

# 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

### **Intensificazione del processo di sintesi dell'ammoniaca da idrogeno verde**



**Politecnico  
di Torino**

#### **Relatore**

Prof. Alessandro Hugo Antonio Monteverde

#### **Co-relatore**

Prof. Raffaele Pirone

#### **Candidato**

Angelo Martinelli

Ottobre 2023



# Indice

<b>Indice delle Figure</b> .....	<b>I</b>
<b>Indice delle Tabelle</b> .....	<b>V</b>
<b>Elenco degli acronimi</b> .....	<b>VII</b>
<b>1. Introduzione</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Descrizione dei Principali Composti Chimici presenti nel Processo</b> .....	<b>5</b>
<b>2.1 Azoto</b> .....	<b>5</b>
2.1.1 Caratteristiche Principali e Descrizione .....	5
2.1.2 Proprietà Fisiche.....	5
2.1.3 Applicazioni .....	5
2.1.4 Fonti di Azoto .....	6
2.1.5 Aspetti e Procedure di Sicurezza.....	7
<b>2.2 Idrogeno</b> .....	<b>7</b>
2.2.1 Caratteristiche Principali e Descrizione .....	7
2.2.2 Proprietà Fisiche.....	7
2.2.3 Applicazioni .....	8
2.2.4 L'Idrogeno come Combustibile Verde.....	8
2.2.5 L'Idrogeno come Vettore Energetico .....	9
2.2.6 Fonti di Idrogeno.....	10
2.2.7 Aspetti e Procedure di Sicurezza.....	10
<b>2.3 Ammoniaca</b> .....	<b>11</b>
2.3.1 Caratteristiche Principali e Descrizione .....	11
2.3.2 Proprietà Fisiche.....	11
2.3.3 Applicazioni .....	11
2.3.4 L'Ammoniaca come Combustibile Verde.....	11
2.3.5 Aspetti e Procedure di Sicurezza.....	13
2.3.6 Fonti .....	13
<b>2.4 Acqua</b> .....	<b>14</b>
2.4.1 Caratteristiche Principali e Descrizione .....	14
2.4.2 Proprietà Fisiche.....	14
2.4.3 Fonti d'Acqua.....	14
<b>3. Principali Processi per la Sintesi dell'Ammoniaca</b> .....	<b>15</b>
<b>3.1 Processo Haber-Bosch</b> .....	<b>15</b>
3.1.1 Cinetiche della Sintesi dell'Ammoniaca .....	16
3.1.2 Velocità di Reazione ed Equilibrio Termodinamico .....	17
3.1.3 Problemi Ambientali e Consumo di Energia del Processo Hber-Bosch.....	18
<b>3.2 Frazionamento dell'Aria</b> .....	<b>19</b>
3.2.1 Unità di Frazionamento dell'Aria (ASU) mediante Distillazione Criogenica: Frazionamento dell'Aria Criogenico.....	19
3.2.2 Frazionamento dell'Aria mediante Adsorbimento .....	22
3.2.3 Frazionamento dell'Aria mediante Membrane.....	22
<b>3.3 Processo di Reforming con Vapore del Metano</b> .....	<b>23</b>
<b>3.4 Elettrolizzatore</b> .....	<b>24</b>
3.4.1 Tipi di Celle: celle a Gap, Celle a Zero-gap e Celle Solid Polymer Electrolyte (SPE).....	25
3.4.2 Membrana .....	26
3.4.3 Principi Base di Funzionamento di una Cella Elettrolitica.....	26
3.4.4 Elettrolizzatore Alcalino (AWE).....	28
3.4.5 Elettrolizzatore a Membrana Polimerica (PEM) .....	28

<b>3.5</b>	<b>Separazione dell'Ammoniaca.....</b>	<b>29</b>
<b>4.</b>	<b>Ricerca di Mercato .....</b>	<b>31</b>
<b>4.1</b>	<b>Produzione Mondiale di Ammoniaca.....</b>	<b>31</b>
<b>4.2</b>	<b>Prezzo dell'Ammoniaca.....</b>	<b>32</b>
<b>5.</b>	<b>Ragioni per Condurre la Seguevole Tesi .....</b>	<b>35</b>
<b>6.</b>	<b>Simulazione del Caso Base .....</b>	<b>37</b>
<b>6.1</b>	<b>Simulazione Iniziale per Determinare le Quantità di Reagenti Necessari.....</b>	<b>37</b>
6.1.1	Ottimizzazione della Temperatura del Reattore Haber-Bosch .....	39
6.1.2	Calcolo del Recupero dell'Ammoniaca .....	40
<b>6.2</b>	<b>Elettrolizzatore Alcalino (AWE).....</b>	<b>41</b>
6.2.1	Calcolo del Potenziale Reale di Cella e della Quantità d'Acqua Necessaria .....	41
6.2.2	Simulazione della Cella Elettrolitica Alcalina sul Software.....	46
6.2.3	Calcolo della Tensione.....	47
6.2.4	Quantitativo d'Acqua Richiesto .....	47
6.2.5	Elettricità Necessaria.....	48
<b>6.3</b>	<b>Unità Frazionamento dell'Aria.....</b>	<b>49</b>
6.3.1	Aspen Plus Modello ASU .....	49
<b>6.4</b>	<b>Reattore Haber-Bosch .....</b>	<b>51</b>
6.4.1	Ottimizzazione delle Dimensioni del Reattore.....	52
<b>6.5</b>	<b>Separazione dell'Ammoniaca Mediante Condensazione.....</b>	<b>53</b>
<b>7.</b>	<b>Efficientamento del Caso Base .....</b>	<b>55</b>
<b>7.1</b>	<b>Elettrolizzatore a Membrana Polimerica (PEM).....</b>	<b>55</b>
7.1.1	Calcolo del Potenziale Reale di Cella e della Quantità d'Acqua Necessaria .....	55
7.1.2	Simulazione dell'Elettrolizzatore a Membrana Polimerica sul Software .....	61
7.1.3	Calcolo della Tensione.....	62
7.1.4	Quantitativo d'Acqua Richiesto .....	63
7.1.5	Elettricità Necessaria.....	64
<b>7.2</b>	<b>ASU con 2 Colonne di Distillazione .....</b>	<b>64</b>
<b>7.3</b>	<b>Reattori Haber-Bosch in Serie con Inter-refrigerazione.....</b>	<b>68</b>
7.3.1	Descrizione del processo .....	69
7.3.2	Implementazione del Loop di Ricircolo e Stoccaggio di Ammoniaca .....	71
<b>8.</b>	<b>Integrazione Termica .....</b>	<b>75</b>
<b>8.1</b>	<b>Definizione delle Utilities.....</b>	<b>75</b>
8.1.1	Assegnazione delle Utilities.....	75
<b>8.2</b>	<b>Pinch Analysis .....</b>	<b>80</b>
<b>9.</b>	<b>Intensificazione di Processo: Reattore Catalitico a Membrana (CMR).....</b>	<b>85</b>
<b>9.1</b>	<b>Implementazione del Reattore a Membrana .....</b>	<b>85</b>
9.1.1	Connettore Aspen-Matlab .....	86
9.1.2	Validazione del Modello .....	86
<b>9.2</b>	<b>Simulazione del CMR in Aspen Plus.....</b>	<b>90</b>
9.2.1	Simulazione del CMR con Ricircolo.....	91
9.2.2	Simulazione del CMR con Ricircolo a Temperature Maggiori.....	93
<b>10.</b>	<b>Risultati e Discussione.....</b>	<b>95</b>
<b>10.1</b>	<b>Riassunto dei Risultati Ottenuti.....</b>	<b>95</b>
10.1.1	Consumi Energetici .....	95

<b>10.2</b>	<b>Confronto Economico.....</b>	<b>98</b>
10.2.1	Processo 1.....	99
10.2.2	Processo 2.....	100
10.2.3	Processo 3.....	<b>Errore. Il segnalibro non è definito.</b>
10.2.4	Processo 4.....	102
10.2.5	Confronto LCOA.....	103
<b>11.</b>	<b>Conclusioni.....</b>	<b>107</b>
	<b>Bibliografia .....</b>	<b>108</b>
<b>12.</b>	<b>Appendice.....</b>	<b>113</b>
<b>12.1</b>	<b>Metodo di Guthrie per Stimare il Costo di Installazione delle Apparecchiature.....</b>	<b>113</b>
12.1.1	Scambiatori di Calore.....	113
12.1.2	Compressori.....	114
12.1.3	Colonne di Distillazione, Reattori Haber Bosch e Separatore Flash .....	115
12.1.4	CMR.....	117
<b>12.2</b>	<b>Lista dei Principali Simboli.....</b>	<b>117</b>
12.2.1	Simboli Greci .....	118
<b>13.</b>	<b>Ringraziamenti .....</b>	<b>119</b>



# Indice delle Figure

<b>Figura 1.1:</b> Previsione della dimensione del mercato dell'ammoniaca. Figura tratta da [8]. ...	1
<b>Figura 1.2:</b> Schema del processo P2A. Figura tratta da [8]. .....	2
<b>Figura 2.1:</b> Illustrazione schematica del Ciclo dell'Azoto. Figura tratta da [12].....	7
<b>Figura 2.2:</b> Classificazione dei diversi tipi di idrogeno secondo il colore. Figura tratta da [14]. .....	9
<b>Figura 3.1:</b> rappresentazione schematica del processo Haber-Bosch. Figura tratta da [18]. ..	15
<b>Figura 3.2:</b> Miglioramenti relativi al consumo d'energia nel tempo per il processo Haber-Bosch. Figura tratta da [17]......	19
<b>Figura 3.3:</b> Schema dello step di distillazione criogenica, caratterizzato da due colonne in serie. Figura tratta da [21]. .....	20
<b>Figura 3.4:</b> Schema del processo di Frazionamento dell'aria. In cui LOX, LN, GOX e GAN stanno per ossigeno liquido, azoto liquido, ossigeno gassoso e azoto gassoso. Figura tratta da [22]. .....	21
<b>Figura 3.5:</b> Schema del frazionamento dell'aria mediante adsorbimento. Figura tratta da [21]. .....	22
<b>Figura 3.6:</b> Schema del frazionamento dell'aria mediante membrana. Figura tratta da [21]..	23
<b>Figura 3.7:</b> Schema del processo convenzionale di SMR. Figura tratta da [23]......	23
<b>Figura 3.8:</b> Schema del processo SMR Figura tratta da [24]. .....	24
<b>Figura 3.9:</b> Rappresentazione schematica dei tipi celle elettrolitiche: (a) cella a gap, (b) cella a Zero-gap,(c) SPE. Figura tratta da[27] .....	26
<b>Figura 3.10:</b> Requisiti energetici per portare a termine questa reazione in funzione della temperatura operativa. Figura tratta da [2]......	27
<b>Figura 3.11:</b> Confronto fra la separazione convenzionale dell'ammoniaca e la separazione mediante assorbimento. Figura tratta da [33]......	30
<b>Figura 4.1:</b> Ripartizione degli utilizzi dell'ammoniaca a livello globale. Figura tratta da [34]. .....	31
<b>Figura 4.2:</b> Variazione del prezzo del gas naturale e dell'ammoniaca. Figura tratta da [36].	32
<b>Figura 4.3:</b> Ripartizione dei costi all'interno di un processo di sintesi dell'ammoniaca da idrogeno verde per taglia di impianto. Figura tratta da [37]. .....	33
<b>Figura 4.4:</b> Stime dei costi di produzione di ammoniaca sia per progetti alimentati a gas, che a progetti da idrogeno verde. Figura tratta da [37]. .....	33
<b>Figura 5.1:</b> Ripartizione dei consumi energetici nei processi di sintesi dell'ammoniaca. Da sinistra verso destra: processo con idrogeno proveniente da SMR; processo con idrogeno ottenuto a seguito di elettrolisi a bassa temperatura e processo con idrogeno ottenuto a seguito di elettrolisi ad alta temperatura. Figura tratta da [38]......	35
<b>Figura 6.1:</b> Coefficienti ed esponenti per la cinetica di reazione diretta. ....	37
<b>Figura 6.2:</b> Parametri cinetici della reazione diretta. ....	38
<b>Figura 6.3:</b> Coefficienti ed esponenti per la cinetica di reazione indiretta.....	38

<b>Figura 6.4:</b> Parametri cinetici della reazione indiretta. ....	38
<b>Figura 6.5:</b> Schema della simulazione iniziale presa dal worksheet di Aspen Plus.....	39
<b>Figura 6.6:</b> Sensitivity operata: ammoniacca in uscita dal reattore al variare della temperatura. ....	39
<b>Figura 6.7:</b> Stream table relativa alla simulazione sopra descritta. ....	40
<b>Figura 6.8:</b> Schema della sezione di elettrolisi implementata in Aspen Plus.....	47
<b>Figura 6.9:</b> Schema dell'unità ASU in Aspen Plus. ....	50
<b>Figura 6.10:</b> Schema della sezione Haber-Bosch in Aspen Plus. ....	51
<b>Figura 6.11:</b> Schema della sezione di separazione dell'ammoniaca in Aspen Plus-.....	53
<b>Figura 7.1:</b> Schema di Processo dell'Elettrolizzatore PEM. ....	62
<b>Figura 7.2 :</b> Schema di processo della compressione multistadio dell'aria con refrigerazione intermedia.....	65
<b>Figura 7.3:</b> Schema di processo del frazionamento dell'aria criogenico con 2 colonne di distillazione e integrazione termica. ....	65
<b>Figura 7.4:</b> Schema della compressione con inter-refrigerazione dell' $N_2$ . ....	68
<b>Figura 7.5:</b> Schema del miscelamento dei reagenti e la loro compressione con inter-refrigerazione. ....	69
<b>Figura 7.6:</b> Schema dei 3 reattori Haber Bosch con inter-refrigerazione.....	69
<b>Figura 7.7:</b> Sensitivity per determinare la quantità di spurgo. ....	72
<b>Figura 7.8:</b> schema della sezione di ricircolo e preparazione allo stoccaggio dell'ammoniaca ....	73
<b>Figura 8.1:</b> Curve composite del processo. Immagine ottenuta mediante Aspen Energy Analyzer. ....	80
<b>Figura 8.2:</b> Schema della rete di scambiatori di calore. Immagine ottenuta mediante Aspen Energy Analyzer.....	81
<b>Figura 9.1:</b> Schema della connessione fra Aspen Plus e Matlab mediante Excel.....	86
<b>Figura 9.2:</b> Schema della sezione del CMR usata per verificare i risultati di [58]. ....	87
<b>Figura 9.3:</b> Parametri di input inseriti nell'User Mode di Matlab.....	87
<b>Figura 9.4:</b> Confronto sulla conversione dell'idrogeno. ....	88
<b>Figura 9.5:</b> Confronto sul recupero dell'ammoniaca. ....	89
<b>Figura 9.6:</b> Confronto sulla purezza dell'ammoniaca nel permeato. ....	89
<b>Figura 9.7:</b> Confronto sulla conversione dell'idrogeno. ....	89
<b>Figura 9.8:</b> Confronto sul recupero dell'ammoniaca ....	90
<b>Figura 9.9:</b> Confronto sulla purezza dell'ammoniaca nel permeato. ....	90
<b>Figura 9.10:</b> Schema del Processo con il reattore CMR con ricircolo. ....	91
<b>Figura 10.1:</b> Variazione dell'LCOA al variare del prezzo dell'energia elettrica per ogni processo simulato con elettrolizzatore alcalino.....	103

<b>Figura 10.2:</b> Variazione dell'LCOA al variare del prezzo dell'energia elettrica per ogni processo simulato con elettrolizzatore a membrana polimerica.....	104
<b>Figura 10.3:</b> Valori dell'LCOA per costo dell'energia elettrica pari a 77,5 \$/MWh, per ciascun processo simulato con elettrolizzatore alcalino.....	104
<b>Figura 10.4:</b> Valori dell'LCOA per costo dell'energia elettrica pari a 77,5 \$/MWh, per ciascun processo simulato con elettrolizzatore a membrana polimerica.....	105



# Indice delle Tabelle

<b>Tabella 2.1:</b> Composizione dell'Aria nell'Atmosfera Terrestre [11].	6
<b>Tabella 3.1:</b> Confronto fra i differenti tipi di frazionamento dell'aria. Tabella tratta da [22].	21
<b>Tabella 4.1:</b> Produzione annua di ammoniaca per Paese. Tabella ottenuta mediante i dati di [35].	32
<b>Tabella 6.1:</b> Coefficienti considerati per il modello elettrochimico dell'AWE.	45
<b>Tabella 6.2:</b> Parametri usati per la simulazione della cella	46
<b>Tabella 6.3:</b> Riassunto delle dimensioni del reattore Haber-Bosch	52
<b>Tabella 7.1:</b> Parametri Elettrolizzatore PEM. Tratta da [43].	58
<b>Tabella 7.2:</b> Input per la simulazione dell'elettrolizzatore PEM in Aspen Plus.	61
<b>Tabella 7.3 :</b> Rapporti di compressione per i compressori C-101, C-102 e C-103	66
<b>Tabella 7.4:</b> Temperature delle correnti a valle dell'inter-refrigerazione	66
<b>Tabella 7.5:</b> Parametri delle colonne di distillazione criogenica.	66
<b>Tabella 7.6:</b> Input parametri delle colonne di distillazione.	67
<b>Tabella 7.7:</b> Input parametri degli scambiatori multipli.	67
<b>Tabella 7.8:</b> parametri ottenuti in seguito all'ottimizzazione.	68
<b>Tabella 7.9:</b> Parametri di riferimento usati nella simulazione in Aspen Plus.	70
<b>Tabella 7.10:</b> Dimensioni dei reattori da [54].	70
<b>Tabella 7.11:</b> Ammoniaca in uscita e le conversioni molari all'uscita di ogni reattore.	71
<b>Tabella 7.12:</b> Ammoniaca condensata, portata massica di liquido separato e recupero dell'ammoniaca	71
<b>Tabella 7.13:</b> Ammoniaca in uscita e le conversioni molari all'uscita di ogni reattore.	72
<b>Tabella 7.14:</b> Ammoniaca condensata, portata massica di liquido separato e recupero dell'ammoniaca	72
<b>Tabella 8.1:</b> Quantità di utility ELECTR utilizzata per ciascuna apparecchiatura, dati presi dalla simulazione in Aspen Plus.	76
<b>Tabella 8.2 :</b> Utilities fredde accoppiate all'apparecchiature della simulazione.	77
<b>Tabella 8.3:</b> Utilities calde accoppiate all'apparecchiature della simulazione.	77
<b>Tabella 8.4:</b> Apparecchiature con le rispettive utilities e il carico termico calcolato da Aspen Plus.	78
<b>Tabella 8.5:</b> Energia scambiata per ogni utility per il processo con elettrolizzatore AWE. ...	79
<b>Tabella 8.6:</b> Energia scambiata per ogni utility per il processo con elettrolizzatore PEM. ....	79
<b>Tabella 8.7 :</b> Cost index forniti da Aspen Plus.	80
<b>Tabella 8.8 :</b> Riassunto delle condizioni operative degli scambiatori aggiunti.	82
<b>Tabella 8.9:</b> Riassunto delle utility sostituite e impiegate.	82
<b>Tabella 8.10 :</b> Riassunto dell'energia risparmiata grazie all'integrazione termica	83

<b>Tabella 9.1:</b> Quantità di utility ELECTR utilizzata per ciascuna apparecchiatura, dati presi dalla simulazione in Aspen Plus.....	92
<b>Tabella 9.2:</b> Apparecchiature con le rispettive utilities e il carico termico calcolato da Aspen Plus.....	92
<b>Tabella 9.3:</b> Quantità di utility ELECTR utilizzata per ciascuna apparecchiatura, dati presi dalla simulazione in Aspen Plus.....	93
<b>Tabella 9.4:</b> Apparecchiature con le rispettive utilities e il carico termico calcolato da Aspen Plus.....	94
<b>Tabella 10.1:</b> riassunto delle conversioni e dell'ammoniaca prodotta nei processi esaminati	95
<b>Tabella 10.2:</b> Consumi elettrici dei Processi.....	95
<b>Tabella 10.3:</b> Risultati totali energetici derivanti dalle utilities.....	96
<b>Tabella 10.4:</b> Quantità di elettricità richiesta per chilogrammo di ammoniaca per ciascun processo.....	96
<b>Tabella 10.5:</b> Efficienze energetiche dei processi.....	97
<b>Tabella 10.6:</b> costo degli elettrolizzatori. Valori tratti da [63].....	98
<b>Tabella 10.7:</b> Costi di investimento per ciascun elettrolizzatore.....	98
<b>Tabella 10.8:</b> Sintesi dei costi operativi per ciascuna apparecchiatura.....	99
<b>Tabella 10.9:</b> Costo delle utilities annuo del Processo 1 con i due diversi elettrolizzatori...	100
<b>Tabella 10.10:</b> CAPEX del Processo 1 con i due diversi elettrolizzatori.....	100
<b>Tabella 10.11:</b> Costo delle utilities annuo del Processo 2 con i due diversi elettrolizzatori.	100
<b>Tabella 10.12:</b> CAPEX del Processo 2 con i due diversi elettrolizzatori.....	100
<b>Tabella 10.13:</b> Sintesi dei costi operativi per ciascuna apparecchiatura.....	101
<b>Tabella 10.14:</b> Costo delle utilities annuo del Processo 3 con i due diversi elettrolizzatori.	101
<b>Tabella 10.15:</b> CAPEX del Processo 3 con i due diversi elettrolizzatori.....	102
<b>Tabella 10.16:</b> Sintesi dei costi operativi per ciascuna apparecchiatura.....	102
<b>Tabella 10.17:</b> Costo delle utilities annuo del Processo 4 con i due diversi elettrolizzatori.	103
<b>Tabella 10.18:</b> CAPEX del Processo 4 con i due diversi elettrolizzatori.....	103
<b>Tabella 12.1:</b> indici CEPCI degli anni 1969 e 2019, adattati da [67].....	113
<b>Tabella 12.2:</b> Valori di $Fm$ a seconda del materiale di costruzione.....	114
<b>Tabella 12.3:</b> Valori di $Fd$ a seconda del tipo di scambiatore.....	114
<b>Tabella 12.4:</b> Valori di $Fp$ a seconda della pressione d'esercizio.....	114
<b>Tabella 12.5:</b> Valori di $FC$ a seconda del tipo di compressore utilizzato.....	115
<b>Tabella 12.6:</b> Valori di $Fp$ a seconda della pressione d'esercizio.....	116
<b>Tabella 12.7:</b> Valori dei parametri $Fs$ , $Ft$ e $Fm$ .....	117

## Elenco degli acronimi

<b>P2A</b>	Power to Ammonia
<b>CMR</b>	Reattore Catalitico a Membrana
<b>PSA</b>	Pressure Swing Absorption
<b>GHS</b>	Dichiarazioni di pericolo secondo il Sistema Globale Armonizzato
<b>SMR</b>	Steam Methane Reforming
<b>LFL</b>	Limite Inferiore di Infiammabilità
<b>UFL</b>	Limite Superiore di Infiammabilità
<b>ICE</b>	Motore a Combustione Interna
<b>LHV</b>	Potere Calorifico Inferiore
<b>HHV</b>	Potere Calorifico Inferiore
<b>STP</b>	Condizioni Standard di Temperatura e Pressione
<b>ASU</b>	Unità di Frazionamento dell'Aria
<b>TSA</b>	Adsorbimento Termico Alternato
<b>CMS</b>	Setacci Molecolari al Carbonio
<b>CR</b>	Reformer Convenzionale
<b>WGS</b>	Reazione di spostamento del gas d'acqua
<b>P2G</b>	Power to Gas
<b>SPE</b>	Celle Solid Polymer Electrolyte
<b>AWE</b>	Elettrolizzatore Alcalino
<b>PEM</b>	Elettrolizzatore a Membrana Polimerica
<b>OER</b>	Reazione di Evoluzione dell'Ossigeno
<b>HER</b>	Reazione di Evoluzione dell'Idrogeno
<b>NRTL</b>	Non-Random Two-Liquid
<b>HTO</b>	Diffusione dell'idrogeno nell'ossigeno
<b>LPC</b>	Colonna a Bassa Pressione
<b>HPC</b>	Colonna ad Alta Pressione
<b>GHSV</b>	Gas Hourly Space Velocity
<b>GPU</b>	Gas Permeation Unit
<b>LCOA</b>	Levelized Cost of Ammonia
<b>CAPEX</b>	Costi d'Investimento
<b>ACCR</b>	Capitale Annuale
<b>OPEX</b>	Costi Operativi Annuali.
<b>CEPCI</b>	Chemical Engineering Plant Cost Index



# 1. Introduzione

L'uso eccessivo di fonti fossili dovuto dalla forte richiesta da parte dell'attività antropica ne ha causato un forte depauperamento, tale che le previsioni stimano l'esaurimento del petrolio avverrà in un tempo limite di 60 anni[1]. Inoltre, lo sfruttamento di queste fonti è la causa principale del deterioramento dell'ambiente, difatti problemi quali l'inquinamento e l'emissione di gas climalteranti sono strettamente connessi con l'abuso delle sopraccitate.

Le emissioni del gas climalterante diossido di carbonio (CO<sub>2</sub>) causate dalle attività umane hanno registrato un aumento del 70%. Al giorno d'oggi, siamo oltre i 32 miliardi di tonnellate l'anno, con una previsione di almeno 50 miliardi di tonnellate l'anno entro il 2050 [2]. Per ridurre queste emissioni nel 2015 è stato firmato l'accordo di Parigi per cui gli Stati membri della Convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici (UNFCCC) si impegnano nella riduzione futura delle emissioni di gas serra [3].

Per ottenere questo risultato è importante l'utilizzo di fonti energetiche rinnovabili, ovvero fonti di energia non soggette ad esaurimento se comparate alle necessità dell'uomo. Lo sfruttamento di energia solare ed eolica sono diventate tecnologie accessibili per la produzione di energia, anche se sono ostacolate dalla variabilità, dalla stagionalità [4]. Per un efficiente uso e reperibilità di queste fonti è necessario convertire l'energia derivante in vettori energetici, fra questi l'idrogeno si presenta sul mercato come il candidato ideale in quanto privo di carbonio, ma i costi di compressione e di stoccaggio di questo risultano eccessivamente alti [5].

L'ammoniaca rappresenta una buona soluzione in qualità di vettore energetico rispetto all'idrogeno [6]. La principale applicazione dell'ammoniaca è quella destinata alla produzione di prodotti chimici, nella fattispecie di fertilizzanti inorganici [7]. Una decarbonizzazione del processo di sintesi dell'ammoniaca è determinante al fine di rispettare i termini dell'accordo di Parigi poiché le emissioni di CO<sub>2</sub> di questo processo rappresentano l'1,8% delle emissioni globali [8].

Come si può vedere dalla Figura 1.1 il mercato dell'ammoniaca è e sarà in costante crescita grazie anche al contributo delle nuove applicazioni riservate a questo composto chimico quali: l'utilizzo come vettore energetico, come combustibile per il settore del trasporto e di stoccaggio per l'energia termica [8].

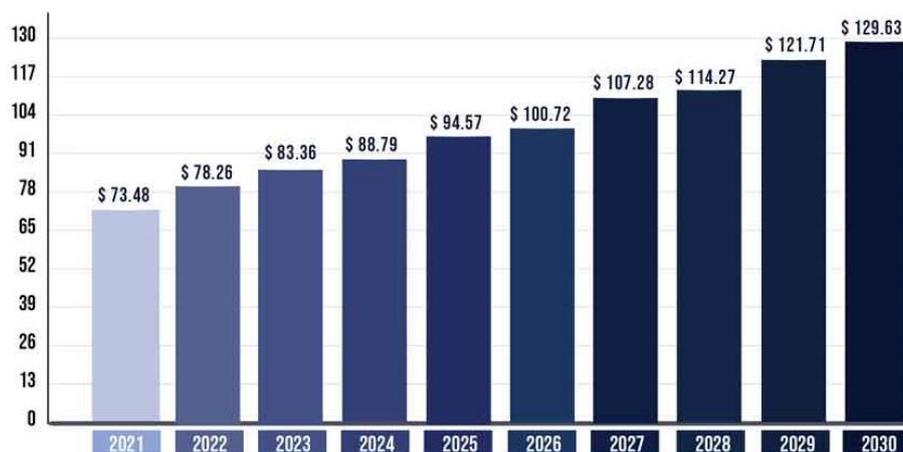
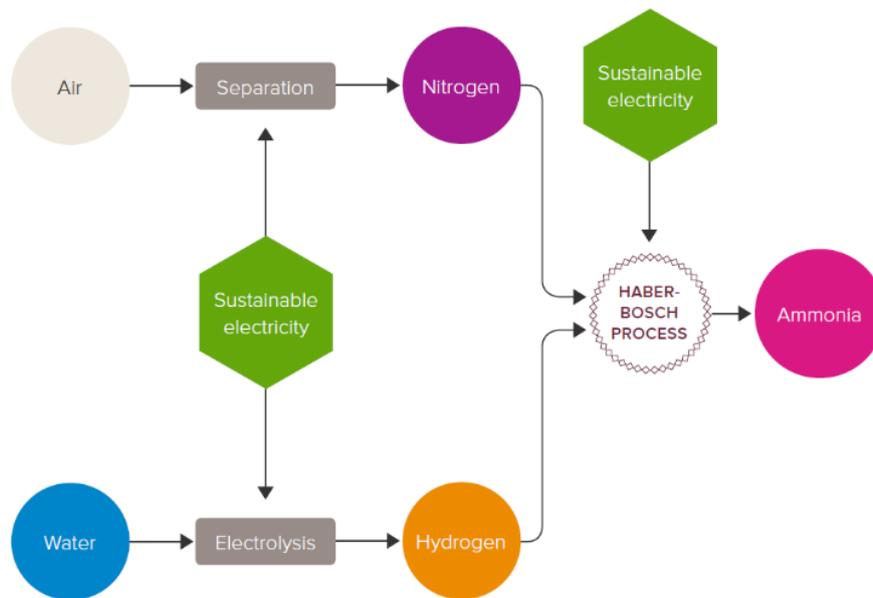


Figura 1.1: Previsione della dimensione del mercato dell'ammoniaca. Figura tratta da [8].

Un processo dettagliato della sintesi dell'ammoniaca sarà sviluppato in questa tesi partendo da un caso base usato principalmente per il calcolo dei reagenti iniziali. Da questo, a seguito di un'ottimizzazione verrà sviluppato un processo Haber-Bosch inter-refrigerato in cui un'elettrolizzatore verrà implementato per la produzione di idrogeno ( $H_2$ ) attraverso l'utilizzo di una fonte elettrica rinnovabile. Questo tipo di processo si chiama Power to Ammonia (P2A) e il suo schema è quello riportato nella Figura 1.2. Infine verrà simulato grazie alla cooperazione con il Dr.Zhang Zhenyu un reattore catalitico a membrana (CMR) a parità di condizioni operative per valutarne la potenzialità i benefici arrecati al processo [9].



**Figura 1.2:** Schema del processo P2A. Figura tratta da [8].

Le proprietà delle sostanze chimiche, le operazioni unitarie, i calcoli e l'analisi economica saranno condotti a scopo didattico. Per simulare l'operazione di produzione dell'ammoniaca e l'integrazione termica del processo, si farà uso di Aspen Plus in combinazione con blocchi calcolatori in Excel e codici di Matlab per la parte di simulazione del CMR. Aspen Plus è un software di ingegneria chimica appositamente progettato per la simulazione di processi, il quale fornisce tutte le informazioni sulle proprietà chimiche e i bilanci di massa ed energia necessari per la progettazione di questo processo. La versione di Aspen utilizzata è la versione numero 10, resa disponibile dal Politecnico di Torino.

Il principale obiettivo della tesi è quello di confrontare i casi presi in esame sia in termini energetici che economici, al fine di identificare l'ottimizzazione migliore per la produzione di ammoniaca verde.

La tesi sarà principalmente suddivisa in una descrizione delle principali materie prime e del prodotto ammoniaca, seguita da una breve esposizione delle principali unità di blocco necessarie per il processo di sintesi. Sarà inoltre affrontata la disponibilità di ammoniaca sul mercato e le principali ragioni che giustificano l'implementazione di un processo per la produzione di ammoniaca.

Dopo questi capitoli introduttivi, verrà fornita una descrizione dettagliata della simulazione del caso base, del processo Haber-Bosch con inter-refrigerazione non efficientato, del processo Haber-Bosch con inter-refrigerazione efficientato a seguito di integrazione termica

ed infine il processo con implementato il CMR. In conclusione, saranno presentati i risultati e le conclusioni relative agli obiettivi esposti.



## 2. Descrizione dei Principali Composti Chimici presenti nel Processo

Questo capitolo si occuperà di introdurre e caratterizzare i principali composti chimici che giocano un ruolo chiave nel processo che sono: i reagenti Azoto ( $N_2$ ) e Idrogeno ( $H_2$ ), l'Ammoniaca ( $NH_3$ ) ed infine l'acqua ( $H_2O$ ), da cui mediante elettrolisi si ottiene l'idrogeno. Saranno riportati i concetti, le applicazioni, le fonti e le principali proprietà, le quali saranno utili per la sezione di simulazione.

### 2.1 Azoto

#### 2.1.1 Caratteristiche Principali e Descrizione

L'azoto è un elemento chimico fondamentale che si manifesta come un gas privo di colore e odore. È identificato dal simbolo atomico "N", ha un numero atomico di 7 e un peso atomico di circa 14,01 Da. L'azoto molecolare è dato da due atomi legati mediante triplo legame e viene indicato come " $N_2$ ".

#### 2.1.2 Proprietà Fisiche

- Peso Molecolare: 28,014 g/mol.
- Punto di Ebollizione:  $-195,79\text{ }^{\circ}\text{C}$  (77,36 K) a 1 bar.
- Punto di Fusione:  $-210,01\text{ }^{\circ}\text{C}$  (63,14 K) a 1 bar.
- Solubilità in Acqua:  $1,81 \cdot 10^4$  mg/L a  $21\text{ }^{\circ}\text{C}$  (294,15 K).
- Temperatura Critica:  $-147,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  (126,05 K).
- Pressione Critica: 33,5 atm.
- Entalpia di Vaporizzazione: 5,57 kJ/mol a  $-195,79\text{ }^{\circ}\text{C}$  (77,36 K).
- Densità del Gas: 1,251 g/L a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  (273,15 K) e 1 atm.

#### 2.1.3 Applicazioni

L'azoto riveste un'importanza fondamentale per la vita, in quanto costituisce, insieme a carbonio, idrogeno e ossigeno, la maggior parte delle proteine presenti negli esseri viventi. La maggior parte degli organismi viventi non può utilizzare direttamente l' $N_2$  atmosferico come fonte di azoto e necessita di forme diverse di azoto, che prendono il nome di azoto fissato, per soddisfare le proprie esigenze nella sintesi delle proteine; esempi di azoto fissato sono il nitrato ( $NO_3$ ) e l'ammonio ( $NH_4$ ) [10]. Gli impieghi principali dell'azoto sono relativi a:

- Conservazione di prodotti alimentari;
- Purificazione dell'aria;
- Condizionamento dell'aria (Climatizzazione);
- Sistemi di refrigerazione;
- Gonfiaggio degli pneumatici degli aeromobili;

- Produzione di componenti elettronici.

## 2.1.4 Fonti di Azoto

L'azoto, nella sua forma elementare, rappresenta il componente predominante dell'atmosfera, con una quantità equivalente a cinque miliardi di tonnellate presente nell'aria. Costituisce circa il 78% dei gas presenti nell'atmosfera, come evidenziato nella Tabella 2.1:

**Tabella 2.1:** Composizione dell'Aria nell'Atmosfera Terrestre [11].

<b>Composto</b>	<b>Frazione Volumica</b>
<b>Azoto</b>	78,08 vol.%
<b>Ossigeno</b>	20,95 vol.%
<b>Argon</b>	0,93 vol.%
<b>Anidride Carbonica</b>	400 vppm <sup>1</sup>
<b>Neon</b>	180 vppm
<b>Elio</b>	5 vppm
<b>Metano</b>	1,8 vppm
<b>Krypton</b>	1,1 vppm
<b>Idrogeno</b>	0,5 vppm
<b>Ossido Nitroso</b>	0,3 vppm
<b>Monossido di Carbonio</b>	0,2 vppm
<b>Xenon</b>	0,09 vppm

La forma elementare dell'azoto ( $N_2$ ) è molto poco reattiva a causa della presenza di un triplo legame fra i due atomi ed è difficile da estrarre dall'ambiente. Quindi, sono necessari processi complessi per estrarre l'azoto dall'aria. Attualmente, l'azoto viene separato da altre sostanze utilizzando sistemi di Adsorbimento a Variazione di Pressione (PSA) o distillazione criogenica. Nell'atmosfera esistono anche diverse altre forme gassose di azoto, tra cui  $NH_3$ ,  $NO$  e  $N_2O$ .

L'azoto esiste naturalmente nell'ambiente e viene costantemente convertito dalla forma organica a quella inorganica e viceversa. La produzione naturale e quella antropogenica costituiscono l'intero ciclo dell'azoto oggi.

L'incremento significativo della popolazione umana negli ultimi cento anni ha aumentato la domanda di sostanze nutritive, il che ha portato alla produzione su larga scala di fertilizzanti azotati sintetici necessari per l'attività agricola, la quale insieme alla all'abuso di combustibili fossili, alterano il ciclo dell'azoto.

---

<sup>1</sup> Vppm: parti per milione in unità volumiche

La Figura 2.1 mostra le fasi salienti ciclo dell'azoto. Questo ciclo è di grande importanza poiché illustra come l' $N_2$  ritorni nell'atmosfera (materia prima per il nostro processo) e come le piante utilizzino la fissazione dell'azoto per crescere.



**Figura 2.1:** Illustrazione schematica del Ciclo dell'Azoto. Figura tratta da [12].

### 2.1.5 Aspetti e Procedure di Sicurezza

Dichiarazioni di pericolo secondo il Sistema Globale Armonizzato (GHS):  
 Dichiarazione di pericolo H280 (100%): Nel caso di un contenitore con azoto ( $N_2$ ) sotto pressione al suo interno, potrebbe esplodere se esposto a lungo fonti di calore. In concentrazioni elevate, potrebbe causare asfissia.

## 2.2 Idrogeno

### 2.2.1 Caratteristiche Principali e Descrizione

L'idrogeno è un elemento chimico fondamentale che si manifesta come un gas privo di colore e odore. È identificato dal simbolo atomico "H", ha un numero atomico di 1 e un peso atomico di circa 2,016 Da. L'idrogeno molecolare è dato da due atomi legati mediante singolo legame e viene indicato come " $H_2$ ".

### 2.2.2 Proprietà Fisiche

- Peso Molecolare: 2,016 g/mol.
- Punto di Ebollizione:  $-253\text{ }^\circ\text{C}$  (20,15 K) a 1 atm.
- Punto di Fusione:  $-259,2\text{ }^\circ\text{C}$  (13,95 K).
- Solubilità in Acqua:  $1,62 \cdot 10^4$  mg/L a  $21\text{ }^\circ\text{C}$  (294,15 K).

- Temperatura Critica: -240,15 °C (33 K).
- Pressione Critica: 12,4 atm.
- Entalpia di Vaporizzazione: 0,9 kJ/mol a -252,87 °C (20,28 K).
- Calore di Combustione: -285,8 kJ/mol.
- Densità del Gas: 0,082 g/L a 0 °C (273,15 K) e 1 atm.

### 2.2.3 Applicazioni

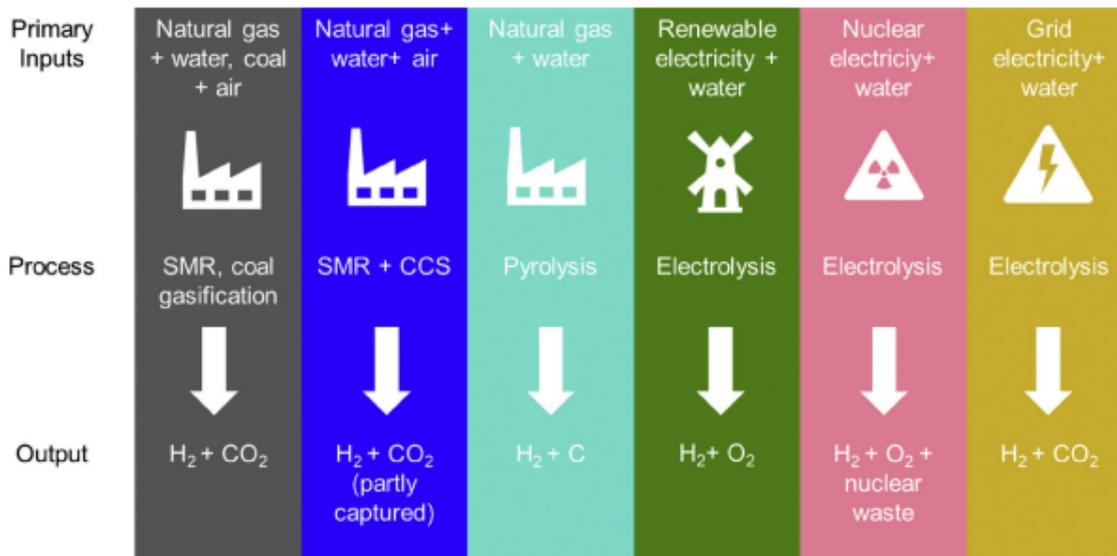
L'idrogeno elementare è la molecola più semplice, motivo per il quale trova molteplici utilizzi in quanto costituisce gran parte delle molecole complesse, inoltre risulta un ottimo agente riducente. Gli impieghi principali dell'idrogeno sono [13]:

- Come antiossidante;
- Come donatore di elettroni;
- Come gas per la conservazione di alimenti;
- Come refrigerante in generatori elettrici;
- Come reagente per:
  - Sintesi dell'ammoniaca (la maggior parte dell' $H_2$  prodotto viene utilizzato per sintetizzare l'ammoniaca);
  - Processi di cracking e riduzione degli idrocarburi;
  - Produzione di prodotti petrolchimici come il metanolo;
  - Nella fase di riduzione nella produzione di nichel;
- Per rimuovere chimicamente tracce di  $O_2$  attraverso la sua riduzione ad acqua, prevenendo la corrosione;
- Come combustibile;
- Come vettore energetico.

### 2.2.4 L'Idrogeno come Combustibile Verde

Grazie al suo elevato potere calorifico la combustione dell'idrogeno restituisce più calore rispetto alla combustione del metano (a parità di moli). Oltre a ciò, come si può vedere dalla reazione di combustione ( $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ ), quando l'idrogeno molecolare reagisce con l'ossigeno molecolare, l'unico sottoprodotto formato è acqua, di conseguenza non si ha anidride carbonica e quindi la sua combustione risulta sostenibile. L'acqua prodotta può essere riutilizzata come fonte di idrogeno a seguito di elettrolisi.

I problemi principali dell'idrogeno applicato come combustibile verde sono relativi alla sua bassa densità energetica e all'origine dell'energia elettrica usata per l'elettrolisi dell'acqua: in Figura 2.2 si possono notare le diverse classificazioni dell'idrogeno. L'idrogeno risulta un buon combustibile verde solo se l'energia elettrica deriva da fonti rinnovabili [14].



**Figura 2.2:** Classificazione dei diversi tipi di idrogeno secondo il colore. Figura tratta da [14].

### 2.2.5 L'Idrogeno come Vettore Energetico

Uno degli errori principali è quello di considerare il composto in questione come una fonte energetica, difatti l'idrogeno, è solamente ricavabile mediante processi chimici trasferendo l'energia impiegata per il processo alla molecola, ovvero come energia di legame o termica. È considerabile un vettore energetico rinnovabile solo se l'energia impiegata per ricavarlo è tale. Il composto, che si presenta a temperatura ambiente sottoforma di gas, può essere stoccato e trasportato oppure può essere veicolato da gasdotti.

I principali vantaggi dell'idrogeno come vettore energetico sono i seguenti [15]:

- **Produzione:** può essere prodotto a partire da fonti idrocarburiche e non idrocarburiche, come l'acqua oppure l'ammoniaca;
- **Utilizzo:** può essere utilizzato come combustibile chimico e come materia prima chimica in molti processi industriali;
- **Stoccaggio:** può essere stoccato in grandi quantità e in diverse forme (ad esempio, ammoniaca). Alcuni modi per stoccare l'idrogeno sono:
  - Come liquido criogenico (a 20,3 K) a 700 bar in serbatoi ben isolati;
  - Come una fase mista, chiamata idrogeno "slush";
  - Come gas in serbatoi sotterranei e caverne (similmente a come viene immagazzinato il gas naturale);
  - Sotto forma di legami chimici con altri materiali, come gli idruri metallici;
  - Per adsorbimento di molecole di H<sub>2</sub> da parte di un materiale poroso;
- **Riciclo:** l'idrogeno è riciclabile come vettore energetico, ovvero in seguito alla sua combustione si ossida in acqua riutilizzabile come fonte di H<sub>2</sub>;
- **Trasporto:** può essere facilmente trasportato attraverso i convenzionali mezzi di trasporto quali camion, treni, navi. Inoltre, può essere trasportato su lunghe distanze utilizzando gasdotti con perdite inferiori rispetto a quelle associate alle linee elettriche.

Non sono però trascurabili gli svantaggi dell'idrogeno come vettore energetico che sono:

- Costi di produzione: al giorno d'oggi risulta più conveniente economicamente produrre idrogeno da fonti fossili piuttosto che da fonti rinnovabili;
- Usura dei materiali: l'idrogeno può causare un indurimento dei materiali che lo contengono che possono essere così fonti di pericolo;
- Perdite: a causa della bassa densità e delle pressioni di stoccaggio, possono verificarsi perdite;
- Stoccaggio: nonostante sia facile da stoccare, la densità energetica rispetto al volume di idrogeno è molto bassa rispetto ai combustibili fossili e all'ammoniaca.

## 2.2.6 Fonti di Idrogeno

L'idrogeno molecolare non è presente sulla terra a causa dell'atmosfera altamente ossidante, per cui è possibile ottenerlo solamente tramite processi chimici. Attualmente, il 96% dell' $H_2$  è prodotto direttamente dai combustibili fossili, mentre circa il 4% è prodotto in modo indiretto utilizzando l'elettricità generata da combustibili fossili. Il processo più usato per la produzione di idrogeno è il reforming con vapore del metano (SMR), ma può essere anche prodotto tramite: gassificazione del carbone, decomposizione catalitica del gas naturale, ossidazione parziale di petrolio pesante, decomposizione termica dell'acqua, processi fotochimici, elettrochimici e biologici.

Le due principali procedure che non impiegano l'uso di combustibili fossili come materie prime sono l'elettrolisi, che utilizza l'elettricità, e un processo termochimico come la rottura termica, che sfrutta il calore. Entrambi questi processi scindono l'acqua nei suoi componenti, ovvero idrogeno e ossigeno ed il quantitativo di energia richiesto è molto elevato. Affinché questi processi siano sostenibili, l'energia usata deve essere rinnovabile.

## 2.2.7 Aspetti e Procedure di Sicurezza

L'idrogeno è un composto molto pericoloso se posto a contatto diretto, difatti i vapori possono causare vertigini o asfissia improvvisa, mentre il contatto con il gas liquefatto può provocare ustioni, gravi lesioni e/o congelamento.

L'idrogeno è infiammabile a basse concentrazioni di vapori nell'aria (ha un Limite Inferiore di Infiammabilità - LFL - del 4% e un Limite Superiore di Infiammabilità - UFL - del 75% rispetto al volume d'aria). Inoltre, in caso di esposizione prolungata a fonti di calore o a fiamme, i contenitori possono rompersi violentemente. In caso di incendio, è consigliabile interrompere per quanto possibile la fonte, se non è possibile farlo e non c'è rischio per l'ambiente circostante, è opportuno lasciare che l'incendio si estingua da solo. In caso contrario, l'incendio deve essere spento utilizzando uno spruzzo d'acqua o biossido di carbonio.

Dichiarazioni di pericolo GHS H220: Si tratta di un gas estremamente infiammabile con un elevato rischio di incendio e grave pericolo di esplosione in presenza di calore, fiamma o ossidanti.

## 2.3 Ammoniaca

### 2.3.1 Caratteristiche Principali e Descrizione

L'ammoniaca è un composto inorganico composto da un singolo atomo di azoto legato covalentemente a tre atomi di idrogeno. Si presenta come un gas incolore o come un liquido con un odore pungente. La sua formula molecolare è  $\text{NH}_3$ , e ha un peso atomico di 17,031 Da.

### 2.3.2 Proprietà Fisiche

- Peso Molecolare: 17,031 g/mol.
- Punto di Ebollizione:  $-33,35\text{ }^\circ\text{C}$  (239,8 K) a 1 atm.
- Punto di Fusione:  $-77,7\text{ }^\circ\text{C}$  (195,45 K) a 1 atm.
- Solubilità in Acqua:  $4,82 \cdot 10^5$  mg/L a  $24\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Temperatura Critica:  $132,4\text{ }^\circ\text{C}$  (405,55 K).
- Pressione Critica: 111,5 atm.
- Calore di Vaporizzazione: 5,581 kcal/mol.
- Densità del Gas: 0,082 g/L a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  e 1 atm.

### 2.3.3 Applicazioni

L'ammoniaca in quanto principale precursore di composti azotati trova molteplici applicazioni in campo industriale, fra cui i principali sono:

- Come precursore di fertilizzanti inorganici. Fra i più diffusi di questi fertilizzanti troviamo: l'urea che è il composto più diffuso a livello mondiale, il nitrato d'ammonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), il solfato d'ammonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) e i fosfati d'ammonio;
- Come intermedio nella sintesi del processo di sintesi del bicarbonato di sodio (Processo Solvay);
- Come fluido refrigerante;
- Per la sintesi di fibre sintetiche come il nylon;
- Per la fabbricazione di composti esplosivi;
- Come detergente per uso domestico;
- Come combustibile verde;
- Come vettore energetico alternativo all'idrogeno.

### 2.3.4 L'Ammoniaca come Combustibile Verde

L'ammoniaca è stata occasionalmente utilizzata in passato come carburante per motori a combustione interna (ICE) e pile a combustibile (Fuel Cells). L'ammoniaca, in qualità di combustibile, presenta alcune caratteristiche vantaggiose rispetto all'idrogeno e al metanolo:

- **Alto Contenuto di Idrogeno:** l'ammoniaca ha un elevato contenuto di atomi di idrogeno per unità di volume, il che la rende una fonte ricca di idrogeno, un elemento importante per la produzione di energia nei motori a combustione interna e nelle pile a combustibile.
- **Densità:** la densità dell'ammoniaca è quattro volte superiore rispetto all'idrogeno stoccato mediante i metodi più avanzati (stoccaggio in idruri metallici), il che facilita il suo trasporto e stoccaggio.
- **Numero di Ottano Adeguato:** l'ammoniaca ha un numero di ottano compreso tra 110 e 130, il che la rende un ottimo carburante per i motori a combustione interna (ICE). Tuttavia, la sua bassa velocità di fiamma impedisce il suo utilizzo in motori ICE tradizionali. È possibile superare questa limitazione mediante la decomposizione parziale dell'ammoniaca in idrogeno (H<sub>2</sub>) e azoto (N<sub>2</sub>), creando una miscela alimentabile ad un normale motore ICE.
- **Produzione Efficiente di Idrogeno:** l'ammoniaca può essere scomposta termicamente in idrogeno e azoto utilizzando una bassa quantità di energia, rappresentando solo il 12% del Potere Calorifico Superiore (HHV) dell'ammoniaca. Questo idrogeno può essere utilizzato come carburante per le pile a combustibile.
- **Sicurezza:** l'ammoniaca è più sicura rispetto ai carburanti tradizionali e all'idrogeno per diverse ragioni:
  - Non stratifica e disperde rapidamente nell'atmosfera perché è più leggera dell'aria.
  - È rilevabile grazie al suo odore, con concentrazioni di appena 5 ppm rilevabili dall'olfatto.
  - Ha un ristretto intervallo di infiammabilità, con un limite inferiore di infiammabilità (LFL) del 14,8% e un limite superiore di infiammabilità (UFL) del 33,5% di concentrazione di ammoniaca in volume nell'aria.
- **Controllo delle Emissioni di NO<sub>x</sub>:** nella combustione dell'ammoniaca nei motori ICE, possono essere prodotte quantità di ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>) a causa dell'eccesso di azoto nella camera di combustione. Tuttavia, queste emissioni possono essere ridotte al minimo regolando il rapporto aria-carburante. Con un eccesso di aria superiore a 3, le emissioni di NO sono praticamente nulle, e con un eccesso di aria superiore a 5, le emissioni di NO<sub>2</sub> sono inferiori a 50 ppm.

L'utilizzo dell'ammoniaca come carburante rappresenta una soluzione promettente, soprattutto considerando i suoi vantaggi in termini di efficienza, sicurezza e controllo delle emissioni rispetto ad altre fonti energetiche.

È anche importante considerare che l'NH<sub>3</sub> funge da agente riducente per le emissioni di NO<sub>x</sub>. I gas NO<sub>x</sub> contribuiscono all'inquinamento atmosferico e alla formazione di smog; pertanto, la loro produzione dovrebbe essere evitata il più possibile. La reazione dei NO<sub>x</sub> con l'ammoniaca produce solo vapore acqueo e azoto. In media, un'auto ha bisogno solo di 30 ml di ammoniaca per neutralizzare ogni 100 ml di emissioni di NO<sub>x</sub>, una quantità insignificante rispetto a quella presente nel serbatoio del carburante di un'auto.

### 2.3.5 Aspetti e Procedure di Sicurezza

Sebbene l'ammoniaca in fase gassosa sia generalmente considerata non infiammabile, questa può bruciare entro determinati limiti di concentrazione di vapori e con un innesco. Inoltre, il rischio di incendio aumenta in presenza di olio o altri materiali combustibili. In aggiunta, l'esposizione prolungata di contenitori di ammoniaca al fuoco o al calore può causare violente rotture ed esplosioni improvvise. L'ammoniaca liquida, invece, è molto sicura, ma se esposta ad ambiente atmosferico questa si trasforma in gas. Per quanto riguarda la tossicità, l'inalazione a lungo termine di basse concentrazioni dei vapori o l'inalazione a breve termine di concentrazioni elevate ha effetti nocivi sulla salute.

Dichiarazioni di pericolo secondo il Sistema Globale Armonizzato (GHS):

- H221: Gas infiammabile.
- H314: Provoca gravi ustioni cutanee e danni agli occhi.
- H331: Tossico per inalazione.
- H400: Molto tossico per la vita acquatica.

### 2.3.6 Fonti

L'ammoniaca viene prodotta principalmente utilizzando il processo di Haber-Bosch impiegando azoto e idrogeno come materie prime, oppure può essere prodotta naturalmente da processi batterici (batteri nell'intestino) o dalla decomposizione della materia organica (attività umana). A livello mondiale, i due terzi della produzione di ammoniaca derivano dall'idrogeno ottenuto dal gas naturale, mentre in Cina il 97% dell'ammoniaca è prodotto dall'idrogeno derivato dal gas naturale e dal coke.

Un modo innovativo per produrre ammoniaca da un processo ciclico utilizzando l'elettrolisi è studiato in [16]. Questo processo può essere eseguito a condizioni standard di temperatura e pressione (STP) e non richiede idrogeno. Inoltre, può essere alimentato in modo sostenibile utilizzando energia solare o eolica.

Questo processo avviene in tre fasi:

- Elettrolisi di LiOH:
  - Cella totale:  $6\text{LiOH} \rightarrow 6\text{Li} + 3\text{H}_2\text{O} + 3/2\text{O}_2(\text{g})$
  - Catodo:  $6\text{Li}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 6\text{Li}$
  - Anodo:  $6\text{OH}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} + 3/2\text{O}_2(\text{g}) + 6\text{e}^-$
- Reazione diretta di Li metallico con  $\text{N}_2$  per formare  $\text{Li}_3\text{N}$ :  
 $6\text{Li} + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Li}_3\text{N}(\text{s})$
- Rilascio di  $\text{NH}_3$  per reazione con  $\text{H}_2\text{O}$ :  
 $2\text{Li}_3\text{N}(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{LiOH} + 2\text{NH}_3$

Il processo ha un'efficienza iniziale complessiva del 88,5% nella produzione di ammoniaca, basata sulle efficienze individualmente determinate di ciascuna fase. Inoltre, l'analisi dei costi dell'elettricità e le considerazioni sull'input energetico per questo processo rivelano promesse per mercati adatti.

## 2.4 Acqua

### 2.4.1 Caratteristiche Principali e Descrizione

L'acqua si presenta come un fluido trasparente, non tossico. Essa costituisce i fiumi, i laghi, gli oceani e la pioggia nel mondo ed è il principale costituente dei fluidi degli organismi. È composta da due atomi un atomo di ossigeno legato a due di idrogeno; quindi, la sua formula molecolare è  $H_2O$ . L'acqua è presente allo stato liquido alle condizioni standard di temperatura e pressione (STP), ma si può trovare sulla Terra nei suoi stati solidi (ghiaccio) e gassosi (vapore acqueo).

### 2.4.2 Proprietà Fisiche

- Peso Molecolare: 18,015 g/mol.
- Punto di Ebollizione: 100 °C (373,15 K) a 1 atm.
- Punto di Fusione: 0 °C (273,15 K) a 1 atm.
- Temperatura Critica: 374,2 °C (647,35 K).
- Pressione Critica: 218 atm.
- Calore di Vaporizzazione: 9,717 kcal/mol.
- Densità del Liquido: 1000 kg/m<sup>3</sup> a 0 °C (273,15 K) e 1 atm.

### 2.4.3 Fonti d'Acqua

L'acqua è la sostanza più diffusa nell'ambiente. Può essere trovata in molti luoghi sulla Terra, come negli oceani, nei mari, nei laghi, nei fiumi, nei ghiacciai, nelle acque sotterranee presenti nei primi strati della crosta terrestre e nell'atmosfera. L'acqua può anche essere inclusa in molti composti, minerali, alimenti, ecc. Le stime attuali indicano che l'idrosfera della Terra contiene circa 1,318 milioni di chilometri cubi, una quantità considerevole. Tuttavia, solo il 2,5% corrisponde all'acqua dolce. Una quantità significativa di acqua dolce (68,7%) si trova sotto forma di ghiaccio e neve nelle regioni dell'Antartide, dell'Artico e nelle regioni montuose. Un altro 29,9% esiste come acque sotterranee dolci, mentre solo lo 0,26% è concentrato in laghi, serbatoi e sistemi fluviali, che sono le fonti più accessibili per le nostre necessità.

### 3. Principali Processi per la Sintesi dell'Ammoniaca

Lo scopo di questo capitolo sarà quello di mostrare l'attuale stato dell'arte nella sintesi dell'ammoniaca. Alcuni dei processi riportati saranno usati nelle simulazioni effettuate con il software Aspen Plus, mentre altri saranno riportati solamente a titolo informativo, per rendere il lettore conscio dell'esistenza di altre metodologie.

#### 3.1 Processo Haber-Bosch

Nel 1908 il chimico Fritz Haber brevettò il processo di sintesi dell'ammoniaca a partire da idrogeno e azoto. In seguito, nel 1911, Carl Bosch sviluppò il processo su scala industriale commercializzandolo con successo. Questo processo rivoluzionò il mondo della chimica e dell'ingegneria ad essa associata permettendo inoltre la crescita esponenziale della popolazione mondiale grazie ai fertilizzanti derivati dall'ammoniaca [17].

L'ostacolo principale alla sintesi dell'ammoniaca è dovuto alla cinetica, difatti la reazione avviene termodinamicamente sebbene sia molto lenta. Il punto di svolta fu l'intuizione di Haber di far avvenire la reazione a temperature più elevate sfavorendo la termodinamica e di agire sulle pressioni parziali secondo il principio di Le Châtelier. Difatti nella reazione ( $2\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ ), che avviene in fase gassosa, se si aumenta la pressione dei reagenti, per cui si ha un maggiore numero di moli in fase gas, si sposta l'equilibrio verso il prodotto. Inoltre, per aumentare ulteriormente la cinetica della reazione vennero provati più di 2000 catalizzatori, per infine adottare un catalizzatore a base di magnetite accompagnato da promotori strutturali ed elettronici.

Nella Figura 3.1 è rappresentato schematicamente il processo Haber-Bosch per la sintesi dell'ammoniaca. Il processo di elettrolisi dell'acqua e di distillazione criogenica verranno discussi nelle prossime sezioni, mentre questo capitolo si occuperà di descrivere la parte riguardante la sintesi Haber Bosch.

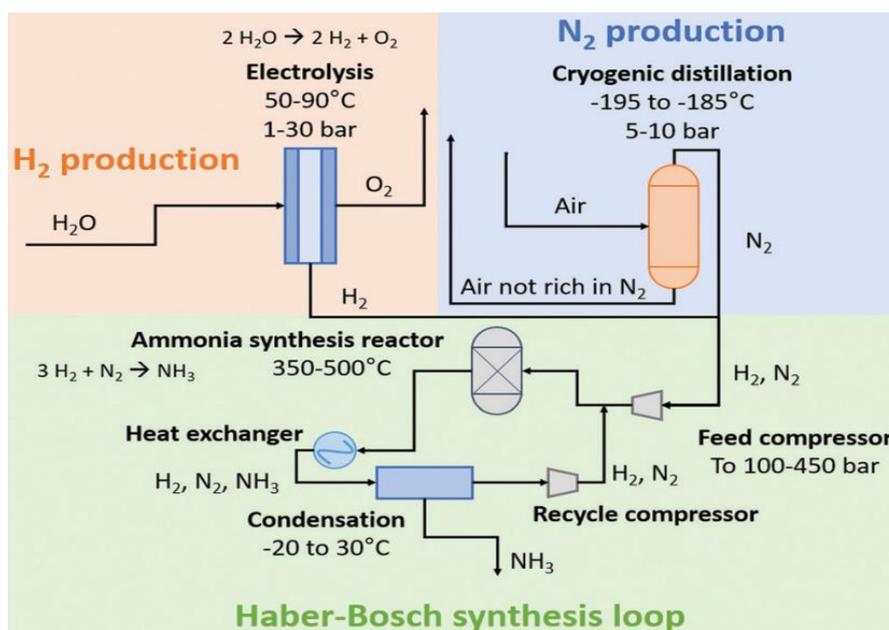
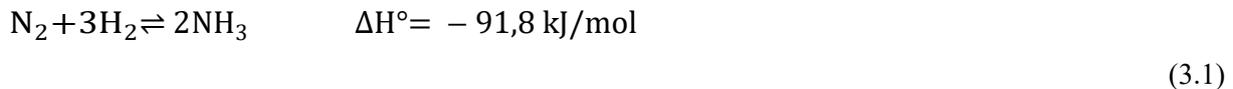


Figura 3.1: rappresentazione schematica del processo Haber-Bosch. Figura tratta da [18].

### 3.1.1 Cinetiche della Sintesi dell'Ammoniaca

L'equazione stechiometrica per la sintesi di ammoniaca mediante il processo di Haber-Bosch è mostrata nell'equazione (3.1),



Il termine  $\Delta H^\circ$  indica l'entalpia standard di reazione ed essendo negativo la reazione è di tipo esoergonico, ovvero libera energia. La costante di equilibrio può essere calcolata mediante l'equazione empirica (3.2),

$$\log_{10}ka = -2,691122 \ln(T) - 5,519265 \cdot 10^{-5}T + 1,848863 \cdot 10^{-6}T^2 + \frac{2001,6}{T} + 2,689 \quad (3.2)$$

Il catalizzatore usato per il processo è un catalizzatore a base di ferro, solitamente è magnetite. La reazione, in presenza del catalizzatore, non avviene in unico step, ma segue un meccanismo multi-step riportato qui sotto,

1.  $\text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{N}(\text{ads})$
2.  $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ads})$
3.  $\text{N}(\text{ads}) + \text{H}(\text{ads}) \rightarrow \text{NH}(\text{ads})$
4.  $\text{NH}(\text{ads}) + \text{H}(\text{ads}) \rightarrow \text{NH}_2(\text{ads})$
5.  $\text{NH}_2(\text{ads}) + \text{H}(\text{ads}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{ads})$
6.  $\text{NH}_3(\text{ads}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g})$

Il reattore però opera seguendo due cinetiche (3.3) e (3.4),



Come riportato nel paper [19], la cinetica di reazione con catalizzatore a base di ferro segue l'equazione di Temkin-Pyazhev (3.5)

$$\frac{dN_{\text{N}_2}}{dx} = -f \left[ K_1 \frac{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^{1,5}}{p_{\text{NH}_3}} - K_2 \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^{1,5}} \right] \quad (3.5)$$

In cui,

- $K_1 = k_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT_g}\right)$
- $K_2 = k_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT_g}\right)$
- $E_1 = 86944 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$
- $E_2 = 198132 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$

- $k_1 = 1,54 \cdot 10^{-7} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{1,5}}$
- $k_2 = 2,27 \cdot 10^{15} \frac{\text{kmol} \cdot \text{Pa}^{0,5}}{\text{m}^3}$
- Velocità di reazione  $= \frac{dN_{N_2}}{d_x} \left[ \frac{\text{kmol}_{N_2}}{\text{s} \cdot \text{m}^3} \right]$
- Attività del catalizzatore  $f = 1$
- $p_{N_2}$ ,  $p_{H_2}$ ,  $p_{NH_3}$  sono le pressioni parziali di  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $NH_3$ .

### 3.1.2 Velocità di Reazione ed Equilibrio Termodinamico

La reazione di Haber-Bosch (3.1) è esotermica, il che significa che rilascia energia sotto forma di calore. Secondo il principio di Le Châtelier, se viene aggiunto calore al sistema, l'equilibrio della reazione si sposterà verso sinistra, mentre se il calore viene rimosso dal sistema, l'equilibrio della reazione si sposterà verso destra. Un altro fattore importante è l'influenza della pressione sulla cinetica della reazione. Perché la reazione possa avvenire, le particelle devono collidere e a una pressione più elevata, le probabilità di collisione tra le molecole dei gas sono maggiori, il che aumenta la velocità della reazione. In base al principio di Le Châtelier, se la pressione aumenta, il sistema reagirà per ridurre lo stress (ovvero la pressione), spostando la reazione nella direzione che minimizza il numero di molecole di gas. Per questa reazione, ci sono 4 molecole presenti nei reagenti, mentre solo 2 molecole nei prodotti ed il volume è costante. Pertanto, aumentando la pressione del sistema, quest'ultimo si sposterà verso i prodotti poiché ci sono meno molecole nei prodotti.

Un altro fattore chiave che influenza la cinetica di questa reazione è la temperatura. Come la temperatura influisce su questa reazione può essere spiegato mediante l'equazione di Van't Hoff (3.6), che in condizioni standard può essere scritta come:

$$\frac{d}{dT} \ln(K_{eq}) = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (3.6)$$

In cui:

- $R$  è la costante dei gas perfetti;
- $\Delta H^\circ$  rappresenta l'entalpia standard di reazione;
- $T$  è la temperatura espressa in Kelvin;
- $K_{eq}$  è la costante di equilibrio.

Possiamo osservare che, in una reazione esotermica in cui  $\Delta H^\circ$  è negativo, il termine  $\frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$  sarà sempre negativo a qualsiasi temperatura. Di conseguenza, un aumento della temperatura comporta una diminuzione di  $K_{eq}$ , il che significa che la produzione di ammoniaca sarà inferiore. Da ciò si deduce che la reazione dovrebbe essere condotta a temperature il più basse possibile e a pressioni il più alte possibili, rimuovendo il calore necessario per mantenere il reattore alla temperatura specifica o tramite un processo di inter-refrigerazione tra reattori multipli. Tuttavia, l'aumento della temperatura influisce sulla cinetica di reazione aumentando la velocità con cui viene raggiunto l'equilibrio.

Un altro aspetto rilevante da considerare è che, a causa del triplo legame che la caratterizza, la molecola di azoto è poco reattiva; ragione per cui è necessario l'uso di catalizzatori per accelerare la velocità della reazione. Inoltre, questa reazione ha un'energia di attivazione molto elevata, che rappresenta un altro fattore importante per l'uso di catalizzatori. Poiché il

catalizzatore non è efficiente a temperature inferiori a 400 °C, la reazione deve essere condotta a una temperatura di almeno 400 °C [20].

In base a tutte le informazioni precedenti, il reattore di Haber-Bosch col tempo è stato ottimizzato per quanto riguarda la temperatura e la pressione. Generalmente, un reattore Haber-Bosch funziona a temperature comprese tra 400 e 450 °C e in un range di pressione che va da 150 fino a 250 bar, utilizzando un catalizzatore a base di ferro come magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) o wustite ( $\text{FeO}$ ) in grado di abbassare l'energia di attivazione della reazione. In generale, si raggiunge una bassa conversione in singolo passaggio, che è di circa il 15%, e ciò richiede l'utilizzo di un riciclo dei prodotti con relativo spurgo.

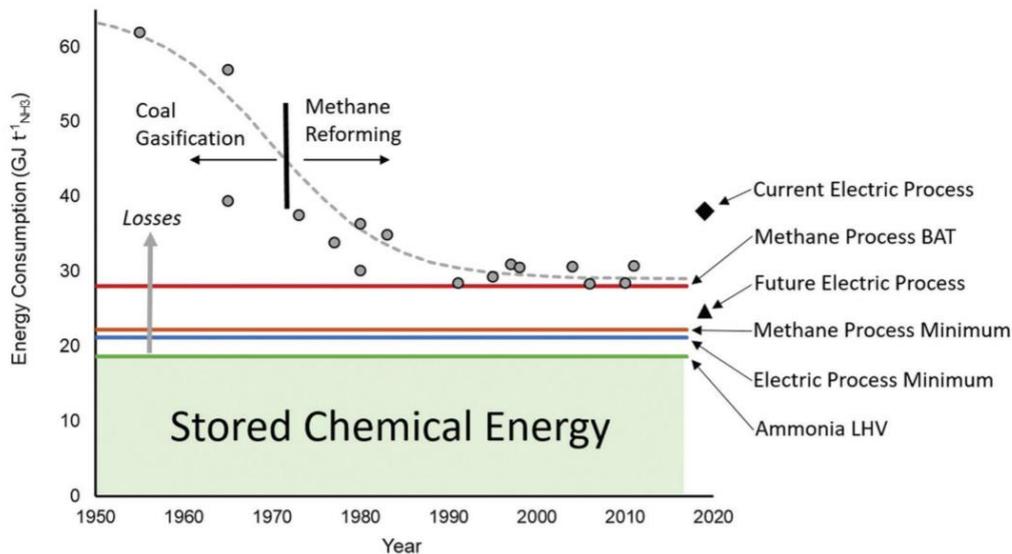
### 3.1.3 Problemi Ambientali e Consumo di Energia del Processo Hber-Bosch

Oggi più del 96% dell'ammoniaca prodotta con questo processo utilizza fonti non rinnovabili per ottenere le materie prime. Di questo 96%, circa il 50% proviene dal gas naturale, il 31% dal petrolio e il 19% dal carbone. Questo significa che il processo contribuisce al 1,8% delle emissioni globali di anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ) di origine antropica. Affinché questo processo diventi il più privo di carbonio possibile, e quindi di emissioni di  $\text{CO}_2$ , si dovrebbero verificare le seguenti condizioni:

- Impiego di idrogeno verde.
- Impiego di elettricità derivante da fonti rinnovabili per l'alimentazione dei compressori.
- Ricorrere a tecniche alternative di separazione dell'ammoniaca per ridurre la pressione operativa nel reattore, consentendo così alle fonti di energia rinnovabile di fornire la quantità sufficiente di energia per far funzionare i compressori.

Un moderno processo di Haber-Bosch alimentato a metano emette tra 1,5 e 1,6 tonnellate di  $\text{CO}_2$  equivalente per tonnellata di ammoniaca ( $\text{tCO}_2(\text{eq})/\text{tNH}_3$ ). Passando dal metodo di produzione di idrogeno tramite SMR all'elettrolisi alimentata da idroelettrico, le emissioni di  $\text{CO}_2$  si riducono da 1,5 a 0,38  $\text{tCO}_2(\text{eq})/\text{tNH}_3$  (una diminuzione del 75%). Il requisito minimo di energia per il processo di Haber-Bosch, definito come il potere calorifico inferiore (LHV) dell'ammoniaca, è di 18,6  $\text{GJ}/\text{tNH}_3$ . Questa è la quantità di energia chimica immagazzinata, e ogni energia consumata al di sopra di questo valore è considerata una perdita energetica [17].

Dalla Figura 3.2 si può notare come nel corso degli anni il processo di reforming del metano sia passato da un consumo minimo di energia di 60  $\text{GJ}/\text{tNH}_3$  a 28  $\text{GJ}/\text{tNH}_3$ . Attualmente, per il processo di elettrolisi, l'energia minima necessaria per produrre  $\text{H}_2$  è di circa 40  $\text{GJ}/\text{tNH}_3$ , ma l'energia minima per alimentare un processo elettrico è molto più bassa (circa il potere calorifico inferiore dell'ammoniaca), il che indica che possono essere effettuati ulteriori miglioramenti riguardo all'efficienza degli elettrolizzatori.



**Figura 3.2:** Miglioramenti relativi al consumo d'energia nel tempo per il processo Haber-Bosch. Figura tratta da [17].

## 3.2 Frazionamento dell'Aria

In questa sezione, sono descritti tre tipi di processi di frazionamento dell'aria. Verrà fornita una descrizione più approfondita del processo di frazionamento dell'aria criogenico rispetto agli altri due, poiché sarà quello simulato mediante il software.

### 3.2.1 Unità di Frazionamento dell'Aria (ASU) mediante Distillazione Criogenica: Frazionamento dell'Aria Criogenico

Il processo di raffreddamento di una miscela di gas per indurre un cambiamento di fase a monte di una separazione è chiamato distillazione criogenica. Questo processo separa i componenti gassosi in base alle loro volatilità al fine di produrre azoto, ossigeno e argon puri, oltre ad altri gas nobili. Indicativamente, le quantità di azoto e ossigeno prodotte possono variare rispettivamente tra 200 e 40.000 Nm<sup>3</sup>/h e tra 1.000 e 150.000 Nm<sup>3</sup>/h.

La purezza di N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> di solito determina il costo associato al processo in questione; per il trattamento di grandi volumi d'aria, la distillazione criogenica è la tecnologia più economica, mentre per volumi più piccoli si preferisce il processo Pressure Swing Adsorption (PSA)[21].

Questo sistema è composto almeno da quattro blocchi:

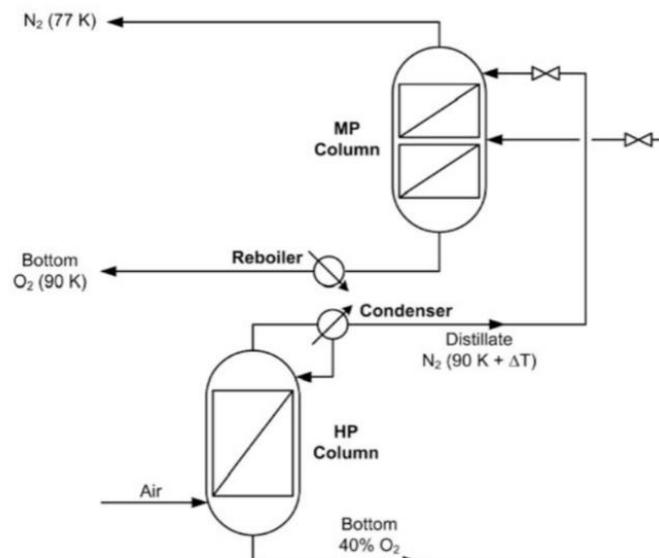
- Compressione e purificazione dell'aria;
- Scambiatore di calore principale;
- Colonna di distillazione criogenica;
- Compressione del prodotto.

La scelta del compressore dipende principalmente dalla portata volumica: per portate elevate, si utilizzano principalmente compressori assiali, mentre per alte pressioni con portate ridotte, si utilizzano compressori volumetrici (spesso del tipo alternativo). In caso di portate e pressioni più basse, si ricorre ai compressori centrifughi.

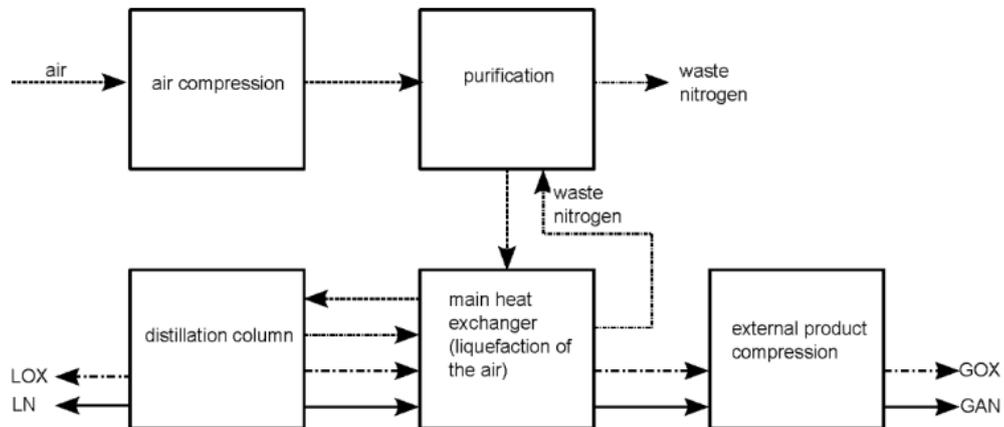
Anche gli scambiatori di calore rivestono un ruolo di grande importanza nella separazione dell'aria mediante distillazione criogenica. In generale, i più comuni sono quelli a piastre e ad alette in modo tale da avere maggior superficie di scambio. Gli apparecchi più importanti, soprattutto in fase di progettazione, sono le colonne di distillazione, poiché svolgono il vero e proprio rettifica dell'aria.

Il processo di distillazione criogenica può essere descritto attraverso i seguenti step come evidenziato in Figura 3.4:

1. Compressione dell'aria: l'aria, una volta filtrate le polveri, viene compressa in un compressore multistadio con inter-refrigerazione, al fine di arrivare alla pressione d'esercizio. (La Tabella 4.1 fornisce la composizione dettagliata dell'aria priva di polveri).
2. Purificazione dell'aria: l'aria viene privata dei composti che potrebbero congelare a temperature criogeniche (principalmente  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) mediante adsorbimento termico alternato (TSA) o mediante Pressure swing Adsorption (PSA).
3. Scambiatore di calore principale: in questa unità, l'aria viene liquefatta a una temperatura di  $-172\text{ }^\circ\text{C}$ . Questo processo di scambio è complesso poiché coinvolge flussi multipli in diversi passaggi con un elevato numero di canali.
4. Colonna di distillazione criogenica: l'aria esce dallo scambiatore di calore principale ed entra nel blocco della colonna di distillazione costituito da due colonne in serie. Questo sistema è composto da una colonna ad alta pressione (5-6 bar) e una colonna a bassa pressione ( $\sim 1,3$  bar). Entrambe le colonne di distillazione operano a temperature comprese tra i punti di ebollizione di  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$ . Uno schema di questo step è riportato in Figura 3.3.
5. Compressione del prodotto: il prodotto, infine, viene compresso al fine di agevolarne lo stoccaggio.



**Figura 3.3:** Schema dello step di distillazione criogenica, caratterizzato da due colonne in serie.  
Figura tratta da [21].



**Figura 3.4:** Schema del processo di Frazionamento dell'aria. In cui LOX, LN, GOX e GAN stanno per ossigeno liquido, azoto liquido, ossigeno gassoso e azoto gassoso. Figura tratta da [22].

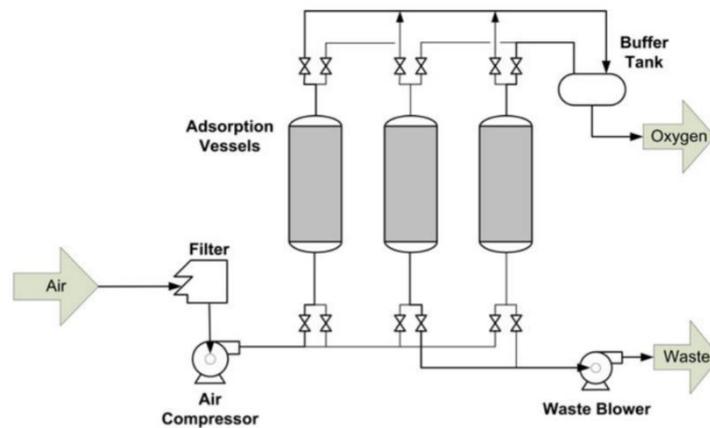
**Tabella 3.1:** Confronto fra i differenti tipi di frazionamento dell'aria. Tabella tratta da [22].

Composto	Capacità (Nm <sup>3</sup> /h)	Purezza Molare %	Metodo di Separazione	Range di Carico %
<b>Azoto</b>	1-1,000	<99,5	a Membrana	30-100
	5-5,000	<99,9	PSA	30-100
	200-400,000	concentrazioni residuali dell'ordine di ppm <sup>2</sup>	Frazionamento Criogenico dell'Aria	60-100
	100-5,000	<95	PSA Sottovuoto	30-100
<b>Ossigeno</b>	1,000-150,000	concentrazioni residuali dell'ordine di ppm	Frazionamento Criogenico dell'Aria	60-100
<b>Argon</b>	-	-	Frazionamento Criogenico dell'Aria	-

<sup>2</sup> Ppm: parti per milione

### 3.2.2 Frazionamento dell'Aria mediante Adsorbimento

I setacci molecolari al carbonio (CMS) e le zeoliti sono gli adsorbenti tipici impiegati nei processi di frazionamento dell'aria, poiché sono selettivi nella cattura dell'azoto, consentendo all'ossigeno di passare liberamente attraverso il letto dell'adsorbente. I CMS funzionano come un setaccio per separare azoto e ossigeno, sfruttando il fatto che il diametro cinetico dell'O<sub>2</sub> è leggermente più piccolo di quello del N<sub>2</sub>, consentono il passaggio solo all'ossigeno. Nella Figura 3.5 è presentato uno schema di un processo di frazionamento dell'aria basato sull'adsorbimento, la descrizione del processo avverrà nel paragrafo successivo.



**Figura 3.5:** Schema del frazionamento dell'aria mediante adsorbimento. Figura tratta da [21].

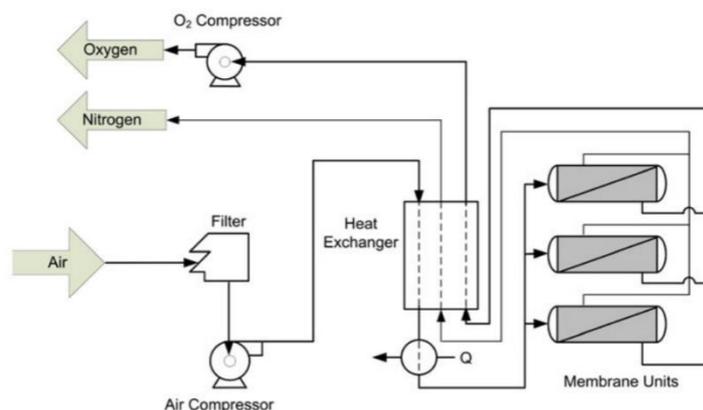
L'aria pressurizzata entra in una delle unità adsorbenti, causando la saturazione del letto del poroso con azoto (N<sub>2</sub>), producendo quindi una corrente in uscita ricca di ossigeno (O<sub>2</sub>). Quando il letto è saturo di N<sub>2</sub>, l'aria viene inviata a un altro letto adsorbente mentre inizia il processo di rigenerazione del letto saturo a monte. La rigenerazione può avvenire attraverso l'invio di calore (TSA) o mediante la riduzione della pressione (PSA). A causa dei tempi di rigenerazione più rapidi, la PSA è preferita rispetto alla TSA.

### 3.2.3 Frazionamento dell'Aria mediante Membrane

Le due tipologie di membrane più utilizzate per la separazione dell'aria sono quelle polimeriche e quelle a trasporto ionico. Entrambe le membrane utilizzano un meccanismo di separazione denominato modello di soluzione-diffusione, che comprende principalmente tre fasi:

1. Il gas viene assorbito nel lato ad alta pressione della membrana.
2. Il gas diffonde attraverso lo strato di separazione polimerico a causa di un gradiente di concentrazione.
3. Il gas viene desorbito dal lato a bassa pressione della membrana.

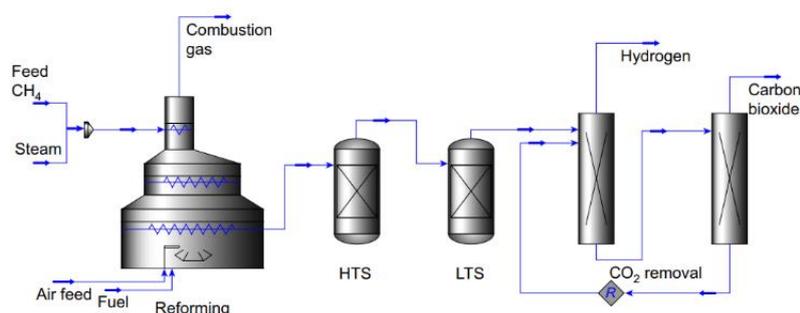
Lo schema del processo è il medesimo riportato in Figura 3.6. Uno dei principali vantaggi dei sistemi a membrana è che possono operare a condizioni quasi standard, il che comporta minori costi in termini di utilities, scambiatori di calore e compressori.



**Figura 3.6:** Schema del frazionamento dell'aria mediante membrana. Figura tratta da [21].

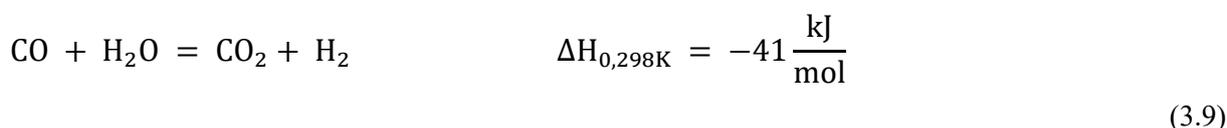
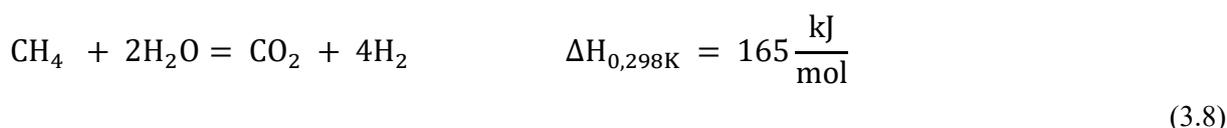
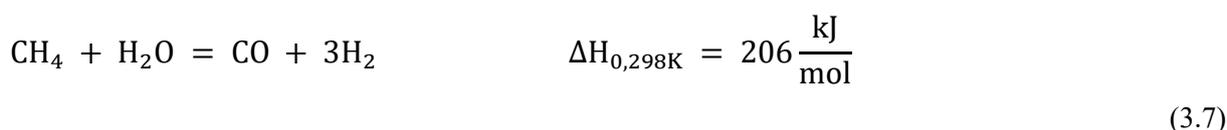
### 3.3 Processo di Reforming con Vapore del Metano

Il reforming con vapore del metano (SMR) è il processo industriale più diffuso per la produzione di idrogeno e gas di sintesi (syngas). Attualmente, circa il 50% della domanda globale di idrogeno è prodotto mediante SMR. Questo processo è principalmente composto da un reformer convenzionale (CR), due reattori in cui avviene la reazione di spostamento del gas d'acqua (WGSR) e una sezione di purificazione/separazione. Nelle Figure 3.7 e 3.8 è illustrato uno schema tipico del processo SMR.



**Figura 3.7:** Schema del processo convenzionale di SMR. Figura tratta da [23].

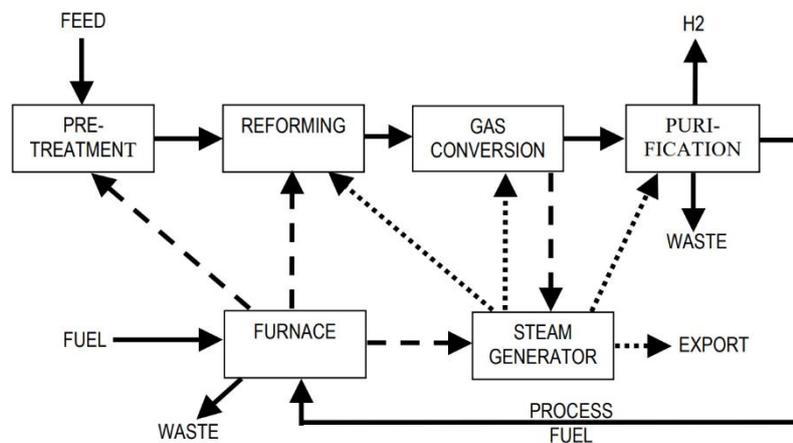
Nel CR, il metano e il vapore reagiscono a temperature comprese tra 800-1000 °C e pressioni di 14-20 bar. Viene utilizzato un catalizzatore a base di nichel (Ni) per eseguire le reazioni (3.7), (3.8) e (3.9).



Queste tre reazioni avvengono nel reformer al fine di produrre  $H_2$ . Poiché la concentrazione di CO nel reformer è relativamente alta, è necessario ridurla nella successiva WGSR, dove avviene la reazione 3.9 che permette una maggiore resa globale del processo rispetto all'idrogeno.

La prima WGSR è dotata di un catalizzatore stabile ad alte temperature, generalmente ossido di ferro promosso dal cromo, e opera a temperature comprese tra 350 e 400 °C, mentre la seconda è dotata di un catalizzatore stabile a basse temperature, generalmente ossido di zinco promosso dal rame, e opera a 200 °C.

La corrente in uscita dalla seconda WGSR è composta dall'80% di  $H_2$ , circa il 12% di  $CO_2$  e tracce molto basse di metano ( $CH_4$ ) e monossido di carbonio (CO). Poiché la corrente finale contiene solo una purezza di circa l'80% di  $H_2$ , vengono utilizzati metodi successivi di separazione e purificazione.



**Figura 3.8:** Schema del processo SMR Figura tratta da [24].

### 3.4 Elettrolizzatore

L'elettrolisi è il processo in cui una reazione non spontanea viene condotta mediante l'impiego di energia elettrica. L'elettrolizzatore è il dispositivo che esegue l'elettrolisi ed è costituito dall'interconnessione di diverse celle elettrolitiche elementari. Il componente chiave della cella elettrolitica è l'interfaccia tra un metallo (elettrodo) che permette il trasporto di elettroni e un elettrolita che permette il trasporto di ioni.

Dal punto di vista termodinamico, un elettrolizzatore può essere visto come un dispositivo che converte l'energia elettrica in energia chimica. La reazione è principalmente non spontanea, pertanto viene inserita una membrana il cui scopo è quello di evitare la ricombinazione dei prodotti chimici prodotti all'anodo e al catodo.

Uno dei tipi più comuni di elettrolisi è l'elettrolisi dell'acqua, che scinde l'acqua liquida in idrogeno e ossigeno gassosi [2].

Quando la quantità di elettricità che può essere prodotta attraverso fonti di energia rinnovabile è superiore all'elettricità richiesta, questa può essere immagazzinata come idrogeno (prodotto in un elettrolizzatore) o come metano (in un reattore). Questo metodo è noto come "Power to

gas" (P2G) ed è destinato a svolgere un ruolo chiave come tecnologia di stoccaggio in grado di sfruttare l'elettricità in eccesso dalle fonti rinnovabili per produrre carburanti puliti [25].

L'elettrolisi dell'acqua ha in generale le seguenti caratteristiche [26]:

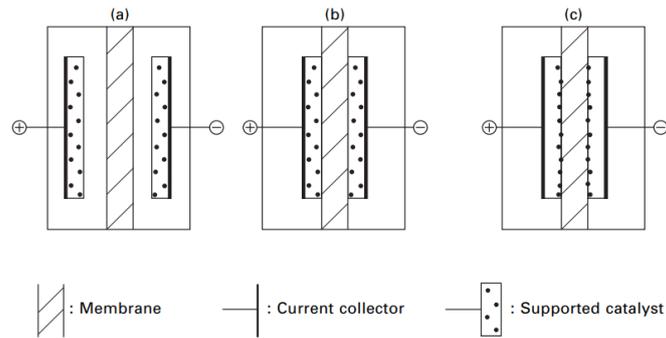
- Elevata efficienza (superiore al 70%).
- Possibilità di produrre idrogeno con un grado di purezza elevato.
- Richiede relativamente poco spazio.
- Produce idrogeno privo di CO<sub>2</sub>.
- I costi di produzione sono connessi al prezzo dell'elettricità, di conseguenza possono fluttuare parecchio.
- Costi di manutenzione bassi.

### 3.4.1 Tipi di Celle: celle a Gap, Celle a Zero-gap e Celle Solid Polymer Electrolyte (SPE)

Come descritto in precedenza, un elettrolizzatore è composto dall'interconnessione di diverse celle elettrolitiche elementari. Di seguito saranno descritti i tipi più comuni di queste celle [27]:

- Celle a gap: Questa è la configurazione più convenzionale. Due elettrodi planari sono posizionati uno di fronte all'altro in un elettrolita, una membrana è inserita nell'elettrolita liquido per evitare la ricombinazione dei prodotti. Poiché il trasporto di cariche elettriche in un elettrolita segue la legge di Ohm, maggiore è la distanza tra i due elettrodi, maggiori sono le perdite ohmiche e minore è l'efficienza della cella. Questo tipo di cella ha una bassa efficienza quando si formano prodotti gassosi, poiché questi limitano la massima densità di corrente.
- Celle a zero-gap: In queste celle, gli elettrodi porosi vengono posti a stretto contatto con la membrana per ridurre al minimo la distanza tra anodo e catodo al fine di ridurre le perdite ohmiche. In questo caso, possono essere raggiunte densità di corrente significative, anche se è richiesto un elettrolita liquido.
- Celle Solid Polymer Electrolyte (SPE): In queste celle la membrana funge da elettrolita solido, per cui gli ioni che trasportano cariche elettriche da un elettrodo all'altro sono immobilizzati al suo interno. Pertanto, non c'è elettrolita liquido in circolazione nell'elettrolizzatore. Questo è il tipo di cella utilizzato negli elettrolizzatori a membrana polimerica (PEM).

Nella Figura 3.9 sono mostrati i tre tipi di celle:



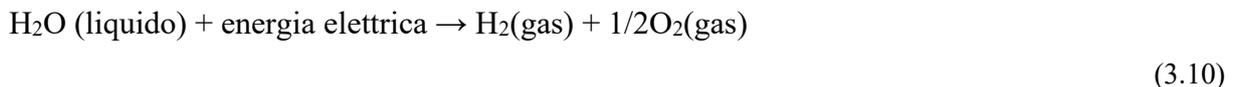
**Figura 3.9:** Rappresentazione schematica dei tipi celle elettrolitiche: (a) cella a gap, (b) cella a Zero-gap, (c) SPE. Figura tratta da[27]

### 3.4.2 Membrana

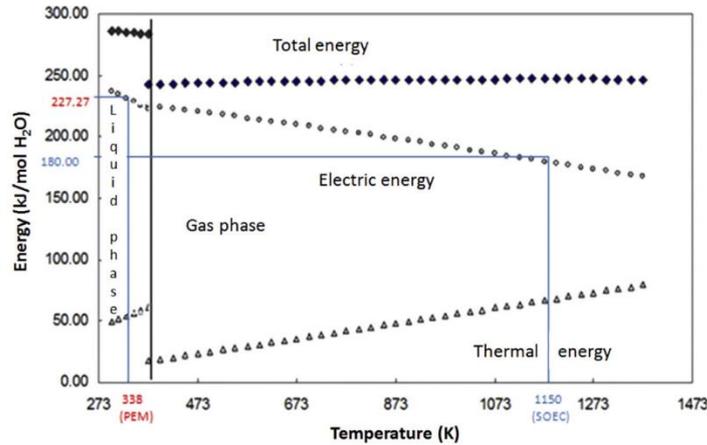
Una membrana è definita come uno strato sottile di materiale naturale o sintetico la cui peculiarità è quella di essere permeabile a sostanze in soluzione. Solitamente la membrana è impregnata di solvente mentre il soluto si muove liberamente attraverso essa. La membrana presente negli elettrolizzatori è solitamente chiamata membrana a scambio ionico ed è uno strato sottile o una pellicola di materiale che ha il duplice scopo di trasportare cariche elettriche (ioni) tra gli elettrodi e di separare i prodotti della reazione elettrochimica.

### 3.4.3 Principi Base di Funzionamento di una Cella Elettrolitica

In questa tesi, verrà descritta l'elettrolisi dell'acqua da cui si ottiene idrogeno, uno dei reagenti per la produzione di ammoniaca. In una cella di elettrolisi dell'acqua, l'elettricità viene utilizzata per scindere l'acqua in molecole di idrogeno e ossigeno secondo la reazione di idrolisi (3.10):



Le semi-reazioni che avvengono all'anodo e al catodo varieranno in base al tipo di elettrolizzatore utilizzato. In condizioni standard, questa reazione è una trasformazione non spontanea (endoergonica), poiché l'energia libera di Gibbs standard della reazione ( $\Delta G^\circ$ ) è molto maggiore di 0; è richiesta una temperatura di almeno 2000 K a una pressione di 1 bar affinché  $\Delta G^\circ < 0$ . I requisiti energetici per portare a termine questa reazione in funzione della temperatura operativa sono riportati nella Figura 3.10.



**Figura 3.10:** Requisiti energetici per portare a termine questa reazione in funzione della temperatura operativa. Figura tratta da [2].

L'energia totale richiesta per la trasformazione è l'entalpia di reazione  $\Delta H_r$ . Ad esempio, a 338 K,  $\Delta H_{r,338K} = 287$  kJ/mol, l'80% di quell'energia è fornita come potenza elettrica ( $\Delta G_{r,338K} = 227$  kJ/mol), mentre il resto è fornito come richiesta di calore, necessaria per assistere il cambiamento positivo di entropia  $\Delta S_{r,338K} = 60$  kJ/mol. A temperature più elevate, è necessario fornire meno potenza elettrica ma un quantitativo maggiore di calore per portare a termine la reazione. Durante il funzionamento, il consumo di energia è sempre superiore rispetto a quello teorico a causa delle diverse fonti di dissipazione, trasferimento di carica, sovratensione, resistenza della cella, ecc. [2].

Sulla base della reazione elettrochimica (3.10), deve essere applicata ad entrambi gli elettrodi una differenza di potenziale elettrico minimo chiamato tensione reversibile. Utilizzando l'equazione di Gibbs, la tensione reversibile che deve essere applicata per portare a termine questa reazione alle condizioni standard di temperatura e pressione (STP) può essere calcolata utilizzando le equazioni (3.11), (3.12) e (3.13):

$$\Delta G = zFV_{\text{rev}} \tag{3.11}$$

$$V_{\text{rev}} = \frac{\Delta G}{zF} \tag{3.12}$$

$$V_{\text{rev}} = \frac{237,2 \text{ kJ/mol}}{2 \cdot 96485 \text{ C/mol}} \tag{3.13}$$

In cui:

- $\Delta G = 237,2$  kJ/kmol (STP) è l'energia libera di Gibbs;
- $z = 2$  è il numero di elettroni trasferiti;
- $F = 96485$  C/mol è la costante di Faraday.

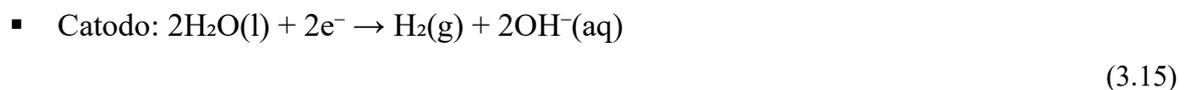
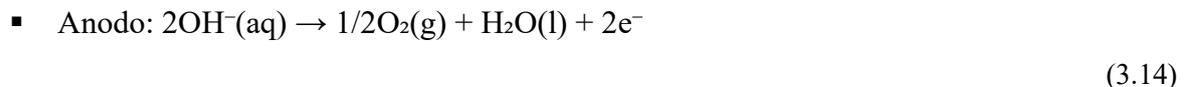
### 3.4.4 Elettrolizzatore Alcalino (AWE)

La tecnologia più diffusa per la produzione di idrogeno è l'elettrolisi alcalina. Un elettrolizzatore alcalino è composto principalmente da un anodo, un catodo, un elettrolita, e un diaframma separatore. Il diaframma è un componente chiave, in quanto è necessario per ottenere la purezza dell'idrogeno richiesta come prodotto dell'elettrolisi. Attualmente, con lo sviluppo dei diaframmi e utilizzando sistemi di purificazione catalitica, la purezza dell'idrogeno ottenuto è superiore al 99,999%.

Un tipico elettrolizzatore alcalino ha due elettrodi a base di nichel immersi in un elettrolita liquido. Solitamente si utilizza una soluzione acquosa di idrossido di potassio (KOH) al 30-35% in peso, valore per cui si ha la conducibilità ottimale. Tuttavia, l'idrossido di sodio (NaOH) e il cloruro di sodio (NaCl) sono stati utilizzati anche come elettroliti con risultati interessanti.

Poiché a densità di corrente elevate le bolle di gas generate che tendono a salire lungo la superficie dell'elettrodo possono formare un film non conduttivo sulla superficie dell'elettrodo. Gli elettrolizzatori alcalini commerciali avanzati funzionano con densità di corrente nell'intervallo da 100 a 400 mA/cm<sup>2</sup>, con un massimo di solito di 450 mA/cm<sup>2</sup>. Un modo per risolvere questo problema è utilizzare un diaframma poroso, che ha il vantaggio di consentire densità di corrente più elevate rispetto a una cella a gap.

Un elettrolizzatore alcalino genera idrogeno a temperature comprese tra 60 °C e 90 °C e la pressione è generalmente compresa tra 1 e 30 bar. Le semireazioni che si verificano in un elettrolizzatore alcalino dell'acqua includono (3.14) e (3.15):



L'elettrolisi alcalina dell'acqua è la tecnologia di elettrolisi più matura ed è disponibile commercialmente per la produzione di idrogeno su larga scala. Attualmente sono disponibili installazioni fino a livello di potenza elettrica nell'ordine dei megawatt (MW) [26].

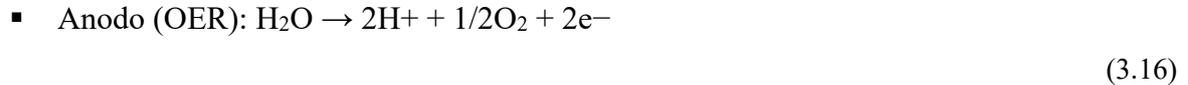
### 3.4.5 Elettrolizzatore a Membrana Polimerica (PEM)

L'elettrolizzatore PEM a bassa temperatura opera tra i 20 e i 90 °C, similmente alle AWE, ma possono funzionare a pressioni molto più elevate (da 1 a 200 bar). Gli elettrodi sono solitamente metalli, fra cui il più utilizzato è il titanio (Ti). L'elettrolita solido utilizzato è generalmente ossido di iridio (Ir)/ossido di rutenio (Ru) per l'anodo, mentre per il catodo si utilizza il platino (Pt). Il consumo elettrico è in genere di 5 kWh/Nm<sup>3</sup> di H<sub>2</sub> [28].

Questi elettrolizzatori hanno molti vantaggi rispetto alle AWE quali semplicità, densità di corrente più elevate, elettrolita solido e pressioni di lavoro più elevate. Le pressioni di lavoro più elevate sono un vantaggio eccellente poiché non è necessario comprimere i prodotti per lo stoccaggio. Pertanto, i compressori possono operare a pressioni inferiori comportando minori spese. I principali vantaggi dell'integrazione di una PEM con risorse rinnovabili sono:

- Funzionamento senza elettrolita.
- Densità di corrente più elevate.
- Sistema più compatto.

L'acqua viene alimentata all'anodo, a differenza delle AWE, in cui l'acqua viene alimentata nel catodo. La reazione anodica è chiamata reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER), mentre la reazione catodica è chiamata reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER), che possono entrambe essere rappresentate dalle seguenti equazioni.



L'elettrolita (acido) che separa gli elettrodi è una membrana polimerica, il cui compito è consentire il trasporto di carica (ioni  $\text{H}^+$ ) dall'anodo al catodo dove viene prodotto l'idrogeno. In generale, viene utilizzata una membrana di Nafion®, capace di un'alta conducibilità protonica e un basso passaggio di gas, che sommato al suo basso spessore e alla possibilità di raggiungere alte densità di corrente (fino a  $20 \text{ A/cm}^2$ ) permettono una progettazione compatta. L'elettrolizzatore è in genere composto da molte celle collegate in serie per formare uno stack, consentendo così di operare con tensioni più elevate alle connessioni esterne, mantenendo allo stesso tempo la stessa corrente che scorre attraverso le celle.

### 3.5 Separazione dell'Ammoniaca

La separazione dell'ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ) dai gas di coda (azoto e idrogeno) all'uscita del reattore di Haber-Bosch è un passaggio critico nella produzione dell'ammoniaca. Di solito, l'ammoniaca viene separata mediante condensazione indotta, poiché ha un punto di ebollizione più alto rispetto all'azoto e all'idrogeno. Il flusso di prodotto passa attraverso un condensatore, mentre i gas di coda (azoto e idrogeno) vengono ri-alimentati mediante ricircolo al reattore Haber-Bosch. Per ottenere un'ammoniaca più concentrata, potrebbe essere utilizzato un assorbitore/membrana dopo il condensatore.

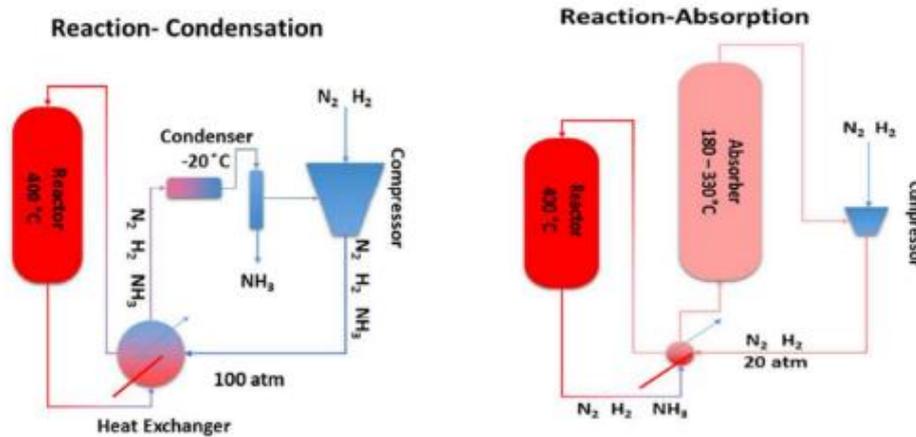
Come descritto in [17], di solito il condensatore opera a temperature comprese tra  $-25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $-33 \text{ }^\circ\text{C}$  per separare l'ammoniaca da idrogeno e azoto. In [29], il condensatore è operato a  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  per ridurre i requisiti termici, anche se si ottiene una minore recupero di ammoniaca. La temperatura a cui opera il condensatore dipende dalla pressione e dalla quantità di ammoniaca richiesta nel processo di Haber-Bosch. Il condensatore non può operare a temperature al di sotto di  $-33,4 \text{ }^\circ\text{C}$  a pressione atmosferica, poiché questa è la temperatura di ebollizione dell'ammoniaca.

Come descritto in [30], un altro metodo per separare l'ammoniaca consiste nel farla passare attraverso una soluzione di acido bórico in concentrazione  $1 \text{ M}$  con pH di  $3,7$  che consente la cattura dell'ammoniaca agevolando la separazione dai gas non reagiti.

Invece di utilizzare un condensatore, in [31] vengono esaminati gli assorbenti per la separazione dell'ammoniaca. Il principale driver del processo di Haber-Bosch è l'alta pressione, che porta a costosi compressor. Utilizzando un assorbitore, sono state riportate concentrazioni più elevate di ammoniaca nel flusso di prodotto del reattore, il che potrebbe consentire l'uso di pressioni più basse nell'intero processo di Haber-Bosch pur mantenendo la resa. Nell'articolo citato sopra, è stato utilizzato un letto fisso di cloruro di magnesio supportato su silice, che serve a rimuovere selettivamente l'ammoniaca attraverso l'assorbimento nel solido.

Per quanto riguarda lo stoccaggio, l'ammoniaca in grandi quantità viene conservata refrigerata a  $-33,4\text{ °C}$  in serbatoi di stoccaggio cilindrici a doppia parete [4]. Un'altra modalità per conservare l'ammoniaca è mescolarla con acqua, ottenendo una soluzione chiamata idrossido di ammonio o ammoniaca domestica. In generale, questa miscela è conservata a  $15,5\text{ °C}$  in una soluzione al 30% in peso [32].

Un confronto tra la separazione dell'ammoniaca mediante condensazione e assorbimento è mostrato nella Figura 3.11.



**Figura 3.11:** Confronto fra la separazione convenzionale dell'ammoniaca e la separazione mediante assorbimento. Figura tratta da [33].

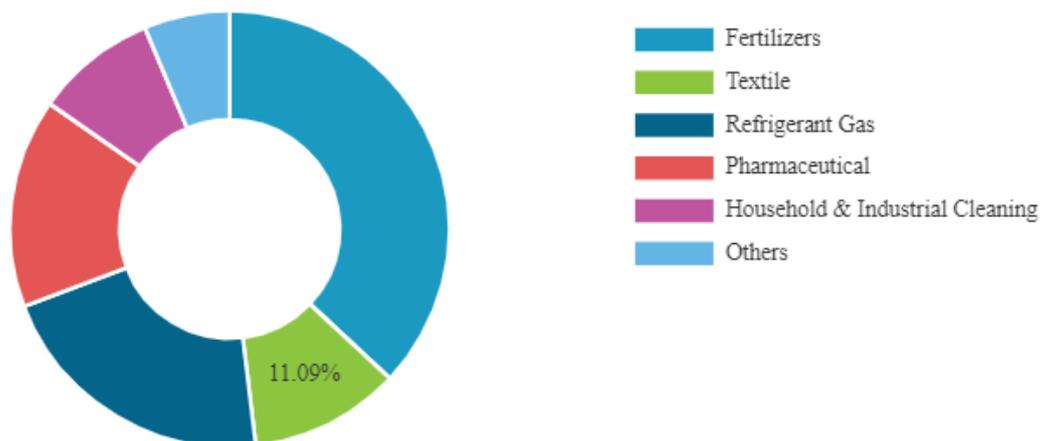
## 4. Ricerca di Mercato

In questo capitolo verranno descritti i principali paesi produttori di ammoniaca, insieme a una descrizione dei fattori che influenzano il prezzo finale dell'ammoniaca.

### 4.1 Produzione Mondiale di Ammoniaca

In questa sezione verrà riportata la quantità di ammoniaca prodotta a livello mondiale, evidenziando quali Paesi sono i maggiori produttori.

Ad oggi il maggior utilizzo dell'ammoniaca rimane quello destinato alla produzione di fertilizzanti e a causa della richiesta di questo settore e i nuovi utilizzi del composto in questione come vettore energetico la domanda del mercato è in continua crescita. In Figura 4.1 è evidenziata la ripartizione delle applicazioni dell'ammoniaca illustrate nella sottosezione 2.3.3.



**Figura 4.1:** Ripartizione degli utilizzi dell'ammoniaca a livello globale. Figura tratta da [34].

Come si può notare da Figura 1.1, si prevede che la produzione di ammoniaca da oggi sino al 2030 subisca un incremento del 70% circa, con una domanda sempre più crescente da parte dei Paesi Asiatici, i quali già ad oggi ricoprono il ruolo di maggiori produttori. In Tabella 4.1 sono riportate le quantità di ammoniaca prodotte per Paese.

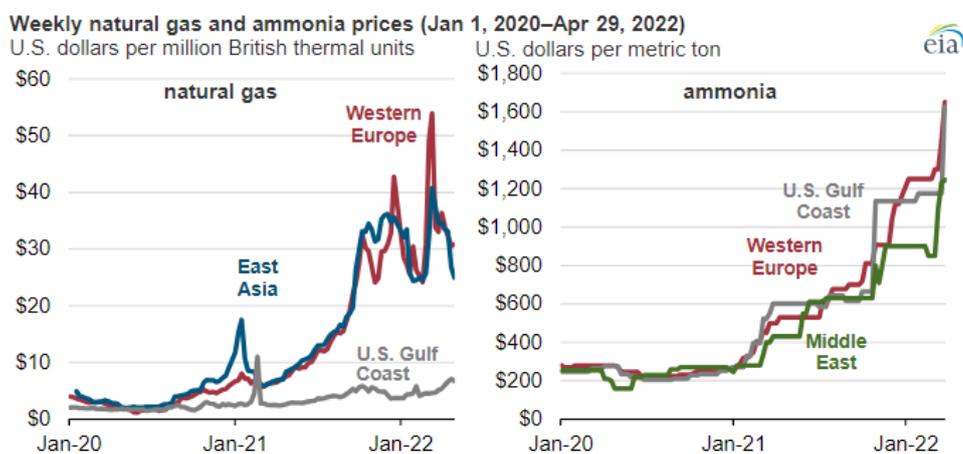
**Tabella 4.1:** Produzione annua di ammoniaca per Paese. Tabella ottenuta mediante i dati di [35].

Nazione	Produzione annua di ammoniaca (Mln di tonnellate)
Cina	40
Russia	15
Stati Uniti	14
India	12
Indonesia	5
Arabia Saudita	4,3
Germania	4,1
Egitto	4,1
Trinidad & Tobago	4
Canada	3,8
Pakistan	3,1
Qatar	3,1

## 4.2 Prezzo dell'Ammoniaca

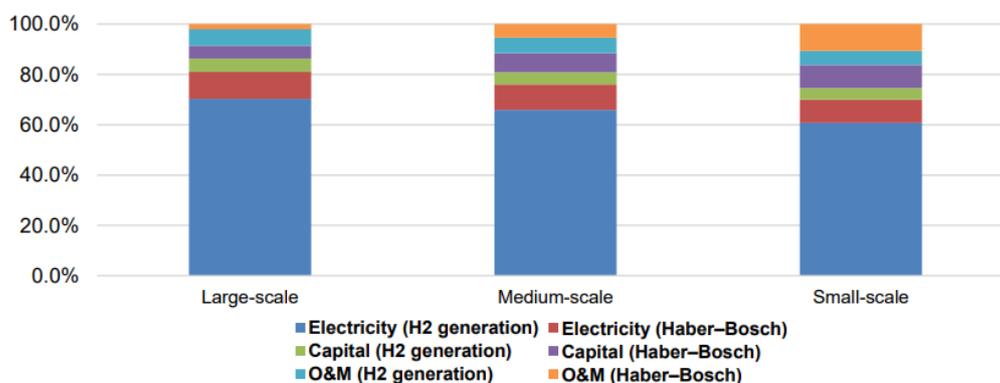
Per poter condurre al meglio un confronto fra le tecnologie di produzione dell'ammoniaca, è bene considerare anche l'aspetto economico. Difatti, confrontato i costi di produzione dell' $\text{NH}_3$  con il prezzo medio a livello Globale e regionale si possono trarre alcune considerazioni sull'applicazione dei processi che verranno studiati più avanti.

Per quanto riguarda i processi di sintesi dell'ammoniaca convenzionali, un fattore determinante il prezzo del prodotto è relativo al costo del metano da cui si ottiene l'idrogeno. In Figura 4.2 sono riportati i grafici del prezzo del gas naturale (da cui si ricava il metano) e il prezzo dell'ammoniaca degli ultimi due anni.



**Figura 4.2:** Variazione del prezzo del gas naturale e dell'ammoniaca. Figura tratta da [36].

Il prezzo dell'ammoniaca da idrogeno verde invece, dipende fortemente dal prezzo dell'energia elettrica a causa delle necessità dell'elettrolizzatore, come mostrato in Figura 4.3.



**Figura 4.3:** Ripartizione dei costi all'interno di un processo di sintesi dell'ammoniaca da idrogeno verde per taglia di impianto. Figura tratta da [37].

Plant size		Large			Medium			Small		
Production per day (mt-NH <sub>3</sub> /day)		~ 2000			~545			~91		
Type of feedstock		Natural gas	Electricity		Natural gas	Electricity		Natural gas	Electricity	
			H <sub>2</sub>	Haber-Bosch		H <sub>2</sub>	Haber-Bosch		H <sub>2</sub>	Haber-Bosch
Expenses (USD/mt-NH <sub>3</sub> )	Feedstock/energy	93	441	67	93	441	67	93	441	67
	Capital	55	33	32	88	33	51	113	33	66
	Operations & maintenance	22	41	13	62	41	36	133	41	77
	<b>Total</b>	<b>170</b>	<b>627</b>		<b>243</b>	<b>669</b>		<b>339</b>	<b>725</b>	

**Figura 4.4:** Stime dei costi di produzione di ammoniaca sia per progetti alimentati a gas, che a progetti da idrogeno verde. Figura tratta da [37].

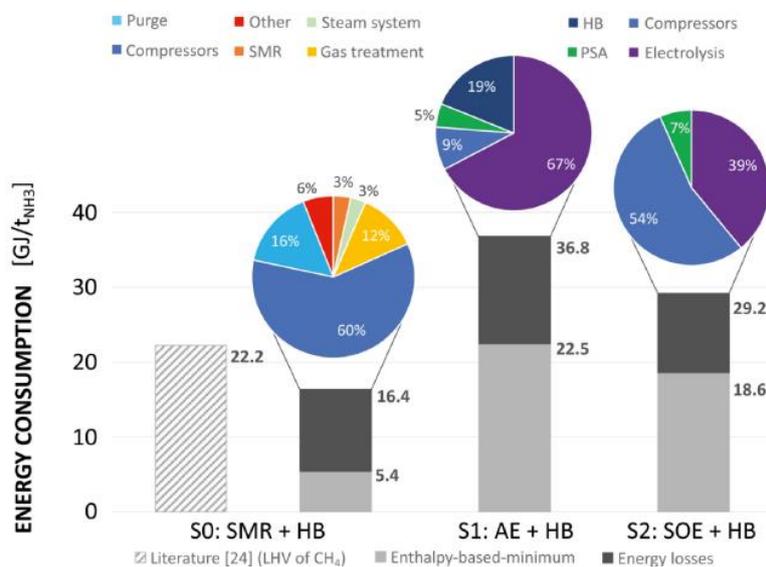
Come evidenziato in Figura 4.4, ad oggi i costi per tonnellata di ammoniaca prodotta sono minori per quei processi da cui si ottiene idrogeno mediante steam reforming del metano. Ciò è causato dagli alti requisiti di energia elettrica dell'elettrolizzatore. Inoltre, è bene considerare che in questo caso non è specificato l'uso di energia elettrica rinnovabile, conseguentemente il prezzo dell'elettricità dipende indirettamente dal prezzo del gas naturale.



## 5. Ragioni per Condurre la Seguevole Tesi

La decarbonizzazione dei processi chimici riveste un ruolo fondamentale per raggiungere gli accordi internazionali sul clima. Fra i processi chimici che emettono più anidride carbonica vi è il processo di sintesi dell'ammoniaca a causa delle materie prime utilizzate e delle richieste energetiche del processo. L'elettificazione del processo dell'ammoniaca può rappresentare una buona soluzione qualora l'energia elettrica derivi da fonti rinnovabili permettendo una riduzione dell'anidride carbonica del 96-99% [38].

Fra le problematiche relative all'elettificazione del processo Haber-Bosch su scala industriale vi è sicuramente il consumo di energia elettrica dell'elettrolizzatore. Difatti, come visibile in Figura 5.1, la ripartizione dell'energia necessaria al processo per il processo "classico" è dominata dai consumi dei compressori; mentre, a seguito dell'elettificazione, i consumi elettrici dell'elettrolizzatore rappresentano il 67% circa dei consumi energetici [38].



**Figura 5.1:** Ripartizione dei consumi energetici nei processi di sintesi dell'ammoniaca. Da sinistra verso destra: processo con idrogeno proveniente da SMR; processo con idrogeno ottenuto a seguito di elettrolisi a bassa temperatura e processo con idrogeno ottenuto a seguito di elettrolisi ad alta temperatura. Figura tratta da [38].

Alla luce di ciò, è necessario esplorare nuove metodologie di sintesi dell'ammoniaca mediante tecniche di intensificazione di processo. I reattori a membrana rappresentano un'alternativa concreta al classico processo Haber-Bosch poiché permettono di ottenere maggiori quantità di prodotto con condizioni operative più blande. Ad oggi, l'applicazione dei reattori a membrana è relativa alla scala di laboratorio e il confronto teorico con processi industriali può essere utile per stimare i benefici dell'elettificazione del processo in questione.

Questa tesi ha lo scopo di indagare le potenzialità relative all'intensificazione del processo di sintesi dell'ammoniaca stimando l'efficienza energetica dei processi in esame e attraverso un confronto economico quantificare la possibilità di un cambiamento concreto.



## 6. Simulazione del Caso Base

In questo capitolo verrà descritta la simulazione del caso base del processo di sintesi dell'ammoniaca con una capacità di produzione di 50 tonnellate metriche al giorno (mtpd), con lo scopo di verificare e adottare i dati di [39]. La simulazione sarà condotta mediante il software Aspen Plus.

### 6.1 Simulazione Iniziale per Determinare le Quantità di Reagenti Necessari

Il primo passo consiste nel realizzare una simulazione semplificata del reattore Haber-Bosch e della separazione dell'ammoniaca per condensazione a valle del reattore, al fine di determinare la conversione e il recupero dell'ammoniaca. Si procederà prima simulando un flusso di azoto e idrogeno in rapporto molare di 1:3, in accordo con la stechiometria della reazione. Siccome l'impianto produce 50 tonnellate al giorno di ammoniaca, è utile calcolare questo valore in kmol/h:

$$n_{\text{NH}_3,\text{prod}} = 50 \text{ mtpd} = 50 \frac{\text{tonnes}}{\text{d}} \cdot 1000 \frac{\text{kg}}{\text{tonnes}} \cdot \frac{1}{17,031} \frac{\text{kmol}}{\text{kg}} \cdot \frac{1 \text{ d}}{24 \text{ h}} = 122,33 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

$$n_{\text{NH}_3,\text{prod}} = 122,33 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

Seguendo la stechiometria della reazione (3.1), la quantità di azoto e idrogeno alimentata sarà (supponendo una conversione e un recupero del 100% dell'azoto):

$$n_{\text{N}_2,\text{feed}} = 61,165 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

$$n_{\text{H}_2,\text{feed}} = 183,495 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

La cinetica di reazione dalla sezione 3.1.2 è stata simulata in una configurazione RPlug in Aspen Plus. Nelle Figure 6.1, 6.2, 6.3 e 6.4 sono mostrati gli input per Aspen Plus per ciascuna reazione cinetica:

✓ Edit Reaction

Reaction No.  Reaction type

Reactants			
Component	Coefficient	Exponent	
N2	-1	1	
H2	-3	1,5	

Products			
Component	Coefficient	Exponent	
NH3	2	-1	

Figura 6.1: Coefficienti ed esponenti per la cinetica di reazione diretta.

1) N2 + 3 H2 --> 2 NH3(MIXED)

Reacting phase: Vapor      Rate basis: Reac (vol)

Power Law kinetic expression

If To is specified      Kinetic factor      =  $k(T/T_0)^n e^{-(E/R)[1/T-1/T_0]}$

If To is not specified      Kinetic factor      =  $kT^n e^{-E/RT}$

k: 1,54122e-07  
 n: 0  
 E: 86944 kJ/kmol  
 To: C  
 [C] basis: Partial pressure

Edit Reactions

Solids

Figura 6.2: Parametri cinetici della reazione diretta.

✓ Edit Reaction

Reaction No.: 2      Reaction type: Kinetic

Reactants			
Component	Coefficient	Exponent	
NH3	-2	1	

Products			
Component	Coefficient	Exponent	
N2	1	0	
H2	3	-1,5	

Close

Figura 6.3: Coefficienti ed esponenti per la cinetica di reazione indiretta.

2) 2 NH3 --> N2(MIXED) + 3 H2(MIXED)

Reacting phase: Vapor      Rate basis: Reac (vol)

Power Law kinetic expression

If To is specified      Kinetic factor      =  $k(T/T_0)^n e^{-(E/R)[1/T-1/T_0]}$

If To is not specified      Kinetic factor      =  $kT^n e^{-E/RT}$

k: 2,27366e+15  
 n: 0  
 E: 198132 kJ/kmol  
 To: C  
 [C] basis: Partial pressure

Edit Reactions

Solids

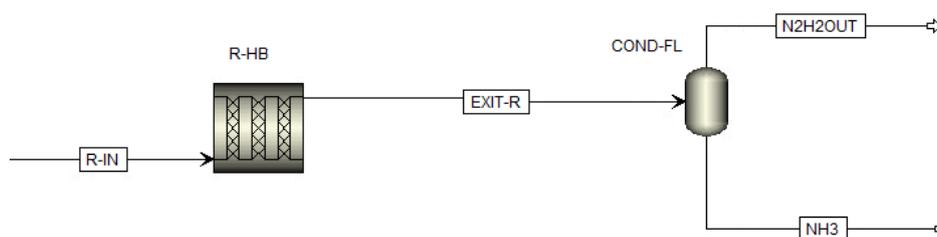
Figura 6.4: Parametri cinetici della reazione indiretta.

Si verifica un problema inserendo la cinetica descritta poco prima in Aspen Plus perché, quando non c'è ammoniaca nel flusso di alimentazione, il programma non simula la reazione

di decomposizione dell'ammoniaca. Pertanto, una quantità di  $\text{NH}_3$  dell'ordine di  $10^{-8}$  in frazione molare viene fornita anche come alimentazione per il processo Haber-Bosch.

L'alimentazione simulata è costituita dalle quantità calcolate sopra di azoto, idrogeno e ammoniaca. La temperatura e la pressione d'alimentazione sono rispettivamente di  $400\text{ }^\circ\text{C}$  e  $250\text{ bar}$ , al fine di condurre la reazione in modo adeguato con una conversione relativamente buona rispetto al massimo teorico, come spiegato nella sezione 3.1.

Azoto e idrogeno entrano nel reattore Haber-Bosch simulato come un reattore tubolare con un diametro di 2 metri e una lunghezza di 6 metri come dati per la prima simulazione. Nella Figura 6.5 è mostrata la prima simulazione condotta in Aspen Plus:

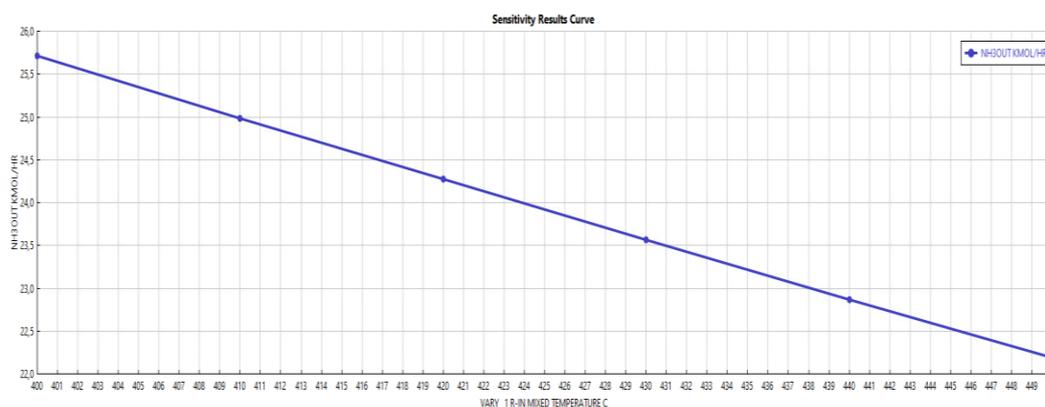


**Figura 6.5:** Schema della simulazione iniziale presa dal worksheet di Aspen Plus.

### 6.1.1 Ottimizzazione della Temperatura del Reattore Haber-Bosch

Come descritto nella sottosezione 3.1, il reattore Haber-Bosch opera in un range di temperatura tra  $400\text{-}450\text{ }^\circ\text{C}$  e di pressione tra  $150\text{-}250\text{ bar}$ . In Aspen Plus è stata condotta un'ottimizzazione al fine di determinare la massima conversione di ammoniaca dal reattore in funzione della temperatura a pressione di  $250\text{ bar}$ .

È stata condotta una sensitivity riguardante la temperatura di alimentazione dell'Haber-Bosch. Si è scoperto che la massima produzione di ammoniaca prodotta dal reattore si ottiene a  $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$  e  $P = 250\text{ bar}$ , il che concorda con i principi termodinamici e cinetici descritti nella sottosezione 3.1.3. Nella Figura 6.6 è mostrata l'analisi di sensibilità condotta



**Figura 6.6:** Sensitivity operata: ammoniaca in uscita dal reattore al variare della temperatura.

Come si può vedere, vi è una maggiore quantità di ammoniaca prodotta a temperature più basse.

Infine, le quantità di azoto, idrogeno e ammoniaca che escono dal reattore sono:

$$n_{N_2,out} = 48,31 \text{ kmol/h}$$

$$n_{H_2,out} = 144,931 \text{ kmol/h}$$

$$n_{NH_3,out} = 25,71 \text{ kmol/h}$$

La conversione dell'azoto può essere calcolata utilizzando l'equazione (6.1) (lo stesso tipo di calcolo può essere ripetuto per l'idrogeno):

$$\text{Conv} = \frac{n_{N_2,feed} - n_{N_2,out}}{n_{N_2,feed}} = 0,2136 = 21,36\% \quad (6.1)$$

## 6.1.2 Calcolo del Recupero dell'Ammoniaca

Come indicato in [40], la condensazione dell'ammoniaca avviene a una temperatura di circa  $-20^\circ\text{C}$  in un condensatore utilizzando R-404A come fluido refrigerante, che ha un punto di ebollizione di  $-46^\circ\text{C}$  a 1 atm. L'ammoniaca, in altri processi viene stoccata a  $-33^\circ\text{C}$  e a 10 bar.

La simulazione consiste invece separatore flash che opera a  $-20^\circ\text{C}$  con una caduta di pressione trascurabile. In questo flash entra il flusso di uscita dal reattore Haber-Bosch e ne esce un flusso di vapore (contenente principalmente idrogeno e azoto) e un flusso liquido (contenente principalmente ammoniaca), come mostrato nella Figura 6.5.

L'importanza di questo passaggio è determinare il recupero dell'ammoniaca ottenuto nel flash a  $-20^\circ\text{C}$ , al fine di ottenere la quantità effettiva di idrogeno da alimentare. La Figura 6.7 ottenuta dal software Aspen Plus rappresenta la tabella dei flussi molari.

	Units	R-IN	EXIT-R	N2H2OUT	NH3
<b>- Mole Flows</b>	<b>kmol/hr</b>	<b>244,66</b>	<b>218,95</b>	<b>193,228</b>	<b>25,7223</b>
N2	kmol/hr	61,165	48,3102	45,21	3,10022
H2	kmol/hr	183,495	144,931	144,931	1,25053e-06
NH3	kmol/hr	1,49e-05	25,7096	3,08757	22,622

**Figura 6.7:** Stream table relativa alla simulazione sopra descritta.

Il recupero di  $NH_3$  ottenuto dal fondo del flash può essere calcolato mediante l'equazione (6.2), (i nomi dei flussi corrispondono ai nomi dati nella simulazione di Aspen Plus, come mostrato nella figura 6.5):

$$NH_{3,recov} = 100 \cdot \frac{n_{NH_3,NH3}}{n_{NH_3,EXIT-R}} \quad (6.2)$$

In cui:

- $n_{NH_3,NH_3}$  rappresenta le moli di  $NH_3$  nella corrente  $NH_3$ ;
- $n_{NH_3,EXIT-R}$  rappresenta le moli di  $NH_3$  nella corrente  $EXIT-R$ .

In altre parole, questo rappresenta le moli di  $NH_3$  ottenute a valle della separazione rispetto alle moli totali di  $NH_3$  che entrano nel flash. Per un flash che opera a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , il recupero ottenuto utilizzando l'equazione (6.2) è stato del 88%.

Pertanto, la quantità di idrogeno e azoto necessaria, tenendo conto della conversione del reattore e del recupero del flash, è:

$$n_{H_2,feed} = 183,495 \cdot \frac{1}{0,21} \cdot \frac{1}{0,87} = 1004,35 \text{ kmol/h}$$

$$n_{N_2,feed} = 61,165 \cdot \frac{1}{0,21} \cdot \frac{1}{0,87} = 334,784 \text{ kmol/h}$$

## 6.2 Elettrolizzatore Alcalino (AWE)

Per la produzione di idrogeno necessario, è stata effettuata una simulazione di un elettrolizzatore utilizzando un blocco calcolatore Excel integrato con Aspen Plus. Questo blocco calcolatore riceve gli input necessari, sia manualmente che da Aspen Plus, e attraverso formule predefinite calcola gli output richiesti, tra cui la quantità di  $H_2$  prodotta.

La maggior parte dei parametri e delle formule utilizzate per questa simulazione sono stati tratti da [41], che descrive un modello di elettrolizzatore alcalino realizzato in Aspen Custom Modeler seguendo l'equazione (3.10). Nel modello di base è stato utilizzato un modello di elettrolita NRTL (Non-Random Two-Liquid) per il calcolo dei parametri nella simulazione.

Perché questa reazione si verifichi, è necessario fornire una tensione minima nota come tensione reversibile ( $V_{rev}$ ), che ha un valore di 1,229 V a STP (calcolato nell'equazione (3.13)). Tuttavia, il potenziale di cella è sempre più elevato a causa dell'irreversibilità, questa tensione aggiuntiva viene chiamata sovratensione.

Pertanto, il potenziale di cella ( $V_{cell}$ ) può essere definito come la somma dei potenziali reversibili più le sovratensioni. Nel caso di un elettrolizzatore ad acqua alcalina (AWE), queste sovratensioni sono:

- Sovratensione di attivazione ( $\hat{\eta}_{act}$  e  $\hat{\eta}_{pn}$ ).
- Sovratensione ohmica ( $\hat{\eta}_{hm}$ ).
- Sovratensione di concentrazione ( $\hat{\eta}_{conc}$ ).

### 6.2.1 Calcolo del Potenziale Reale di Cella e della Quantità d'Acqua Necessaria

La curva di polarizzazione mostra la tensione necessaria per condurre la reazione elettrochimica per una data densità di corrente. In [41], è stato sviluppato un modello semi-empirico per determinare la curva di polarizzazione di un elettrolizzatore alcalino (AWE). Questo modello calcola il potenziale reale di cella in funzione della temperatura (T), della

pressione (P), della densità di corrente (i) e di altri parametri. Poiché le sovratensioni di concentrazione si verificano a densità di corrente molto elevate (che non è il caso di un AWE), sono state trascurate. L'equazione (6.3) rappresenta il modello semi-empirico appena descritto:

$$V_{\text{cell}} = V_{\text{rev}} + [(r_1 + d_1) + r_2 \cdot T + d_2 \cdot P]i + s \cdot \log\left[\left(t_1 + \frac{t_2}{T} + \frac{t_3}{T^2}\right)i + 1\right] \quad (6.3)$$

In cui:

- T è la temperatura in °C;
- P è la pressione in bar;
- i è la densità di corrente in A/m<sup>2</sup>;
- r<sub>1</sub>, r<sub>2</sub>, d<sub>1</sub>, d<sub>2</sub>, s, t<sub>1</sub>, t<sub>2</sub>, t<sub>3</sub> sono parametri.

È anche possibile misurare l'efficienza dell'elettrolizzatore utilizzando l'efficienza di Faraday. Questo parametro confronta le moli di H<sub>2</sub> prodotte e le moli teoriche che avrebbero dovuto essere prodotte tramite l'equazione (6.4):

$$n_F = \frac{n_{\text{H}_2, \text{prod}}}{n_{\text{H}_2, \text{th}}} \quad (6.4)$$

Analogamente alla curva di polarizzazione, questa efficienza può essere modellata da un'espressione empirica (6.5) per una data temperatura e densità di corrente, utilizzando quattro parametri. La pressione è ininfluyente rispetto alla quantità di H<sub>2</sub> prodotta.

$$n_F = \frac{i^2}{f_{11} + f_{12} \cdot T + i^2} \cdot (f_{21} + f_{22} \cdot T) \quad (6.5)$$

In cui:

- T è la temperatura in °C;
- i è la densità di corrente in A/m<sup>2</sup>;
- f<sub>11</sub>, f<sub>12</sub>, f<sub>21</sub>, f<sub>22</sub> sono parametri.

Inoltre, è stato proposto un modello per la diffusione dell'idrogeno nell'ossigeno (HTO) in funzione della temperatura (T), della densità di corrente (i) e della pressione (P) nell'elettrolizzatore (6.6). Questo valore rappresenta l'irreversibilità del processo: una certa quantità di H<sub>2</sub> prodotto diffonde nell'ossigeno e pertanto non è più recuperabile. La diffusione dell'ossigeno nell'idrogeno è considerata trascurabile.

$$\text{HTO} = \left[ C_1 + C_2 \cdot T + C_3 \cdot T^2 + (C_4 + C_5 \cdot T + C_6 \cdot T^2) \cdot \exp\left(\frac{C_7 + C_8 \cdot T + C_9 \cdot T^2}{i}\right) \right] \\ + \left[ E_1 + E_2 \cdot P + E_3 \cdot P^2 + (E_4 + E_5 \cdot P + E_6 \cdot P^2) \right] \\ \cdot \exp\left(\frac{E_7 + E_8 \cdot P + E_9 \cdot P^2}{i}\right) \quad (6.6)$$

In cui:

- T è la temperatura in °C;
- P è la pressione in bar;
- i è la densità di corrente in A/m<sup>2</sup>;
- C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub>, E<sub>4</sub>, E<sub>5</sub>, E<sub>6</sub>, E<sub>7</sub>, E<sub>8</sub>, E<sub>9</sub> sono costanti.

Per determinare le moli di idrogeno diffuse nell'ossigeno, dobbiamo moltiplicare questo valore (6.6) per le moli di ossigeno prodotte (6.7),

$$n_{\text{HTO}} = n_{\text{O}_2, \text{prod}} \cdot \text{HTO} \quad (6.7)$$

Il tasso di produzione di idrogeno all'anodo dipende dal comportamento elettrochimico delle celle e può essere determinato attraverso l'efficienza di Faraday (6.8),

$$n_{\text{H}_2, \text{output}} = n_{\text{F}} \cdot \frac{I}{z \cdot F} \cdot N \quad (6.8)$$

In cui

- I è la corrente in A;
- z è il numero di elettroni scambiati (2 per l'elettrolisi dell'acqua);
- F è la costante di Faraday pari a 96485 C/mol;
- N è il numero di celle nello stack dell'elettrolizzatore.

La quantità di ossigeno e acqua prodotta è determinata in base alla stechiometria della reazione. Dobbiamo anche tenere conto del bilancio in massa dell'idrogeno che si diffonde (HTO). Pertanto, i bilanci di massa possono essere espressi utilizzando le formule (6.9), (6.10), (6.11), (6.12), (6.13) e (6.14).

$$n_{\text{H}_2, \text{cat}} + n_{\text{H}_2, \text{an}} = n_{\text{H}_2, \text{prod}} \quad (6.9)$$

$$n_{\text{H}_2, \text{an}} = n_{\text{HTO}} \quad (6.10)$$

$$n_{\text{O}_2, \text{an}} + n_{\text{O}_2, \text{prod}} = \frac{1}{2} n_{\text{H}_2, \text{prod}} \quad (6.11)$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}, \text{feed}} = \frac{n_{\text{H}_2, \text{prod}}}{n_{\text{F}}} \quad (6.12)$$

$$n_{\text{H}_2, \text{cat}} = n_{\text{H}_2, \text{output}} \quad (6.13)$$

$$n_{\text{H}_2\text{O,prod}} = n_{\text{H}_2\text{O,feed}} - n_{\text{H}_2,\text{prod}} \quad (6.14)$$

In cui:

- $n_{\text{H}_2,\text{cat}}$  sono le moli di idrogeno prodotte al catodo,
- $n_{\text{H}_2,\text{an}}$  sono le moli di idrogeno prodotte all'anodo,
- $n_{\text{H}_2,\text{prod}}$  è la quantità di idrogeno prodotta in totale nell'elettrolizzatore,
- $n_{\text{O}_2,\text{an}}$  sono le moli di ossigeno prodotte all'anodo,
- $n_{\text{H}_2\text{O},\text{feed}}$  è la quantità di acqua che deve essere fornita all'elettrolizzatore per produrre una quantità di idrogeno equivalente a  $n_{\text{H}_2,\text{prod}}$ .

Poiché non tutta l'acqua alimentata all'elettrolizzatore reagisce, dobbiamo utilizzare l'efficienza faradica per calcolare questo valore, e  $n_{\text{H}_2,\text{output}}$  è la quantità totale di idrogeno che esce dal catodo, ovvero le moli necessarie per produrre  $\text{NH}_3$ .

L'ultimo passo è calcolare la potenza per il funzionamento dello stack ( $W_{\text{stack}}$ ), che può essere calcolato con l'equazione (6.15),

$$W_{\text{stack}} = V_{\text{stack}} \cdot I = (V_{\text{cell}} \cdot N) \cdot (I \cdot A_{\text{cell}}) \quad (6.15)$$

In cui:

- $V_{\text{cell}}$  è la tensione che deve essere applicata all'elettrolizzatore in V;
- $N$  è il numero di celle dell'elettrolizzatore;
- $i$  è la densità di corrente in  $\text{A/m}^2$ ;
- $A_{\text{cell}}$  è l'area attiva dell'elettrodo in  $\text{m}^2$ .

I parametri utilizzati per calcolare tutti questi valori sono elencati nella Tabella 6.1

**Tabella 6.1:** Coefficienti considerati per il modello elettrochimico dell'AWE.

Modello	Coefficiente	Valore	Unità di misura
<b>Curva di Polarizzazione</b>	$r_1$	$4,45153 \cdot 10^{-5}$	$\Omega m^2$
	$r_2$	$6,88874 \cdot 10^{-9}$	$\Omega m^2 \text{ } ^\circ C^{-1}$
	$d_1$	$-3,12996 \cdot 10^{-6}$	$\Omega m^2$
	$d_2$	$4,47137 \cdot 10^{-7}$	$\Omega m^2 \text{bar}^{-1}$
	$s$	0,33824	V
	$t_1$	-0,01539	$m^2 A^{-1}$
	$t_2$	2,00181	$m^2 \text{ } ^\circ C A^{-1}$
	$t_3$	15,24178	$m^2 A^{-1}$
<b>Efficienza Faradica</b>	$f_{11}$	478645,74	$A^2 m^{-4}$
	$f_{12}$	-2953,15	$A^2 m^{-4} \text{ } ^\circ C^{-1}$
	$f_{21}$	1,03960	-
	$f_{22}$	-0,00104	$^\circ C^{-1}$
<b>Purezza del gas (H<sub>2</sub> in O<sub>2</sub>)</b>	$C_1$	0,09901	-
	$C_2$	-0,00207	$^\circ C^{-1}$
	$C_3$	$1,31064 * 10^{-5}$	$^\circ C^{-2}$
	$C_4$	-0,08433	-
	$C_5$	0,00179	$^\circ C^{-1}$
	$C_6$	$-1,1339 * 10^{-5}$	$^\circ C^{-2}$
	$C_7$	1481,45	$Am^{-2}$
	$C_8$	-23,60345	$Am^{-2} \text{ } ^\circ C^{-1}$
	$C_9$	-0,25774	$Am^{-2} \text{ } ^\circ C^{-2}$
	$E_1$	3,71417	-
	$E_2$	-0,93063	$\text{bar}^{-1}$
	$E_3$	0,05817	$\text{bar}^{-2}$
	$E_4$	-3,72068	-
	$E_5$	0,93219	$\text{bar}^{-1}$
	$E_6$	-0,05826	$\text{bar}^{-2}$
	$E_7$	-18,38215	$Am^{-2}$
	$E_8$	5,87316	$Am^{-2} \text{bar}^{-1}$
$E_9$	-0,46425	$Am^{-2} \text{bar}^{-2}$	

La temperatura d'esercizio, la pressione, il numero di celle e la concentrazione dell'elettrolita del modello dell'elettrolizzatore di [41], sono stati utilizzati come parametri per la nostra

simulazione del caso base. Inoltre, l'AWE progettato nell'articolo è in grado di operare tra 40-80 °C e 1-10 bar. L'area degli elettrodi e la potenza di ingresso dello stack verranno modificate al fine di ottenere la quantità desiderata di ammoniaca prodotta. Pertanto, conoscendo questo valore, i parametri dell'elettrolizzatore possono essere modificati per raggiungerlo. Inoltre, fissando i parametri dell'elettrolizzatore, è possibile risolvere tutti i bilanci di massa.

Infine, sono state considerate alcune ipotesi al fine di semplificare il processo di simulazione:

- Tutti i processi operano in stato stazionario.
- Tutti i gas nel sistema si comportano come gas ideali.
- L'acqua deionizzata liquida è alimentata al sistema in condizioni ambientali di riferimento a 298 K.
- Idrogeno e ossigeno in uscita hanno la stessa temperatura e pressione dello stack dell'elettrolizzatore.
- Lo stack di AWE è operato a pressione di anodo e catodo bilanciate.

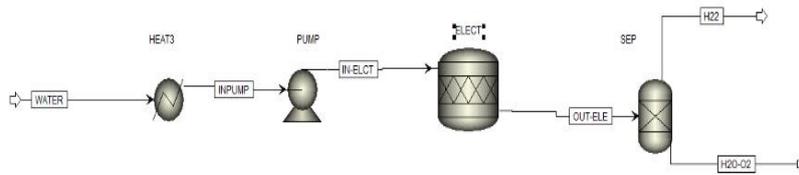
## 6.2.2 Simulazione della Cella Elettrolitica Alcalina sul Software

In primo luogo, viene simulata la corrente di alimentazione. Questa consiste in una miscela di acqua-KOH con una frazione molare dell'elettrolita del 0,35 a condizioni standard di temperatura e pressione (STP). La portata massica della corrente di alimentazione sarà ottenuta mediante un blocco calcolatore che riceve una quantità desiderata di ammoniaca. Successivamente l'alimentazione viene riscaldata alla temperatura desiderata, che corrisponde a 75°C. Successivamente, viene pressurizzata tramite una pompa alla pressione desiderata di 7 bar.

Infine, l'alimentazione riscaldata e pressurizzata entra nello stack elettrolizzatore. Questo stack di elettrolizzatori funziona mediante un blocco calcolatore Excel, che fornisce come principali output la produzione di idrogeno e la quantità necessaria di acqua da alimentare all'elettrolizzatore, oltre all'input di potenza elettrica richiesto. La Tabella 6.2 mostra gli input che devono essere inseriti nel blocco calcolatore al fine di ottenere gli output desiderati. Alcuni input saranno presi da Aspen, mentre altri saranno inseriti direttamente nel blocco calcolatore.

**Tabella 6.2:** Parametri usati per la simulazione della cella

Input	Valore	Unità di misura
Temperatura dell'elettrolizzatore ( $T_{\text{elect}}$ )	75	°C
Pressione dell'elettrolizzatore ( $P_{\text{elect}}$ )	7	bar
Numero di Elettroni Trasferiti ( $z$ )	2	-
Numero di Celle ( $N$ )	12	-
Densità di Corrente ( $i$ )	5000	A/m <sup>2</sup>
Costante di Faraday ( $F$ )	96485	C/mol
Concentrazione dell'elettrolita	0,35	-



**Figura 6.8:** Schema della sezione di elettrolisi implementata in Aspen Plus.

### 6.2.3 Calcolo della Tensione

Poiché l'elettrolizzatore non opera alle condizioni standard di temperatura e pressione (STP), l'equazione (3.13) non si applica a questo caso. In [42] viene descritta un'equazione empirica per il calcolo della tensione reversibile  $V_{rev}$  per una cella di elettrolisi alcalina dell'acqua a una data temperatura e pressione.

Un'intensità di corrente  $i = 5000 \text{ A/m}^2$  è stata utilizzata come caso base, poiché è la densità di corrente più alta che può essere fornita a un AWE, oltre al fatto che si ottiene un'efficienza faradica più elevata nell'intervallo tra 2000 e 5000  $\text{A/m}^2$ . Utilizzando l'equazione (6.16) per un elettrolizzatore a  $T = 348 \text{ K}$  e  $P = 7 \text{ bar}$  si ottiene il seguente valore:

$$V_{rev} = 1,5184 - 1,5421 \cdot 10^{-3}T + 9,523 \cdot 10^{-5}T \ln(T) + 9,84 \cdot 10^{-8}T^2 = 1,19 \text{ V} \quad (6.16)$$

In cui:

- $T$  è la temperatura in K;
- $V_{rev}$  in V.

Sostituendo il valore ottenuto nell'equazione (6.3) il potenziale di cella risulta:

$$V_{cell} = 2,039 \text{ V}$$

L'efficienza Faradica è così ottenuta dall'equazione (6.5):

$$\eta_F = 0,952 = 95,2 \%$$

### 6.2.4 Quantitativo d'Acqua Richiesto

Per ottenere la quantità di acqua richiesta per la produzione di idrogeno, dobbiamo considerare la quantità di  $\text{H}_2$  che deve essere prodotta al fine di ottenere 50 tonnellate al giorno. Come calcolato nella sezione 6.1.2, la quantità di  $\text{H}_2$  necessaria è:

$$n_{\text{H}_2, \text{output}} = 183,495 \cdot \frac{1}{0,21} \cdot \frac{1}{0,87} = 1004,35 \text{ kmol/h}$$

Bisogna considerare la quantità di idrogeno che diffonde nell'ossigeno, ottenibile mediante le equazioni (6.6) e (6.7):

$$\text{HTO} = 0,0073$$

Con i valori  $n_{\text{H}_2, \text{output}}$  e  $\text{HTO}$ , l' $\text{H}_{2, \text{prod}}$  si calcola mediante le equazioni (6.10), (6.11), (6.12), (6.14):

$$n_{H_2,prod} = n_{H_2,output} + n_{HTO}$$

$$n_{H_2,prod} - n_{HTO} = n_{H_2,output}$$

$$n_{H_2,prod} - n_{O_2,prod} \cdot HTO = n_{H_2,output}$$

$$n_{H_2,prod} - n_{H_2,prod} \cdot \frac{1}{2}HTO = n_{H_2,output}$$

Il quantitativo di idrogeno risulta quindi,

$$n_{H_2,prod} = \frac{n_{H_2,output}}{1 - \frac{HTO}{2}} = 1008,051 \text{ kmol/h} \quad (6.17)$$

Di conseguenza il quantitativo d'acqua necessario per condurre il processo si calcola con l'equazione (6.12):

$$n_{H_2O,feed} = 1059,09 \text{ kmol/h}$$

Usando l'equazione (6.11) e (6.14) l'ossigeno e l'acqua prodotti sono:

$$n_{O_2,prod} = 504,03 \text{ kmol/h}$$

$$n_{H_2O,prod} = 51,04 \text{ kmol/h}$$

Sapendo che la corrente di alimentazione è composta dal 65% di acqua, risulta che:

$$n_{feed} = 1629,37 \text{ kmol/h} \quad (6.18)$$

## 6.2.5 Elettricità Necessaria

Conoscendo i valori calcolati sopra, è necessario calcolare l'area dell'elettrolizzatore necessaria per ottenere la quantità di acqua appena calcolata ( $n_{H_2O,feed}$ ). Come espresso dall'equazione (6.15), la relazione tra l'area dell'elettrolizzatore e  $W_{stack}$  è lineare; pertanto, la relazione tra idrogeno prodotto e  $W_{stack}$  è anch'essa lineare, poiché la produzione di idrogeno dipende linearmente dall'input di corrente. Dall'equazione (6.8), possiamo calcolare la corrente necessaria da fornire all'elettrolizzatore:

$$I = 4.713.481,22 \text{ A} = 4713,48 \text{ kA}$$

$$\text{Sapendo che } I = \frac{i}{A_{cell}},$$

$$A_{cell} = 942,7 \text{ m}^2$$

In fine usando l'equazione (6.15), la potenza elettrica necessaria per l'elettrolizzatore alcalino risulta:

$$W_{stack} = 115.332,033 \text{ kW} = 115,33 \text{ MW}$$

## 6.3 Unità Frazionamento dell'Aria

Una tipica unità di separazione dell'aria (ASU) con distillazione criogenica utilizza un compressore multistadio con refrigerazione intermedia. L'ASU modellata in Aspen Plus sarà una semplificazione di questo processo, che comprende un compressore, uno scambiatore col fine di raffreddare la corrente (cooler) e una colonna di distillazione.

### 6.3.1 Aspen Plus Modello ASU

L'aria viene alimentata alla colonna di distillazione a una temperatura di 298 K e a una pressione di 1 bar. È composta dal 78,1% di N<sub>2</sub>, 20,96% di O<sub>2</sub> e 0,94% di Ar, tutti su base volumica. Dalla quantità di idrogeno da alimentare all'Haber Bosch calcolato nella sezione sezione 6.1, la portata molare di azoto è calcolabile mediante stechiometria (5.1):

$$n_{N_2,feed} = \frac{1004,35}{3} = 334,9 \text{ kmol/h}$$

L'aria necessaria è calcolata in base alla composizione della stessa:

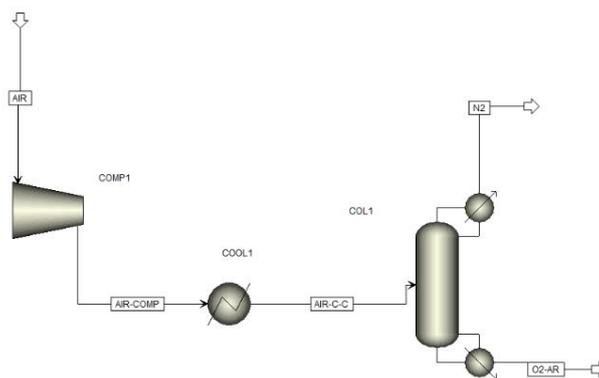
$$n_{air,feed} = \frac{334,9}{0,781} = 428,8 \text{ kmol/h}$$

Trascurando i componenti dell'aria meno concentrati, le quantità di ossigeno e argon risultano:

$$n_{O_2,feed} = 89,99 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}; \quad n_{Ar,feed} = 4,03 \text{ kmol/h}$$

Il primo step è la compressione dell'aria mediante un compressore isentropico, che aumenta la pressione del flusso d'aria fino a 6,5 bar. Il secondo passo è il raffreddamento dell'aria compressa. Il punto critico dell'aria è a -140,7 °C, pertanto, l'aria deve essere raffreddata a una temperatura inferiore a questo valore per poter condensare. L'aria è stata raffreddata attraverso uno scambiatore di calore fino a -172 °C, valore preso da [22]. Il terzo passo è il processo di separazione. Per un processo che richiede grandi quantità di N<sub>2</sub>, è consigliabile utilizzare la distillazione criogenica. Per questo caso, è stata simulata una colonna di distillazione per separare l'N<sub>2</sub> dall'O<sub>2</sub> e l'Ar. In questa colonna, l'azoto gassoso esce come distillato in testa alla colonna, poiché l'azoto ha maggiore tensione di vapore, mentre l'ossigeno e l'argon escono dalla coda della colonna. La separazione tra O<sub>2</sub> e Ar non verrà modellata, in quanto non è necessaria per il processo di produzione di ammoniaca. Per simulare la colonna di distillazione, prima viene simulata una colonna DSTWU. La colonna DSTWU calcola la quantità richiesta di piatti, lo stadio di alimentazione, il rapporto distillato/alimentazione, il rapporto di riflusso, il carico termico del ribollitore, il carico termico del condensatore e le temperature del distillato e della coda. Per calcolare questi valori, è necessario inserire il numero richiesto di piatti o il rapporto di riflusso desiderato, la pressione del condensatore e del riempitore, le specifiche del condensatore (totale o parziale) e il recupero desiderato dei componenti leggeri e pesanti. Come caso base, è stato scelto un rapporto di riflusso desiderato pari a 1,5 volte il minimo rapporto di riflusso, una pressione del condensatore e del riempitore di 6,5 bar (ipotizzando una caduta di pressione trascurabile lungo la colonna) e un recupero del 99,99% di N<sub>2</sub> come distillato. Con questi parametri, sono stati calcolati i seguenti requisiti per ottenere un recupero del 99,99%:

- Rapporto di riflusso molare: 1,3282
- Numero di stadi: 37
- Stadio di alimentazione: 19 (on stage)
- Riscaldamento richiesto al ribollitore: 1292,92 kW
- Raffreddamento richiesto al condensatore: 681,012 kW
- Temperatura del distillato: -175,6 °C
- Temperatura della coda: -160,8 °C
- Rapporto distillato/alimentazione: 0,781



**Figura 6.9:** Schema dell'unità ASU in Aspen Plus.

La colonna DSTWU deve essere sostituita da un'unità colonna RADFRAC al fine di condurre una “design specification”. Questa design specification verrà effettuata per determinare il rapporto distillato su alimentazione specifico e il rapporto di riflusso necessari per ottenere una purezza di azoto del 99,99% nel distillato e un recupero dell'azoto di almeno il 99,99%. Dopo aver condotto la design specification, il rapporto distillato su alimentazione e il rapporto di riflusso molare necessari per ottenere la purezza e il recupero desiderati del 99,99 sono:

Rapporto distillato su alimentazione = 0,781

Rapporto di riflusso molare = 1,96

Dopo aver condotto la design specification, sono stati determinati i seguenti requisiti per la colonna di distillazione:

- Rapporto di riflusso molare: 1,96
- Numero di stadi: 37
- Stadio di alimentazione: 19 (allo stadio)

- Riscaldamento richiesto al ribollitore: 1610 kW
- Raffreddamento richiesto al condensatore: 998,19 kW
- Temperatura del distillato: -175,6 °C
- Temperatura del fondo: -160,8 °C
- Rapporto distillato su alimentazione: 0,781

Infine, la composizione del flusso in uscita dalla colonna di distillazione (distillato) è:

$$n_{N_2,dist} = 334,87 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}; n_{O_2,dist} = 0,009 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}; n_{Ar,dist} = 0,023 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

Ciò soddisfa i requisiti per un flusso che entra in un reattore Haber-Bosch (purezza molare del 99,99%).

## 6.4 Reattore Haber-Bosch

In questa sottosezione, verrà simulata la simulazione del processo Aspen Plus di un reattore Haber-Bosch. Come indicato nella sezione 6.1, il reattore opera a  $T = 400$  °C e  $P = 250$  bar per la massima produzione di ammoniaca. Il reattore simulato sarà adiabatico per scopi di semplificazione.

Il flusso di idrogeno in uscita dall'elettrolizzatore esce a 25 °C, mentre il flusso di azoto in uscita dalla colonna di distillazione esce a -175,6 °C. Pertanto, deve essere riscaldato tramite uno scambiatore di calore a 25 °C. In seguito, entrambi i flussi sono miscelati tramite un miscelatore.

Questa corrente mista entra in un compressore che la porta alla pressione desiderata di 250 bar. Successivamente, mediante uno scambiatore di calore la corrente viene portata a  $T = 400$  °C. Infine, la corrente entra nel reattore Haber-Bosch, dove avviene la reazione di Haber-Bosch.

Nella Figura 6.10 è mostrata la simulazione di Aspen Plus per il processo di Haber-Bosch



**Figura 6.10:** Schema della sezione Haber-Bosch in Aspen Plus.

### 6.4.1 Ottimizzazione delle Dimensioni del Reattore

In questa sottosezione, le dimensioni del reattore verranno ottimizzate al fine di massimizzare la conversione rispetto al volume minimo richiesto, poiché la lunghezza del reattore è scelta in base a come cambia la conversione, selezionando il suo valore ottimale quando la conversione inizia a cambiare troppo poco.

Come riportato in [31], il reattore è influenzato da un rapporto lunghezza-diametro di almeno due (6.19),

$$\frac{L_{\text{reactor}}}{D_{\text{reactor}}} \geq 2 \quad (6.19)$$

In aggiunta a questo, l'ottimizzazione riportata ha stabilito che il punto ottimale per il funzionamento è quando il vincolo (6.19) è uguale a 2. Pertanto, il vincolo (6.20) è stato utilizzato nella simulazione:

$$\frac{L_{\text{reactor}}}{D_{\text{reactor}}} = 2 \quad (6.20)$$

La procedura per determinare le dimensioni del reattore è stata la seguente:

1. Selezione di un caso base per la sensitivity: Sono state scelte un diametro di 0,5 metri e una lunghezza di 1 metro come valori base.
2. Condurre una sensitivity fissando il diametro e modificando la lunghezza di 0,05 metri in ciascuna iterazione e calcolare la conversione fino a quando la lunghezza raggiunge 4 metri.
3. Tracciare la curva di conversione vs lunghezza.
4. Selezionare la lunghezza in cui la variazione nella conversione diminuisce significativamente (in questo caso, quando si rileva una variazione nella conversione <0,01 %, quel valore viene scelto).
5. Calcolare il volume ottenuto con questa lunghezza e diametro.
6. Calcolare la lunghezza e il diametro che soddisfano il vincolo (9.20) per il volume ottenuto nel passo precedente.

Infine, con la sensitivity condotta in Aspen Plus, le dimensioni del reattore e il volume ottenuto sono riportati nella Tabella 6.4:

**Tabella 6.3:** Rassegna delle dimensioni del reattore Haber-Bosch

Parametro	Valore	Unità di misura
Lunghezza	1,22	m
Diametro	0,61	m
Volume	0,35	m <sup>3</sup>

Con questi parametri, l'ammoniaca prodotta è di:

$$n_{\text{NH}_3, \text{prod}} = 140,902 \text{ kmol/h} = 57, 59 \text{ t/d}$$

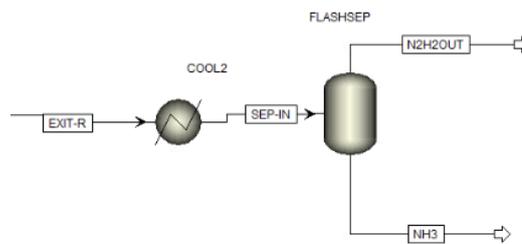
## 6.5 Separazione dell'Ammoniaca Mediante Condensazione

A valle del reattore Haber-Bosch, si ha la separazione dell'ammoniaca dai gas di coda azoto e idrogeno, al fine di soddisfare il requisito di produzione di 50 tonnellate metriche al giorno di ammoniaca.

Per il caso di base in Aspen Plus, il processo di separazione dell'ammoniaca consisterà in un condensatore e un flash. Il condensatore condensa l'ammoniaca, che ha un punto di ebollizione più alto rispetto all'azoto e all'idrogeno. Successivamente, l'unità di flash separa l'ammoniaca liquida dai gas di azoto e idrogeno.

Per questa simulazione, si avrà una refrigerazione a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  senza perdite di carico, con un successivo flash adiabatico anch'esso senza perdite di carico e che opera alla stessa temperatura.

Nella Figura 6.13 è mostrato il processo di separazione dell'ammoniaca per condensazione eseguito in Aspen Plus:



**Figura 6.11:** Schema della sezione di separazione dell'ammoniaca in Aspen Plus-

La quantità di ammoniaca prodotta nel flusso liquido in uscita dal flash è la seguente:

$$n_{\text{NH}_3, \text{outlet}} = 122,538 \text{ kmol/h} = 50,085 \text{ t/d.}$$



## 7. Efficientamento del Caso Base

### 7.1 Elettrolizzatore a Membrana Polimerica (PEM)

In questa sezione verrà descritto il modello di un elettrolizzatore con membrana polimerica elettrolitica (PEM) il cui scopo è quello di facilitare lo scambio di protoni fra anodo e catodo. Lo scopo dello sviluppo di questo elettrolizzatore PEM è confrontarlo con l'elettrolizzatore alcalino in termini di consumo di energia e costi necessari. Lo sviluppo verrà effettuato utilizzando un blocco calcolatore di Excel per i calcoli di Aspen Plus al fine di ottenere l'idrogeno ( $H_2$ ) necessario per il processo Haber-Bosch, seguendo la stessa procedura descritta nella sezione 6.2.

#### 7.1.1 Calcolo del Potenziale Reale di Cella e della Quantità d'Acqua Necessaria

In questa sottosezione vengono presentate le equazioni necessarie per determinare il potenziale reale di cella e la quantità di acqua richiesta per soddisfare i requisiti del processo. Innanzitutto, è necessario fare alcune ipotesi per il calcolo della differenza di potenziale al fine di utilizzare le seguenti equazioni [28]:

1. Gli effetti della pressione sono trascurabili.
2. Temperatura uniforme in tutte le celle.
3. Celle elettrolitiche PEM collegate in serie ed identiche fra loro: in questo modo la tensione totale di funzionamento della cella elettrolitica viene ottenuta moltiplicando la tensione della singola cella per il numero di celle collegate in serie.

La tensione minima necessaria per condurre la reazione è influenzata principalmente dalla temperatura e dalla pressione. Nei sistemi reali, deve essere applicato un potenziale maggiore a causa delle perdite cinetiche che occorrono alle piastre bipolari, agli elettrodi e alle resistenze interne. Il potenziale richiesto può essere scritto come la somma delle tensioni reversibili e delle sovratensioni. La maggior parte delle equazioni e delle relazioni utilizzate in questa sezione per calcolare la tensione reale sono tratte da [43].

La tensione necessaria per condurre l'elettrolisi in una PEM può essere espressa secondo l'equazione (7.1):

$$V_{\text{cell}} = E + \eta_{\Omega} + \eta_{\text{electrodes}} + \eta_{\text{conc}} \quad (7.1)$$

In cui  $\eta_{\text{electrodes}}$  è espresso come (7.2)

$$\eta_{\text{electrodes}} = \eta_{\text{act,a}} + \eta_{\text{act,c}} \quad (7.2)$$

- $E$  è la tensione di equilibrio,
- $\eta_{\Omega}$  è la sovratensione ohmica attraverso la membrana a scambio di protoni,
- $\eta_{\text{electrodes}}$  è la sovratensione di attivazione agli elettrodi, che è la somma della sovratensione di attivazione all'anodo ( $\eta_{\text{act,a}}$ ) e al catodo ( $\eta_{\text{act,c}}$ ) rispettivamente,

- $\eta_{\text{conc}}$  è la sovratensione di concentrazione, che può essere trascurata perché le limitazioni al trasporto di gas negli elettrodi sono trascurabili per l'elettrolisi PEM nelle normali condizioni operative.

Di conseguenza, la tensione richiesta può essere calcolata tramite l'equazione (7.3),

$$V_{\text{cell}} = E + \eta_{\Omega} + \eta_{\text{act,a}} + \eta_{\text{act,c}} \quad (7.3)$$

Innanzitutto, è necessario calcolare la tensione di equilibrio, che per l'elettrolisi PEM può essere espressa in modo empirico mediante l'equazione (7.4),

$$E = 1,23 - 0,9 \cdot 10^{-3}(T - 298) + 2,3 \frac{RT}{4F} \ln (P_{\text{H}_2}^2 P_{\text{O}_2}) \quad (7.4)$$

In cui:

- R è la costante universale dei gas = 8,314 J/mol·K;
- F è la costante di Faraday = 9,65 · 10<sup>4</sup> C/mol;
- T è la temperatura in Kelvin;
- $P_{\text{H}_2}$  e  $P_{\text{O}_2}$  sono le pressioni parziali di idrogeno e ossigeno in atmosfere.

In seguito, è necessario considerare la sovratensione ohmica attraverso la PEM. Questa sovratensione è causata dalla resistenza della membrana al trasporto degli ioni di idrogeno attraverso di essa. Per determinare questo valore, è necessario trovare la resistenza ionica della membrana, che è legata al grado di umidità, allo spessore della membrana e alla temperatura della membrana.

È più semplice trovare la conducibilità ionica e calcolare la resistenza ionica da tale valore. Un modo per calcolarlo è utilizzare un modello empirico (7.5) per determinare la conducibilità ionica totale  $\sigma(x)$  della membrana:

$$\sigma[\lambda(x)] = [0,5139\lambda(x) - 0,326] \cdot \exp \left[ 1268 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (7.5)$$

- x è la posizione in metri nella membrana rispetto all'interfaccia catodica;
- $\lambda(x)$  è il contenuto di acqua nella posizione x nella membrana. Questo valore può essere espresso linearmente in termini del contenuto di acqua alle interfacce membrana-elettrodo utilizzando l'equazione (7.6).

$$\lambda(x) = \frac{\lambda_a - \lambda_c}{L} x + \lambda_c \quad (7.6)$$

In cui:

- L è lo spessore della membrana in metri;
- $\lambda_a$  e  $\lambda_c$  indicano il contenuto di acqua all'interfaccia anodo-membrana e il contenuto di acqua all'interfaccia catodo-membrana.

Pertanto, la resistenza ohmica complessiva può essere determinata tramite (7.7),

$$R_{PEM} = \int_0^L \frac{dx}{\sigma[\lambda(x)]} \quad (7.7)$$

Di conseguenza, la sovratensione ohmica può essere espressa in termini della legge di Ohm (7.8),

$$\eta_{\Omega} = J \cdot R_{PEM} \quad (7.8)$$

Successivamente, è necessario determinare la sovratensione di attivazione. Questa sovratensione è una misura dell'attività degli elettrodi. Rappresenta la sovratensione richiesta per la reazione elettrochimica, che può essere espressa mediante l'equazione di Butler-Volmer (7.9),

$$J = J_{0,i} \left[ \exp\left(\frac{\alpha z F \eta_{act,i}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1 - \alpha) z F \eta_{act,i}}{RT}\right) \right], \quad i = a, c \quad (7.9)$$

In cui:

- $J_{0,i}$  è la densità di corrente di scambio in  $A/m^2$ ;
- Gli indici a e c rappresentano rispettivamente l'anodo e il catodo;
- $\alpha$  è il fattore simmetrico e  $z$  è il numero di elettroni coinvolti per reazione.

Tenendo conto che per l'elettrolisi dell'acqua  $z$  e  $\alpha$  assumono i valori di 2 e 0,5 (ipotizzando una simmetria perfetta), la sovratensione di attivazione può essere definita mediante l'equazione (7.10),

$$\eta_{act,i} = \frac{RT}{F} \sinh^{-1} \left( \frac{J}{2J_{0,i}} \right), \quad i = a, c \quad (7.10)$$

La densità di corrente di scambio è un parametro importante nel calcolo della sovratensione di attivazione, poiché rappresenta la cinetica della reazione. La densità di corrente di scambio può essere determinata utilizzando l'equazione (7.11),

$$J_{0,i} = J_i^{ref} \exp\left(-\frac{E_{act,i}}{RT}\right), \quad i = a, c \quad (7.11)$$

Infine, per calcolare la tensione richiesta per la reazione elettrochimica, dobbiamo sostituire le equazioni (7.4), (7.8) e (7.10) nell'equazione (7.3). Questo valore sarà in funzione della temperatura, delle tensioni di vapore di  $H_2$  e  $O_2$ , della densità di corrente, dei contenuti d'acqua, dello spessore della membrana e delle densità di corrente di scambio (che sono in funzione della temperatura). I valori tipici relativi al contenuto d'acqua, le energie di attivazione e le pressioni di vapore sono mostrati nella Tabella 7.1.

**Tabella 7.1:** Parametri Elettrolizzatore PEM. Tratta da [43].

Parametro	Valore	Unità di misura
$P_{O_2}$	1	Atm
$P_{H_2}$	1	Atm
$\lambda_a$	14	$\frac{\text{mol}_{H_2O}}{\text{mol}_{SO_3}}$
$\lambda_c$	10	$\frac{\text{mol}_{H_2O}}{\text{mol}_{SO_3}}$
$E_{act,a}$	76000	J/mol
$E_{act,c}$	180000	J/mol

Per determinare la quantità di acqua necessaria per ottenere la quantità desiderata di idrogeno calcolata nella sottosezione 6.1.2, sono stati utilizzati modelli, equazioni e relazioni reperiti da [44],[45],[46],[47].

Il tasso di produzione di idrogeno dall'elettrolizzatore al catodo, che dipende dal comportamento elettrochimico delle celle dell'elettrolizzatore e da diversi parametri, è determinabile mediante l'equazione (7.12).

$$n_{H_2,prod,PEM} = \frac{iAN_{cells}}{zF} \quad (7.12)$$

In cui:

- $n_{H_2,prod,PEM}$  rappresenta la quantità di moli di idrogeno prodotta al catodo in mol/s;
- $i$  è la densità di corrente in  $A/m^2$ ;
- $A$  è l'area attiva dell'elettrodo in  $m^2$ ;
- $N_{cells}$  è il numero di celle;
- $z$  è il numero di elettroni scambiati, che è pari a 2 per l'elettrolisi dell'acqua;
- $F$  è la costante di Faraday, che è pari a 96485 C/mol.

La quantità totale di acqua necessaria e l'ossigeno prodotto possono essere determinate attraverso le equazioni (7.13), (7.14), (7.15) e (7.16).

$$n_{H_2,cat,out,PEM} = n_{H_2,cat,in,PEM} + n_{H_2,prod,PEM} \quad (7.13)$$

$$n_{O_2,an,out,PEM} = n_{O_2,an,in,PEM} + n_{O_2,prod,PEM} \quad (7.14)$$

$$n_{H_2O,an,out,PEM} = n_{H_2O,an,in,PEM} - n_{H_2O,cons,PEM} - n_{H_2O,PEM}^{eo} - n_{H_2O,PEM}^{diff} + n_{H_2O,PEM}^{PE} \quad (7.15)$$

$$n_{\text{H}_2\text{O,cat,out,PEM}} = n_{\text{H}_2\text{O,cons,PEM}} + n_{\text{H}_2\text{O,PEM}}^{\text{eo}} + n_{\text{H}_2\text{O,PEM}}^{\text{diff}} - n_{\text{H}_2\text{O,PEM}}^{\text{PE}} \quad (7.16)$$

Pertanto, la quantità di acqua necessaria in entrata all'elettrolizzatore al fine di produrre la quantità richiesta di idrogeno al catodo può essere determinata utilizzando l'equazione (7.17),

$$\begin{aligned} n_{\text{H}_2\text{O,in,PEM}} &= n_{\text{H}_2\text{O,an,in,PEM}} \\ &= n_{\text{H}_2\text{O,out,an,PEM}} + n_{\text{H}_2\text{O,cons,PEM}} + n_{\text{H}_2\text{O,PEM}}^{\text{eo}} + n_{\text{H}_2\text{O,PEM}}^{\text{diff}} - n_{\text{H}_2\text{O,PEM}}^{\text{PE}} \end{aligned} \quad (7.17)$$

In cui:

- $n_{\text{H}_2,\text{cat},\text{out},\text{PEM}}$  rappresenta le moli di idrogeno che escono dal catodo;
- $n_{\text{H}_2,\text{cat},\text{in},\text{PEM}}$  rappresenta le moli di idrogeno che entrano attraverso il catodo;
- $n_{\text{H}_2,\text{prod},\text{PEM}}$  sono le moli di idrogeno prodotte nell'elettrolizzatore;
- $n_{\text{O}_2,\text{an},\text{out},\text{PEM}}$  rappresenta le moli di ossigeno che escono dall'anodo;
- $n_{\text{O}_2,\text{an},\text{in},\text{PEM}}$  rappresenta le moli di ossigeno che entrano attraverso l'anodo;
- $n_{\text{O}_2,\text{prod},\text{PEM}}$  sono le moli di ossigeno prodotte nell'elettrolizzatore;
- $n_{\text{H}_2\text{O},\text{an},\text{out},\text{PEM}}$  rappresenta le moli di acqua che escono dall'anodo;
- $n_{\text{H}_2\text{O},\text{an},\text{in},\text{PEM}}$  rappresenta le moli di acqua che entrano attraverso l'anodo;
- $n_{\text{H}_2\text{O},\text{cons},\text{PEM}}$  sono le moli di acqua che vengono consumate nell'elettrolizzatore;
- $n_{\text{H}_2\text{O,PEM}}^{\text{eo}}$  è un termine che tiene conto del trascinamento elettro-osmotico che è causato dal trasporto delle molecole d'acqua attraverso gli ioni di idrogeno;
- $n_{\text{H}_2\text{O,PEM}}^{\text{diff}}$  è un termine che tiene conto della diffusività dovuta dalla differenza di concentrazione tra anodo e catodo, la diffusione dell'acqua avviene dall'anodo al catodo;
- $n_{\text{H}_2\text{O,PEM}}^{\text{PE}}$  è un termine che tiene conto del flusso trasversale guidato dalla pressione, questo flusso va dal catodo all'anodo.

Nei lavori sopracitati, la diffusione dell' $\text{H}_2$  attraverso la membrana non è stata considerata, e si è utilizzata una resa faradica del 99%, simile ai risultati empirici.

$$\eta_{\text{F,PEM}} = 0,99 = 99\%$$

Il primo termine di diffusione che tiene conto del trascinamento elettro-osmotico può essere determinato mediante l'equazione (7.18),

$$n_{\text{H}_2,\text{prod},\text{PEM}} = \frac{n_d i A N_{\text{cells}}}{zF} \quad (7.18)$$

Dove  $n_d$  è un coefficiente che dipende dall'umidità della membrana  $\lambda$ , calcolabile mediante l'equazione (7.19),

$$n_d = 0,0029\lambda^2 + 0,05\lambda + 3,4 \cdot 10^{-19}$$

(7.19)

Il secondo termine diffusivo può essere ottenuto in funzione della differenza di concentrazione agli elettrodi, mediante l'equazione (7.20),

$$n_{\text{H}_2\text{O,PEM}}^{\text{diff}} = \frac{D_{\text{w,eff}}(C_{\text{w}}^{\text{an}} - C_{\text{w}}^{\text{cat}})AN_{\text{cells}}}{L} \quad (7.20)$$

Dove

$D_{\text{w,eff}}$  tiene conto della diffusività efficace, che considera la diffusività binaria efficace di  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ . Per questa simulazione, entrambi i valori saranno considerati uguali per semplificazione. La diffusività efficace può essere scritta in funzione del coefficiente di diffusione dell'acqua ( $D_{\text{w}}$ ), della porosità degli elettrodi ( $\epsilon$ ) e della soglia di percolazione ( $\epsilon_p$ ) utilizzando l'equazione (7.21),

$$D_{\text{w,eff}} = D_{\text{w}} \cdot \epsilon \cdot \left( \frac{\epsilon - \epsilon_p}{1 - \epsilon_p} \right)^\alpha \quad (7.21)$$

In cui:

- $\epsilon = 0,3$ ;
- $\epsilon_p = 0,11$ ;
- $D_{\text{w}} = 1,28 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ;
- $\alpha = 0,785$ , che è un coefficiente empirico.

La concentrazione di acqua in entrambi gli elettrodi può essere determinata tramite l'equazione (7.22),

$$C_i^{\text{w}} = \frac{\rho_{\text{m,dry}}}{M_{\text{m,dry}}} \lambda_i, i = \text{a, c} \quad (7.22)$$

In cui:

- $\rho_{\text{m,dry}}$  rappresenta la densità di una membrana asciutta espressa in  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;
- $M_{\text{m,dry}}$  è il peso equivalente di una membrana asciutta espresso in  $\text{kg}/\text{mol}$ .

Per ottenere l'ultimo termine diffusivo, si può utilizzare l'equazione (7.23),

$$n_{\text{H}_2\text{O,PEM}}^{\text{PE}} = - \frac{K_{\text{Darcy}} A \rho_{\text{w}} (p_{\text{cat}} - p_{\text{an}})}{L \mu_{\text{w}} M M_{\text{w}}} \quad (7.23)$$

In cui:

- $K_{\text{Darcy}}$  è la permeabilità della membrana all'acqua =  $1,58 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ ;
- $\rho_{\text{w}}$  è la densità dell'acqua;
- $M M_{\text{w}}$  è la massa molare dell'acqua pari a  $17 \text{ g}/\text{mol}$ ;
- $\mu_{\text{w}}$  è la viscosità dell'acqua.

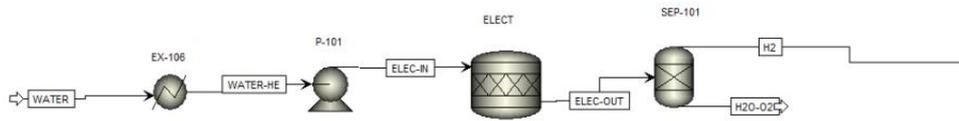
## 7.1.2 Simulazione dell'Elettrolizzatore a Membrana Polimerica sul Software

L'elettrolizzatore simulato in questa sezione ha la stessa temperatura di funzionamento, pressione e composizione dell'alimentazione del processo simulato nella sottosezione 6.2.2. La Tabella 7.2 mostra i diversi input che devono essere inseriti nel blocco del calcolatore al fine di ottenere gli output desiderati. Alcuni input verranno inseriti direttamente da Aspen, mentre altri saranno inseriti direttamente nel blocco del calcolatore.

**Tabella 7.2:** Input per la simulazione dell'elettrolizzatore PEM in Aspen Plus.

Input	Valore	Unità di misura
Temperatura dell'elettrolizzatore	75	°C
Pressione dell'elettrolizzatore	7	bar
Numero di celle (N)	12	cells
Densità di corrente (i)	5000	A/m <sup>2</sup>
Spessore della membrana (L)	$5 \cdot 10^{-6}$	m
Porosità della membrana ( $\epsilon$ )	0,3	-
Soglia di percolazione ( $\epsilon_p$ )	0,11	-
Umidità della membrana all'anodo ( $\lambda_a$ )	14	$\frac{\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{mol}_{\text{SO}_3}}$
Umidità della membrana al catodo ( $\lambda_c$ )	10	$\frac{\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{mol}_{\text{SO}_3}}$
Densità della membrana asciutta ( $\rho_{m,dry}$ )	2000	(kg/m <sup>3</sup> )
Massa equivalente della membrana asciutta ( $M_{m,dry}$ )	1,1	Kg/mol
Coefficiente di diffusione dell'acqua ( $D_w$ )	$(1,28 \cdot 10^{-10})$	(m <sup>2</sup> /s)
Permeabilità della membrana ( $K_{Darcy}$ )	$(1,58 \cdot 10^{-18})$	(m <sup>2</sup> )
Pressione parziale dell'idrogeno ( $P_{H_2}$ )	1	atm
Pressione parziale dell'ossigeno ( $P_{O_2}$ )	1	atm
Densità dell'acqua ( $\rho_w$ )	975	kg/m <sup>3</sup>
Massa molare dell'acqua ( $MM_w$ )	17	kg/kmol
Concentrazione dell'elettrolita nell'alimentazione	0,35	-
Numero di elettroni trasferiti (z)	2	-
Costante di Faraday (F)	96485	C/mol
Costante universale dei gas (R)	8,314	J/(K·mol)
Densità di corrente di scambio all'anodo ( $J_{A,0}$ )	0,00001	J/mol
Densità di corrente di scambio al catodo ( $J_{C,0}$ )	10	J/mol

Lo schema di processo dell'elettrolizzatore PEM è del tutto analogo a quello dell'Elettrolizzatore alcalino ed è rappresentato in Figura 7.1.



**Figura 7.1:** Schema di Processo dell'Elettrolizzatore PEM.

### 7.1.3 Calcolo della Tensione

Utilizzando l'equazione (7.4) per  $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$  (348 K), la tensione di equilibrio necessaria per effettuare l'elettrolisi dell'acqua è uguale a:

$$E = 1,185 \text{ V}$$

Per determinare la sovratensione ohmica, è necessario calcolare il valore dell'integrale dell'equazione (7.7) in funzione della temperatura e dello spessore della membrana utilizzati in questa simulazione. Per questo calcolo, l'integrale è stato risolto utilizzando l'integrazione numerica. In questo caso, è stato utilizzato il metodo dei trapezi composti (7.24):

$$\int_a^b f(x)dx \approx \frac{b-a}{2m} [f(x_1) + 2 \cdot \sum_{i=2}^m f(x_i) + f(x_{m+1})] \quad (7.24)$$

Dove  $m$  rappresenta il numero di intervalli per  $m+1$  nodi.

In questo caso, l'equazione (7.24) può essere scritta come (7.25) utilizzando 31 nodi,

$$R_{PEM} = \int_0^L \frac{dx}{\sigma[\lambda(x)]} \approx \frac{L-0}{2 \cdot 30} [f(x_1) + 2 \cdot \sum_{i=2}^{30} f(x_i) + f(x_{31})] = 5,04 \cdot 10^{-6} \quad (7.25)$$

$$\text{In cui } f(x_i) = \frac{1}{\sigma[\lambda(x_i)]}.$$

Quindi la sovratensione ohmica può essere calcolata utilizzando l'equazione (7.8), ottenendo il seguente valore:

$$\eta_{ohm} = 0,0252 \text{ V.}$$

Per le sovratensioni di attivazione, è necessario ottenere il fattore pre-esponenziale. A  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ , i valori della densità di corrente di scambio per anodo e catodo sono rispettivamente  $10^{-5} \text{ A/m}^2$  e  $10 \text{ A/m}^2$ . Sostituendo l'energia di attivazione e la densità di corrente di scambio per

$T = 353 \text{ K}$  nell'equazione (7.11), si può trovare che il fattore pre-esponenziale per ognuno di essi è:

$$J_a^{\text{ref}} = 1763,563 \text{ A/m}^2$$

$$J_c^{\text{ref}} = 4609,13 \text{ A/m}^2$$

Conoscendo il fattore pre-esponenziale per il catodo e l'anodo, la sovratensione di attivazione per il catodo e l'anodo può essere ottenuta tramite l'equazione (7.10):

$$\eta_{\text{act,c}} = 0,186 \text{ V}$$

$$\eta_{\text{act,a}} = 0,6 \text{ V}$$

Infine, con i valori della tensione di equilibrio, delle sovratensioni ohmiche e di attivazione, la tensione reale richiesta dalla cella può essere ottenuta mediante l'equazione (7.3), ottenendo il valore successivo:

$$V_{\text{PEM}} = 1,99 \text{ V}$$

#### 7.1.4 Quantitativo d'Acqua Richiesto

Come calcolato in precedenza, la quantità di ammoniaca richiesta è di  $122,33 \text{ kmol/h}$ , mentre la quantità di idrogeno necessaria in uscita è di  $1004,35 \text{ kmol/h}$ , dato che la conversione del reattore e l'efficienza di separazione rimangono invariate.

Utilizzando l'equazione (7.12), è possibile calcolare l'area dell'elettrodo attivo necessaria per ottenere la produzione di idrogeno richiesta al fine di soddisfare la domanda di ammoniaca:

$$A_{\text{cell}} = n_{\text{H}_2, \text{prod, PEM}} \cdot \frac{nF}{iN_{\text{cells}}} \frac{1000 \text{ mol h}}{3600 \text{ kmol s}} = 897,27 \text{ m}^2$$

Innanzitutto, viene calcolata la diffusione dell'acqua per effetto del trascinamento elettro-osmotico. L'umidità della membrana è stata valutata come  $\lambda_a = 14$  per l'anodo e  $\lambda_c = 10$  per il catodo nella sezione precedente, ma per semplicità, verrà utilizzata una media di questi due valori per valutare l'umidità della membrana  $\lambda_m$

$$\lambda_m = \frac{\lambda_c + \lambda_a}{2} = 12$$

(7.26)

Di conseguenza, la costante  $n_d$  può essere valutata utilizzando l'equazione (7.19) e il valore appena ottenuto da (7.26):

$$n_d = 1,02$$

La quantità di acqua diffusa per trascinamento elettro-osmotico è (7.18):

$$n_{\text{H}_2\text{O, PEM}}^{\text{eo}} = 2044,05 \text{ kmol/h}$$

La diffusività efficace è calcolata utilizzando (7.21):

$$D_{\text{w,eff}} = 1,14 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

I termini di concentrazione all'anodo e al catodo possono essere determinati con l'equazione (7.22):

$$C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{an}} = 25,45 \text{ kmol/h}$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cat}} = 18,18 \text{ kmol/h}$$

Di conseguenza, la quantità di acqua diffusa per il gradiente di concentrazione è (7.20):

$$n_{\text{H}_2\text{O,PEM}}^{\text{diff}} = 64,42 \text{ kmol/h}$$

La quantità di acqua diffusa per pressione non verrà considerata nelle simulazioni, poiché può essere trascurata a causa della sua scarsa incidenza [46].

In base alle equazioni (7.13), (7.14), (7.15) e (7.16), possono essere calcolati l'ossigeno e l'acqua prodotti, insieme all'acqua consumata e all'idrogeno che esce dall'elettrolizzatore. Per questi calcoli si assume che la corrente di alimentazione non contenga né idrogeno né ossigeno.

$$n_{\text{H}_2,\text{cat},\text{out},\text{PEM}} = n_{\text{H}_2,\text{prod},\text{PEM}} = 1004,35 \text{ kmol/h}$$

$$n_{\text{O}_2,\text{an},\text{out},\text{PEM}} = n_{\text{O}_2,\text{prod},\text{PEM}} = 502,18 \text{ kmol/h}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O},\text{cons},\text{PEM}} = 1004,35 \text{ kmol/h}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O},\text{cat},\text{out},\text{PEM}} = 2108,47 \text{ kmol/h}$$

Infine, la quantità di acqua che entra nell'elettrolizzatore attraverso l'anodo può essere calcolata mediante (7.17):

$$n_{\text{H}_2\text{O},\text{in},\text{PEM}} = 3122,94 \text{ kmol/h}$$

(7.27)

### 7.1.5 Elettricità Necessaria

Utilizzando (6.15), l'elettricità che deve essere fornita all'elettrolizzatore al fine di effettuare l'equazione è:

$$W_{\text{stack,PEM}} = 107,52 \text{ MW.}$$

## 7.2 ASU con 2 Colonne di Distillazione

A causa degli elevati costi in termini energetici riguardanti il frazionamento dell'aria mediante distillazione criogenica, è necessario ottimizzare questa sezione di processo.

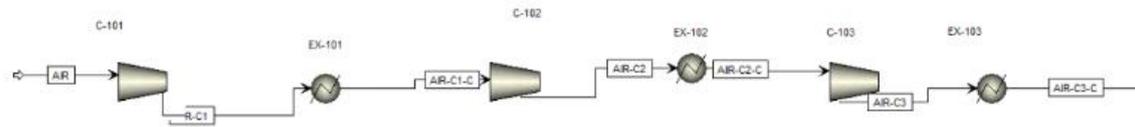
L'uso di un solo processo a colonna risulta molto semplice in fase di progettazione e facile da controllare, ma risulta non efficiente. In [48], vengono proposte diverse configurazioni per il frazionamento dell'aria che consistono in un numero variabile di massimo tre colonne. Nella simulazione presentata verrà simulato un sistema a 2 colonne di distillazione, al fine di confrontare i requisiti di energia termica tra questa configurazione e quella riportata in precedenza. Non è stato scelto un sistema a tre colonne di distillazione poiché viene solitamente utilizzato quando è necessaria la separazione dell'ossigeno e dell'argon con gradi di purezza elevati, aumentando i conseguentemente i costi di investimento e le utilities.

La prima modifica di questa parte dell'impianto riguarda la corrente di alimentazione dell'aria: il compressore e il refrigeratore verranno sostituiti da un sistema di compressione multistadio con inter-refrigerazione mediante uno scambiatore di calore. Ogni compressore

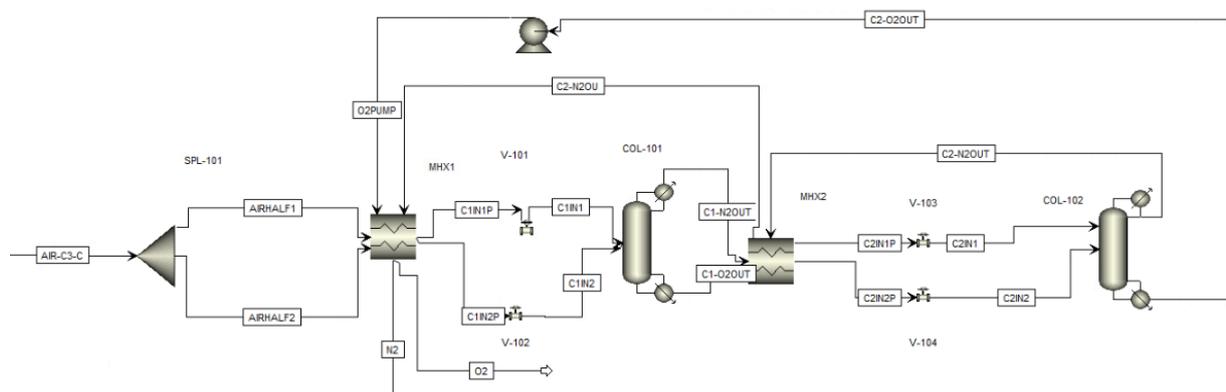
sarà simulato come isoentropico con un'efficienza dello 72%. La compressione multistadio ha principalmente lo scopo di:

- Ridurre l'energia impiegata per la compressione dell'aria e le utilities per il raffreddamento.
- Mantenere la temperatura all'uscita del compressore sotto ai 150 °C, al fine di non danneggiare i componenti del compressore [49].
- Mantenere la temperatura all'uscita dell'acqua di raffreddamento sotto i 50 °C[49].

Questa simulazione in Aspen Plus dell'ASU sarà basata sul processo visto in precedenza, oltre a [49] e [50], ed è realizzata attraverso l'implementazione di una colonna di distillazione ad alta pressione e una a bassa pressione energeticamente integrate. Nelle Figure 7.2 e 7.3, è mostrata la simulazione di Aspen Plus della compressione multistadio dell'aria con raffreddamento intermedio e delle due colonne di distillazione criogenica:



**Figura 7.2 :** Schema di processo della compressione multistadio dell'aria con refrigerazione intermedia.



**Figura 7.3:** Schema di processo del frazionamento dell'aria criogenico con 2 colonne di distillazione e integrazione termica.

Nella Tabella 7.3 sono mostrati i rapporti di compressione fissati per i compressori C-101, C-102 e C-103.

**Tabella 7.3** : Rapporti di compressione per i compressori C-101, C-102 e C-103

Compressore	Rapporto di compressione
C-101	1,98 [44]
C-102	1,84 [44]
C-103	1,78 [44]

Inoltre, le temperature dell'aria dopo ciascun processo di refrigerazione intermedio sono riportate nella Tabella 7.4.

**Tabella 7.4:** Temperature delle correnti a valle dell'inter-refrigerazione

Corrente	Temperatura (°C)
AIR-C1-C	40
AIR-C2-C	40
AIR-C3-C	30

Per quanto riguarda le colonne di distillazione criogenica, la pressione e il numero degli stadi sono riportati in Tabella 7.5,

**Tabella 7.5:** Parametri delle colonne di distillazione criogenica

Colonna di Distillazione	Parametro	Valore	Unità di misura
<b>Colonna a Bassa pressione (LPC)</b>	Pressione	1,5	bar
	# di stadi	60	-
<b>Colonna ad Alta pressione (HPC)</b>	Pressione	5,6	bar
	# di stadi	60	-

A valle della compressione multistadio, l'aria viene divisa in due correnti uguali. Entrambi i flussi entrano in uno scambiatore di calore a flussi multipli, dove vengono raffreddati mediante le correnti di azoto e ossigeno in uscita dalla colonna di distillazione LPC. Specificando che la corrente di azoto C2-N2OUT deve uscire a  $T = 25\text{ °C}$  e che il flusso di ossigeno-argon C2-O2OUT deve uscire in qualità di vapore, la temperatura in uscita delle correnti C1IN1P e C1IN2P raggiunge  $-174\text{ °C}$ , il che è perfetto per condurre il processo di distillazione presso la prima colonna ad alta pressione che opera tra  $-177\text{ °C}$  e  $-172\text{ °C}$ .

Il distillato e il prodotto di coda della colonna ad alta pressione entrano in uno scambiatore di calore a flussi multipli, dove vengono ulteriormente raffreddati dalla corrente di azoto gassoso che esce dalla colonna a bassa pressione. L'azoto distillato e l'ossigeno liquido in coda vengono ulteriormente riscaldati negli scambiatori di calore a flussi multipli menzionati in sopra. Un riassunto degli input delle colonne di distillazione e degli scambiatori multipli è proposto nelle tabelle 7. 6 e 7.7.

Le valvole V-101, V-102, V-103 e V-104 sono valvole che operano mediante l'effetto Joule-Thomson e vengono utilizzate per depressurizzare il flusso in uscita dalle colonne di distillazione abbassando così la temperatura del fluido stesso che raggiunge la temperatura desiderata dal processo [50].

**Tabella 7.6:** Input parametri delle colonne di distillazione.

Apparecchiatura	Parametro	Valore	Unità di misura
<b>HPC</b>	# di stadi	60	-
	Stadio di alimentazione C1IN1	50	-
	Stadio di alimentazione C1IN2	60	-
	Pressione	5,6	bar
<b>LPC</b>	# di stadi	45	-
	Stadio di alimentazione C2IN1	1	-
	Stadio di alimentazione C2IN2	38	-
	Pressione	1,5	bar

**Tabella 7.7:** Input parametri degli scambiatori multipli

Apparecchiatura	Specifica in Aspen	Valore	Unità di misura
<b>MXH1</b>	Cold outlet stream O2	25	°C
	Cold outlet stream N2	25	°C
	Perdite di Carico	0,1	bar
<b>MXH2</b>	Hot outlet stream C2IN1P	-182	°C
	Hot outlet stream C2IN2P	-182	°C
	Perdite di Carico	0,1	bar

Successivamente è stata condotta un'ottimizzazione mediante “design specification” per ciascuna colonna di distillazione. Per l'HPC, il rapporto di distillato all'alimentazione e il rapporto di riflusso sono variati al fine di ottenere una purezza dell'ossigeno del 40% in coda e una purezza dell'azoto del 99,99% nel distillato. Per l'LPC, il rapporto di distillato all'alimentazione e il rapporto di riflusso sono variati anche per ottenere un recupero e una purezza dell'azoto nel distillato del 99,99%.

I rapporti di distillato all'alimentazione e i rapporti di riflusso ottenuti in ciascuna colonna sono mostrati nella Tabella 7.6 e sono riportati in inglese come da input di Aspen Plus:

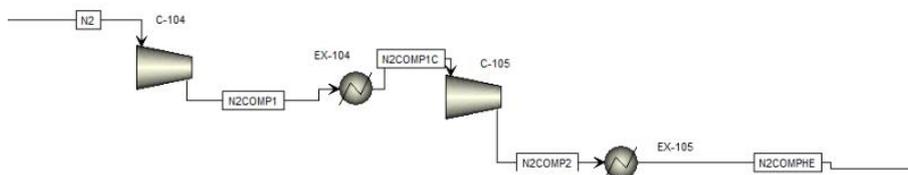
**Tabella 7.8:** parametri ottenuti in seguito all'ottimizzazione

Colonna di Distillazione	Parametro	Valore
<b>HPC (COL-101)</b>	Distillate to feed ratio	0,476
	Molar reflux ratio	1,35
<b>LPC (COL-102)</b>	Distillate to feed ratio	0,781
	Molar reflux ratio	0,852

### 7.3 Reattori Haber-Bosch in Serie con Inter-refrigerazione

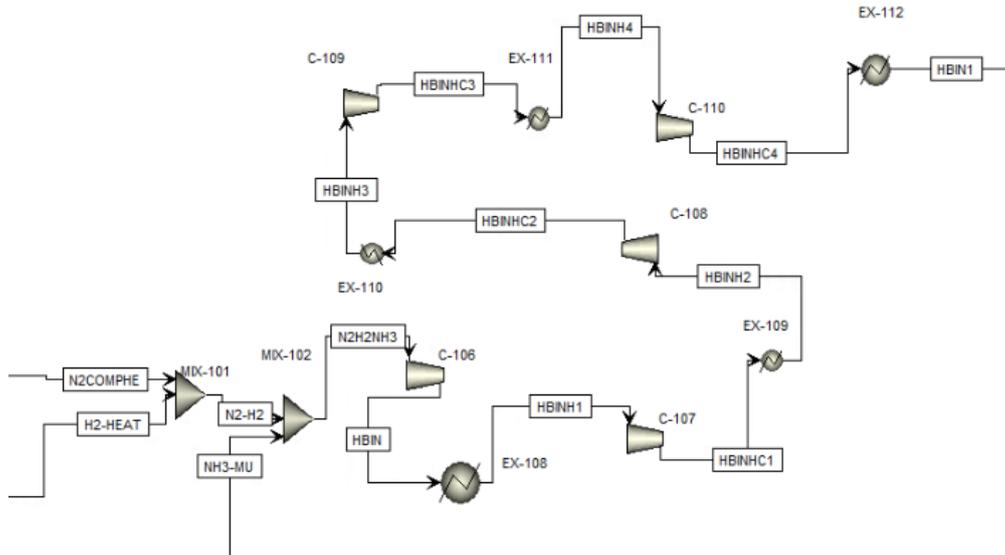
Una volta ottenuti i reagenti, questi devono essere miscelati e portati alla temperatura e alla pressione di servizio per il reattore Haber-Bosch. Le criticità di questa parte di processo sono relative al notevole incremento di pressione richiesti dalle modalità di funzionamento; infatti, la pressione di alimentazione del reattore è di 250 bar. Per motivi dovuti al corretto funzionamento della simulazione in Aspen Plus la temperatura d'esercizio è stata modificata al valore di 450 °C e l'inter-refrigerazione è stata condotta sulla base di [51]. La temperatura influisce sulla resa in ammoniaca negativamente, ma per il processo inter-refrigerato con ricircolo, illustrato nelle prossime sezioni, è poco influente se rientra nel limite di 450 °C.

Per raggiungere la pressione richiesta si opera una compressione multistadio con inter-refrigerazione dell'azoto in uscita dallo scambiatore MXH1 come riportato in Figura 7.4.



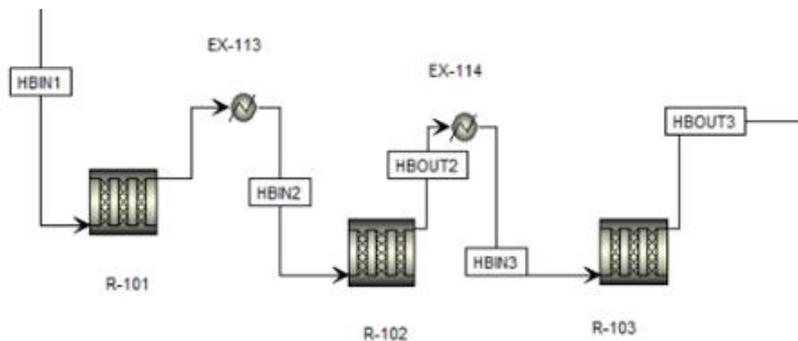
**Figura 7.4:** Schema della compressione con inter-refrigerazione dell' $N_2$ .

Successivamente, idrogeno e azoto vengono mescolati in un miscelatore (MIX-101) alle stesse condizioni di temperatura e pressione, insieme ad un piccolo flusso di ammoniaca che entra nel processo, come indicato nella sezione 6.1, per evitare problemi con la cinetica. Come da schema in Figura 7.5, successivamente la corrente coi reagenti entra in un ciclo di compressione a più stadi con inter-refrigerazione, dove vengono portati a  $T = 450\text{ °C}$  e 250 bar [52], [53].



**Figura 7.5:** Schema del miscelamento dei reagenti e la loro compressione con inter-refrigerazione.

Infine, nella Figura 7.7, viene mostrato il processo Haber-Bosch con reattori multipli con inter-refrigerazione a 450 °C a valle del quale ci sarà la separazione dell'ammoniaca per condensazione come illustrato nella sezione 6.5.



**Figura 7.6:** Schema dei 3 reattori Haber Bosch con inter-refrigerazione

### 7.3.1 Descrizione del processo

La corrente di azoto esce dallo scambiatore MXH1 a una pressione 1,3 bar e a una temperatura di  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  viene compresso in un sistema di compressione a due stadi, raggiungendo così una pressione di 7 bar, la stessa dell' $\text{H}_2$  in uscita dall'elettrolizzatore. A seguito di ogni compressore vi è uno scambiatore di calore che porta la temperatura dell' $\text{N}_2$  a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le correnti dei reagenti entrambe a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  vengono miscelate in MIX-101 e miscelate con una frazione di ammoniaca utile per la simulazione in MIX-102.

In seguito, la corrente dei reagenti entra in un sistema di compressione multistadio a 5 stadi con inter-refrigerazione a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , fino allo scambiatore EX-112 in cui la temperatura è di  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  e la pressione è quella di esercizio del reattore. Come già visto in precedenza la temperatura in uscita dei compressori non deve superare i  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  per non compromettere la meccanica del compressore [49].

Nella Tabella 7.9 vengono descritti i parametri e le configurazioni scelti per ciascuna apparecchiatura mostrata nelle Figure 7.4 e 7.5.

**Tabella 7.9:** Parametri di riferimento usati nella simulazione in Aspen Plus.

Apparecchiatura	Parametro di riferimento	Valore	Unità di misura
<b>C-104</b>	Pressione in mandata	3,2	bar
<b>C-105</b>	Pressione in mandata	7	bar
<b>C-106</b>	Rapporto di compressione	2	-
<b>C-107</b>	Rapporto di compressione	2	-
<b>C-108</b>	Rapporto di compressione	2	-
<b>C-109</b>	Rapporto di compressione	2	-
<b>C-110</b>	Rapporto di compressione	250,1	bar
<b>EX-104</b>	Temperatura in uscita	30	°C
<b>EX-105</b>	Temperatura in uscita	30	°C
<b>EX-107</b>	Temperatura in uscita	30	°C
<b>EX-108</b>	Temperatura in uscita	30	°C
<b>EX-109</b>	Temperatura in uscita	30	°C
<b>EX-110</b>	Temperatura in uscita	30	°C
<b>EX-111</b>	Temperatura in uscita	30	°C
<b>EX-112</b>	Temperatura in uscita	450	°C

I tre reattori in serie sono stati dimensionati secondo l'ottimizzazione effettuata in [54], come riportato in Tabella 7.10. Le stechiometrie e le cinetiche di reazione sono già state presentate nella sottosezione 6.4.

**Tabella 7.10:** Dimensioni dei reattori da [54].

Reattore	Lunghezza (m)	Diametro (m)	Volume (m <sup>3</sup> )
<b>R-101</b>	1,3	0,65	0,44
<b>R-102</b>	2,04	1,02	1,65
<b>R-103</b>	2,64	1,32	3,61

La quantità di ammoniaca in uscita e le conversioni molari all'uscita di ogni reattore sono riportate in Tabella 7.11.

**Tabella 7.11:** Ammoniaca in uscita e le conversioni molari all'uscita di ogni reattore.

Apparecchiatura	Parametro	Valore	Unità di misura
<b>R-101</b>	NH <sub>3</sub> in uscita	121,99	kmol/h
	Conversione	17,68	%
<b>R-102</b>	NH <sub>3</sub> in uscita	190,1	kmol/h
	Conversione	12,1	%
<b>R-103</b>	NH <sub>3</sub> in uscita	233,14	kmol/h
	Conversione	8,9	%

Il prodotto dei reattori entra nella sezione di separazione in cui si ha la condensazione a -20 °C dell'ammoniaca mediante lo scambiatore EX-115 a valle del quale c'è un separatore flash per separare la condensa dai gas, come descritto nella sottosezione 6.5. Nella Tabella 7.12 vengono riportate l'ammoniaca condensata, la portata massica di liquido separato e il recupero dell'ammoniaca.

**Tabella 7.12:** Ammoniaca condensata, portata massica di liquido separato e recupero dell'ammoniaca

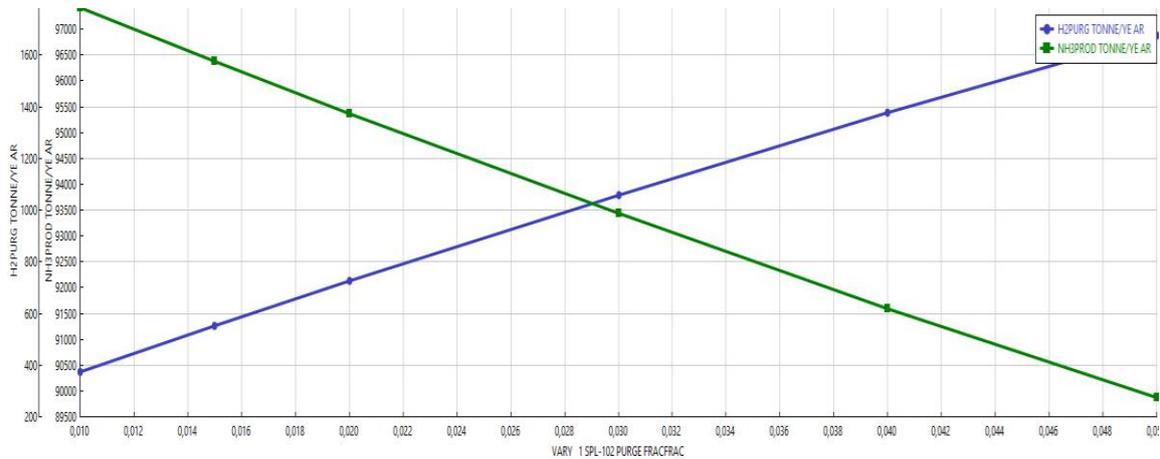
Apparecchiatura	Parametro	Valore	Unità di misura
<b>F-101</b>	NH <sub>3</sub> condensata	217,9	kmol/h
	Portata di liquido	89,42	t/d
	Recupero di NH <sub>3</sub>	93,46	%

### 7.3.2 Implementazione del Loop di Ricircolo e Stoccaggio di Ammoniaca

A cause delle basse conversioni del processo Haber-Bosch è necessario inserire un loop di ricircolo dei gas uscenti dall'unità flash. Solitamente è buona norma ricircolare una frazione che va dal 90% al 99%, in modo da spurgare gli inerti che altrimenti si accumulerebbero e rovinerebbero l'impianto[53]. La corrente ricircolata deve essere riportata alle condizioni operative mediante EX-116 e miscelata con la corrente "fresca" attraverso MIX-103.

Per trovare la quantità di corrente da ricircolare è stata condotta una "sensitivity" in Aspen Plus, come riportato in Figura 7.7. La sensitivity è stata condotta variando la frazione spurgata

rispetto alla quantità di ammoniaca prodotta e al quantitativo di idrogeno spurgato (utile più avanti nel documento).



**Figura 7.7:** Sensitivity per determinare la quantità di spurgo.

Come intuibile più si ricircola più si avrà una produzione di  $\text{NH}_3$ . A valle dell'analisi è stato scelto come percentuale di spurgo del 2% in modo da avere più prodotto.

I risultati delle Tabelle 7.11 e 7.12 vengono riproposti anche per questa simulazione nelle Tabelle 7.13 e 7.14.

**Tabella 7.13:** Ammoniaca in uscita e le conversioni molari all'uscita di ogni reattore.

Apparecchiatura	Parametro	Valore	Unità di misura
<b>R-101</b>	$\text{NH}_3$ in uscita	342,21	kmol/h
	Conversione	14,6	%
<b>R-102</b>	$\text{NH}_3$ in uscita	545,11	kmol/h
	Conversione	11,81	%
<b>R-103</b>	$\text{NH}_3$ in uscita	686,78	kmol/h
	Conversione	9,4	%

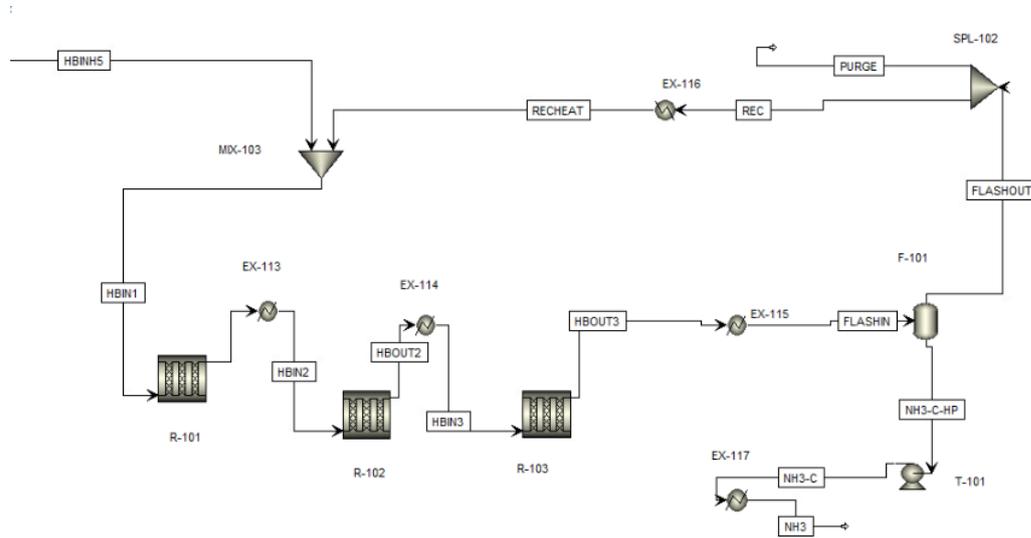
**Tabella 7.14:** Ammoniaca condensata, portata massica di liquido separato e recupero dell'ammoniaca

Apparecchiatura	Parametro	Valore	Unità di misura
<b>F-101</b>	$\text{NH}_3$ condensata	638,79	kmol/h
	Portata di liquido	262,16	t/d
	Recupero di $\text{NH}_3$	93%	%

Infine, è stata inserita una sezione adibita alla preparazione dell'ammoniaca allo stoccaggio. L' $\text{NH}_3$  viene stoccata alla temperatura di  $-33,4\text{ }^\circ\text{C}$  a pressione atmosferica, in contenitori non pressurizzati [55]. Nel processo, quindi, è stata inserita una turbina per ridurre la pressione

dell'ammoniaca e uno scambiatore che la porta alla temperatura di condensazione a pressione atmosferica.

Lo schema della sezione di ricircolo e preparazione allo stoccaggio dell'ammoniaca è riportato in Figura 7.8.



**Figura 7.8:** schema della sezione di ricircolo e preparazione allo stoccaggio dell'ammoniaca



## 8. Integrazione Termica

Come evidenziato nei capitoli precedenti, il processo Haber-Bosch richiede un quantitativo sostanziale di energia per essere condotto. Difatti, la parte di processo trattata nella sottosezione 7.3.2 necessita di:

- Un fluido refrigerante per condurre l'inter-refrigerazione a valle di ciascun reattore tubolare,
- Un fluido refrigerante per portare condensare l'ammoniaca a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  in EX-115,
- Un fluido refrigerante per portare l'ammoniaca prodotta alle condizioni di stoccaggio,
- Una corrente calda per portare la corrente ricircolata da  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $450^{\circ}$ .

Da un'analisi puramente qualitativa si deduce che il calore che deve essere rimosso dal processo è maggiore di quello che bisogna fornire. Attraverso l'integrazione termica di più correnti è possibile recuperare energia aumentando l'efficienza energetica del processo.

### 8.1 Definizione delle Utilities

Le utilities servono per il corretto funzionamento dell'impianto e il loro contributo è fondamentale poiché forniscono o sottraggono l'energia necessaria per il corretto funzionamento delle apparecchiature [56]. La definizione delle utilities è di fondamentale importanza per determinare il consumo energetico dell'impianto e risulta necessario conferire per ogni apparecchiatura l'utility appropriata per poter effettuare l'integrazione termica mediante Pinch Analysis.

L'utility principale per le apparecchiature che permettono la movimentazione dei fluidi, ovvero pompe e compressori, è l'elettricità. Per le altre apparecchiature, nel nostro caso quelle responsabili delle operazioni unitarie, invece si fa una distinzione fra "Hot Utilities" e "Cold Utilities" (Utilities calde e utilities fredde). Una hot utility ha il compito di fornire calore all'apparecchiatura che riscaldando una corrente "fredda", mentre una cold utility ha il compito di asportare calore dall'apparecchiatura raffreddando una corrente "calda".

#### 8.1.1 Assegnazione delle Utilities

La prima utility assegnata è quella relativa alla corrente elettrica definita in Aspen Plus come "ELECTR". Come anticipato sopra l'utility ELECTR viene assegnata a quelle apparecchiature che funzionano per corrente elettrica che in questo processo sono pompe, compressori e turbine. Nella Tabella 8.1 vengono riassunti i consumi delle apparecchiature funzionanti per energia elettrica, con eccezione degli elettrolizzatori in quanto il loro consumo elettrico è già stato definito nella sezione 6.2.5 per l'elettrolizzatore alcalino (AWE) e nella sezione 7.1 per l'elettrolizzatore a scambio protonico (PEM).

**Tabella 8.1:** Quantità di utility ELECTR utilizzata per ciascuna apparecchiatura, dati presi dalla simulazione in Aspen Plus.

Apparecchiatura	Tipo di Apparecchiatura	Potenza necessaria (W)
P-101	Pompa	15673,5
P-102	Pompa	130
C-101	Compressore	309226
C-102	Compressore	286772
C-103	Compressore	269789
C-104	Compressore	338360
C-105	Compressore	293751
C-106	Compressore	1,03E+06
C-107	Compressore	1,03E+06
C-108	Compressore	1,03E+06
C-109	Compressore	1,03E+06
C-110	Compressore	5,78E+06
T-101	Turbina	-32131,52

Per quanto riguarda l'apparecchiatura T-101 la potenza necessaria è negativa poiché è intesa come energia elettrica recuperabile dall'espansione con un'efficienza del 40% [57].

La scelta delle utilities, per le apparecchiature dedicate alle operazioni unitarie, è determinata da due fattori che sono: la temperatura dell'utility e la temperatura della corrente in uscita dall'apparecchiatura. Difatti una utility fredda deve avere una temperatura minore della corrente raffreddata, mentre una utility calda deve avere una temperatura maggiore della corrente riscaldata. Le utilities non si differenziano solamente in base alla loro funzione e temperatura, ma il loro costo in termini economici aumenta notevolmente tanto più sono calde e tanto più sono fredde; di conseguenza l'utility meno costosa è l'acqua di raffreddamento. A causa di ciò si possono usare più utilities per raggiungere le condizioni desiderate, ma in questo lavoro ne utilizzeremo solamente una per ogni apparecchiatura per motivi legati alla semplicità e alla comprensione del processo.

Nelle Tabelle 8.2 e 8.3 vengono elencate le utilities utilizzate e il loro range di temperatura. Nella Tabella 8.2 si trovano le utilities fredde, mentre in Tabella 8.3 si trovano le utilities calde.

**Tabella 8.2** : Utilities fredde accoppiate all'apparecchiature della simulazione.

<b>Nome attribuito</b>	<b>Utility</b>	<b>Temperatura in Ingresso (°C)</b>	<b>Temperatura in Uscita (°C)</b>
<b>COOL-W</b>	Acqua di refrigerazione	20	25
<b>HP-G</b>	Generazione di vapore ad alta pressione	249	250
<b>R-2</b>	Fluido Refrigerante 2	-40	-39
<b>VLT</b>	Fluido a temperature molto basse (Very Low Temperature)	-270	-269

**Tabella 8.3**: Utilities calde accoppiate all'apparecchiature della simulazione.

<b>Nome attribuito</b>	<b>Utility</b>	<b>Temperatura in Ingresso (°C)</b>	<b>Temperatura in Uscita (°C)</b>
<b>F-HEAT</b>	Caldaia	1000	400
<b>LP-STEAM</b>	Vapore ad alta pressione	125	124
<b>R4-G</b>	Fluido refrigerante 2	-102	-103

Una volta scelte le utilities, queste vengono accoppiate alle apparecchiature come riportato in Tabella 8.4.

**Tabella 8.4:** Apparecchiature con le rispettive utilities e il carico termico calcolato da Aspen Plus.

Apparecchiatura	Utility	Carico Termico (W)
EX-101	COOL-W	2,580E+05
EX-102	COOL-W	2,882E+05
EX-103	COOL-W	3,073E+05
EX-104	COOL-W	3,261E+05
EX-105	COOL-W	2,963E+05
EX-106	LP-STEAM	1,288E+06
EX-107	COOL-W	3,638E+05
EX-108	COOL-W	1,024E+06
EX-109	COOL-W	1,029E+06
EX-110	COOL-W	1,031E+06
EX-111	COOL-W	1,034E+06
EX-112	HP-G	1,042E+06
EX-113	HP-G	4,418E+06
EX-114	HP-G	3,058E+06
EX-115	R-2	2,076E+07
EX-116	F-HEAT	1,118E+07
EX-117	R-2	1,490E+06
Condenser@COL-101	VLT	3,686E+05
Condenser@COL-102	VLT	6,659E+05
Reboiler@COL-101	R4-G	4,085E+05
Reboiler@COL-102	R4-G	6,131E+05

Siccome l'idrogeno necessario per la sintesi dell' $\text{NH}_3$  è prodotto a valle di un elettrolizzatore, è necessario calcolare il calore da asportare mediante l'equazione [28].

$$Q = N_{\text{cells}} \cdot A_{\text{cells}} \cdot i \cdot (V_{\text{cell}} - V_{\text{tn}}) \quad (8.1)$$

In cui:

- $Q$  è il calore prodotto dallo stack;
- $N_{\text{cells}}$  è il numero delle celle dell'elettrolizzatore;
- $A_{\text{cells}}$  è l'area di ciascuna cella elettrolitica;
- $i$  è la densità di corrente;
- $V_{\text{cell}}$  è il potenziale di cella;
- $V_{\text{tn}}$  è il potenziale termo-neutrale pari a 1,48 V.

Tutti questi parametri sono stati già specificati nelle sezioni 6.2 e 7.1, di conseguenza:

$$Q_{AWE} = 33540000 \text{ W} = 33,54 \text{ MW}$$

$$Q_{PEM} = 30600000 \text{ W} = 30,06 \text{ MW}$$

L'utility scelta per asportare il calore degli elettrolizzatori è COOL-W.

In Tabella 8.5 e In Tabella 8.6 e vengono riassunti i carichi termici delle utilities illustrate finora.

**Tabella 8.5:** Energia scambiata per ogni utility per il processo con elettrolizzatore AWE.

Utility		Carico Termico (W)
<b>Utilities fredde</b>	COOL-W	3,950E+07
	R-2	2,225E+07
	VLT	1,034E+06
	HP-G	8,519E+06
<b>Utilities calde</b>	F-HEAT	1,118E+07
	LP-STEAM	1,288E+06
	R4-G	1,022E+06
<b>Totale</b>		<b>6,570E+07</b>

**Tabella 8.6:** Energia scambiata per ogni utility per il processo con elettrolizzatore PEM.

Utility		Carico Termico (W)
<b>Utilities fredde</b>	COOL-W	3,656E+07
	R-2	2,225E+07
	VLT	1,034E+06
	HP-G	8,519E+06
<b>Utilities calde</b>	F-HEAT	1,118E+07
	LP-STEAM	1,288E+06
	R4-G	1,022E+06
<b>Totale</b>		<b>6,276E+07</b>

Il totale dell'energia derivante dalle utilities è stato ricavato sommando il carico termico relativo ad ogni utility meno il carico termico delle utilities per cui si ha la generazione di un fluido di processo in accordo con il "cost index" fornito da Aspen Plus. La stessa trattazione verrà effettuata più avanti nella sezione 10.2.

Nella Tabella 8.7 vengono riportati i “cost index” forniti da Aspen Plus.

**Tabella 8.7** : Cost index forniti da Aspen Plus.

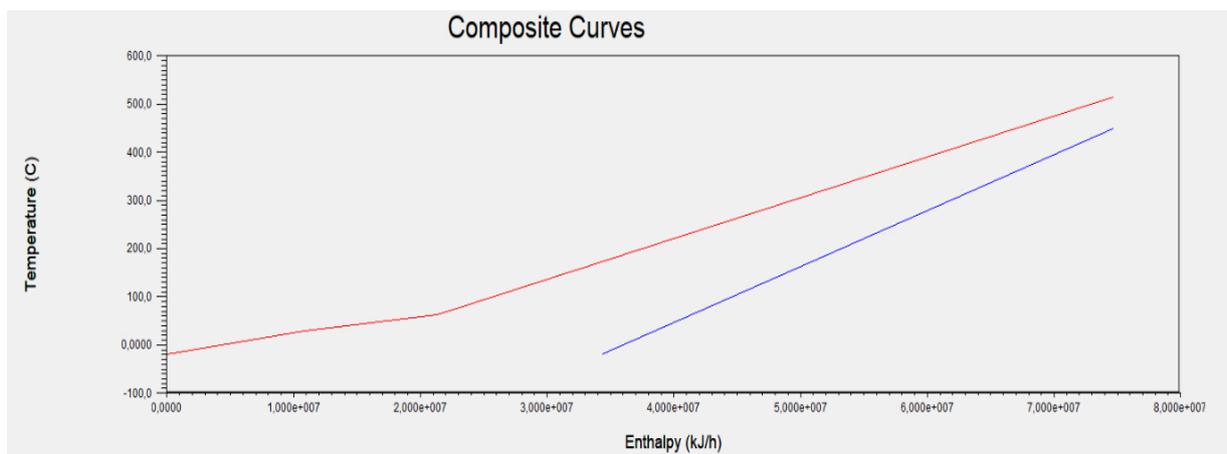
Utility	Cost Index (\$/kJ)
COOL-W	2,120E-07
R-2	3,360E-06
VLT	8,900E-06
HP-G	-2,490E-06
F-HEAT	4,250E-06
LP-STEAM	1,900E-06
R4-G	-8,450E-06

## 8.2 Pinch Analysis

Per condurre una pinch analysis è innanzitutto importante ottenere una sufficiente mole di dati per poter costruire le curve composite. Grazie alla sezione “Energy Analyzer” di Aspen Plus questa procedura risulta molto semplice in quanto per ogni corrente si hanno tutte le informazioni necessarie e le curve composite sono calcolate automaticamente.

La parte di processo interessata a questo tipo di analisi è quella relativa alla sezione di ricircolo considerato che la sezione relativa all’ASU è già stata efficientata nella sottosezione 7.2.

Le curve composite servono a differenziare le correnti calde dalle correnti le correnti fredde, rappresentando in modo schematico ed intuitivo ciò che viene all’interno del processo sotto il punto di vista termico evidenziando la necessità di utilities fredde e/o calde. In Figura 8.1 vengono rappresentate le curve composite del processo sopra menzionato.



**Figura 8.1:** Curve composite del processo. Immagine ottenuta mediante Aspen Energy Analyzer.

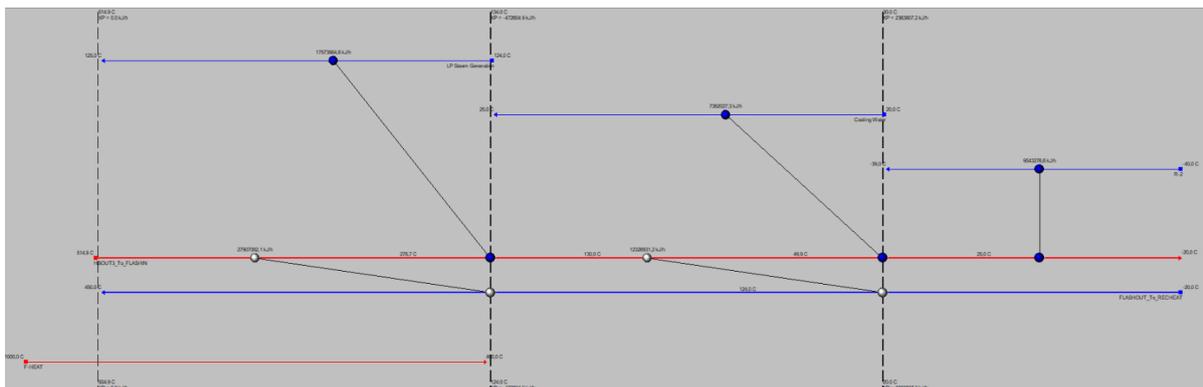
Come visibile da Figura 8.1 le curve composite sono riportate in un grafico Temperatura-Entalpia; la curva rossa rappresenta l'insieme delle correnti calde, mentre la curva blu rappresenta l'insieme delle correnti fredde. La differenza di entalpia all'inizio e alla fine delle curve indica che il processo necessita di una buona quantità di utilities fredde, mentre non ha bisogno di alcune utilities calda; ciò era facilmente prevedibile in quanto le correnti necessitano di essere raffreddate a valle di ogni compressione e a valle dei reattori.

Le regole che sono state seguite per l'analisi sono le seguenti [56]:

- Non trasferire calore attraverso il pinch.
- Non impiegare le utilities calde al di sotto del pinch.
- Non impiegare le utilities fredde al di sopra del pinch.

Il pinch è il punto di massima vicinanza delle curve determinato da una differenza di temperatura che in questo caso si trova all'estrema destra del grafico, di conseguenza non ci sarà l'aggiunta di nessuna hot utility.

Il passo successivo consiste nell'integrazione delle correnti mediante l'utilizzo di una rete di scambiatori di calore. La configurazione proposta è stata riportata in Figura 8.2.



**Figura 8.2:** Schema della rete di scambiatori di calore. Immagine ottenuta mediante Aspen Energy Analyzer.

Come da Figura 8.2, la migliore configurazione della rete di scambiatori coinvolge solamente le correnti degli scambiatori EX-115 ed EX-116 che sono stati sostituiti con la rete di scambiatori riportati in Tabella 8.8.

**Tabella 8.8** : Riassunto delle condizioni operative degli scambiatori aggiunti.

Scambiatore	Temperatura della corrente calda in ingresso (°C)	Temperatura della corrente calda in uscita (°C)	Temperatura della corrente fredda in ingresso (°C)	Temperatura della corrente calda in uscita (°C)
<b>E-100</b>	514,9	278,7	124	450
<b>E-101</b>	278,7	130	124	125
<b>E-102</b>	130	49,93	-20	124
<b>E-103</b>	49,93	25	20	25
<b>E-104</b>	25	-20	-20	17,49

Di questa rete di scambiatori, in E-100 ed E-102 avviene lo scambio di calore fra correnti appartenenti al processo; mentre in E-101, E-103 ed E-104 viene usata una utility fredda come schematizzato in Tabella 8.9. Si noti che è stata inserita una utility non definita in precedenza che è LP-STEAM-G che indica la generazione di vapore a bassa pressione. Fra le correnti integrabili vi era la corrente dello scambiatore EX-116 che ha come utility LP-STEAM, ma a causa di una maggiore efficienza si è preferito produrre vapore come utility.

**Tabella 8.9:** Riassunto delle utility sostituite e impiegate.

Scambiatore	Utility Calda Sostituita	Utility Fredda Sostituita	Utility Usata	Carico Termico (W)
<b>E-100</b>	F-HEAT	R-2	-	7,75E+06
<b>E-101</b>	-	R-2	LP-STEAM-G	4,88E+06
<b>E-102</b>	F-HEAT	R-2	-	3,42E+06
<b>E-103</b>	-	R-2	COOL-W	2,05E+06
<b>E-104</b>	-	R-2	R-2	2,65E+06

In Tabella 8.10 viene riportata la quantità di energia risparmiata e la frazione di utility risparmiata rispetto al processo non integrato. In Tabella 8.11 e in Tabella 8.12 vengono riassunti i carichi termici delle utilities.

**Tabella 8.10** : Riassunto dell'energia risparmiata grazie all'integrazione termica

<b>Utility</b>	<b>Energia Risparmiata (W)</b>	<b>%</b>
<b>F-HEAT</b>	1,118E+07	100
<b>R-2</b>	1,811E+07	91
<b>LP-STEAM-G</b>	4,882E+06	-
<b>COOL-W</b>	-2,051E+06	-
<b>Totale</b>	3,212E+07	-



## 9. Intensificazione di Processo: Reattore Catalitico a Membrana (CMR)

In questo capitolo verrà descritto il funzionamento alla base dei reattori a membrana e grazie alla cooperazione con Zhang et al. [58], che ha fornito il codice Matlab per risolvere l'equazione di bilancio. Grazie alla connessione di Matlab e Aspen Plus per mezzo di un foglio di calcolo di Excel sarà possibile confrontare il processo in questione con i processi descritti nelle sezioni 8 e 9 per indagarne le potenzialità.

### 9.1 Implementazione del Reattore a Membrana

I reattori a membrana rappresentano una concreta alternativa ai processi classici; difatti in questa tipologia di reattori le condizioni operative possono essere più blande. Ciò è possibile in quanto il prodotto desiderato viene continuamente sottratto dalla reazione spostando così l'equilibrio di reazione verso i reagenti [59].

Il parametro fondamentale per questo tipo di reattore è correlato alla permeabilità della membrana ed è riportato nell'equazione 9.1:

$$GPU = 3,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1} \quad (9.1)$$

Questo parametro inoltre ha un effetto diretto sulla conversione dei reagenti e sulla purezza dell'ammoniaca uscente dal reattore e, affinché si abbiano dei risultati apprezzabili, la GPU deve essere almeno pari a 100. Un altro aspetto fondamentale è relativo alla capacità della membrana di separare selettivamente l' $\text{NH}_3$  da  $\text{H}_2$  e  $\text{N}_2$ , la quale aumenta la conversione e la purezza dell'ammoniaca, ma decresce la capacità di recupero di questa[58].

La cinetica della reazione condotta all'interno del reattore a membrana è descritta dall'equazione 9.2 [60].

$$r = 2N_s K_1 k_2 \theta_*^2 \left( P_{\text{N}_2} - \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 K_{\text{eq}}} \right) \quad (9.2)$$

In cui:

- $N_s$  è il numero dei siti attivi;
- $K_1$  e  $k_2$  sono costanti cinetiche della reazione;
- $\theta_*$  è il grado di assorbimento;
- $P_{\text{N}_2}$  è la pressione parziale dell'azoto;
- $P_{\text{H}_2}$  è la pressione parziale dell'idrogeno;
- $P_{\text{NH}_2}$  è la pressione parziale dell'ammoniaca;

Il modello alla base del codice implementato da Zhang et al.[58], prevede che il reattore lavori allo stato stazionario e sia isoterma ed isobara. Il codice Matlab risolve quindi solo l'equazione di conservazione della massa [58], ed è stato controllato e validato.

### 9.1.1 Connettore Aspen-Matlab

Seguendo le istruzioni fornite da Zhang et al.[58], è stato possibile connettere Matlab con Aspen per poter condurre una simulazione. La connessione è mediata da un foglio di calcolo di Excel a cui vengono mandate le informazioni ed il vantaggio della connessione consiste nell'avere i dati derivanti dal modello in maniera compatta.

. Il funzionamento è il seguente:

1. Le condizioni specificate in User Model di Aspen Plus vengono inviate ad Excel.
2. Le informazioni immagazzinate in Excel vengono inviate a Matlab.
3. La funzione di Matlab contenete il codice assume i dati derivanti da Excel e con questi calcola gli output.
4. I risultati vengono mandati ad Excel.
5. I risultati da Excel vengono integrati in Aspen.

Questi passaggi sono descritti schematicamente in Figura 9.1.

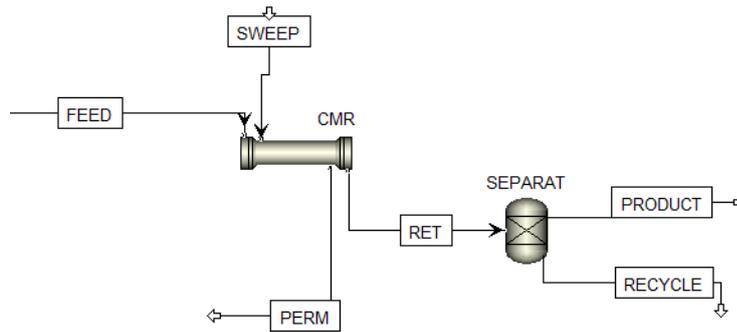


**Figura 9.1:** Schema della connessione fra Aspen Plus e Matlab mediante Excel

### 9.1.2 Validazione del Modello

Per poter usufruire efficientemente del codice di Zhang et al.[58], è necessario controllare i dati riportati nell'articolo scientifico pubblicato per certificarne la riproducibilità in questo lavoro.

La simulazione condotta prevede che l'alimentazione, una miscela di azoto e idrogeno in rapporto molare 1:3, viene alimentata al reattore CMR; un'altra corrente di azoto molecolare puro, pari a un millesimo dell'alimentazione su base molare, viene alimentata per creare il vuoto (SWEEP). Dal reattore escono due correnti: una corrente contenete il prodotto permeato (PERM) e una corrente contenente principalmente i reagenti (RET); quest'ultima corrente viene mandata a un separatore a membrana per separare l'ammoniaca (PRODUCT). Lo schema del processo è rappresentato in figura 9.2.



**Figura 9.2:** Schema della sezione del CMR usata per verificare i risultati di [58].

	Integer	Real	Character
1	100	0,2	NUMBER OF CMRS / LENGTH OF A CMR (M)
2	1000	0,005	AMMONIA PERMEANCE (GPU) / RADIUS OF A CMR (M)
3	100	0	N2 SELECTIVITY /
4	10	0	H2 SELECTIVITY /
5			
6			
7			

**Figura 9.3:** Parametri di input inseriti nell'User Mode di Matlab.

I dati usati da Zhang et al.[58] nella simulazione riportante i dati sono:

- Lunghezza reattore:  $L=20$  cm;
- Raggio del reattore:  $R=0,5$  cm;
- Numero di reattori = 100;
- $GHSV=4000$  h<sup>-1</sup>;
- Densità del catalizzatore:  $\rho_{cat}=4,8$  g/cm<sup>3</sup>;
- Porosità del catalizzatore:  $\varepsilon = 0,44$ ;
- GPU= 1000;
- Selettività di separazione  $NH_3/H_2 =10$ ;
- Selettività di separazione  $NH_3/N_2 =100$ .

Tutti i parametri sono inseribili nel codice Matlab o nell'User Model di Aspen Plus come indicato in Figura 9.3; la criticità è relativa alla GHSV definita nell'equazione 9.2

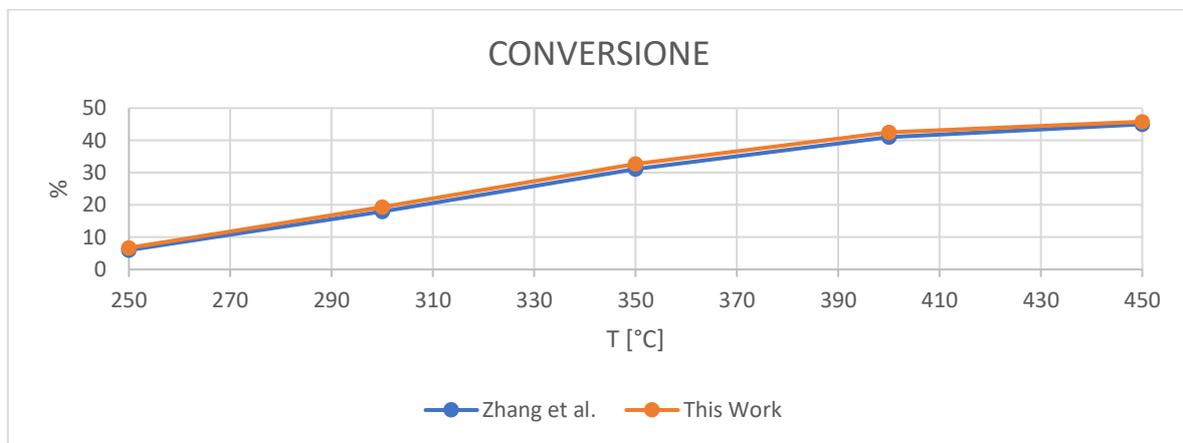
$$\text{GHSV} = \frac{Q_{\text{in}}}{V_{\text{cat}}} = \frac{Q_{\text{in}}}{\pi(r_o^2 - r_i^2)L} \quad (9.3)$$

In cui:

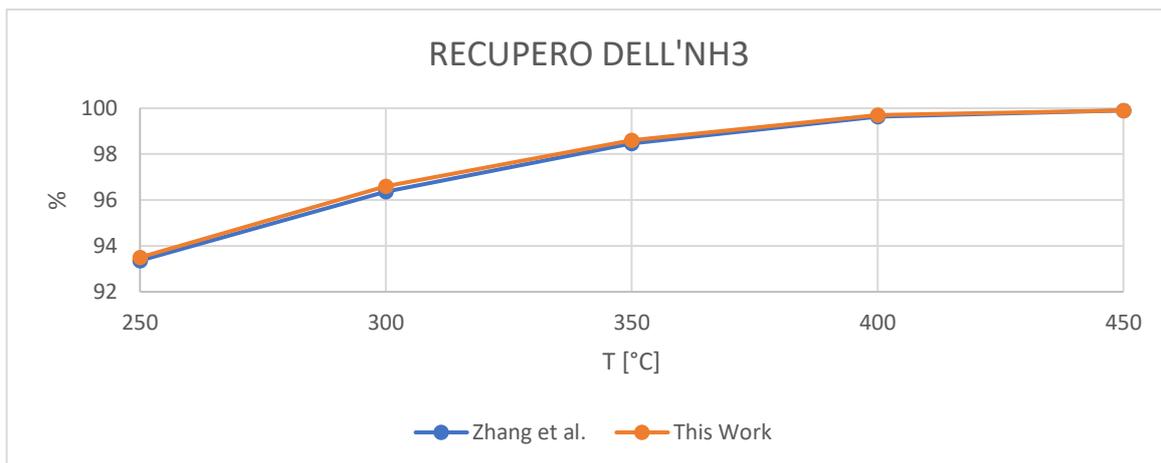
- $Q_{\text{in}}$  è la portata volumetrica in  $\text{cm}^3/\text{h}$ ;
- $V_{\text{cat}}$  è il volume del catalizzatore in  $\text{cm}^3$ ;
- $r_o$  è il raggio esterno del reattore in  $\text{cm}$ ;
- $r_i$  il raggio interno del reattore in  $\text{cm}$ ;
- $L$  è la lunghezza del reattore in  $\text{cm}$ ;

La criticità è relativa a una mancanza di un dato, ovvero il raggio interno  $r_o$  che è riconducibile allo spessore della membrana, il quale sarà il parametro di fitting per confrontare i risultati. Il metodo utilizzato per ricavare questo dato è stato quello di far variare lo spessore della membrana affinché sia rispettata la condizione di  $\text{GHSV}=4000 \text{ h}^{-1}$  e di far variare la portata in ingresso affinché i dati siano il più congruente possibile con i dati di riportati in [58].

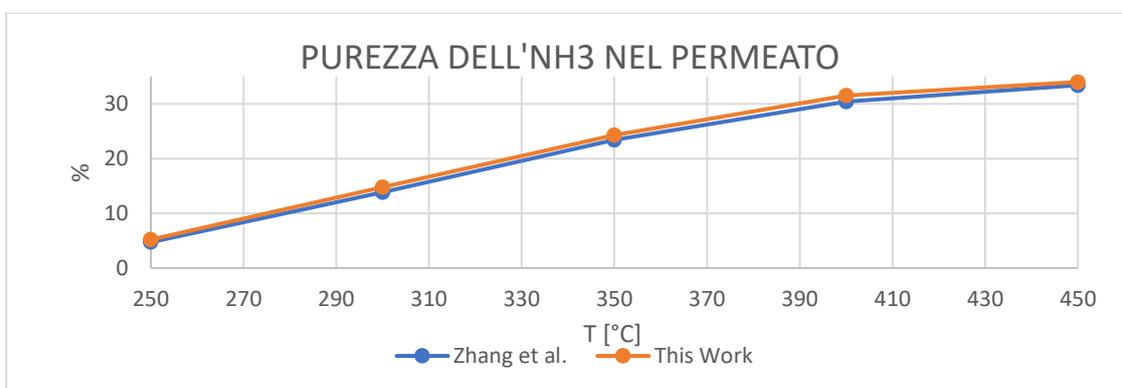
I dati confrontati sono stati estrapolati da grafici che riportano come varia la conversione, il recupero di  $\text{NH}_3$  e la purezza di  $\text{NH}_3$  nel permeato. Nelle Figure 9.4,9.5 e 9.6 vengono riportati i risultati grafici variando la temperatura e mantenendo la pressione di esercizio a 30 bar.



**Figura 9.4:** Confronto sulla conversione dell'idrogeno.

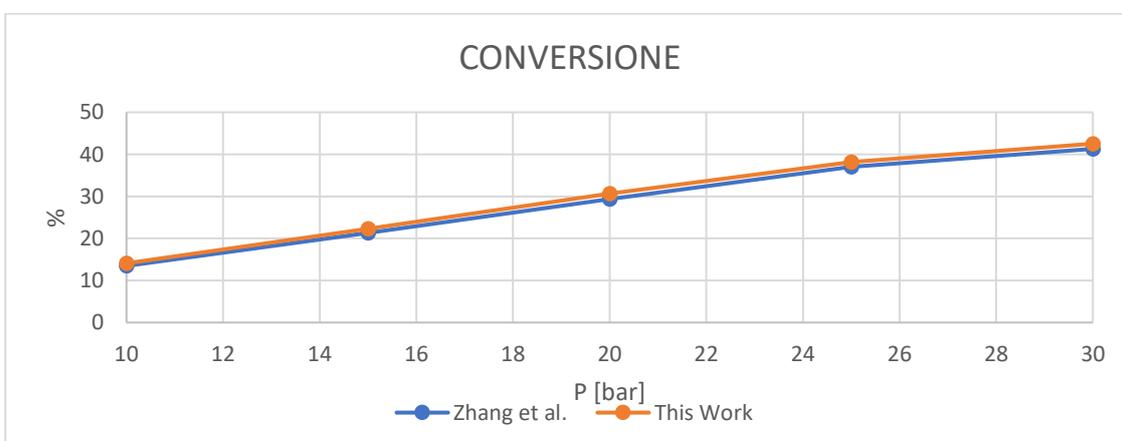


**Figura 9.5:** Confronto sul recupero dell'ammoniaca.

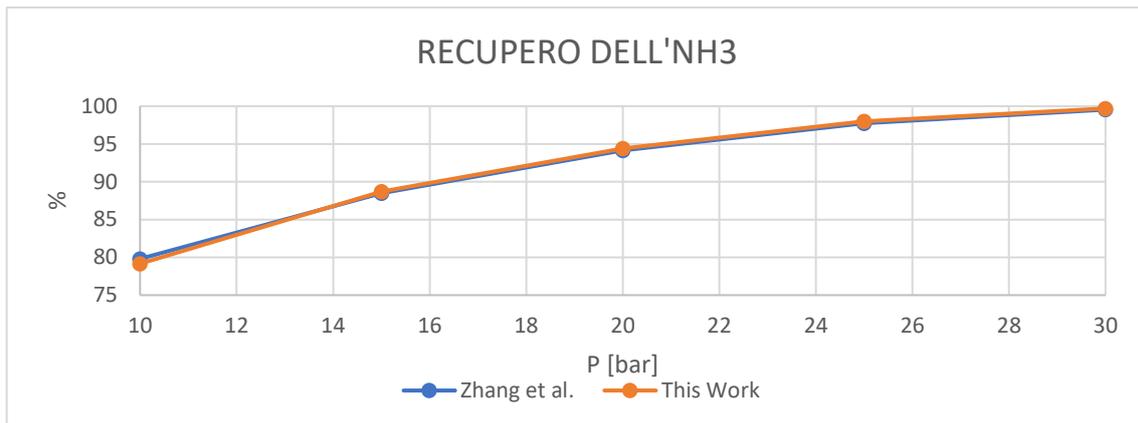


**Figura 9.6:** Confronto sulla purezza dell'ammoniaca nel permeato.

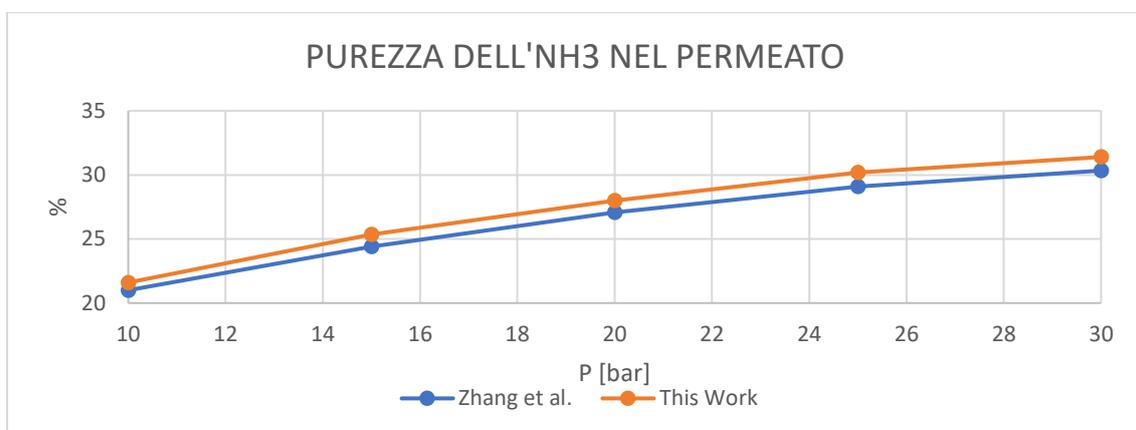
Nelle Figure 9.7, 9.8 e 9.9 vengono riportati i risultati grafici variando la pressione e mantenendo la temperatura di esercizio a 400 °C.



**Figura 9.7:** Confronto sulla conversione dell'idrogeno.



**Figura 9.8:** Confronto sul recupero dell'ammoniaca



**Figura 9.9:** Confronto sulla purezza dell'ammoniaca nel permeato.

Alla luce di questi risultati è stata quindi scelta come spessore della membrana un valore di 71,76 micron.

Inoltre, dai grafici risulta evidente che le proprietà in esame sono favorite dall'aumento di temperatura e pressione.

## 9.2 Simulazione del CMR in Aspen Plus

Per condurre la simulazione del processo è stata scelta una membrana inorganica di cloruro di zinco ( $ZnCl_2$ ) le cui proprietà sono [61]:

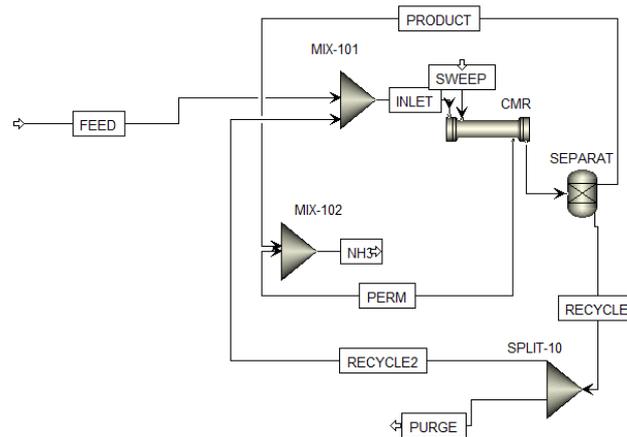
- Temperatura massima di esercizio paria a 350 °C;
- GPU= 700;
- Selettività di separazione  $NH_3/H_2=1000$ ;
- Selettività di separazione  $NH_3/N_2=3000$ .

Questa membrana è stata scelta poiché lavora a temperature più alte rispetto a quelle proposte in[58] agevolando così la conversione e il recupero dell'ammoniaca, ed inoltre ha valori di GPU elevati.

Nella sezione 9.2.2 verrà inoltre usata la stessa membrana ma a temperature maggiori per indagare le potenzialità teoriche di questo processo.

### 9.2.1 Simulazione del CMR con Ricircolo

Siccome l'obiettivo di questa tesi è quello di confrontare dei processi e siccome la conversione dei reagenti del modello in esame senza ricircolo è di circa il 15%, si è optato di implementare direttamente il reattore CMR riciclando la corrente in uscita dal separatore come riportato in Figura 9.10.



**Figura 9.10:** Schema del Processo con il reattore CMR con ricircolo.

Come evidenziato dalla figura la corrente non reagita (RET) viene separata da una piccola frazione di ammoniaca, che si aggiungerà al prodotto finale  $\text{NH}_3$ , e viene ricicolata alla corrente di alimentazione con uno spurgo pari del 2%. Una sezione per la preparazione allo stoccaggio dell'ammoniaca è stata implementata analoga a 7.3.2.

La quantità di reagenti dell'alimentazione è la stessa dell'alimentazione del processo visto nella sezione 7, mentre la temperatura è di  $350\text{ }^\circ\text{C}$  all'uscita dello scambiatore EX-108 e la pressione è di 30 bar ottenuta mediante C-106. Per far ciò è fondamentale quantificare il numero di tubi che è di un totale di 450 per ogni unità, le unità sono 3100. Il numero di reattori è molto elevato poiché il modello al modello non trova applicazione industriale poiché le dimensioni sono molto piccole; pertanto, lo scopo è solamente comparativo. In questa configurazione, si ottiene una conversione dell'87,5% e una resa in  $\text{NH}_3$  dell'86,47%.

Inoltre, uno studio sulle utilities è stato condotto ed è sintetizzato nelle Tabelle 9.1 e 9.2.

**Tabella 9.1:** Quantità di utility ELECTR utilizzata per ciascuna apparecchiatura, dati presi dalla simulazione in Aspen Plus.

<b>Apparechiatura</b>	<b>Tipo di Apparechiatura</b>	<b>Potenza necessaria (W)</b>
<b>P-101</b>	Pompa	15673,5
<b>P-102</b>	Pompa	130
<b>C-101</b>	Compressore	309226
<b>C-102</b>	Compressore	286772
<b>C-103</b>	Compressore	269789
<b>C-104</b>	Compressore	338360
<b>C-105</b>	Compressore	293751
<b>C-106</b>	Compressore	7,70E+06
<b>T-101</b>	Turbina	-5,85E+05

**Tabella 9.2:** Apparecchiature con le rispettive utilities e il carico termico calcolato da Aspen Plus.

<b>Apparecchiatura</b>	<b>Utility</b>	<b>Carico Termico (W)</b>
<b>EX-101</b>	COOL-W	2,580E+05
<b>EX-102</b>	COOL-W	2,882E+05
<b>EX-103</b>	COOL-W	3,073E+05
<b>EX-104</b>	COOL-W	3,261E+05
<b>EX-105</b>	COOL-W	2,963E+05
<b>EX-106</b>	LP-STEAM	1,288E+06
<b>EX-107</b>	COOL-W	3,638E+05
<b>EX-108</b>	HP-G	4,19E+06
<b>EX-109</b>	R-2	1,34E+06
<b>Condenser@COL-101</b>	VLT	3,686E+05
<b>Condenser@COL-102</b>	VLT	6,659E+05
<b>Reboiler@COL-101</b>	R4-G	4,085E+05
<b>Reboiler@COL-102</b>	R4-G	6,131E+05

## 9.2.2 Simulazione del CMR con Ricircolo a Temperature Maggiori

Come già anticipato, è stata condotta anche una seconda simulazione a temperatura maggiore di quella sopportabile dalla membrana e pari a 450 °C. Questa simulazione ha come scopo quello di evidenziare le potenzialità di questo reattore se inserito in un processo industriale, difatti la resa e la conversione sono rispettivamente del 98,82% e del 99,82%.

Anche per questo processo è stata fatta un'analisi sulle utilities come riportato Nelle Tabelle 9.3 e 9.4.

**Tabella 9.3:** Quantità di utility ELECTR utilizzata per ciascuna apparecchiatura, dati presi dalla simulazione in Aspen Plus.

Apparechiatura	Tipo di Apparechiatura	Potenza necessaria (W)
P-101	Pompa	15673,5
P-102	Pompa	130
C-101	Compressore	309226
C-102	Compressore	286772
C-103	Compressore	269789
C-104	Compressore	338360
C-105	Compressore	293751
C-106	Compressore	7,70E+06
T-101	Turbina	-7,96E+05

**Tabella 9.4:** Apparecchiature con le rispettive utilities e il carico termico calcolato da Aspen Plus.

<b>Apparecchiatura</b>	<b>Utility</b>	<b>Carico Termico (W)</b>
<b>EX-101</b>	COOL-W	2,580E+05
<b>EX-102</b>	COOL-W	2,882E+05
<b>EX-103</b>	COOL-W	3,073E+05
<b>EX-104</b>	COOL-W	3,261E+05
<b>EX-105</b>	COOL-W	2,963E+05
<b>EX-106</b>	LP-STEAM	1,288E+06
<b>EX-107</b>	COOL-W	3,638E+05
<b>EX-108</b>	HP-G	3,08E+06
<b>EX-109</b>	R-2	3,51E+06
<b>Condenser@COL-101</b>	VLT	3,686E+05
<b>Condenser@COL-102</b>	VLT	6,659E+05
<b>Reboiler@COL-101</b>	R4-G	4,085E+05
<b>Reboiler@COL-102</b>	R4-G	6,131E+05

## 10. Risultati e Discussione

In questa sezione verranno riportati e comparati i risultati ottenuti per poter confrontare i diversi processi implementati che verranno chiamati per semplicità:

- Processo 1: il processo descritto nella sottosezione 7.3.2;
- Processo 2: il processo descritto nella sottosezione 8.2;
- Processo 3: il processo descritto nella sottosezione 9.2.1;
- Processo 4: il processo descritto nella sottosezione 9.2.2;

Inoltre, i processi in questione verranno comparati anche sulla base dell'elettrolizzatore usato.

### 10.1 Riassunto dei Risultati Ottenuti

Per poter condurre un opportuno confronto in Tabella 10.1 vengono riportati innanzitutto la quantità di ammoniaca prodotta e la conversione.

**Tabella 10.1:** riassunto delle conversioni e dell'ammoniaca prodotta nei processi esaminati

Processo	Conversione	NH <sub>3</sub> prodotta (tonnes/y)
1	95,5%	95364,9
2	95,5%	95364,9
3	87,7	85624,4
4	99,6%	98239,2

#### 10.1.1 Consumi Energetici

Di seguito in Tabella 10.2 vengono riportati i consumi elettrici totali per ciascun tipo di processo

**Tabella 10.2:** Consumi elettrici dei Processi.

Processo	Elettrolizzatore usato	Consumi elettrici (W)
1	AWE	1,267E+08
	PEM	1,189E+08
2	AWE	1,267E+08
	PEM	1,189E+08
3	AWE	1,240E+08
	PEM	1,161E+08
4	AWE	1,237E+08
	PEM	1,159E+08

In Tabella 10.3 invece vengono riportati i risultati totali energetici derivanti dalle utilities.

**Tabella 10.3:** Risultati totali energetici derivanti dalle utilities.

Processo	Elettrolizzatore usato	Carico Termico (W)
1	AWE	6,570E+07
	PEM	6,276E+07
2	AWE	3,359E+07
	PEM	3,065E+07
3	AWE	4,425E+07
	PEM	4,131E+07
4	AWE	4,532E+07
	PEM	4,238E+08

Alla luce di questi risultati è possibile calcolare innanzitutto il quantitativo di energia elettrica richiesta per ogni kilogrammo di ammoniaca che è riassunto come segue in Tabella 10.4.

**Tabella 10.4:** Quantità di elettricità richiesta per chilogrammo di ammoniaca per ciascun processo.

Processo	Elettrolizzatore usato	kWh/kgNH <sub>3</sub>
1	AWE	11,64
	PEM	10,62
2	AWE	11,64
	PEM	10,92
3	AWE	12,68
	PEM	11,88
4	AWE	11,03
	PEM	10,34

Come si può notare la differenza intrinseca a ogni processo è relativa all'elettrolizzatore. Difatti a seconda di quello usato si ha un risparmio notevole di energia elettrica: l'elettrolizzatore PEM necessita un minor quantitativo di elettricità per funzionare. Inoltre, il reattore a membrana risulta più vantaggioso se opera ad alte temperature in quanto si ha una maggior produzione di ammoniaca. Come si può notare invece dalla Tabella 10.3 il CMR implica un maggiore consumo di utilities rispetto al processo che è stato efficientato.

Per poter confrontare ancora meglio questi processi, è utile definire l'efficienza energetica del processo definita in [62] come da equazione 10.1

$$\eta_{en} = \frac{\dot{m}_{NH_3} \cdot LHV_{NH_3} + \Delta W^- + \Delta Q^-}{\dot{m}_{H_2} \cdot LHV_{H_2} + \Delta W^+ + \Delta Q^+} \quad (10.1)$$

In cui:

- $\dot{m}_{NH_3}$  è la portata massica di ammoniaca;
- $\dot{m}_{H_2}$  è la portata massica di idrogeno usato come reagente;
- $LHV_{NH_3}$  è il potere calorifico inferiore dell'ammoniaca;
- $LHV_{H_2}$  è il potere calorifico dell'idrogeno;
- $\Delta W^-$  rappresenta il lavoro prodotto;
- $\Delta W^+$  rappresenta il lavoro necessario al processo;
- $\Delta Q^-$  rappresenta il calore prodotto;
- $\Delta Q^+$  rappresenta il calore necessario al processo.

Analizzando i dati precedentemente riportati si può notare come i termini  $\Delta W^-$  e  $\Delta Q^-$  sono nulli poiché calore e lavoro derivano dalla somma dell'intero processo come descritto in [62].

In Tabella 10.5 vengono riassunti i risultati ottenuti per quanto riguarda l'efficienza energetica di ciascun processo.

**Tabella 10.5:** Efficienze energetiche dei processi

Processo	$\eta_{en}$
1	55,2 %
2	74,6%
3	68,8 %
4	76,3 %

Come si evince da Tabella 10.5 l'efficienza del processo non tiene conto del processo usato per ottenere idrogeno evidenziando l'impatto energetico della sezione di sintesi. Si può notare come il CMR è il più vantaggioso se operante ad alte temperature e per questo se accoppiato efficientemente con la sezione di idrolisi è il migliore dal punto di vista energetico. Il Processo 3 invece, sebbene utilizzi il CMR non risulta vantaggioso, e ciò è dato dal fatto che si ha una produzione minore di ammoniaca dovuta ai limiti della membrana usata e non dall'impiego delle utilities.

## 10.2 Confronto Economico

Il confronto economico viene effettuato valutando LCOA dell'ammoniaca definito come segue nell'equazione 10.2 [62].

$$LCOA = \frac{CAPEX \cdot ACCR + OPEX}{C} \quad (10.2)$$

$$ACCR = \frac{a \cdot (1 + a)^n}{(1 + a)^n - 1} \quad (10.3)$$

In cui:

- CAPEX sono i costi d'investimento;
- ACCR è il capitale annuale definito in equazione 10.3;
- OPEX sono i costi operativi annuali;
- $\dot{m}_{NH_3}$  è la portata massica annua di ammoniaca prodotta;
- $a = 0,8$ ;
- $n = 20$ .

Per far ciò, quindi, è necessario stimare i CAPEX e gli OPEX che verranno calcolati per ciascun processo. Per quanto riguarda i costi operativi è stato scelto, come in [54] un numero di 18 operatori il cui salario totale ammonta a 2,4 milioni di euro all'anno.

Per quanto riguarda i CAPEX, il contributo degli elettrolizzatori è lo stesso per tutti i processi e stimabile come da Tabella 10.6.

**Tabella 10.6:** costo degli elettrolizzatori. Valori tratti da [63].

Tipo di Elettrolizzatore	Costo Minimo \$/kW	Costo Massimo \$/kW
AWE	700	1400
PEM	800	2200

Il costo scelto è quello minimo e considerando l'energia richiesta dagli elettrolizzatori, è stato possibile stimare i costi d'investimento delle apparecchiature riportati in Tabella 10.7.

**Tabella 10.7:** Costi di investimento per ciascun elettrolizzatore

Tipo di Elettrolizzatore	Costo \$
AWE	80732423
PEM	86016000

## 10.2.1 Processo 1

I Costi operativi del processo sono relativi alle utilities e all'energia elettrica utilizzata. I costi relativi all'utilities sono ottenuti moltiplicando il cost index di ciascuna utility (riportati in Tabella 8.7) per il carico termico di ciascuna apparecchiatura, ricordando di includere i costi relativi all'acqua di refrigerazione per gli elettrolizzatori. I costi operativi di ciascuna apparecchiatura sono quindi riportati in Tabella 10.8.

**Tabella 10.8:** Sintesi dei costi operativi per ciascuna apparecchiatura.

<b>Apparecchiatura</b>	<b>\$/y</b>
<b>EX-101</b>	1726
<b>EX-102</b>	1928
<b>EX-103</b>	2056
<b>EX-104</b>	2182
<b>EX-105</b>	1982
<b>EX-106</b>	77253
<b>EX-107</b>	2434
<b>EX-108</b>	6849
<b>EX-109</b>	6884
<b>EX-110</b>	6895
<b>EX-111</b>	6915
<b>EX-112</b>	-81886
<b>EX-113</b>	-347194
<b>EX-114</b>	-240325
<b>EX-115</b>	2201220
<b>EX-116</b>	1498970
<b>EX-117</b>	157978
<b>Condenser@COL-101</b>	103515
<b>Condenser@COL-102</b>	187031
<b>Reboiler@COL-101</b>	-108918
<b>Reboiler@COL-102</b>	-163500
<b>AWE</b>	224236
<b>PEM</b>	204580

In sintesi, in Tabella 10.9 vengono riportati i costi delle utilities sia per il processo con l'elettrolizzatore alcalino sia per il processo con l'elettrolizzatore a membrana polimerica.

**Tabella 10.9:** Costo delle utilities annuo del Processo 1 con i due diversi elettrolizzatori.

<b>Processo 1</b>	<b>Costo utilities \$/y</b>
<b>AWE</b>	3548231,11
<b>PEM</b>	3528575,35

Per quanto riguarda i costi di investimento per ogni apparecchiatura, è stata usata la procedura descritta in [64] i cui risultati globali sono riportati in Tabella 10.10.

**Tabella 10.10:** CAPEX del Processo 1 con i due diversi elettrolizzatori.

<b>Processo 1</b>	<b>CAPEX totali \$</b>
<b>AWE</b>	157008612,2
<b>PEM</b>	162292189,1

## 10.2.2 Processo 2

I costi delle utilities totali del Processo 2 sono stati riportati in Tabella 10.11

**Tabella 10.11:** Costo delle utilities annuo del Processo 2 con i due diversi elettrolizzatori.

<b>Processo 1</b>	<b>Costo utilities \$/y</b>
<b>AWE</b>	-146764,04
<b>PEM</b>	-166419,80

Come si può notare il valore in entrambi i casi è negativo e ciò è dovuto al fatto che seguendo i cost index definiti da Aspen Plus, in questo processo si ha una produzione delle utilities.

Per quanto riguarda i costi di investimento per ogni apparecchiatura, è stata usata la procedura descritta in [64] i cui risultati globali sono riportati in Tabella 10.12.

**Tabella 10.12:** CAPEX del Processo 2 con i due diversi elettrolizzatori.

<b>Processo 1</b>	<b>CAPEX totali \$</b>
<b>AWE</b>	157008612,2
<b>PEM</b>	161891042,65

### 10.2.3 Processo 3

Alla luce dei risultati ottenuti e descritti nella sottosezione 9.2.1, in Tabella 10.13 vengono riportati i costi operativi di ciascuna apparecchiatura.

**Tabella 10.13:** Sintesi dei costi operativi per ciascuna apparecchiatura.

<b>Apparecchiatura</b>	<b>\$/y</b>
<b>EX-101</b>	1726
<b>EX-102</b>	1928
<b>EX-103</b>	2056
<b>EX-104</b>	2182
<b>EX-105</b>	1982
<b>EX-106</b>	77253
<b>EX-107</b>	2434
<b>EX-108</b>	-329185
<b>EX-109</b>	141909
<b>Condenser@COL-101</b>	103515
<b>Condenser@COL-102</b>	187031
<b>Reboiler@COL-101</b>	-108918
<b>Reboiler@COL-102</b>	-163500
<b>AWE</b>	224236
<b>PEM</b>	204580

In sintesi, in Tabella 10.14 vengono riportati i costi delle utilities sia per il processo con l'elettrolizzatore alcalino sia per il processo con l'elettrolizzatore a membrana polimerica.

**Tabella 10.14:** Costo delle utilities annuo del Processo 3 con i due diversi elettrolizzatori.

<b>Processo 1</b>	<b>Costo utilities \$/y</b>
<b>AWE</b>	144648,54
<b>PEM</b>	124992,78

Per quanto riguarda i costi di investimento per ogni apparecchiatura, è stata usata la procedura descritta in [64] i cui risultati globali sono riportati in Tabella 10.15.

**Tabella 10.15:** CAPEX del Processo 3 con i due diversi elettrolizzatori.

<b>Processo 1</b>	<b>CAPEX totali \$</b>
<b>AWE</b>	165748459,6
<b>PEM</b>	171032036,5

#### 10.2.4 Processo 4

Alla luce dei risultati ottenuti e descritti nella sottosezione 9.2.2, in Tabella 10.16 vengono riportati i costi operativi di ciascuna apparecchiatura.

**Tabella 10.16:** Sintesi dei costi operativi per ciascuna apparecchiatura.

<b>Apparecchiatura</b>	<b>\$/y</b>
<b>EX-101</b>	1725,94
<b>EX-102</b>	1928,15
<b>EX-103</b>	2055,78
<b>EX-104</b>	2181,50
<b>EX-105</b>	1982,40
<b>EX-106</b>	77252,80
<b>EX-107</b>	2433,87
<b>EX-108</b>	-242299,00
<b>EX-109</b>	372554,00
<b>Condenser@COL-101</b>	103515,00
<b>Condenser@COL-102</b>	187031,00
<b>Reboiler@COL-101</b>	-108918,00
<b>Reboiler@COL-102</b>	-163500,00
<b>AWE</b>	224236,10
<b>PEM</b>	204580,34

In sintesi, in Tabella 10.17 vengono riportati i costi delle utilities sia per il processo con l'elettrolizzatore alcalino sia per il processo con l'elettrolizzatore a membrana polimerica.

**Tabella 10.17:** Costo delle utilities annuo del Processo 4 con i due diversi elettrolizzatori.

Processo 1	Costo utilities \$/y
AWE	462179,54
PEM	442523,78

Per quanto riguarda i costi di investimento per ogni apparecchiatura, è stata usata la procedura descritta in [64] i cui risultati globali sono riportati in Tabella 10.18.

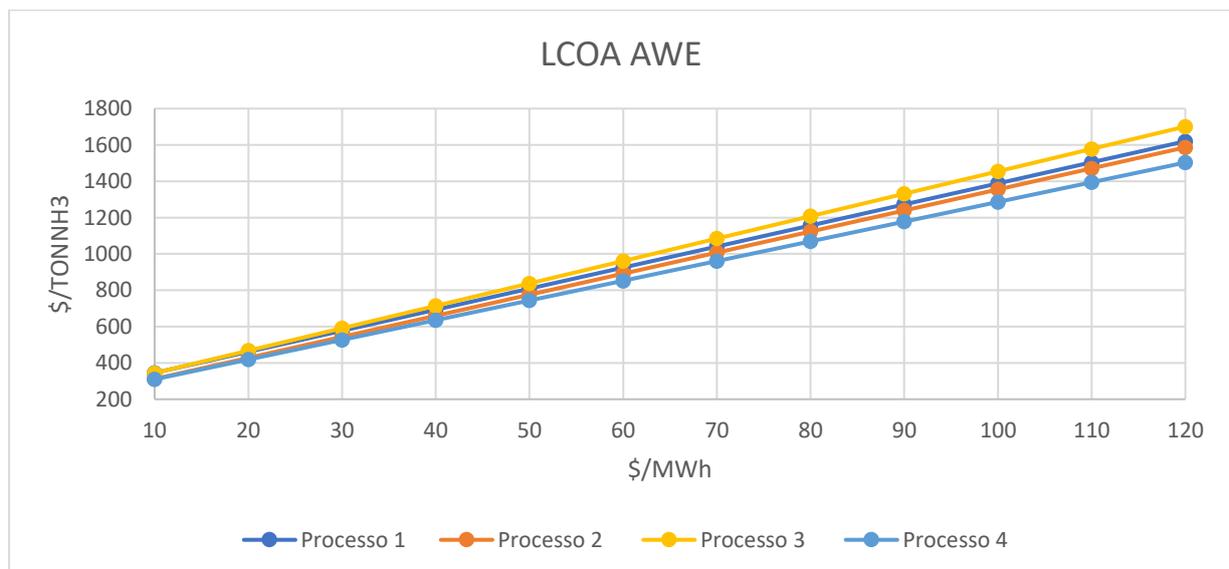
**Tabella 10.18:** CAPEX del Processo 4 con i due diversi elettrolizzatori.

Processo 1	CAPEX totali \$
AWE	169460601,5
PEM	174744178

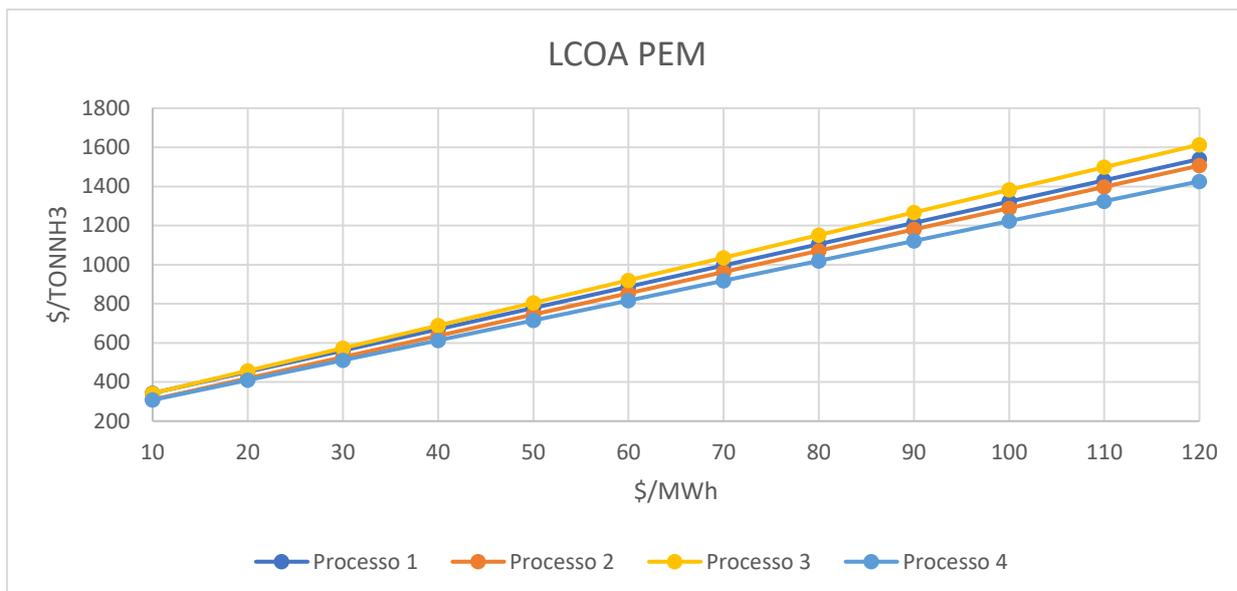
## 10.2.5 Confronto LCOA

Per poter confrontare al meglio i diversi processi analizzati si è deciso di riportare in un grafico i dati relativi all'LCOA rispetto al costo dell'energia elettrica, operando una sensitivity. Siccome Sono stati analizzati due tipi di elettrolizzatori, verranno riportati i dati ottenuti anche sulla base dell'elettrolizzatore.

In Figura 10.1, è riportata la sensitivity di ogni processo con l'elettrolizzatore alcalino, mentre in Figura 10.2 è riportata la sensitivity di ogni processo con l'elettrolizzatore a membrana polimerica.



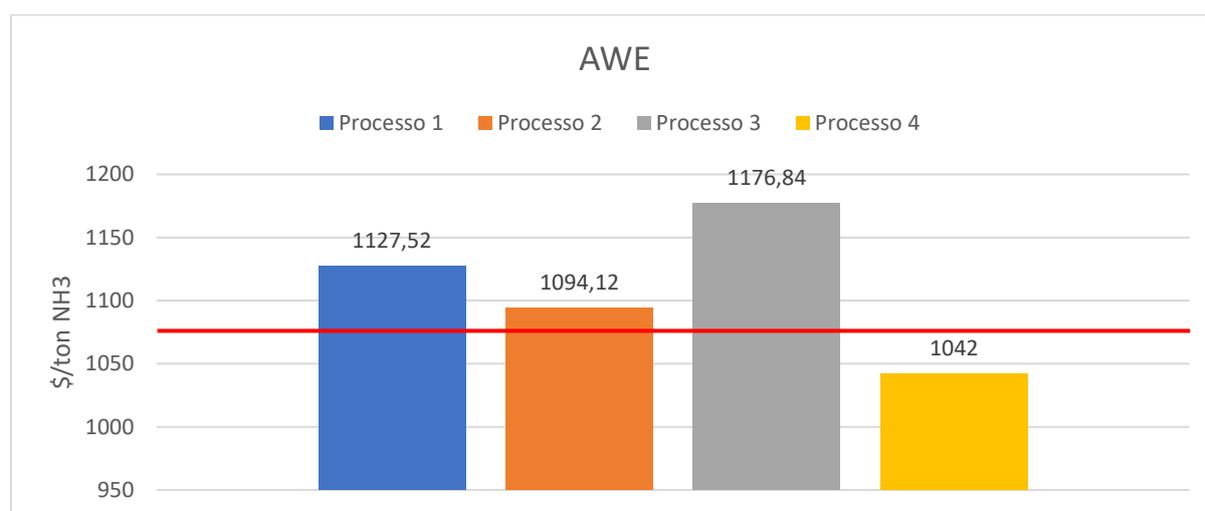
**Figura 10.1:** Variazione dell'LCOA al variare del prezzo dell'energia elettrica per ogni processo simulato con elettrolizzatore alcalino.



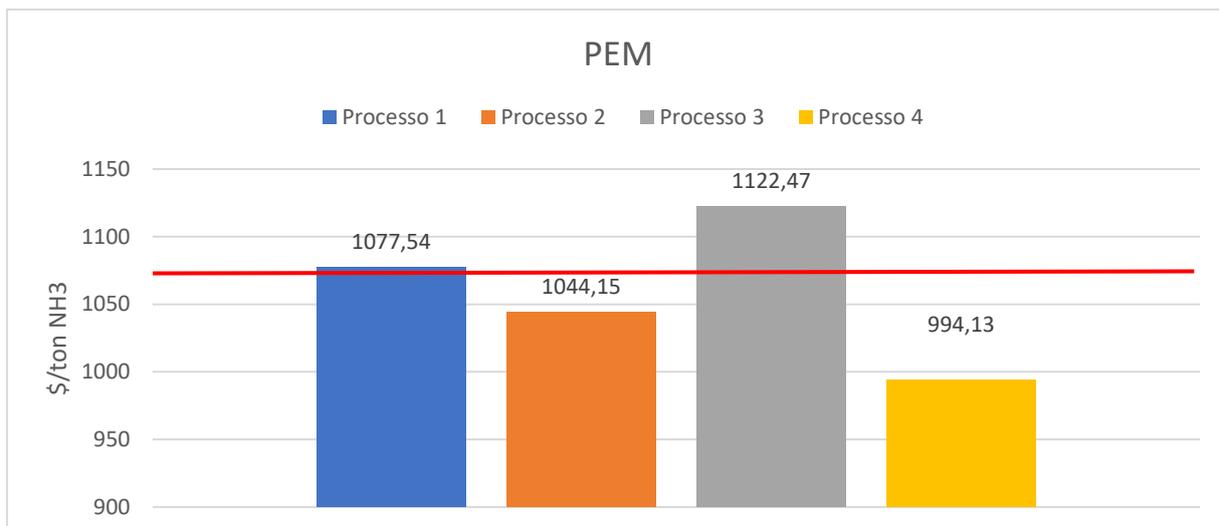
**Figura 10.2:** Variazione dell’LCOA al variare del prezzo dell’energia elettrica per ogni processo simulato con elettrolizzatore a membrana polimerica.

Come appare evidente al crescere del prezzo dell’energia elettrica si ha un valore dell’LCOA che aumenta linearmente, ciò è dovuto al fatto che i costi del processo sono fortemente dipendenti dall’ utility ELECTR, accoppiata alle sezioni di compressione e agli elettrolizzatori. Inoltre, LCOA è influenzato dalla quantità di ammoniaca prodotta, per cui il processo 4 risulta più vantaggioso.

I grafici sopra riportati sono utili per dare un confronto di tipografico fra i processi analizzati, ma per quantificare la competitività sul mercato sono stati riportati in Figura 10.3 e 10.4 i valori di LCOA per un costo dell’energia elettrica di 77,5 \$/MWh corrispondente al valore fornito da Aspen Plus a fine 2022. La linea rossa rappresenta il costo medio dell’ammoniaca negli Stati Uniti corrispondente a 1075 \$/tonNH<sub>3</sub> [65].

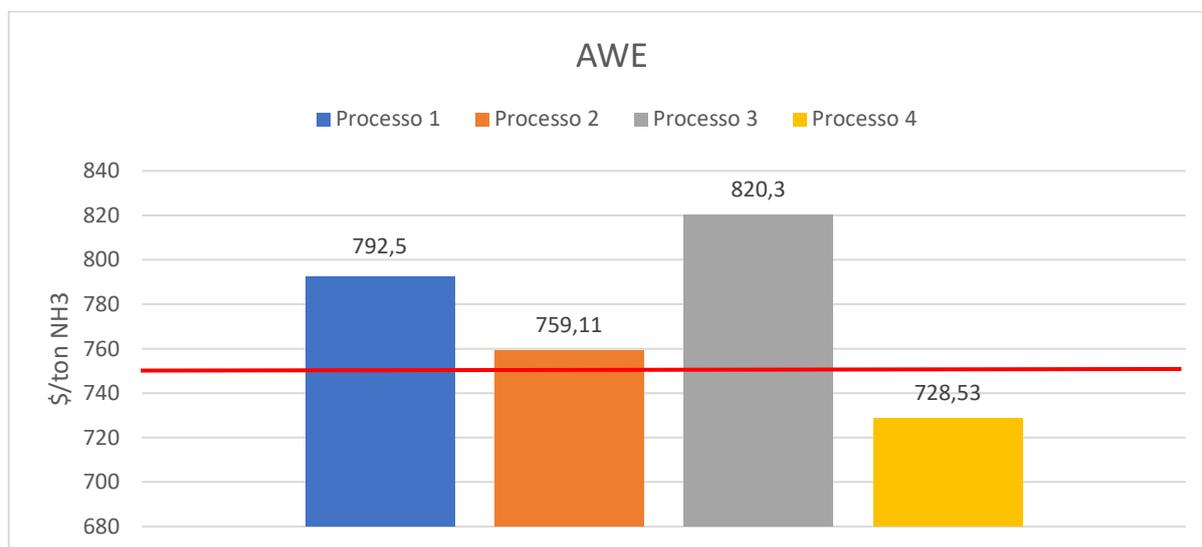


**Figura 10.3:** Valori dell’LCOA per costo dell’energia elettrica pari a 77,5 \$/MWh, per ciascun processo simulato con elettrolizzatore alcalino.

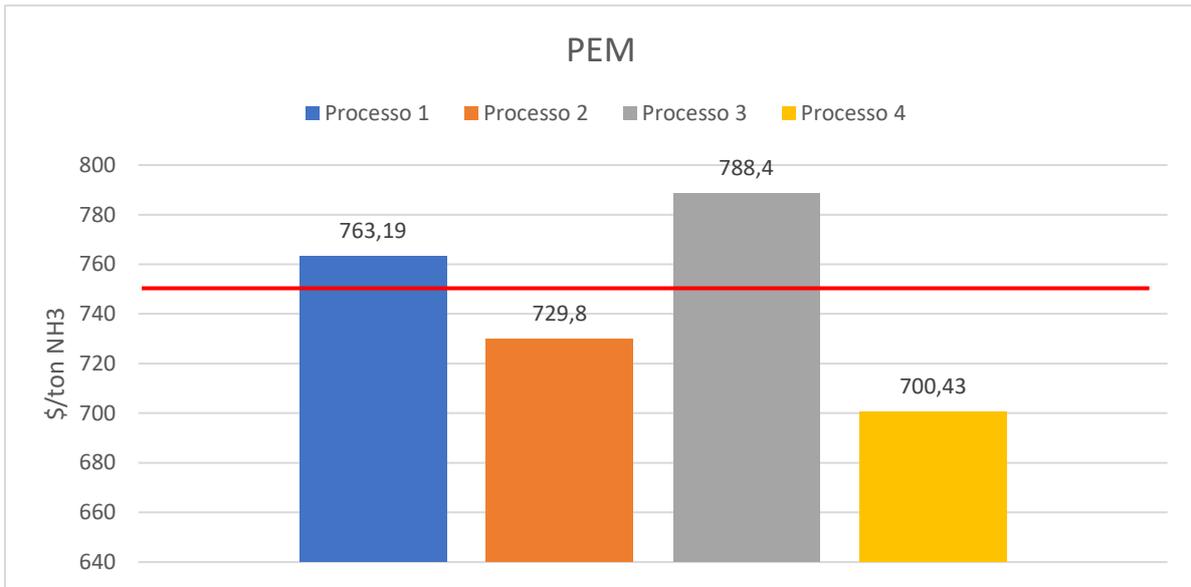


**Figura 10.4:** Valori dell’LCOA per costo dell’energia elettrica pari a 77,5 \$/MWh, per ciascun processo simulato con elettrolizzatore a membrana polimerica.

Un ulteriore confronto con la letteratura è stato posto per poter verificare la veridicità dei risultati ottenuti. Nelle Figure 10.5 e 10.6 vengono riportati i dati dell’LCOA per i diversi processi analizzati con un costo dell’energia elettrica pari a 48,6 \$/MWh come riportato in [62]. La linea rossa in questo caso rappresenta il valore di LCOA ottenuto nell’articolo di riferimento che utilizza tecnologie simili a quelle analizzate.



**Figura 10.5:** Valori dell’LCOA per costo dell’energia elettrica pari a 48,6 \$/MWh, per ciascun processo simulato con elettrolizzatore alcalino.



**Figura 10.6:** Valori dell'LCOA per costo dell'energia elettrica pari a 48,6 \$/MWh, per ciascun processo simulato con elettrolizzatore a membrana polimerica.

Come si evince dalle figure, i risultati ottenuti risultano analoghi; quindi, si può presupporre la riproducibilità del lavoro svolto e quindi dei risultati ottenuti.

È bene specificare che il normale prezzo di mercato dell'ammoniaca è ben al di sotto dei dati riportati e, prima della pandemia Covid-19, era circa 300-400 \$/tonNH<sub>3</sub>. Questo valore indica come le tecnologie già in uso dai principali produttori di ammoniaca, basate sull'utilizzo di idrogeno grigio, siano più predisposte a trovare un'applicazione industriale con un profitto significativo. Per i motivi già menzionati in questo lavoro, nel futuro si dovrà adottare un cambio di paradigma per salvaguardare l'ambiente, ma ad oggi ciò non è ancora possibile. I motivi di questa conclusione sono principalmente [38]:

- L'immatunità tecnologica attuale degli elettrolizzatori. Ad oggi l'efficienza degli elettrolizzatori risulta ancora bassa, e le quantità di energia elettrica da alimentare al processo risultano ancora troppo elevate. Inoltre, i costi di investimento degli elettrolizzatori di grande taglia come quelli analizzati sono elevati.
- Le fonti da cui proviene la maggior parte dell'energia elettrica. In questo lavoro viene supposto che tutta l'energia elettrica provenga da fonti rinnovabili ma ad oggi non è così, difatti la maggior parte dell'elettricità viene prodotta a partire da fonti fossili.
- I limiti cinetici del processo Haber-Bosch. Il processo, infatti, richiede enormi costi di compressione, i quali si vanno a sommare ai costi di un eventuale elettrolizzatore. La tecnologia di sintesi mediante reattore a membrana catalitico risulta un'ottima alternativa solo se verranno superati i limiti tecnologici relativi alla membrana.

## 11. Conclusioni

Partendo da una simulazione di processo di un impianto di piccola taglia con produzione di 50 mtpd, sono stati calcolati i requisiti del processo in termini di reagenti. Da questi il processo è stato ottimizzato inserendo una sezione di frazionamento dell'aria in condizioni criogeniche (ASU), una sezione di recupero dell'ammoniaca mediante condensazione e una sezione di elettrolisi dell'acqua mediante elettrolizzatore alcalino per ottenere idrogeno. Successivamente è stata condotta un'ulteriore ottimizzazione riguardante il ricircolo dei reagenti al processo Haber Bosch con inter-refrigerazione. In seguito, è stato simulato un elettrolizzatore a membrana polimerica da cui il confronto con l'AWE.

Il processo simulato è stato ulteriormente efficientato grazie all'integrazione termica della sezione di ricircolo dei reagenti, utilizzando Aspen Energy Analyzer per condurre l'analisi Pinch.

Infine, è stato simulato il processo a parità di reagenti con il reattore catalitico a membrana (CMR) operante a due temperature diverse: una corrispondente ai limiti operativi della membrana e una a temperature maggiori per evidenziarne le potenzialità teoriche.

Nei precedenti capitoli è stato posto un confronto sia energetico che economico che ha portato all'incirca agli stessi risultati: il reattore CMR è potenzialmente più performante e più efficiente del processo classico. C'è da tenere in considerazione però i limiti dovuti alla membrana, difatti a temperature di esercizio più basse si ha una minor produzione di ammoniaca e ciò grava negativamente sul processo. Oltre a ciò, il CMR è stato simulato su scala di laboratorio e la sua applicazione industriale risulta poco fattibile.

A fronte di ciò, si può affermare che il reattore CMR accoppiato con idrogeno verde risulta un'ottima soluzione per impianti di piccola taglia, ovvero per applicazioni specifiche come, ad esempio, la sintesi dell'ammoniaca usata come combustibile per piccole imbarcazioni.

Infine, l'utilizzo di elettrolizzatori crea una forte dipendenza dal prezzo dell'energia elettrica, la scelta di accoppiare elettrolizzatori a basse temperature con il processo classico di sintesi dell'ammoniaca non risulta una buona soluzione in termini economici.

# Bibliografia

Nessuna fonte nel documento corrente.

- [1] J. Gowdy and R. Juliá, “Technology and petroleum exhaustion: Evidence from two mega-oilfields,” *Energy*, vol. 32, no. 8, pp. 1448–1454, 2007, doi: 10.1016/j.energy.2006.10.019.
- [2] R. Rivera-Tinoco *et al.*, “Investigation of power-to-methanol processes coupling electrolytic hydrogen production and catalytic CO<sub>2</sub> reduction,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 8, pp. 4546–4559, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.01.059.
- [3] “Accordo di Parigi sui cambiamenti climatici - Consilium.” Accessed: Aug. 22, 2023. [Online]. Available: <https://www.consilium.europa.eu/it/policies/climate-change/paris-agreement/>
- [4] J. Ikäheimo, J. Kiviluoma, R. Weiss, and H. Holttinen, “Power-to-ammonia in future North European 100 % renewable power and heat system,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 36, pp. 17295–17308, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.06.121.
- [5] Y. Demirel, “Technoeconomics and Sustainability of Renewable Methanol and Ammonia Productions Using Wind Power-based Hydrogen,” *Journal of Advanced Chemical Engineering*, vol. 5, no. 3, 2015, doi: 10.4172/2090-4568.1000128.
- [6] J. Baltrusaitis, “Sustainable Ammonia Production,” *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 5, no. 11. American Chemical Society, p. 9527, Nov. 06, 2017. doi: 10.1021/acssuschemeng.7b03719.
- [7] H. Zhang, L. Wang, J. Van herle, F. Maréchal, and U. Desideri, “Techno-economic comparison of green ammonia production processes,” *Appl Energy*, vol. 259, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.114135.
- [8] *TRS. Ammonia: zero-carbon fertilizer, fuel and energy store: Policy briefing*. The Royal Society, 2020.
- [9] Z. Zhang, J. D. Way, and C. A. Wolden, “Design and operational considerations of catalytic membrane reactors for ammonia synthesis,” *AIChE Journal*, vol. 67, no. 8, Aug. 2021, doi: 10.1002/aic.17259.
- [10] G. A. Ramakrishnan VV, “Nitrogen Sources and Cycling in the Ecosystem and its Role in Air, Water and Soil Pollution: A Critical Review,” *Journal of Pollution Effects & Control*, vol. 03, no. 02, 2015, doi: 10.4172/2375-4397.1000136.
- [11] S. Tesch, T. Morosuk, and G. Tsatsaronis, “Comparative Evaluation of Cryogenic Air Separation Units from the Exergetic and Economic Points of View.” [Online]. Available: [www.intechopen.com](http://www.intechopen.com)
- [12] “ciclo-azoto.gif — ARPAT - Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana.” Accessed: Aug. 23, 2023. [Online]. Available: <https://www.arpato.toscana.it/temi-ambientali/acqua/acque-interne/immagini/ciclo-azoto.gif/view>
- [13] R. Ramachandran and R. K. Menont, “AN OVERVIEW OF INDUSTRIAL USES OF HYDROGEN,” 1998.
- [14] A. Ajanovic, M. Sayer, and R. Haas, “The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 57, pp. 24136–24154, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.02.094.

- [15] M. A. Rosen and S. Koochi-Fayegh, “The prospects for hydrogen as an energy carrier: an overview of hydrogen energy and hydrogen energy systems,” *Energy, Ecology and Environment*, vol. 1, no. 1. Joint Center on Global Change and Earth System Science of the University of Maryland and Beijing Normal University, pp. 10–29, Feb. 01, 2016. doi: 10.1007/s40974-016-0005-z.
- [16] S. Junior, “Application Data ( 60 ) Provisional application No. 62 / 369,” 2016.
- [17] C. Smith, A. K. Hill, and L. Torrente-Murciano, “Current and future role of Haber-Bosch ammonia in a carbon-free energy landscape,” *Energy Environ Sci*, vol. 13, no. 2, pp. 331–344, Feb. 2020, doi: 10.1039/c9ee02873k.
- [18] K. H. R. Rouwenhorst, F. Jardali, A. Bogaerts, and L. Lefferts, “From the Birkeland-Eyde process towards energy-efficient plasma-based NO<sub>x</sub> synthesis: A techno-economic analysis,” *Energy Environ Sci*, vol. 14, no. 5, pp. 2520–2534, May 2021, doi: 10.1039/d0ee03763j.
- [19] B. V. Babu and R. Angira, “Optimal design of an auto-thermal ammonia synthesis reactor,” *Comput Chem Eng*, vol. 29, no. 5, pp. 1041–1045, Apr. 2005, doi: 10.1016/j.compchemeng.2004.11.010.
- [20] M. Einemann, F. Neumann, A. G. Thomé, S. Ghomsí Wabo, and F. Roessner, “Quantitative study of the oxidation state of iron-based catalysts by inverse temperature-programmed reduction and its consequences for catalyst activation and performance in Fischer-Tropsch reaction,” *Appl Catal A Gen*, vol. 602, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.apcata.2020.117718.
- [21] J. Wilcox, “Cryogenic Distillation and Air Separation,” in *Carbon Capture*, Springer New York, 2012, pp. 219–229. doi: 10.1007/978-1-4614-2215-0\_6.
- [22] S. Tesch, T. Morosuk, and G. Tsatsaronis, “Comparative Evaluation of Cryogenic Air Separation Units from the Exergetic and Economic Points of View,” in *Low-temperature Technologies*, IntechOpen, 2020. doi: 10.5772/intechopen.85765.
- [23] A. Basile, S. Liguori, and A. Iulianelli, “Membrane reactors for methane steam reforming (MSR),” in *Membrane Reactors for Energy Applications and Basic Chemical Production*, Elsevier Inc., 2015, pp. 31–59. doi: 10.1016/B978-1-78242-223-5.00002-9.
- [24] J. C. Molburg and R. D. Doctor, “Hydrogen from Steam-Methane Reforming with CO<sub>2</sub> Capture.”
- [25] P. Colbertaindo, S. L. Gómez Aláez, and S. Campanari, “Zero-dimensional dynamic modeling of PEM electrolyzers,” in *Energy Procedia*, Elsevier Ltd, 2017, pp. 1468–1473. doi: 10.1016/j.egypro.2017.12.594.
- [26] A. S. Tijani, N. A. B. Yusup, and A. H. A. Rahim, “Mathematical Modelling and Simulation Analysis of Advanced Alkaline Electrolyzer System for Hydrogen Production,” *Procedia Technology*, vol. 15, pp. 798–806, 2014, doi: 10.1016/j.protec.2014.09.053.
- [27] P. Millet, “Membrane electrolyzers for hydrogen (H<sub>2</sub>) production,” in *Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications*, Elsevier Inc., 2011, pp. 568–609. doi: 10.1533/9780857093790.4.568.
- [28] R. García-Valverde, N. Espinosa, and A. Urbina, “Simple PEM water electrolyser model and experimental validation,” in *International Journal of Hydrogen Energy*, Jan. 2012, pp. 1927–1938. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.09.027.

- [29] M. Reese *et al.*, “Performance of a Small-Scale Haber Process,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 55, no. 13, pp. 3742–3750, Apr. 2016, doi: 10.1021/acs.iecr.5b04909.
- [30] O. Siddiqui, H. Ishaq, G. Chehade, and I. Dincer, “Experimental investigation of an integrated solar powered clean hydrogen to ammonia synthesis system,” *Appl Therm Eng*, vol. 176, p. 115443, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2020.115443.
- [31] M. Palys, A. McCormick, E. Cussler, and P. Daoutidis, “Modeling and Optimal Design of Absorbent Enhanced Ammonia Synthesis,” *Processes*, vol. 6, no. 7, p. 91, Jul. 2018, doi: 10.3390/pr6070091.
- [32] M. R. Amin, “Simulation of Ammonia Synthesis,” *American Journal of Chemical Engineering*, vol. 1, no. 3, p. 59, 2013, doi: 10.11648/j.ajche.20130103.11.
- [33] M. Malmali, G. Le, J. Hendrickson, J. Prince, A. V. McCormick, and E. L. Cussler, “Better Absorbents for Ammonia Separation,” *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 6, no. 5, pp. 6536–6546, May 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b04684.
- [34] “Ammonia Market Size & Share | Industry Analysis Report, 2028.” Accessed: Sep. 15, 2023. [Online]. Available: <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/ammonia-market-101716>
- [35] “Mineral Commodity Summaries,” 2020.
- [36] “U.S. Energy Information Administration - EIA - Independent Statistics and Analysis.” Accessed: Sep. 15, 2023. [Online]. Available: <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=52358>
- [37] A. Patonia and R. Poudineh, “Oxford Institute for Energy Studies Report Part Title: Green ammonia and investors Report Title: Ammonia as a storage solution for future decarbonized energy systems.”
- [38] A. Dechany, K. Van Geem, and J. Proost, “Process implications of electrifying ammonia production,” *Current Opinion in Chemical Engineering*, vol. 40. Elsevier Ltd, Jun. 01, 2023. doi: 10.1016/j.coche.2023.100915.
- [39] J. Barrera Gajardo, “POLITECNICO DI TORINO.”
- [40] M. Reese *et al.*, “Performance of a Small-Scale Haber Process,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 55, no. 13, pp. 3742–3750, Apr. 2016, doi: 10.1021/acs.iecr.5b04909.
- [41] M. Sánchez, E. Amores, L. Rodríguez, and C. Clemente-Jul, “Semi-empirical model and experimental validation for the performance evaluation of a 15 kW alkaline water electrolyzer,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 45, pp. 20332–20345, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.029.
- [42] T. Kyakuno, S. Member, K. Hattori, K. Ito, and K. Onda, “Prediction of Production Power for High-pressure Hydrogen by High-pressure Water Electrolysis.”
- [43] M. Ni, M. K. H. Leung, and D. Y. C. Leung, “Electrochemistry Modeling of Proton Exchange Membrane (PEM) Water Electrolysis for Hydrogen Production.”
- [44] S. Shimpalee and J. W. Van Zee, “Numerical studies on rib & channel dimension of flow-field on PEMFC performance,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 7, pp. 842–856, May 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.11.032.
- [45] P. Medina and M. Santarelli, “Analysis of water transport in a high pressure PEM electrolyzer,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 11, pp. 5173–5186, Jun. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.02.130.

- [46] F. Marangio, M. Santarelli, and M. Cali, "Theoretical model and experimental analysis of a high pressure PEM water electrolyser for hydrogen production," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 3, pp. 1143–1158, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.11.083.
- [47] P. Colbertaindo, S. L. Gómez Aláez, and S. Campanari, "Zero-dimensional dynamic modeling of PEM electrolyzers," in *Energy Procedia*, Elsevier Ltd, 2017, pp. 1468–1473. doi: 10.1016/j.egypro.2017.12.594.
- [48] M. H. Hamayun, N. Ramzan, M. Hussain, and M. Faheem, "Evaluation of two-column air separation processes based on Exergy analysis," *Energies (Basel)*, vol. 13, no. 23, Dec. 2020, doi: 10.3390/en13236361.
- [49] D. R. Woods, *Rules of thumb in engineering practice*. Wiley-VCH, 2007.
- [50] M. Aneke and M. Wang, "Potential for improving the energy efficiency of cryogenic air separation unit (ASU) using binary heat recovery cycles," *Appl Therm Eng*, vol. 81, pp. 223–231, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2015.02.034.
- [51] D. Flórez-Orrego and S. de Oliveira Junior, "Modeling and optimization of an industrial ammonia synthesis unit: An exergy approach," *Energy*, vol. 137, pp. 234–250, 2017, doi: 10.1016/j.energy.2017.06.157.
- [52] I. I. Cheema and U. Kremer, "Operating envelope of Haber-Bosch process design for power-to-ammonia," *RSC Adv*, vol. 8, no. 61, pp. 34926–34936, 2018, doi: 10.1039/c8ra06821f.
- [53] I. I. Cheema and U. Kremer, "Optimisation of the autothermal NH<sub>3</sub> production process for power-to-ammonia," *Processes*, vol. 8, no. 1, Jan. 2020, doi: 10.3390/pr8010038.
- [54] J. A. Barrera Gajardo, "Technical-economic analysis of the electrosynthesis of ammonia," Politecnico di Torino, 2021.
- [55] M. Aziz, A. TriWijayanta, and A. B. D. Nandiyanto, "Ammonia as effective hydrogen storage: A review on production, storage and utilization," *Energies (Basel)*, vol. 13, no. 12, Jun. 2020, doi: 10.3390/en13123062.
- [56] I. C. Kemp, "Pinch Analysis and Process Integration."
- [57] P. Wojcieszak, "Exergy Analysis of Liquid Nitrogen Power Cycles," *EPJ Web Conf*, vol. 201, p. 01004, 2019, doi: 10.1051/epjconf/201920101004.
- [58] Z. Zhang, J. D. Way, and C. A. Wolden, "Design and operational considerations of catalytic membrane reactors for ammonia synthesis," *AIChE Journal*, vol. 67, no. 8, Aug. 2021, doi: 10.1002/aic.17259.
- [59] M. R. Rahimpour and A. Asgari, "Production of hydrogen from purge gases of ammonia plants in a catalytic hydrogen-permselective membrane reactor," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 14, pp. 5795–5802, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.05.013.
- [60] Z. Kowalczyk, "Effect of potassium on the high pressure kinetics of ammonia synthesis over fused iron catalyst," *Catal Letters*, vol. 37, no. 3–4, pp. 173–179, 1996, doi: 10.1007/BF00807750.
- [61] G. P. Pez and R. T. Carlin, "Molten salt facilitated transport membranes. Part 1. Separation of oxygen from air at high temperatures," 1992.

- [62] C. Quintero-Masselski, J. F. Portha, and L. Falk, "Conception and optimization of an ammonia synthesis superstructure for energy storage," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 177, pp. 826–842, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.cherd.2021.11.039.
- [63] O. Schmidt, A. Gambhir, I. Staffell, A. Hawkes, J. Nelson, and S. Few, "Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 52, pp. 30470–30492, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.10.045.
- [64] James M. Douglas, *Conceptual Design of Chemical Process*. 1998.
- [65] "<https://medium.com/intratec-products-blog/ammonia-prices-latest-historical-data-in-several-countries-8c16d21afd0b>."
- [66] "James Douglas - Conceptual Design of Chemical Processes (1988, McGraw-Hill Science\_Engineering\_Math) - libgen.li".
- [67] "2019 Chemical Engineering Plant Cost Index Annual Average - Chemical Engineering | Page 1." Accessed: Sep. 20, 2023. [Online]. Available: <https://www.chemengonline.com/2019-chemical-engineering-plant-cost-index-annual-average/>

## 12. Appendice

### 12.1 Metodo di Guthrie per Stimare il Costo di Installazione delle Apparecchiature

In questa sezione vengono chiariti i passaggi utilizzati per stimare i costi di installazione per ciascuna apparecchiatura, con l'obiettivo di chiarire i costi di investimento utilizzati (CAPEX). Per far ciò sono state utilizzate le formule di Guthrie [66]. Per poter adattare i costi al giorno d'oggi è stato usato l'indice CEPCI (Chemical Engineering Plant Cost Index) il cui valore è riportato in Tabella 11.1.

**Tabella 12.1:** indici CEPCI degli anni 1969 e 2019, adattati da [67].

Anno	1969	2019
Pompe e Compressori	119,6	1060,6
Scambiatori di Calore	115,1	677,3
Colonne di Distillazione	115,1	677,3
Reattori	115,1	677,3
Separatore Flash	115,1	677,3

#### 12.1.1 Scambiatori di Calore

Per poter stimare i costi di installazione degli scambiatori di calore è stata usata la formula 11.1.

$$\text{Costi di Installazione (\$)} = \frac{\text{CEPCI}_{2019}}{\text{CEPCI}_{1969}} \cdot 101,3 \cdot A^{0,65} (2,29 + F_C) \quad (12.1)$$

In cui:

- A è l'area in ft<sup>2</sup>;
- $F_C = F_m \cdot (F_d + F_p)$ , dove:
  - $F_m$  è una costante relativa al materiale di costruzione dello scambiatore;
  - $F_d$  è una costante relativa al tipo di scambiatore;
  - $F_p$  è una costante relativa alla pressione di esercizio dello scambiatore.

I valori di  $F_m$ ,  $F_d$ ,  $F_p$  sono riportati nelle Tabelle 11.2, 11.3, 11.4

**Tabella 12.2:** Valori di  $F_m$  a seconda del materiale di costruzione.

<b>Materiale</b>	<b><math>F_m</math></b>
CS/CS	1
CS/Ottone	1,3
CS/MO	2,15
CS/SS	2,81
SS/SS	3,75
CS/Monel	3,1
Monel/Monel	4,25
CS/Ti	8,95
Ti/Ti	13,05

**Tabella 12.3:** Valori di  $F_d$  a seconda del tipo di scambiatore.

<b>Tipo di Scambiatore</b>	<b><math>F_d</math></b>
Kettle/Ribollitore	1,35
A Testa Flottante	1
Tube a U	0,85
Rete a Tubi Fissi	0.8

**Tabella 12.4:** Valori di  $F_p$  a seconda della pressione d'esercizio.

<b>Pressione d'Esercizio (bar)</b>	<b><math>F_p</math></b>
10,3421	0
20,6843	0,1
27,579	0,25
55,1581	0,52
68,9476	0,55

## 12.1.2 Compressori

Per poter stimare i costi di installazione dei compressori è stata usata la formula 11.2.

$$\text{Costi di Installazione (\$)} = \frac{\text{CEPCI}_{2019}}{\text{CEPCI}_{1969}} 517,5 \cdot \text{bhp}^{0,82} (2,11 + F_C) \quad (12.2)$$

In cui:

- bhp è la potenza assorbita del compressore espressa in Bhp;
- $F_C$  è una costante che dipende dal tipo di compressore utilizzato, i valori sono riportati in Tabella 11.5.

**Tabella 12.5:** Valori di  $F_C$  a seconda del tipo di compressore utilizzato.

Tipo di Compressore	$F_C$
Centrifugo	1
Alternativo	1,29

### 12.1.3 Colonne di Distillazione, Reattori Haber Bosch e Separatore Flash

Per poter stimare i costi di installazione degli scambiatori di calore è stata usata la formula 11.3.

$$\text{Costi di Installazione (\$)} = \frac{\text{CEPCI}_{2019}}{\text{CEPCI}_{1969}} (101,9D^{2,066}H^{0,82} (2,18 + F_C)) \quad (12.3)$$

In cui:

- $D$  è il diametro dell'apparecchiatura in ft;
- $H$  è l'altezza dell'apparecchiatura in ft;
- $F_C = F_m \cdot (F_d + F_p)$ , dove:
  - $F_m$  è una costante relativa al materiale di costruzione dell'apparecchiatura, definito in Tabella 11.2;
  - $F_d$  è una costante relativa al tipo di apparecchiatura, definito in Tabella 11.3;
  - $F_p$  è una costante relativa alla pressione di esercizio dell'apparecchiatura definito in Tabella 11.6.

**Tabella 12.6:** Valori di  $F_p$  a seconda della pressione d'esercizio.

Pressione (bar)	$F_p$
Fino a 3,45	1
6,89	1,05
13,79	1,15
20,68	1,2
27,58	1,35
34,47	1,45
41,37	1,6
48,26	1,8
55,16	1,9
62,05	2,3
68,95	2,5

Nel caso delle colonne di distillazione invece si usa l'equazione 11.4.

$$\text{Costi di Installazione (\$)} = \frac{\text{CEPCI}_{2019}}{\text{CEPCI}_{1969}} \cdot 4,7D^{1,55}HF_C \quad (12.4)$$

In cui:

- $D$  è il diametro della colonna in ft;
- $H$  è l'altezza della colonna in ft;
- $F_C = F_s + F_t + F_m$ , dove:
  - $F_m$  è una costante relativa al materiale di costruzione della colonna, definito in Tabella 11.2;
  - $F_s$  è una costante relativa alla distanza fra i piatti della colonna;
  - $F_t$  è una costante relativa al tipo di piatti della colonna.

I valori di  $F_s$ ,  $F_t$  e  $F_m$ , sono riportati in Tabella 11.7

**Tabella 12.7:** Valori dei parametri  $F_s$ ,  $F_t$  e  $F_m$ .

<b>Spazio fra i Piatti (in)</b>	<b><math>F_s</math></b>
24	1
18	1,4
12	2,2
<b>Tipo di Piatti</b>	<b><math>F_t</math></b>
Griglia	0
Piatti	0
Sieve	0
A Valvola	0,4
Bubble cap	1,8
Koch Cascade	3,9
<b>Materiale dei Piatti</b>	<b><math>F_m</math></b>
CS	0
SS	1,7
Monel	8,9

#### 12.1.4 CMR

Per quanto riguarda il CMR i calcoli effettuati sono uguali a quelli della sottosezione 11.1.3 con l'eccezione che il diametro considerato è relativo all'unità di 450 CMR con un fattore di sicurezza di 1,5. Inoltre, si è tenuto conto del costo del catalizzatore al palladio.

## 12.2 Lista dei Principali Simboli

T = Temperatura

P = Pressione

R = Costante universale dei gas

G = Energia libera di Gibbs

z = Numero di elettroni trasferiti

F = Costante di Faraday

V = Voltaggio

i = Densità di Corrente

I = Corrente

W = Richiesta elettrica

$N$  = Numero di celle

$A$  = Area

$E$  = Energia di attivazione

tonnes =  $t$  = metric tons (1000 kg)

### 12.2.1 Simboli Greci

$\lambda$  = Contenuto d'acqua della membrana

$\sigma$  = Conduttività della membrana

$\rho$  = Densità

$\mu$  = Viscosità

$\epsilon$  = Porosità

$\eta$  = Sovratensione

## 13. Ringraziamenti

Giunto al termine del mio percorso universitario vorrei ringraziare coloro che l'hanno reso possibile e che mi hanno sostenuto. Innanzitutto, mi sento in dovere di ringraziare i miei genitori che mi hanno educato al meglio ed hanno sempre condiviso ed incoraggiato ogni mia scelta. Le mie sorelle Ilaria ed Elena, il cui affetto è per me fonte inesauribile di motivazione. I miei cugini Silvia e Mauro con le loro famiglie, che sono un punto di riferimento costante. Il professore Monteverde che mi ha accompagnato nello sviluppo di questo lavoro.

Inoltre i miei ringraziamenti anche a Efrem, Cristiano e Bartolomeo, che mi hanno aiutato e supportato nella quotidianità delle mura domestiche.