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

Analisi sull'utilizzo di idrogeno per l'elettrificazione di velivoli

Relatore

prof. Alessandro Hugo Antonio Monteverde
ing. Maria Chiara Massaro

Candidato

Andrea Tedesco

Dicembre 2023

Indice

Introduzione 1
CAPITOLO I 2
IDROGENO 2
1.1 Il ruolo dell'idrogeno nella transizione energetica 2
1.2 Stoccaggio di idrogeno 5
1.3 Utilizzo dell'idrogeno nelle celle a combustibile 6
CAPITOLO II 9
CRACKING DELL'AMMONIACA 9
2.1 Cracking dell'ammoniaca nel settore dei trasporti 9
2.2 Stato dell'arte 12
2.2.1 Cracking catalitico 12
2.2.2 Reattore a membrana 16
2.2.3 Reattore autotermico 20
CAPITOLO III 22
ANALISI SISTEMICA REATTORI DI CRACKING 22
3.1 Obiettivo dell'analisi 22
3.1.1 Reattore a membrana con sweep gas 23
3.1.2 Reattore a letto fisso 28
3.1.3 Reattore a membrana senza sweep gas 32
3.1.4 Reattore autotermico 38
3.2 Confronto tra i reattori 42
3.3 Confronto rispetto al caso studio 46
CAPITOLO IV 47
DIMENSIONAMENTO REATTORI DI CRACKING 47
4.1 Caso studio 47
4.2 Dimensionamento sistema con reattore a membrana 48
4.2.1 Serbatoio ammoniaca sistema reattore a membrana 49
4.2.2 Reattore a membrana 51
4.2.3 Scambiatori di calore 52
4.2.4 Separatore gas-liquido 58
4.2.5 Fornaci 60
4.3 Dimensionamento sistema con reattore autotermico 61
4.3.1 Serbatoio ammoniaca sistema autotermico 62
4.3.2 Reattore autotermico 63
4.3.3 Adsorbitore 64
4.4 Risultati finali dimensionamento 66

4.4.1 Pesi relativi al sistema con reattore a membrana 66
4.4.2 Pesi relativi al sistema con reattore autotermico 67
Conclusioni 68
Bibliografia 69

Introduzione

Nell'attuale scenario globale, la crescente preoccupazione per i cambiamenti climatici ha aumentato la necessità di trovare soluzioni innovative che possano mitigare l'impatto ambientale causato dalle fonti tradizionali di energia, in particolare l'utilizzo di combustibili fossili. In questa prospettiva, soluzioni tecnologiche basate su fonti pulite di energia emergono come risposte fondamentali per affrontare la sfida del riscaldamento globale e delle emissioni di gas serra. Questa tesi si inserisce in questo contesto, concentrandosi sull'esplorazione dell'utilizzo dell'idrogeno prodotto mediante la decomposizione dell'ammoniaca come risorsa chiave per un suo utilizzo nelle celle a combustibile destinate al settore dei trasporti, con particolare attenzione al complesso panorama dell'aviazione. La mobilità aerea, nonostante le sue indiscutibili comodità, rappresenta una delle principali fonti di emissioni nell'ambiente, suscitando crescenti preoccupazioni per il suo impatto sui cambiamenti climatici. L'idrogeno, con le sue caratteristiche ambientali e il potenziale di fornire energia pulita, emerge come una soluzione attraente. Tuttavia, l'utilizzo diretto dell'idrogeno nei veicoli presenta sfide significative, tra cui stoccaggio, distribuzione e sicurezza. In questo contesto, la decomposizione dell'ammoniaca si presenta come un'alternativa promettente, offrendo un modo efficace per immagazzinare e trasportare l'idrogeno in forma sicura ed efficiente. Questo lavoro di tesi si propone di esaminare criticamente l'applicazione di tale tecnologia nel settore aeronautico, esplorando le opportunità e le sfide associate all'utilizzo di idrogeno derivato dalla decomposizione dell'ammoniaca per alimentare le celle a combustibile. Attraverso questa analisi, si mira a contribuire alla comprensione approfondita di come quest'innovativa soluzione possa svolgere un ruolo cruciale nella realizzazione di un sistema di trasporto aereo più sostenibile e rispettoso dell'ambiente. In particolare, l'obiettivo del lavoro di tesi è quello di studiare le principali soluzioni al momento presenti che utilizzano la decomposizione dell'ammoniaca per la produzione di idrogeno, come reattori a letto fisso, reattori a membrana e reattori autotermici. Di realizzare un'analisi sistemica delle tecnologie che risultano essere più promettenti in vista di una potenziale applicazione su un velivolo. Infine, dimensionare le apparecchiature presenti nei sistemi selezionati per verificare la fattibilità di un loro impiego per la realizzazione di un sistema di propulsione completamente elettrificato che vada a sostituire l'utilizzo di kerosene nei velivoli, verificando ingombri e pesi delle apparecchiature in riferimento ad un particolare caso studio, in quanto questi dati risultano fondamentali in applicazioni particolari come il settore aeronautico.

CAPITOLO I

IDROGENO

1.1 Il ruolo dell'idrogeno nella transizione energetica

Il principale problema del sistema energetico attuale risiede nell'impatto ambientale significativamente negativo derivante dalla produzione di energia tramite l'utilizzo di fonti fossili. Nel corso del tempo, sono state introdotte nuove tecnologie alternative per affiancare i combustibili fossili, e le tecnologie esistenti hanno subito miglioramenti considerevoli. Tuttavia, resta ancora da attuare una trasformazione completa del sistema energetico, comunemente definita "transizione energetica". Questa transizione è guidata in gran parte dalla drastica riduzione dei costi associati alle tecnologie solari ed eoliche, nonché all'aumento dell'efficienza delle tecnologie di stoccaggio dell'energia. [1]

L'approccio conosciuto come "economia dell'idrogeno" propone di basare la transizione energetica sull'impiego di idrogeno come vettore per la generazione di energia pulita ed ecologicamente sostenibile. Nel corso degli ultimi decenni, sono stati ampiamente esaminati i processi di produzione dell'idrogeno da svariate fonti, i metodi di trasporto e di stoccaggio, nonché l'applicazione dell'idrogeno per la generazione di energia a basse emissioni. L'idrogeno sta diventando sempre più centrale nel panorama energetico, con utilizzi che includono sia applicazioni fisse sia mobili, come veicoli e altri mezzi di trasporto, unità di potenza ausiliarie, e produzione di energia stazionaria per utilizzi domestici e industriali. Oggi nel mondo sono prodotti 70 Mt di idrogeno all'anno. Il 76% della produzione deriva da gas naturale e il 22% da carbone. Questa produzione annuale di idrogeno consuma circa 205 miliardi di m^3 di gas naturale (corrispondenti al 6% del consumo mondiale di gas naturale) e 107 Mt di carbone (2% del consumo mondiale di carbone). La produzione mondiale di idrogeno attualmente comporta l'emissione di 830 $MtCO^2$/anno. [2]

Al giorno d'oggi, gran parte dell'idrogeno prodotto deriva da processi di steam reforming catalitico da fonti fossili, principalmente gas naturale, che rappresentano attualmente una tecnologia consolidata ed economica per la produzione su larga scala di idrogeno. Benché l'elettrolisi dell'acqua sia una tecnologia ben consolidata per la produzione di idrogeno pulito ad elevata purezza, essa è associata a considerevoli perdite energetiche.

Esistono diversi processi per la produzione di idrogeno.

- Durante il processo di produzione del carburante si forma anche una certa quantità di H_2. Questo è sicuramente in metodo più convenzionale e consolidato per la produzione di questa molecola. Le tecnologie di elaborazione del carburante convertono l'idrogeno legato alle catene in idrogeno gassoso.
- Ci sono tre tecniche primarie utilizzate per produrre idrogeno da combustibili idrocarburici: steam reforming, ossidazione parziale (POX) e reforming autotermico (ATR). Come mostrato in Tabella 1, tutti e tre i processi hanno tuttavia delle limitazioni importanti. Lo steam reforming, sebbene non necessiti di ossigeno e richieda temperature di lavoro non eccessive (le più basse tra i tre processi), ha una quantità di emissioni superiore. Il POX richiede temperature elevate e produce fuliggine, mentre il

ATR richiede ossigeno puro e quindi è necessario avere un'unità di separazione costosa e complessa per alimentare ossigeno puro al reattore.

Tabella 1: Confronto tra tecniche di produzione dell'idrogeno

Tecnologia	Vantaggi	Svantaggi
Steam reforming	• Maggiore esperienza industriale • Non necessita di O2 • Temperatura di processo più bassa • Miglior rapporto H2/CO2 per produzione H2	• Emissioni di aria più elevate
Reforming autotermico	• Temperatura di processo più bassa rispetto a POX • Bassa fuoriuscita di metano	• Esperienza commerciale limitata • Richiede aria o ossigeno
Ossidazione parziale	• Ridotta necessità di desolforazione • Nessun catalizzatore richiesto • Bassa fuoriuscita di metano	• Basso rapporto H2/CO2 • Temperatura di processo molto elevata • Formazione/gestione di fuliggine aggiunge complessità al processo

- Tramite il trattamento della biomassa è possibile produrre idrogeno gassoso, mediante processi di gassificazione, pirolisi, liquefazione e trasformazione di solido in liquido in condizioni super critiche. Di recente è accresciuta molto l'attenzione sulla produzione di bio-idrogeno, nonostante diversi limiti ancora impediscano di ottenere alte rese di idrogeno in fase gassosa. Le principali tecnologie utilizzate per la produzione di bioidrogeno includono la produzione di idrogeno fotolitico dall'acqua da parte di alghe verdi o cianobatteri, la produzione di idrogeno tramite dark fermentation durante la fase acetogena della digestione anaerobica di materiale organico, i processi foto-fermentativi, la produzione di idrogeno dal water-gas shift.

- Si può ricavare l'idrogeno anche tramite cracking dell'H_2O formando quindi idrogeno e ossigeno. Questa reazione può avvenire tramite tre diverse tecnologie: l'elettrolisi, la termolisi e la lisi fotoelettrica. L'elettrolisi consiste essenzialmente nella conversione di energia elettrica in energia chimica sotto forma di idrogeno, con ossigeno come sottoprodotto. La tecnologia di elettrolisi più comune è quella alcalina ma si stanno sviluppando recentemente unità di celle elettrolitiche a membrana a scambio protonico (PEM) e celle elettrolitiche a ossido solido (SOEC).

1.2 Stoccaggio di idrogeno

Una delle sfide principali nell'ambito delle tecnologie legate all'idrogeno è il suo stoccaggio e trasporto. L'idrogeno ha un elevato potere calorifico in massa (119,7 MJ/kg a 25°C e 1 bar), ma una bassa densità energetica in volume (8,96 GJ/m³). Inoltre, l'idrogeno tende a diffondere attraverso i materiali, causando la fragilizzazione o il danneggiamento del contenitore. Attualmente, il metodo comune di stoccaggio dell'idrogeno implica la compressione del gas a pressioni fino a 700 bar a 25°C. Un'alternativa consiste nello stoccaggio in forma liquida, con una maggiore densità energetica volumetrica, raggiunta a temperature molto basse (-253°C a 1 bar) attraverso il processo di criocompressione, che tuttavia richiede una notevole spesa energetica. In alternativa, l'idrogeno può essere adsorbito da materiali con un'ampia superficie specifica e pori di dimensioni adeguate, come materiali carboniosi o nanotubi di carbonio, idruri metallici e strutture basate su strutture metallo-organiche (MOF). Tuttavia, l'adsorbimento/assorbimento di idrogeno comporta un aumento significativo del peso e del volume del sistema di trasporto, con sfide legate al processo di rigenerazione dei materiali. Un approccio alternativo prevede lo stoccaggio chimico dell'idrogeno sotto forma di un altro composto contenente idrogeno, il quale può essere facilmente trasportato e l'idrogeno può essere generato in loco attraverso una reazione chimica; uno dei composti più promettenti in questo senso è l'ammoniaca. [3]

1.3 Utilizzo dell'idrogeno nelle celle a combustibile

L'idrogeno costituisce una valida alternativa ecologica all'utilizzo dei combustibili fossili, noti per l'elevata impronta di carbonio, permettendo la generazione di energia tramite celle a combustibile, in quanto l'unico sottoprodotto generato durante il processo è il vapore acqueo. Inoltre, le celle a combustibile presentano il vantaggio di poter produrre continuamente elettricità durante il loro funzionamento, un aspetto che le rende particolarmente vantaggiose rispetto alle batterie. Attualmente, esistono diverse tecnologie commerciali basate sulle celle a combustibile. [4]

Nel 1839, Sir William Grove (Grove 1839) presentò la prima dimostrazione di una cella a combustibile di base. Questo dispositivo elettrochimico genera elettricità senza il processo di combustione, sfruttando una reazione tra l'idrogeno e l'ossigeno per produrre acqua e calore, secondo la reazione:

$$2H_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow\ 2H_2O\ (g) + energia \tag{1}$$

Le ampie applicazioni delle celle a combustibile includono l'uso su navi marittime, veicoli commerciali, aerei e molto altro. Esistono vari tipi di celle a combustibile, ciascuno differenziato dalla sua base di elettrolita e dalla temperatura operativa, come mostrato in Figura 1.

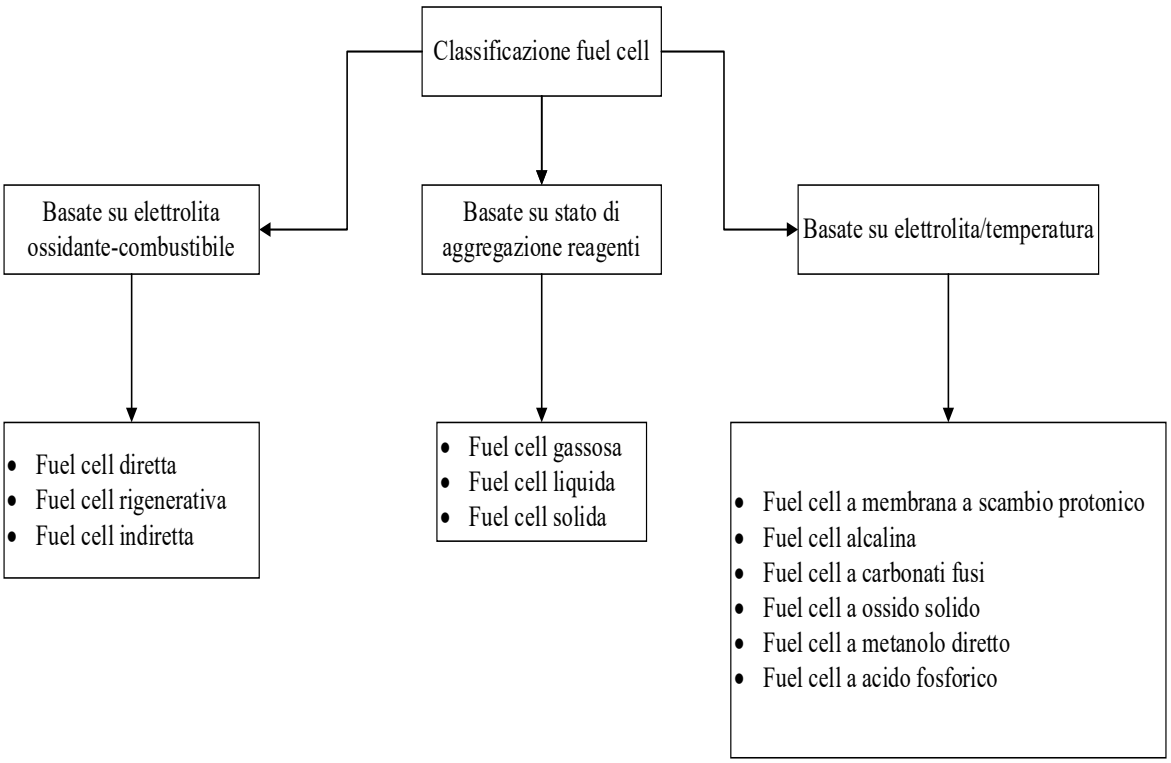


Figura 1: Classificazione delle celle a combustibile [5]

Le principali categorie di celle a combustibile più comunemente impiegate sono:

Cella a combustibile ad acido fosforico. Come si può dedurre dal nome, in questo tipo di cella viene impiegato acido fosforico al 100% di concentrazione come elettrolita. La sua temperatura operativa rientra nell'intervallo compreso tra 150 e 220 °C. Il catalizzatore elettrochimico utilizzato è solitamente costituito da platino, sia sul lato anodico che su quello catodico. Gli ioni H+ fungono da portatori di carica in questa cella a combustibile. Poiché la PAFC richiede una riformulazione esterna del combustibile, il suo avvio completo richiede diverse ore. La densità di potenza di questa cella è del 55%, e le sue prestazioni risultano inferiori rispetto a quelle della cella a combustibile alcalina.

Cella a combustibile alcalina. In questo tipo di celle, solitamente si utilizza KOH come elettrolita. Di solito, si adotta una concentrazione dell'85% di KOH per le operazioni ad alta temperatura, mentre si impiega una concentrazione del 35-50% per le operazioni a temperature più basse. Una tipica cella a combustibile alcalina può operare in un intervallo di temperatura compreso tra 50 e 200 °C, anche se la sua temperatura operativa standard è di solito di 50 °C, con una temperatura operativa massima di 200 °C. In questa tipologia di cella a combustibile, gli ioni OH- svolgono il ruolo di portatori di carica, mentre un materiale a base platino funge da catalizzatore. L'elettrolita costituisce il componente principale della cella, e l'idrogeno rappresenta il combustibile primario in una AFC tipica. L'efficienza media di una AFC si aggira attorno al 50-60% del ciclo combinato.

Cella a combustibile a ossido solido. Questa cella utilizza un elettrolita solido costituito da un ossido metallico non poroso. La sua temperatura operativa varia da 700 a 1000 °C, ed è la più elevata tra tutte le celle a combustibile. Gli ioni O= agiscono come portatori di carica, e i catalizzatori impiegati in questa cella sono composti da perovskite. La componente principale della cella è di natura ceramica. L'efficienza di questa cella è paragonabile a quella di una MCFC, e la densità di potenza oscilla tra 1.5 e 2.6 (kW/m3). La cella a combustibile a ossido solido (SOFC) è disponibile in due differenti configurazioni: tubolare e piatta.

Cella a combustibile con membrana elettrolitica polimerica. Questo tipo di cella è noto anche come cella a membrana a scambio di protoni (PEMFC). Essa è costituita da una membrana solida elettrolitica realizzata in un polimero noto come acido perfluorosulfonico (commercialmente conosciuto come Nafion). Questa membrana elettrolitica agisce come mezzo di scambio di protoni tra l'anodo e il catodo di una PEMFC. La PEMFC è la cella a combustibile più ampiamente utilizzata, grazie alla sua rapida messa in funzione e spegnimento e alla sua semplicità d'uso. La sua temperatura operativa spazia da 50 a 100 °C, mentre l'efficienza si colloca tra il 40 e il 60%. In base alla temperatura, questa cella è suddivisa in due categorie: ad alta temperatura, con un intervallo operativo compreso tra 100 e 200 °C, e a bassa temperatura, con un intervallo operativo compreso tra 50 e 100 °C.

Per i futuri sistemi energetici nei settori del trasporto e dell'industria, l'idrogeno e le celle a combustibile sono diventati un'alternativa indispensabile per molti paesi. Tuttavia, la transizione verso un'economia basata sull'idrogeno richiederà decenni a causa dei cambiamenti in atto nel settore energetico. Rispetto alle caratteristiche attuali, ai costi e alla affidabilità, la produzione, lo stoccaggio e l'utilizzo dell'idrogeno devono essere migliorati affinché possa trovare spazio nei futuri sistemi energetici. Alcuni dei problemi tecnici dell'economia dell'idrogeno includono la riduzione dei costi di produzione dell'idrogeno per renderli comparabili ai costi energetici attuali, lo sviluppo di un percorso privo di CO_2 per

la produzione su larga scala di idrogeno sostenibile a costi competitivi, lo sviluppo di sistemi di stoccaggio dell'idrogeno pratici per veicoli e applicazioni stazionarie e lo sviluppo di un'infrastruttura nazionale sicura ed efficiente per la consegna e la distribuzione dell'idrogeno. Durante il periodo di transizione, sono necessari moderni processi di manutenzione/gassificazione, assorbimento della anidride carbonica e lo sviluppo di nuovi processi elettrochimici efficienti ed economici. I sistemi di alimentazione più recenti, dalle batterie alle automobili e la generazione di energia centrale o distribuita, possono essere sostituiti dalle celle a combustibile. [5]

CAPITOLO II

CRACKING DELL'AMMONIACA

2.1 Cracking dell'ammoniaca nel settore dei trasporti

L'idrogeno verde è stato proposto come una promettente alternativa ai tradizionali carburanti automobilistici a base di carbonio. Tuttavia, a causa delle preoccupazioni per la sicurezza e della bassa densità energetica dell'idrogeno, è necessario utilizzare dei vettori di idrogeno. L'ammoniaca verde, che è liquida a temperatura ambiente e a basse pressioni, è stata proposta come un promettente candidato per il trasporto di idrogeno per applicazioni mobili. Inoltre, la produzione di idrogeno a bordo tramite decomposizione dell'ammoniaca presenta il vantaggio rispetto allo steam reforming di non richiedere l'uso di un reagente aggiuntivo come il vapore. Pertanto, quando si utilizza l'ammoniaca come carrier di idrogeno, non è necessaria un'infrastruttura aggiuntiva per adattare il serbatoio dell'acqua e il sistema di generazione di vapore nel veicolo [6]. Questo scenario rappresenta un'opportunità unica per soluzioni innovative nello sviluppo di una tecnologia adatta per la produzione di idrogeno a bordo partendo dall'ammoniaca.

Tuttavia, le limitazioni dello spazio a bordo rappresentano ancora una sfida nell'adozione dell'ammoniaca verde come futuro carburante. Attualmente, la tecnologia più consolidata per la produzione di idrogeno tramite cracking dell'ammoniaca è il reattore catalitico a letto fisso (PBR) che utilizza catalizzatori metallici costosi. Di conseguenza, questa costosa tecnologia è sovradimensionata, limitandone la sua applicabilità ai veicoli alimentati ad ammoniaca [7]. Recentemente, diversi progetti di reattori per la decomposizione dell'ammoniaca, come i reattori monolitici e microreattori, hanno ricevuto molta attenzione grazie al loro design compatto, al peso ridotto e alla maggiore efficienza rispetto ai tradizionali PBR.

L'ammoniaca ha un elevato contenuto di idrogeno (17,8% in peso e una densità volumetrica di 121 kg di H_2 per m^3 a 10 bar) e può liquefarsi a basse pressioni (8,6 bar a 20 °C) rendendo il suo trasporto e stoccaggio relativamente facili e richiedendo una bassa quantità di energia. La reazione di decomposizione dell'ammoniaca è endotermica:

$$2NH_3(g) \leftrightarrows N_2(g) + 3H_2(g);\ \Delta H° = 92\ kJ\ mol^{-1} \qquad (2)$$

Si raggiunge una conversione dell'ammoniaca del 99,99% a 400 °C e 1 atm, secondo la termodinamica, considerando un flusso in ingresso composto solo da ammoniaca. Ciò significa che è necessaria una temperatura operativa moderatamente elevata per portare a termine la reazione di decomposizione dell'ammoniaca e produrre idrogeno di altissima purezza. Questa purezza è obbligatoria se l'idrogeno prodotto viene utilizzato in celle a combustibile come le PEMFC, che si degradano irreparabilmente a concentrazioni molto basse di ammoniaca (circa 0,1 ppm) [8]. In alternativa, possono essere utilizzati sistemi di membrane selettive per l'idrogeno, come i reattori a membrana catalitica.

L'ammoniaca è il secondo composto chimico più ampiamente prodotto, dopo l'acido solforico, ed è utilizzata principalmente nella produzione di fertilizzanti, che rappresenta la fonte più grande di domanda (88% della produzione totale di ammoniaca). Più del 90% della produzione totale di ammoniaca avviene attraverso la reazione inversa di

decomposizione, nota come processo Haber-Bosch. Solitamente, vengono utilizzati catalizzatori a base di ferro con promotori, temperature tra 400 e 600 °C e pressioni tra 100 e 400 bar. Alla fine del secolo scorso è stato introdotto il rutenio come catalizzatore, il che ha permesso di abbassare la pressione di reazione, ma a causa del suo costo elevato, è utilizzato solo in alcune applicazioni specifiche. Per applicare la decomposizione dell'ammoniaca nella generazione di energia (ammonia-to-energy) e minimizzare la presenza di ammoniaca nel gas di scarico, sono state proposte diverse soluzioni, le quali prevedono che l'ammoniaca venga separata dal flusso mediante raffreddamento; la frazione di ammoniaca condensata dipende dalla pressione del flusso di gas e a pressioni basse, come la pressione atmosferica, la temperatura richiesta è inferiore allo zero. In secondo luogo, potrebbero essere utilizzate celle a combustibile alternative che non siano influenzate da livelli elevati di ammoniaca nel flusso di idrogeno ed infine l'ammoniaca potrebbe essere utilizzata direttamente come combustibile nelle turbine o nei motori a gas, sfruttando il suo elevato numero di ottano. Il principale ostacolo di queste tecnologie è l'emissione di NOX associato alla combustione dell'ammoniaca [1].

Per generare energia elettrica utilizzando l'NH_3 nelle celle a combustibile (FCs), sono stati proposti due approcci distinti. Uno di questi consiste nella rottura catalitica dell'NH_3 per produrre H_2 destinato all'applicazione nelle celle a combustibile a membrana a scambio di protoni (PEMFCs) e nelle celle a combustibile alcaline (AFCs). Questo processo è stato considerato come uno dei metodi principali per la distribuzione su larga scala di NH_3 verde destinato ai punti di rifornimento di H_2 in tutto il mondo,in quanto la rottura diretta a bordo presenta ancora diverse limitazioni Un esempio dell'utilizzo di NH_3 come vettore energetico di H_2 è riportato in Figura 2.

Figura 2: Consumo energetico power-to-power (PTP) di NH3 come vettore energetico dell'idrogeno [9]

La rottura richiede temperature elevate, superiori a 500 °C, per ottenere H_2 ad alta purezza (>99,97%, particolarmente importante per le applicazioni mobili). Questo processo richiede un notevole apporto di energia termica (comprese le perdite di H_2). Dato che le PEMFCs sono estremamente sensibili a tracce di NH_3 (<0,1 ppm) nell'H_2, la conversione di NH_3 in H_2 deve essere effettuata attraverso un sistema di purificazione e separazione altamente efficiente, comportando un ulteriore consumo di energia. Le AFCs, al contrario, sono sensibili alle tracce di CO_2 presenti nell'aria, il che influisce sul funzionamento delle celle, richiedendo quindi l'utilizzo di ossigeno puro, con conseguente aumento dei costi operativi. Tali processi di separazione e purificazione comporterebbero inevitabilmente costi sostanziali. Questi limiti possono ulteriormente accentuarsi a causa della complessità del sistema di rottura e delle prestazioni e della durata dei catalizzatori in presenza di impurità [9].

L'altro approccio, che prevede l'utilizzo diretto di NH_3 nelle celle a combustibile, sembra offrire degli spunti che risultano vantaggiosi sotto alcuni aspetti. Sebbene le celle a combustibile ad ammoniaca diretta (DAFCs) siano ancora in fase iniziale di sviluppo tecnologico, le celle a combustibile a ossido solido (SOFCs) potrebbero essere impiegate in un futuro prossimo. In questo caso, la rottura dell'NH_3 avviene internamente all'interno delle SOFC, evitando la necessità di un sistema di separazione dell'H2. Tuttavia, le SOFCs richiedono temperature operative elevate, comprese tra 550 °C e 900 °C, il che suggerisce che potrebbero essere più adatte per applicazioni stazionarie continue, senza cicli frequenti di accensione e spegnimento. Pertanto, le SOFCs potrebbero trovare impiego in veicoli pesanti utilizzati in settori come l'aviazione, la navigazione, il trasporto su strada, ecc... In aggiunta, è essenziale che i materiali utilizzati nell'anodo, responsabili della catalitica decomposizione dell'NH_3 in H_2, mantengano stabilità, resistenza e tolleranza alle elevate temperature durante il funzionamento delle celle a combustibile. La questione della degradazione dell'anodo rappresenta ancora una sfida di rilievo nella prospettiva di commercializzare le SOFCs.

Nonostante le prospettive ottimistiche basate su efficienze ideali nella produzione di carburante e analisi concrete nel settore dei trasporti, è importante sottolineare che la decarbonizzazione su vasta scala del settore dei trasporti mediante l'utilizzo dell'NH_3 come vettore di H_2 non offre vantaggi chiari rispetto all'impiego di idrogeno liquido (LH_2) in termini di efficienza complessiva del ciclo energia-carburante-energia (PFP). Questa limitazione è dovuta principalmente al considerevole consumo di energia necessario per il processo di decomposizione dell'NH_3 al fine di rilasciare l'H_2. Oltre alle sfide tecniche, è importante considerare che l'NH_3 è tossico, con un limite di esposizione di 50 ppm secondo le norme OSHA, e presenta una marcata idrofilia e proprietà corrosive, che rendono necessaria la realizzazione di un'infrastruttura completamente ermetica per prevenire rilasci accidentali e danni alle attrezzature, oltre a garantire l'accettazione da parte della comunità.

L'utilizzo di ammoniaca come vettore di H_2 è limitato dall'ingente fabbisogno energetico dei suoi processi di decomposizione e compressione. Per contribuire in modo significativo alla mitigazione dei cambiamenti climatici, risulta più efficace prioritizzare l'utilizzo di NH_3 prodotto in modo sostenibile per la decarbonizzazione dell'industria dell'NH_3 basata sui combustibili fossili, che produce annualmente circa 180 milioni di tonnellate. [10]

2.2 Stato dell'arte

2.2.1 Cracking catalitico

Uno dei processi chiave per la produzione di idrogeno da ammoniaca è il cracking catalitico dell'ammoniaca, un processo altamente efficiente che consente di decomporre l'ammoniaca in azoto e idrogeno utilizzando catalizzatori specializzati. L'ammoniaca può essere decomposta termicamente ad alte temperature, ma questo processo richiede un considerevole input energetico. Il cracking catalitico, al contrario, avviene a temperature più moderate e sfrutta catalizzatori per accelerare la reazione di decomposizione. I catalizzatori utilizzati comunemente includono metalli nobili come il platino, il rodio e il rutenio, che possono favorire la rottura dei legami N-H e H-H nell'ammoniaca.

Ci sono vari tipi di reattori utilizzati per il cracking catalitico dell'ammoniaca, ognuno con le proprie caratteristiche e vantaggi:

- **Reattori a letto fisso:** Questo tipo di reattore prevede l'uso di un letto di catalizzatore fisso, attraverso il quale l'ammoniaca passa per la decomposizione. È un approccio semplice ma può essere soggetto a problemi di degradazione del catalizzatore a causa della formazione di carbonio e altre impurità.
- **Reattori a letto fluido:** In questi reattori, il catalizzatore è sotto forma di particelle sospese in un gas in movimento. Questo permette un migliore controllo della temperatura e della distribuzione dei reagenti, riducendo il rischio di formazione di carbonio.
- **Reattori a membrana:** Questi reattori utilizzano membrane selettive per separare selettivamente l'idrogeno generato dalla decomposizione dell'ammoniaca dagli altri gas prodotti, come l'azoto. Questa separazione in situ può aumentare l'efficienza complessiva del processo.
- **Reattori autotermici:** Il reattore autotermico per il cracking dell'ammoniaca è un tipo di reattore chimico progettato per sostenere la sua stessa temperatura e reazioni senza la necessità di apporti esterni di calore. Questo tipo di reattore è particolarmente utilizzato nell'ambito del cracking catalitico dell'ammoniaca per la produzione di idrogeno, in quanto offre un'efficienza termica notevolmente migliorata rispetto ad altri tipi di reattori.
- **Reattori a microonde:** Questo approccio innovativo sfrutta le microonde per riscaldare selettivamente l'ammoniaca e facilitare la sua decomposizione catalitica. È un campo di ricerca in evoluzione, che promette di migliorare ulteriormente l'efficienza del processo.

Quindi, il cracking catalitico dell'ammoniaca è una tecnica essenziale per la produzione di idrogeno, un elemento cruciale per molte applicazioni industriali e come fonte di energia pulita. L'uso di catalizzatori e reattori appropriati permette di ottimizzare il processo, riducendo i costi energetici e migliorando l'efficienza complessiva, contribuendo così alla sostenibilità e all'innovazione nell'industria chimica.

La ricerca si concentra sull'identificazione e lo sviluppo di catalizzatori più attivi ed efficienti per la decomposizione dell'ammoniaca. Catalizzatori a base di metalli nobili come il rodio e il rutenio sono stati ampiamente studiati, ma ci sono anche sforzi per trovare alternative più economiche basate su metalli non nobili o catalizzatori eterogenei. In Tabella 2 sono stati riportati i risultati ottenuti da alcuni studi in cui sono stati confrontati diversi

tipologie di catalizzatori utilizzati per il cracking catalitico dell'ammoniaca, la percentuale in peso, il supporto utilizzato, le condizioni operative e le conversioni raggiunte:

Tabella 2: Confronto sull'utilizzo di diversi catalizzatori nel cracking catalitico dell'NH3

Fase attiva	Wt%	Supporto	T [˚C]	Conv. [%]	Ref.
Ru	8,5	Al2O3	400	99	Di Carlo et al. [11]
Ru	0,7	La-Al2O3	500	98	Chung et al. [12]
Ru-Ir Ru-Sc Ru-Ta Ru-Zr	3/1	Al2O3	300	100	McCullough et al. [13]
Ni	5	ZSM-5	650	98	Hu et al. [14]
Fe	3,5	CNFs	600	99	Duan et al. [15]

Nel lavoro di Di Carlo et al. [11] è stata condotta un'indagine sperimentale sul cracking catalitico dell'ammoniaca all'interno di un microreattore a letto fisso. Il reattore era riempito con 15 ml di catalizzatore al Ru ACTA Hypermec 10010 supportato su allumina al fine di valutare la conversione dell'NH_3 in diverse condizioni operative. Lo scopo principale era determinare le condizioni operative ottimali per il microreattore, e a tal fine sono stati eseguiti test a tre diverse temperature (400°C, 450°C e 500°C) e tre diverse pressioni operative (1 bar, 5 bar e 10 bar), variando inoltre il GHSV tra 300 e 2400 h^-1.I risultati ottenuti a 1 bar e 5 bar hanno dimostrato che le conversioni erano molto prossime alla conversione di equilibrio per tutte le temperature testate e per ciascun GHSV, indicando un'elevata attività del catalizzatore nelle condizioni considerate. La dissociazione è rimasta costantemente superiore al 99% nei test a 1 bar. Tuttavia, a 5 bar, la pressione ha influenzato i risultati, portando a una dissociazione vicina al 99% solo a 500°C, mentre a 400°C, pur essendo vicina all'equilibrio, la dissociazione è stata intorno al 96%. Una situazione diversa è emersa quando si è operato a 10 bar. In questo caso, le condizioni di equilibrio sono state raggiunte solo a 450°C e 500°C, con tassi di dissociazione rispettivamente del 95,5%. e del 97,2%. A 400 °C la conversione di equilibrio del 92% è stata raggiunta solo per il GHSV più basso, cioè 300 h^-1, e si è osservata una significativa diminuzione della dissociazione, scendendo al 80,8%, quando si è aumentato il GHSV fino a 2400 h^-1.

Nel lavoro di Chung et al. [12] è stato studiato ancora il rutenio come catalizzatore supportato su allumina. Si è però scelto di analizzare gli effetti di un doping di atomi di La

sul supporto ottenendo così catalizzatori a base di rutenio supportati su allumina incorporata con La. Tra i catalizzatori preparati, Ru/La(x)-Al_2O_3 (x = 10 e 50 moli%) sono risultati altamente attivi per la deidrogenazione dell'ammoniaca, come mostrato in Figura 3.

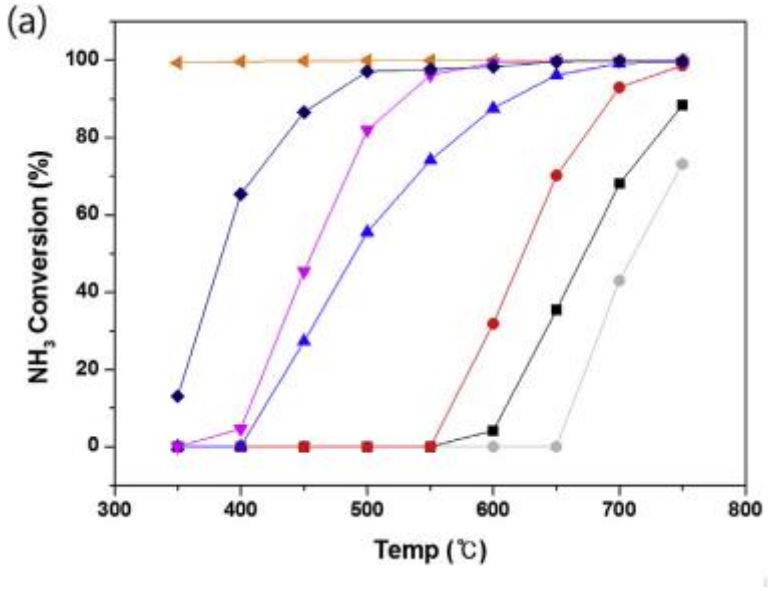


Figura 3: Prestazioni catalitiche dei catalizzatori preparati in per la deidrogenazione dell'NH3 utilizzando il 10% di NH3 in N2 con un GHSV di 2300 mL/gcat h: (grigio) nessun catalizzatore, (nero) Ru/La(0)-Al2O3, (rosso) Ru/La(1)-Al2O3, (celeste) Ru/La(5)-Al2O3, (viola) Ru/La(10)-Al2O3, (blu) Ru/La(50)-Al2O3 [12]

Si è osservato che il supporto di Al_2O_3 incorporato con atomi di La si trasforma nella fase La-Al_2O_3, in particolare quando la quantità di La aumenta oltre il 10% in moli. Le nuove specie di La-Al_2O_3 i interagiscono in modo più significativo con i siti attivi del Ru, ciò ha inoltre comportato una riduzione della sinterizzazione del Ru, garantendo un'alta stabilità del catalizzatore. Quindi, l'elemento La incorporato è stato ritenuto svolgere un ruolo importante nell'incrementare l'interazione metallo-supporto, agevolando la deidrogenazione dell'ammoniaca anche a basse temperature e potrebbe potenzialmente fornire preziose informazioni per lo sviluppo di catalizzatori a base di metalli di transizione altamente efficienti e a basso costo.

Nel lavoro di McCullough et al. [13] i catalizzatori bimetallici non sono stati testati solo allo scopo di sostituire il rutenio o altri metalli nobili, ma anche aumentare la loro attività catalitica e di poterne ridurre il contenuto di catalizzatore.

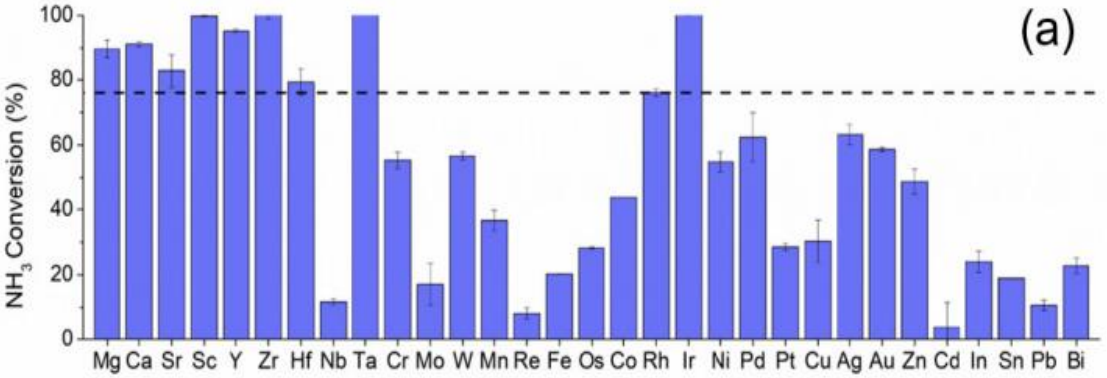


Figura 4: Attività catalitica a 300◦C di 3,1,12 RuMK, dove il metallo secondario M è indicato sull'asse x. La linea tratteggiata nera indica l'attività del catalizzatore di base 4,12 RuK a 300◦C [13]

In tal senso in questo studio, è stato osservato che la sostituzione del Ru con elementi come Mg, Ca, Sr, Sc, Y, Ta, Hf e Zr ha portato alla formazione di catalizzatori con maggiore attività rispetto a un catalizzatore di riferimento RuK, con una quantità inferiore di Ru, come mostrato in Figura 4. Inoltre, è emerso che l'aggiunta di Y, Hf, Zr e Sr ha permesso di ridurre la quantità di Ru fino a un quarto senza apparente compromissione dell'attività catalitica. L'analisi tramite diffrazione dei raggi X (XRD) ha confermato la presenza di ossidi misti di metalli Ru nelle forme KRu4O8 e KRuO4 all'interno di questi catalizzatori. Queste strutture favoriscono un'intima interazione tra il promotore K e i siti attivi del Ru, migliorando così il trasferimento di elettroni dal K al Ru e alterando la reattività dei catalizzatori. L'aggiunta di altri elementi elettropositivi, come K, Li e Na, ha mostrato effetti positivi sulla decomposizione dell'ammoniaca e sulla facilitazione della fase determinante della reazione, contribuendo così alla facilitazione della deidrogenazione dell'ammoniaca.

Infine, nei lavori di Hu et al. [14] e di Duan et al. [15] è stato studiato il comportamento di catalizzatori a base di Ni e Fe, rispettivamente. In entrambi i casi è emerso come pur raggiungendo risultati notevoli in termini di conversione, la temperatura di lavoro del catalizzatore risulta essere più elevata rispetto ai casi precedentemente analizzati, confermando una maggiore efficacia del rutenio come catalizzatore per la decomposizione dell'ammoniaca.

2.2.2 Reattore a membrana

I reattori a membrana combinano la catalisi con la separazione selettiva dei prodotti della reazione. In questi reattori, una membrana selettiva all'idrogeno consente all'idrogeno prodotto dalla reazione di passare attraverso di essa, separandolo dagli altri gas reattivi e dai sottoprodotti. Questo approccio presenta vari vantaggi se applicato alla reazione di decomposizione dell'ammoniaca per la produzione di idrogeno, infatti, poiché l'idrogeno permea attraverso la membrana, la reazione può essere condotta ad alte temperature per favorire la formazione di idrogeno senza preoccuparsi della perdita di quest'ultimo per effetto Joule-Thomson, inoltre, la separazione dell'idrogeno dalla miscela reattiva impedisce la formazione di carbonio solido sui catalizzatori, migliorando la stabilità del catalizzatore e prolungando la durata del reattore. La membrana selettiva consente di ottenere idrogeno di alta purezza direttamente dalla reazione, spesso senza la necessità di ulteriori processi di purificazione. Infine, l'uso di reattori a membrana può ridurre le emissioni di gas serra e migliorare l'efficienza complessiva del processo. Esistono diverse tipologie di reattori a membrana, ciascuno adatto a specifiche applicazioni e processi:

- **Membrane Dense:** Queste membrane sono realizzate da materiali densi, come ceramiche o polimeri, e consentono il passaggio selettivo di molecole di piccole dimensioni, come l'idrogeno. Sono ampiamente utilizzate nella produzione di idrogeno e nella purificazione dei gas.
- **Membrane Porose:** Queste membrane presentano pori di dimensioni controllate che consentono il passaggio di molecole specifiche. Sono utilizzate per separare componenti di gas in base alle loro dimensioni molecolari.
- **Membrane a Fibre Cavi:** Queste membrane sono costituite da una serie di fibre cavi all'interno delle quali avviene la separazione selettiva dei gas. Sono spesso utilizzate in applicazioni industriali.

Nel funzionamento dei reattori a membrana, lo sweep gas svolge un ruolo cruciale. Si tratta di un gas ausiliario che viene introdotto lato opposto della membrana rispetto alla miscela reattiva. Questo serve a mantenere una differenza di pressione tra il lato dell'alimentazione e il lato di raccolta del prodotto, favorendo così la diffusione dell'idrogeno attraverso la membrana e ad allontanare il prodotto dalla membrana, evitando così che i prodotti della reazione si accumulino sulla superficie della membrana e ne compromettano la selettività. Gli sviluppi futuri dei reattori a membrana potrebbero mirare a migliorare la selettività delle membrane, ridurre i costi di produzione e adattare la tecnologia per applicazioni su scala industriale.

In letteratura sono presenti diversi studi che riguardano l'impiego di reattori a membrana nel cracking dell'ammoniaca, tra questi, risultano essere molto interessanti i risultati ottenuti nel lavoro di Garcìa-Garcìa et al. [16] nel quale è stato esaminato il processo di decomposizione catalitica dell'ammoniaca utilizzando un innovativo reattore multifunzionale (MCR) che integra sia un reattore catalitico che una membrana selettiva di palladio per l'idrogeno all'interno della stessa unità, come mostrato in Figura 5. Questo approccio presenta notevoli vantaggi rispetto ai tradizionali sistemi di produzione di idrogeno. In particolare, il MCR permette di raggiungere conversioni più elevate a temperature significativamente più basse rispetto ai reattori convenzionali. Questo si traduce in uno spostamento dell'equilibrio termodinamico della reazione, aumentando la resa dell'idrogeno a temperature operative inferiori. Inoltre, il MCR unifica i processi di generazione e separazione dell'idrogeno in un'unica operazione, migliorando l'efficienza

complessiva. Per garantire elevate prestazioni di permeabilità dell'idrogeno e una resistenza meccanica notevole, è stata quindi impiegata una membrana composita in palladio e acciaio inossidabile poroso. Queste membrane hanno dimostrato un'eccellente performance, in particolare a temperature fino a 773 K, superando i risultati ottenuti con film di palladio depositati su supporti ceramici porosi. Il confronto tra i risultati ottenuti con il MCR e un reattore convenzionale (CCR) hanno chiaramente indicato il vantaggio del MCR in termini di efficienza e resa. Di conseguenza, il reattore catalitico multifunzionale con membrana Pd/PSS si configura come una soluzione estremamente promettente per l'applicazione pratica nella produzione di idrogeno ad alta purezza attraverso la decomposizione dell'ammoniaca. A temperature di 640 K, sono state raggiunte conversioni complete (100%), superando di gran lunga il 2% della conversione di equilibrio termodinamico.

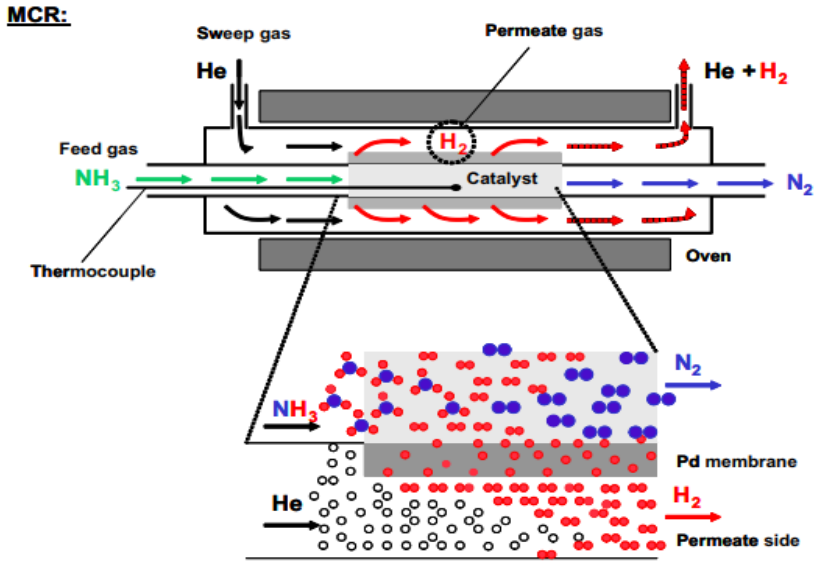


Figura 5: Schema rappresentativo del reattore a membrana Pd/PSS [16]

Itoh et al. [17] utilizzando un catalizzatore a base di Ru hanno studiato un reattore a membrana a parete tubolare a base di Pd per fornire calore sufficiente per la decomposizione e per accelerare la velocità di decomposizione rimuovendo l'idrogeno prodotto attraverso la membrana. Esaminando la produzione di idrogeno a bassa temperatura tramite la decomposizione dell'ammoniaca la cinetica risulta essere limitante nell'intervallo di temperatura compreso tra 300 e 400 °C. Per affrontare questa limitazione, è stato concepito questo particolare tipo di reattore che presenta notevoli caratteristiche di trasferimento di calore, garantendo un tempestivo apporto di calore allo strato catalitico in cui si verifica la decomposizione endotermica dell'NH_3. Il tubo del reattore è a stretto contatto con lo strato di catalizzatore, e quindi è possibile ottenere una fornitura di calore diretto più uniforme rispetto a un reattore a letto impaccato convenzionale, aumentando la decomposizione dell'ammoniaca anche a temperature più basse, come mostrato in Figura 6.

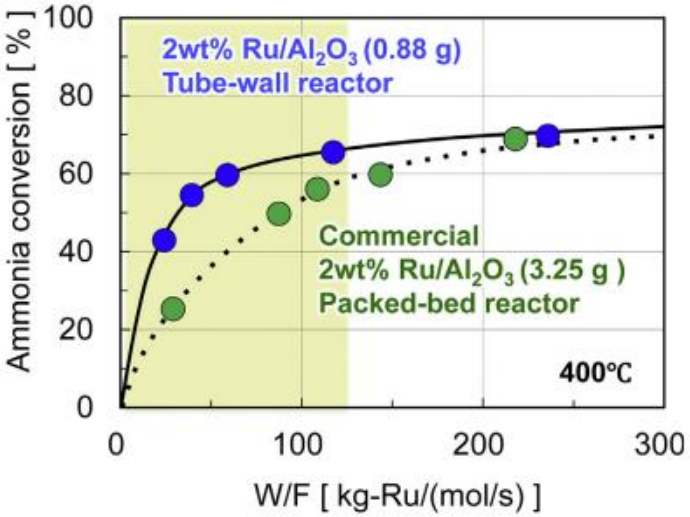


Figura 6: Confronto delle prestazioni del reattore a letto impaccato e a parete tubolare [17]

In aggiunta, la versione a parete tubolare del reattore a membrana, equipaggiata con una membrana composita di palladio spessa 2 mm, è riuscita ad accelerare cineticamente la reazione attraverso la rimozione dell'idrogeno dal lato reattivo. A una temperatura di 375 °C, si è conseguita una quasi completa conversione, pari al 100%, utilizzando un flusso di alimentazione di ammoniaca di 10 mL/min, e si è osservato un significativo incremento della conversione di NH_3 di circa il 60% quando il flusso di alimentazione è stato aumentato nell'intervallo compreso tra 10 e 20 mL/min.

Nel caso della reazione tradizionale di decomposizione dell'ammoniaca, è richiesta una considerevole quantità di energia termica, tipicamente fornita dai combustibili fossili, con conseguente emissione di una notevole quantità di biossido di carbonio (CO_2), un gas serra noto per contribuire al riscaldamento globale [18]. Di conseguenza, la generazione di idrogeno tramite processi termochimici solari ha recentemente attirato molta attenzione. In tal senso, Wang et al. [19] nel loro lavoro hanno studiato un sistema di decomposizione dell'ammoniaca solare basato su un reattore a membrana di palladio a permeazione di idrogeno (HPM). L'interno del tubo è costituito da uno strato sottile di membrana permeabile all'idrogeno, supportato da un tubo ceramico poroso, ed è riempito con il catalizzatore poroso Ni1.20/La0.32- Al_2O_3. L'esterno del tubo è impermeabile, e l'idrogeno ad alta purezza può essere separato mediante una pompa a vuoto. L'ammoniaca viene riscaldata alla temperatura di reazione mediante energia solare concentrata, come mostratp in Figura 7. L'ammoniaca scorre continuamente nel tubo con un rapporto molare costante. L'idrogeno viene trasportato attraverso la membrana permeabile all'idrogeno (HPM) grazie alla differenza di pressione dell'idrogeno tra l'interno e l'esterno della membrana.

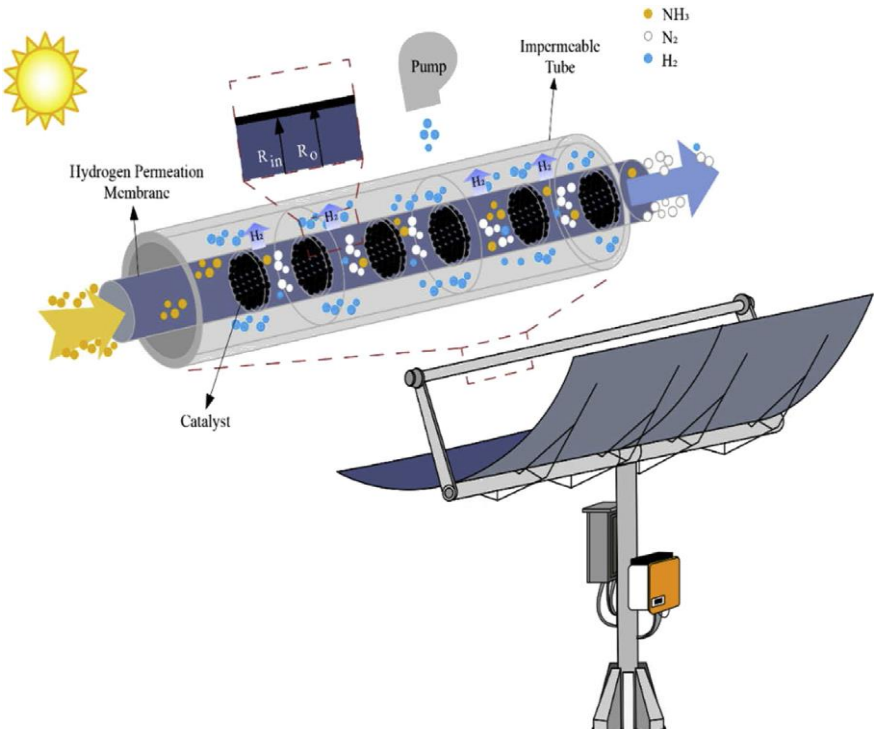


Figura 7: Schema concettuale del reattore HPM [19]

Dai risultati dello studio è emerso che il tasso di conversione può raggiungere il 98,94% a 0,1 bar e 200 °C e il 97,2% a 0,05 bar e 200 °C, e l'incremento massimo del tasso di conversione è 53,04% a 0,01 bar, 150 °C. L'efficienza termodinamica, l'efficienza netta da solare a combustibile e l'efficienza energetica possono raggiungere rispettivamente l'86,86%, il 40,08% e il 72,07%. Infine, le condizioni di funzionamento ottimali del nuovo sistema di decomposizione dell'ammoniaca solare per elevate efficienze termodinamiche sono 210 °C - 250 °C con la pressione di 0,1 bar - 0,25 bar a 200 °C. Questa tecnologia ha mostrato quindi un grande potenziale e si potrebbe pensare ad una futura per il funzionamento di celle a combustibile.

2.2.3 Reattore autotermico

I reattori autotermici sono dispositivi innovativi utilizzati in una varietà di processi chimici e industriali. Il principio fondamentale di funzionamento di un reattore autotermico si basa sulla capacità di una reazione chimica di generare calore durante la sua stessa progressione. In altre parole, la reazione rilascia energia sotto forma di calore mentre avanza. Questo calore viene poi utilizzato per sostenere e mantenere la reazione stessa, eliminando la necessità di fornire calore esternamente attraverso fonti di energia aggiuntive come riscaldatori esterni. Esistono diverse tipologie di reattori autotermici, ciascuno progettato per soddisfare requisiti specifici di una determinata applicazione. Alcuni dei principali tipi di reattori autotermici includono:

- **Reattori ad Auto-riscaldamento:** Questi reattori incorporano materiali reattivi che generano calore attraverso una serie di reazioni esotermiche intrinseche. Un esempio comune è il reattore Fischer-Tropsch, utilizzato per la sintesi di idrocarburi da monossido di carbonio e idrogeno.
- **Reattori ad Accoppiamento Endotermico ed Esotermico:** In questi reattori, una reazione endotermica (che richiede calore) e una reazione esotermica (che rilascia calore) vengono accoppiate in modo da bilanciare il calore prodotto con quello richiesto, mantenendo la temperatura di reazione.

L'utilizzo di un reattore autotermico per la decomposizione dell'ammoniaca può essere vantaggioso per diverse ragioni perché elimina la necessità di fornire calore esternamente attraverso fonti di energia aggiuntive, riducendo così il consumo energetico e i costi associati. Poiché la decomposizione dell'ammoniaca richiede temperature elevate, in un reattore autotermico, le reazioni esotermiche ed endotermiche coinvolte nel processo possono mantenere la temperatura ottimale senza eccessive perdite di calore, ciò può contribuire a migliorare l'efficienza della reazione stessa. In più, utilizzando un reattore autotermico, è possibile produrre idrogeno senza l'impiego di combustibili fossili, riducendo le emissioni di carbonio e contribuendo alla transizione verso fonti di energia più sostenibili. Infine, limitando la necessità di fornire calore esternamente, i reattori autotermici possono contribuire a ridurre i costi operativi associati alla decomposizione dell'ammoniaca.

Una nuova azienda in Danimarca (Rencat) commercializza una tecnologia per generare idrogeno a basso costo e ad alta purezza dall'ammoniaca, per l'utilizzo nelle celle a combustibile, che sfrutta la decomposizione catalitica e l'ossidazione dell'ammoniaca contemporaneamente. Per produrre idrogeno di qualità adatta alle celle a combustibile partendo dall'ammoniaca, si inizia con la sua conversione in H_2 attraverso una reazione di cracking. Questa reazione, per fattori termodinamici, può lasciare una piccola quantità di ammoniaca non completamente convertita. Dal momento che anche piccole tracce di ammoniaca risultano dannose per le celle a combustibile a scambio di membrana protonica (PEMFC), è necessaria una fase di purificazione successiva al cracking. Ad oggi, il metodo prevalente per eliminare l'ammoniaca residua dal prodotto craccato si basa su una costosa e poco affidabile tecnologia basata su membrane di palladio (Pd), il che rende poco praticabile la produzione di idrogeno da ammoniaca. L'invenzione di RenCat è un catalizzatore misto di ossido di metallo in grado di rimuovere tracce di impurità di ammoniaca nell'idrogeno fino al livello di 0,1 ppm ossidando selettivamente tutte le tracce di ammoniaca dal flusso contenente H_2 attraverso un processo chiamato ossidazione selettiva dell'ammoniaca (SAO), come mostrato in Figura 8. La tecnologia di generazione di idrogeno da ammoniaca

di RenCat può rappresentare un cambiamento significativo, in quanto riduce notevolmente i costi dell'idrogeno. Rencat utilizza catalizzatori a base di Fe-Ni a guscio d'uovo in allumina ottimizzati per il cracking dell'ammoniaca, dai risultati dei test è emerso che i catalizzatori hanno prestazioni migliori rispetto al Ru/Al_2O_3 tipicamente utilizzato per il cracking dell'ammoniaca ad alta conversione, riducendo al contempo il costo dei catalizzatori. In più, i sistemi a base di palladio possono funzionare a 600 °C e 10 bar, mentre il sistema a base di ossido di metallo di RenCat funziona a meno di 300 °C e 1 bar. La temperatura e la pressione ambiente inferiori riducono anche i costi del sistema. [20]

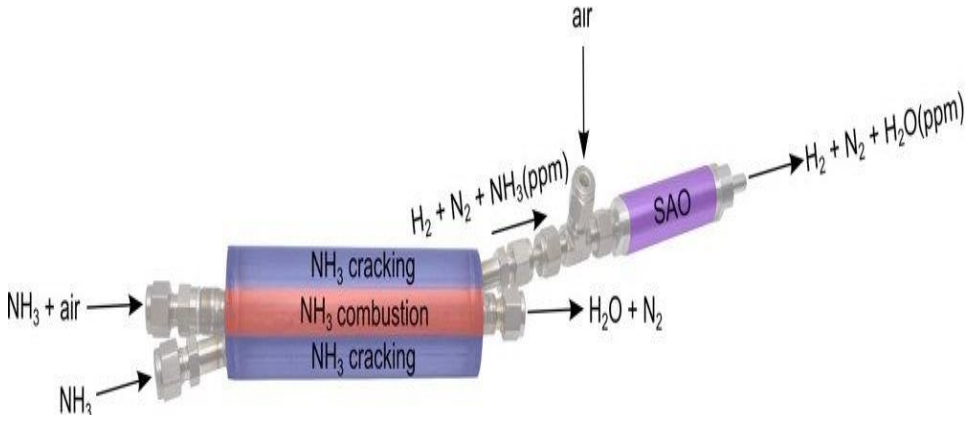


Figura 8: Schema del sistema usata da RenCat [20]

CAPITOLO III

ANALISI SISTEMICA REATTORI DI CRACKING

3.1 Obiettivo dell'analisi

In questa sezione del seguente lavoro di tesi verranno analizzati i risultati ottenuti dall'analisi sistemica condotta per identificare le tecnologie più promettenti dal punto di vista della loro applicabilità nel campo aeronautico. In particolare, l'analisi viene condotta allo scopo di identificare un sistema che permetta la decomposizione dell'ammoniaca per produrre idrogeno da utilizzare in celle a combustibile, al fine di generare elettricità sufficiente per l'alimentazione dei velivoli.

Per analisi sistemica si intende un approccio metodologico che mira a comprendere un sistema complesso esaminando le relazioni e le interazioni tra le sue diverse componenti. Quando si applica questo tipo di analisi per esaminare diversi tipi di tecnologie, l'obiettivo è valutare come queste tecnologie si influenzino reciprocamente e come contribuiscano al funzionamento complessivo di un sistema tecnologico più ampio. In primo luogo, si procede con l'identificazione delle tecnologie coinvolte, è quindi necessario elencare e identificare tutte le tecnologie che sono rilevanti per l'analisi. Vengono poi stabiliti chiaramente gli obiettivi dell'analisi, ad esempio, valutare come l'adozione di una nuova tecnologia influenzi l'efficienza complessiva del sistema o come tecnologie diverse possano interagire per raggiungere obiettivi specifici; in tal senso viene considerato come le diverse tecnologie interagiscono tra loro e con altri elementi del sistema. Infine, viene effettuata una valutazione degli impatti che consiste nel determinare come l'adozione o l'evoluzione di una tecnologia influenzi il sistema nel suo complesso. Questo può riguardare l'efficienza operativa, la sicurezza, l'efficacia e altri indicatori di prestazione.

Nel contesto attuale dell'innovazione e dell'evoluzione nel settore dell'aviazione, la ricerca di soluzioni sostenibili e a bassa emissione di carbonio è diventata una priorità di rilievo. La produzione di idrogeno da ammoniaca emerge come una delle tecnologie più promettenti per alimentare l'aviazione del futuro in modo pulito ed efficiente. L'idrogeno è noto per la sua densità energetica, che lo rende un candidato ideale come combustibile per velivoli, e la decomposizione dell'ammoniaca può rappresentare una fonte ecocompatibile di questo prezioso elemento. Tuttavia, la scelta del reattore più adatto per la produzione di idrogeno da ammoniaca per un utilizzo a bordo di velivoli richiede un'analisi approfondita e sistematica. Questo studio si propone di esaminare diverse tipologie di reattori utilizzati in questa applicazione specifica, considerando le loro caratteristiche operative, prestazioni e impatti ambientali.

Dai lavori individuati in letteratura, quattro tecnologie in particolare sono state selezionate in quanto possono rappresentare una possibilità concreta per un loro utilizzo nel settore aerospaziale. Dal loro confronto emerge come queste offrano un approccio differente allo scopo comune di ottenere idrogeno dalla decomposizione di ammoniaca. Di seguito vengono riportati i risultati ottenuti dall'analisi effettuata su ciascuna di queste tecnologie che comprendono un reattore a membrana con utilizzo di sweep gas, un reattore a letto fisso, un reattore a membrana senza utilizzo di sweep gas e un reattore autotermico.

3.1.1 Reattore a membrana con sweep gas

Per le reazioni catalitiche che coinvolgono l'estrazione di H_2, il reattore a membrana rappresenta una soluzione interessante per migliorare l'equilibrio e la cinetica, eliminando al contempo eccessive fasi di purificazione. In questo studio è stato sviluppato un sistema di reattore a membrana composita che utilizza vapore come sweep gas per produrre idrogeno puro (> 99,99%) da ammoniaca, con un'alta produttività di H_2 (> 0,35 mol-H2 gcat −1 h −1) e una conversione dell'ammoniaca (> 99%) a una temperatura di esercizio significativamente ridotta (< 723 K). L'accoppiamento di una membrana metallica composita personalizzata a base di palladio/tantalio e catalizzatori a base di rutenio su allumina dopata al lantanio permette un'operazione stabile del sistema a membrana con un significativo miglioramento del trasferimento di massa. Una rappresentazione del reattore utilizzato è riportata in Figura 9.

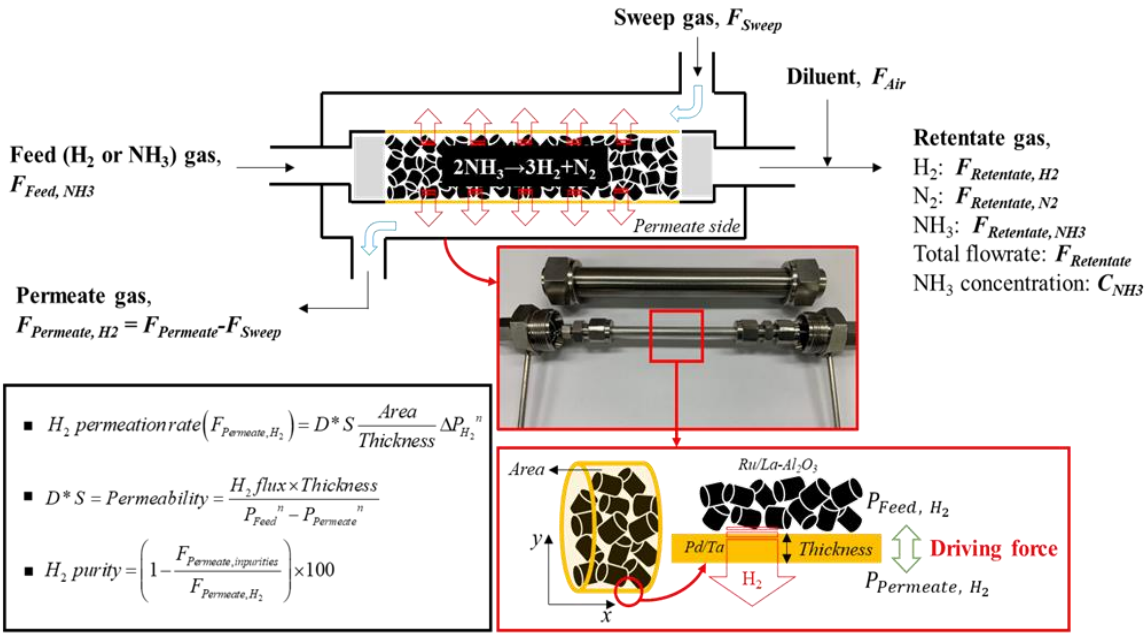


Figura 9: Diagramma di flusso con bilancio di massa del reattore a membrana [21]

La reazione di decomposizione dell'ammoniaca è stata condotta con una configurazione del reattore a doppio tubo concentrico: la parte esterna è costituita da un tubo in acciaio inossidabile da 3/4", mentre quella interna da una membrana composita Pd/Ta/Pd da 1/4". L'ammoniaca può decomporre per formare idrogeno, e la conversione di equilibrio dell'ammoniaca in idrogeno può raggiungere fino al >98% a 623 K [22]. Tuttavia, è necessario un catalizzatore appropriato per abbassare l'energia di attivazione, promuovendo la reazione di deidrogenazione dell'ammoniaca. Sebbene il rutenio sia noto come il metallo più attivo per la decomposizione dell'NH_3, è noto che i supporti del catalizzatore svolgono un ruolo importante nella promozione dell'attività catalitica. Alcuni studi hanno indicato che i catalizzatori di Al_2O_3 dopati al lantanio aumentano la densità di elettroni del rutenio attraverso una forte interazione metallo-supporto e formano siti acidi di Lewis sulla superficie del catalizzatore [23]. In questo studio, un pellet di Ru(0,65% in peso)/La(10% in peso)-Al_2O_3 è stato sintetizzato utilizzando il metodo di impregnazione inumidita. Le caratteristiche dettagliate dell'apparecchiatura e delle condizioni operative sono presentate nella Tabella 3.

Tabella 3: Caratteristiche del reattore a membrana e condizioni operative [21]

	Reattore a membrana
Materiali membrana	
Tipo di membrana	Membrana composita Pd/Ta/Pd (tubolare)
Diametro esterno tubo Ta [mm]	6.35
Spessore tubo Ta [µm]	250
Area permeazione effettiva [mm^2]	1396
Spessore layer Pd [µm]	1-2
Materiali catalitici	
Catalizzatore	Ru(0.65 wt%)/La(10 mol%)-Al2O3
Dimensioni particelle pellet [mm]	1-2
Quantità catalizzatore [g]	1
Condizioni operative	
Pressione [bar]	1-5
Temperatura [K]	673-773
Portata alimentazione [cm^3 min^-1]	20-100
Portata sweep gas [cm^3 min^-1]	0-100

Il vapore è stato utilizzato come sweep gas, ottenendo prestazioni comparabili ai casi che utilizzano sweep gas convenzionali come l'N_2. Tuttavia, l'uso del vapore è stato vantaggioso per diverse ragioni:

- Il serbatoio di ricircolazione del vapore può agire come un assorbitore di NH_3, riducendo la quantità di NH_3 nel flusso in uscita di H_2.
- È possibile produrre H2 ad elevata purezza utilizzando un separatore L-G relativamente semplice
- L'H_2 prodotta contiene circa 4.2 ppm di NH_3 e decresce a 1.8 ppm dopo il passaggio attraverso il separatore che contiene acqua deionizzata per l'effetto scrubber
- Il vapore non danneggia la PEM e viene introdotto con l'H_2 prodotto; si è osservato come l'H_2 umido aumenti le prestazioni della PEM tramite un aumento di tensione

- È possibile produrre H_2 umido, eliminando la necessità di un umidificatore, e il serbatoio di acqua deionizzata può essere rifornito con acqua prodotta dalla PEMFC.

Sul caso in esame è stata eseguita una simulazione di processo, che tiene in conto di tutti i componenti e le apparecchiature necessarie al funzionamento del sistema con l'obiettivo di valutare l'interazione tra i vari componenti e contemporaneamente valutare un accoppiamento del sistema di produzione di idrogeno ad una cella a combustibile PEM. Sono poi stati verificati i bilanci di materia ed energia per valutare l'efficacia dell'accoppiamento, questi ultimi hanno confermato la capacità dell'energia residua generata dal processo integrato di fornire l'energia necessaria per la produzione di vapore e il riscaldamento necessario per la decomposizione endotermica dell'ammoniaca.

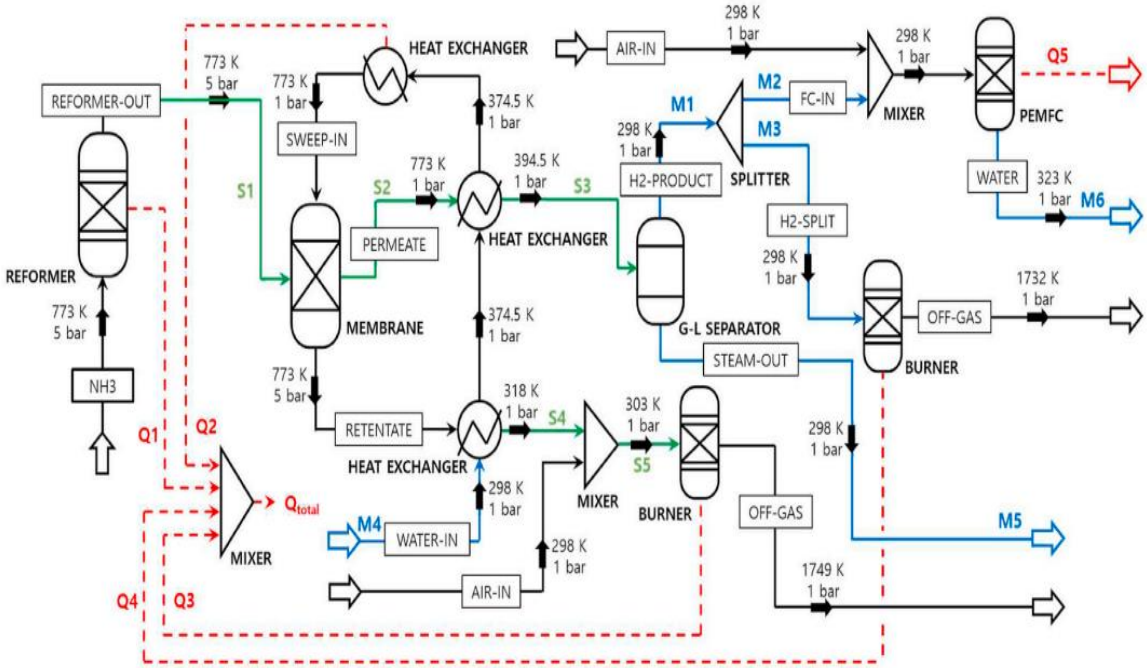


Figura 10: PFD del reattore a membrana per la decomposizione dell'ammoniaca in idrogeno [21]

Il processo CMR (catalytic membrane reactor) sviluppato in questo studio richiede una fonte di calore per rifornire l'energia termica a causa delle reazioni endotermiche della decomposizione dell'NH_3 e in più del calore latente di vaporizzazione per la generazione di vapore (come sweep gas). Inoltre, sono necessarie utilities come aria e acqua per completare il processo. Un diagramma di flusso del processo (PFD) del CMR per la decomposizione dell'ammoniaca e la produzione di H_2 è presentato in Figura 10, basato sui risultati sperimentali a 773 K e 5 bar con GHSV di 6000 cm3 gcat −1 h −1, utilizzando un flusso di vapore come sweep gas di 100 cm3/min. Per progettare il CMR, il modello è stato diviso in due unità: un reformer per la decomposizione dell'ammoniaca e un separatore a membrana, entrambi assumendo condizioni stazionarie, isoterme e isobariche. Nel PFD, il flusso di gas prodotto (S1) dalla decomposizione dell'NH_3 nel reformer è collegato alla membrana per purificare l'H_2. L'H_2 permeato con sweep gas a vapore dalla membrana (S2) viene introdotto in un separatore gas-liquido (G-L) dopo essere stato raffreddato da uno scambiatore di calore (S3). Il gas retentato dopo il passaggio attraverso lo scambiatore di calore (S4) viene miscelato con aria e inviato al bruciatore (S5). Il consumo e la produzione di energia del processo sono stati valutati rispetto alle unità di processo, questi comprendono:

- La perdita di calore dovuta alla reazione endotermica della decomposizione dell'ammoniaca è stata denominata Q1.
- Per avvicinarsi alla temperatura di reazione del gas di spazzamento dopo lo scambio di calore tra flussi di retentato e permeato, è stato applicato uno scambiatore di calore addizionale per rifornire l'energia (Q2).
- Il gas di retentato dopo lo scambiatore di calore è stato bruciato con aria per fornire l'energia termica (Q3) necessaria nel processo.
- L'H2 prodotto dal processo è stato parzialmente alimentato al bruciatore per rifornire l'energia (Q4).
- Per generare energia elettrica, l'H_2 prodotto è stato utilizzato come fonte per la PEMFC coniugata (Q5).

Per il bilancio di materia, è stato considerato il totale di H_2 prodotto dal CMR e il totale consumato/recuperato di acqua. L'H_2 prodotto dal CMR (M1) è stato separatp dallo splitter per essere in parte utilizzato per la generazione di energia elettrica tramite la PEMFC (M2) ed in parte come fonte di calore del processo (M3). L'acqua consumata per la generazione di vapore (M4) include l'acqua recuperata dal separatore gas-liquido (M5) e l'acqua ottenuta come sottoprodotto della reazione elettrochimica nella PEMFC (M6). La Tabella 4 presenta i valori di flusso di massa e di calore secondo quanto appena descritto.

Tabella 4: Bilanci di materia ed energia del sistema CMR [21]

Portata [mol/hr]	**H2**	**N2**	**H2O**	**O2**
M1	0.300	0	7.99E-03	0
M2	0.252	0	6.71E-03	0
M3	0.048	0	1.28E-03	0
M4	0	0	0.25	0
M5	3.74E-8	0	0.242	0
M6	0	0.483	0.252	6.95E-3
Potenza [W]				
Q1	-3.5252			
Q2	-1.7598			
Q3	3.2005			
Q4	2.0846			
Q5	6.72			

L'analisi del bilancio energetico tramite la simulazione ha rivelato che sono necessari complessivamente 5,285 W di energia per la decomposizione dell'ammoniaca e la generazione di vapore tramite lo scambiatore di calore. Tuttavia, quando il gas di retentato viene utilizzato come combustibile per il bruciatore, possono essere riforniti circa 3,2 W di energia termica per il processo. Per bilanciare il valore energetico totale nel processo, parte dell'H_2 prodotto dal separatore gas-liquido è stato utilizzato come fonte di calore. Quando il gas di retentato e circa il 16,7% dell'H_2 generato vegono utilizzati come fonte di calore del processo, riescono a coprire l'intera quantità di energia necessaria per il processo. Inoltre, se l'H_2 generato viene utilizzato per la generazione di energia elettrica per la PEMFC, risulta possibile produrre circa 6,7 W di elettricità. La PEMFC genera acqua come sottoprodotto, che può essere utilizzata come sweep gas per il CMR. Come mostrato nelle informazioni della Tabella 4, la quantità di acqua prodotta nella PEMFC (M6) è simile alla quantità richiesta dal CMR (M4) e la maggior parte dell'acqua può essere recuperata attraverso il separatore gas-liquido. Questo è un altro vantaggio dell'utilizzo del vapore come sweep gas nel processo proposto [21].

Quindi, in conclusione, il sistema CMR sviluppato in questo studio ha permesso una maggiore produttività di H_2, una temperatura operativa più bassa, una cinetica più rapida e una migliore purificazione dell'H_2 per la decomposizione di NH_3 rispetto ad un reattore catalitico convenzionale.

3.1.2 Reattore a letto fisso

In questo studio, viene descritto un sistema di generazione di potenza all'idrogeno di classe 1 kW, privo di emissione di COX, che utilizza ammoniaca liquida come combustibile. Questo sistema è stato sviluppato per applicazioni pratiche di produzione di idrogeno in combinazione con una cella a combustibile a membrana elettrolitica a polimeri. È stato quindi progettato e realizzato un sistema che comprende un reattore di deidrogenazione, una colonna adsorbente e una cella a combustibile a membrana elettrolitica a polimeri da 1 kW. Questo sistema integrato è in grado di convertire 9 L/min di ammoniaca in 13,4 L/min di idrogeno, fornendo alimentazione continua alla cella a combustibile per oltre 2 ore senza decadimento delle prestazioni. Il sistema sviluppato comprende un serbatoio di ammoniaca liquida, un generatore di idrogeno con catalizzatori Ru(1,06 wt%)/La(20)-Al_2O_3 altamente attivi, una serie di componenti ausiliari (ad esempio, uno scambiatore di calore e un bruciatore), una colonna di purificazione dell'idrogeno con adsorbenti solidi e una cella a combustibile a membrana elettrolitica a polimeri da 1 kW. Il generatore di idrogeno sviluppato è in grado di fornire in modo continuo idrogeno ad alta purezza alla cella a combustibile, generando oltre 2 kWh di energia elettrica senza la necessità di un processo di separazione dell'azoto.

Per la preparazione dei pellet di La(x)- Al_2O_3, è stata eseguita una calcinazione a 900 °C in aria per 5 ore dopo un periodo di essiccazione a 112 °C per 24 ore [12]. Successivamente, sono stati impregnati ioni di rutenio sui pellet di La(x)- Al_2O_3 utilizzando un metodo di impregnazione umida [24]. Per quanto riguarda il reattore di deidrogenazione dell'ammoniaca, è stato progettato un sistema a flusso controcorrente utilizzando canali trapezoidali saldati insieme per massimizzare il trasferimento di calore dalla fonte di calore alla superficie del reattore. Il reattore a letto fisso consente al reagente di fluire attraverso 12 canali trapezoidali in modo sequenziale, garantendo un'elevata efficienza nella deidrogenazione dell'ammoniaca. Inizialmente, è stato utilizzato l'isobutano come fonte di calore, grazie alla sua alta densità energetica e alla sua capacità di funzionare a una vasta gamma di temperature, la portata dell'isobutano è stata mantenuta a 0,65 L min-1 per mantenere la temperatura di reazione a 550 °C. Successivamente, dopo che l'operazione si è stabilizzata utilizzando isobutano come fonte di calore, per garantire un funzionamento autotermico senza l'uso di COX il calore necessario per la deidrogenazione dell'ammoniaca è stato fornito utilizzando l'idrogeno non utilizzato dalla cella a combustibile, che viene ricircolato per sostituire o eliminare completamente l'isobutano come fonte di calore aumentando notevolmente l'efficienza globale del sistema al di sopra del 49%. Per agevolare lo scambio di calore tra i gas reagenti e prodotto, è stato installato uno scambiatore di calore sulla parte superiore del reattore per sfruttare il calore residuo della fonte di calore. Questo approccio consente un funzionamento stabile anche in presenza di variazioni nella domanda di potenza, grazie al gas di riformazione in eccesso che agisce come un buffer. Una rappresentazione del sistema appena descritto è riportata in Figura 11.

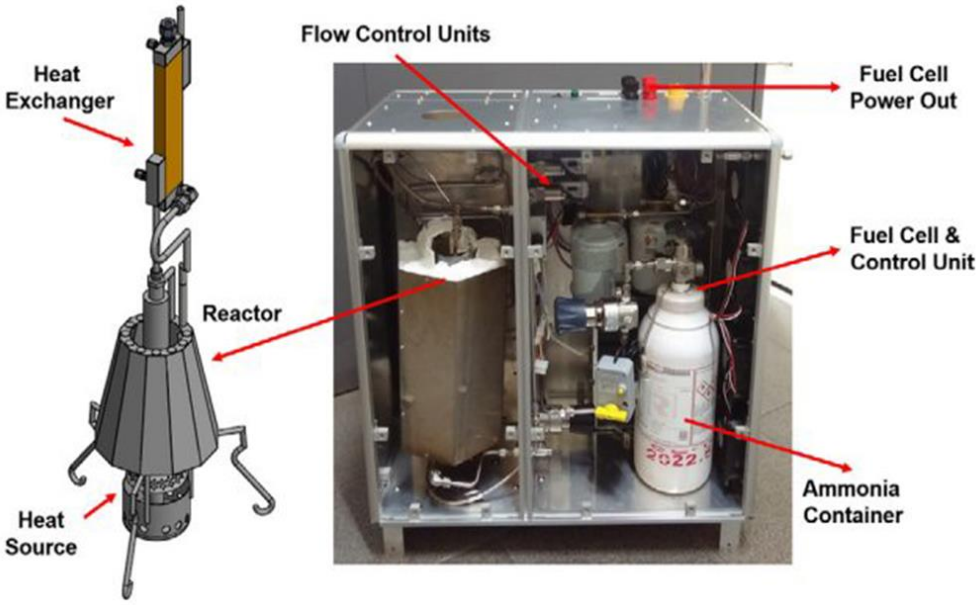


Figura 11: Rappresentazione schematica del sistema che include il reattore a letto fisso per la decomposizione dell'NH3 [25]

Quindi, è stato progettato un generatore di idrogeno continuo alimentato con ammoniaca. Questo sistema di produzione di idrogeno oltre ad includere include il catalizzatore Ru(1,06 wt%)/La(20)-Al_2O_3, il reattore a letto fisso a forma di cono con una capacità di carico massimo di 240 g di catalizzatore, uno scambiatore di calore e un bruciatore che utilizza isobutano o idrogeno ricircolato come combustibile per la decomposizione dell'NH_3, prevede un sistema di purificazione dell'idrogeno con una torre di sequestro dell'NH_3 (zeolite 13X) e un controllore. Questo perché nonostante il catalizzatore a pellet Ru(1,06 wt%)/La(20)-Al_2O_3 abbia dimostrato un'elevata efficienza nella conversione dell'ammoniaca a 550 °C, il gas di prodotto contiene ancora ammoniaca non reagita, che potrebbe influire negativamente sulle prestazioni delle celle a combustibile a membrana elettrolitica a polimeri. Per rimuovere l'ammoniaca non reagita prodotta durante le reazioni di deidrogenazione, sono stati testati diversi adsorbenti, tra cui $CaCl_2$/ Al_2O_3, $MgCl_2$/ Al_2O_3 e una zeolite commerciale (13X, Sigma Aldrich). Tra questi, la zeolite 13X ha dimostrato di avere le migliori prestazioni. Questo sistema è in grado di convertire in modo continuo ammoniaca pura a un tasso di 9 L/min, cioè il tasso di flusso stimato per alimentare una PEMFC da 1 kW, producendo una conversione dell'ammoniaca superiore al 99,7% attraverso la deidrogenazione e producendo oltre 13,4 L/min di idrogeno per un'ora continua [25]. Il diagramma di flusso del sistema appena descritto è riportato in Figura 12.

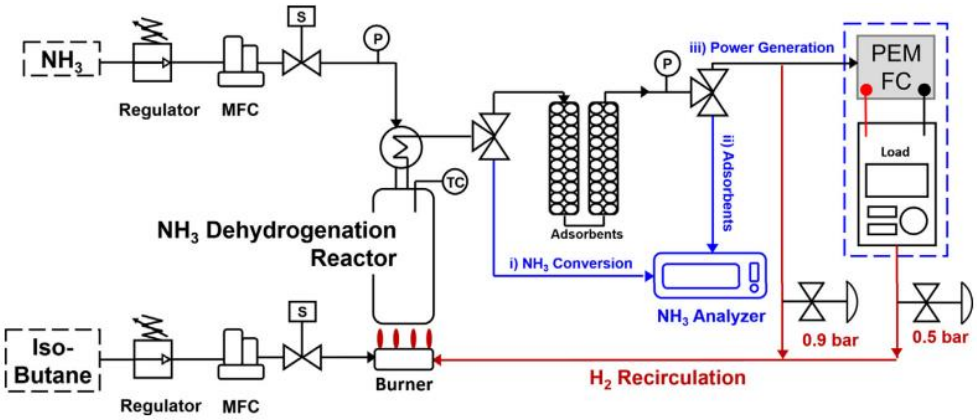


Figura 12: Diagramma di flusso del sistema di decomposizione di NH3 con la PEMFC da 1kW [25]

Successivamente, è stata combinata in serie una PEMFC commerciale da 1 kW con il reattore di deidrogenazione dell'ammoniaca e la torre adsorbente per generare energia elettrica. Alimentando la PEMFC con idrogeno contenente circa 650 ppb di NH3 dal reattore di deidrogenazione dell'ammoniaca, è stata prodotta una potenza di circa 1 kW in modo continuo per un'ora. I risultati indicano che una concentrazione di ammoniaca di 650 ppb alimentata per un'ora non ha alcun effetto negativo sulle prestazioni dello stack di celle a combustibile. Di seguito, in Tabella 5 sono riportate le specifiche della cella a combustibile accoppiata al sistema di produzione di idrogeno esaminato, mentre in Tabella 6 vengono riportate le specifiche di ingombro relative al sistema integrato per l'alimentazione di una cella a combustibile da 1 kWh e quelle relative allo stesso sistema scalato per la produzione di 52 kWh.

Tabella 5: Horizon Fuel Cell (H-1000W air-cooled PEMFC) e portata teorica di H2 [25]

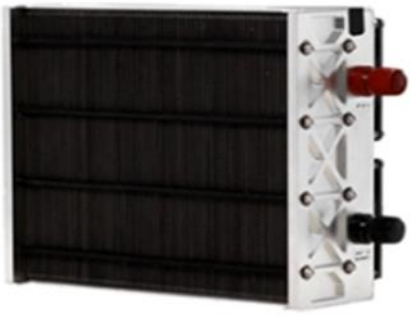
PEMFC H-100W raffreddata ad aria		
Tipo di cella a combustibile	PEMFC	
Quantità di celle	48 celle	
Potenza in uscita nominale	1000 W	
Prestazione nominale	35 A @ 28.8 V	
Consumo di idrogeno alla massima potenza in uscita	13 L/min	

Tabella 6: Specifiche del sistema integrato a NH3 [25]

Peso del componente	Generatore di H2 per 1 kWh di energia [kg]	Generatore di H2 per 52 kWh di energia [kg]
Serbatoio NH3	0.65	34
Catalizzatore	0.24	0.24
Reattore incluso scambiatore di calore e isolante	4.46	4.46
Fornace	0.3	0.3
Isobutano	0.2	0.2
Sistema purificazione H2 (conversione >99.7%)	0.05	1.5
Altro (sistema di controllo, MFC, regolatore ecc.)	10.1	10.1
PEMFC da 1 kW	4.4	4.4
Totale (generatore H2+PEMFC)	20.4	55.2
Energia specifica totale del sistema [Wh/kg]	49	942

Infine, è stata valutato il funzionamento di questo sistema in applicazioni reali; quindi, dopo aver conseguito un funzionamento stabile ed efficiente del sistema di alimentazione di H_2, sono stati condotti test con un drone di prova che era stato adattato utilizzando un hexacottero commerciale. Questo drone è stato collegato tramite un cavo e alimentato utilizzando l'energia elettrica generata dalla pila a combustibile. Con l'unità di alimentazione integrata, è stato possibile effettuare un volo di oltre 17 minuti, anche con un carico completo, con un consumo superiore a 1 kW. A questo ritmo, la durata di volo stimata, operando fino a esaurimento del serbatoio di ammoniaca da 3,4 L, è di circa 4,1 ore.

3.1.3 Reattore a membrana senza sweep gas

L'integrazione della decomposizione catalitica dell'ammoniaca con la separazione in situ dell'idrogeno presenta notevoli potenzialità nell'utilizzo dell'ammoniaca come vettore energetico ecologico. Tuttavia, la sfida consiste nell'individuare la combinazione ottimale di catalizzatore e membrana, oltre alle condizioni operative. In questo studio è stata osservata l'efficacia dei catalizzatori basati sul cobalto nella decomposizione dell'ammoniaca quando accoppiati a una membrana a base di Pd-Au per ottenere idrogeno ad alta purezza a pressioni elevate. Questo approccio offre diversi vantaggi operativi rispetto ai reattori a letto fisso convenzionali, comportando benefici significativi in termini di efficienza energetica ed economica. L'impiego di membrane selettive per l'idrogeno in combinazione con sistemi catalitici nei reattori a membrana catalitica a letto fisso (PBCMR) può superare le limitazioni imposte dall'equilibrio termodinamico e accelerare le velocità di reazione della decomposizione dell'ammoniaca.

Nel sistema in esame, riportato in Figura 13, per quanto riguarda il reattore a membrana è stato utilizzato un modulo fornito da GaoQ Functional Materials Co. situato a Nanjing, Cina. Questo sistema comprende una membrana in lega Pd-Au con un diametro interno di 8 mm, un diametro esterno di 12 mm, una superficie efficace della membrana di 70 cm2, uno spessore di 8 µm e un contenuto di Au pari al 15% in peso. La membrana in lega Pd-Au è supportata sulla superficie esterna di un tubo ceramico poroso, con le camere di retentato e permeato posizionate rispettivamente sui lati del mantello e del tubo. Il catalizzatore è stato incorporato nello spazio anulare insieme a carburo di silicio (SiC) in un rapporto in peso di catalizzatore a SiC pari a 1:2. È stato scelto di impiegare membrane in lega Pd-Au, in quanto i sottili strati di palladio (Pd) utilizzati come membrane selettive per l'idrogeno presentano limitazioni legate alla temperatura di funzionamento. A basse temperature (inferiori a 400 °C), oltre alla limitata permeazione dell'idrogeno causata dalla limitata diffusione endotermica attraverso la membrana, si riscontra una vulnerabilità della membrana alla fragilità da idrogeno. Al contrario, a temperature elevate (superiori a 550 °C), c'è il rischio di crepe all'interfaccia tra il materiale ceramico e il metallo a causa delle differenze nelle espansioni termiche dei materiali. Invece l'impiego di una membrana in lega Pd-Au offre miglioramenti significativi nella permeazione dell'idrogeno a basse temperature e una maggiore resistenza alla fragilità da idrogeno [26]. Questa scelta è stata fatta in considerazione delle prestazioni ottimali per il catalizzatore a base di cobalto-cerio promosso dal bario utilizzato nel sistema in esame. Infatti, è stata osservata l'efficacia di un catalizzatore basato sul cobalto di recente sviluppo accoppiato a una membrana selettiva per l'idrogeno di ultima generazione. Il catalizzatore, basato sulla combinazione di cobalto, cerio e bario (BaCoCe con un rapporto molare di 80/20 Co/Ce), è stato sintetizzato attraverso un processo di coprecipitazione con l'aggiunta di bario come promotore tramite l'impregnazione a umido incipiente (con una concentrazione del 0,5% in peso di bario).

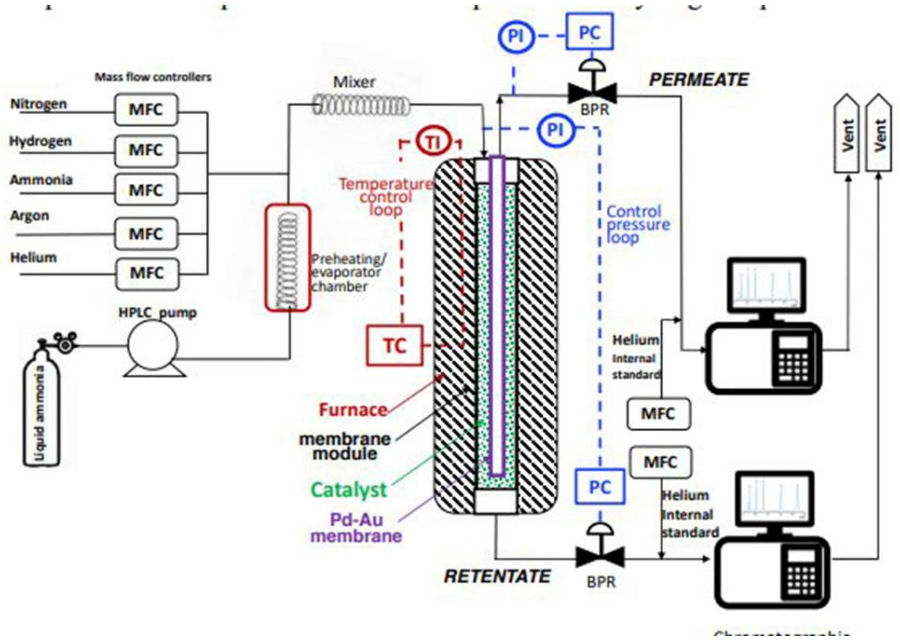


Figura 13: Rappresentazione del setup sperimentale del reattore a membrana [27]

Per valutare la fattibilità del processo di decomposizione dell'ammoniaca per la produzione di idrogeno ad alta purezza, è possibile fare un confronto del reattore a membrana con una tecnologia convenzionale basata su adsorbimento a pressione oscillante (PSA). Questo è stato fatto nel software Aspen Plus® V8.8 considerando un'alimentazione di 1000 Kmol/h di NH_3 a 20 bar e 25 °C in entrambi i casi ed un target del 99,9% di purezza H_2 nel flusso finale.

Nello specifico, per il processo che include il reattore a membrana catalitica a letto fisso (PBCMR) è stata condotta un'ottimizzazione completa del processo con l'obiettivo di minimizzare i consumi energetici complessivi. Il sistema offre la possibilità di utilizzare l'energia generata nel flusso di retentato, coprendo così i requisiti termici del processo e rendendo il sistema autonomo. Inoltre, la produzione del flusso di permeato di idrogeno a pressioni moderate comporta significativi risparmi energetici e previene ulteriori perdite di efficienza, contribuendo a ridurre le emissioni di CO_2 associate alla fase di compressione. Nel processo convenzionale, l'ammoniaca passa attraverso un reattore di equilibrio (GIBBS) operante a 20 bar e 500 °C, seguito da un'unità di recupero dell'NH_3, un'unità di purificazione basata su PSA e un'unità di compressione dell'idrogeno. L'adsorbimento PSA è stato semplificato in un separatore teorico con un recupero dell'idrogeno del 90% e una fuoriuscita di azoto dello 0,1%. I principali consumi energetici associati a questa tecnologia comprendono l'energia richiesta per la pompa a vuoto a 0,5 bar e la successiva ricompressione del gas. D'altra parte, nel caso del reattore a membrana, è stato sviluppato un modello che combina un reattore di equilibrio GIBBS con un separatore teorico, presentando un recupero dell'idrogeno del 95%. In questo caso, non è necessaria un'unità PSA [27].

Come mostrato nel PFD relativo alla tecnologia convenzionale (Figura 14), l'ammoniaca viene introdotta in un primo scambiatore di calore denominato HEATX1 prima di raggiungere il reattore. Il flusso risultante di miscela H_2/N_2, ancora ricco di NH_3, viene indirizzato verso un'unità di recupero in cui l'NH_3 non reagito viene riciclato attraverso una combinazione di HEATX2 e un processo di FLASH. Dopo il passaggio attraverso questa

unità di recupero, il flusso di H_2/N_2 viene inviato all'unità di purificazione PSA e infine alla sezione di compressione multistadio (COMP).

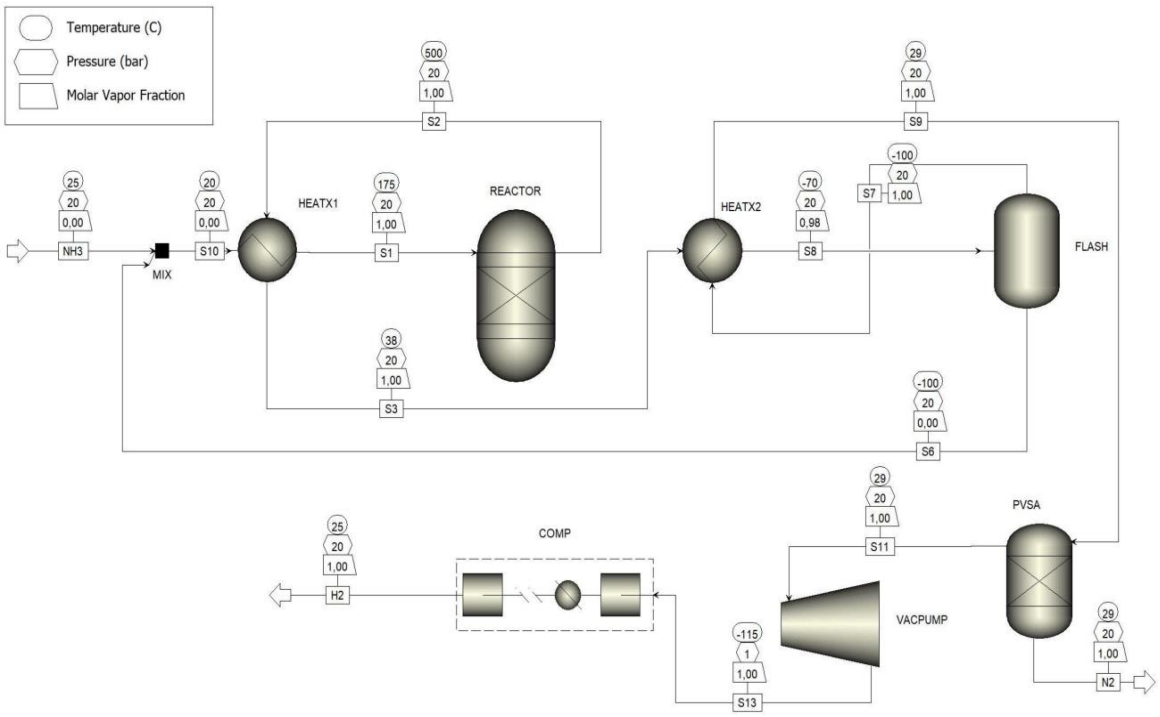


Figura 14: Diagramma di flusso del processo convenzionale PSA [27]

D'altra parte, nel PFD relativo al reattore a membrana (Figura 15), l'NH_3 viene introdotta in una serie di scambiatori di calore, HEATX1 e HEATX2, prima di entrare nel reattore. Il flusso risultante di N_2, chiamato retentato (S11), che conserva ancora una notevole quantità di NH_3, viene direzionato verso un'unità di recupero che recupera l'NH_3 residuo attraverso l'impiego di HEATX3 e una fase di FLASH. Al contrario, l'idrogeno permeato passa direttamente alla sezione di compressione multistadio (COMP).

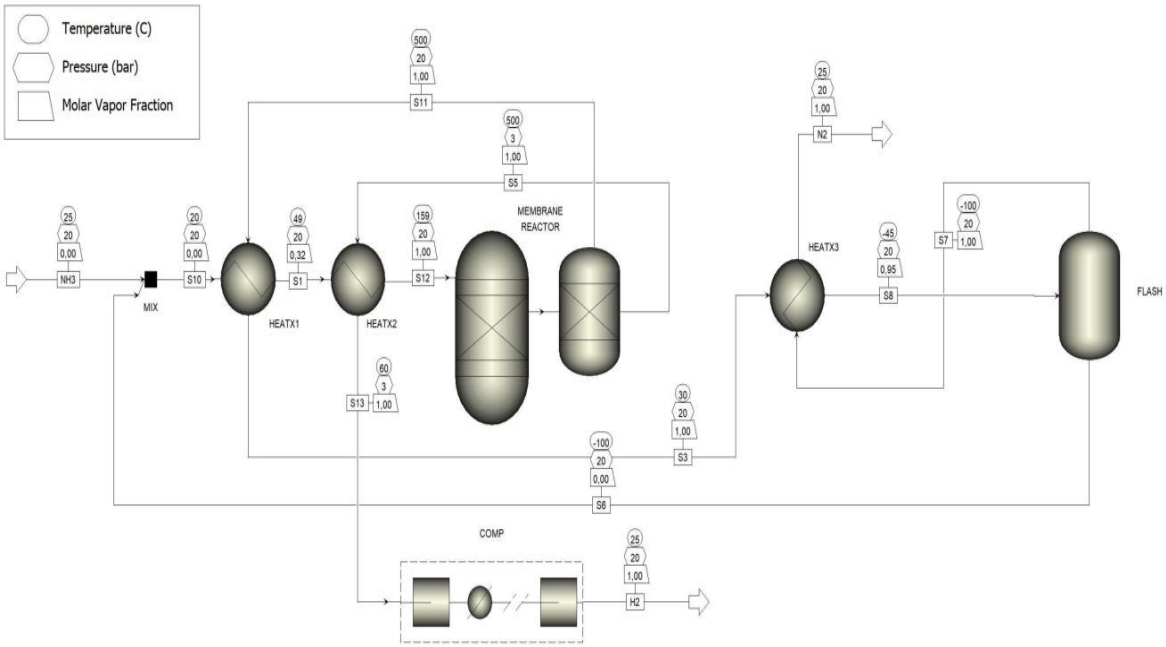


Figura 15: Diagramma di flusso del processo con reattore a membrana [27]

Quindi, come mostrato nel PFD in Figura 16 il flusso di retentato ricco di H_2/N_2 viene mescolato con aria compressa e quindi bruciato in una fornace. Il gas risultante viene inviato alla prima turbina (denominata W2) per produrre energia. Il gas non compresso proveniente dalla turbina (S4) è utilizzato per riscaldare un flusso d'acqua nel processo HEATX2, generando così vapore. Questo flusso di vapore viene indirizzato alla seconda turbina (denominata W4) per generare energia aggiuntiva.

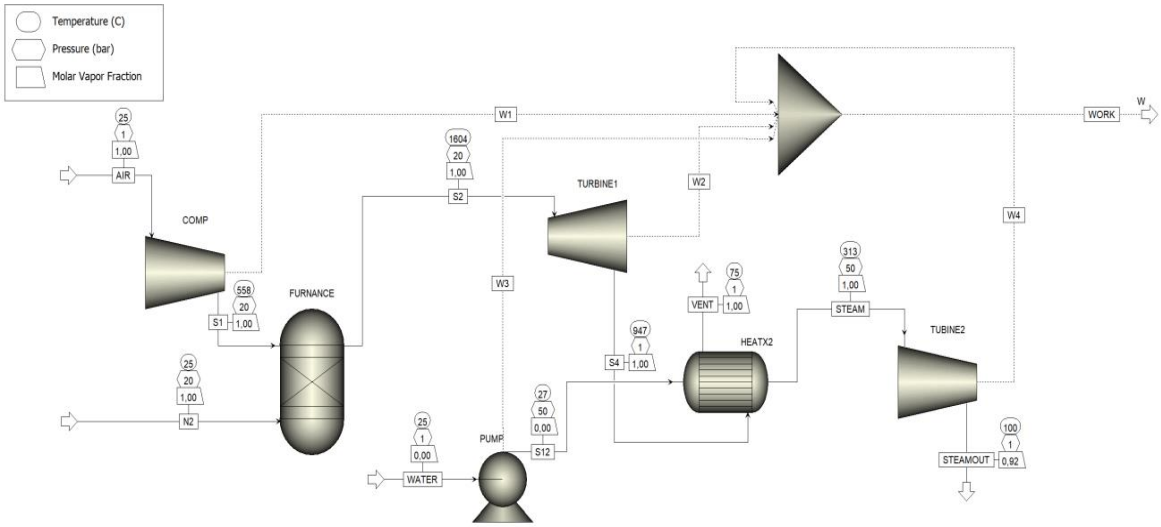


Figura 16: Diagramma di flusso del processo di utilizzo del retentato per produrre potenza elettrica [27]

In questo contesto, è possibile il confronto del consumo energetico tra le due tecnologie di purificazione dell'idrogeno. I risultati, riportati in Tabella 7, indicano che il processo basato su membrana offre notevoli risparmi energetici, in gran parte dovuti all'eliminazione del PSA e all'aumento della pressione del flusso di idrogeno in uscita dal reattore. Questo

approccio potrebbe comportare un taglio significativo nei costi operativi, con un risparmio stimato del 31% sulle utilità. Si consideri che, nello scenario convenzionale, si verifica una fuoriuscita di ammoniaca di circa 500 ppm a causa della difficoltà di raggiungere una conversione completa nel reattore standard, nonostante l'unità di recupero dell'NH_3 operi a -100 °C. Questo potrebbe richiedere l'installazione di un'ulteriore unità di reazione per trattare l'NH_3 fuoriuscita. L'eliminazione dell'NH_3 residua è fondamentale, poiché persino tracce di ammoniaca possono compromettere le prestazioni delle unità PSA e dei compressori [28], oltre al fatto che le celle a combustibile richiedono livelli di NH_3 inferiori a 0,1 ppm . Pertanto, nel caso del processo convenzionale, sarebbero necessari ulteriori consumi energetici per gestire questa ulteriore unità di trattamento dell'NH_3.

Tabella 7: Risultati ottenuti dalla simulazione di processo e confronto tra i due processi [27]

	Convenzionale	**Reattore a membrana**		
Recupero H2 nella membrana [%]		95	85	75
Pressione H2 nel permeato [bar]		3	4	5
Contenuto H2 nel retentato [%]		13.9	31.1	44.5
Produttività H2 [kmol/hr]	1349.4	1425.4	1275.4	1125.34
Purezza H2 [%]	99.96	99.96	99.96	99.96
Fabbisogno energetico riscaldamento [MW]	19.3	19.4	19.4	19.4
Fabbisogno energetico riscaldamento [MW]	3.7	3.8	3.0	2.4
Potenza elettrica [MW]	6.3	3.1	2.3	1.7
Energia totale [MW]	29.3	26.3	24.7	23.5
Costo totale energia [USD/hr]	805.5	555.4	498.7	446.3
Potenza cogenerazione [MW]		2.9	7.3	11.4

D'altro canto, nel sistema basato su membrana, il flusso di idrogeno esce virtualmente privo di NH_3, sottolineando un ulteriore vantaggio di questo approccio. Inoltre, il flusso di retentato, ancora arricchito di idrogeno, potrebbe essere impiegato in un ciclo di cogenerazione per generare 3 MW di energia elettrica, che coprirebbero il fabbisogno energetico dell'impianto, portando così a ulteriori risparmi sia in termini energetici che di costi operativi. Sebbene non si riesca a generare abbastanza energia elettrica per un funzionamento completamente autonomo, va notato che il ciclo di alimentazione mostrato in Figura 16 è progettato esclusivamente per la generazione di energia elettrica. Quindi, in questo caso, si potrebbe pensare di prescindere dalla seconda turbina con il ciclo di vapore d'acqua e utilizzare invece il calore del gas caldo a bassa pressione per soddisfare il fabbisogno energetico del reattore (pari a 19,1 MW). Questo consentirebbe all'unità di alimentazione di generare la potenza necessaria (8,5 MW) per le altre esigenze operative, garantendo un funzionamento efficace e autonomo.

3.1.4 Reattore autotermico

L'utilizzo di reattori autotermici per la decomposizione dell'ammoniaca rappresenta una tecnologia avanzata con numerose applicazioni nell'industria chimica ed energetica. Questa tecnica sfrutta la capacità dei reattori di auto-sostenere la temperatura necessaria per una reazione chimica, eliminando così la necessità di apportare calore esterno. L'utilizzo di reattori autotermici per la decomposizione dell'ammoniaca offre molteplici vantaggi in termini di efficienza energetica, produzione di gas di sintesi e riduzione dell'impatto ambientale, ma ci sono alcune sfide associate all'utilizzo dei reattori autotermici per la decomposizione dell'ammoniaca. Queste includono la gestione delle temperature elevate, la necessità di materiali resistenti al calore e la rimozione dell'eventuale accumulo di impurità nei reattori. In questo studio sono state esaminate le prestazioni di un reattore autotermico dimensionato su una scala superiore (con una capacità teorica di 1 kWe) per il processo di decomposizione dell'NH_3. L'approfondimento delle conoscenze ottenute tramite lo sviluppo e i test di questo reattore può costituire una solida base per la progettazione di sistemi di generazione di energia ad H_2 su scala multi-kW, i quali potranno essere successivamente commercializzati. La ricerca effettuata ha investigato l'influenza dei flussi di decomposizione dell'NH_3, dei flussi di ossidazione e del rapporto di equivalenza tra il combustibile e l'ossigeno, allo scopo di individuare i parametri operativi che sono correlati a un miglioramento della conversione, un aumento della produzione di H_2 e una maggiore efficienza del reattore.

Il reattore autotermico a microcanali in esame è stato sviluppato in collaborazione con l'istituto Fraunhofer-ICT-IMM di Mainz, in Germania [29]. Al fine di migliorare il trasferimento di calore tra le reazioni chimiche coinvolte, il reattore a microcanali è stato concepito come un insieme di piastre catalitiche impilate, con zone per le reazioni di ossidazione e decomposizione aventi geometrie identiche. Ciascuna piastra, realizzata in acciaio inossidabile 310, è stata microstrutturata con 50 microcanali su entrambi i lati, con una larghezza di 500 µm, un'altezza di 250 µm e una lunghezza di 10 cm, come illustrato in Figura 17 [30].

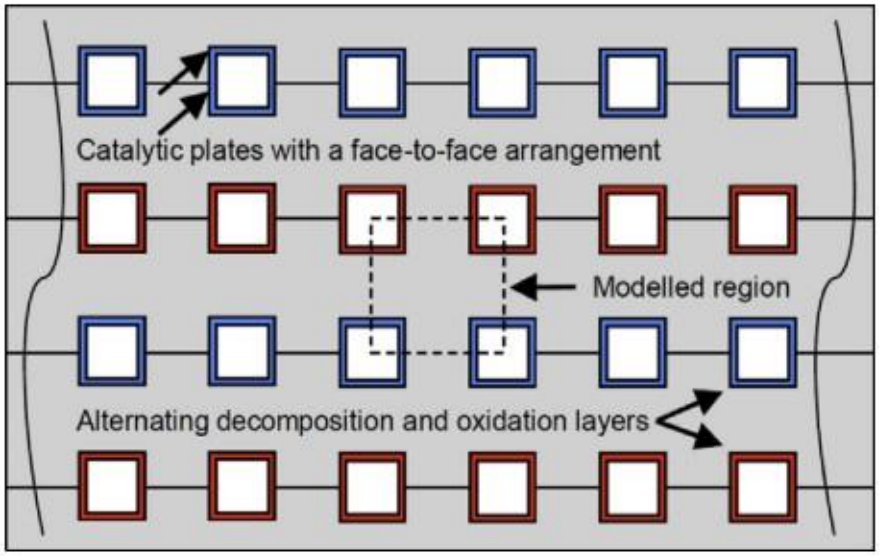


Figura 17: Rappresentazione dei microcanali alternati di ossidazione e decomposizione dell'NH_3 nel reattore autotermico [30]

Queste piastre sono state montate a faccia a faccia per le reazioni di ossidazione e decomposizione, rispettivamente. Inoltre, due gruppi di piastre, ognuno composto da 17 piastre microstrutturate su entrambi i lati e da due piastre microstrutturate su un solo lato, una per la decomposizione e una per l'ossidazione, sono stati separati da una piastra centrale dotata di dieci fori di 0,6 mm ciascuno per alloggiare termocoppie. Queste piastre sono state unite mediante saldatura laser per creare una struttura compatta, alla quale sono state aggiunte valvole di diffusione del gas e tubi di ingresso e uscita con un diametro esterno di ¼ di pollice. Complessivamente, il reattore è costituito da 1800 microcanali dedicati all'ossidazione e altri 1800 dedicati alla decomposizione dell'ammoniaca. In fase di avvio del reattore, è stato utilizzato un blocco riscaldante che ospitava quattro cartucce riscaldanti da 300 W di potenza, marca Watlow FIREROD®, dotate di termocoppie di tipo K integrate. Il reattore utilizzato è riportato in Figura 18.

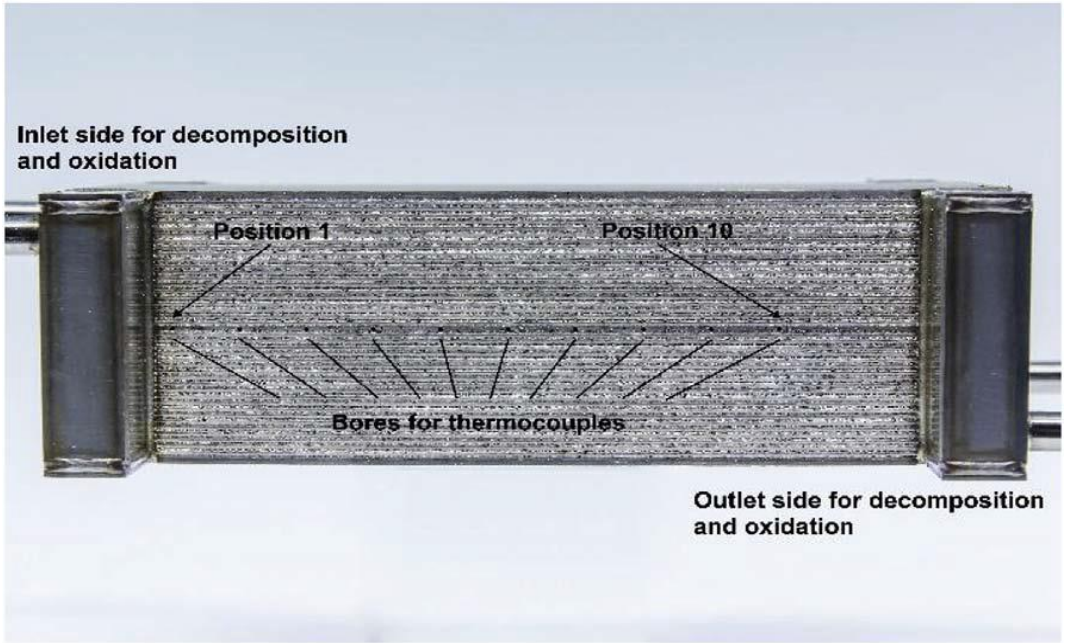


Figura 18: Reattore autotermico utilizzato nello studio [31]

Si è optato per l'impiego di un catalizzatore commerciale composto da Ru/Al_2O_3 al 8,5% in peso (Hypermec, 10010™) per favorire la decomposizione dell'ammoniaca, e un catalizzatore al Pt/ Al_2O_3 al 5% in peso (Sigma-Aldrich, 205974) per la reazione di ossidazione dell'NH_3. È stato osservato che il catalizzatore al Ru supera significativamente le prestazioni di un catalizzatore commerciale al Ni per quanto riguarda la decomposizione dell'NH_3. Per quanto riguarda il catalizzatore al Pt, è stato scelto per la sua versatilità ed elevata attività in varie reazioni di ossidazione. È stato seguito lo stesso metodo di deposizione per entrambi i catalizzatori, che sono stati sottoposti a macinatura fino a raggiungere la dimensione delle particelle desiderata prima di procedere con la fase di washcoating.

Nella Tabella 8 sono riportate in sintesi le specifiche del reattore e le condizioni operative che vengono consigliate. Il punto operativo consigliato, scelto per avvicinarsi al limite di stabilità dei materiali e garantire una buona conversione dell'ammoniaca, comprende un flusso di decomposizione di 6 NL/min, un flusso di ossidazione di 4 NL/min e un rapporto di equivalenza di 1,4. In queste condizioni, si ottiene una conversione dell'NH_3 dell'99,8%. Il reattore mostra anche un'elevata efficienza con una potenza equivalente a una cella a

combustibile all'idrogeno di 0,71 kWe (8,92 NL/min di H_2). Inoltre, presenta un'elevata efficienza termica del 75,9% rispetto a studi effettuati in precedenza. L'incremento dell'efficienza del reattore è principalmente attribuibile all'aumento del volume del reattore rispetto all'area esterna esposta al materiale isolante, il che comporta una riduzione delle perdite di calore e un maggior utilizzo del calore per il collegamento termico tra le reazioni di ossidazione e decomposizione [31].

La conversione dell'NH_3 ottenuta in queste condizioni consente una concentrazione di NH_3 in uscita di 680 ppm. Tuttavia, questa concentrazione supera ancora la soglia di tolleranza delle celle a combustibile a membrana a scambio protonico (PEM), poiché le celle a combustibile alcaline possono sopportare tracce ragionevoli di NH_3 nei flussi di alimentazione di H_2. Quindi, con l'obiettivo di utilizzare le celle a combustibile PEM, si potrebbe optare per l'utilizzo di una membrana selettiva per l'idrogeno per purificare i flussi di alimentazione, riducendo le concentrazioni di NH_3 al di sotto dei limiti accettabili per il funzionamento delle celle a combustibile (<1 ppm). Oppure, per una implementazione su larga scala delle celle a combustibile PEM, è opportuno considerare l'utilizzo di un metodo di purificazione dell'idrogeno come l'adsorbimento a variazione di pressione (PSA), una tecnologia esistente con costi operativi contenuti. Questi metodi di purificazione garantirebbero un'attività a lungo termine del catalizzatore delle celle a combustibile, garantendo così un approvvigionamento sostenibile di energia.

Tabella 8: Specifiche e condizioni operative ottimali del reattore autotermico [31]

Specifiche reattore autotermico		
Catalizzatore decomposizione	8.5 wt% Ru/Al2O3	
Catalizzatore ossidazione	5 wt% Pt/Al2O3	
Portata NH3 decomposizione	6.0	NL/min
Portata NH3 ossidazione	4.0	NL/min
Rapporto combustibile/ossigeno	1.4	
Temperatura massima reattore	651	°C
Perdite di carico (decomposizione NH3)	11.8	kPa
Conversione decomposizione NH3	99.8	%
Concentrazione NH3 residua	680	ppm
Tasso di produzione H2	8.92	NL/min
Potenza equivalente cella a combustibile	0.71	kW
Efficienza termica	75.9	%

3.2 Confronto tra i reattori

Sono state analizzate da un punto di vista sistemico diverse configurazioni di reattori per la decomposizione dell'ammoniaca, ciascuna con le proprie caratteristiche e vantaggi. In questo contesto, è cruciale esaminare e confrontare i risultati ottenuti da queste diverse tipologie di reattori al fine di valutare l'efficienza e l'adattabilità di ciascuna soluzione al contesto specifico dell'applicazione on-board su velivoli. In questo studio, sono state esaminate quattro diverse tipologie di reattori: un reattore a membrana che utilizza vapore d'acqua come sweep gas, un reattore a letto fisso, un reattore a membrana senza utilizzo di sweep gas e un reattore autotermico, utilizzati per la decomposizione dell'ammoniaca. Questi reattori sono stati sottoposti a un'analisi comparativa per valutare le loro prestazioni in termini di conversione dell'NH_3, consumi specifici e altri aspetti rilevanti. L'obiettivo è fornire una panoramica completa delle diverse configurazioni di reattori e identificare i relativi punti di forza e debolezza, contribuendo così a migliorare la comprensione di questa cruciale operazione di processo. Nelle tabelle di seguito sono riportati i risultati più rilevanti ottenuti da ciascuna tecnologia e verranno esaminati e confrontati tra loro.

In Tabella 9 sono state confrontate le specifiche e le condizioni operative dei vari reattori. È emerso come il reattore a membrana senza sweep gas utilizzi un catalizzatore differente rispetto agli altri casi che un invece utilizzano catalizzatori a base di Ru/Al_2O_3 per la reazione di decomposizione dell'NH_3. Infatti, il catalizzatore basato sulla combinazione di bario, cobalto e cerio è di recente sviluppo e si è dimostrato efficace accoppiato a una membrana selettiva per l'idrogeno di ultima generazione. È stato poi osservato come tra i reattori a membrana esaminati quello che utilizza sweep gas al netto del fatto che comporta una sezione aggiuntiva di vaporizzazione dell'acqua nel processo, presenta il vantaggio di utilizzare come sweep gas vapore d'acqua che non solo elimina la necessita di separarlo dall'idrogeno all'uscita dal reattore ma in più si ottiene idrogeno umidificato che risulta utile nell'utilizzo in celle a combustibile. Per quanto riguarda le condizioni operative, nei vari casi la temperatura si attesta sempre intorno ai 700-800 °C per la reazione di composizione, temperature più alte si possono raggiungere all'interno del reattore autotermico dove però non si ha necessità di dover fornire calore esternamente al sistema; mentre si osserva una notevole differenza della pressione in due casi che impiegano il reattore a membrana in cui si passa dai 5 bar del reattore con sweep gas ai 20 bar del reattore senza sweep gas. Dal punto di vista della conversione di NH_3 tutti i casi esaminati hanno mostrato risultati altamente positivi con conversioni che superano il 99%, in particolare nel reattore autotermico si raggiunge un picco del 99,8%. Sono state calcolate e confrontate anche le dimensioni dei vari reattori, sia in termini di peso che di volume per valutarne l'ingombro totale. Nei casi in cui non è stato riportato nello studio il dato specifico di ingombro, le dimensioni sono state calcolate partendo dai dati geometrici relativi ai vari componenti del reattore e al peso dei componenti insieme a quello del catalizzatore. Per i reattori a membrana, per esempio, si è calcolato prima il volume partendo dalla lunghezza e spessore dei reattori tubolari in acciaio inossidabile, da cui poi si è ricavato il peso tramite la densità, aggiungendo infine il peso del catalizzatore. Nel caso del reattore autotermico, costituito da piatti impilati rettangolari su cui sono incisi i microcanali, il volume è stato calcolato partendo dalle dimensioni dei singoli microcanali ed estendendo le dimensioni sapendo il numero dei microcanali su ogni piatto e il numero di piatti impilati l'uno sull'altro. I risultati ottenuti possono essere soggetti quindi ad errori dovuti alla scala di laboratorio di alcuni casi presi in esame, e sono da considerare insieme alla produttività di idrogeno e consumo di ammoniaca di ogni caso.

Tabella 9: Specifiche, condizioni operative e dimensioni dei 4 reattori oggetto dello studio

	Reattore a membrana con sweep gas	**Reattore a letto fisso**	**Reattore a membrana senza sweep gas**	**Reattore autotermico**
Catalizzatore	Ru/La-Al2O3	Ru/La(x)-Al2O3	BaCoCe	De: Ru/Al2O3 Ox: Pt/Al2O3
Carico catalizzatore [wt%]	0.65	1.06	0.5	De: 8.5 Ox: 5
Peso catalizzatore [g]	1	240	10	De: 3.077 Ox: 3.193
Sweep Gas	Vapore d'acqua	/	/	/
Temperatura [K]	773	823	773	924 (max) 803 (out)
Pressione [bar]	5	1.013	20	0.12 (delta P)
Pressione permeato [bar]	1	/	3	/
Conversione	> 99%	> 99.7%	>99%	99.8%
Dimensioni reattore [kg]	0.0051	4.46	0.130	0.175
Ingombro reattore [m^3]	3.16E -6	/	0.00002	0.00002

In Tabella 10 sono stati confrontati per i vari casi i consumi specifici in termini di consumo di ammoniaca alimentata rispetto ai Kg di idrogeno prodotto dal processo ed in termini di potenza elettrica utilizzata (in kWh) per far avvenire la reazione endotermica di decomposizione dell'NH_3. Per il reattore a membrana che utilizza vapor d'acqua come sweep gas sono stati valutati i consumi specifici in termini di Kg di acqua utilizzata per produrre sweep gas per Kg di idrogeno prodotto dal processo e in termini di energia necessaria per la vaporizzazione e il raggiungimento della temperatura di reazione rispetto ai Kg di H_2 ottenuti. Per questo reattore i dati vengono riportati sia per il caso in cui si consideri che tutto l'idrogeno prodotto venga utilizzato nella cella a combustibile (M1) sia per il caso in cui solo parte dell'idrogeno venga utilizzato (M2) mentre la restante parte venga fatta bruciare in un burner per la produzione di energia utile al processo. Viene riportato anche un dato relativo al recupero energetico, ovvero, nei casi in cui è stato realizzato un accoppiamento del processo in esame con una cella a combustibile che utilizza l'idrogeno prodotto nel reattore, è stato valutata la potenza elettrica ottenibile dalla cella a combustibile (in kWh) rispetto alla di idrogeno ottenuti dal processo (in Kg). Quindi, dal

confronto dei risultati ottenuti emerge come nel caso dei consumi energetici specifici, i dati per entrambi i reattori a membrana risultano essere simili tra loro, mentre sono molto inferiori rispetto ai consumi del reattore a letto fisso. Per il reattore autotermico non è possibile valutare questo dato visto che la reazione si autoalimenta nel reattore. Nel caso dei consumi di ammoniaca specifici il reattore a membrana che utilizza sweep gas e il reattore autotermico utilizzano circa una quantità doppia di NH_3 per ottenere un Kg di H_2 rispetto agli altri due reattori che presentano anch'essi consumi simili tra loro. Per quanto riguarda il recupero energetico il reattore a letto fisso mostra le performance migliori arrivando ad ottenere circa il triplo di potenza elettrica prodotta dalla cella a combustibile per Kg di idrogeno utilizzato rispetto agli altri due casi. In Tabella 10 viene riportata anche la resa della reazione di decomposizione dell'ammoniaca ed il reattore autotermico mostra un valore molto più basso rispetto ai reattori a membrana ma questo è prevedibile in riferimento a questa tipologia di reattore. Infine, viene riportato per tutti i reattori la scala di produzione di idrogeno in termini di portata di idrogeno prodotto dal processo.

Tabella 10: Consumi specifici, recupero energetico e scala di produzione dei 4 reattori oggetto del confronto

	Reattore a membrana con sweep gas	**Reattore a letto fisso**	**Reattore a membrana senza sweep gas**	**Reattore autotermico**
Consumi specifici [kWh/kg H2]	5.829 (M1) 6.939 (M2)	39.04	6.647	/
Consumi specifici [kg NH3/kg H2]	10.53 (M1) 12.54 (M2)	5.673	5.927	9.471
Recupero energetico [kWh/kg H2]	13.23 (M2)	41.60	/	14.72
Consumi specifici Sweep Gas [kWh/kg H2]	2.909 (M1) 3.464 (M2)	/	/	/
Consumi specifici Sweep Gas [kg H2O/kg H2]	7.447 (M1) 8.865 (M2)	/	/	/
Resa percentuale	91%	/	95.03%	59.47%
Scala di produzione [kg H2/h]	0.0006 (M1) 0.0005 (M2)	0.0240	2873.6	0.0482

In Tabella 11, sono state riportate sia le frazioni massiche sia le frazioni molari in uscita dal reattore di decomposizione dell'ammoniaca nei diversi casi in esame. Per il calcolo delle frazioni massiche/molari la quantità di ammoniaca in uscita è stata calcolata facendo riferimento alla conversione della reazione di decomposizione relativa ad ogni reattore. Si osserva che il reattore a membrana con sweep gas presenta le frazioni di ammoniaca in uscita più elevate rispetto a tutti gli altri casi in esame, ma allo stesso tempo quelle relative all'idrogeno, risultano tra le più alte. Per quanto riguarda l'idrogeno anche il reattore a membrana senza sweep gas presenta ottimi risultati, nello specifico le frazioni sono le maggiori tra i vari casi. Il reattore a letto fisso e il reattore autotermico presentano in tutti i casi valori molto simili tra loro. Nei due reattori a membrana si osserva che tutto l'azoto in uscita esce nel retentato e non è presente invece nel permeato.

Tabella 11: Frazioni molari e massiche in uscita dai 4 reattori oggetto di studio (per i reattori a membrana si fa riferimento al permeato)

	Reattore a membrana con sweep gas		**Reattore a letto fisso**		**Reattore a membrana senza sweep gas**		**Reattore autotermico**	
Frazione	**massica**	**molare**	**massica**	**molare**	**massica**	**molare**	**massica**	**molare**
X NH3	0.091	0.012	0.005	0.002	0.056	0.007	0.003	0.001
X H2	0.860	0.981	0.299	0.748	0.944	0.993	0.299	0.748
X N2	0	0	0.696	0.250	0	0	0.698	0.251
X H2O	0.050	0.006	/	/	/	/	/	/

3.3 Confronto rispetto al caso studio

In Tabella 12 è riportato l'obiettivo di produzione di idrogeno che è stato calcolato per alimentare una cella a combustibile LT-PEMFC in previsione di un suo utilizzo per l'alimentazione di un velivolo ATR72 per una durata di volo previsto di 2 ore. Vengono quindi riportati ingombro e dimensioni finali dei quattro reattori presi in esame nell'analisi sistemica. Nello specifico le dimensioni reali dei reattori sono state scalate per verificare le dimensioni richieste per produrre 0,0587 Kg/s di idrogeno, rispetto alla portata di idrogeno che hanno prodotto nei rispettivi studi che li hanno analizzati. Si osserva come il reattore a membrana con sweep gas e il reattore autotermico presentano i valori più adattabili ad un'applicazione specifica on-board.

Tabella 12:Ingombro e dimensioni finali dei reattori scalati rispetto all'obiettivo di produzione di idrogeno per alimentare una cella a combustibile LT-PEMFC su un velivolo

OBIETTIVO PRODUZIONE H_2: 0.0587 kg/s	**Reattore a membrana con sweep gas**	**Reattore a letto fisso**	**Reattore a membrana senza sweep gas**	**Reattore autotermico**
Ingombro finale [m^3]	1.106 (M1) 1.317 (M2)	/	2.918	0.093
Dimensioni finali [Kg]	1771 (M1) 2108 (M2)	39210	16728	766

CAPITOLO IV

DIMENSIONAMENTO REATTORI DI CRACKING

4.1 Caso studio

Il seguente lavoro di tesi si pone l'obiettivo di studiare un sistema di propulsione totalmente elettrificato al fine di sostituire il kerosene per l'alimentazione di un aereo ATR72, considerando una durata di volo di due ore. In Tabella 13 sono riportati i dati di input relativi al caso studio in esame.

Tabella 13: Dati dell'aereo ATR72 e della fuel cell LT-PEMFC relativi al caso studio in esame

Dati aereo ATR72	
Altitudine	7620 m
Velocità massima di crociera	510 km/h
Tempo di volo	2 ore
Portata di H2 richiesto (sistema full electric)	0.0587 kg/s
Quantità di H2 richiesto (sistema full electric)	422.64 kg
Condizioni operative LT-PEMFC	
Temperatura	70 °C
Pressione	2.24 bar

Partendo da questo presupposto, dall'analisi dei risultati emersi dal confronto delle quattro tipologie di reattori esaminati, sono stati selezionati i due reattori che hanno riportato i risultati più promettenti, ovvero il reattore a membrana con utilizzo di sweep gas e il reattore autotermico. Da qui, si è proceduto con il dimensionamento delle varie apparecchiature presenti nei due sistemi al fine di valutare l'applicabilità del sistema in termini di ingombro e peso. Con l'utilizzo del software Aspen Plus è stata realizzata la simulazione di processo per ciascuno dei due sistemi considerati e successivamente con l'utilizzo di metodi di calcolo presenti in letteratura è stato effettuato il dimensionamento delle singole apparecchiature.

4.2 Dimensionamento sistema con reattore a membrana

Il diagramma a blocchi relativo allo schema di processo del sistema che utilizza il reattore a membrana con sweep gas è riportato in Figura 19.

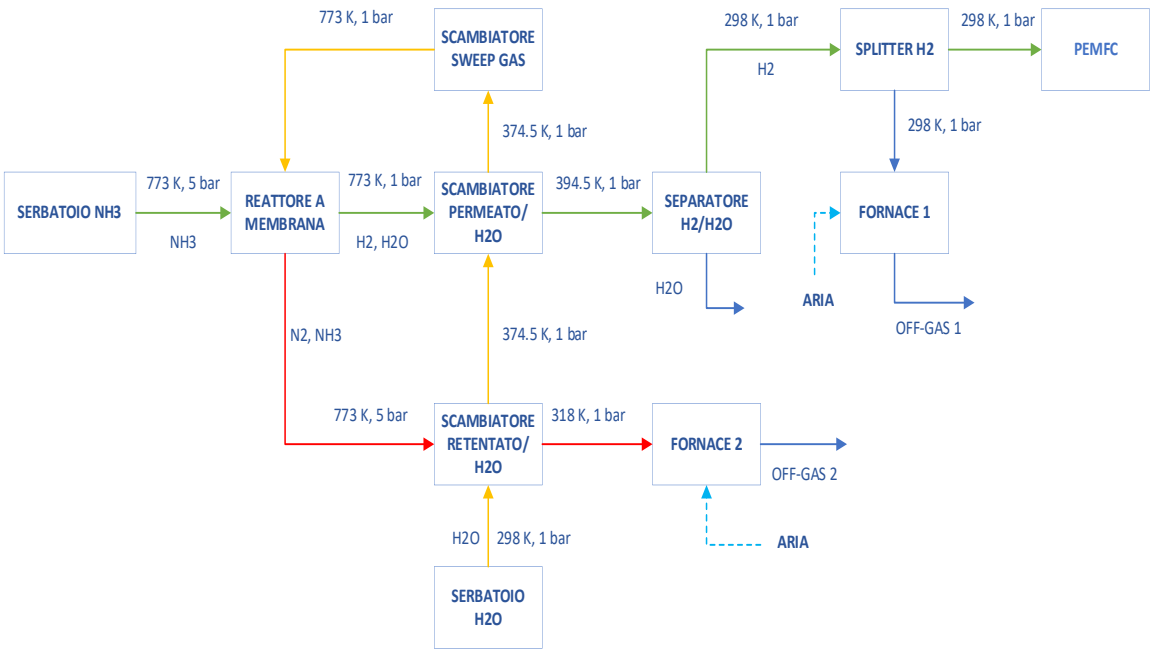


Figura 19: Diagramma a blocchi sistema con reattore a membrana

L'ammoniaca viene alimentata al reattore che lavora a 773 K e 5 bar, in uscita dal reattore il permeato, ovvero la corrente ricca di idrogeno dopo un primo raffreddamento all'interno di uno scambiatore viene inviato al separatore gas/liquido in cui si separa l'idrogeno dall'acqua. Successivamente la corrente di idrogeno puro viene inviata in parte ad una fornace dove viene bruciato per produrre energia da riutilizzare nel processo e in parte viene alimentato alla cella a combustibile PEMFC per la produzione di energia elettrica per alimentare il velivolo. La corrente di retentato che viene separata nel reattore a membrana in cui è presente principalmente azoto ma anche ammoniaca dopo essere stata raffreddata in uno scambiatore viene inviata ad una seconda fornace per produrre energia riutilizzabile nel processo. La corrente di acqua, invece, attraversa una serie di scambiatori prima di essere inviata al reattore, in modo da produrre vapore d'acqua da utilizzare come sweep gas. Sia per il funzionamento del reattore endotermico sia per la produzione di sweep gas è necessaria una certa quantità di energia che può essere fornita dalle due fornaci, in questo modo è possibile rendere autotermico l'intero processo.

4.2.1 Serbatoio ammoniaca sistema reattore a membrana

Per dimensionare il serbatoio in cui è stoccata l'ammoniaca si è proceduto prima calcolando la quantità di ammoniaca che il serbatoio deve contenere. Nota la quantità di idrogeno da produrre per garantire un volo di due ore (422,64 kg), la quantità di ammoniaca è stata calcolata considerando che dalla reazione di decomposizione di NH_3 utilizzando il reattore a membrana considerato nello studio di Park et al. [21], sono necessari 10,53 kg di NH_3 per ogni kilogrammo di H_2. Quindi il serbatoio deve contenere 4452 kg di NH_3.

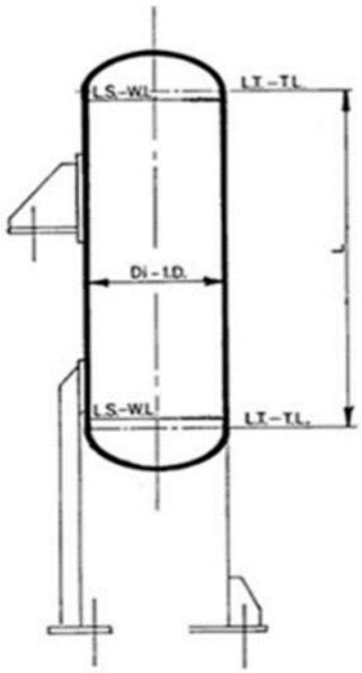
Nota la quantità di ammoniaca, considerando la densità alla pressione e alla temperatura a cui viene stoccata (ρ = 602,1 kg/m^3 a 25°C e 10 bar) è possibile calcolare il volume di ammoniaca:

$$V_{NH3} = {}^{M_{NH3}}/_{\rho_{NH3}} = 7{,}39\ m^3 \tag{3}$$

Utilizzando poi la Tabella 14 è possibile determinare direttamente la lunghezza e il diametro di un serbatoio verticale, noto il volume e considerando una certa percentuale di vuoto come fattore di sicurezza.

Tabella 14: Diametro interno e lunghezza serbatoio verticale in funzione del volume

Volume nominale (m^3)	Diametro interno (mm)	Lunghezza (mm)
1	900	1500
2	1100	2000
3	1200	2500
4	1300	3000
5	1400	3500
7.5	1600	3500
10	1800	4500
15	2000	5000
20	2200	5000
25	2400	5000



Considerando un volume di 8 m^3, tramite interpolazione si ottiene:

ID = 1640 mm e L = 3700 mm

Separatamente rispetto al volume del serbatoio verticale è necessario calcolare anche il volume della testa. Considerando una testa torosferica, tramite la relazione riportata di seguito, si ottiene:

$$D_{testa} = 0{,}0809 * ID^3 = 0{,}36\ m^3 \tag{4}$$

È quindi possibile calcolare il volume totale.

È fondamentale la scelta del materiale del serbatoio per garantire la resistenza alle corrosioni e alle reazioni chimiche con il fluido immagazzinato. È necessario selezionare un materiale compatibile con il fluido e adatto alle condizioni ambientali. Si è optato per la scelta di un acciaio austenitico AISI316 le cui caratteristiche, in particolare i valori della densità, della resistenza alla trazione e della resistenza allo snervamento sono riportate in Tabella 15.

Tabella 15: Dati relativi all'acciaio AISI 316

Acciaio austenitico AISI316	
ρ	$806\ {}^{kg}/_{m^3}$
$R_m\ (20°C)$	515 Mpa
$R_{p0.2}\ (20°C)$	200 MPa

È quindi possibile calcolare lo spessore del serbatoio necessario a resistere alle sollecitazioni meccaniche dovute alla pressione. La relazione utilizzata è riportata di seguito:

$$e = \frac{P*ID}{2f-P} + 0{,}0025\ m = 0{,}0087\ m \tag{5}$$

Dove e è lo spessore del serbatoio, P la pressione operativa, ID il diametro interno del serbatoio e f è il valore minore tra $\frac{R_{p0.2}}{1{,}5}$ e $\frac{R_m}{2{,}4}$. Si considerano anche 25 mm aggiuntivi come fattore di sicurezza per resistere alla corrosione.

Noto lo spessore è stato calcolato il volume del serbatoio vuoto e da questo il peso totale del serbatoio vuoto utilizzando la densità del materiale.

In conclusione, si ottiene un volume del serbatoio pari a 8,36 m^3 e un peso pari a 134 kg. Il peso totale considerando sia il serbatoio che l'ammoniaca contenuta è pari a 4586 kg

4.2.2 Reattore a membrana

Per il dimensionamento del reattore a membrana con una configurazione a doppio tubo concentrico in cui la parte esterna è costituita da un tubo in acciaio inossidabile mentre quella interna da una membrana composita Pd/Ta/Pd, all'interno del quale è contenuto il catalizzatore costituito da un pellet di Ru (0,65% wt)/La (10% wt)-Al_2O_3, si è proceduto calcolando, in primo luogo, il volume del reattore tubolare partendo dai dati disponibili in letteratura e riportati in Tabella 16.

Tabella 16: Specifiche reattore a membrana [21]

Specifiche reattore a membrana	
Diametro esterno tubo	0.00635 m
Spessore tubo	0.00025 m
Diametro interno tubo	0.00610 m
Lunghezza tubo	0.1 m
Densità Ta	16650 $^{kg}/_{m^3}$

In particolare, il volume è stato calcolato utilizzando la seguente relazione:

$$V = \pi * R^2 * L \tag{6}$$

Dove, R è il raggio del tubo ed L la lunghezza del tubo. È stato ottenuto un volume esterno del tubo pari a 3,16E-6 m^3 e un volume interno pari a 2,96E-6 m^3; quindi, il volume effettivo considerando il tubo vuoto è pari a 2,44E-7 m^3. Moltiplicando poi il volume per la densità del Ta di cui è costituito il tubo si ottiene un peso del reattore di 0,0041 kg.

Al peso del reattore è necessario aggiungere anche il peso del catalizzatore contenuto all'interno che in questo caso è pari a 1 g. Quindi il peso totale è 0,0051 kg.

Le dimensioni e il peso molto ridotto è dovuto al fatto che nello studio il reattore utilizzato è di tipo sperimentale; infatti, la quantità di idrogeno prodotta è anch'essa molto limitata e pari a 0,00061 kg/h. Considerando il caso studio in esame è necessaria una produzione di idrogeno pari a 211,32 kg/h quindi è possibile scalare il reattore per ottenere le dimensioni reali.

Si ottiene un volume e un peso del reattore pari a:

M = 1770,8 kg e V = 1,11 m^3

4.2.3 Scambiatori di calore

Questa sezione comprende tre scambiatori di calore che hanno lo scopo di raffreddare le correnti di permeato e retentato in uscita dal reattore ed allo stesso tempo riscaldare la corrente di acqua al fine di produrre vapor d'acqua da utilizzare come sweep gas all'interno del reattore a membrana. Vengono considerati scambiatori tubo e mantello e in particolare un primo scambiatore in cui scambiano calore acqua e retentato, ricco di N_2 e NH_3, uno scambiatore acqua-permeato, quest'ultimo ricco di H_2 ed infine uno scambiatore che in cui si ha l'evaporazione completa dell'acqua utilizzando un olio diatermico che viene utilizzato come vettore energetico per sfruttare parte del calore prodotto dalle fornaci.

Per il calcolo degli ingombri e dei pesi degli scambiatori di calori è stata seguita la seguente procedura di dimensionamento, per scambiatori tubi e mantello, di cui di seguito sono riportati i passaggi principali:

- Note le temperature di ingresso ed uscita dei due fluidi e le rispettive portate si calcola la quantità di calore da scambiare

- Il calore scambiato è espresso attraverso la seguente relazione:

$$Q = U * A * \Delta T \tag{7}$$

Dove U è il coefficiente globale di scambio, A è l'area di scambio e ΔT è la differenza di temperatura

- Raccolta delle proprietà fisiche necessarie dei fluidi: densità, viscosità, conducibilità termica

- Si sceglie il tipo di scambiatore da impiegare e il diametro dei tubi, la lunghezza dei tubi ecc.

- Si selezione un valore ragionevole di primo tentativo per il coefficiente complessivo, U, utilizzando le tabelle

- Si calcola la differenza di temperatura media, ΔTm

- Si calcola una prima stima dell'area di scambio, A

- Si calcola il numero di tubi attraverso la seguente relazione:

$$N_{tubi} = \frac{A}{\pi * OD_{tubi} * L_{tubi}} \tag{8}$$

- Si considera un numero di passaggi nei tubi tale da avere una velocità del fluido compresa tra 1 m/s < v < 1,5 m/s, poi utilizzando le tabelle, considerando il numero di tubi più vicino a quello calcolato, si determina il diametro del mantello

- Si ricalcola il valore dell'area di scambio, A, e da questo il valore del coefficiente di scambio, U

- Si procede con la verifica lato tubi e lato mantello: note le proprietà dei fluidi e la geometria dello scambiatore si calcola il fattore di scambio J_H, sia per i tubi che per il mantello

- Infine, utilizzando i valori del fattore di scambio si calcola il valore del coefficiente di scambio disponibile U_D

- Se $U_D > U_{richiesto}$, il calcolo è corretto e lo scambiatore di calore selezionato è in grado di garantire lo scambio termico richiesto, al contrario, se $U_D < U_{richiesto}$, si seleziona un nuovo valore di tentativo di U e si ripete l'intera procedura di calcolo

Una volta verificato il valore del coefficiente globale di scambi, è quindi ottenuti il diametro del mantello, la lunghezza dello scambiatore e il numero di tubi e possibile procedere con il calcolo dell'ingombro dello scambiatore. Scelto come materiale acciaio AISI316 si procede con il calcolo del peso dello scambiatore considerando il peso sia del mantello che dei tubi, seguendo la medesima procedura utilizzata per il calcolo del peso del serbatoio di NH_3, attraverso il calcolo dello spessore e note le caratteristiche del materiale scelto.

Di seguito sono riportati i risultati ottenuti per i tre scambiatori di calore considerando il caso in esame.

1. Scambiatore Acqua – Retentato

In Tabella 17 vengono riportate le temperature di ingresso e uscita per il fluido freddo, acqua, che passa nei tubi e fluido caldo, retentato, che passa nel mantello. Inoltre, viene riportato il calore scambiato tra i due fluidi.

Tabella 17: Temperature fluidi e calore scambiato per scambiatore acqua-retentato

	Fluido caldo	**Fluido freddo**
T ingresso [K]	773	298
T uscita [K]	318	374,5
Q [kW]	1166	

In Tabella 18 vengono riportate le proprietà dei due fluidi, calcolate alla temperatura media, sia per il fluido caldo che per il fluido freddo, rispettivamente pari a 545,5 K e 336,25 K.

Tabella 18: Proprietà fluidi per scambiatore acqua-retentato

	Fluido caldo	**Fluido freddo**
Cp [BTU/lb*ft]	0,28	1
k [BTU/h*ft*°F]	0,025	0,38
μ [lb/ft*h]	0,07	1,14

In Tabella 19 vengono riportate le specifiche relative allo scambiatore di calore Acqua-Retentato in cui vengono specificati i risultati ottenuti in termini di peso e volume.

Tabella 19: Specifiche scambiatore acqua-retentato

Specifiche scambiatore Acqua - Retentato	
Numero di tubi	20
Diametro esterno tubi [m]	0,019
Lunghezza tubi [m]	4,87
Diametro interno mantello [m]	0,203
Spessore mantello [m]	0,003
Volume [m^3]	0,16
Peso [kg]	15,4

2. Scambiatore Acqua – Permeato

In Tabella 20 vengono riportate le temperature di ingresso e uscita per il fluido freddo, acqua, che passa nei tubi e fluido caldo, permeato, che passa nel mantello. Inoltre, viene riportato il calore scambiato tra i due fluidi.

Tabella 20: Temperature fluidi e calore scambiato per scambiatore acqua-permeato

	Fluido caldo	**Fluido freddo**
T ingresso [K]	773	374,5
T uscita [K]	394,5	374,5
Q [kW]	1313	

In Tabella 21 vengono riportate le proprietà dei due fluidi, calcolate alla temperatura media, sia per il fluido caldo che per il fluido freddo, rispettivamente pari a 583,75 K e 374,5 K.

Tabella 21: Proprietà fluidi per scambiatore acqua-permeato

	Fluido caldo	**Fluido freddo**
Cp [BTU/lb*ft]	3,4	0,45
k [BTU/h*ft*°F]	0,18	0,014
μ [lb/ft*h]	0,03	0,03

In Tabella 22 vengono riportate le specifiche relative allo scambiatore di calore Acqua-Permeato in cui vengono specificati i risultati ottenuti in termini di peso e volume.

Tabella 22: Specifiche scambiatore acqua-permeato

Specifiche scambiatore Acqua - Permeato	
Numero di tubi	20
Diametro esterno tubi [m]	0,019
Lunghezza tubi [m]	4,87
Diametro interno mantello [m]	0,203
Spessore mantello [m]	0,003
Volume [m^3]	0,16
Peso [kg]	15,4

3. Scambiatore Acqua – Olio diatermico

In questo caso è stato considerato un olio diatermico commerciale in grado di lavorare alle temperature previste nello scambiatore in esame, in particolare è stato selezionato l'olio diatermico Therminol VP-1.

In Tabella 23 vengono riportate le temperature di ingresso e uscita per il fluido freddo, acqua, che passa nei tubi e fluido caldo, olio diatermico, che passa nel mantello. Inoltre, viene riportato il calore scambiato tra i due fluidi.

Tabella 23: Temperature fluidi e calore scambiato per scambiatore acqua-olio diatermico

	Fluido caldo	**Fluido freddo**
T ingresso [K]	823	374,5
T uscita [K]	623	773
Q [kW]	1230	

In Tabella 24 vengono riportate le proprietà dei due fluidi, calcolate alla temperatura media, sia per il fluido caldo che per il fluido freddo, rispettivamente pari a 723 K e 573,75 K.

Tabella 24: Proprietà fluidi per scambiatore acqua-olio diatermico

	Fluido caldo	**Fluido freddo**
Cp [BTU/lb*ft]	0,61	0,48
k [BTU/h*ft*°F]	0,06	0,04
μ [lb/ft*h]	0,25	0,07

In Tabella 25 vengono riportate le specifiche relative allo scambiatore di calore Acqua-Olio diatermico in cui vengono specificati i risultati ottenuti in termini di peso e volume.

Tabella 25: Specifiche scambiatore acqua-olio diatermico

Specifiche scambiatore Acqua – Olio diatermico	
Numero di tubi	26
Diametro esterno tubi [m]	0,019
Lunghezza tubi [m]	4,87
Diametro interno mantello [m]	0,203
Spessore mantello [m]	0,003
Volume [m^3]	0,16
Peso [kg]	17,5

4.2.4 Separatore gas-liquido

Per il dimensionamento del separatore è stato considerato che la corrente di permeato in uscita dal reattore contiene una quantità di idrogeno pari a quella necessaria per il caso studio in esame ovvero 211,32 kg/h e una quantità di acqua pari a 7,45 volte quella di idrogeno quindi 1753,6 kg/h per due ore di volo.

Le caratteristiche tipiche di un separatore verticale per gas e liquidi sono descritte in Figura 20.

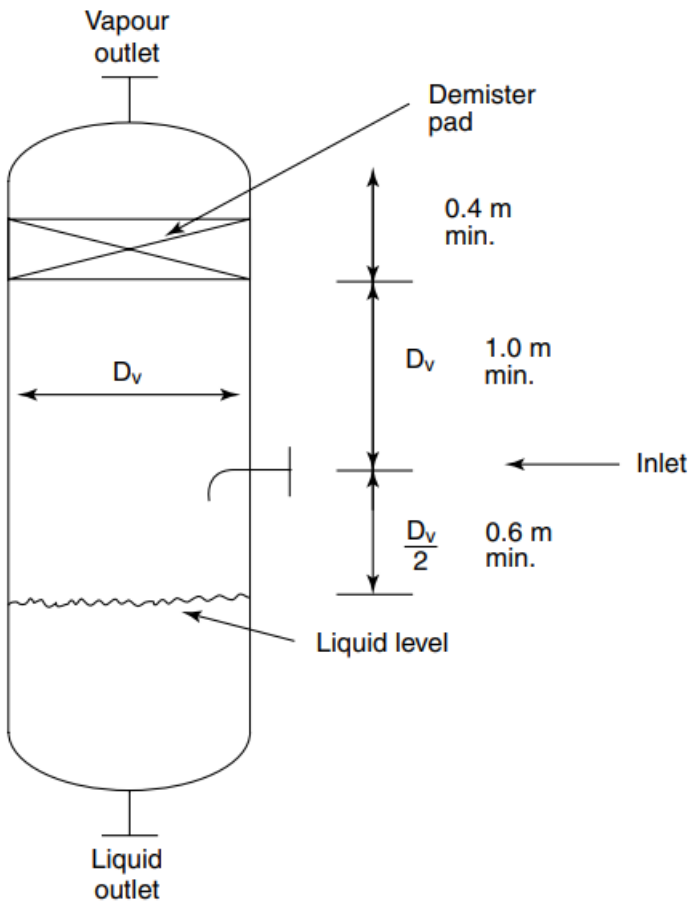


Figura 20: Caratteristiche separatore verticale gas-liquido [32]

Il diametro del contenitore deve essere dimensionato in modo tale da ridurre la velocità del gas a un livello inferiore a quello in cui le particelle si sedimentano. L'altezza tra l'uscita del contenitore e l'ingresso del gas deve essere sufficiente per consentire la separazione delle gocce di liquido. Dovrebbe essere selezionata un'altezza pari al diametro del contenitore o 1 metro, a seconda di quale sia il valore maggiore. Il pad demister è spesso utilizzati per migliorare le prestazioni dei separatori, specialmente in situazioni in cui le goccioline possono essere di piccole dimensioni, fino a 1 micron, e dove sono necessarie elevate efficienze di separazione. Il livello del liquido, invece, sarà influenzato dal tempo di trattenimento necessario per un funzionamento e controllo efficienti, di solito, si considerano dieci minuti come riferimento.

La seguente relazione può essere utilizzata per stimare la velocità di sedimentazione delle gocce di liquido, per la progettazione di separatori:

$$u_t = 0{,}07[(\rho_L - \rho_v)/\rho_v]^{1/2} = 7{,}383\ m/s \tag{9}$$

Dove, u_t è la velocità di sedimentazione, ρ_L la densità del liquido e ρ_v la densità del gas, rispettivamente pari a 1000 kg/m^3 e 0,08988 kg/m^3, a 25 °C e 1 bar.

Se non considero il demister il valore di u_t viene ridotto di un fattore 0,15 e si ottiene:

u_t = 1,11 m/s

Considerando una portata volumetrica di gas pari a 1,31 m^3/s si è proceduto calcolando il diametro del separatore utilizzando la seguente relazione:

$$D_v = \sqrt{\left(\frac{4V_v}{\pi u_t}\right)} = 1{,}23\ m \tag{10}$$

Dove, D_v è il diametro del separatore e V_v la portata volumetrica di gas.

Considerando, invece, una portata volumetrica di liquido pari a 0,00087 m^3/s è stato calcolato il volume occupato dal liquido e poi l'altezza del liquido:

$$Volume\ occupato = V_L * (10 * 60) = 0{,}52\ m^3 \tag{11}$$

Considerando un hold-up di dieci minuti.

Quindi,

$$h_L = \frac{volume\ occupato}{sezione\ separatore} = \frac{0{,}52}{\pi * 1{,}23^2/4} = 0{,}44\ m \tag{12}$$

Quindi, il volume totale del separatore considerando le varie sezioni è pari a:

$$V = sezione\ separatore * \left(D_v + \frac{D_v}{2} + h_L\right) = 2{,}7\ m^3 \tag{13}$$

Infine, è stato calcolato il peso del separatore vuoto come si è proceduto per il serbatoio di stoccaggio dell'ammoniaca, considerando di scegliere come materiale un acciaio AISI316. Si ottiene un peso del separatore pari a 50,7 kg e un peso totale considerando la corrente contenuta nel separatore pari a 1836 kg.

4.2.5 Fornaci

Le due fornaci presenti nel sistema hanno lo scopo di produrre l'energia necessaria per l'auto sostenimento del processo, in particolare fornendo il calore necessario per la produzione di sweep gas nello scambiatore acqua-olio diatetermico e per far avvenire la reazione endotermica di decomposizione dell'ammoniaca nel reattore a membrana. Nella fornace 1 viene utilizzato come combustibile parte dell'idrogeno prodotto dal reattore, mentre nella fornace 2 viene utilizzato come combustibile l'ammoniaca residua presente nella corrente di retentato. Per il dimensionamento delle due fornaci in prima analisi si è scelto, data la difficoltà nel trovare metodi di dimensionamento nella letteratura a causa dei bassi flussi coinvolti, di utilizzare il "metodo shortcut" attraverso il quale ingombro e peso delle apparecchiature vengono calcolati approssimando le fornaci come scambiatori di calore.

Di seguito, in Tabella 26 vengono riportati i risultati relativi alla fornace 1 e in Tabella 27 i risultati relativi alla fornace 2.

Tabella 26: Risultati dimensionamento fornace 1

Fornace 1	
Q prodotto [kW]	1457
H_2 alimentato [kg/h]	67,6
Ingombro [m^3]	0,20
Peso [kg]	18,9

Tabella 27: Risultati dimensionamento fornace 2

Fornace 2	
Q prodotto [kW]	2237
NH_3 alimentata [kg/h]	44,5
Ingombro [m^3]	0,53
Peso [kg]	34,2

4.3 Dimensionamento sistema con reattore autotermico

Il diagramma a blocchi relativo allo schema di processo del sistema che utilizza il reattore a membrana con sweep gas è riportato in Figura 21.

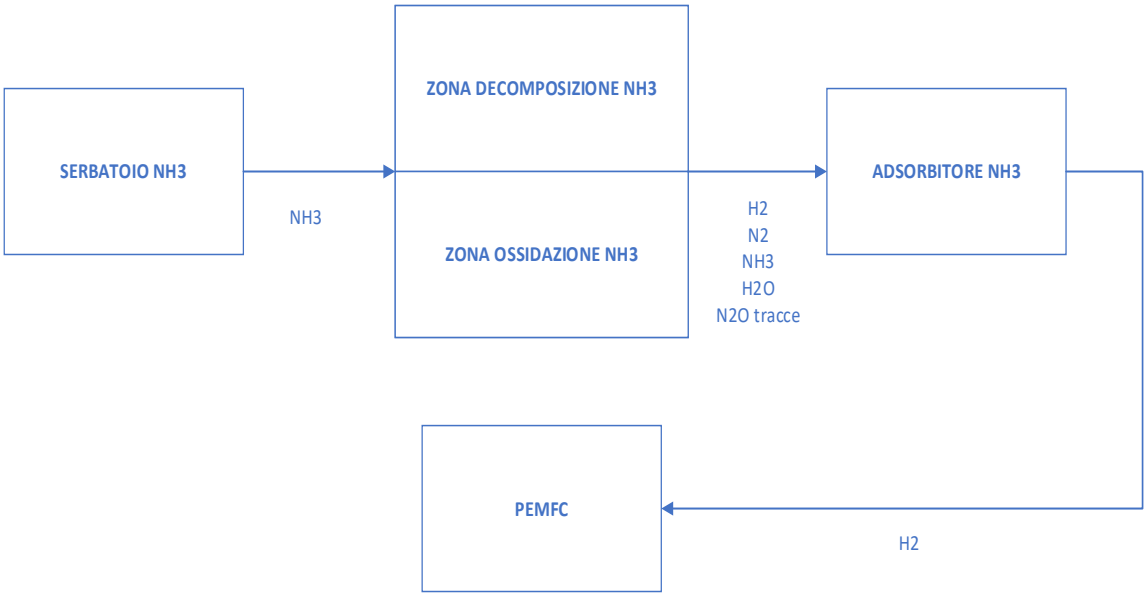


Figura 21: Diagramma a blocchi sistema con reattore autotermico

L'ammoniaca viene alimentata al reattore autotermico il quale prevede una serie di piaste impilate su cui sono incisi dei microcanali su ciascuna delle due facce di ogni piastra per far avvenire sia la reazione di decomposizione dell'ammoniaca sia la reazione di ossidazione allo scopo di fornire il calore necessario per alimentare la reazione di cracking. La corrente in uscita dal reattore oltre all'idrogeno prodotto contiene una serie di altri componenti, tra cui l'ammoniaca la quale deve essere ridotta a quantità inferiori a 1 ppm prima di essere inviata alla cella a combustibile, per questo motivo a valle del reattore è presente un adsorbitore per la rimozione dell'NH_3.

4.3.1 Serbatoio ammoniaca sistema autotermico

Per il dimensionamento del serbatoio in cui è stoccata l'ammoniaca è stata seguita la medesima procedura di calcolo utilizzata nel caso del sistema con reattore a membrana. In questo caso, a fronte di una produzione necessaria di idrogeno pari a 422,64 kg per garantire un volo di due ore, è necessario alimentare al reattore autotermico, considerando sia per la reazione di decomposizione sia per quella di ossidazione, una quantità di ammoniaca pari a 9,47 volte quella di idrogeno. Quindi il serbatoio deve contenere circa 4003 kg di ammoniaca.

Nota la quantità di ammoniaca e la sua densità pari a 602,1 kg/m^3 a 25°C e 10 bar, è stato calcolato il volume di ammoniaca pari a 6,65 m^3.

Dalla Tabella 14 sono stati determinati il diametro e la lunghezza del serbatoio verticale noto il volume e considerando una certa percentuale di vuoto come fattore di sicurezza. Considerando un volume di 7 m^3, tramite interpolazione si ottiene:

ID = 1560 mm e L = 3500 mm

Separatamente è stato calcolato il volume della testa del serbatoio considerando una testa torosferica, da cui si ottiene un volume pari a 0,31 m^3. Il volume totale del serbatoio è pari a 7,31 m^3.

Scelto come materiale un acciaio AISI316 e note quindi le caratteristiche riportate in Tabella 15, si è proceduto al calcolo dello spessore da cui si ottiene un valore pari 0,0084 m. Noto lo spessore e quindi il diametro esterno del serbatoio è stato calcolato il volume del serbatoio vuoto e tramite la densità il peso. Il peso totale del serbatoio vuoto è pari a 116,3 kg.

Considerando il peso del serbatoio e dell'ammoniaca contenuta al suo interno si raggiunge un peso totale pari a 4119 kg.

4.3.2 Reattore autotermico

Per il dimensionamento del reattore autotermico, si è scelto di dimensionare il reattore partendo dai dati disponibili nello studio di Chiuta et al. [33], i quali hanno studiato e dimensionato un reattore autotermico prodotto in collaborazione con l'istituto Fraunhofer-ICT-IMM di Mainz, in Germania, che presenta caratteristiche del tutto simili al reattore autotermico studiato in precedenza. A differenza di quest'ultimo, il livello di dettaglio dei dati disponibili nello studio offrono la possibilità di ottenere risultati maggiormente attendibili per il dimensionamento del reattore.

Il reattore autotermico è costituito da una pila compatta di 16 piastre microstrutturate a doppia faccia ciascuna composta da 10 canali, rispettivamente sui lati di decomposizione e combustione. Lo stack compatto è lungo 70 mm, largo 21 mm e alto 18 mm, quindi un ingombro di circa 30 cm^3, per ottenere una produzione di idrogeno pari a 0,57 NL/min. Partendo da questi dati, il reattore è stato scalato per ottenere i risultati relativi al reattore da utilizzare nel caso studio in esame. In particolare, il volume del reattore per il caso in esame è pari a 2,06 m^3, mantenendo costante le proporzioni del reattore, in particolare il rapporto tra lunghezza e larghezza pari a 3,33 per non alterare le proporzioni dei microcanali, e il rapporto tra lunghezza e altezza pari a 3,88 sono stati ottenuti i seguenti risultati per ogni stack: lunghezza pari a 1,5 m, larghezza pari a 0,45 m e altezza pari a 0,39 m. È quindi necessario utilizzare 8 stack di queste dimensioni, per rispettare il volume totale e ottenere la produzione di idrogeno desiderata. Utilizzando come materiale per il reattore un'acciaio AISI316, la cui densità è pari a 806 kg/m^3 è stato calcolato il peso del reattore utilizzato nello studio e successivamente il peso è stato scalato per il caso studio in esame. In conclusione, è stato ottenuto un peso del reattore pari a 1657 kg. In Figura 22 è riportata una rappresentazione del reattore utilizzato.

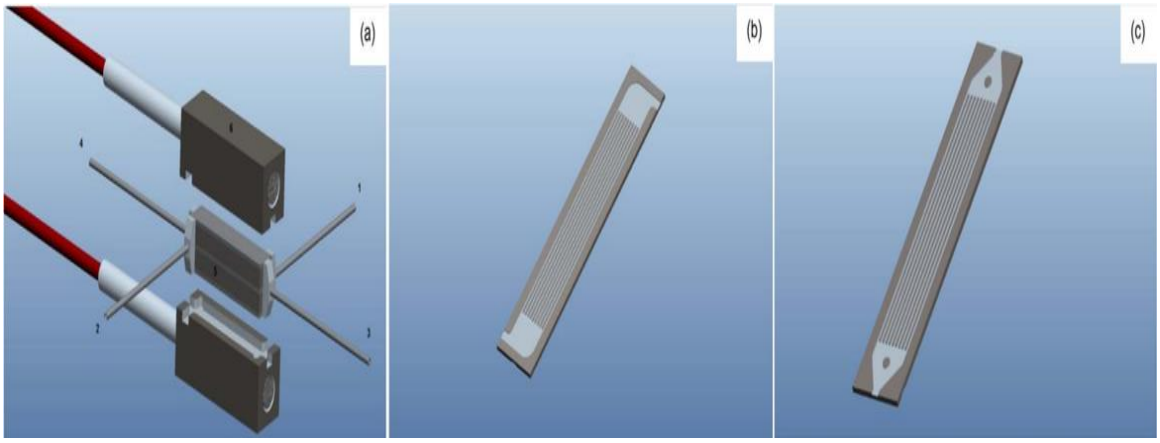


Figura 22: Geometria CAD 3D per reattore autotermico a microcanali [33]

4.3.3 Adsorbitore

Per il dimensionamento di questa apparecchiatura sono stati considerati i risultati ottenuti nel lavoro di Hong et al. [34], in cui è stato studiato uno dei metodi impiegati per la separazione di NH_3 residuo dopo la decomposizione dell'ammoniaca, ovvero, l'adsorbimento a pressione variabile (PSA). In questa ricerca, è stato utilizzato il carbone attivo (AC) caricato con $MgCl_2$ come materiale adsorbente per la PSA. Per migliorare le prestazioni di adsorbimento dell'ammoniaca da parte del carbone attivo, è stato effettuato un carico di $MgCl_2$ sulla sua superficie. L'Mg(4)-AC si è dimostrato essere l'adsorbente più adatto per il processo PSA, e l'ottimizzazione della temperatura e l'applicazione di alta pressione hanno contribuito a migliorare le prestazioni di adsorbimento/desorbimento.

Le sperimentazioni ad alta pressione hanno evidenziato che la quantità ottimale di carico di Mg è del 4% in peso e la temperatura operativa ideale è di 40 °C. In tali condizioni, si è ottenuto un equilibrio tra le performance di adsorbimento e desorbimento, espressi in termini di capacità di adsorbimento e tempo di desorbimento, rispettivamente. Il carbone attivo ottimamente caricato con $MgCl_2$ ha mostrato una capacità media di adsorbimento pari a 6,48 mmol NH_3/g, con un incremento del 93% rispetto al carbone attivo non caricato. Le principali caratteristiche del materiale adsorbente sono riportate in Tabella 28.

Tabella 28: Principali caratteristiche materiale adsorbente [34]

Adsorbimento con carboni attivi cariati con MgCl2	
T [°C]	40
Mg [wt%]	4
W [mmolNH3/gAC]	6,48
ρAC	0,81

Per il calcolo del volume e del peso dell'adsorbitore è stato inizialmente calcolata la quantità di ammoniaca presente nella corrente in uscita dal reattore, che è necessario rimuovere. In Tabella 29 sono riportati i dati relativi alla composizione della corrente in uscita dal reattore in termini percentuali.

Tabella 29: Composizione corrente in uscita dal reattore autotermico [31]

Specie chimica	Quantità in uscita
NH3	1,48%
O2	Non rilevata
N2	51,7%
H2	43,9%
N2O	2,64%
NOx	tracce

In uscita sono presenti 680 ppm di ammoniaca che corrispondono al 1,48% della corrente in uscita; sapendo che nella corrente sono contenuti 8,92 NL/min di idrogeno che corrispondono al 43,9%, è stata calcolata la quantità totale della corrente pari a 20,3 NL/min, di cui la quantità di ammoniaca è pari a 0,3 NL/min. Quindi, noto il rapporto tra ammoniaca e idrogeno presente nella corrente in uscita è stata calcolata la quantità di NH_3 presente, considerando il caso di studio in esame, pari a 60,04 kg.

Nota la quantità di ammoniaca da rimuovere è stata calcolata la quantità di carboni attivi da utilizzare per un volo di due ore, utilizzando la seguente relazione:

$$M_{AC} = \frac{mmol_{NH3}/_{w}}{0,8} = 1360\ kg \tag{14}$$

Dove, la quantità di ammoniaca è espressa in mmol, w è la capacità media di adsorbimento espressa in $mmol_{NH3}/g_{AC}$ e 0,8 rappresenta la percentuale di saturazione pari all'80%.

Tramite la densità dei carboni attivi è stato ottenuto il volume pari a 1,68 m^3, da questo valore, considerando che i carboni attivi occupano l'80% della colonna di adsorbimento è stato calcolato il volume totale della colonna pari a 2,09 m^3.

A questo punto, noto il volume totale si è proceduto come nel caso del serbatoio di NH_3 per il calcolo del peso totale. Quindi dalla Tabella 14 sono stati ricavati diametro e lunghezza del serbatoio, noto il volume. Scelto come materiale acciaio AISI316 è stato determinato lo spessore della colonna, il volume e infine il peso della colonna vuota, pari a 37,2 kg.

Quindi, il peso totale della colonna di adsorbimento considerando sia la colonna che il materiale contenuto all'interno e pari a 1397,3 kg.

4.4 Risultati finali dimensionamento

In questo paragrafo vengono presentate la Tabella 30 e la Tabella 31 riassuntive dei pesi delle varie apparecchiature che compongono, rispettivamente, il sistema che utilizza il reattore a membrana e il sistema che utilizza il reattore autotermico. Inoltre, sono riportati anche i grafici a torta rappresentativi di questi dati in Figura 23 e Figura 24.

4.4.1 Pesi relativi al sistema con reattore a membrana

Tabella 30: Pesi apparecchiature sistema con reattore a membrana

Apparecchiatura	Peso [kg]
Stoccaggio ammoniaca	4586
Reattore a membrana	1770,8
Scambiatori di calore	48,3
Separatore gas-liquido	1835,6
Fornaci	53,1

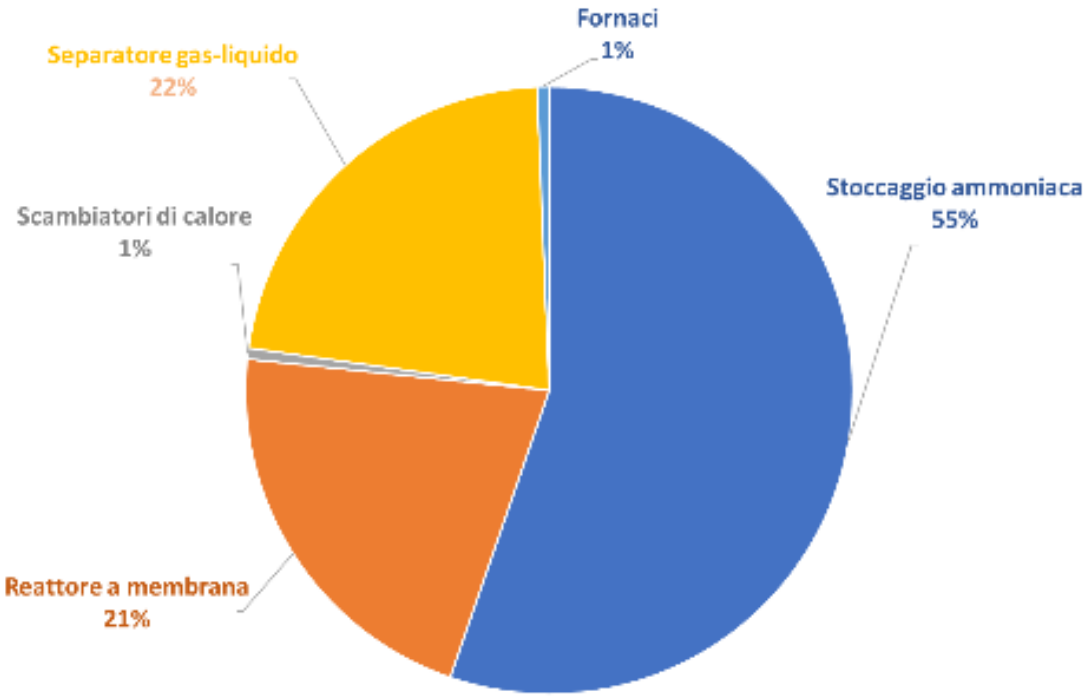


Figura 23: Grafico rappresentativo della distribuzione dei pesi del sistema a membrana

4.4.2 Pesi relativi al sistema con reattore autotermico

Tabella 31: Pesi apparecchiature sistema con reattore autotermico

Apparecchiatura	Peso [kg]
Stoccaggio ammoniaca	4119
Reattore autotermico	1657,7
Adsorbitore	1397,3

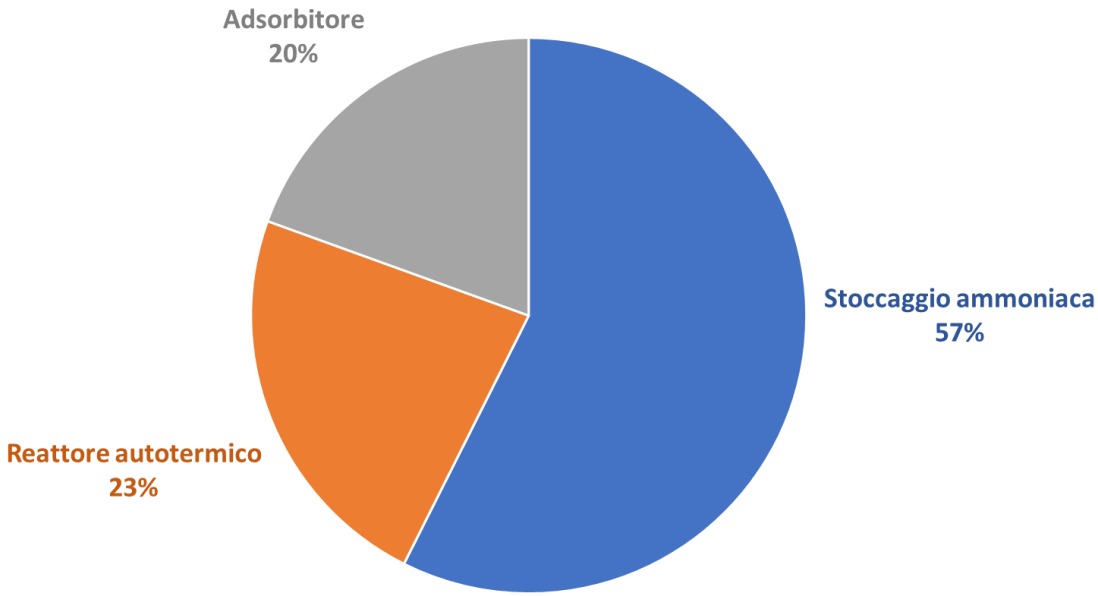


Figura 24: Grafico rappresentativo della distribuzione dei pesi del sistema autotermico

Conclusioni

In conclusione, i risultati di questa tesi evidenziano chiaramente che l'ammoniaca si presenta come un candidato altamente promettente per lo stoccaggio di idrogeno destinato all'alimentazione di celle a combustibile a bordo di velivoli. Tale scelta si rivela preferibile rispetto allo stoccaggio diretto di idrogeno, e ciò è dovuto a diversi fattori chiave.

In primo luogo, l'ammoniaca offre una densità energetica superiore rispetto all'idrogeno, rendendola una soluzione più compatta e leggera per il trasporto e lo stoccaggio. Questa caratteristica è cruciale nell'ambito dell'aviazione, dove la riduzione del peso è fondamentale per migliorare l'efficienza e l'autonomia dei velivoli. Un secondo aspetto importante è la facilità di gestione e manipolazione dell'ammoniaca rispetto all'idrogeno gassoso. L'ammoniaca può essere immagazzinata e trasportata in modo più sicuro ed efficiente, riducendo i rischi legati alla manipolazione di un gas altamente infiammabile come l'idrogeno.

Nell'ambito delle diverse tipologie di reattori studiate per la produzione di idrogeno mediante la decomposizione dell'ammoniaca, due soluzioni emergono come particolarmente promettenti sia in termini di gestione del calore per far avvenire la reazione endotermica di cracking che di ottenimento di idrogeno ad elevata purezza.

Il sistema che prevede un reattore a membrana che utilizza vapore acqueo come sweep gas si configura come una soluzione avanzata. Questo approccio sfrutta una membrana permeabile all'idrogeno per favorire la separazione selettiva del gas prodotto, garantendo l'ottenimento di idrogeno ad elevata purezza. L'utilizzo di vapore acqueo come sweep gas risulta vantaggioso in quanto contribuisce non solo a mantenere la purezza dell'idrogeno ma anche a favorire la cinetica di decomposizione dell'ammoniaca, migliorando l'efficienza complessiva del processo.

D'altra parte, il sistema che utilizza un reattore autotermico a piastre impilate con microcanali offre un approccio altrettanto promettente. Questa tecnologia consente una distribuzione uniforme del calore all'interno del sistema. La presenza di microcanali facilita la gestione del calore e la regolazione delle temperature di ossidazione e decomposizione, contribuendo a ottimizzare l'efficienza del processo. Inoltre, la disposizione a piastre impilate offre una maggiore superficie di contatto tra i reagenti e i catalizzatori, favorendo una maggiore attività catalitica e una produzione di idrogeno più efficace.

Il dimensionamento delle apparecchiature presenti nei due sistemi esaminati mostra che il peso elevato dei componenti rappresenta ancora un ostacolo per un loro pieno utilizzo per la realizzazione di sistemi di propulsione totalmente elettrificati da impiegare a bordo di velivoli. In particolare, nonostante il peso dei reattori nei due sistemi sia simile, 1771 kg per il reattore a membrana e 1658 kg per il reattore autotermico, l'intero sistema di stoccaggio nel caso del reattore a membrana, prevede una quantità maggiore di apparecchiature rispetto a quello autotermico, tra cui gli scambiatori di calore per la produzione di sweep gas e le fornaci per il recupero di calore. Questo porta ad avere un peso totale del sistema pari a 8294 kg rispetto ad un peso totale del sistema autotermico pari a 7174 kg. Questa differenza, si evidenzia anche osservando gli indici gravimetrici dei due sistemi, ovvero il rapporto tra la quantità di idrogeno stoccato e il peso totale del sistema, pari al 5,3% per il sistema a membrana e 6,2% per il sistema autotermico.

È fondamentale notare che, nonostante le attuali limitazioni, i progressi in corso nello studio di questi sistemi suggeriscono che potrebbero rappresentare una valida alternativa agli attuali sistemi di propulsione a kerosene nel settore aeronautico. Investimenti continuati nella ricerca e nello sviluppo di tecnologie legate all'uso dell'ammoniaca come vettore energetico potrebbero aprire la strada a soluzioni sempre più competitive e sostenibili per l'aviazione del futuro.

Bibliografia

[1] I. Lucentini, X. Garcia, X. Vendrell, e J. Llorca, «Review of the Decomposition of Ammonia to Generate Hydrogen», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 60, fasc. 51, pp. 18560–18611, dic. 2021, doi: 10.1021/acs.iecr.1c00843.

[2] F. Birol, «The future of hydrogen: seizing today's opportunities», *IEA Report prepared for the G*, vol. 20, 2019.

[3] U. Eberle, M. Felderhoff, e F. Schueth, «Chemical and physical solutions for hydrogen storage», *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, fasc. 36, pp. 6608–6630, 2009.

[4] B. D. Yacobucci e A. E. Curtright, «A hydrogen economy and fuel cells: An overview», Congressional Research Service, the Library of Congress, 2004.

[5] E. Rivard, M. Trudeau, e K. Zaghib, «Hydrogen Storage for Mobility: A Review», *Materials*, vol. 12, fasc. 12, p. 1973, giu. 2019, doi: 10.3390/ma12121973.

[6] S. Mazzone, A. Campbell, G. Zhang, e F. R. García-García, «Ammonia cracking hollow fibre converter for on-board hydrogen production», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, fasc. 76, pp. 37697–37704, nov. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.09.038.

[7] S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, e G. Ordaz, «The US Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements», *Catalysis today*, vol. 120, fasc. 3–4, pp. 246–256, 2007.

[8] J. W. Makepeace, T. J. Wood, H. M. Hunter, M. O. Jones, e W. I. David, «Ammonia decomposition catalysis using non-stoichiometric lithium imide», *Chemical Science*, vol. 6, fasc. 7, pp. 3805–3815, 2015.

[9] G. Thomas, «Potential roles of ammonia in a hydrogen economy», *http://www. hydrogen. energy. gov/pdfs/nh3_paper. pdf*, 2006.

[10] S. Chatterjee, R. K. Parsapur, e K.-W. Huang, «Limitations of Ammonia as a Hydrogen Energy Carrier for the Transportation Sector», *ACS Energy Lett.*, vol. 6, fasc. 12, pp. 4390–4394, dic. 2021, doi: 10.1021/acsenergylett.1c02189.

[11] A. Di Carlo, L. Vecchione, e Z. Del Prete, «Ammonia decomposition over commercial Ru/Al2O3 catalyst: An experimental evaluation at different operative pressures and temperatures», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, fasc. 2, pp. 808–814, gen. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.10.110.

[12] D. B. Chung *et al.*, «Enhanced ammonia dehydrogenation over Ru/La(x)-Al2O3 (x=0–50 mol%): Structural and electronic effects of La doping», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, fasc. 3, pp. 1639–1647, gen. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.020.

[13] K. McCullough, P.-H. Chiang, J. D. Jimenez, e J. A. Lauterbach, «Material Discovery and High Throughput Exploration of Ru Based Catalysts for Low Temperature Ammonia Decomposition», *Materials*, vol. 13, fasc. 8, p. 1869, apr. 2020, doi: 10.3390/ma13081869.

[14] Z.-P. Hu, C.-C. Weng, C. Chen, e Z.-Y. Yuan, «Catalytic decomposition of ammonia to COx-free hydrogen over Ni/ZSM-5 catalysts: A comparative study of the preparation methods», *Applied Catalysis A: General*, vol. 562, pp. 49–57, lug. 2018, doi: 10.1016/j.apcata.2018.05.038.

[15] X. Duan, G. Qian, X. Zhou, Z. Sui, D. Chen, e W. Yuan, «Tuning the size and shape of Fe nanoparticles on carbon nanofibers for catalytic ammonia decomposition», *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 101, fasc. 3–4, pp. 189–196, gen. 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.09.017.

[16] F. R. García-García, Y. H. Ma, I. Rodríguez-Ramos, e A. Guerrero-Ruiz, «High purity hydrogen production by low temperature catalytic ammonia decomposition in a

multifunctional membrane reactor», *Catalysis Communications*, vol. 9, fasc. 3, pp. 482–486, mar. 2008, doi: 10.1016/j.catcom.2007.07.036.

[17] N. Itoh, Y. Kikuchi, T. Furusawa, e T. Sato, «Tube-wall catalytic membrane reactor for hydrogen production by low-temperature ammonia decomposition», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, fasc. 38, pp. 20257–20265, giu. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.03.162.

[18] G. F. Porzio *et al.*, «Process integration in energy and carbon intensive industries: An example of exploitation of optimization techniques and decision support», *Applied Thermal Engineering*, vol. 70, fasc. 2, pp. 1148–1155, 2014.

[19] B. Wang, H. Kong, H. Wang, Y. Wang, e X. Hu, «Kinetic and thermodynamic analyses of mid/low-temperature ammonia decomposition in solar-driven hydrogen permeation membrane reactor», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, fasc. 49, pp. 26874–26887, ott. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.175.

[20] «Ammonia cracking to high-purity hydrogen, for PEM fuel cells in Denmark – Ammonia Energy Association.html».

[21] Y. Park *et al.*, «A catalytic composite membrane reactor system for hydrogen production from ammonia using steam as a sweep gas», *Journal of Membrane Science*, vol. 614, p. 118483, nov. 2020, doi: 10.1016/j.memsci.2020.118483.

[22] S. F. Yin, B. Q. Xu, X. P. Zhou, e C. T. Au, «A mini-review on ammonia decomposition catalysts for on-site generation of hydrogen for fuel cell applications», *Applied Catalysis A: General*, vol. 277, fasc. 1–2, pp. 1–9, dic. 2004, doi: 10.1016/j.apcata.2004.09.020.

[23] Y. S. Jo *et al.*, «A viable membrane reactor option for sustainable hydrogen production from ammonia», *Journal of Power Sources*, vol. 400, pp. 518–526, 2018.

[24] Y. Kathiraser, W. Thitsartarn, K. Sutthiumporn, e S. Kawi, «Inverse $NiAl_2O_4$ on $LaAlO_3$–Al_2O_3: Unique Catalytic Structure for Stable CO_2 Reforming of Methane», *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, fasc. 16, pp. 8120–8130, apr. 2013, doi: 10.1021/jp401855x.

[25] J. Cha *et al.*, «Ammonia as an efficient COX-free hydrogen carrier: Fundamentals and feasibility analyses for fuel cell applications», *Applied Energy*, vol. 224, pp. 194–204, ago. 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.04.100.

[26] L. Shi, A. Goldbach, G. Zeng, e H. Xu, «Preparation and performance of thin-layered PdAu/ceramic composite membranes», *International journal of hydrogen energy*, vol. 35, fasc. 9, pp. 4201–4208, 2010.

[27] J. L. Cerrillo *et al.*, «High purity, self-sustained, pressurized hydrogen production from ammonia in a catalytic membrane reactor», *Chemical Engineering Journal*, vol. 431, p. 134310, mar. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.134310.

[28] G. F. Brendel, J. E. Bonetti, R. F. Rathbone, e R. N. Frey Jr, «Investigation of ammonia adsorption on fly ash due to installation of selective catalytic reduction systems», West Virginia University Research Corporation (US), 2000.

[29] G. Kolb *et al.*, «Fuel processing in integrated micro-structured heat-exchanger reactors», *Journal of Power Sources*, vol. 171, fasc. 1, pp. 198–204, 2007.

[30] M. O'Connell *et al.*, «Towards mass production of microstructured fuel processors for application in future distributed energy generation systems: a review of recent progress at IMM», *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 90, fasc. 1, pp. 11–18, 2012.

[31] N. Engelbrecht, S. Chiuta, e D. G. Bessarabov, «A highly efficient autothermal microchannel reactor for ammonia decomposition: Analysis of hydrogen production in transient and steady-state regimes», *Journal of Power Sources*, vol. 386, pp. 47–55, mag. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.03.043.

[32] R. Sinnott, *Chemical Engineering Design: Chemical Engineering Volume 6*. Elsevier, 2005.

[33] S. Chiuta e D. G. Bessarabov, «Design and operation of an ammonia-fueled microchannel reactor for autothermal hydrogen production», *Catalysis Today*, vol. 310, pp. 187–194, 2018.

[34] M. W. Hong, J. H. Park, M. Z. Win, H. C. Yoon, e K. B. Yi, «Enhanced ammonia adsorption performance of MgCl2-loaded activated carbon in pressure swing adsorption», *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 118, pp. 216–225, 2023.