
costi variabili euro/kgH ₂	9,17	7,10	22,59

Tabella 21 Costi variabili su Kg di idrogeno prodotto

4.5 Costi impianto MTH

Il passo successivo, dopo aver esaminato e valutato le differenze tra la produzione di idrogeno con le due tecnologie prese in esame, è quello di valutare i costi relativi allo stoccaggio per il LOHC MTH. È un metodo vantaggioso sia dal punto di vista di semplicità del sistema e sia dal punto di vista di fattibilità, in quanto, con questa tecnologia anche il trasporto dell'idrogeno diviene più semplice. Utilizzando l'MTH si potrebbe avere un sistema con fabbisogno energetico pressoché nullo se si effettua in maniera adeguata un accoppiamento tra idrogenazione e deidrogenazione con conseguente produzione di vapore. Tale accoppiamento prevede l'utilizzo del calore rilasciato dal sistema di idrogenazione del toluene e quello rilasciato da uno scambiatore utilizzato per riportare lo steam saturo in acqua da ricircolare, rispettivamente per il processo di deidrogenazione del metilcicloesano e per preriscaldare la corrente di MTH per la deidrogenazione. Secondo lo studio condotto da Hamayun [15] prelevando una parte di idrogeno e facendolo reagire con l'ossigeno in un generatore di vapore, si porterebbe ottenere la produzione di vapore da far entrare in una turbina collegata a un alternatore per produrre elettricità; questa elettricità in surplus potrebbe essere efficientemente utilizzata per l'integrazione dell'unità di elettrolisi, così da ridurre nel complesso il fabbisogno di energia esterna. Tutto ciò però non è stato effettuato nel nostro studio in quanto questo significherebbe avere la idrogenazione e la deidrogenazione nello stesso posto, cosa che per noi non accade. Utilizzando come metodo di stoccaggio l'MTH avremmo a che fare prima con l'idrogenazione; processo che viene effettuato a 8 bar e 220°C in cui la corrente di idrogeno proveniente o dall'elettrolisi alcalina o dall'ETAC si unisce a una corrente di toluene. Con questa idrogenazione si riesce a immagazzinare idrogeno con un accumulo pari a 0,7; il restante H₂ viene ricircolato, come già anticipato nel capitolo 3.3. Una volta immagazzinato l'idrogeno nel toluene formato quindi il Metilcicloesano-toluene-idrogeno questo si trasporta fino al punto desiderato, e arrivato lì, il passo successivo è la deidrogenazione del H₂ al fine utilizzare questo composto come vettore energetico. La deidrogenazione avviene a 1 atm e 360°C, si utilizza la pressione atmosferica in quanto la reazione, essendo endotermica, è sfavorita ad alte pressioni per la presenza delle impurità (prodotti non

indesiderati). Anche in questa parte di processo c'è un riciclo di idrogeno nell'alimentazione assieme all'MTH aumentando così la selettività di conversione del toluene, il quale una volta separato viene anch'esso ricircolato al processo di idrogenazione per iniziare nuovamente il ciclo. Considerando come dati di partenza del processo quelli presenti nella Tab. 22

MTH			
	IDROGENAZIONE	DEIDROGENAZIONE	unit
P	8	1	bar
T	220	360	°C
H2 in	3,14	0	Kg/h
H2 out	0	2,27	Kg/h
H2 ricirc	1,35	4,17	Kg/h
Toluene	47,3	0	Kg/h
MTH	0	50,43	Kg/h
Potenza	0,43	0,014	kW

Tabella 22 Parametri principali MTH

Per il calcolo del capex si è considerato per l'idrogenazione i costi derivanti da compressore, tank di stoccaggio e reattore; mentre nel caso di deidrogenazione solo i costi derivanti dal reattore con le seguenti equazioni:

$$CAPEX \text{ compressore}(\text{€}) = 1.3979 * 10^{(4)} * (\text{Potenza motore})^{0.52}$$

$$CAPEX \text{ tank}(\text{€}) = 600 * (\text{capacità}/2,5)$$

$$CAPEX \text{ reattore}(\text{€}) = \text{costo reattore}(\text{€/kWh}_2, \text{LHV}) * \text{LHV H}_2$$

Capacità calcolata in Nm³/h di H₂ e potenza in kW. Nel calcolo del CAPEX del tank 600 rappresenta il costo medio stimato per un tank contenente MTH con capienza massima di 2,5 Nm³, proprio per questo il quantitativo di MTH prodotto è stato diviso per 2,5 ottenendo così, con un'approssimazione per eccesso, il quantitativo di tank necessari per questo sistema che corrisponde a 5. I seguenti calcoli sono stati eseguito sia per l'idrogenazione che per la deidrogenazione. Per i calcoli sugli OPEX sono state considerate per l'idrogenazione le spese derivanti dalla materia prima, nello specifico caso, il costo del toluene e quelli derivanti dall'energia utilizzata per l'intero processo anche in questo caso il calcolo è stato fatto sia con l'energia proveniente da fonti rinnovabili con un prezzo stimato al 2030 e l'altro con il prezzo

dell'energia industriale ad oggi in vendita in Italia, facendo così notare la differenza abissale tra le due. Per il calcolo sono state utilizzate le seguenti equazioni:

$$OPEX_{elettricit\grave{a}}(\text{€}/\text{anno}) = \text{costo elettricit\grave{a}} * \text{Potenza elettrica} * \text{produttivit\grave{a}}$$

$$OPEX_{materia\ prima}(\text{€}/\text{anno}) = \text{costo toluene} * \text{portata tol} * \text{h produttive annue}$$

Costi			
	IDROGENAZIONE	DEIDROGENAZIONE	unit
ore di produzione	5000	5000	h/anno
produttività annua	252150	20850	kg/anno
elettricità non rinnovabile	0,15	0,15	euro/kWh
elettricità rinnovabile	0,07	0,07	euro/kWh
Opex tot non rinnovab	3650,106343	9,826801522	euro/anno
Opex tot rinnovab	1703,38296	4,58584071	euro/anno
LHV per reattore	149,66	149,00	kWLHV,H2
capex reattore	37714,32	54832	euro
capex tank	3.000,00	-	euro
capex compressore	7474,448559	-	euro
Capex tot	48.188,77	54.832,00	euro
Opex annuo rinnovab	0,014475932	0,000471309	euro/kg ²
Opex annuo rinnovab	0,006755435	0,000219944	euro/kg ²
prezzo toluene	0,7	-	euro/kg
Opex materia prima	165550	0	euro/anno
O&M	1.445,66	1.644,96	euro/anno
IC	5.782,65	6.579,84	euro
investimenti preliminari	7.228,32	8.224,80	euro
TOT costi variabili Non rinnovabile	170.645,77	1.654,79	euro/anno
TOT costi variabiliRinnovabile	168.699,05	1.644,96	euro/anno
TOT costi fissi	61.199,74	69.636,64	euro

Tabella 23 Costi fissi e variabili relativi alla tecnologia MTH

Ovviamente, come già fatto in precedenza anche in questo caso sono stati aggiunti i costi relativi agli investimenti preliminari e i costi operativi e di mantenimento considerando quest'ultimi pari al 3% del capex totale mentre per quelli preliminari si è adottato sempre la stessa tecnica equiparando al 15%. Infine, si sono valutati anche i costi di installazione dell'impianto pari al 12% del CAPEX.

4.6 Costi impianto DBPT

Proseguendo con l'analisi economica, l'ultimo impianto da studiare è appunto quello del DBPT, in maniera analoga a quanto fatto per l'MTH. Si sono valutati i costi separati dell'idrogenazione e della deidrogenazione considerando però nella valutazione del CAPEX dell'idrogenazione i costi derivanti da compressore, reattore e tank e per la deidrogenazione il solo reattore. Da quanto si può notare dalla Tab 24 il valore del Capex del compressore in questo caso è molto elevato rispetto a quello calcolato dall'MTH proprio perché questo LOHC utilizza condizioni operative molto più spinte (50bar).

Costi			
	IDROGENAZIONE	DEIDROGENAZIONE	unit
ore di produzione	5000	5000	h/anno
produttività annua	370150	22300	kg/anno
elettricità non rinnovabile	0,15	0,15	euro/kWh
elettricità rinnovabile	0,07	0,07	euro/kWh
Opex tot non rinnovab	82910,28	39954	euro/anno
Opex tot rinnovab	38691,46	18645,20	euro/anno
LHV per reattore	149,66	149	kWLHV,H2
capex reattore	37714,32	54832	euro
capex tank	1.800,00	-	euro
capex compressore	37087,79	-	euro
Capex tot	76.602,11	54.832,00	euro
Opex annuo rinnovab	0,22	1,79	euro/kgH2
Opex annuo rinnovab	0,15	0,89	euro/kgH2
prezzo DBT	4,64	-	euro/kg
Opex materia prima	1590824	0	euro/anno
O&M	2.298,06	1.644,96	euro/anno
IC	9.192,25	6.579,84	euro
investimenti preliminari	11.490,32	8.224,80	euro
TOT costi variabili Non rinn	1.676.032,34	41.598,96	euro/anno
TOT costi variabiliRinnovabi	1.631.813,53	1.644,96	euro/anno
TOT costi fissi	97.284,68	69.636,64	euro

Tabella 24 Costi fissi e variabili relativi alla tecnologia DBPT

Tali valori sono stati calcolati, per i CAPEX, utilizzando le seguenti equazioni:

$$CAPEX_{compressore}(\text{€}) = 1.3979 * 10^{(4)} * (\text{Potenza motore})^{0.52}$$

$$CAPEX\ tank(\text{€}) = 600 * (\text{capacità}/2,5)$$

$$CAPEX\ reattore(\text{€}) = \text{costo reattore}(\text{€/kWh}_2, \text{LHV}) * \text{LHV H}_2$$

Capacità calcolata in Nm³/h di H₂ e potenza in kW; per i tank si è utilizzato un costo medio pari a 600 con capienza massima di 2,5 Nm³, proprio per questo il quantitativo di MTH prodotto è stato diviso per 2,5 ottenendo così, con un'approssimazione per eccesso, il quantitativo di tank necessari per questo sistema che corrisponde a 3. Per l'OPEX invece, si sono considerati sia quelli derivanti dai costi energetici richiesti dal sistema, e sia quelli della materia prima. In questo caso il costo della materia prima (DBT) è maggioritario rispetto all'MTH, tale costo ammonta a 4,64€/kg a fronte dei 0,7 €/kg del toluene.

$$OPEX\ elettricità(\text{€/anno}) = \text{costo elettricità} * \text{Potenza elettrica} * \text{produttività}$$

$$OPEX\ materia\ prima(\text{€/anno}) = \text{costo toluene} * \text{portata tol} * \text{h produttive annue}$$

Gli OPEX sono stati calcolati utilizzando i costi dei due differenti tipi di elettricità, quella proveniente da fonti rinnovabili stimato come prezzo al 2030 e quello proveniente dalla fornitura italiana di elettricità per le aziende. Nella valutazione finale dei costi variabili e fissi sono stati aggiunti i costi relativi agli investimenti preliminari, i costi operativi e di mantenimento considerando quest'ultimi pari al 3% del capex totale mentre per quelli preliminari si è adottato sempre la stessa tecnica equiparando al 15% e infine, si sono valutati anche i costi di installazione dell'impianto pari al 12% del CAPEX.

4.7 Analisi dei costi degli accoppiamenti

Ad oggi il costo dell'idrogeno verde da elettrolisi è stimato da 3 a 7,5 €/kg secondo l'Agenzia Internazionale dell'Energia (IEA). Una volta effettuata l'analisi dei costi dei singoli processi si è deciso di valutare anche i quattro accoppiamenti tra AWE+MTH, AWE+DBPT, ETAC+MTH ed ETAC+DBPT per verificare quale dei quattro risultasse il più conveniente anche da un punto di vista economico. La prima cosa che si è fatta è stata valutare l'ammortamento dei CAPEX seguendo la tecnica delle annualità, distribuendo, quindi, i capex sulla vita utile dell'impianto che in tal caso è stata stimata a 10 anni. Si è calcolato il fattore di rendita annuo e il conseguente ammortamento

$$\text{Fattore di rendita annuo} = \frac{(1+i)^N * i}{(1+i)^N - 1}$$

$$\text{Ammortamento} = \left(\sum \text{CAPEX} \right) * \text{Fattore di rendita annua}$$

Dove i rappresenta il tasso di interesse, considerato in tal caso pari all'8%, mentre N è la vita utile dell'impianto. Essendo il capex influenzato dall'intensità di corrente si è valutato come questo variasse al variare dell'intensità di corrente utilizzata nella produzione di idrogeno nei quattro casi, calcolando inseguito l'ammortamento dei CAPEX ottenuti alle differenti intensità di corrente si è graficata la Fig 29 che mostra come all'aumentare della corrente il CCP diminuisce per ogni accoppiamento.

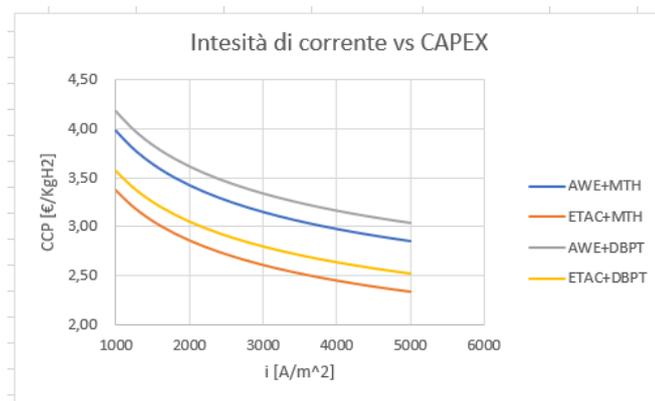


Figura 4 Intensità di corrente vs CCP per i quattro accoppiamenti studiati

Infine, per concludere l'analisi economica si è valutato il costo complessivo dell'idrogeno che si otterrebbe effettuando i vari accoppiamento sommando l'ammortamento del capex con i costi variabili €/kg di idrogeno prodotto, ottenendo i seguenti risultati:

	AWE+MTH	ETAC+MTH	AWE+DBPT	ETAC+DBPT
LCH non rinnovabile [€/kgH2]	11,46	9,55	13,65	11,74
LCH rinnovabile [€/kgH2]	6,88	5,98	8,11	7,21

Tabella 25 Costo livellato della produzione di H2 per ogni accoppiamento considerando il costo dell'energia rinnovabile e non rinnovabile.

Come si evince dalla Tab 25 ancora una volta, anche da un punto di vista economico, l'accoppiamento AWE+MTH è il più conveniente. In conclusione, quindi considerando gli aspetti economici e gli aspetti d'efficienza l'accoppiamento AWE+MTH è il migliore.

Conclusioni

Con una visione futuristica di sostenibilità globale basata su fonti rinnovabili, l'idrogeno gioca un ruolo di fondamentale importanza rappresentando l'anello di unione tra la variabilità e l'intermittenza delle fonti rinnovabili e la continuità energetica presente ora con le fonti fossili. In seguito allo studio effettuato con la stesura di tale elaborato confrontando i pro e i contro delle nuove tecnologie e i metodi più maturi, si è arrivati alla conclusione che lo sviluppo di questi nuovi metodi di produzione d'idrogeno potrebbero rappresentare una volta per tutte il reale cambiamento. Nonostante la maggiore complessità impiantistica l'ETAC riesce ad effettuare il processo di scissione dell'acqua con intensità di corrente e voltaggio molto più basso rispetto all'elettrolisi alcalina ottenendo così complessivamente un'efficienza maggiore. Inoltre, è di vitale importanza considerare che può essere, con più semplicità, accoppiato con le energie rinnovabili data la flessibilità della tecnologia. Tuttavia, sono ancora tante le migliorie che potrebbero essere applicate a tale processo, ma il tempo porterà sicuramente i suoi frutti. Per quanto riguarda invece lo stoccaggio e il trasporto dell'idrogeno, nonostante l'utilizzo dei LOHC (tecnologia più moderna), esistono già differenti impianti su larga scala costruiti. In commercio sono presenti molti tipi di LOHC ma, in questo elaborato si è deciso di analizzare il Metilcicloesano-toluene-idrogeno (MTH) e il Peridro-dibenzotoluene (DBPT). Effettuando un accoppiamento con il processo di produzione ETAC il metilcicloesano-toluene-idrogeno ha un'efficienza leggermente maggiore; tuttavia, bisogna anche considerare che effettuando l'idrogenazione bisogna dare attenzione particolare alla scelta del catalizzatore e delle condizioni operative alle quali si opera perché sono molti i prodotti secondari che potrebbero derivare da questa. Si è notato che utilizzando i LOHC si ha efficienze e fattibilità di trasporto e stoccaggio molto più alte rispetto ai metodi convenzionali, dovute soprattutto alla somiglianza che queste sostanze, una volta idrogenate, presentano con il diesel. Difatti, utilizzando questo tipo di legame chimico si potrebbe pensare di sfruttare le infrastrutture già presenti per trasportarlo in tutto il mondo e sostituirlo alle attuali fonti presenti.

Nonostante sono tanti gli studi che negli ultimi anni hanno riguardato l'idrogeno, vedendo in esso una grande speranza verso una transizione energetica che porti con sé anche una decarbonizzazione rilevante, ci attendono ancora molti anni di studio e messa a punto dei processi, soprattutto su larga scala, per trasformare queste speranze in un'alternativa tangibile di economia energetica.

Bibliografia

- [1] S. Dale, «BP statistical review of world energy.,» 2019. [Online]. Available: <https://www.imemo.ru/files/File/ru/events/2021/BP-2021.pdf>.
- [2] M. F. A. Kamaroddin, N. Sabli e T. A. T. Abdulla, «Advances In Hydrogen Generation Technologies,» August 2018.
- [3] A. Ursua, L. M. Gandi e P. Sanchis, «Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends,» *Proceedings of the IEEE*, vol. 100, n. 2, February 2012.
- [4] D. Shi, Z. Guo e N. Bedford, «Nanoenergy materials,» *Nanomaterials and Devices*, n. 10, pp. 255-291, 2014.
- [5] M. F. A. Kamaroddin, N. Sabli e T. A. T. Abdullah, Hydrogen Production by Membrane Water Splitting Technologies, intechopen, 2018.
- [6] A. B. Philippe Mocoteguy, «A review and comprehensive analysis of degradation mechanisms of solid oxide electrolysis cell,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, 38.
- [7] M. Ni, M. K.H.Leung e D. Y.C.Leung, «Technological Development of Hydrogen Production by Solid Oxide Electrolyzer Cell (SOEC),» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, n. 9, pp. 2337-2354, 2008.
- [8] A. A. AlZahrana, «Modeling and performance optimization of a solid oxide electrolysis system for hydrogen production,» *Applied Energy*, vol. 225, pp. 471-485, 2018.
- [9] C.R.BakerR.L.Shaner, «A study of the efficiency of hydrogen liquefaction,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 3, n. 3, pp. 321-334, 1978.
- [10] M. TheodoreGresh, Compressor Performance (Third Edition), Butterworth-Heinemann, 2018.
- [11] C. B. RAUSCHMARK, D. SYMESGREIG e C. LEROY, «Decoupled catalytic hydrogen evolution from a molecular metal oxide redox mediator in water splitting,» *science*, vol. 345, p. 1326–1330, 2014.

- [12] A. Landman, H. Dotan, G. E. Shter, M. Wullenkord, A. Houaijia e A. Maljusch, «Photoelectrochemical water splitting in separate oxygen and hydrogen cells,» *Nature Materials*, vol. 16, p. 646–651, 2017.
- [13] H. Dotan, A. Landman, S. W. Sheehan, K. D. Malviya, G. E. Shter, D. A. Grave, Z. Arzi, N. Yehudai, M. Halabi, N. Gal, N. Hadari, C. Cohen e A. R. a. G. S. Grader, «Decoupled hydrogen and oxygen evolution by a two-step electrochemical–chemical cycle for efficient overall water splitting,» *Nature energy*, vol. 4, pp. 786-795, 2019.
- [14] P. M. Modisha, C. N. M. Ouma, R. Garidzirai e P. Wasserscheid., «The Prospect of Hydrogen Storage Using Liquid Organic Hydrogen,» *Energy&Fuel*, vol. 44, n. 3, p. 2778–2796, 2019.
- [15] M. H. Hamayun, M. Hussain e I. M. Maafa, «Integration of hydrogenation and dehydrogenation system for hydrogen storage and electricity generation e simulation study,» *ScienceDirect*, vol. 44, pp. 20213-20222, 2019.
- [16] S. G. Joakim Andersson, «Large scale storage of hydrogen,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, pp. 11901-11919, 2019.
- [17] Chiyoda Corporation, «SPERA Hydrogen Chiyoda's Hydrogen Supply Chain Business,» [Online]. Available: <https://www.chiyodacorp.com/en/service/spera-hydrogen/innovations/>.
- [18] Hydrogenious, «Hydrogenious LOHC technologies,» [Online]. Available: <https://www.hydrogenious.net/index.php/en/hydrogen-2-2/>.
- [19] M. Sanchez, E. Amores, L. Rodríguez e C. Clemente-Jul, «Semi-empirical model and experimental validation for the performance evaluation of a 15 kW alkaline water electrolyzer.,» *international journal of hydrogen energy*, vol. 43, pp. 2033-2045, 2018.
- [20] M. Usmana, F. Alotaibic e R. Aslamb, «Dehydrogenation–hydrogenation of methylcyclohexane-toluene system on 1.0 wt% Pt/zeolite beta catalyst,» *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, vol. 40, n. 4, p. 353–366, 2015.
- [21] N. Brckner, K. Obesser, A. Bçsmann, D. Teichmann, W. Arlt, J. Dungs e a. P. Wasserscheid, «Evaluation of Industrially Applied Heat-Transfer Fluids as Liquid Organic Hydrogen Carrier Systems,» *ChenPubSoc Europe*.
- [22] R. Peters, R. Deja, Q. Fang, V. N. Nguyen, P. Preuster, L. Blum, P. Wasserscheid e D. Stolten, «A solid oxide fuel cell operating on liquid organic hydrogen carrier-based hydrogen e A kinetic model of the hydrogen release unit and system performance,» *ScienceDirect*, vol. 44, pp. 13794-13806, 2019.

- [23] S. Lee, T. Kim, G. Han, S. Kang e Y.-S. Yoo, «Comparative energetic studies on liquid organic hydrogen carrier: A net energy analysis,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n. 150, pp. 1364-0321, 2021.
- [24] F. Gutierrez-Marti e I. Guerrero-Hernandez, «Balancing the grid loads by large scale integration of hydrogen,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, n. 1151-1161, 2012.
- [25] M. H. I. M. M. H. Hamayun, «Integration of hydrogenation and dehydrogenation system for hydrogen storage and electricity generation e simulation study,» *international journal o f hydrogen energy*, vol. 44, pp. 20213-20222, 2019.
- [26] S. Valcher, «Trattamenti teorici semplificati per tecniche amperometriche e voltammetriche».
- [27] S. F. Alessandro Clerici, «Il costo dell'idrogeno verde,» *L'astrolabio*, 19 maggio 2022. [Online]. Available: <https://astrolabio.amicidellaterra.it/node/2350>.