

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

Produzione di ammoniaca da CDR: sostenibilità energetica/ambientale confrontata con l'utilizzo del gas naturale



Relatori

prof. Davide Fissore

prof. Bernardo Ruggeri

dott. Carlos Enrique Gomez Camacho

Candidata

Sara Cecconi

Dicembre 2021

1	INTRODUZIONE	1
1.1	<i>L'AMMONIACA E IL CICLO DELL'AZOTO</i>	2
1.1.1	<i>Il ciclo dell'azoto</i>	2
1.1.2	<i>L'ammoniaca.....</i>	3
2	ANALISI DI SOSTENIBILITÀ AMBIENTALE ED ENERGETICA	6
2.1	<i>ANALISI LCA: "LIFE CYCLE ANALYSIS"</i>	6
2.1.1	<i>Struttura LCA.....</i>	6
2.1.1.1	<i>Fase 1: Definizione di scopi ed obiettivi</i>	6
2.1.1.2	<i>Fase 2: Analisi di inventario</i>	6
2.1.1.3	<i>Fase 3: Analisi di impatto</i>	7
2.1.1.4	<i>Fase 4: Interpretazione</i>	7
2.2	<i>ANALISI DI SOSTENIBILITÀ AMBIENTALE</i>	7
2.3	<i>ANALISI DI SOSTENIBILITÀ ENERGETICA</i>	7
2.3.1	<i>I diversi contributi energetici.....</i>	7
3	CASO STUDIO: PRODUZIONE DI AMMONIACA CON IDROGENO PROVENIENTE DA GASSIFICAZIONE DI BIOMASSE	9
3.1	<i>PROCESSO HABER-BOSCH.....</i>	10
3.1.1	<i>Processo tradizionale per la produzione di ammoniaca</i>	13
3.1.2	<i>Processi alternativi per la produzione di ammoniaca.....</i>	14
3.1.2.1	<i>Processo elettrochimico.....</i>	14
3.1.2.2	<i>Processo termochimico.....</i>	15
3.2	<i>PRODUZIONE DI AZOTO</i>	16
3.2.1	<i>Liquefazione e distillazione dell'aria.....</i>	18
3.3	<i>PRODUZIONE DI IDROGENO</i>	20
3.3.1	<i>Steam reforming del gas naturale</i>	22
3.3.2	<i>Gassificazione.....</i>	23
3.3.2.1	<i>Scelta delle biomasse da trattare.....</i>	25
3.3.2.2	<i>Combustibile derivato da rifiuti (CDR).....</i>	25
3.4	<i>PURIFICAZIONE DEL SYNGAS.....</i>	27
3.4.1	<i>Water Gas Shift (WGS).....</i>	27
3.4.2	<i>Preferential Oxidation del CO.....</i>	28
3.4.3	<i>Rimozione della CO₂ mediante assorbimento</i>	29

4	PROGETTAZIONE DELL'IMPIANTO: BILANCI DI MASSA E	
	CONDIZIONI OPERATIVE	31
4.1	<i>SOFTWARE ASPEN PLUS.....</i>	31
4.2	<i>SIMULAZIONE DEL PROCESSO HABER-BOSCH</i>	32
4.2.1	<i>Schema di processo</i>	33
4.2.2	<i>Specifiche di progetto.....</i>	34
4.3	<i>SIMULAZIONE DELLA SEPARAZIONE CRIOGENICA DELL'ARIA</i>	35
4.3.1	<i>Schema di processo</i>	36
4.3.2	<i>Specifiche di progetto.....</i>	38
4.4	<i>SIMULAZIONE DELLA GASSIFICAZIONE</i>	39
4.4.1	<i>Definizione della biomassa</i>	39
4.4.2	<i>Schema di processo per la gassificazione delle bucce di agrumi</i>	41
4.4.3	<i>Simulazioni di prova con bucce di agrumi.....</i>	43
4.4.4	<i>Simulazioni degli agenti gassificanti con bucce di agrumi</i>	46
4.4.4.1	<i>Ossigeno come agente gassificante.....</i>	47
4.4.4.2	<i>Ossigeno e vapore come agenti gassificanti</i>	47
4.4.4.3	<i>Ossigeno, vapore e aria come agenti gassificanti.....</i>	48
4.4.5	<i>Simulazione conclusiva con bucce di agrumi.....</i>	49
4.4.6	<i>Schema di processo per la gassificazione del CDR.....</i>	53
4.4.6.1	<i>Ossigeno come agente gassificante.....</i>	55
4.4.6.2	<i>Ossigeno e vapore come agenti gassificanti</i>	57
4.4.6.3	<i>Ossigeno, vapore e aria come agenti gassificanti.....</i>	58
4.4.7	<i>Simulazione conclusiva della gassificazione del CDR</i>	59
4.5	<i>SIMULAZIONE DELLA PURIFICAZIONE DEL SYNGAS</i>	62
4.5.1	<i>Schema di processo</i>	63
5	ANALISI DI INVENTARIO	67
5.1	<i>SOFTWARE SIMAPRO</i>	67
5.2	<i>FLUSSI DI ENERGIA.....</i>	67
5.2.1	<i>Energia diretta senza integrazione di calore.....</i>	68
5.2.1.1	<i>Processo Haber-Bosch</i>	68
5.2.1.2	<i>Separazione criogenica dell'aria.....</i>	69
5.2.1.3	<i>Gassificazione del CDR.....</i>	70
5.2.1.4	<i>Purificazione del syngas.....</i>	71
5.2.1.5	<i>Intero processo</i>	71
5.2.2	<i>Energia diretta con integrazione di calore.....</i>	72

5.3	<i>FLUSSI DI MATERIA</i>	72
5.3.1	<i>Quantificazione dei materiali costruttivi</i>	73
5.3.1.1	<i>Apparecchiature di forma simil-cilindrica</i>	73
5.3.1.2	<i>Scambiatori di calore, condensatori e ribollitori</i>	74
5.3.1.3	<i>Colonne di distillazione, assorbimento e stripping</i>	76
5.3.2	<i>Quantificazione dell'acqua di processo</i>	78
5.3.3	<i>Quantificazione delle emissioni dirette del processo</i>	80
5.3.4	<i>Catalizzatori</i>	81
5.3.5	<i>Metano per l'impianto di cogenerazione</i>	81
6	ANALISI DEGLI IMPATTI	83
6.1	<i>RACCOLTA DATI DA SIMAPRO</i>	83
6.2	<i>CALCOLO DEL CED E CONFRONTO CON IL PROCESSO TRADIZIONALE</i>	85
6.3	<i>CALCOLO DEL GWP E CONFRONTO CON IL PROCESSO TRADIZIONALE</i>	85
7	CONCLUSIONI	87
	APPENDICE	89
	RIFERIMENTI	93
	RINGRAZIAMENTI	96

1 INTRODUZIONE

Attualmente si discute molto di sostenibilità, di emissioni di gas serra e di cambiamenti climatici. Si tratta di argomenti molto complessi e per i quali sono necessari grandi cambiamenti sia dal punto di vista delle abitudini della popolazione, che impiantistiche e di processo. È importante sottolineare che il concetto di sostenibilità vada applicato solo ed esclusivamente alle attività antropologiche e alle tecnologie utilizzate per sfruttare le risorse, le quali possono essere rinnovabili oppure no. Attualmente a livello industriale si parla molto sia di sostenibilità ambientale che di sostenibilità energetica.

Come è ben noto i combustibili fossili sono in esaurimento, è perciò importante valutare quali siano gli utilizzi di queste risorse per iniziare una parziale sostituzione con fonti rinnovabili. La produzione di ammoniaca è uno dei processi più indispensabili per la vita dell'uomo, poiché grazie ad essa si producono i fertilizzanti che permettono la coltivazione e la crescita delle piantagioni, senza le quali non sarebbe possibile sfamare la popolazione mondiale. Il processo che attualmente produce l'ammoniaca ha come materie prime i combustibili fossili per ottenere l'idrogeno necessario a reagire con l'azoto contenuto nell'aria. L'altro ambito in cui queste materie prime sono ampiamente utilizzate è il trasporto, si sente infatti spesso parlare di conflitto *food-fuel*. Man mano che i combustibili fossili saranno meno disponibili la popolazione si troverà ad interrogarsi su che utilizzo farne: per i trasporti pubblici e privati o per la produzione di cibo.

L'obiettivo di questa tesi è valutare la sostenibilità energetica e ambientale, mediante indicatori di sostenibilità quali CED e GWP, della produzione di ammoniaca grazie alla gassificazione di un rifiuto e confrontare questa soluzione con il processo tradizionale comunemente utilizzato che prevede l'utilizzo del gas naturale.

In letteratura sono presenti numerosi studi in riferimento a processi alternativi per la produzione di ammoniaca ([1] e [2] ne sono un esempio), ma solo pochi considerano la gassificazione delle biomasse per l'ottenimento dell'idrogeno, tra i quali [3] e [4]. Nessuno degli articoli trovati, però, prevede la gassificazione del combustibile derivato dai rifiuti (CDR), nonostante questo processo sia già ampiamente studiato [5].

La tesi si struttura partendo dalla comprensione dell'importanza dell'ammoniaca e del ciclo dell'azoto e successivamente esponendo l'analisi di sostenibilità energetica ed ambientale. Segue una trattazione teorica dei diversi processi che andranno a costituire l'impianto ideato; si tratta di tecnologie ampiamente studiate e applicate a livello industriale. Successivamente si ha la progettazione del

processo oggetto della tesi mediante simulazioni sul software *Aspen Plus* e l'analisi di inventario. Si conclude con la valutazione degli impatti ambientali ed energetici e il confronto di questi risultati con il processo di produzione di ammoniaca tradizionale.

1.1 L'ammoniaca e il ciclo dell'azoto

1.1.1 Il ciclo dell'azoto

L'azoto non è il costituente maggiormente presente negli organismi viventi, ma è un elemento molto importante perché costituisce una vasta gamma di biomolecole fondamentali come gli amminoacidi, le proteine e gli acidi nucleici. Alcuni di questi, infatti, partecipano al complesso flusso e regolazione dell'informazione biologica (genica), e in questo senso contribuiscono alla riproduzione degli organismi viventi. L'azoto è presente in grandissime quantità (circa 78 % v/v) nell'aria che respiriamo, ma l'uomo non riesce a sfruttarlo perché necessita di una trasformazione in forme assimilabili. Tra i pochi organismi in grado di assimilare l'azoto atmosferico ci sono alcuni batteri chiamati azotofissatori. Il percorso che l'azoto compie per passare dall'aria, al terreno, al nostro corpo e poi nuovamente all'aria è chiamato "*Ciclo dell'azoto*".

Si tratta di un ciclo biogeochimico tramite il quale l'azoto si muove tra l'atmosfera, la litosfera, l'idrosfera e la biosfera. Le piante infatti possono assimilare l'azoto attraverso l'assorbimento di composti azotati come nitriti, nitrati e sali d'ammonio, creati dai batteri azotofissatori presente nei suoli. Una volta organicato dalla pianta l'azoto è trasferito agli animali e all'uomo grazie alla catena alimentare. I resti organici si decompongono nel terreno e lo restituiscono a questo oppure all'atmosfera grazie ai batteri denitrificanti. Nella *Figura 1.1* si può osservare uno schema del ciclo dell'azoto a livello naturale.

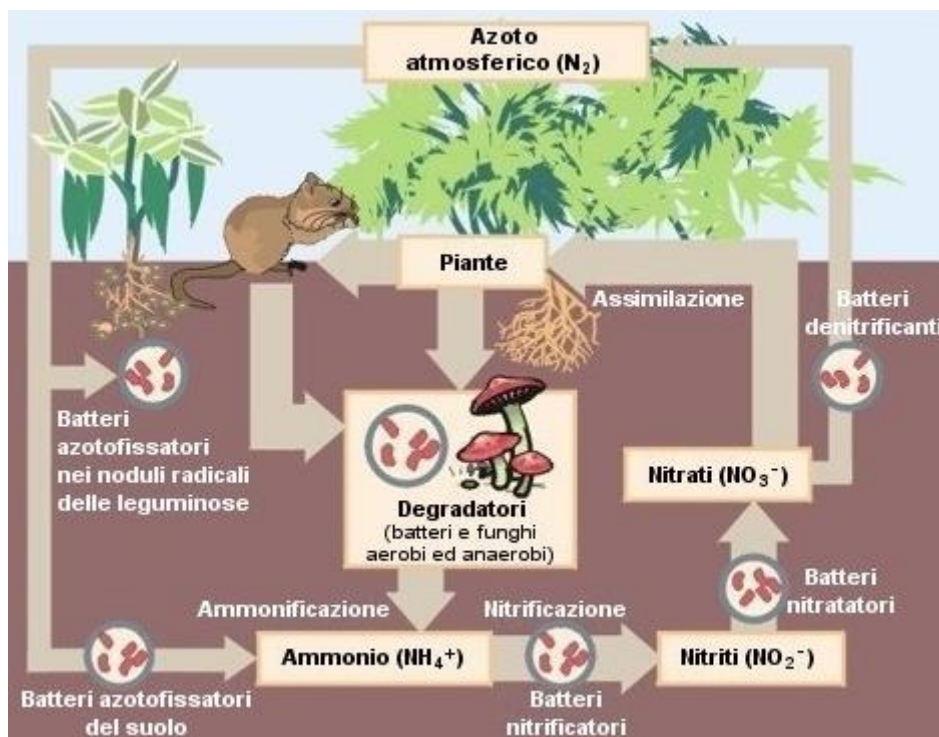


Figura 1: Schema rappresentativo del ciclo dell'azoto [wikipedia.org]

L'azoto presente nel terreno è sempre più diminuito a causa dei cicli di coltivazioni intensivi e perciò da un centinaio di anni sono stati sviluppati i fertilizzanti azotati che forniscono alle piante l'azoto già sottoforma di molecole da loro assimilabili. I fertilizzanti sono prodotti artificialmente grazie all'ammoniaca, questa sintesi è una delle più importanti attività di tipo antropologico-chimico.

1.1.2 L'ammoniaca

La molecola di azoto è ampiamente presente nell'atmosfera, ma questa sua forma non può essere sfruttata direttamente per la produzione di fertilizzanti. Ogni anno sono perciò prodotte circa 150 milioni di tonnellate di ammoniaca; la maggior parte di essa (circa l'88 %) viene utilizzata per i fertilizzanti, mentre la restante parte per gli esplosivi, i prodotti chimici e i materiali.

Nel 1909 Fritz Haber e Carl Bosch hanno sviluppato un processo artificiale di fissazione dell'azoto, il cosiddetto processo Haber-Bosch. Questo ha permesso la produzione in vasta scala di ammoniaca e la trasformazione della nostra società grazie alla prima rivoluzione chimica globale. Si stima che la produzione mondiale di ammoniaca aumenterà del 2.3% ogni anno perché questo composto è sempre più studiato per essere utilizzato come vettore di stoccaggio di energia esportabile (da giorni a mesi), perciò la sua domanda di distribuzione potrebbe ulteriormente aumentare. Più del 96 % dell'ammoniaca è attualmente prodotta mediante il processo Haber-Bosch utilizzando combustibili fossili come materie prime. Il processo Haber-Bosch è attualmente uno dei processi che emette il

maggior quantitativo di gas serra infatti, secondo certe stime, è responsabile dell'1.2 % delle emissioni di CO₂ antropogenica a livello globale. Gli impianti convenzionali che sfruttano il processo Haber-Bosch utilizzano gas naturale nel 50 % dei casi, petrolio per il 31 % o carbone per il restante 19 %. I processi in cui si ha l'alimentazione di metano sottoforma di gas naturale sono caratterizzati da tecnologie con un TRL (Technology Readiness Level) più elevato rispetto a soluzioni alternative a questa poiché si tratta di un processo studiato e applicato da moltissimi anni [6].

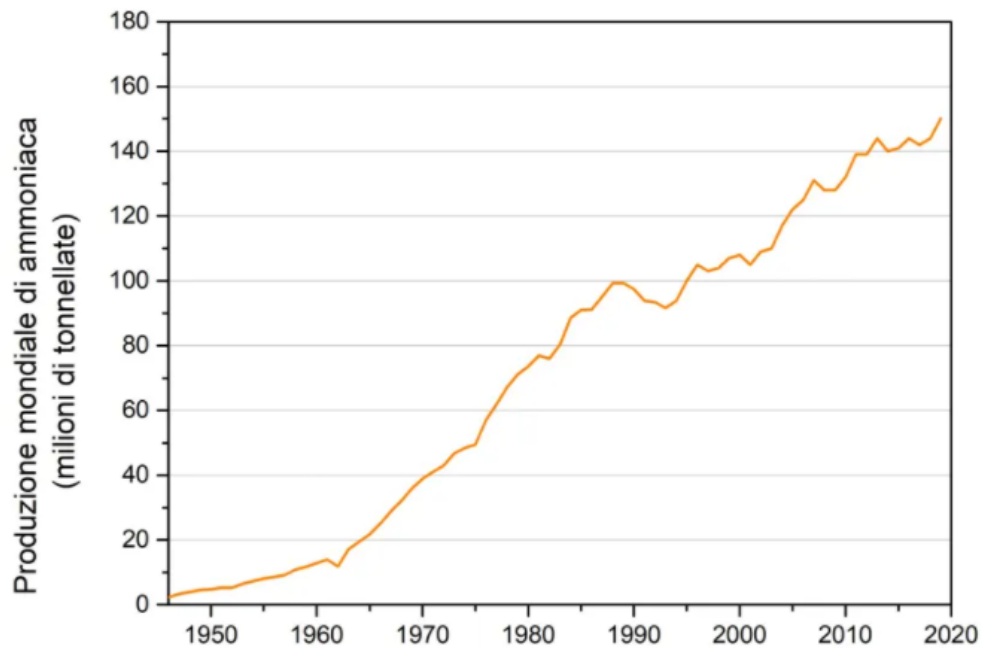


Figura 2: Produzione mondiale di ammoniaca dal 1946 al 2020 [www.thesciencelab.it]

In *Figura 1.2* è riportato l'andamento delle tonnellate di ammoniaca prodotte ogni anno dal 1946 al 2020.

L'ammoniaca è una delle principali materie prime per l'industria e l'agricoltura, infatti, è utilizzata per i seguenti scopi:

- **Fertilizzanti.** Produzione di solfato di ammonio ((NH₄)₂SO₄), fosfato di ammonio ((NH₄)₃PO₄), nitrato di ammonio (NH₄NO₃), urea ((NH₂)₂CO).
- **Prodotti chimici.** Sintesi dell'acido nitrico (HNO₃), utilizzato per fare esplosivi come il TNT, e della nitroglicerina, usata come vasodilatatore.
- **Esplosivi.** Produzione di nitrato di ammonio (NH₄NO₃).
- **Fibre e plastica.** Produzione di nylon e altre poliammidi.

- **Fluido refrigerante.** Usata negli impianti di refrigerazione su larga scala e per il condizionamento dell'aria nei palazzi e negli impianti.
- **Industria farmaceutica.** Utilizzata nella produzione di farmaci come la solfonammide che inibisce la crescita e la moltiplicazione dei batteri.
- **Pulizia.** Soluzioni di ammoniaca sono utilizzate come detergenti [7].

2 ANALISI DI SOSTENIBILITÀ AMBIENTALE ED ENERGETICA

Per valutare la sostenibilità di una tecnologia è necessario fare un'analisi molto accurata del suo ciclo vita; questo implica la conoscenza dettagliata della tecnologia di riferimento e del suo funzionamento, oltre che delle materie prime necessarie per il suo avvio.

2.1 *Analisi LCA: "Life Cycle Analysis"*

Si tratta di un metodo che permette di confrontare la sostenibilità ambientale di un processo analizzandolo *"dalla culla alla tomba"*. Analizza gli effetti ambientali associati a un prodotto, un processo o un servizio attraverso l'identificazione e la quantificazione dell'energia e dei materiali che sono utilizzati e i rifiuti che vengono rilasciati nell'ambiente.

2.1.1 Struttura LCA

L'analisi del ciclo vita deve essere svolta seguendo diverse fasi che sono qui di seguito riassunte. Nel caso di questa tesi sono stati valutati due parametri chiave di sostenibilità, il *Global Warming Potential* (GWP) e la *Cumulative Energy Demand* (CED).

2.1.1.1 **Fase 1: Definizione di scopi ed obiettivi**

Si tratta del primo passo per effettuare lo studio del ciclo vita. Qui vengono definiti gli obiettivi dello studio in oggetto, il prodotto o servizio di interesse attraverso l'unità funzionale. Questo serve per parametrizzare l'analisi LCA e riportare l'impronta in termini un'unità funzionale coerente con lo scopo dell'analisi. Nel caso della presente tesi l'obiettivo è valutare, mediante un confronto con l'attuale processo, la sostenibilità ambientale ed energetica della produzione di ammoniaca da biomassa. L'unità funzionale scelta per questa analisi è il chilogrammo di ammoniaca prodotta.

2.1.1.2 **Fase 2: Analisi di inventario**

Questa operazione permette l'identificazione di tutte le correnti di materia ed energia implicate nel processo. Si tratta di correnti che si riferiscono all'intero ciclo vita del processo in esame e comprendono materie prime, materiali costruttivi, catalizzatori, chemicals, emissioni, fluidi di processo, ecc. Questa fase dell'analisi deve essere svolta dopo aver chiuso i bilanci di massa ed energia, perciò al termine della simulazione dell'impianto.

2.1.1.3 Fase 3: Analisi di impatto

Mediante l'analisi degli impatti è possibile identificare quali siano i risvolti della tecnologia a livello ambientale, sulla salute dell'uomo, riguardo il consumo di suolo o di acqua, ecc. In questo caso ci si è concentrati sull'impatto energetico e di emissioni di gas serra.

2.1.1.4 Fase 4: Interpretazione

Quest'ultima fase è facoltativa ma nella presente tesi assume una grandissima importanza, si tratta di interpretare gli impatti identificati nella *Fase 3* e di confrontarli con un ideale stato zero (che equivale all'assenza di azioni) o con un'altra tecnologia. In questo caso, si confronterà la tecnologia proposta con la produzione di ammoniaca da gas naturale.

2.2 *Analisi di sostenibilità ambientale*

Per quanto riguarda questa tesi la sostenibilità ambientale viene valutata attraverso il *Global Warming Potential*. Il GWP è un parametro che identifica i kilogrammi di CO₂ equivalente emessi in atmosfera in relazione all'unità funzionale di riferimento. Si parla di CO₂ equivalente e non solamente di CO₂ perché in questo calcolo i forzanti radiativi dei gas emessi in atmosfera sono pesati e sono espressi prendendo l'anidride carbonica come riferimento. Ad esempio, l'emissione di un kilogrammo di metano corrisponde all'emissione di 20-25 kilogrammi di CO₂, perciò in una valutazione di questo tipo il metano peserà 20-25 volte in più rispetto all'anidride carbonica (GWP 20a).

2.3 *Analisi di sostenibilità energetica*

Per valutare la sostenibilità energetica di questo processo si è utilizzato il *Cumulative Energy Demand* come parametro. Il CED di un prodotto rappresenta i consumi di energia diretta ed indiretta riferiti al suo ciclo vita; in questa valutazione sono comprese solamente le risorse non rinnovabili.

2.3.1 I diversi contributi energetici

Per coprire qualsiasi prodotto o qualsiasi servizio abbiamo bisogno di tre forme di energia. A seconda del servizio e del prodotto possiamo avere la preponderanza di una di queste energie.

- Embedded energy. È la quantità di energia incorporata in un bene che copre un servizio oppure in un prodotto. Per la valutazione di questa quantità di energia usiamo la LCA e si valuta il CED.

- Energia diretta. È la quantità di energia da spendere per ottenere il mio prodotto o servizio, si tratta di energia elettrica o termica. Nella valutazione di questa tipologia di energia si tiene conto anche dei rendimenti e delle eventuali perdite. In questa valutazione non si tiene conto dell'energia rinnovabile perché questa non si consuma.
- Energia indiretta. È la forma di energia più significativa. Si tratta di tutte quelle energie che dobbiamo spendere per costruire i pezzi del sistema, per assemblarli, per trasportarli e anche il lavoro che serve per compiere queste operazioni. Si considera anche il fine vita, lo smantellamento, il trattamento dei rifiuti, l'inertizzazione, l'incenerimento. In questa energia sono compresi i chemicals, i materiali, la costruzione dell'impianto, la costruzione di materiali e apparecchiature, le manutenzioni necessarie durante il funzionamento, il lavoro, ecc.

3 CASO STUDIO: PRODUZIONE DI AMMONIACA CON IDROGENO PROVENIENTE DA GASSIFICAZIONE DI BIOMASSE

Il caso studio riguardante la produzione di ammoniaca preso in esame in questa tesi è caratterizzato da tre processi principali elencati di seguito:

- Processo Haber-Bosch per la produzione di ammoniaca (da idrogeno e azoto molecolari);
- Processo di produzione di azoto (mediante separazione criogenica dell'aria);
- Processo di produzione di idrogeno (grazie alla gassificazione di biomassa).

Nella *Figura 3.1* è riportato il diagramma schematico del processo che è stato simulato e studiato nelle sue singole parti in questa tesi. Oltre ai tre processi principali già citati è necessario aggiungere una fase di purificazione del syngas in uscita dalla gassificazione.

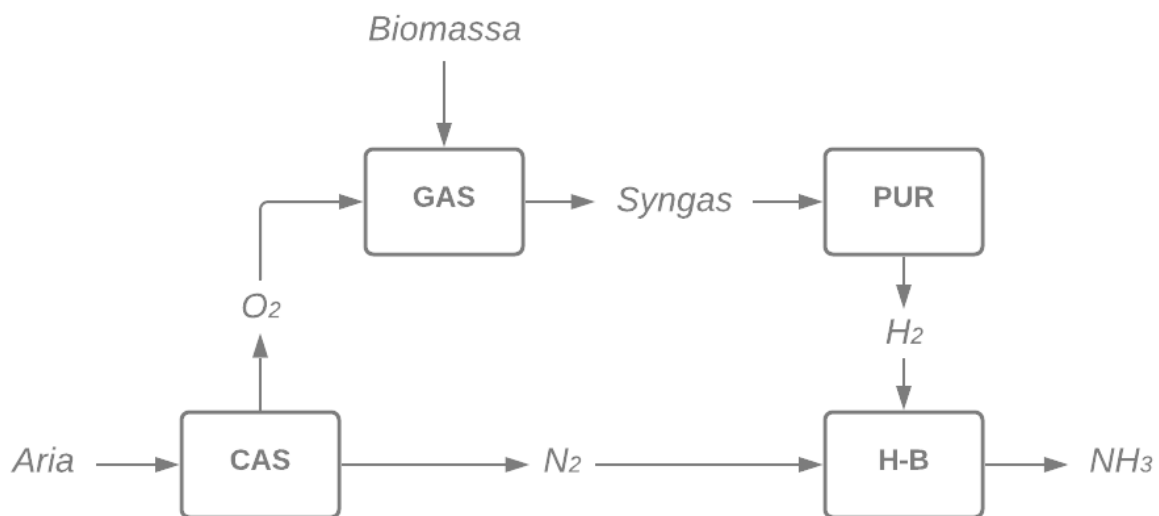


Figura 3: Diagramma schematico del processo in esame

Nel diagramma in *Figura 3.1* sono state utilizzate delle abbreviazioni per riferirsi alle diverse sezioni dell'impianto. CAS è la sigla per *Criogenic Air Separation*, perciò la separazione dell'aria; GAS sta per gassificazione, PUR abbrevia la sezione di purificazione del syngas e infine H-B rappresenta il processo Haber-Bosch.

Di seguito le singole sezioni sono spiegate da un punto di vista teorico per comprendere le reazioni e i processi coinvolti sia nel caso studio presentato in questa tesi che nel processo di produzione di ammoniaca tradizionale.

3.1 Processo Haber-Bosch

L'85 % della produzione mondiale di ammoniaca avviene per mezzo del processo Haber-Bosch, grazie alla reazione di azoto e idrogeno molecolari. Haber inventò la sintesi dell'ammoniaca mediante un processo catalitico, su larga scala, dalla reazione di azoto e idrogeno elementari. Utilizzando elevate temperature e pressioni e un catalizzatore al ferro, Haber riuscì a far avvenire la reazione tra questi due elementi. Bosch sviluppò le apparecchiature adatte ad elevate pressioni e i metodi di produzione dell'ammoniaca su larga scala. La collaborazione di Haber e Bosch ha portato alla definizione del processo di sintesi dell'ammoniaca ad alta pressione che è utilizzato dal 1913. Il primo impianto produttivo, con una capacità di 30 tonnellate al giorno è stato avviato in Germania dall'azienda BASF [7].

La sintesi dell'ammoniaca procede grazie alla seguente reazione:



Si tratta di una reazione esotermica ($\Delta H^\circ (27^\circ\text{C}) = -46.35 \text{ kJ/mol}$) la cui velocità di reazione a basse temperature è troppo lenta per applicarla a livello industriale. Il processo deve perciò avvenire a temperature più elevate di quella ambiente ($400\text{-}500^\circ\text{C}$) ed elevate pressioni ($100\text{-}300 \text{ bar}$), con l'aiuto di un catalizzatore. Queste condizioni risultano necessarie a causa dell'alta energia di dissociazione del triplo legame dell'azoto (941 kJ/mol) [8].

Questo fatto è rappresentato anche nella *Figura 3.2*, dove si può notare l'andamento della frazione molare di ammoniaca all'equilibrio da una iniziale miscela 3:1 di H_2/N_2 gassosi a differenti temperature per un valore fisso di pressione (A) e a diverse pressioni per un valore fisso di temperatura (B).

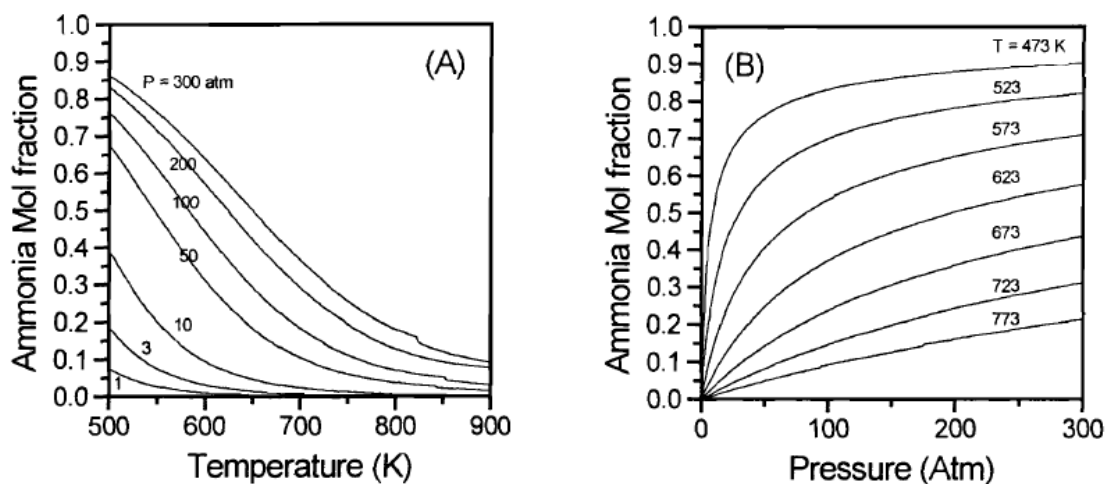


Figura 4: Andamento della frazione molare di ammoniaca al variare della temperatura (A) e della pressione (B). [7]

Come si può notare la frazione molare di ammoniaca diminuisce all'aumentare della temperatura e aumenta all'aumentare della pressione. Si può perciò concludere che la sintesi dell'ammoniaca è un processo favorito a medie temperature ed alte pressioni [7].

Esistono due meccanismi di reazione ampiamente ipotizzati per descrivere la sintesi dell'ammoniaca dall'idrogeno molecolare e dall'azoto; essi hanno in comune l'attivazione delle molecole di idrogeno e azoto. La differenza riguarda quando avvenga lo step di dissociazione della molecola di azoto: se prima dell'idrogenazione dell'azoto atomico o dopo la sua parziale idrogenazione. Una importante condizione da tenere in considerazione per la scelta del catalizzatore è avere una buona selettività verso la produzione di ammoniaca e bassa selettività e rese in sottoprodotti indesiderati, come idruri o nitruri stabili, questo potrebbe portare al suo avvelenamento [9].

Il catalizzatore risulta indispensabile per la sintesi dell'ammoniaca in quanto ha un importante effetto sull'energia di attivazione della reazione di sintesi, come mostrato in *Figura 3.3*.

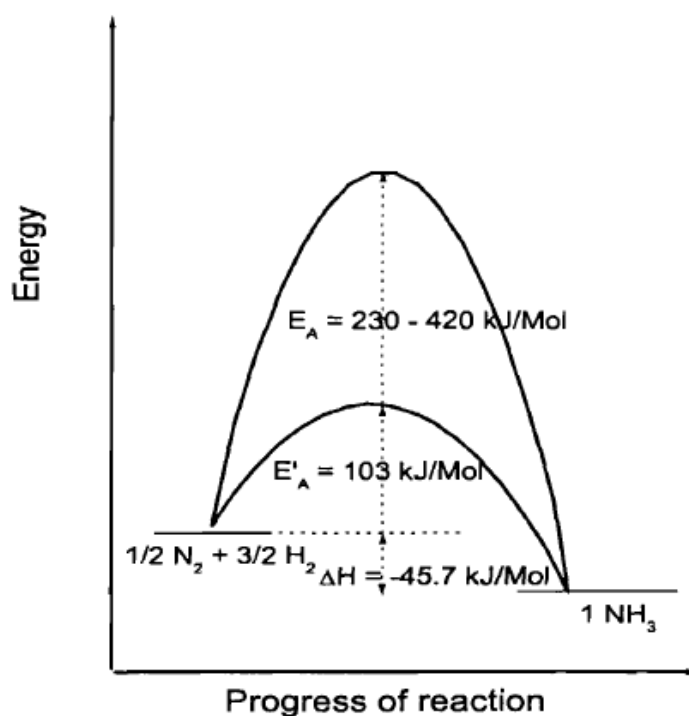


Figura 5: Energia di attivazione della reazione di sintesi dell'ammoniaca con e senza catalizzatore. [7]

Diverse formulazioni di catalizzatori sono state studiate per la sintesi dell'ammoniaca. Tra questi i catalizzatori a base di ferro e di rutenio sono le principali alternative per la catalisi eterogenea. A livello industriale i catalizzatori a base di ferro sono stati utilizzati per la sintesi dell'ammoniaca per più di un secolo. La ricerca accademica, invece, si concentra principalmente sui catalizzatori a base di rutenio perché risultano essere più attivi a temperature inferiori, e perciò a pressioni inferiori, e avere degli elevati livelli di conversione in ammoniaca. Anche i catalizzatori bi-metallici sono stati

studiati, ma purtroppo non hanno trovato nessuna applicazione a livello industriale. I catalizzatori convenzionali a base di ferro mostrano un andamento praticamente lineare dell'attività in funzione dell'incremento di temperatura; quelli a base di rutenio, invece, risultano tipicamente più attivi di quelli a base di ferro nell'intervallo di temperature tra 375 °C e 450 °C. Nonostante ciò questi catalizzatori mostrano un grave avvelenamento da idrogeno al di sotto di 320 °C. I catalizzatori a base di ferro sono la scelta principale per gli impianti di sintesi dell'ammoniaca poiché è presente il metano, veleno per il catalizzatore al rutenio, e i composti contenenti ossigeno sono rimossi [10].

Il catalizzatore a base di ferro, ampiamente utilizzato da molti anni, è stato sottoposto ad un continuo miglioramento grazie anche all'utilizzo di diversi promotori che ne permettessero una migliore performance. I promotori possono essere di due tipi:

- Strutturali (come Al_2O_3), i quali aumentano la temperatura di riduzione del catalizzatore ossidato;
- Elettronici (come K_2O e CaO), che aumentano l'attività specifica del catalizzatore stesso.

La composizione percentuale in peso del catalizzatore utilizzato in questo processo è riportata in *Tabella 3.1*. Questo catalizzatore ha solitamente una durata compresa tra 2 e 5 anni.

Tabella 3.1: Composizione percentuale (% w/w) del catalizzatore utilizzato in H-B [11]

<i>FeO</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>MgO</i>	<i>SiO₂</i>	<i>CaO</i>	<i>K₂O</i>
36.07	57.85	3.30	0.09	0.75	2.13	1.13

L'attività del catalizzatore al ferro utilizzato per la sintesi dell'ammoniaca può ridursi a causa di alcune sostanze. Si tratta di molecole presenti in piccole quantità nelle correnti di azoto o idrogeno alimentate al processo Haber-Bosch. La prima sostanza nota per essere un importante veleno per moltissimi catalizzatori è l'idrogeno solforato (H_2S); questa molecola tende a legarsi irreversibilmente sui siti attivi del catalizzatore, e quindi esso non può essere rigenerato. È perciò necessario mantenere una concentrazione di questo composto al di sotto di 1 ppm.

Altri composti pericolosi per questo catalizzatore sono tutti quelli contenenti ossigeno in qualunque forma (H_2O , CO_2 , CO). Per quanto riguarda l' H_2O , è necessario rimanere con una concentrazione indicativa non superiore a 5 ppm, mentre la somma delle concentrazioni di CO e CO_2 non deve superare i 10 ppm. Nella *Tabella 3.2* sono riassunte le concentrazioni limite di riferimento per evitare l'avvelenamento del catalizzatore.

Tabella 3.2: Concentrazioni permesse dei veleni per il catalizzatore del processo Haber-Bosch

H₂S	< 1 ppm
H₂O	5 ppm
CO + CO₂	10 ppm

Per quanto riguarda la presente tesi, è stato considerato l'utilizzo del catalizzatore al ferro per i seguenti motivi: è quello più utilizzato e studiato a livello industriale e non presenta la possibilità di essere avvelenato dal metano presente nel syngas.

Nonostante l'utilizzo del catalizzatore e la scelta delle condizioni operative di processo adeguate, la conversione dei reagenti non supera il 25 %, per questo motivo Haber pensò di inserire un ricircolo di azoto e idrogeno non convertiti al reattore di sintesi. Questa soluzione permette di ottenere una conversione complessiva che può raggiungere il 99 %. Un'altra caratteristica del processo che permette questa elevata conversione è la presenza dello spurgo. Le correnti in ingresso sono composte per il 99.5 % da idrogeno e azoto e per il restante 0.5 % da inerti presenti nell'aria e nel syngas. La presenza di questi inerti non condiziona la conversione del singolo passaggio delle correnti nel reattore, ma la presenza del ricircolo porta ad un loro accumulo. Per ovviare a ciò è pratica comune effettuare uno spurgo del 4 % della corrente in uscita dal sistema prima di operare il ricircolo.

3.1.1 Processo tradizionale per la produzione di ammoniaca

La produzione di ammoniaca dal gas naturale è condotta mediante lo *steam reforming* per ottenere l'idrogeno della reazione. L'idrogeno si ottiene attraverso la reazione tra metano, vapore e aria, a cui è seguita una rimozione di acqua e anidride carbonica. Durante questo processo la rimozione di zolfo e di altre impurità è molto importante perché queste potrebbero danneggiare il catalizzatore al ferro durante la sintesi del prodotto. L'ammoniaca prodotta, insieme ai reagenti residui e agli inerti, viene raffreddata per fare in modo che essa condensi e possa essere separata dagli altri gas. L'idrogeno e l'azoto non reagiti sono invece riciclati e alimentati nuovamente al reattore insieme alla nuova alimentazione gassosa. Per evitare l'accumulo dei gas inerti come l'argon, una parte dei gas prodotti viene spurgata dal processo. La sintesi dell'ammoniaca produce una piccola quantità di calore che viene emesso dal reattore, questo può essere recuperato ed utilizzato per altri processi come la generazione di vapore.

Il processo simulato in questa tesi risulta molto simile a quello tradizionale appena descritto, l'unica differenza che lo contraddistingue è l'origine dell'idrogeno alimentato all'impianto.

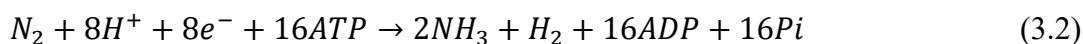
3.1.2 Processi alternativi per la produzione di ammoniaca

Negli ultimi anni la ricerca di processi alternativi per la produzione di ammoniaca si sta concentrando molto sulla diminuzione delle pressioni in gioco e sull'aumento delle conversioni della reazione di sintesi.

3.1.2.1 Processo elettrochimico

Il processo elettrochimico è in una primissima fase di ricerca, rispetto al consolidato processo Haber-Bosch., Si tratta di un processo semplice e perciò la sua applicazione potrebbe ridurre la complessità del controllo e della configurazione attuale, ma risulta difficilmente applicabile su larga scala [8].

È noto che piante e batteri siano in grado di convertire l'azoto gassoso in ammoniaca nelle condizioni ambiente; questo è possibile grazie ai metallo-enzimi chiamati nitrogenasi. Questi enzimi sono formati dalla combinazione di due proteine: la prima media il trasferimento dell'elettrone per la riduzione dell'azoto molecolare mediante un complesso ferro-zolfo, la seconda contiene due cofattori ferro-molibdeno sui quali avviene l'effettiva fissazione dell'azoto secondo la reazione (3.2):



Nonostante la reazione sia esotermica e siano utilizzati enzimi, una significativa quantità di energia (8 moli di ATP) viene consumata per produrre una mole di ammoniaca; questa quantità corrisponde a 244 kJ/mol NH₃. Numerosi gruppi di ricerca stanno studiando la naturale sintesi dell'ammoniaca per provare ad applicarla a livello industriale mediante il processo elettrochimico. È stato testato l'utilizzo di celle elettrochimiche acquose nelle quali l'ammoniaca fosse prodotta da H₂O ed N₂. Il problema di queste celle è la bassa pressione di esercizio, condizione in cui la cinetica della reazione risulta molto lenta. Nel 1981 sono stati scoperti alcuni materiali con un'elevata conduttività dei protoni (H⁺) ad elevate temperature (500 – 1000 °C). Nel 1998, utilizzando questa cella elettrolitica solida ad alta temperatura, è stata sperimentalmente dimostrata la produzione di ammoniaca dai suoi elementi. L'idrogeno gassoso passa attraverso l'elettrodo anodico della cella e viene convertito in H⁺. Impostando un voltaggio appropriato i protoni prodotti vengono trasportati elettro-chimicamente al catodo dove reagiscono con l'azoto gassoso per formare ammoniaca. Le reazioni che avvengono all'interno della cella elettrolitica sono la (3.3) e la (3.4), mentre in *Figura 3.4* si può osservare il diagramma schematico della sintesi dell'ammoniaca in stato solido.

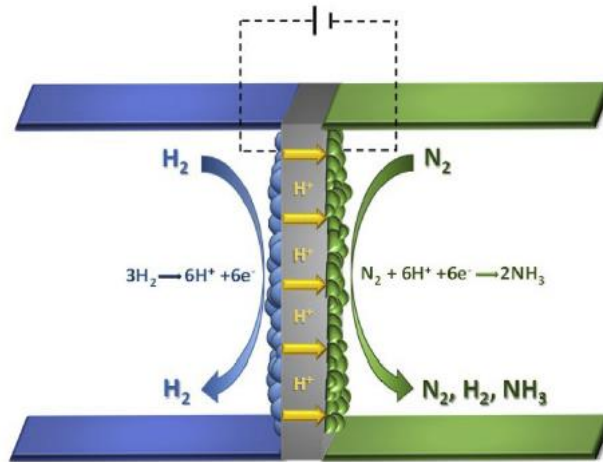


Figura 6: Diagramma schematico della sintesi elettrochimica in stato solido dell'ammoniaca [12]

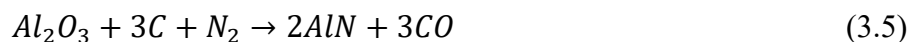
Gli studi sperimentali sono suddivisi in tre gruppi in base all'intervallo di temperatura in cui avviene la reazione:

- Alta temperatura ($> 500 \text{ }^\circ\text{C}$);
- Temperatura intermedia ($100 \text{ }^\circ\text{C} < T < 500 \text{ }^\circ\text{C}$);
- Bassa temperatura ($T < 100 \text{ }^\circ\text{C}$).

La sintesi elettrochimica dell'ammoniaca è stata studiata per meno di venti anni, si tratta perciò di un sistema più complicato perché diversi fattori contribuiscono alla velocità di reazione e necessitano uno studio più approfondito da portare avanti in futuro [12].

3.1.2.2 Processo termochimico

Un'altra alternativa per la produzione di ammoniaca è il processo termochimico. Il sistema consiste in due reazioni: una riduzione (attivazione dell'azoto) e un'idrolisi a vapore (formazione dell'ammoniaca). Le reazioni sono le seguenti:



In *Figura 3.5* è riportato il diagramma schematico del ciclo termodinamico per la produzione di ammoniaca.

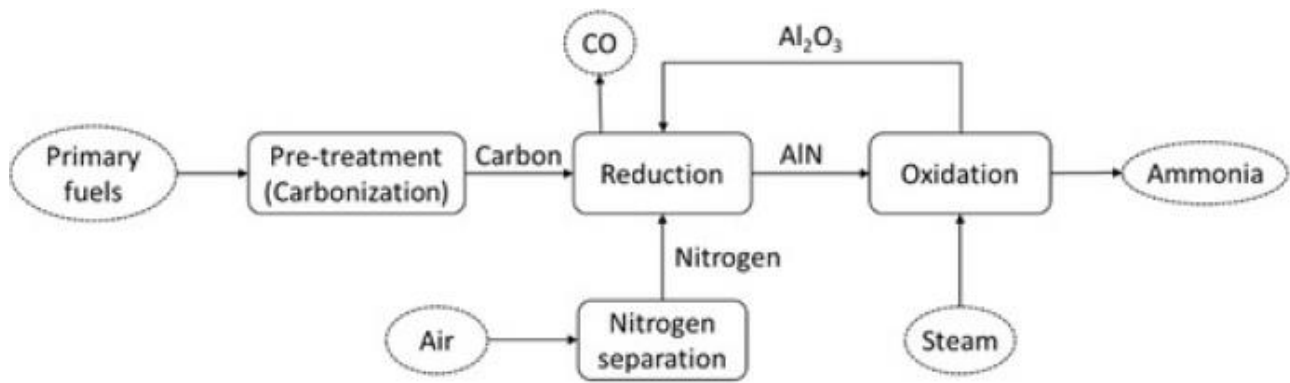


Figura 7: Schema della produzione di ammoniaca mediante il processo termochimico [8]

Le risorse energetiche primarie sono pretrattate e convertite in carbonio prima di essere alimentate al ciclo termodinamico. Durante la prima reazione (3.5) si ha la produzione di AlN (nitruro di alluminio) mediante la riduzione carbotermica di Al_2O_3 e azoto. Questa reazione è endotermica e avviene a temperature di circa $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Nella seconda reazione (3.6) il AlN prodotto reagisce con il vapore (H_2O) producendo Al_2O_3 , che viene ricircolato alla prima reazione.

Diversamente dal processo Haber-Bosch, questo può essere condotto a pressione atmosferica e senza l'aiuto di un catalizzatore. Come si può osservare questo processo permette la produzione di ammoniaca da materiale carbonizzato e non da idrogeno puro, e perciò è atteso un consumo energetico inferiore. Questo processo presenta tuttavia il grande problema dell'elevatissima temperatura e sono state suggerite numerose idee per la somministrazione di questo calore, tra cui i concentratori solari [8].

3.2 Produzione di azoto

La produzione di azoto, finalizzato all'ottenimento di ammoniaca, deriva dalla separazione criogenica dell'aria (CAS). Le operazioni di separazione dell'aria (Air Separation Unit, ASU) possono essere classificate in due diverse categorie: processi criogenici e non criogenici. I processi non criogenici comprendono la *Pressure Swing Adsorption* (PSA) e sistemi basati su membrane. Questi processi risultano abbastanza semplici dal punto di vista operativo, ma i loro maggiori problemi sono la scalabilità e la purezza dei prodotti ottenuti. I processi criogenici risultano invece più efficienti nonostante la complessità; questi sono ampiamente utilizzati a livello industriale per ottenere azoto e ossigeno dall'aria con un'elevata purezza [13].

Per selezionare la tecnologia di separazione più adatta al processo è necessario valutare l'utilizzo specifico del gas che viene prodotto. In Figura 3.6 è possibile osservare quale sia la purezza di azoto

raggiungibile in base alla tecnologia utilizzata per la separazione dell'aria per avere una produzione di azoto economicamente vantaggiosa.

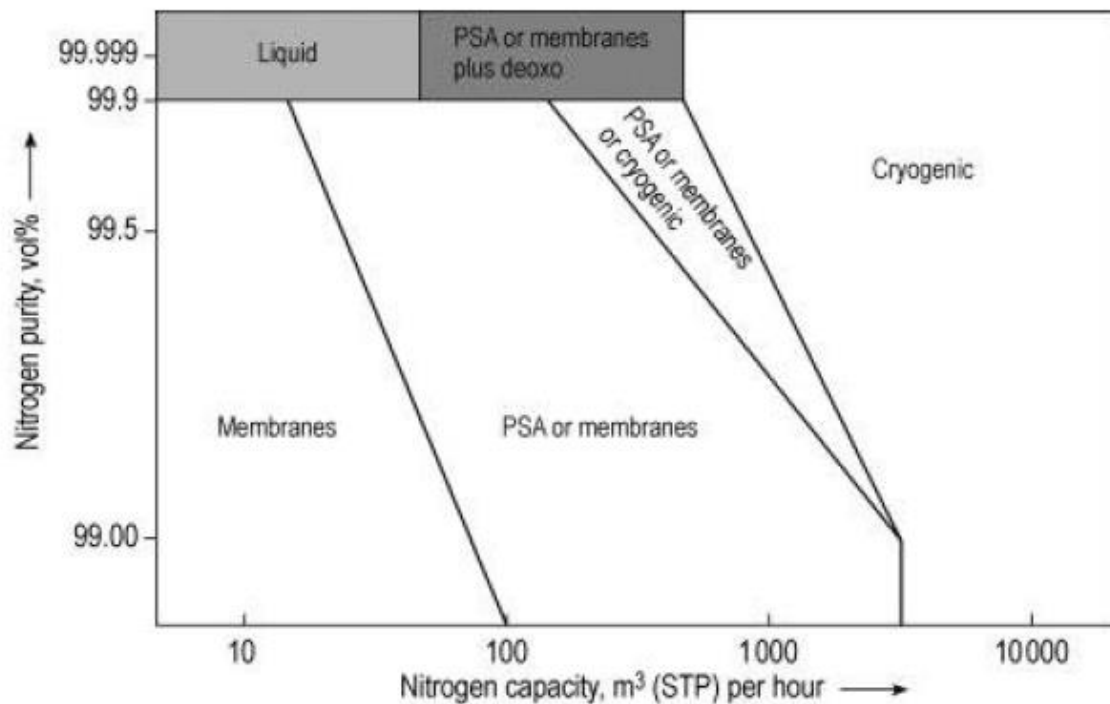


Figura 8: Aree di produzione di azoto economicamente vantaggiose in base alla tecnologia di separazione utilizzata [11]

I processi criogenici riportati in letteratura presentano diverse alternative progettistiche, tra cui una, due o tre colonne di distillazione. Il processo con una singola colonna di distillazione risulta essere il più semplice per ottenere azoto e ossigeno ed elevata purezza, ma ha poche possibilità di integrazione energetica e non è quasi mai utilizzato a livello industriale. Il sistema con tre colonne di distillazione è più complesso e permette di ottenere ossigeno, azoto e argon ad una purezza molto elevata. L'utilizzo di questo schema è giustificato soprattutto quando è necessaria anche la separazione dell'argon. Poiché nel processo di produzione dell'ammoniaca l'argon non presenta problemi di avvelenamento del catalizzatore, si è deciso di utilizzare la configurazione di separazione più comune a livello industriale, quella con due colonne di distillazione.

La separazione criogenica dell'aria con due colonne di distillazione è la soluzione impiantistica che può essere maggiormente integrata dal punto di vista termico, questo è molto importante perché il più grande inconveniente di questo impianto è il suo elevato consumo energetico. La più grande integrazione energetica riguarda la produzione del freddo, infatti, le correnti in ingresso alle colonne di distillazione sono raffreddate grazie ai prodotti di distillazione, questo permette di risparmiare sul consumo dei fluidi frigoriferi [13].

Un'altra scelta impiantistica che permette un risparmio energetico riguarda il ribollitore della colonna a bassa pressione e il condensatore della colonna di alta pressione; nelle più comuni soluzioni impiantistiche essi sono combinati in modo da avere la medesima apparecchiatura che svolga entrambe le funzioni, come mostrato nello schema di processo in *Figura 3.7*.

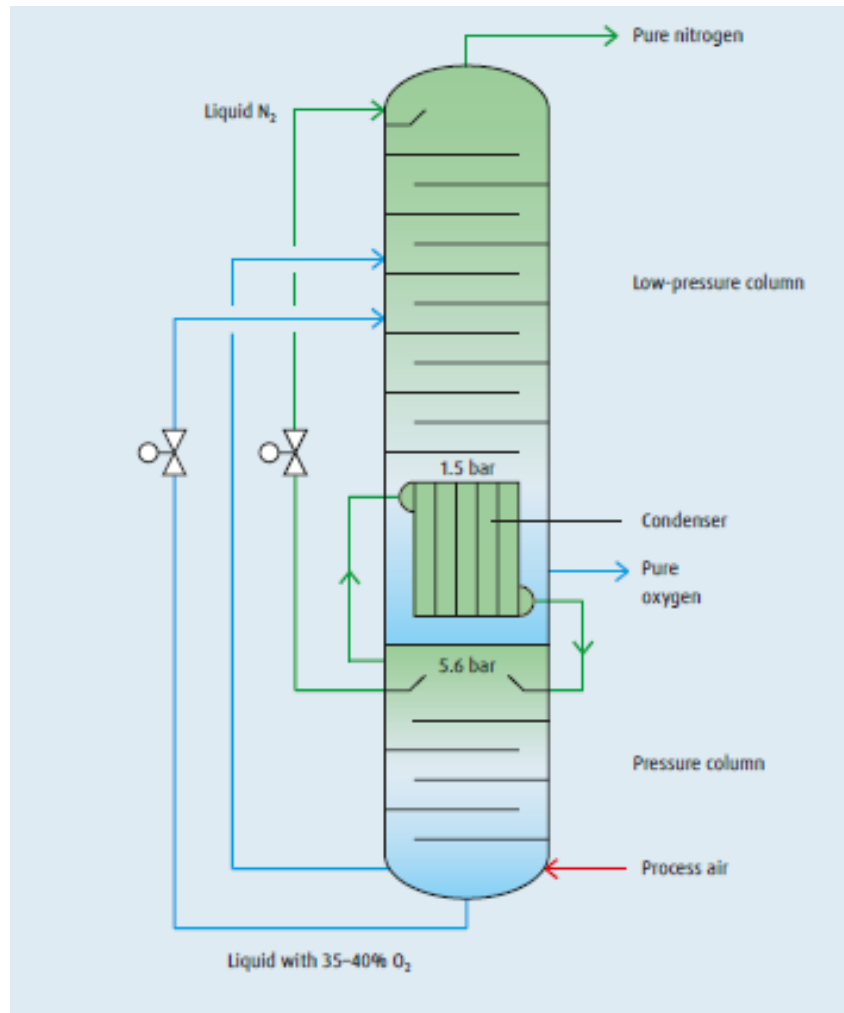


Figura 9: Separazione criogenica dell'aria in due colonne di distillazione [14]

3.2.1 Liquefazione e distillazione dell'aria

Per operare la separazione dell'aria è necessario che essa venga liquefatta; questo può avvenire solo al di sotto del suo punto critico ($T_{crit} = -140.6 \text{ } ^\circ\text{C}$, $p_{crit} = 37.7 \text{ bar}$). Dalle curve che rappresentano la tensione di vapore dei costituenti dell'aria si evince che alla pressione ambiente sia necessaria una temperatura di circa $-192 \text{ } ^\circ\text{C}$ per avere la liquefazione, mentre alla pressione di 6 bar sono necessari circa $-172 \text{ } ^\circ\text{C}$. Alla pressione atmosferica, infatti, le temperature di ebollizione dei maggiori componenti dell'aria sono riportate in *Tabella 3.3*.

Tabella 3.3: Temperature di ebollizione di azoto e ossigeno a pressione ambiente

Molecola	T _{eb}
N ₂	- 195.8 °C
O ₂	- 182.9 °C

Come già detto, per ottenere una corrente di azoto puro e una ricca di ossigeno è necessario realizzare l'impianto di separazione criogenica dell'aria composto da due colonne di distillazione. Questo è schematizzato in *Figura 3.8*.

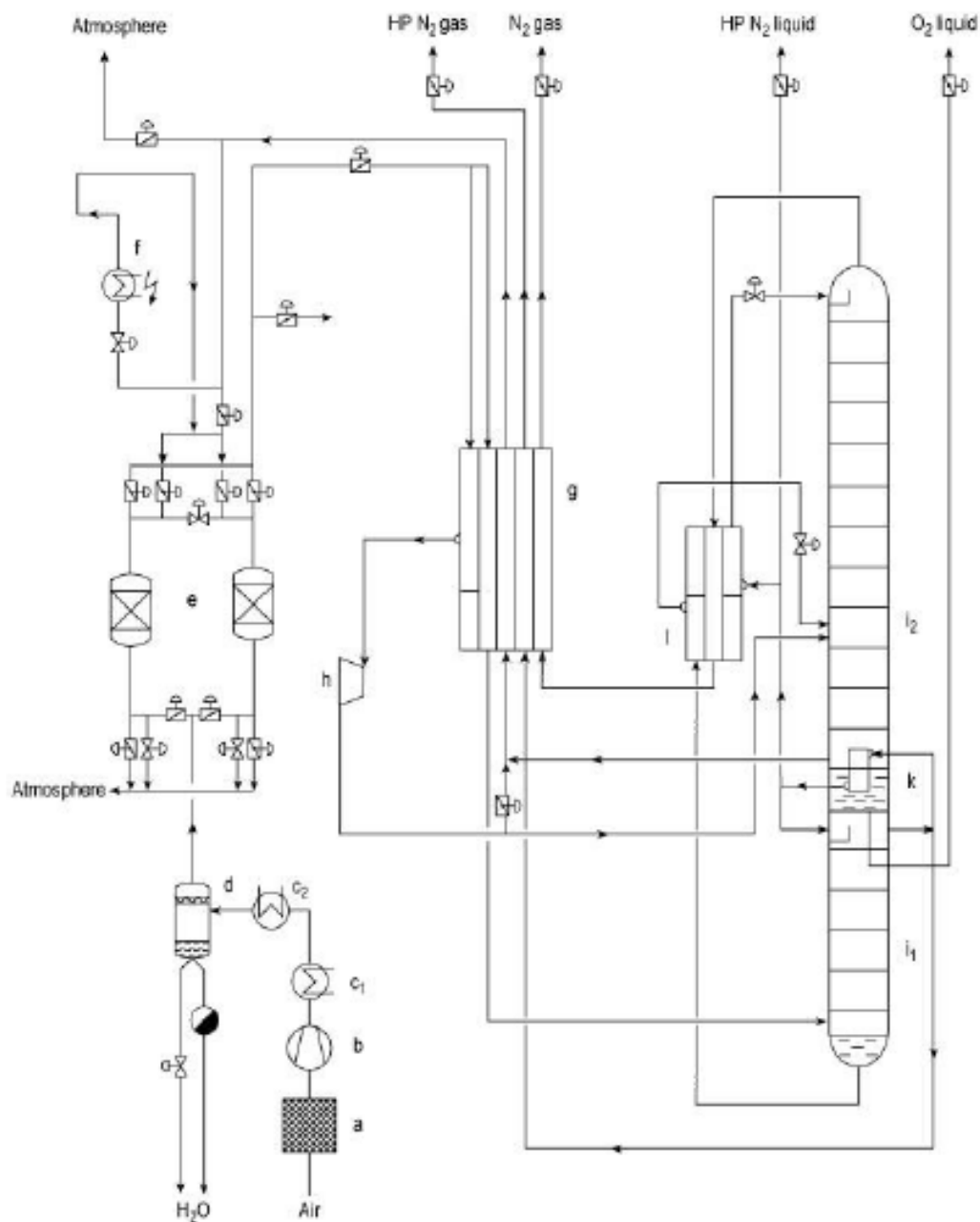


Figura 10: Schema di separazione criogenica dell'aria in due colonne di distillazione a diverse pressioni [11]

Facendo riferimento alla *Figura 3.8*, segue la descrizione del processo. L'aria è inizialmente filtrata (a) e sottoposta a compressione (b); successivamente è raffreddata (c1, c2) e mediante il separatore (d) viene allontanata l'acqua condensata contenuta in essa. Si ha in seguito la sezione di assorbimento (e), dove la CO₂, l'acqua rimanente e le altre impurità sono rimosse. Questa sezione è solitamente composta da due adsorbitori in modo che quando uno deve essere soggetto a rigenerazione entra in funzione il secondo. Nello scambiatore di calore (g) l'aria è raffreddata quasi fino alla sua temperatura di liquefazione per mezzo delle correnti di azoto uscenti dalla testa delle due colonne di distillazione. Nella colonna ad alta pressione (i1) si ha una pre-separazione dell'aria in una corrente di azoto ad elevata purezza e una leggermente arricchita di ossigeno; nella colonna di bassa pressione (i2) si opera la finale separazione dell'aria in un'altra corrente di azoto puro e una di ossigeno con elevata purezza [11].

La sezione di separazione criogenica dell'aria per la produzione di azoto da alimentare al processo Haber-Bosch non viene modificata rispetto al processo industriale tradizionale. Al momento non sono disponibili nuove tecnologie per la produzione di azoto sufficientemente sviluppate da poter essere impiegate in impianti di elevate dimensioni come quello preso in esame.

L'unico accorgimento è che la separazione criogenica dell'aria sia operata mediante due colonne di distillazione invece di una. Questa modifica, nonostante comporti un maggiore consumo energetico, risulta molto favorevole poiché la corrente di ossigeno ottenuta (ad elevata purezza) si presume per il presente caso di studio da utilizzare per un'altra sezione chiave dell'impianto, la gassificazione. Alimentando ossigeno ad elevata purezza invece di aria come agente gassificante, infatti, si ha una migliore gassificazione e una notevole riduzione di prodotti di combustione quali gli NO_x, molto pericolosi se liberati in atmosfera con concentrazioni elevate.

3.3 Produzione di idrogeno

Diversamente dai combustibili fossili, l'idrogeno non è disponibile in natura; esso può essere però prodotto da qualunque fonte di energia primaria ed essere utilizzato come combustibile sia per una combustione diretta in un motore a combustione interna, sia in una cella a combustibile. L'idrogeno è considerato un combustibile rispettoso dell'ambiente poiché non emette CO₂ (diretta) e inoltre possiede un elevato potere calorifico se confrontato con altri combustibili, come si vede in *Tabella 3.4*. Tuttavia, la produzione di idrogeno richiede un importante input energetico e presenta un'impronta ambientale indiretta che dovrebbe essere sempre considerata nelle analisi di sostenibilità.

Tabella 3.4: Potere calorifico superiore e inferiore dei più importanti combustibili [15]

Combustibile	Stato di aggregazione a temperatura ambiente	HHV (MJ/kg)	LHV (MJ/kg)
<i>Idrogeno</i>	Gas	141.9	119.9
<i>Metano</i>	Gas	55.5	50.0
<i>Etano</i>	Gas	51.9	47.8
<i>Benzina</i>	Liquido	47.5	44.5
<i>Diesel</i>	Liquido	44.8	42.5
<i>Metanolo</i>	Liquido	20.0	18.1

Attualmente sono disponibili numerosi processi per la produzione di idrogeno e possono essere suddivisi in due diverse categorie in base alla materia prima che utilizzano: tecnologie convenzionali e rinnovabili. La prima categoria sfrutta i combustibili fossili e comprende il reforming degli idrocarburi e la pirolisi; la seconda categoria utilizza invece risorse rinnovabili come materie prime, ad esempio biomasse o acqua. Se si sfruttano le biomasse come materie prime è possibile suddividere i metodi in due sottocategorie: processi termochimici e biologici. I diversi metodi di produzione di idrogeno sono schematizzati in *Figura 3.9* [15].

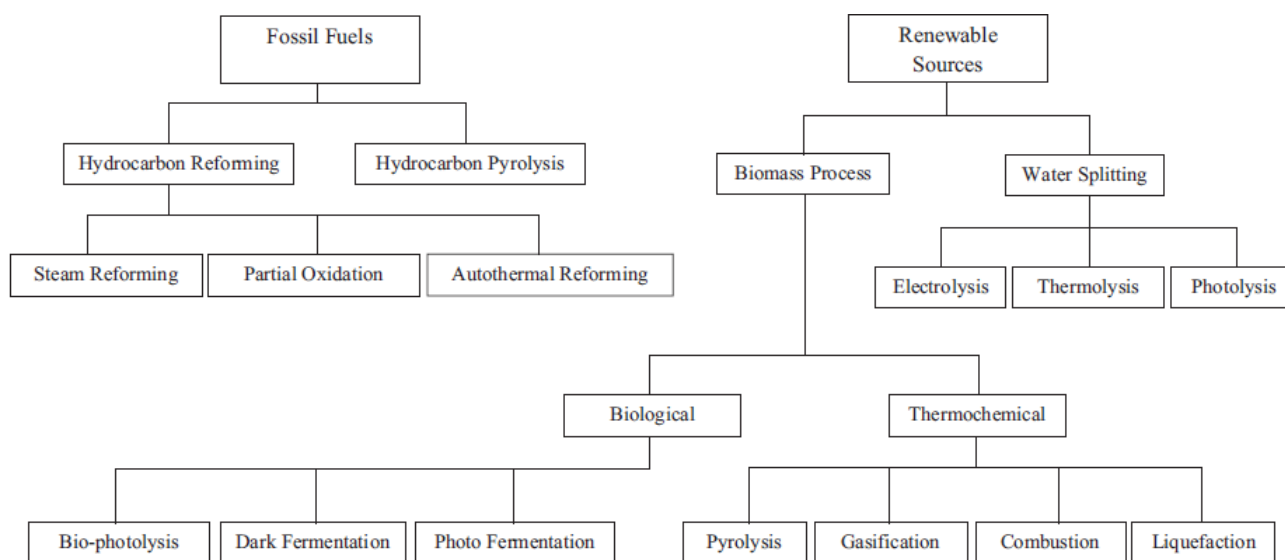


Figura 11: Metodi di produzione di idrogeno [15]

Attualmente il 95 % dell'idrogeno prodotto deriva da combustibili fossili e a questo tipo di produzione è associata un'emissione di anidride carbonica molto elevata. Gli utilizzi dell'idrogeno prodotti sono suddivisi come rappresentato in *Figura 3.10*.

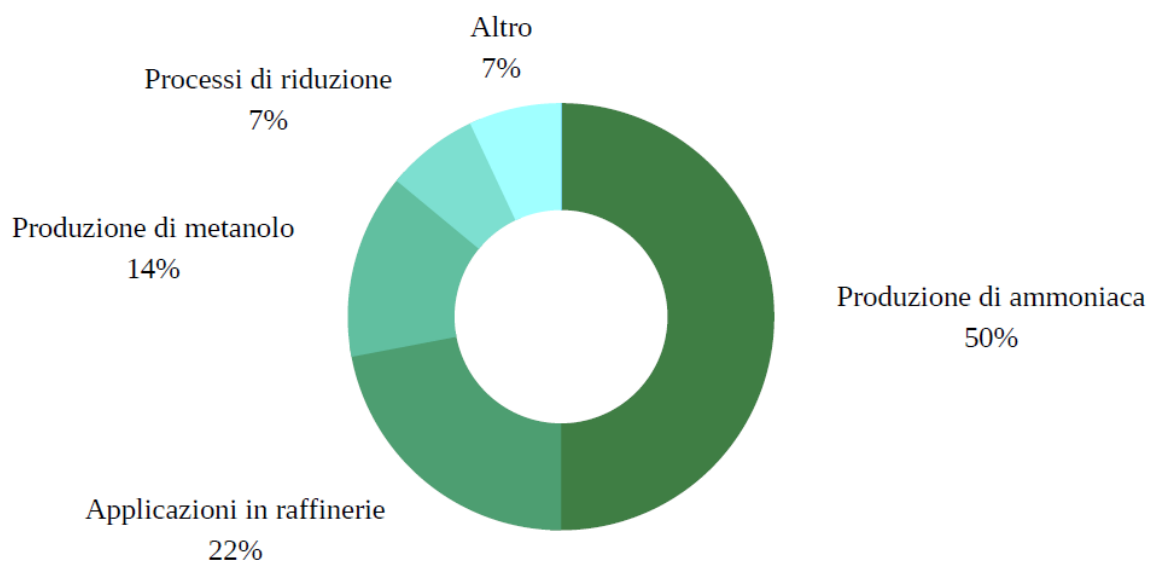


Figura 12: Suddivisione percentuale degli utilizzi dell'idrogeno prodotto a livello mondiale

Come si può notare dal grafico a torta in *Figura 3.10*, metà dell'idrogeno prodotto attualmente a livello mondiale è utilizzato per la sintesi dell'ammoniaca; questo spiega la grande rilevanza che avrebbe a livello ambientale un processo di produzione di idrogeno che risulti più sostenibile [16].

Nella presente tesi, si è considerata la produzione di idrogeno mediante gasificazione delle biomasse poiché tra i processi basati su risorse rinnovabili è sicuramente uno dei più avanzati a livello tecnologico e risulta anche essere il più applicato su larga scala con maggiori rese ad H_2 .

Nonostante ciò, prima di esaminare il processo di gassificazione, è comunque importante analizzare il processo di produzione di idrogeno che tradizionalmente si sfrutta per produrre ammoniaca, cioè lo *steam reforming* del gas naturale.

3.3.1 Steam reforming del gas naturale

Il processo di *steam reforming* coinvolge una conversione catalitica di metano e vapore a idrogeno e ossidi di carbonio. Gli step principali sono:

- Reforming o generazione di gas di sintesi (syngas);
- Water gas shift (WGS);
- Metanazione o purificazione del gas.

Se l'alimentazione, come nel caso del gas naturale, contiene composti dello zolfo, è necessario uno step di desolforazione per evitare l'avvelenamento del catalizzatore del reforming, che spesso è a base di nichel.

Per ottenere l'idrogeno purificato ed evitare la produzione di nerofumo (coke) sulla superficie del catalizzatore, è necessario operare ad elevate temperature e pressioni fino a 35 bar, con un rapporto vapore-carbonio pari a 3.5. Le reazioni coinvolte in questo processo sono le seguenti riportate in *Tabella 3.5*.

Tabella 3.5: Reazioni coinvolte nello steam reforming del gas naturale

Reforming	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	$\Delta H_{298}^0 = 206.20 \text{ kJ/mol}$	(3.7)
WGS	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	$\Delta H_{298}^0 = -41.09 \text{ kJ/mol}$	(3.8)
Metanazione	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	$\Delta H_{298}^0 = -206.20 \text{ kJ/mol}$	(3.9)

Lo *steam reforming* del gas naturale è il metodo più comune e più sviluppato per la produzione di idrogeno in larga scala, con un'efficienza di conversione del 74-85 %. Lo schema in *Figura 3.11* rappresenta in modo schematico il processo di *steam reforming* a partire dal metano contenuto nel gas naturale.

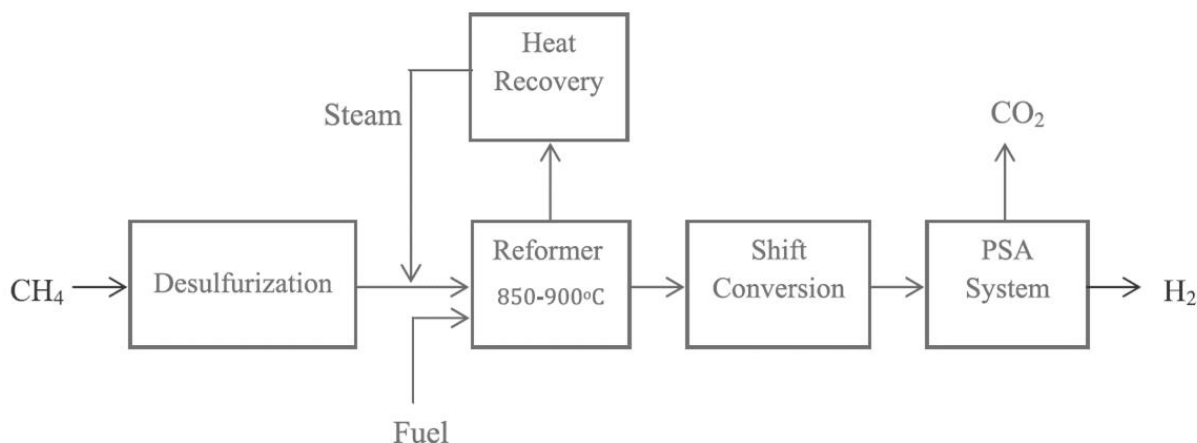


Figura 13: Schema del processo di sintesi di idrogeno per mezzo del reforming del gas naturale [15]

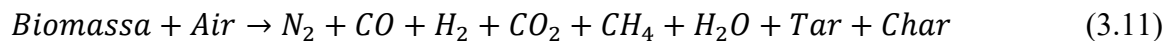
Nel caso in *Figura 3.11* il reformer opera a 850-900 °C e si utilizza la tecnologia *Pressure Swing Adsorption* (PSA) per rimuovere la CO₂, questo porta ad una purezza dell'idrogeno molto elevata.

Indicativamente, le emissioni di gas serra di questo processo sono 0.3-0.4 m³ di CO₂ per Nm³ di idrogeno prodotto [15].

3.3.2 Gassificazione

La gassificazione è il principale processo termochimico utilizzato per ottenere l'idrogeno. Questo processo permette, attraverso elevate temperature e mancanza di ossigeno (sotto-stechiometrico), di

ottenere un combustibile gassoso, il syngas, a partire da un combustibile solido, la biomassa. La reazione tipicamente utilizzata per descrivere questo processo è la (3.10).



La gassificazione è un processo altamente endotermico condotto in difetto di ossigeno ad elevate temperature (800-1200 °C). Consumando un'agente gassificante come aria, ossigeno, vapore o combinazioni di essi produce il gas di sintesi, composto principalmente da idrogeno, anidride carbonica e monossido di carbonio. In base all'agente gassificante utilizzato, è possibile trovare anche altri composti nel gas di sintesi, tra cui Ar, N₂, CH₄, H₂S, HCl, NH₃. Insieme al prodotto gassoso (syngas) si producono quasi sempre dei prodotti solidi (char) e liquidi (tar). La gassificazione con ossigeno come agente gassificante produce un gas di sintesi con elevata purezza perché in assenza di azoto e suoi derivati e con un minor contenuto di char e tar. Lo schema in *Figura 3.12* rappresenta il processo di trasformazione da biomassa a gas di sintesi con tutte le correnti implicate.

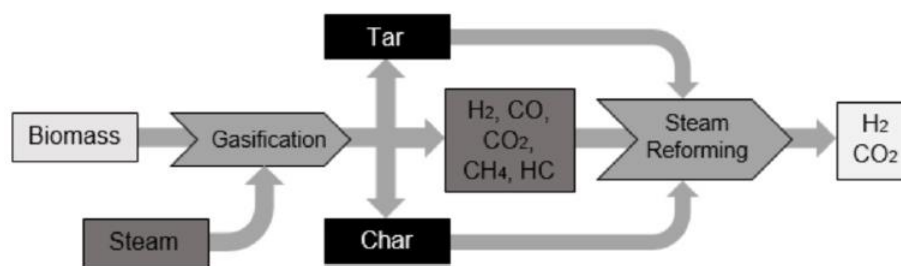


Figura 14: Diagramma schematico del processo di gassificazione [17]

Questo processo è solitamente costituito da diverse fasi:

- Preparazione della biomassa. Questo può coinvolgere diversi aspetti come la diminuzione della pezzatura, la sua essiccazione oppure un semplice preriscaldamento;
- Alimentazione al reattore. Avviene solitamente dall'alto sfruttando la gravità;
- Reazione di gassificazione in presenza di ossigeno sotto-stechiometrico;
- Separazione di eventuali prodotti solidi (char), liquidi (tar) e gassosi (syngas);
- Trattamento dei prodotti di gassificazione.

Analizzando ciò che accade in un gassificatore di tipo *updraft*, in cui si alimenta la biomassa dall'alto e gli agenti gassificanti dal basso (in controcorrente), è possibile identificare diverse zone di reazione in cui si ha la formazione di prodotti diversi. In fondo al reattore c'è la zona di combustione in cui la

biomassa incontra l'agente gassificante e brucia perché c'è una maggiore disponibilità di ossigeno; in questa sezione si produce calore, CO₂ e H₂O e si raggiungono temperature non inferiori a 1000 °C. Successivamente, salendo nel reattore si incontra la zona di riduzione in cui cessano le reazioni di ossidazione totale e avvengono le reazioni endotermiche sfavorite a basse temperature; qui si produce CO e H₂ e le temperature sono tra 700 °C e 1000 °C. Salendo ancora si raggiunge poi la zona di pirolisi in cui non avvengono più queste reazioni ma la biomassa tende a degradarsi e a decomporsi in molecole più piccole. Si ha infine la zona di essiccamento dove la biomassa appena entrata è sottoposta a temperature comprese tra 200 °C e 300 °C, questo permette l'evaporazione dell'acqua in essa contenuta.

Esistono numerose configurazioni reattoristiche diverse per quanto riguarda il gassificatore. In questa tesi viene preso in considerazione il gassificatore a letto fluido. Si tratta di una sospensione di particelle solide (biomassa) in una corrente ascendente di gas (agente gassificante); presenta tempi di permanenza molto ridotti e permette una buona flessibilità per quanto riguarda le tipologie di biomasse da alimentare e la loro pezzatura [18].

3.3.2.1 Scelta delle biomasse da trattare

Per quanto riguarda le prime simulazioni della gassificazione, la biomassa impiegata è la buccia di agrumi in quanto scarto dell'industria alimentare. Questa biomassa presenta un'umidità pari all'80 % e per questo motivo il suo impiego nella gassificazione è solitamente sconsigliato. Nel caso in cui la sua essiccazione avvenga in modo naturale, si potrebbe valutare il suo utilizzo in questo impianto. È inoltre importante valutare le portate necessarie, infatti per ottenere una produttività di ammoniaca che sia paragonabile ad un impianto di medie dimensioni, sarà necessario un ingente quantitativo di biomassa da gassificare.

3.3.2.2 Combustibile derivato da rifiuti (CDR)

Il combustibile derivato da rifiuti (CDR) o *Refuse Derived Fuel* (RDF) è ottenuto grazie al trattamento chimico-fisico dei rifiuti solidi urbani. I materiali non combustibili come vetro, metalli, inerti e FORSU (frazione organica dei rifiuti solidi urbani) sono separati da plastica, carta e cartone; quest'ultimi sono triturati e aggregati in blocchi chiamati "ecoballe". Secondo la normativa vigente queste ecoballe non devono contenere più del 50 % in peso di rifiuti riciclabili.

Partendo dai rifiuti solidi urbani (RSU) per ottenere il CDR è possibile identificare la composizione merceologica di riferimento riportata in *Tabella 3.6*.

Tabella 3.6: Composizione merceologica dei rifiuti per la produzione di CDR [19]

Frazione risultante da produzione di CDR	Quantità (%)
<i>Compost</i>	11-13
<i>CDR</i>	20-25
<i>Scarti</i>	35
<i>Perdite di processo</i>	25
<i>Metalli</i>	2
<i>Ingombranti</i>	5

Grazie al suo potere calorifico e al basso livello di umidità CDR trova largo impiego nel recupero energetico, sottoforma di energia elettrica e termica, o come aggiunta ai combustibili solidi tradizionali. Perciò le principali strategie di valorizzazione *Waste-to-Energy* (WtE) per il CDR sono:

- Incenerimento;
- Gassificazione;
- Pirolisi.

In *Tabella 3.7* sono riportate le specifiche tecniche del CDR necessarie per rientrare nelle procedure autorizzate semplificate di utilizzo come combustibile.

Tabella 3.7: Caratteristiche del CDR per poter essere considerato un combustibile [19]

Caratteristica	Specifica
<i>PCI minimo sul tal quale</i>	15 MJ/kg
<i>Umidità in massa</i>	Max 25 %
<i>Cloro in massa</i>	Max 0.9 %
<i>Zolfo in massa</i>	Max 0.6 %
<i>Ceneri sul secco in massa</i>	Max 20 %
<i>Pb sul secco in massa</i>	Max 200 mg/kg
<i>Cr max 400 mg/kg</i>	Max 100 mg/kg
<i>Cu (composti solubili) sul secco in massa</i>	Max 300 mg/kg
<i>Mn sul secco in massa</i>	Max 400 mg/kg
<i>Ni sul secco in massa</i>	Max 40 mg/kg
<i>As sul secco in massa</i>	Max 9 mg/kg
<i>Cd + Hg sul secco in massa</i>	Max 7 mg/kg

3.4 Purificazione del syngas

Il syngas ottenuto dalla gassificazione di biomassa non può essere somministrato direttamente al processo Haber-Bosch in quanto contiene alcuni composti che avvelenano il catalizzatore al ferro (H₂S, CO e CO₂). Solitamente, per rimuovere questi composti, e in particolare H₂S e CO₂, è necessario sfruttare processi complessi (*Selexol* o *Rectisol*) che sfruttano *chemicals* come metanolo, etere dimetilico, glicole polietilenico o prodotti chimici brevettati. Per evitare l'utilizzo di questi composti molto inquinanti e costosi, si è scelto di operare l'assorbimento con le etanolammine per rimuovere H₂S e CO₂, mentre per rimuovere il CO si opera il *Water Gas Shift* e la *Preferential Oxidation*.

3.4.1 Water Gas Shift (WGS)

La reazione di Water Gas Shift è solitamente utilizzata per produrre idrogeno dal gas di sintesi, con il fine di utilizzarlo nella produzione di ammoniaca, nelle raffinerie e più recentemente come carburante per la produzione di energia e per il trasporto. La reazione è moderatamente esotermica e reversibile:



La costante di equilibrio della reazione diminuisce all'aumentare della temperatura; la reazione è termodinamicamente favorita a basse temperature e favorita da un punto di vista cinetico ad alte temperature. Esistono due possibili intervalli di temperatura per permettere che questa reazione proceda e dipendono dalla scelta del catalizzatore. Storicamente, nel processo di produzione di ammoniaca, è stato utilizzato il catalizzatore ferro-cromo (Fe₂O₃-Cr₂O₃), che opera in un range di temperature alto (310-450 °C), perciò ha preso il nome di catalizzatore ad alta temperatura (HT). A temperature più basse questo catalizzatore perde attività e perciò è stato creato un catalizzatore a base di rame per operare nel range 200-250 °C, catalizzatore a bassa temperatura (LT). Quest'ultimo catalizzatore ha però numerose controindicazioni:

- è molto costoso;
- ha una forte tendenza a disattivarsi;
- è avvelenato da zolfo e cloro.

Tutti questi motivi, e principalmente la presenza di zolfo e cloro nel gas di sintesi prodotto dalla gassificazione, hanno portato alla scelta del catalizzatore ad alta temperatura, che presenta la composizione riportata in *Tabella 3.8* [20].

Tabella 3.8: Composizione percentuale (%w/w) del catalizzatore del Water Gas Shift [20]

<i>Fe₂O₃</i>	<i>MgO</i>	<i>Cr₂O₃</i>	<i>CuO</i>
80-90	0.2	10.0	2.0

La restante parte del catalizzatore è formata da composti volatili minori. Questo catalizzatore ha una durata compresa tra 2 e 5 anni.

3.4.2 Preferential Oxidation del CO

Il monossido di carbonio, CO, è un composto che normalmente si forma a causa di una combustione incompleta. Si tratta di un gas molto tossico, incolore e inodore; anche un'esposizione a piccole quantità di CO può risultare fatale poiché possiede una grande affinità alla sostituzione dell'ossigeno, infatti si lega all'emoglobina nel sangue.

L'ossidazione catalitica del CO ha conquistato una maggiore attenzione negli ultimi anni a causa della grande richiesta a livello dei processi industriali come per esempio: riduzione degli inquinanti nell'industria automobilistica, abbattimento dei rifiuti gassosi nell'industria petrolchimica, sintesi di gas puri, produzione di etanolo o altri combustibili e produzione di idrogeno puro. La reazione di ossidazione del CO è una delle più studiate nella storia della catalisi eterogenea. I metalli di transizione sono ampiamente utilizzati per attivare le reazioni catalizzate superficiali, come l'ossidazione della CO, e questo è dovuto principalmente alla alta probabilità di dissociazione e alla bassa energia di adsorbimento. Perciò il platino, il palladio e il rodio sono considerati i più efficienti metalli di transizione da utilizzare come catalizzatori. Gli studi più recenti si concentrano sulla riduzione degli elevati costi dei metalli nobili e sul miglioramento della stabilità dei catalizzatori investigando l'utilizzo di nuovi materiali come manganese, ferro, cobalto, nichel, rame o delle loro combinazioni.

Uno dei meccanismi di ossidazione del CO a bassa temperatura più accettati è quello di Langumir-Hinshelwood, in cui si considera che la reazione tra CO e O₂ avvenga dopo che entrambe le molecole sono state adsorbite sulla superficie del catalizzatore. L'ossidazione della CO ha ricevuto una grande attenzione negli studi sulla dinamica delle reazioni catalitiche grazie al suo funzionamento dinamico in cui mostra un comportamento di isteresi, come riportato in *Figura 3.13*.

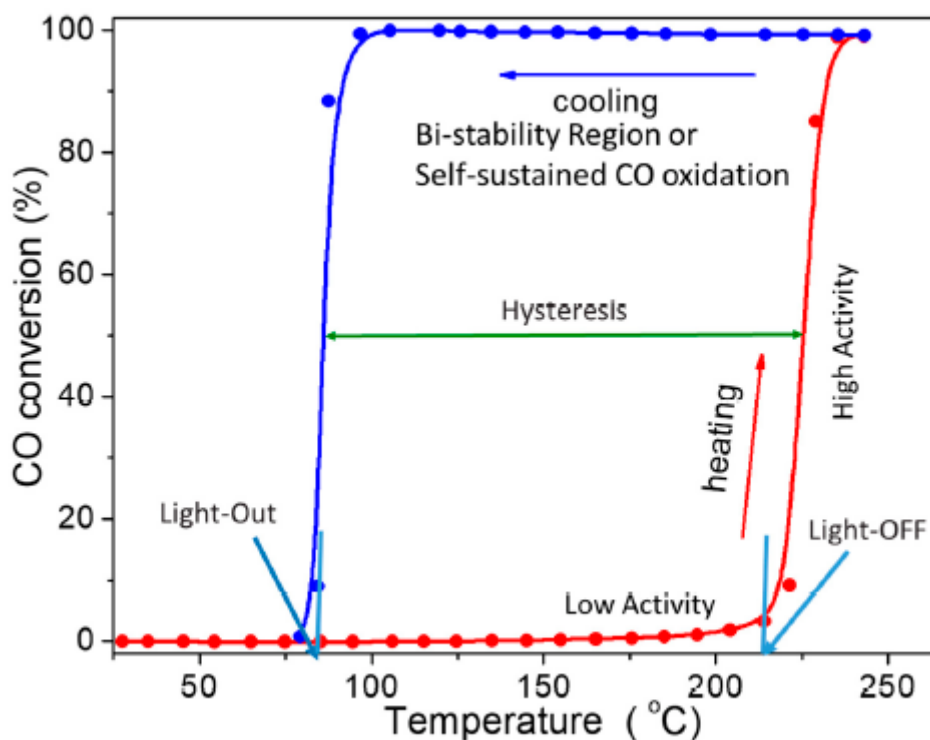


Figura 15: Isteresi dell'ossidazione del CO [21]

Come si può notare dalla figura sopra riportata, la conversione della reazione di ossidazione del CO può raggiungere quasi il 100 %; per avere ciò è possibile considerare una temperatura operativa compresa tra 105 °C e 125 °C [21]. Il catalizzatore utilizzato per questo processo è composto da platino (2.2 % in peso) su supporto di allumina (Al_2O_3); raggiunge una conversione massima di CO pari al 100 % e presenta una velocità spaziale pari a 20000 mL/(h g_{cat}) [22].

3.4.3 Rimozione della CO_2 mediante assorbimento

Esistono numerose soluzioni per rimuovere la CO_2 e l' H_2S dal syngas; uno di questi è il lavaggio con acqua. Questo processo ha una configurazione di processo molto semplice ed immediata, ma purtroppo sono in gioco ingenti portate di acqua e non ha una buona resa; infatti, il gas in uscita può avere concentrazioni rimanenti dell'1 % di CO_2 . I lavaggi con acqua sono quindi utili per operare una separazione della CO_2 , ma non sufficiente per purificare il syngas ai livelli richiesti in ingresso al processo di produzione di ammoniaca (concentrazione di CO_2 non superiore a 10 ppm).

La soluzione ottimale per operare questa purificazione è il lavaggio mediante etanolammine. Questi composti si presentano principalmente sotto tre diverse forme: monoetanolammina (MEA), dietanolammina (DEA) e trietanolammina (TEA). Tra queste sostanze la MEA risulta essere preferibile in quanto meno costosa e con un elevato potere assorbente. Lo schema generale del processo di assorbimento è riportato in *Figura 3.14*.

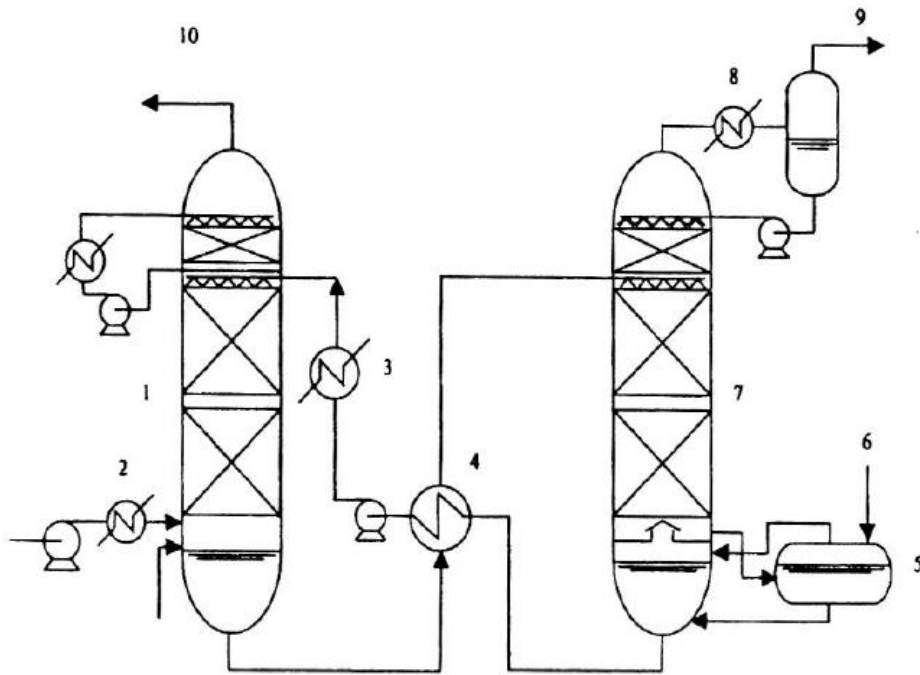


Figura 16: Schema di processo della rimozione della CO₂ mediante assorbimento con MEA [11]

Il processo consiste in due colonne separate; la prima (1) opera l'assorbimento dei composti indesiderati contenuti nel gas di sintesi (2) alimentato in fondo alla colonna, mediante una soluzione di MEA e acqua (3) alimentato al primo stadio. Dalla testa di questa prima colonna esce il gas purificato (10), dal fondo esce invece la corrente di MEA ricca di CO₂ e H₂S che passa alla seconda colonna (7) per essere rigenerata. Questa seconda colonna, definita di stripping, rimuove i composti inquinanti legati alla MEA (9) e la purifica per poterla nuovamente utilizzare nella prima colonna (4). Ciò che in questo schema non si nota, ma è importante sottolineare, è la presenza di due correnti di acqua e MEA necessarie a ristabilire le concentrazioni e le portate utili per depurare il syngas dopo il primo ciclo. Questo make-up risulta necessario in quanto nella colonna di stripping si ha una piccola perdita di MEA e acqua.

4 PROGETTAZIONE DELL'IMPIANTO: BILANCI DI MASSA E CONDIZIONI OPERATIVE

La produttività di un impianto di produzione di ammoniaca di medie dimensioni è circa 1500 tonnellate al giorno. Utilizzando questo dato come base di progettazione e conoscendo i processi necessari si può quindi procedere con la fase di modellazione sul software *Aspen Plus*. Questo serve a chiudere i bilanci di materia per stimare inizialmente le portate di azoto e idrogeno necessarie ad ottenere la produttività di ammoniaca e successivamente le portate di biomassa e aria per ottenere le molecole necessarie alla sintesi di questo composto.

4.1 Software *Aspen Plus*

In questo studio è stato utilizzato il software *Aspen Plus* per effettuare le simulazioni dei diversi processi coinvolti nella sintesi dell'ammoniaca e per chiudere i bilanci di materia ed energia coinvolti nel processo in esame.

ASPEN è l'acronimo di *Advanced System for Process Engineering* ed è stato sviluppato dalla AspenTech; fa parte dei programmi disponibili per simulare processi chimici. Grazie ad una vasta libreria di composti chimici, proprietà e apparecchiature, è possibile modellare un impianto mediante *streams* (flussi di materia o energia) e *blocks* (operazioni unitarie). Dopo aver definito i composti (convenzionali o non convenzionali) presenti e scegliendo un adeguato modello termodinamico a cui riferirsi, è possibile selezionare le apparecchiature e comporre lo schema di processo che si vuole simulare. A questo punto si impostano le composizioni e le caratteristiche delle correnti in ingresso, i parametri di funzionamento delle apparecchiature e si procede con la simulazione. Nel tempo di secondi o minuti il software sarà in grado di fornire i risultati simulati [23].

Si può dire che il software abbia un duplice obiettivo: se tutte le condizioni operative e le variabili del processo sono specificate, esso calcola i bilanci di materia ed energia, se invece queste sono ignote all'utente la simulazione consente di determinarne i valori attraverso gli strumenti di progettazione del software.

Il software *Aspen Plus* dispone di differenti strumenti grazie ai quali è possibile progettare le apparecchiature e i processi di interesse. Con questi strumenti si possono identificare i valori di parametri operativi che permettono di raggiungere determinati obiettivi.

- Analisi di sensitività (*Sensitivity Analysis*). Questo strumento permette di investigare l'influenza di un parametro operativo su una o più variabili di processo.
- Funzioni target (*Design Specification*). Mediante queste si può calcolare il valore di un parametro operativo che consenta di ottenere il valore desiderato di una variabile di processo.
- Ottimizzazione (*Optimization*). Grazie a questa si può calcolare il valore di uno o più parametri operativi che consentano di massimizzare (o minimizzare) una funzione obiettivo.

4.2 Simulazione del processo Haber-Bosch

In letteratura sono presenti numerose simulazioni del processo di sintesi dell'ammoniaca. Ciò che tutte queste hanno in comune sono le seguenti fasi:

- compressione dei reagenti per portarli ad un'elevata pressione e temperatura;
- eventuale riscaldamento aggiuntivo dei reagenti;
- alimentazione dei reagenti al reattore di sintesi dell'ammoniaca;
- raffreddamento dei prodotti e dei composti non reagiti;
- separazione dell'ammoniaca condensata dai composti non reagiti;
- ricircolo di azoto e idrogeno non reagiti;
- spurgo del 4 % circa dei prodotti in uscita.

La corrente di spurgo risulta molto utile poiché permette di rimuovere gli inerti presenti nell'impianto, che altrimenti si accumulerebbero e potrebbero diminuire la resa del processo. Gli inerti quali metano, argon, elio e cloro sono spesso presenti nelle correnti alimentate in quanto derivano dal processo di separazione dell'aria e dalla sintesi del syngas.

Nel paragrafo seguente sono riportate le simulazioni del processo Haber-Bosch con catalizzatore al ferro su *Aspen Plus*. Il modello termodinamico utilizzato è Peng-Robinson (PENG-ROB). Si osserva lo schema del processo simulato in *Figura 4.1*.

4.2.1 Schema di processo

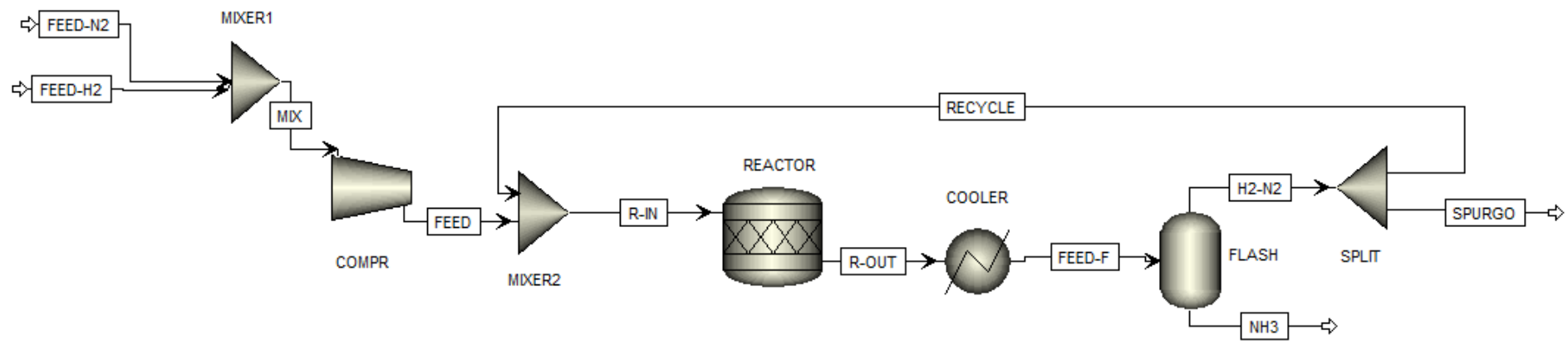


Figura 17: Schema di processo della sintesi dell'ammoniaca mediante il processo Haber-Bosch

In *Figura 4.1* è possibile osservare lo schema del processo di sintesi dell'ammoniaca. L'azoto (*FEED-N2*) è alimentato a 32 °C e 8 bar (in seguito ad una precompressione), mentre l'idrogeno (*FEED-H2*) in uscita dalla purificazione del syngas è alimentato a 5 °C e 8 bar.

Queste due correnti sono alimentate ad un compressore (*COMPR*) che li porta a 150 bar con un'efficienza isoentropica ipotizzata del 72 %. Successivamente sono miscelati alla corrente di composti non reagiti (*RECYCLE*) uscente dal *FLASH*. Questa miscela viene alimentata al *REACTOR* dove avviene la reazione di sintesi dell'ammoniaca su di un catalizzatore al ferro (a 500 °C e 200 bar), con una conversione dell'idrogeno pari al 25 %. Mediante il *COOLER*, si ha la condensazione ad una temperatura molto bassa per permettere la condensazione di tutta l'ammoniaca (-93 °C); si ha poi la sua successiva separazione dall'azoto e dall'idrogeno non reagiti nel *FLASH* adiabatico. La corrente che esce dalla testa del *FLASH* entra nello *SPLIT*, dove si ha uno spurgo del 4 % prima del ricircolo dei reagenti non convertiti.

4.2.2 Specifiche di progetto

Per determinare le portate da alimentare al processo di produzione di ammoniaca sono state impostate due diverse *Design Specification*. Nel primo caso è stata modificata la portata di idrogeno in ingresso (*FEED-H2*) in modo da ottenere un rapporto idrogeno/azoto nella corrente *MIX* pari a 3. Nella seconda *Design Specification* la corrente di alimentazione di azoto (*FEED-N2*) è stata modificata per avere una produttività dell'impianto pari a 1500 t/d di ammoniaca. Grazie a queste simulazioni è stato possibile determinare le portate di azoto e idrogeno necessarie all'ingresso della sezione in esame, riportate in *Tabella 4.1*.

Tabella 4.1: Portate di azoto e idrogeno necessarie per la produzione di 1500 t/d di ammoniaca

<i>FEED-N2</i>	<i>FEED-H2</i>
1366 t/d	268 t/d

La purezza dell'ammoniaca nella corrente *NH3* in uscita dal sistema è pari al 91 % su base molare.

Grazie al processo simulato è stato possibile raggiungere una conversione pari al 88.6 % di idrogeno, calcolata secondo la formula (4.1).

$$\xi = \frac{H_2(\text{FEED} - \text{H2}) - [H_2(\text{NH3}) + H_2(\text{SPURGO})]}{H_2(\text{FEED} - \text{H2})} \quad (4.1)$$

In cui $H_2(FEED - H_2)$ è la portata di idrogeno presente nella corrente FEED-H2 alimentata al processo, $H_2(NH_3)$ quella rimanente insieme all'ammoniaca prodotta e $H_2(SPURGO)$ quella contenuta nello spurgo.

Grazie a questa prima simulazione, sono state ricavate le portate che devono essere prodotte dai processi di separazione criogenica dell'aria e di gassificazione della biomassa per produrre 1500 t/d di ammoniaca come obiettivo.

4.3 Simulazione della separazione criogenica dell'aria

Grazie al software *Aspen Plus* è stato inoltre possibile simulare il processo di separazione criogenica dell'aria per ottenere una corrente di azoto ad elevata purezza ed una corrente di ossigeno arricchito. Come già spiegato in precedenza, si opera una separazione criogenica dell'aria in due colonne di distillazione: una ad alta ed una a bassa pressione. Il metodo termodinamico utilizzato sul software è PENG-ROB ed è possibile osservare lo schema del processo simulato su *Aspen Plus* in *Figura 4.2*.

L'aria, a 25 °C e 1 bar, è alimentata al processo di separazione mediante la corrente *ARIA*, la sua composizione molare è riportata in *Tabella 4.2* e procede ad una compressione multistadio attraverso i tre compressori *C-1*, *C-2* e *C-3*.

Tabella 4.2: Composizione molare dell'aria in ingresso al processo di separazione criogenica

Composto	% v/v
<i>N₂</i>	76,87
<i>O₂</i>	20,62
<i>Ar</i>	0,92
<i>H₂O</i>	1,56
<i>CO₂</i>	0,03

Ogni fase di compressione è caratterizzata da un compressore, uno scambiatore di calore ed un separatore flash; questi step sono necessari in quanto la compressione dell'aria genera un aumento di temperatura della corrente e risulta inoltre opportuno separare la fase condensata. I compressori hanno un'efficienza isoentropica ipotizzata del 72 % e i diversi scambiatori riportano l'aria ad una temperatura di 40 °C grazie ad acqua di raffreddamento. Dopo il secondo stadio di compressione l'aria viene separata in due correnti mediante lo *SPLIT*. La corrente *S8*, corrispondente al 32 %, entra nel flash *F-2* e successivamente viene compressa e raffreddata per poi passare nel separatore *S-2* dove vengono rimossi l'acqua e l'anidride carbonica. Al contrario la corrente *S9*, corrispondente al 68 %, non subisce un'ulteriore compressione e passa direttamente nel separatore *S-1* per rimuovere i composti appena citati. A questo punto, le correnti *S12* ed *S20*, dopo essere state rispettivamente raffreddate a -160 °C e -170 °C grazie alle correnti prodotte dal processo nello scambiatore *MH-2*, vengono alimentate alla colonna di alta pressione (*HPC*). Questa colonna lavora ad una pressione di 5.6 bar con 0.2 bar di perdite di carico, ha 60 stadi, condensatore e ribollitore parziali. La corrente *S26* uscente del fondo di questa colonna, dopo un ulteriore raffreddamento fino a -180 °C, viene alimentata alla colonna di bassa pressione (*LPC*) anch'essa con 60 stadi, condensatore e ribollitore parziali e pressione pari a 1.2 bar con 0.3 bar di perdite di carico in colonna. I prodotti di quest'ultima colonna e il prodotto di testa della colonna ad alta pressione sono fondamentali per raffreddare le correnti alimentate a queste stesse. Questo è effettuato grazie ai due scambiatori di calore a multiplo passaggio *MH-1* e *MH-2*.

Come si può osservare dalla corrente di calore *I* (tratteggiata), tra le due colonne è stata impostata un'integrazione di calore in modo che il servizio termico del ribollitore della colonna a bassa pressione sia il medesimo del condensatore della colonna ad alta pressione.

Ciò che si ottiene da questa simulazione sono due diverse correnti: *O2* ed *N2*, la prima ricca di ossigeno e la seconda pura in azoto.

4.3.2 Specifiche di progetto

Per la produzione di ammoniaca risulta necessaria una corrente di azoto ad una purezza molto elevata, in particolare essa deve essere priva di ossigeno poiché questo composto è un possibile veleno per il catalizzatore del processo Haber-Bosch. Per raggiungere questo obiettivo sono state impostate due diverse *Optimization* sulla prima e sulla seconda colonna di distillazione per avere la massima purezza possibile di azoto nelle correnti *S25* ed *S29*. La prima ottimizzazione è stata impostata per definire quali fossero lo stadio di alimentazione e il rapporto di riflusso ottimali nella colonna di bassa pressione. La seconda ottimizzazione ha permesso di definire gli stadi di alimentazione ottimali delle correnti *S23* ed *S24* e le portate ottimali di distillato (*S25*) e di prodotto di coda (*S26*). Questa simulazione ha quindi portato ai risultati riportati nelle *Tablelle 4.3 – 4.4*:

Tabella 4.3: Portate e composizioni molari delle correnti in ingresso e in uscita dal processo di separazione criogenica dell'aria

CORRENTI			
Nome corrente	Portata [t/d]	N₂ (% mol/mol)	O₂ (% mol/mol)
<i>ARIA</i>	1918	76.87 %	20.62 %
<i>O2</i>	477	3.07 %	92.79 %
<i>N2</i>	1422	100 %	-

Tabella 4.4: Specifiche di progetto delle due colonne di distillazione

SPECIFICHE DI PROGETTO LPC	
Stadio di alimentazione <i>S30</i>	26
Rapporto di riflusso molare	1.487
SPECIFICHE DI PROGETTO HPC	
Stadio di alimentazione <i>S23</i>	50
Stadio di alimentazione <i>S24</i>	60
Portata di distillato <i>S25</i>	628 t/d
Portata di prodotto di coda <i>S26</i>	1245 t/d

Tutti questi calcoli sono stati effettuati inizialmente con una portata di aria alimentata pari a 500 t/h, e solo successivamente sono stati scalati per ottenere la portata di azoto necessaria per il processo di produzione di ammoniaca. Come si può notare dalla *Tabella 4.3* la corrente totale di azoto in uscita dalla separazione criogenica dell'aria è 1422 t/d che risulta essere sufficiente per le specifiche di progetto della produzione di ammoniaca ricavate nel *Paragrafo 4.2.2*.

Al termine di questo processo risulta importante verificare la quantità di ossigeno presente nella corrente di azoto. Per evitare l'avvelenamento del catalizzatore per la sintesi dell'ammoniaca è necessario che la frazione molare di ossigeno presente in questa corrente sia inferiore a 10 ppm, ed effettivamente si ottiene una concentrazione pari a $5 \cdot 10^{-4}$ ppm.

Grazie ai risultati ottenuti è possibile calcolare l'efficienza di separazione dell'azoto, sapendo che la frazione massica di N_2 nell'aria è pari a 0.7479:

$$Efficienza\ di\ separazione = \frac{N_{2(out)}}{N_{2(in)}} = \frac{1422 \left[\frac{t}{d} \right]}{1918 \left[\frac{t}{d} \right] * 0.7479} = 99.1 \%$$

In cui $N_{2(out)}$ è la portata di azoto in uscita dal processo grazie alla corrente N_2 e $N_{2(in)}$ è la portata di questa molecola nell'aria alimentata.

4.4 Simulazione della gassificazione

Grazie al software *Aspen Plus* è stato inoltre possibile simulare in modo semplificato la gassificazione. Questo programma, infatti, non possiede gli strumenti per simulare precisamente un impianto di gassificazione, ma grazie ad alcuni accorgimenti è possibile ricreare un impianto abbastanza fedele alla realtà. L'obiettivo da tenere in considerazione per questa simulazione è la produzione di 268 tonnellate al giorno di idrogeno da alimentare al processo Haber-Bosch.

4.4.1 Definizione della biomassa

Il primo accorgimento per questo processo è la definizione della biomassa che è soggetta alla gassificazione, essa viene infatti impostata come un componente non convenzionale sul software *Aspen (Non conventional component)* e di essa è necessario specificare alcune caratteristiche [24]. Il primo dato importante è la percentuale in peso di umidità (M), successivamente la componente volatile (VM) la percentuale di carbonio fisso (FC) e le ceneri (ASH) sono frazioni in peso su base secca. Queste caratteristiche della biomassa sono generalmente definite come il *Proximate Analysis*.

Un'altra importante informazione della biomassa da inserire sul simulatore è la frazione in peso su base secca dei diversi atomi costituenti (C, H, N, O, ...); questa informazione riguarda invece ciò che si definisce *Ultimate Analysis*.

In *Tabella 4.5* è riportata la composizione delle bucce di agrumi utilizzate come iniziale biomassa da sottoporre al processo di gassificazione e il loro potere calorifico su base secca.

Tabella 4.5: Composizione delle bucce di agrumi [25]

PROXIMATE ANALYSIS (% w/w)	
M	80.0
VM*	21.5
FC*	68.8
ASH*	9.7
ULTIMATE ANALYSIS (% w/w)	
ASH	9.70
C	42.46
H	6.24
N	1.26
S	0.13
O	40.21
POTERE CALORIFICO	
LHV	16.6 MJ/kg _{DB}

* percentuale su base secca

Questa procedura per la definizione della biomassa risulta indispensabile per poter simulare nel modo più fedele possibile alla realtà il processo di gassificazione, non presente nel software *Aspen Plus*. Lo schema di processo inizialmente simulato sul calcolatore è riportato in *Figura 4.3*.

4.4.2 Schema di processo per la gassificazione delle bucce di agrumi

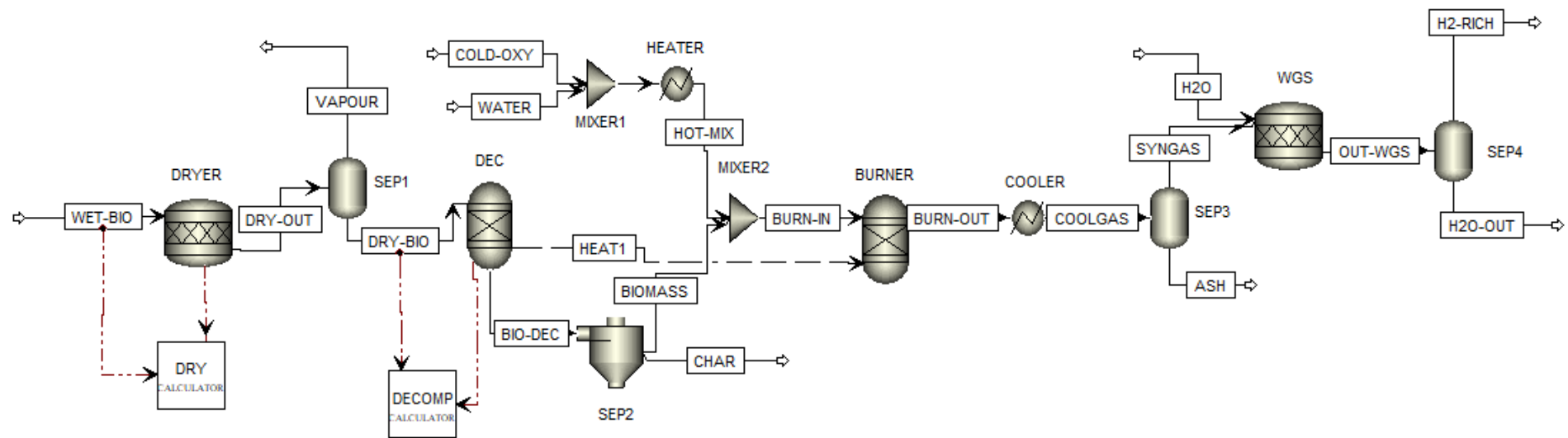


Figura 19: Schema di processo della gassificazione delle bucce di agrumi

Come mostrato in *Figura 4.3* il processo di gassificazione è composto di diverse fasi successive. Il primo step è l'essiccamento della biomassa, la quale è introdotta nel sistema con un'umidità pari all'80 % in peso e in uscita dal *DRYER* ha un'umidità pari al 7 %. Questa sezione del processo è simulata mediante un reattore *RSTOIC* che agisce a 150 °C e pressione atmosferica e nel quale avviene la reazione (4.2) con conversione pari al 20 %:



Poiché la biomassa è un componente non convenzionale, è necessario utilizzare un *Calculator Block* per impostare la reazione di essiccamento di essa. Questo viene effettuato mediante il linguaggio *Fortran* come riportato di seguito:

```
H2ODRY = 7
CONVE = (H2OIN-H2ODRY) / (100-H2ODRY)
```

La corrente in uscita dal *DRYER* entra in un separatore per ottenere una corrente di biomassa con umidità pari al 7 % e una corrente di vapore.

A questo punto, all'interno del reattore *DEC*, avviene la decomposizione della biomassa nei suoi costituenti base come C, H₂, N₂, Cl₂, S, O₂, H₂O, ... Anche in questo caso, le rese della reazione di decomposizione sono calcolate mediante un *Calculator Block* e un linguaggio *Fortran* riportato di seguito. La variabile denominata "FACT" è stata introdotta per poter convertire i componenti dell'analisi elementare in percentuale su base tal quale.

```
FACT = (100 - WATER) / 100
H2O = WATER / 100
ASH = ULT(1) / 100 * FACT
C = ULT(2) / 100 * FACT
H2 = ULT(3) / 100 * FACT
N2 = ULT(4) / 100 * FACT
CL2 = ULT(5) / 100 * FACT
S = ULT(6) / 100 * FACT
O2 = ULT(7) / 100 * FACT
```

La decomposizione di questi composti avviene a 500 °C e pressione atmosferica. La corrente di calore *HEATI* rappresenta l'energia necessaria al mantenimento di questo reattore alla temperatura stabilita ed è dovuta alla parziale combustione che avviene grazie ai composti comburenti nel reattore

successivo (*BURNER*). All'interno del *SEP2* avviene la separazione tra la biomassa decomposta e il *CHAR* formatosi in questa fase del processo. A questo punto nel *MIXER2* si ha la miscelazione degli agenti gassificanti (ossigeno e vapore) riscaldati a 600 °C e della biomassa essiccata e decomposta. Questa corrente viene alimentata al *BURNER* e qui avviene la parziale combustione in difetto di ossigeno. Successivamente, mediante il *COOLER* si raffredda la corrente *BURN-OUT* a 37 °C e si separa, grazie a *SEP3* dalle polveri (*ASH*). Nel reattore *WGS* avviene la reazione di Water Gas Shift grazie all'alimentazione di acqua (corrente *H2O*) in modo da avere una conversione del CO pari al 75 % a 440 °C. Infine, grazie a *SEP4*, che opera a 5 °C, si ottiene una corrente gassosa ricca di idrogeno (*H2-RICH*) e una corrente liquida composta principalmente di acqua (*H2O-OUT*). Questa corrente ricca di idrogeno, però, non è alimentata direttamente al processo di Haber-Bosch, poiché risulta necessario ed indispensabile rimuovere la CO₂ da essa, in modo da non avvelenare il catalizzatore del processo di sintesi dell'ammoniaca.

4.4.3 Simulazioni di prova con bucce di agrumi

Per comprendere in modo approfondito le reazioni che avvengono durante la gassificazione, si è deciso di iniziare simulando la gassificazione di 100 kg/h di biomassa (bucce di agrumi) con un'umidità pari al 7 %. Poiché in natura non si trovano le bucce di agrumi con questa umidità, ma con un contenuto di acqua pari all'80 % (come mostrato in *Tabella 4.5*), la portata di biomassa alimentata sarà pari a 465 kg/h.

Inizialmente sono state valutate diverse combinazioni di agente gassificante per poter identificare quella ottimale che favorisce la produzione di un syngas arricchito in H₂. Queste combinazioni si basano su due parametri adimensionali caratteristici della gassificazione: l'*Equivalence Ratio (ER)* e lo *Steam to Biomass Ratio (S/B)*. Essi sono definiti secondo le formule (4.3) e (4.4):

$$ER = \frac{O_2 \text{ alimentato [kg/h]}}{O_2 \text{ stechiometrico [kg/h]}} \quad (4.3)$$

$$S/B = \frac{\text{Vapore alimentato [kg/h]}}{\text{Biomassa secca alimentata [kg/h]}} \quad (4.4)$$

La definizione intrinseca della gassificazione porta ad assumere che il rapporto *ER* dovrà essere inferiore ad 1 e in particolare è stato valutato nell'intervallo da 0 a 0.5, valori tipici per questo processo termico. Per quanto riguarda invece l'apporto di vapore come agente gassificante, è noto che esso sia

ampiamente utilizzato quando non si ha una corrente di ossigeno pura. In questo caso sono stati valutati i seguenti valori del rapporto S/B : 0, 0.5, 1, 1.5.

Il primo risultato interessante da osservare è l'andamento della temperatura della corrente *BURN-OUT* al variare del parametro ER . Come si nota dalla *Figura 4.4*, la temperatura del gassificatore aumenta all'aumentare dell' ER ; questo è dovuto alla presenza di reazioni di ossidazione e combustione che avvengono all'interno del reattore grazie all'ossigeno alimentato. Per questo motivo, calibrando l'apporto di ossigeno, e quindi l' ER , è possibile modulare la temperatura di gassificazione. Il dosaggio dell'ossigeno, infatti, è l'elemento chiave per non dover somministrare calore alla reazione.

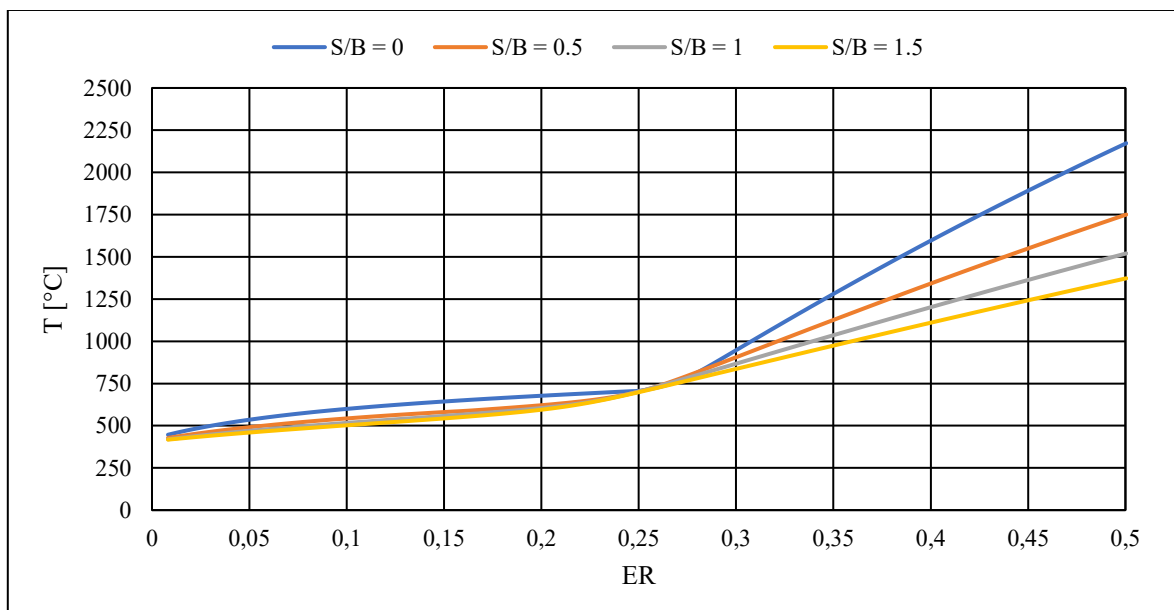


Figura 20: Andamento della temperatura di gassificazione al variare dell' ER

Le diverse curve rappresentate corrispondono ad una diversa portata di vapore in ingresso e un diverso rapporto S/B , come riportato nella legenda. Si nota che fino ad un valore dell' ER pari a 0.25 (corrispondente a circa 700 °C) ci sono poche variazioni di temperatura tra le diverse curve; dopo questo limite, invece, l'andamento della temperatura cambia notevolmente portandosi a temperature più elevate al diminuire della portata di vapore. Poiché per il processo di gassificazione avviene in un intervallo di temperature compreso tra 800 °C e 1200 °C, risulterà necessario un ER maggiore di 0.25 per evitare di somministrare calore dall'esterno.

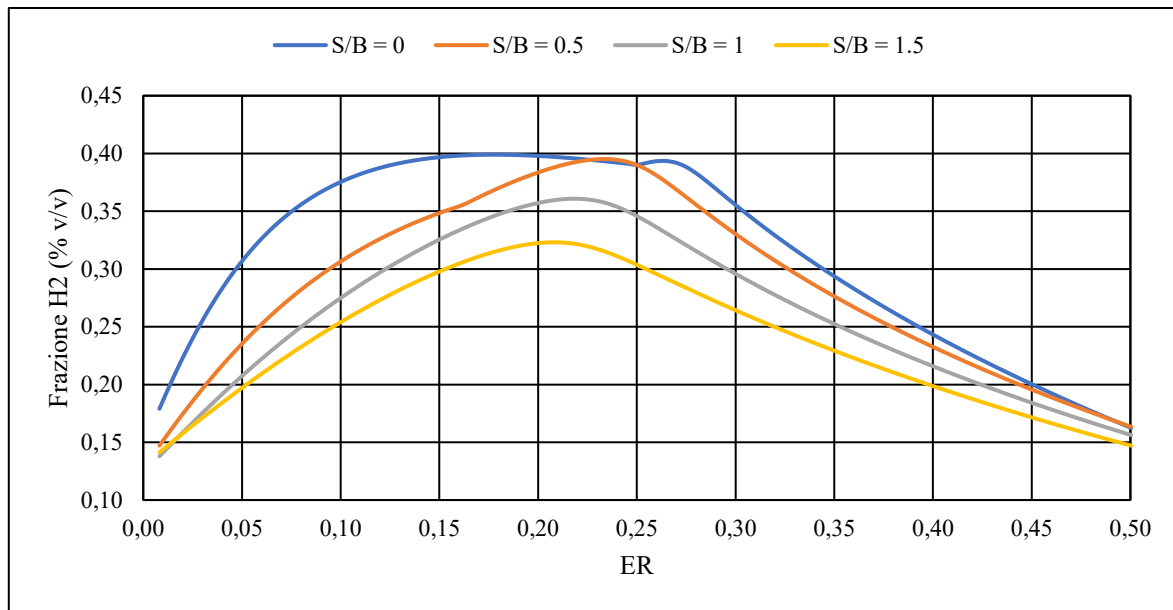


Figura 21: Andamento della frazione di idrogeno in uscita al variare dell'ER

Osservando la Figura 4.5 si può notare che le curve corrispondenti ai rapporti S/B pari a 0.5, 1.0 e 1.5 abbiano lo stesso andamento e presentino un picco della frazione di idrogeno nell'intervallo dell'ER compreso tra 0.2 e 0.25. L'andamento della curva blu corrispondente ad un S/B pari a 0, invece, ha un andamento piuttosto differente. Da questo grafico si può concludere che in presenza di un ER compreso tra 0.2 e 0.25, il rapporto S/B ottimale sia pari a 0.5.

Un altro parametro molto interessante da valutare nel processo di gassificazione è la *Cold Gas Efficiency (CGE)*. Essa misura il rendimento del processo di gassificazione perché valuta quale aliquota del contenuto energetico iniziale della biomassa è stata trasferita al gas prodotto, al netto dell'eventuale incremento del calore sensibile. Si calcola nel seguente modo:

$$CGE = \frac{\dot{m}_{syngas} * LHV_{syngas}}{\dot{m}_{biomassa} * LHV_{biomassa}} \quad (4.5)$$

Il potere calorifico della biomassa si trasferisce solamente ai componenti ossidabili (H_2 , CO , CH_4) perciò questi costituiranno il numeratore. In questo caso si sta considerando la gassificazione con vapore, per cui al denominatore della formula (4.5) si tiene in considerazione anche l'entalpia degli agenti gassificanti alimentati al reattore. La formula (4.5) diventerà:

$$CGE = \frac{(\dot{m}_{H_2} * LHV_{H_2} + \dot{m}_{CO} * LHV_{CO} + \dot{m}_{CH_4} * LHV_{CH_4})}{\dot{m}_{biomassa} * LHV_{biomassa} - \dot{m}_{HOT-MIX} * \dot{H}_{HOT-MIX}} \quad (4.6)$$

In cui $\dot{H}_{HOT-MIX}$ è l'entalpia massica della corrente *HOT-MIX*.

Questo parametro assume un valore compreso tra 0 e 1 ma solitamente si considera come percentuale. Nella *Figura 4.6* si può osservare l'andamento della *CGE* (su base percentuale) al variare dell'*ER*.

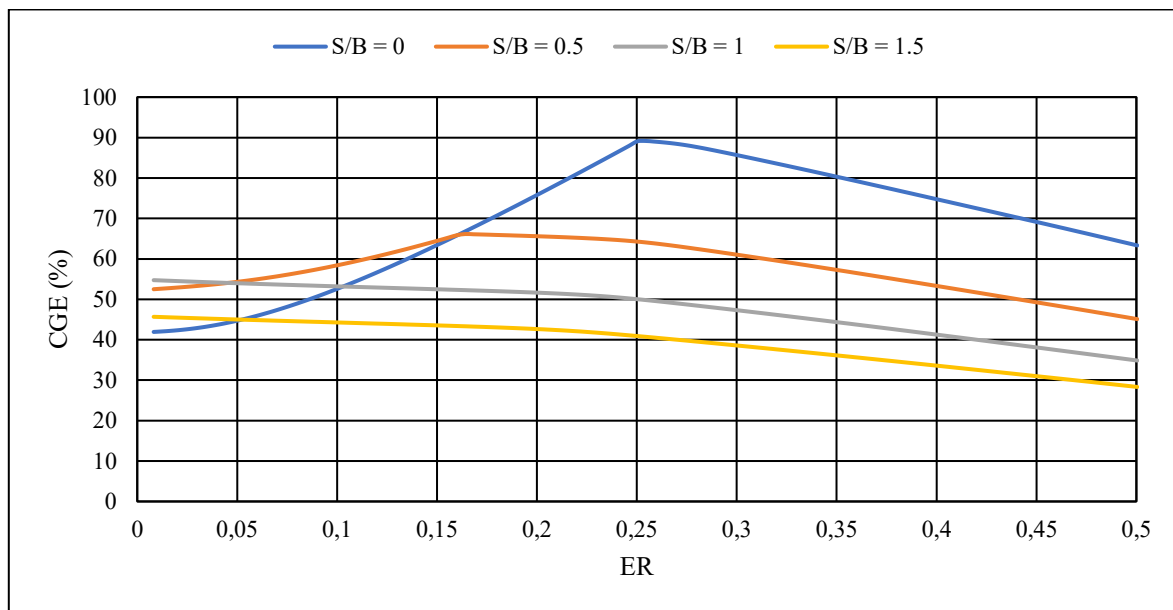


Figura 22: Andamento della CGE al variare dell'ER

Dal grafico si nota che l'assenza di vapore come agente gassificante porta al valore massimo di *CGE* (c. 90%); aumentando la portata di vapore l'efficienza diminuisce notevolmente. Questo è dovuto al fatto che l'aggiunta di vapore nella gassificazione diminuisce il potere calorifico dei composti in uscita. Poiché il denominatore della formula (4.6) rappresenta l'energia potenzialmente disponibile e parte di questa energia viene sfruttata dal vapore nel gassificatore, più la portata di questo aumenta e più si ridurrà il potere calorifico della corrente gassosa in uscita.

4.4.4 Simulazioni degli agenti gassificanti con bucce di agrumi

Dopo aver ottenuto i risultati appena citati, è stato necessario ragionare su quantità di biomassa molto più ingenti, in quanto la portata di idrogeno necessaria per la sintesi dell'ammoniaca ammonta a 268 t/d. Poiché la separazione criogenica dell'aria simulata in precedenza ha una corrente uscente pari a 477 t/d di ossigeno al 92.79 % molare, l'impianto di gassificazione non può disporre di una portata maggiore di questa come agente gassificante ricco di ossigeno. Si è deciso perciò di simulare una portata di bucce di agrumi pari a 300000 kg/h (con umidità dell'80 %), corrispondenti a 60000 kg/h di biomassa secca, e di sperimentare diverse combinazioni dell'agente gassificante per ottenere una migliore gassificazione e la maggiore portata possibile di idrogeno in uscita.

4.4.4.1 Ossigeno come agente gassificante

Come primo tentativo è stata utilizzata la corrente di ossigeno al 92.79 % molare come agente gassificante e si è variata la sua portata da una tonnellata al giorno al suo massimo ammissibile (477 t/d). L'andamento della frazione molare di idrogeno in uscita dal gassificatore (*BURN-OUT*) e della portata di questo componente di interesse alla fine del processo in funzione dell'*ER*, sono riportati in *Figura 4.7*.

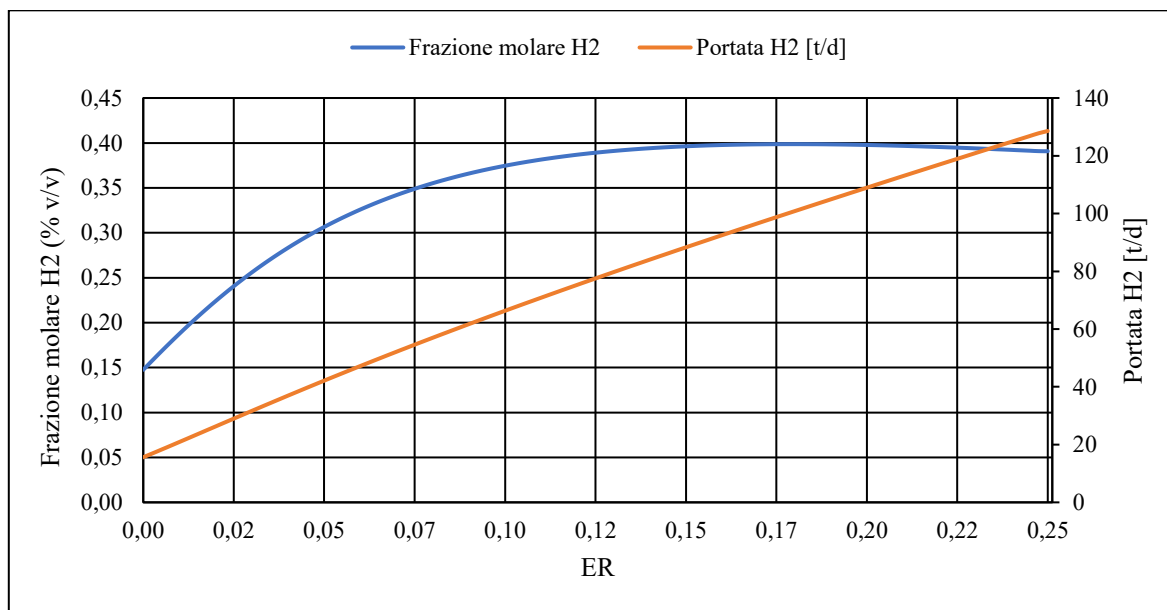


Figura 23: Andamento della frazione molare e della portata di H₂ dopo il processo di gassificazione in funzione di ER

Nel grafico riportato si può notare che l'andamento della frazione molare di idrogeno aumenta all'aumentare dell'*ER*, fino a raggiungere una specie di plateau. La portata di idrogeno in uscita dal processo di gassificazione, invece, aumenta in modo pressoché lineare. Queste osservazioni portano alla conclusione che sarebbe conveniente utilizzare interamente la portata di ossigeno prodotta dal processo di separazione criogenica dell'aria.

4.4.4.2 Ossigeno e vapore come agenti gassificanti

La seconda simulazione impostata sul software Aspen ha riguardato il rapporto *S/B*, mantenendo la portata di ossigeno al massimo consentito, come descritto nella sezione precedente; le variabili analizzate sono le medesime e il risultato è riportato in *Figura 4.8*.

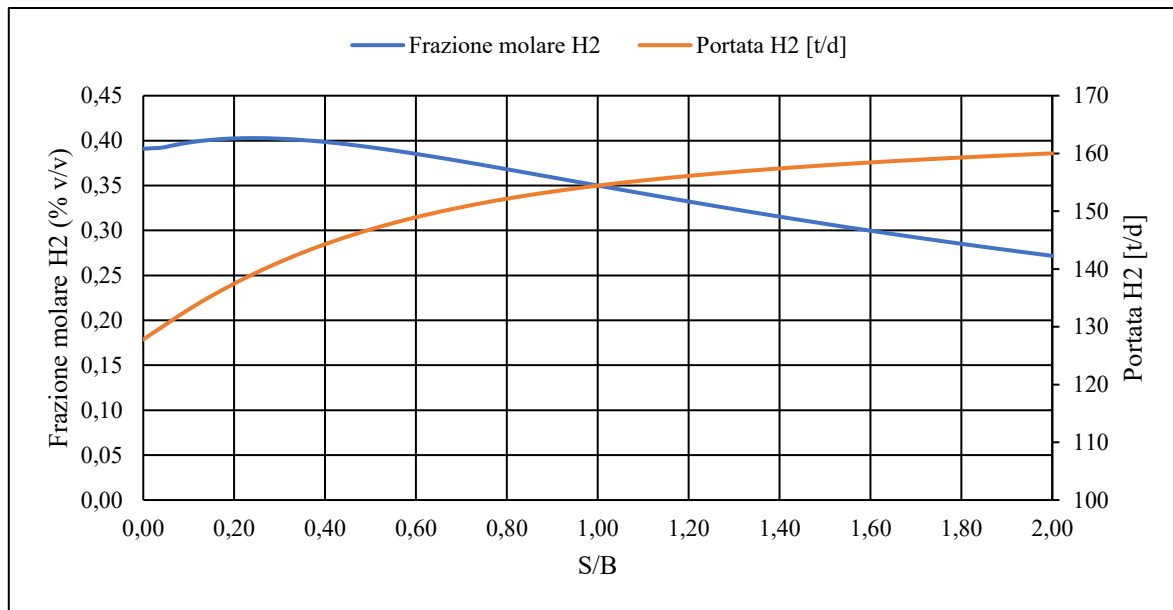


Figura 24: Andamento della frazione molare e della portata di H₂ dopo il processo di gassificazione in funzione di S/B

Osservando il risultato ottenuto si può concludere che la presenza di vapore, oltre alla portata di ossigeno mantenuta fissa, sia favorevole al processo di gassificazione solo in piccole quantità (rapporto S/B compreso tra 0 e 0.4). Osservando invece la portata massica di idrogeno in uscita dal processo, questa aumenta all'aumentare del rapporto S/B . Questo andamento inverso potrebbe essere giustificato dal fatto che quando il vapore viene aggiunto al gassificatore, questo reagisce per formare, tra le altre cose, anche l'idrogeno; quando la portata è più elevata però, non tutto riesce a reagire e una parte di esso rimane nella corrente in uscita. Questo fa diminuire la frazione molare di idrogeno tra i prodotti perché è presente un'altra molecola in percentuali sempre più elevate all'aumentare del rapporto S/B . In realtà la portata finale di idrogeno aumenta all'aumentare del rapporto S/B di poche decine di tonnellate al giorno, ma non supera la soglia delle 160 t/d. In conclusione, poiché l'obiettivo delle simulazioni è ottenere una nota portata massica di idrogeno alla fine del processo, e poiché non risulta possibile aumentare la portata di ossigeno alimentata, si assume che aumentare la portata di vapore possa facilitare questo risultato.

4.4.4.3 Ossigeno, vapore e aria come agenti gassificanti

Per valutare la possibilità che una portata aggiuntiva di aria risulti proficua per la produzione di idrogeno, sono state impostate le portate maggiori di ossigeno e vapore, 477 t/d e 2880 t/d rispettivamente, e una portata di aria compresa tra 0 e 12000 t/d.

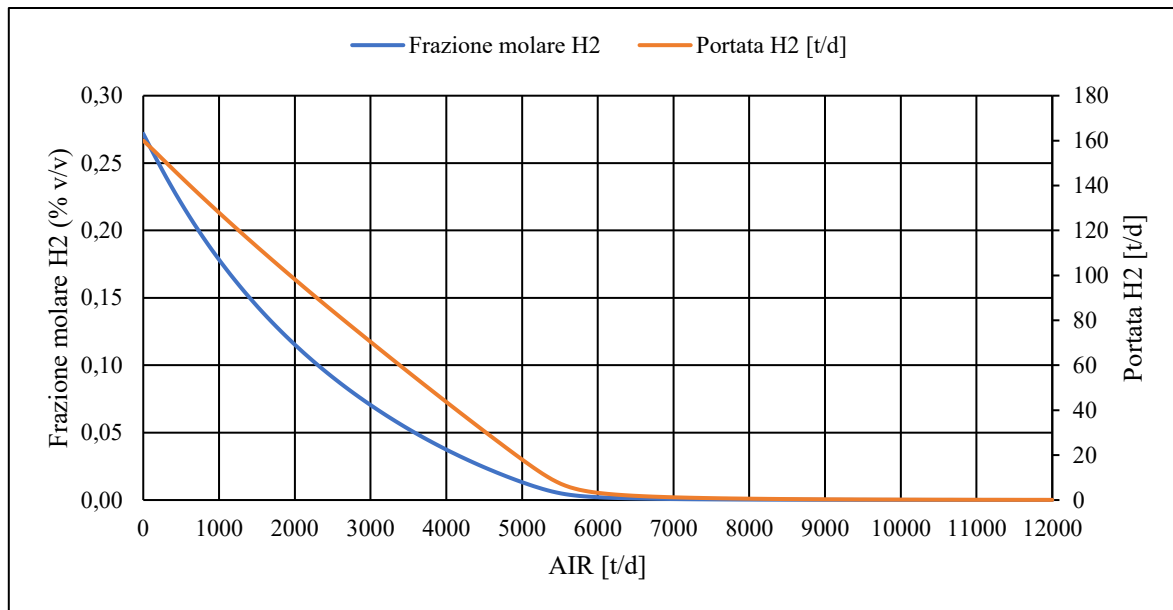


Figura 25: Andamento della frazione molare e della portata di H₂ dopo il processo di gassificazione in funzione della portata di aria in ingresso

Osservando i risultati ottenuti in *Figura 4.9*, è possibile notare che la corrente di aria alimentata come agente gassificante possa portare solo ed esclusivamente ad una diminuzione di idrogeno come prodotto della gassificazione.

Dopo queste analisi preliminari di sensibilità, è stato osservato che il flusso di idrogeno richiesto difficilmente poteva essere raggiunto variando i tipici parametri operativi di gassificazione. Quindi, potrebbe essere utile valutare se un ulteriore aumento di portata della biomassa alimentata permette l'ottenimento della portata di idrogeno desiderata per il processo in esame.

4.4.5 Simulazione conclusiva con bucce di agrumi

La necessità di ottenere 268 t/d di idrogeno all'uscita del processo di gassificazione ha portato ad un ulteriore aumento della portata massica preimpostata delle bucce di agrumi alimentate al processo. Questo aumento comporta che il rapporto *ER*, in base all'ossigeno disponibile, sia decisamente inferiore; per questo motivo è necessario apportare calore al reattore *BURNER* in modo da mantenere una temperatura compresa tra 800 °C e 1200 °C. Infatti, al diminuire dell'ossigeno alimentato, diminuisce la temperatura di gassificazione perché non avvengono le reazioni di parziale combustione. Lo schema di processo si modifica con l'aggiunta della corrente di calore *HEAT2* come mostrato in *Figura 4.10*.

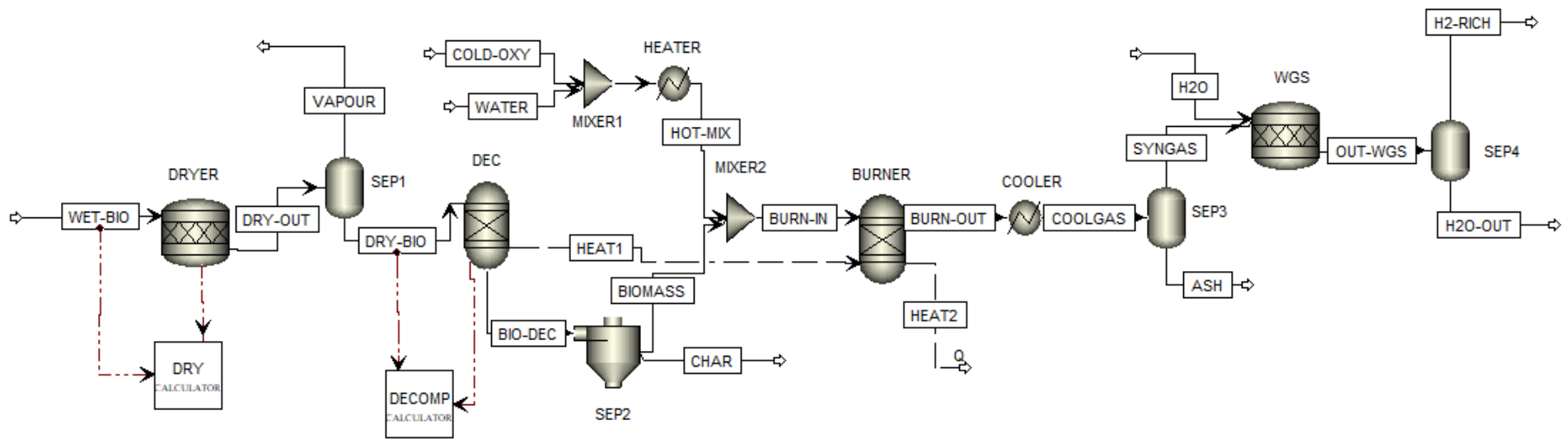


Figura 26: Schema di processo della gassificazione delle bucce di agrumi con l'aggiunta della corrente HEAT2

Per valutare la temperatura ottimale da impostare nel *BURNER*, si è valutato l'andamento della portata di idrogeno al variare di questo parametro, mantenendo la portata di 300000 kg/h di biomassa e facendo variare il rapporto *S/B* tra 0 e 1.5; il risultato è riportato in *Figura 4.11*.

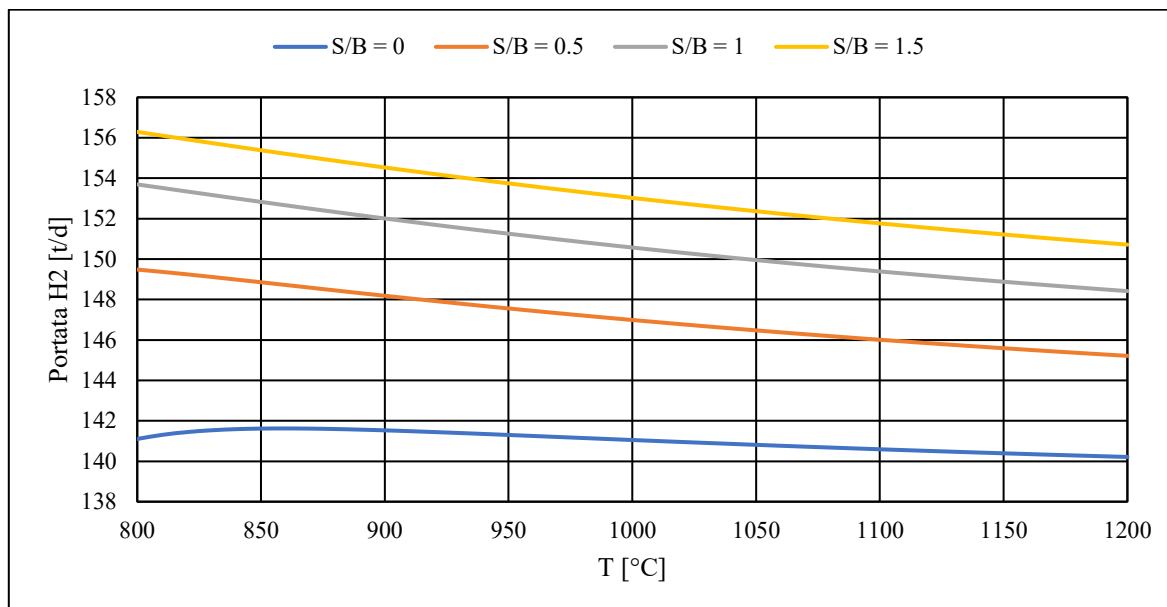


Figura 27: Andamento della portata di idrogeno al variare della temperatura per diversi valori di S/B

Dal risultato mostrato in *Figura 4.11* si evince che la temperatura ottimale per massimizzare la produzione di idrogeno sia 800 °C e che l'alimentazione di vapore con rapporto *S/B* pari a 1.5 sia la condizione più favorevole. A questo punto non resta che impostare la temperatura del *BURNER* a 800 °C e variare la biomassa e il vapore in ingresso per ottenere la portata di idrogeno desiderata. Questa si può ottenere impostando 465000 kg/h di biomassa e 139500 kg/h di vapore (*S/B*=1.5 su base secca per biomassa). La composizione della corrente *BURN-OUT* risultante dopo la gassificazione è riportata nella *Tabella 4.6*.

Tabella 4.6: Composizione molare della corrente BURN-OUT

<i>BURN-OUT</i>	% mol/mol
H₂	32.42
H₂O	44.13
CO₂	13.69
CO	9.18
N₂	0.37
Ar	0.18
H₂S	0.03

Come si può notare non è presente il metano, in quanto la sua formazione è generalmente sfavorita a temperature superiori a 800 °C nei processi di gassificazione. Nella *Tabella 4.7* sono invece riportati i parametri operativi del processo e la corrente risultante di idrogeno.

Tabella 4.7: Parametri di progetto della gassificazione delle bucce di agrumi

<i>ER</i>	<i>S/B</i>	<i>T_{BURNER}</i>	<i>H₂</i>
0.1593	1.5	800 °C	270 t/d

Sebbene questa analisi preliminare sia utile per mettere in luce gli effetti dei parametri di processo sulle prestazioni della gassificazione, il raggiungimento della portata di idrogeno richiesta significa un flusso dello scarto (bucce di agrumi) molto elevato. Poiché un fattore di sostenibilità essenziale che deve essere considerato è la disponibilità e la prossimità delle risorse, viene testata anche una biomassa più vicina e disponibile in grado di soddisfare le esigenze del processo in termini di produttività dell'idrogeno.

4.4.6 Schema di processo per la gassificazione del CDR

Per quanto riguarda la gassificazione del CDR, questo presenta un'umidità pari al 23.3 %, come mostrato in *Tabella 4.8*, e per questo motivo non risulta necessario sottoporlo ad essiccazione, ma può essere direttamente alimentato al gassificatore.

Tabella 4.8: Composizione del CDR

PROXIMATE ANALYSIS (% w/w)	
M	23.3
VM*	78.0
FC*	6.9
ASH*	10.0

ULTIMATE ANALYSIS (% w/w)	
ASH	13.00
C	52.13
H	7.48
N	1.31
Cl	0.76
S	0.32
O	25.00

* percentuale su base secca

Lo schema di processo è riportato in *Figura 4.12*.

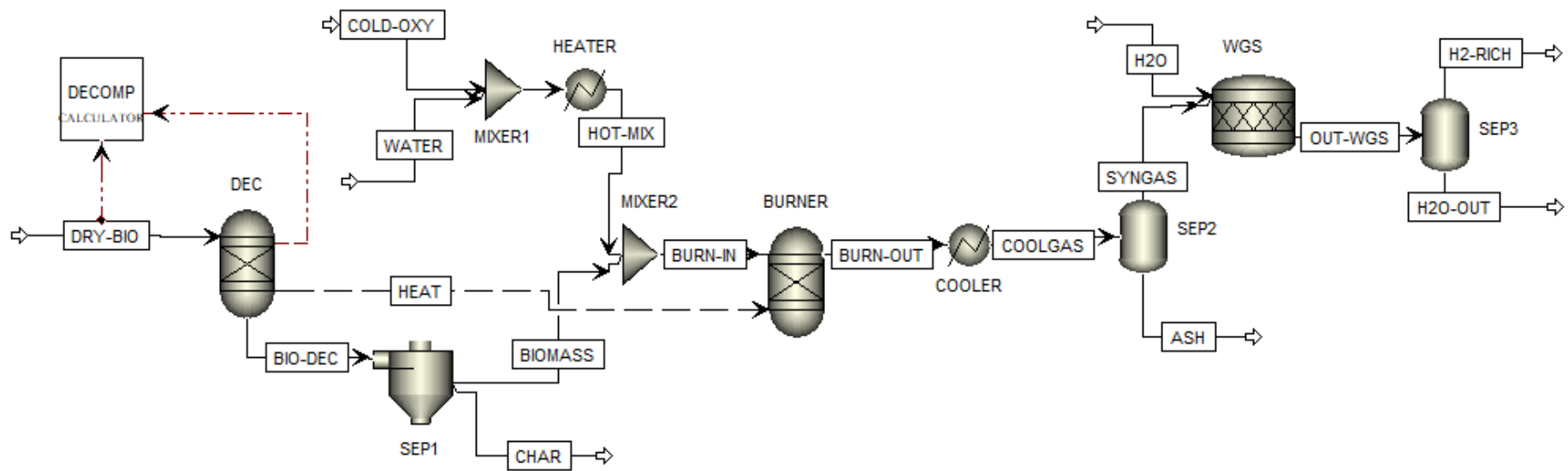


Figura 28: Schema di processo della gassificazione del CDR

Come per le simulazioni precedentemente svolte con una biomassa differente, è importante valutare quale agente gassificante somministrare al gassificatore, tenendo in considerazione che la portata di ossigeno alimentata non può eccedere 477 t/d.

4.4.6.1 Ossigeno come agente gassificante

Inizialmente viene simulata una portata di sostanza secca di CDR pari a 20000 kg/h, corrispondenti a 26076 kg/h di CDR con umidità pari al 23.3 %, e solo ossigeno come agente gassificante.

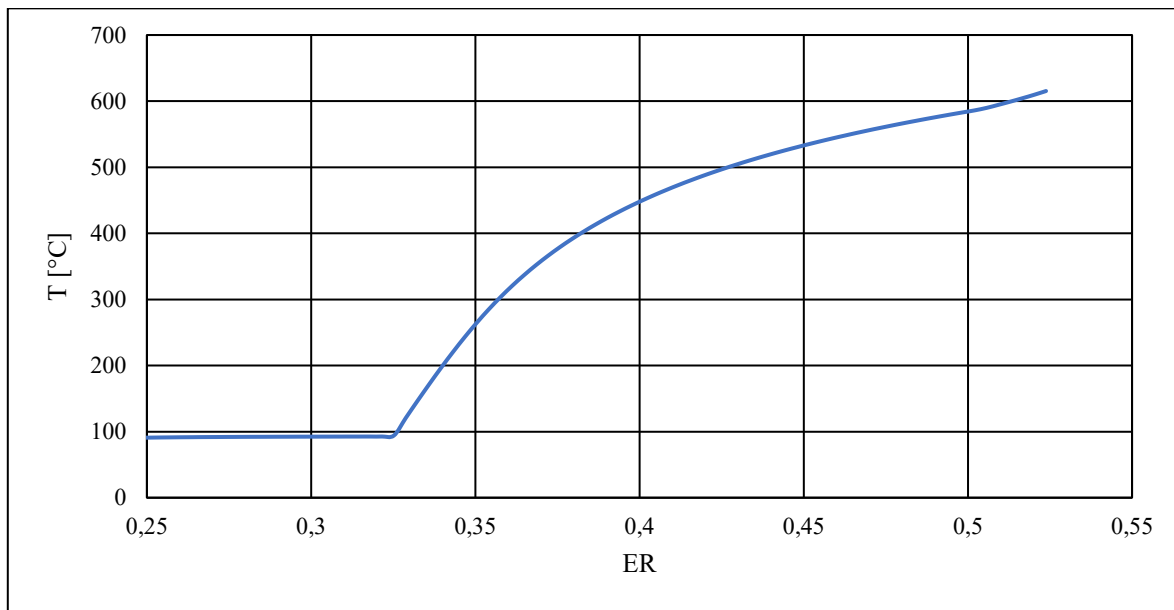


Figura 29: Andamento della temperatura del gassificatore al variare dell'ER

Come si può osservare dal grafico in *Figura 4.13*, i valori del parametro *ER* studiati non hanno permesso al gassificatore di raggiungere 800 °C (temperatura minima di gassificazione). Questa osservazione porta alla conclusione che anche in questo caso sia necessaria una corrente di calore da alimentare al *BURNER* per mantenere la temperatura fissa di almeno 800 °C. Lo schema del processo si modificherà come riportato in *Figura 4.14*, in cui la corrente di calore *HEAT2* rappresenta proprio questa richiesta energetica.

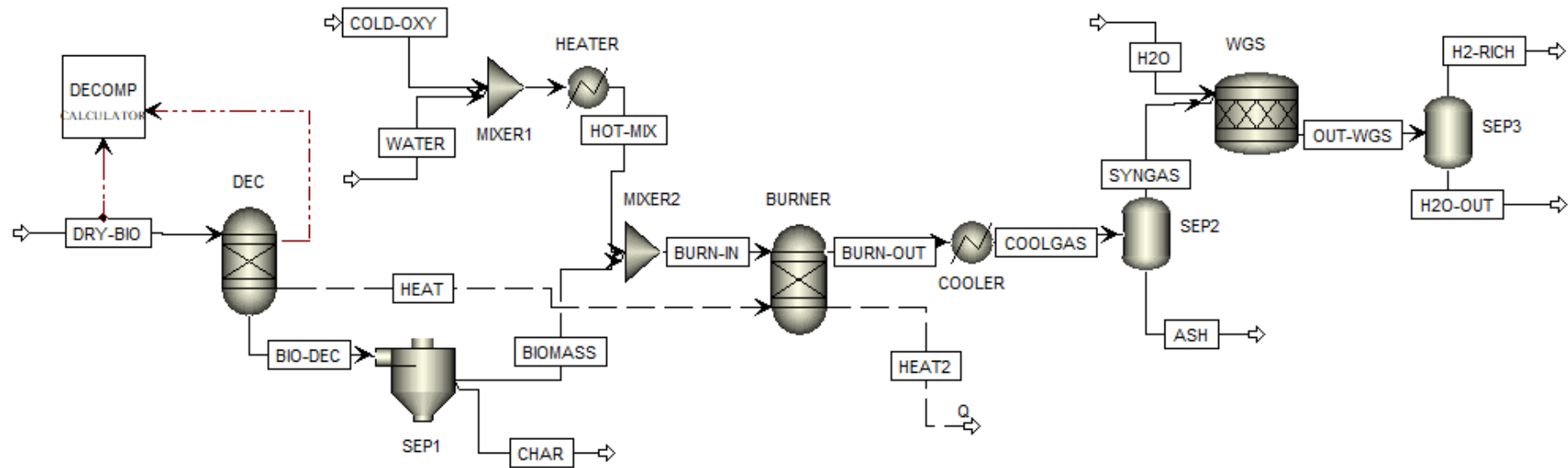


Figura 30: Schema di processo della gassificazione del CDR con l'aggiunta della corrente HEAT2

Con questa modifica al processo, e mantenendo invariati i parametri sopra esposti, è necessario innanzitutto valutare la temperatura ottimale di gassificazione al fine di ottenere la maggiore portata possibile di idrogeno in uscita dal processo. Per fare questo, mediante diverse *Sensitivity Analysis*, sono state valutate la frazione molare di idrogeno nella corrente *BURN-OUT* e la portata in tonnellate al giorno nella corrente *H2RICH* alle seguenti temperature del *BURNER*; 800 °C, 1000 °C e 1200 °C. I risultati ottenuti sono riportati in *Figura 4.15*.

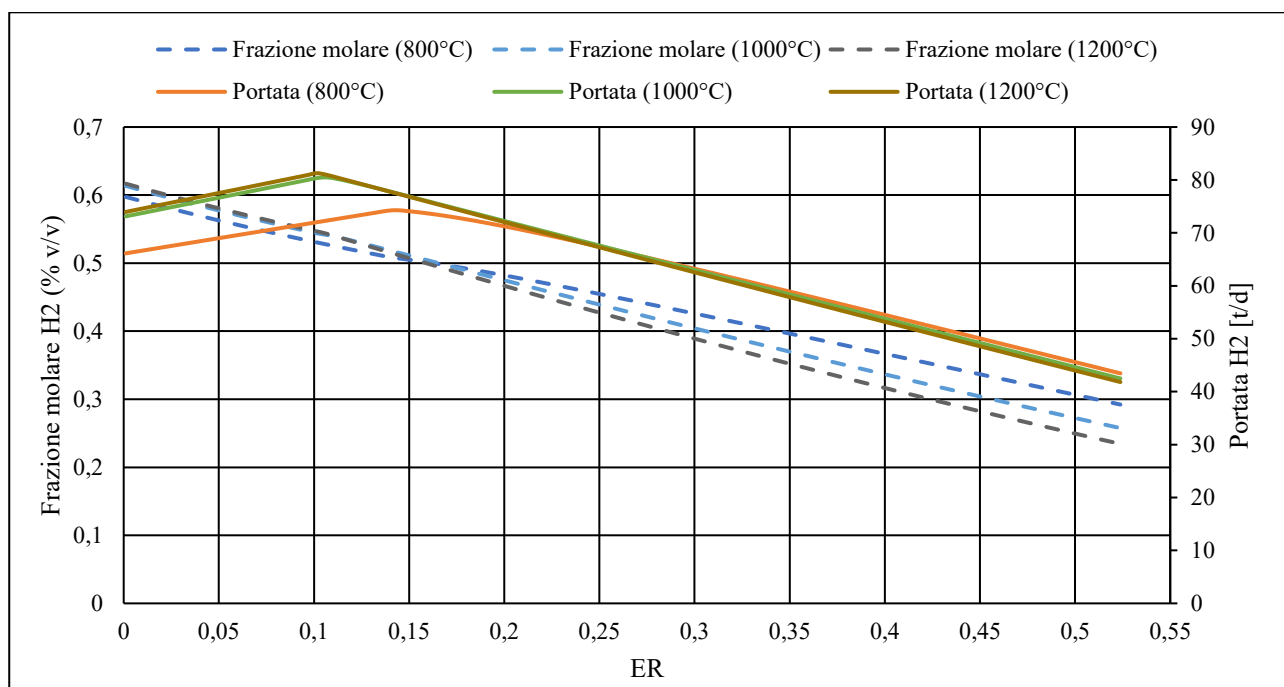


Figura 31: Andamento della frazione molare di idrogeno e della sua portata al variare dell'ER per diverse temperature

Come si può notare dagli andamenti riportati in *Figura 4.15*, temperature di gassificazione più elevate (curve verde e marrone) permettono di ottenere una portata di idrogeno maggiore. Poiché le curve riguardanti le temperature pari a 1000 °C e 1200 °C sono quasi completamente sovrapposte, sarà più conveniente impostare la temperatura del *BURNER* a 1000 °C in modo da dover impiegare meno calore avendo la medesima portata di idrogeno in uscita.

Dalla *Figura 4.15* si può inoltre notare che il parametro *ER* ottimale per la gassificazione del CDR sia 0.1. Questo risultato, diverso dalla gassificazione delle bucce di agrumi, è molto importante poiché consente una successiva vendita o riutilizzo dell'ossigeno in eccesso.

4.4.6.2 Ossigeno e vapore come agenti gassificanti

Ciò che si vuole valutare in questa sezione è la rilevanza del vapore come agente gassificante. Per fare questo si è mantenuta uguale al paragrafo precedente la portata di CDR in ingresso al processo, si è impostato un *ER* pari a 0.1 e la temperatura del *BURNER* pari a 1000 °C. Facendo variare il

rapporto S/B da 0 a 2 è stato possibile valutare l'andamento della frazione di idrogeno nella corrente $BURN-OUT$ e la portata di questo stesso componente in tonnellate al giorno nella corrente $H2RICH$.

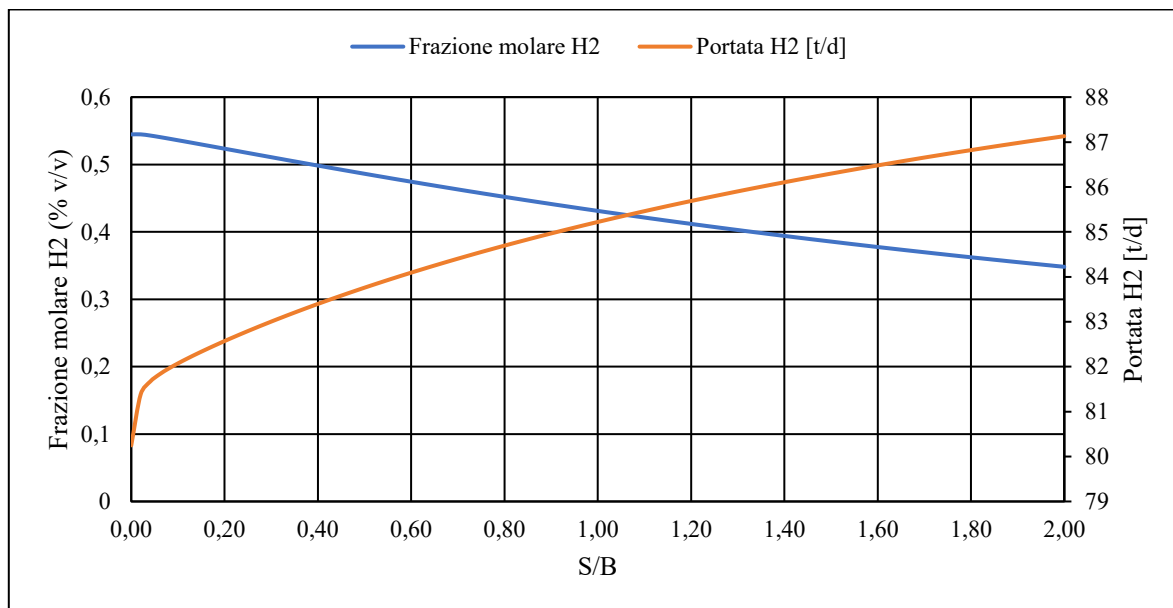


Figura 32: Andamento della frazione molare di idrogeno e della sua portata al variare di S/B

Dal grafico in *Figura 4.16* si può notare il medesimo andamento osservato nel *Paragrafo 4.4.4.2*, che permette nuovamente di osservare la rilevanza del vapore come agente gassificante nel caso in cui il prodotto desiderato sia l'idrogeno. Con questo risultato si può concludere che il rapporto S/B pari a 2 sia quello ottimale.

4.4.6.3 Ossigeno, vapore e aria come agenti gassificanti

Per completezza è stata valutata, come in precedenza, anche la possibilità di alimentare aria come agente gassificante supplementare ai due precedentemente designati, mantenendo la portata di CDR invariata e i rapporti ER e S/B pari a quelli ottimali ricavati in precedenza.

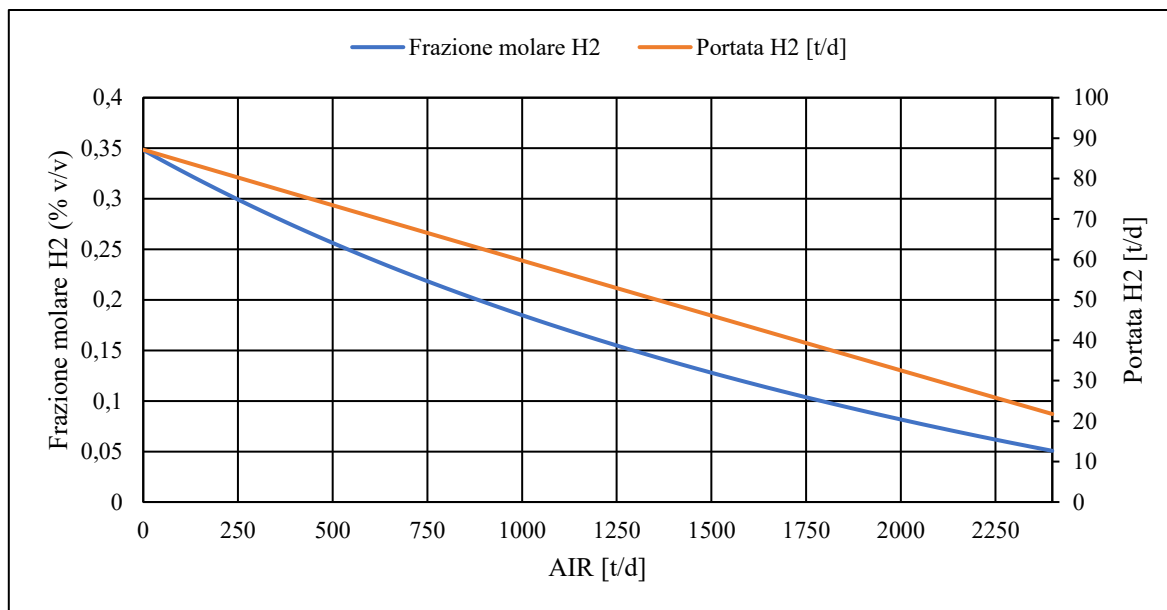


Figura 33: Andamento della frazione molare di idrogeno e della sua portata al variare della portata di aria alimentata

Il risultato mostrato in *Figura 4.17* dimostra nuovamente lo svantaggio nell'utilizzo di aria come agente gassificante; motivo per cui anche in queste simulazioni non verrà presa in considerazione.

Come si può notare dalle *Figure 4.15, 4.16 e 4.17* la portata di CDR alimentato al processo non permette di raggiungere l'obiettivo di 268 t/d di idrogeno; questo significa che è necessario aumentare il CDR in ingresso.

4.4.7 Simulazione conclusiva della gassificazione del CDR

Lo schema della simulazione conclusiva della gassificazione del CDR, che permette la produzione di una portata di idrogeno sufficiente per il processo Haber-Bosch e una concentrazione di CO tale da non avvelenare il catalizzatore al ferro di questo processo, è riportata in *Figura 4.18*.

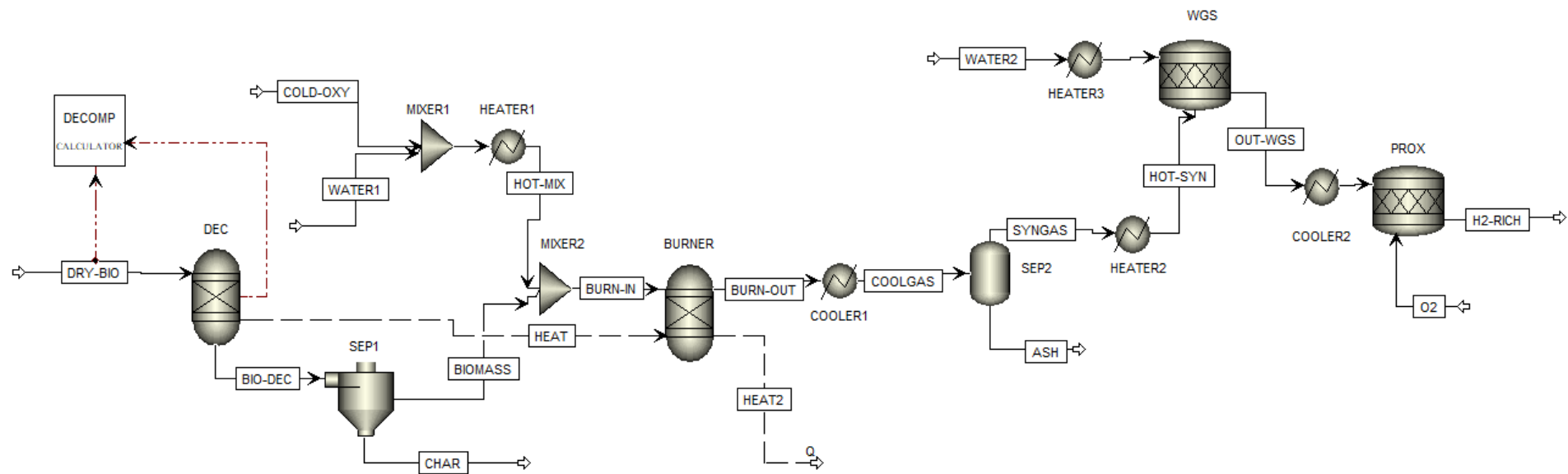


Figura 34: Schema di processo finale della gassificazione del CDR con Water Gas Shift e Preferential Oxidation

La portata di CDR con umidità pari al 23.3 % da alimentare al processo è pari a 1909 t/d.

Nella *Tabella 4.9* è riportata la composizione della corrente *BURN-OUT* uscente dal gassificatore.

Tabella 4.9: Composizione molare della corrente BURN-OUT

BURN-OUT	% mol/mol
H₂	34.81
H₂O	43.94
CO₂	9.02
CO	11.71
N₂	0.31
Ar	0.11
H₂S	0.05
Cl₂	0.05

In *Figura 4.18* si può osservare che sono state apportate alcune modifiche allo schema di processo precedentemente impostato. Infatti, per minimizzare la concentrazione di CO in uscita dal processo di gassificazione, si è introdotto un ulteriore reattore (*PROX*) che opera la cosiddetta *Preferential Oxidation*, cioè l'ossidazione preferenziale del monossido di carbonio, a 115 °C, con una conversione dell'100 % del CO e usa una corrente ricca di ossigeno che deriva dalla separazione criogenica dell'aria (*O₂*). La corrente *H₂-RICH* in uscita da questa sezione sarà successivamente alimentata al processo di purificazione, dove si avrà la rimozione di H₂S e CO₂.

In *Tabella 4.10* sono riassunti i parametri di progetto impostati e la portata di idrogeno risultante.

Tabella 4.10: Parametri di progetto della gassificazione del CDR

ER	S/B	T_{BURNER}	H₂
0.1	2.0	1000 °C	269 t/d

In *Tabella 4.11* si può osservare la composizione della corrente *H₂-RICH* in uscita dal processo di gassificazione. È importante osservare che ad altissima conversione (c. 100 %) del CO nel reattore *PROX* appena introdotto, la corrente in uscita dal processo di gassificazione rispetta le specifiche per i processi a valle.

Tabella 4.11: Portate massiche in uscita dal processo di gassificazione

<i>H2-RICH</i>	<i>% mol/mol</i>
H₂	67.04
H₂O	0.10
CO₂	31.88
N₂	0.55
Ar	0.27
H₂S	0.07
Cl₂	0.08

Come si può notare dalla *Tabella 4.11*, i composti H₂O, CO₂ e H₂S sono presenti in concentrazioni non ancora accettabili per sottoporre la corrente al processo Haber-Bosch; per questo motivo è necessario aggiungere una sezione di purificazione della corrente *H2-RICH*.

Il processo di gassificazione così progettato, e con il CDR come biomassa alimentata, genera un surplus di ossigeno con una concentrazione pari a 92.79 % pari a 47 t/d poiché 274 t/d sono impiegate come agente gassificante in questo processo (corrispondenti ad un *ER* pari a 0.1) e 155.7 t/d sono alimentate al reattore *PROX*. Si tratta di un aspetto piuttosto positivo in quanto questa corrente di ossigeno può essere venduta ad altri impianti.

4.5 Simulazione della purificazione del syngas

Come già detto, per rimuovere H₂S e CO₂ dal syngas è necessario sottoporre la corrente in uscita dalla gassificazione al processo di assorbimento con monoetanolamina. Per simulare su Aspen la purificazione del syngas è stato utilizzato il metodo termodinamico AMINES. Lo schema di processo è riportato in *Figura 4.19*.

4.5.1 Schema di processo

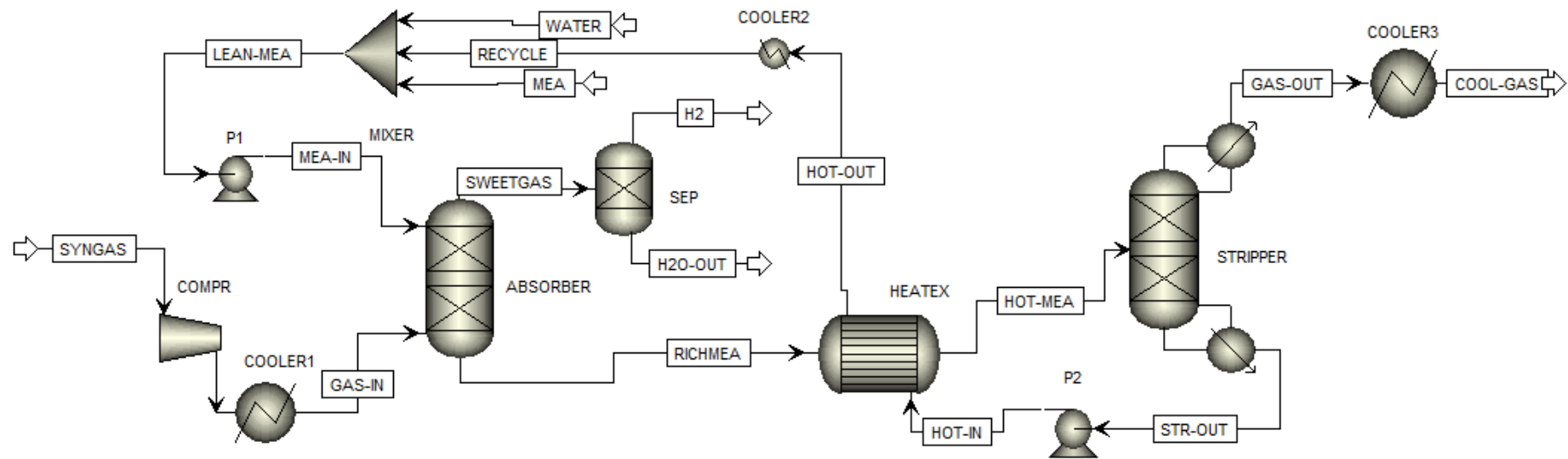


Figura 35: Schema di processo della purificazione del syngas

Come si può notare dallo schema in *Figura 4.19*, sono presenti due colonne: la prima opera l'assorbimento della CO_2 e dell' H_2S da parte di una soluzione di acqua e monoetanolamina e la seconda lo stripping. Entrambe le colonne sono impaccate con anelli metallici di tipo Pall (*Figura 4.20*), hanno un'altezza di 40 metri e un diametro di 3 metri [26].



Figura 36: Pall rings [http://it.chemxin-es.com/]

Nella prima colonna sono presenti 10 stadi, senza condensatore e ribollitore, essa opera alla pressione di 8 bar e la corrente *SYNGAS*, previa compressione a 8 bar e raffreddamento a $40\text{ }^\circ\text{C}$, è alimentata all'ultimo stadio, mentre *LEAN-MEA* al primo stadio. Per ogni stadio di questa colonna è stata impostata una *Murphree efficiency* pari a 0.25 [26]. La corrente *LEAN-MEA* consta di 25200 t/d e la sua composizione è riportata in *Tabella 4.12*.

Tabella 4.12: Composizione della corrente LEAN-MEA

H_2O (% w/w)	MEA (% w/w)	CO_2 (% w/w)
63.9	33.1	3.0

Dalla testa della colonna *ABSORBER* esce il gas addolcito (*SWEETGAS*), mentre dal fondo esce la MEA ricca di H_2S e CO_2 (*RICHMEA*). Questa corrente è riscaldata nell'*HEATEX* fino alla temperatura di $104.5\text{ }^\circ\text{C}$ per essere alimentata alla colonna di stripping. La colonna *STRIPPER* è costituita da 6 piatti, un condensatore parziale e un ribollitore parziale, opera a 1.8 bar e presenta un rapporto di riflusso molare pari a 0.3. In questo caso, per ogni stadio della colonna è stata impostata una *Murphree efficiency* pari a 1 [26]. Dall'alto di questa colonna esce la corrente *GAS-OUT* (5280 t/d) composta principalmente da H_2O , CO_2 , H_2S e tracce di MEA e dal basso la MEA purificata.

Questa corrente è pronta per essere nuovamente alimentata all'*ABSORBER* in seguito al passaggio nell'*HEATEX* e a un'aggiunta di MEA e H₂O per ristabilire la concentrazione e la portata necessarie al trattamento del syngas. La corrente *SWEETGAS* uscente dalla colonna *ABSORBER* è successivamente alimentata separatore *SEP* dove si ha la separazione di tutta l'acqua presente. La corrente *H2* finale può quindi essere alimentata al processo Haber-Bosch perché priva di veleni in concentrazioni pericolose per il catalizzatore.

Il separatore *SEP* è in grado di separare tutta l'acqua presente nella corrente alimentata grazie alla presenza di un demister. Si tratta di un'apparecchiatura in grado di separare tutte le goccioline di liquido che vengono trascinate dalla corrente gassosa che esce dall'alto dell'apparecchiatura. Poiché sul software *Aspen Plus* non è possibile simulare questo tipo di apparecchio, è stato impostato un separatore che permette la separazione di tutta l'acqua presente.

Verificando la portata e la composizione di RECYCLE dopo una prima purificazione del syngas con una portata della corrente *LEAN-MEA* pari a 25200 t/d, è stato calcolato il quantitativo di MEA e H₂O da introdurre nel sistema ad ogni ciclo di trattamento del syngas mediante le correnti *MEA* e *WATER*. Ne risulta che le portate di MEA e H₂O da alimentare al processo per ottenere una buona purificazione del syngas sono:

- MEA: 19 t/d
- WATER: 2477 t/d

Grazie a questo processo si ha una rimozione molto spinta (quasi del 100 %) dei gas acidi, sia di CO₂ che di H₂S. La composizione e la portata della corrente *H2* che deve essere alimentata al processo Haber-Bosch è riportata in *Tabella 4.13*.

Tabella 4.13: Composizione della corrente H2 in uscita dalla purificazione

<i>H2</i>	333 t/d
% mol/mol	
H₂	98.67
N₂	0.81
Ar	0.40
Cl₂	0.12

Dalla tabella si può notare che nella corrente *H2* ha già soddisfatto le specifiche necessarie per evitare avvelenamento al catalizzatore al ferro utilizzato per la sintesi dell'ammoniaca. Sul software *Aspen Plus*, infatti, la frazione molare di CO₂ nella corrente *H2* corrisponde a $3 \cdot 10^{-6}$, cioè 3 ppm.

5 ANALISI DI INVENTARIO

Il metodo di analisi e confronto applicato ai due processi produttivi di ammoniaca, quello tradizionale e quello proposto in questa tesi, è la *Life Cycle Analysis* (LCA). Per procedere con la valutazione di sostenibilità ambientale ed energetica è prima necessario fare l'analisi d'inventario, definire cioè tutte le correnti di energia e materia implicate nel processo. Nel fare questo risulta necessario l'utilizzo di un software che fornisca i dati di CED e GWP dei prodotti di interesse, ma anche e soprattutto dell'ammoniaca prodotta da gas naturale per operare un confronto. Il software più utilizzato per l'analisi del ciclo vita è *SimaPro*. Tutta l'analisi di inventario è volta alla definizione dei consumi di materia ed energia riferiti all'unità funzionale stabilita nella fase di definizione degli obiettivi, cioè il chilogrammo di ammoniaca prodotto.

5.1 Software *SimaPro*

SimaPro (*System for Integrated Environmental Assessment of Products*) è uno strumento professionale per raccogliere e analizzare le performance ambientali di processi, prodotti e servizi. Grazie a questo software è possibile modellare cicli vita anche molto complessi in modo sistematico, seguendo le norme ISO 1404-14044.

Nel caso di questa tesi è stato indispensabile per ricavare i valori di CED (MJ/kg) e GWP (kg CO_{2eq}/kg) dei materiali utilizzati per la costruzione e il funzionamento dell'impianto di produzione di ammoniaca e confrontarli con i valori tabulati per la produzione di questo composto mediante il processo tradizionale, che utilizza il gas naturale. Per ricavare i valori appena citati è stato necessario definire l'unità funzionale (solitamente il chilogrammo di prodotto)

5.2 *Flussi di energia*

I flussi di energia implicati tipicamente in un processo produttivo si possono suddividere convenzionalmente in energia diretta ed indiretta. L'energia diretta corrisponde ai kW (consumi elettrici e termici) spesi per il funzionamento dell'impianto e perciò per ottenere il prodotto desiderato. L'energia indiretta consiste invece nella somma delle diverse tipologie di energie spese per la costruzione delle differenti sezioni del sistema in esame, ad esempio materiali di costruzione, prodotti chimici per il funzionamento, ecc. In questa sezione si tratterà solamente l'energia diretta in quanto gli elementi costituenti l'energia indiretta fanno riferimento ai flussi di materia calcolati nella sezione seguente. L'energia indiretta riferita a questi sarà considerata nel calcolo del CED.

5.2.1 Energia diretta senza integrazione di calore

Poiché si sta considerando un impianto di produzione di ammoniaca di medie dimensioni, è necessario prevedere la presenza di un impianto di cogenerazione interno alla fabbrica. Si ipotizza che per ottenere energia termica ed elettrica sia bruciato metano e le efficienze di conversione in energia elettrica e termica sono riportate in *Tabella 5.1*.

Tabella 5.1: Efficienze elettriche e termiche dell'impianto di cogenerazione

η_{electric}	0.45
η_{thermal}	0.41

Relativamente alle richieste di freddo, esse sono state considerate in due modi differenti:

- Se è necessario raggiungere una temperatura al di sopra di 0 °C, è stata considerata l'acqua come fluido refrigerante con il suo coefficiente di prestazione (COP) pari a 3.49;
- Se è necessario raggiungere una temperatura al di sotto di 0 °C, è stata considerata l'ammoniaca come fluido refrigerante, con il suo coefficiente di prestazione (COP) pari a 4.07.

Dividendo le richieste energetiche di freddo per il rispettivo COP è possibile ottenere la richiesta in termini di energia elettrica necessaria per il funzionamento del ciclo frigorifero. Questa richiesta sarà sommata all'energia elettrica necessaria per le altre *utilities* e successivamente divisa per l'efficienza elettrica.

Nelle seguenti sezioni sono riportati i consumi di energia diretta (elettrica e termica) per ogni sezione dell'impianto. I consumi sono suddivisi in base alla richiesta termica (*Thermal*) ed elettrica (*Electric*); la richiesta elettrica è a sua volta suddivisa in richieste elettriche dovute alla refrigerazione (a carico di acqua o ammoniaca) e richieste elettriche dirette. I dati dei consumi energetici sono stimati sulla base delle simulazioni precedentemente descritte sul software *Aspen Plus*.

5.2.1.1 Processo Haber-Bosch

Per quanto riguarda il processo Haber-Bosch le uniche apparecchiature che contribuiscono alla definizione dell'energia diretta sono il compressore e lo scambiatore di calore. Infatti, il reattore di sintesi dell'ammoniaca, lavorando a temperature e pressioni molto elevate, ha la potenzialità di liberare calore riutilizzabile in altre sezioni dell'impianto. Al momento questo calore non viene

considerato, ma risulterà fondamentale quando si effettueranno i calcoli comprensivi di integrazione di calore. Nella seguente tabella sono riportati quindi i consumi di questa sezione del processo. In questa sezione le richieste di freddo sono soddisfatte dall'ammoniaca come fluido refrigerante.

Tabella 5.2: Consumi sezione H-B

	<i>Electric</i>	
	<i>Cold Requirement (kW)</i>	<i>EE (kW)</i>
<i>COLLER</i>	39471	-
<i>COMPR</i>	-	102634
<i>TOT</i>	39471	102634
<i>TOT al cogeneratore*</i>	226778	
<i>Energia totale</i>	226778	

* $\eta_{\text{thermal}} = 0.41$; $\eta_{\text{electric}} = 0.45$; $\text{COP}(\text{NH}_3) = 4.07$; $\text{COP}(\text{H}_2\text{O}) = 3.49$.

Come si può vedere in *Tabella 5.2*, nel caso del *COOLER* è indispensabile l'utilizzo dell'ammoniaca per raffreddare la corrente fino alla temperatura di $-93\text{ }^\circ\text{C}$. Si è considerato il raffreddamento della suddetta apparecchiatura in due diverse fasi: un primo raffreddamento fino a $35\text{ }^\circ\text{C}$ mediante l'acqua in uno scambiatore di calore a fascio tubiero e un successivo ciclo frigorifero che porti la corrente fino a $-93\text{ }^\circ\text{C}$.

5.2.1.2 Separazione criogenica dell'aria

In *Tabella 5.3* sono riportati i consumi di energia diretta necessari per questa sezione dell'impianto. Per quanto riguarda le apparecchiature *MH-1* e *MH-2*, è stato considerato il 10 % del calore scambiato tra le correnti come contributo di energia di refrigerazione per l'avvio dell'impianto. Il ribollitore della colonna a bassa pressione e il condensatore della colonna ad alta pressione hanno la medesima richiesta energetica, questo è dovuto all'impostazione della separazione criogenica dell'aria in due colonne. Per questo motivo questi due valori non saranno conteggiati nella richiesta energetica finale. In questa sezione le richieste di freddo sono soddisfatte dall'ammoniaca come fluido refrigerante.

Tabella 5.3: Consumi sezione CAS

	<i>Thermal</i>		<i>Electric</i>
	E_{th} (kW)	Cold Requirement (kW)	EE (kW)
MH-1	-	19	-
MH-2	-	574	-
C-1	-	-	2739
C-2	-	-	2877
C-3	-	-	218
Ribollitore HPC	2534	-	-
Condensatore LPC	-	2650	-
P-1	-	-	3
TOT	2534	3243	5837
TOT al cogeneratore*	6182		14743
<i>Energia totale</i>		20924	

* $\eta_{thermal} = 0.41$; $\eta_{electric} = 0.45$; COP (NH₃) = 4.07; COP (H₂O) = 3.49.

5.2.1.3 Gassificazione del CDR

In Tabella 5.4 sono riportati i risultati totali di energia per la sezione di gassificazione.

Tabella 5.4: Consumi sezione GAS

	<i>Thermal</i>
	E_{th} (kW)
Gassificatore	35875
HEATER1	127033
HEATER2	27211
HEATER3	12015
TOT	202134
TOT al cogeneratore	493010
<i>Energia totale</i>	493010

Come si può notare dalla precedente tabella, in questa sezione il contributo con un peso maggiore è quello termico. Così come nelle altre sezioni sono presenti utilities minori che utilizzano energia elettrica, ma in questa fase non vengono conteggiate.

5.2.1.4 Purificazione del syngas

In *Tabella 5.5* sono riportati i risultati totali di energia per la sezione di purificazione del syngas. In questa sezione le richieste di freddo sono soddisfatte dall'acqua come fluido refrigerante.

Tabella 5.5: Consumi sezione PUR

	<i>Thermal</i>	<i>Electric</i>	
	<i>E_{th} (kW)</i>	<i>Cold requirement (kW)</i>	<i>EE (kW)</i>
<i>COMPR</i>	-	-	28095
<i>P1</i>	-	-	221
<i>P2</i>	-	-	6
<i>Condensatore STRIPPER</i>	-	29451	-
<i>Ribollitore STRIPPER</i>	136131	-	-
<i>TOT</i>	136131	29451	28322
<i>TOT al cogeneratore*</i>	332027		81691
<i>Energia totale</i>		413718	

* $\eta_{\text{thermal}} = 0.41$; $\eta_{\text{electric}} = 0.45$; $\text{COP}(\text{NH}_3) = 4.07$; $\text{COP}(\text{H}_2\text{O}) = 3.49$.

5.2.1.5 Intero processo

Riassumendo, i consumi di energia termica ed energia elettrica dell'intero processo sono riportati di seguito.

Tabella 5.6. Consumi intero processo

Energia	<i>Thermal (kW)</i>	<i>Electric (kW)</i>
	831218	323212
<i>TOT (kW)</i>		1324608
%	72 %	28 %

Dalla *Tabella 5.6* si deduce che la maggior parte dell'energia diretta impiegata nell'impianto (72 %) è energia termica. Perciò, per risparmiare metano da alimentare all'impianto di cogenerazione, è stata impostata un'integrazione di calore sull'intero processo.

5.2.2 Energia diretta con integrazione di calore

Per minimizzare i consumi energetici, in particolare termici, e le perdite di calore è stata fatta un'integrazione di calore tra le apparecchiature. Per rendere il più verosimile possibile questa integrazione sono state considerate delle perdite di calore pari al 30 % nel caso in cui l'integrazione sia fatta all'interno della stessa sezione dell'impianto e pari al 35 % se si tratta di apparecchiature appartenenti a sezioni diverse. Quando la richiesta di calore riguarda temperature molto elevate si è considerato che il 10 % del calore sia somministrato dal cogeneratore. I risultati di questa operazione sono riportati in *Tabella 5.7*.

Tabella 5.7 Consumi intero processo con integrazione di calore

Energia	Thermal (kW)	Electric (kW)
	39734	304459
<i>TOT (kW)</i>	1324608	
%	12 %	88 %

Come si può notare il carico termico è diminuito notevolmente e questa operazione permette anche di diminuire l'acqua di processo utilizzata per gli scambiatori di calore.

5.3 Flussi di materia

Si considerano flussi di materia, oltre alle materie prime necessarie per il processo, anche i materiali necessari per la costruzione dell'impianto, i catalizzatori delle reazioni e i componenti chimici utilizzati per la purificazione del syngas. I flussi di materia contribuiscono alla definizione sia del CED che del GWP dell'ammoniaca prodotta mediante questo processo perché ognuno di questi materiali possiede una propria impronta ambientale (CED e GWP) in base al processo utilizzato per ottenerlo.

Nella *Tabella 5.8* sono riportati i materiali costruttivi e i flussi di materia che interessano ogni sezione dell'impianto. Gli acciai sono stati scelti in base alle condizioni operative (temperatura e pressione) della singola sezione.

Tabella 5.8: Dati di inventario riferiti al processo in esame

Sezione dell'impianto	Dati inventario
<i>CAS</i>	Acciaio
	9 % Nickel Steel
	Acqua
	NH ₃
<i>GAS</i>	316 Stainless Steel
	Catalizzatore WGS
	Catalizzatore PROX
	Acqua
	CDR
<i>PUR</i>	316 Stainless Steel
	MEA
	Acqua
<i>H-B</i>	ASTM A542 Alloy Steel
	Catalizzatore H-B
	Acqua
	NH ₃

A questi flussi sopra indicati si aggiunge il metano necessario per la combustione nel cogeneratore.

5.3.1 Quantificazione dei materiali costruttivi

Per calcolare i kilogrammi di acciaio necessari per la costruzione dell'intero impianto di produzione di ammoniaca, è stato necessario considerare in modo differente le apparecchiature coinvolte. Alcune di esse sono state considerate di forma simil-cilindrica, altre sono state progettate direttamente sul software *Aspen Plus*, infine per le ultime è stato necessario fare delle ipotesi. Al termine di questa valutazione, ottenuti i kilogrammi di acciaio necessari, sarà necessario sommare a questo valore un 15 % in più in modo da tener conto di tutte le altre apparecchiature (come pompe e compressori) e delle tubazioni.

5.3.1.1 Apparecchiature di forma simil-cilindrica

È stato ipotizzato che le apparecchiature come reattori, separatori e flash abbiano una forma simil-cilindrica. Per ottenere il volume, e di conseguenza i kg di acciaio utilizzati conoscendone la densità, è stata utilizzata la seguente procedura per le apparecchiature appena citate.

- dal software *Aspen Plus* è stata ricavata la portata volumetrica (m^3/s);
- moltiplicandola per un tempo di permanenza ragionevole in base all'apparecchiatura si è ottenuto il volume interno;
- è stato aggiunto un 15% del volume per considerare i fondi curvi dell'apparecchiatura;
- ipotizzando un rapporto H/d (altezza su diametro) pari a 10 si è ricavato il diametro dell'apparecchiatura mediante la formula (5.1), derivata dalla formula inversa del volume del cilindro

$$d [m] = \sqrt[3]{\frac{4V_{int} [m^3]}{10\pi}} \quad (5.1)$$

- è stata poi calcolata l'altezza dell'apparecchiatura, pari a 10 volte il diametro;
- si è ipotizzato uno spessore delle pareti pari a 5 mm nella maggior parte dei casi;
- il volume di acciaio si è infine ottenuto mediante la formula (5.2)

$$V_{acciaio} [m^3] = H [m]\pi(s^2 + ds)[m^2] \quad (5.2)$$

- in ultimo, moltiplicando per la densità dell'acciaio, si è ricavato il numero di kilogrammi necessari per ogni singola apparecchiatura.

Nel caso del reattore Haber-Bosch, nel quale la reazione avviene a 200 bar, è stato considerato un reattore esterno di spessore elevato ed uno più intero con caratteristiche standard.

5.3.1.2 Scambiatori di calore, condensatori e ribollitori

Al fine di dimensionare gli scambiatori di calore in cui è necessario effettuare un raffreddamento della corrente interessata, il software *Aspen Plus* permette di progettare lo scambiatore a fascio tubiero in base ai requisiti costruttivi di interesse, al calore scambiato, alle temperature e alle portate delle correnti in ingresso. Per operare i raffreddamenti delle correnti è stata utilizzata acqua a 25 °C e 1 bar. Ciò che risulta dal software è uno schema di progetto dello scambiatore a fascio tubiero come quello riportato in *Figura 5.1*. Come si può notare in fondo a questo schema è presente anche il dato (in kg di acciaio) riferito al peso dello scambiatore vuoto. Per gli scambiatori *H-1*, *H-2*, *H-3* della sezione *CAS* è stato impostato il materiale "*Carbon steel*" in quanto lo scambio di calore avviene per temperature comprese tra 40 °C e 170 °C. Nella seguente figura si può osservare la progettazione dello scambiatore *H-1* della sezione *CAS*.

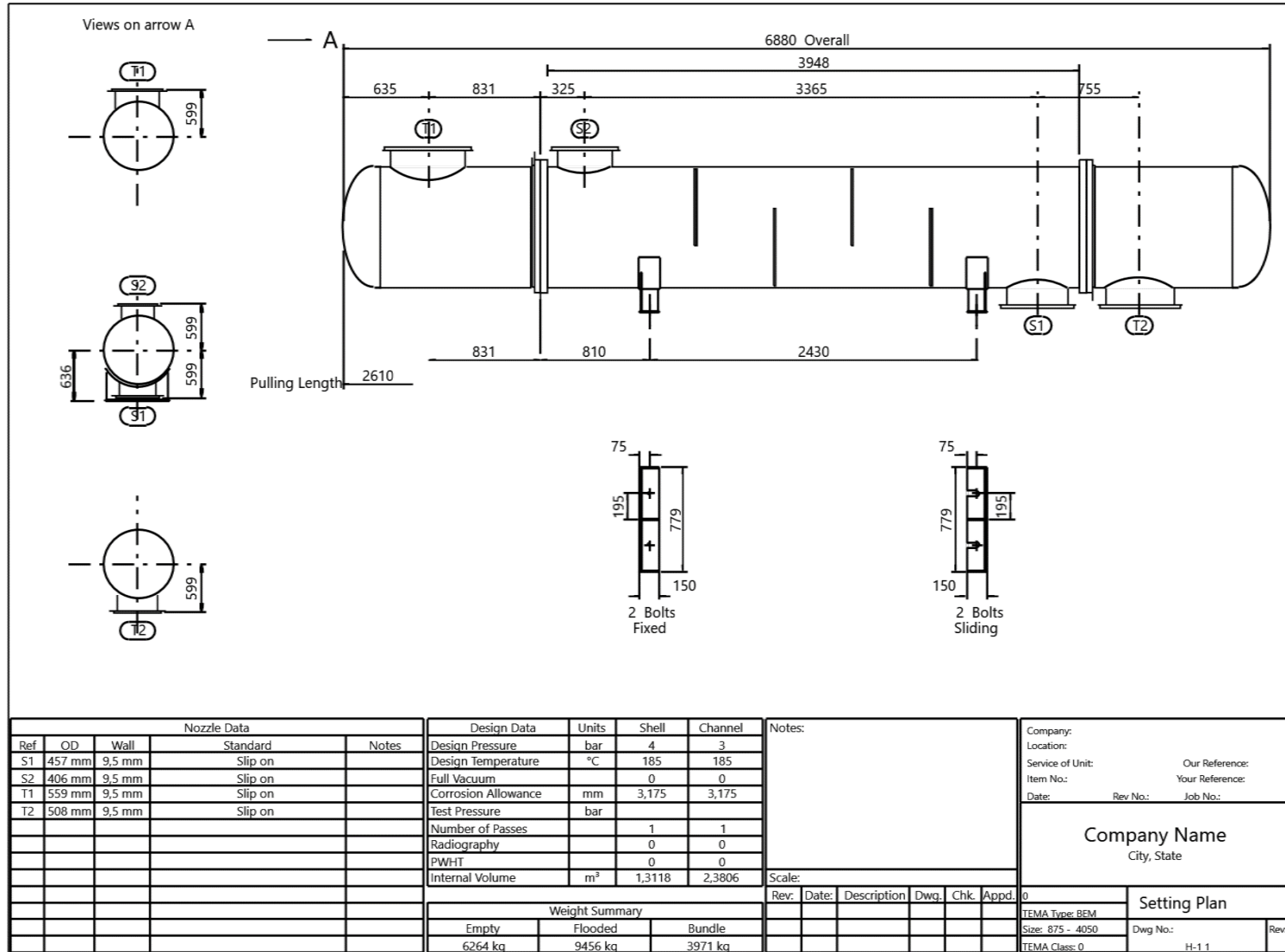


Figura 37: Esempio di schema di progetto dello scambiatore H-1 nella sezione CAS

Per quanto riguarda gli scambiatori di calore della sezione *CAS* che operano a temperature molto basse (come *MH-1*, *MH-2*, i condensatori e i ribollitori delle colonne di distillazione) non è stato possibile dimensionare l'apparecchiatura mediante il software, perciò si è ipotizzata la dimensione, e di conseguenza i kilogrammi di acciaio con il 9 % di nichel in base alle portate trattate. Nel caso di portate molto inferiori ai valori di riferimento i kilogrammi di acciaio sono stati scalati. Poiché su *Aspen* non è presente l'acciaio desiderato, si è impostato *3.5Ni steel* su uno scambiatore di calore già dimensionato e da questo si è ricavato il peso dello scambiatore di calore desiderato. Nella realtà il condensatore della colonna ad alta pressione e il ribollitore della colonna a bassa pressione sono la stessa apparecchiatura; perciò, questa è stata dimensionata una sola volta con i criteri appena citati.

Per gli scambiatori di calore che operano un riscaldamento della corrente interessata è stato ipotizzato l'utilizzo di scambiatori a tubi di fumo, anche questi non dimensionabili su *Aspen Plus*. Ipotizzando che abbiamo una dimensione simile ad uno scambiatore di calore a fascio tubiero, per il loro dimensionamento è stato fatto lo stesso ragionamento di portate già citato per la sezione *CAS*.

5.3.1.3 Colonne di distillazione, assorbimento e stripping

Le colonne di distillazione della sezione di separazione criogenica dell'aria e le colonne di assorbimento della sezione di purificazione del syngas sono state dimensionate mediante *Aspen Plus* grazie alla definizione degli interni della colonna (*Column Internals*). Per le colonne della sezione *CAS*, mediante l'opzione *Trayed* è possibile definire una colonna a piatti e anche la distanza tra un piatto e il successivo; il programma dimensiona automaticamente la colonna definendo di conseguenza l'altezza e il diametro. Per quanto riguarda invece le colonne di assorbimento e stripping sono state progettate come colonne impaccate (*Packed*) definendo l'altezza del riempimento per ogni stadio (HEPT) pari a 4 metri.

Tutte le apparecchiature sono riportate in *Tabella 5.9* con i relativi riferimenti ai kilogrammi di acciaio necessari per la costruzione. Si ipotizza che la durata di queste tipologie di acciai sia prossima ai 30 anni e nella riga **TOT** della suddetta tabella è stato considerato un 20 % in più di acciaio per far fronte agli eventuali ricambi. Dopo aver calcolato i kilogrammi di acciaio su base giornaliera è stato possibile ricavare i kilogrammi di acciaio necessari per kilogrammo di ammoniaca prodotta, l'unità funzionale in esame in questo processo.

Tabella 5.9: Kilogrammi di acciaio impiegati per ciascuna apparecchiatura

Sezione processo	Apparecchiatura	Acciaio (kg)
H-B	<i>REACTOR</i>	18088
	<i>COOLER</i>	214548
	<i>FLASH</i>	460
CAS	<i>MH-1</i>	5987
	<i>MH-2</i>	5987
	<i>H-1</i>	6130
	<i>H-2</i>	8369
	<i>H-3</i>	2883
	<i>HPC</i>	13868
	<i>Ribollitore HPC</i>	1258
	<i>Condensatore HPC / Ribollitore LPC</i>	2516
	<i>LPC</i>	11212
	<i>Condensatore LPC</i>	5031
	<i>S-1</i>	2743
	<i>S-2</i>	1428
	<i>F-1</i>	2237
	<i>F-2</i>	572
	<i>F-3</i>	944
<i>F-4</i>	487	
GAS	<i>SEP1</i>	26641
	<i>SEP2</i>	22910
	<i>Gassificatore</i>	55891
	<i>COOLER1</i>	77832
	<i>COOLER2</i>	3688
	<i>HEATER1</i>	43125
	<i>HEATER2</i>	60844
	<i>HEATER3</i>	20251
	<i>WGS</i>	24877
	<i>PROX</i>	26419

	<i>ABSORBER</i>	16928
	<i>STRIPPER</i>	16928
	<i>Condensatore STRIPPER</i>	77832
	<i>Ribollitore STRIPPER</i>	1442
PUR	<i>HEATEX</i>	57576
	<i>COOLER1</i>	55316
	<i>COOLER2</i>	5055
	<i>FLASH</i>	1647
	TOT (apparecchiature primarie)	901208
	TOT (tutte le apparecchiature)	1036389
	TOT	1243667
	kg ACCIAIO al giorno	114
	kg ACCIAIO/kg NH₃	0.000076

Per l'impronta ambientale, si è deciso di utilizzare un'unica voce modello per rappresentare l'acciaio richiesto (*engineering steel*), anche se esistono differenze tra i diversi tipi come descritto sopra. Tale scelta si basa sulle differenze marginali che possono essere attribuite ai diversi tipi di acciaio in base alle quantità e ai tipi che sono in gioco nella presente analisi.

5.3.2 Quantificazione dell'acqua di processo

L'acqua utilizzata all'interno di questo impianto può essere di due tipi:

- Acqua di reazione finalizzata alla produzione di ammoniaca;
- Acqua di raffreddamento per il funzionamento degli scambiatori di calore a fascio tubiero.

L'acqua di reazione necessaria è stata calcolata precedentemente grazie alle simulazioni su *Aspen Plus* del *Capitolo 4*.

Grazie al tipo di progettazione impostato nella sezione precedente, è inoltre possibile risalire anche al quantitativo di acqua di raffreddamento necessaria per l'apparecchiatura in esame. Nella *Tabella 5.10* sono riportati i kilogrammi all'ora di acqua di reazione utilizzata nelle sezioni di gassificazione e di purificazione del syngas, mentre in *Tabella 5.11* l'acqua di raffreddamento necessaria per gli scambiatori di calore.

Tabella 5.10: Consumo di acqua di reazione del processo

Acqua di reazione	
Sezione processo	H₂O (kg/h)
<i>GAS</i>	122000
	12900
<i>PUR</i>	103200
TOT	238100

Tabella 5.11: Consumo di acqua di raffreddamento del processo

Acqua di raffreddamento	
Sezione processo	H₂O (kg/h)
<i>H-B</i>	17704256
<i>CAS</i>	753208
<i>GAS</i>	23346187
	4349912
	40000
<i>PUR</i>	3130778
	4281772
	6600791
TOT	60206904

In Tabella 5.12 si trova il quantitativo totale di acqua utilizzata nell'impianto e anche i kilogrammi necessari per produrre l'unità funzionale.

Tabella 5.12: Consumo totale di acqua senza integrazione di calore

TOT acqua	60445004 kg/h
kg ACQUA/kg NH₃	967

In alcune apparecchiature operanti a temperature molto basse è necessario utilizzare un fluido refrigerante diverso dall'acqua. Il composto che maggiormente si presta a questo scopo è l'ammoniaca. In questi casi sarà impostato un ciclo frigorifero utilizzando proprio l'ammoniaca prodotta nell'impianto. Poiché i quantitativi necessari per questi cicli frigoriferi sono decisamente

bassi rispetto alla produzione giornaliera di ammoniaca, non è stato necessario aumentarne la produzione per poterla sfruttare anche in queste apparecchiature.

Operando l'integrazione di calore spiegata del *Paragrafo 5.2.2* è possibile risparmiare la maggior parte dell'acqua raffreddamento; il consumo finale è riportato in *Tabella 5.13*.

Tabella 5.13: Consumo totale di acqua con integrazione di calore

TOT acqua	6258790 kg/h
kg ACQUA/kg NH₃	100

Si è mantenuto un 10 % di acqua di raffreddamento per eventuali necessità di start-up del processo.

5.3.3 Quantificazione delle emissioni dirette del processo

Le emissioni dirette che si possono identificare in questo processo riguardano la CO₂ e l'H₂S rimosse dal syngas prima della sintesi dell'ammoniaca e l'O₂ residuo prodotto nella separazione criogenica dell'aria e non utilizzato nella gassificazione. Per quanto riguarda la CO₂ e l'H₂S, come già detto in precedenza, questo passaggio è molto importante per evitare l'avvelenamento del catalizzatore del processo Haber-Bosch. In *Tabella 5.14* sono riportati i quantitativi emessi di queste tre sostanze (kg/h) e rapportati all'unità funzionale, cioè per kilogrammo di ammoniaca prodotta.

Tabella 5.14: Emissioni dirette dell'intero processo

	CO₂	H₂S	O₂
TOT (kg/h)	116554	198	1958
kg/kg NH₃	1.865	0.003	0.031

Ciò che è importante sottolineare riguardo a questa corrente di CO₂ e H₂S è che non si tratta di vere e proprie emissioni di gas serra nell'ambiente, ma piuttosto di sottoprodotti del processo. La sezione di purificazione del syngas è tanto onerosa quanto necessaria per la sintesi dell'ammoniaca, ma permette di produrre una corrente che, se separata dall'acqua, è pura al 99 % molare di CO₂.

Sia questa corrente, che quella di ossigeno, sono molto adatte a subire diverse strategie di valorizzazione all'interno di altre industrie o eventualmente in loco.

5.3.4 Catalizzatori

Un altro importante flusso di materia da considerare è quello caratterizzato dai catalizzatori delle reazioni. In questo processo sono presenti tre reazioni catalizzate e i quantitativi di catalizzatori necessari per le reazioni sono riportati in *Tabella 5.15*.

Tabella 5.15: Consumi dei catalizzatori nel processo

	Catalizzatore H-B	Catalizzatore WGS	Catalizzatore PROX
TOT (kg/d)	136	787	18
kg cat. /kg NH₃	$9 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$

Per calcolare i kilogrammi di catalizzatori sono state fatte valutazioni differenti in base al processo e ai dati ricavati in letteratura.

La massa dei catalizzatori dei processi Haber-Bosch e Water Gas Shift è stata ricavata mediante la densità dello stesso. Per il processo Haber-Bosch ho considerato di riempire totalmente il reattore interno (63 m³), mentre per il Water Gas Shift, trattandosi di un reattore tubolare ho ipotizzato un riempimento pari a circa un terzo del volume totale del reattore (200 m³). Dopo aver moltiplicato per la densità del catalizzatore, senza considerare il grado di vuoto presente per eseguire una stima conservativa, si ricavano i kilogrammi di catalizzatore per una durata di circa tre anni. Dopo aver ricavato i kilogrammi al giorno, questo valore viene parametrizzato in termini dell'unità funzionale (kilogrammo di ammoniaca).

In riferimento al processo di ossidazione preferenziale del CO, invece, conoscendo la velocità spaziale, cioè la portata di gas che il catalizzatore può far reagire per ogni grammo, è stato ricavato il peso di catalizzatore necessario per la sintesi di 1500 tonnellate al giorno di ammoniaca. Ipotizzando una durata del catalizzatore pari a due anni, sono stati ricavati i kilogrammi di catalizzatore anche in termini dell'unità funzionale (per kilogrammo di ammoniaca).

5.3.5 Metano per l'impianto di cogenerazione

L'ultimo flusso di materia da considerare riguarda la portata di metano necessaria per il funzionamento dell'impianto di cogenerazione in modo da garantire il servizio termico ed elettrico calcolato nel *Paragrafo 5.2.2*. Questo calcolo viene effettuato basandosi solo sui consumi relativi all'integrazione di calore.

Per ricavare questa portata è necessario conoscere il potere calorifico del metano (50 MJ/kg). Dividendo i MW totali (344 MW) di energia diretta necessari per il funzionamento dell'impianto per il potere calorifico di questo composto è possibile ricavare la portata (in kg/s) di metano. Normalizzando questa portata sull'unità funzionale si ottengono i kilogrammi di metano necessari per ogni kilogrammo di ammoniaca prodotto. In *Tabella 5.16* è possibile osservare i risultati ottenuti.

Tabella 5.16: Consumo di metano nell'impianto

TOT CH₄	6.9 kg/s
kg CH₄/kg NH₃	0.397

6 ANALISI DEGLI IMPATTI

Per poter analizzare e confrontare gli impatti di questa tecnologia proposta con quelli del processo tradizionale di produzione di ammoniaca è innanzitutto necessario raccogliere i dati relativi al CED e al GWP di tutti i materiali utilizzati. Questa raccolta dati è fatta grazie al software *SimaPro* utilizzando la versione 9.1.1.1.

6.1 Raccolta dati da *SimaPro*

Per poter fare un confronto a livello ambientale ed energetico tra il processo proposto in questa tesi e quello tradizionale mediante steam reforming del gas naturale, è necessario raccogliere i parametri di confronto (CED e GWP) per questa seconda metodologia di produzione ampiamente studiata. Questi valori sono riportati in *Tabella 6.1* e i riferimenti del software *SimaPro* si possono osservare nell'Appendice.

Tabella 6.1: CED e GWP del processo di produzione di ammoniaca da gas naturale

Produzione di ammoniaca da gas naturale	
CED (MJ/kg)	34.7 - 35.7
GWP (CO₂ eq/kg)	2.02 - 2.06

Questi due valori sono indispensabili per confrontare, a parità di ammoniaca prodotta, la sostenibilità ambientale ed energetica del processo di produzione proposto in questa tesi. Nelle seguenti sezioni sarà considerata una media tra i due valori ricavati dal software.

Sul software sono presenti i principali materiali utilizzati nel processo in esame e da questo si possono ricavare i valori di CED e GWP. Per quanto riguarda i catalizzatori, non sono presenti nel database i dati di tutti i composti che li caratterizzano, per questo motivo è stato necessario sostituire i dati delle molecole mancanti con quelli relativi a composti caratterizzati da una sintesi simile, e perciò con valore potenzialmente simile di CED e GWP. È stato possibile calcolare il CED e il GWP di ciascun catalizzatore proporzionando i contributi di ciascun composto che lo caratterizza. Nella *Tabella 6.2* sono riportati tutti i dati necessari per il calcolo del CED e del GWP.

Tabella 6.2: CED e GWP dei principali materiali utilizzati nell'impianto

Materiale	kg / kg NH₃	CED (MJ/kg)	GWP (CO₂ eq/kg)
<i>CH₄</i>	$3.97 \cdot 10^{-1}$	50.00	0.95
<i>Acqua</i>	10^2	$3.73 \cdot 10^{-3}$	$3.83 \cdot 10^{-4}$
<i>Acciaio</i>	$7.57 \cdot 10^{-5}$	15.30	1.43
<i>MEA</i>	$1.27 \cdot 10^{-2}$	60.90	3.41
<i>Catalizzatore H-B</i>	$9.09 \cdot 10^{-5}$	11.39	1.12
<i>Catalizzatore WGS</i>	$5.25 \cdot 10^{-4}$	12.76	1.33
<i>Catalizzatore PROX</i>	$1.00 \cdot 10^{-5}$	1620.83	0.29

Dalla precedente tabella si nota un CED molto elevato per il catalizzatore della *Preferential Oxydation*, questo è dovuto all'impiego del platino, che ha un CED pari a 1090000 MJ/kg.

Per calcolare il CED e il GWP di questo processo è necessario fare alcune considerazioni sul CDR che viene gassificato. Questo combustibile deriva da un trattamento dei rifiuti indifferenziati che solitamente subisce scenari di fine vita del tipo incenerimento oppure, se la fase di raccolta differenziata e smistamento non viene eseguita, finisce in discarica. Il trattamento per ottenere il CDR (smistamento) ha un CED pari a 100 kWh/t (cioè c. 0.36 MJ/kg), mentre i dati relativi ai processi di smaltimento alternativi sono riportati in *Tabella 6.3*.

Tabella 6.3: CED e GWP dei due diversi processi di smaltimento del CDR

Tipo di smaltimento	CED (MJ/kg)	GWP (CO₂ eq/kg)
<i>Incenerimento</i>	6.43	0.147
<i>Discarica</i>	0.0613	3.38

Sono stati considerati diversi scenari per calcolare le diverse combinazioni di CED e GWP.

- S1: Non si considera il precedente utilizzo del CDR e non si ipotizza lo sfruttamento della corrente di CO₂.
- S2: Non si considera il precedente utilizzo del CDR e si ipotizza lo sfruttamento della corrente di CO₂.
- S3: Si considera che il CDR fosse precedentemente destinato all'incenerimento e non si ipotizza lo sfruttamento della corrente di CO₂.

- S4: Si considera che il CDR fosse precedentemente destinato all'incenerimento e si ipotizza lo sfruttamento della corrente di CO₂.
- S5: Si considera che il CDR fosse precedentemente destinato alla discarica e non si ipotizza lo sfruttamento della corrente di CO₂.
- S6: Si considera che il CDR fosse precedentemente destinato alla discarica e si ipotizza lo sfruttamento della corrente di CO₂.

Per tutti i valori di CED e GWP calcolati si è scelto di considerare una tolleranza pari a circa il 10 %.

6.2 Calcolo del CED e confronto con il processo tradizionale

Il parametro utilizzato per valutare la sostenibilità energetica del processo preso in esame e confrontarlo con la tradizionale sintesi dell'ammoniaca è il CED. Per calcolare il CED nel processo in esame è necessario sommare i contributi dati dai materiali riportati in *Tabella 6.1* al contributo dato dall'energia diretta spesa nell'impianto e quello che conteggia il trattamento dei rifiuti solidi urbani per l'ottenimento del CDR. A questi contributi è inoltre possibile sottrarre il CED del processo di smaltimento dei rifiuti che è stato evitato per il CDR utilizzato in questo processo (1909 t/d). Di seguito sono riportati tutti gli input energetici del processo di produzione ideato e progettato in questa tesi per kilogrammo di ammoniaca prodotta.

Tabella 6.4: Confronto dei diversi CED

Scenario	MJ / kg NH ₃			
	S1/S2	S3/S4	S5/S6	NG*
<i>Energia diretta</i>	19.83	19.83	19.83	-
<i>Energia evitata</i>	-	8.18	0.08	-
<i>Energia indiretta</i>	21.73	21.73	21.73	-
CED	41.55 ± 4.16	33.37 ± 3.34	41.48 ± 4.15	35.2

*NG si riferisce al processo tradizionale che sfrutta gas naturale

6.3 Calcolo del GWP e confronto con il processo tradizionale

Il parametro che in questa tesi è stato utilizzato invece per la valutazione di sostenibilità ambientale è il GWP. In *Tabella 6.5* sono considerate le diverse voci che contribuiscono all'emissione di gas

serra ed è presente un confronto tra i diversi valori di GWP considerando incenerimento o discarica con o senza l'emissione di CO₂ nella sezione PUR e anche il GWP del processo tradizionale.

Tabella 6.5: Confronto dei diversi GWP

kg CO₂ eq / kg NH₃							
Scenario	S1	S2	S3	S4	S5	S6	NG*
<i>GWP processo</i>	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	-
<i>CO₂ emessa</i>	1.87	-	1.87	-	1.87	-	-
<i>CO₂ evitata</i>	-	-	0.19	0.19	4.30	4.30	-
<i>GWP</i>	2.36 ± 0.24	0.5 ± 0.05	2.18 ± 0.22	0.31 ± 0.03	-1.94 ± 0.19	-3.80 ± 0.38	2.04

*NG si riferisce al processo tradizionale che sfrutta gas naturale

7 CONCLUSIONI

Nella *Tabella 7.1* sono riportati tutti i risultati e le incertezze relative agli scenari ipotizzati per il processo in esame.

Tabella 7.1: CED e GWP di tutti i possibili scenari considerati

Scenario	S1	S2	S3	S4	S5	S6	NG*
<i>CED</i>	41.55 ± 4.16	41.55 ± 4.16	33.37 ± 3.34	33.37 ± 3.34	41.48 ± 4.15	41.48 ± 4.15	35.20
<i>GWP</i>	2.36 ± 0.24	0.5 ± 0.05	2.18 ± 0.22	0.31 ± 0.03	-1.94 ± 0.19	-3.80 ± 0.38	2.04

*NG si riferisce al processo tradizionale che sfrutta gas naturale

Innanzitutto, il processo complessivo modellato ex-ante presenta un'impronta energetica (CED) e ambientale (GWP) molto simile rispetto a quello tabulato per il processo Haber-Bosch tradizionale, basato sul processo di steam reforming del gas naturale. Tuttavia, la presente analisi di sostenibilità ha anche cercato di comprendere gli elementi chiave aggiuntivi per un'analisi più completa. Questi sono, ad esempio, gli effetti del cambiamento dello scenario di fine vita per il CDR nonché il ruolo delle emissioni dirette di CO₂ del processo. Incorporando questi elementi, si mira a fare un bilancio più accurato al confine antropogenico; l'incenerimento e lo smaltimento in discarica sono stati scelti come scenari di riferimento di fine vita così come la valorizzazione delle emissioni dirette di CO₂.

Rispetto al processo tradizionale, l'analisi più semplice (al confine tecnologico) suggerisce un aumento del carico energetico del 18 %, mentre per la CO₂ del 16 %. Ciò nonostante, questa analisi può essere considerata già positiva poiché il passaggio da una fonte fossile per la produzione dell'idrogeno necessario per la reazione Haber-Bosch ad una fonte rinnovabile antropogenica presenta un aumento contenuto dei carichi ambientali. In più, i valori tabulati (ricavati da SimaPro) pur essendo un buon riferimento, non racchiudono la piena variabilità tra tutti gli impianti che effettuano il processo Haber-Bosch su scala mondiale.

Per i casi in cui si considerano evitate le operazioni di incenerimento e discarica, l'impronta ambientale del presente processo risulta molto vicina al processo di riferimento. Se si considerano infine le operazioni di cattura della CO₂, si osserva un'ulteriore riduzione del GWP, caratterizzata anche da valori negativi che indicano che si otterrebbe un miglioramento complessivo a livello antropogenico. Per questo caso, tuttavia, le emissioni indirette di CO₂ dei sistemi di cattura di questo gas ad effetto serra non vengono considerate, ma richiedono ulteriori considerazioni.

L'apporto di CDR al processo in esame è un altro argomento su cui ragionare. Ogni persona produce circa 500 kg di rifiuti all'anno, ipotizzando ragionevolmente che il 25 % di questi diventino CDR e che la corrente di CDR in ingresso a questo sistema è pari a 1909 t/d, risulta che siano necessari i rifiuti di 5.57 milioni di abitanti per alimentare il processo. Questo ragionamento si deve ricollegare alla quantità di ammoniaca consumata da ogni individuo. Ipotizzando ragionevolmente una produzione mondiale di ammoniaca pari a 150 milioni di tonnellate all'anno e divisa per la popolazione globale (7.85 miliardi di persone) si ottiene un consumo di 19 kilogrammi di ammoniaca all'anno per abitante. Un impianto di produzione di ammoniaca di medie dimensioni (1500 t/d) produce questo composto per il fabbisogno di 28.8 milioni di abitanti. Servono perciò i rifiuti di 5.57 milioni di abitanti per coprire il fabbisogno di ammoniaca di 28.8 milioni di persone. Destinando perciò il 20% della produzione di CDR dai rifiuti di una popolazione alla gassificazione in un impianto di questa tipologia, è possibile ottenere la produzione del quantitativo di ammoniaca necessaria a quella stessa popolazione.

APPENDICE

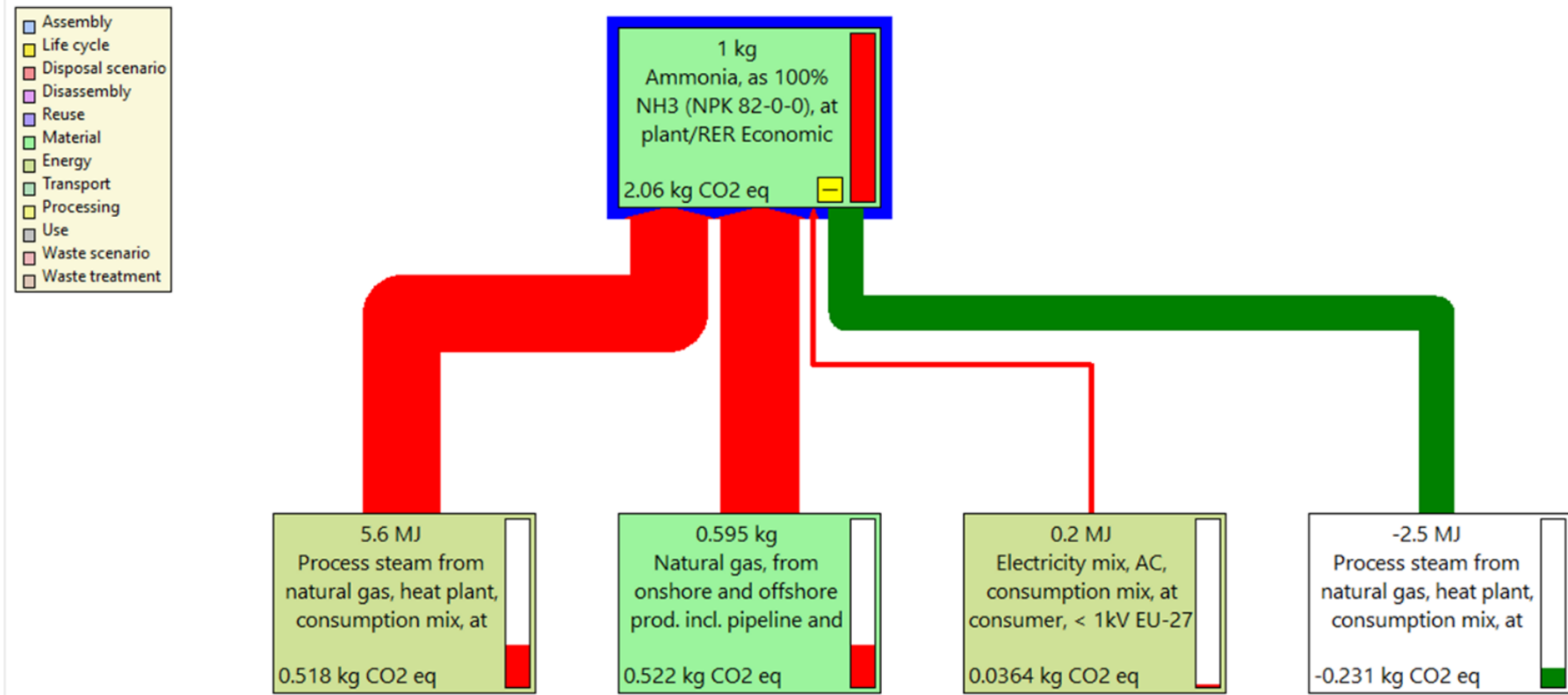


Figura 38: GWP amoniaca (metodo 1)

- Assembly
- Life cycle
- Disposal scenario
- Disassembly
- Reuse
- Material
- Energy
- Transport
- Processing
- Use
- Waste scenario
- Waste treatment

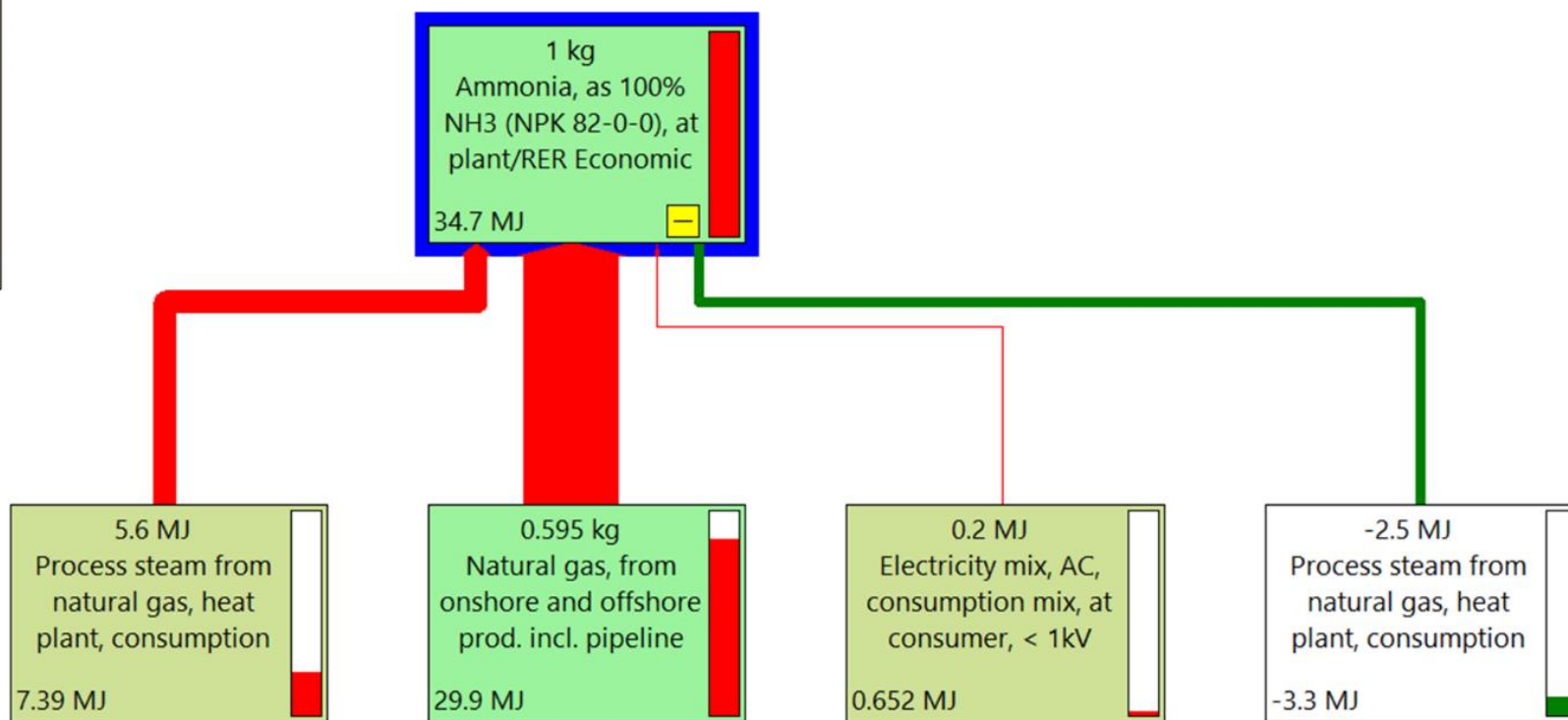


Figura 39: CED amoniaca (metodo 1)

- Assembly
- Life cycle
- Disposal scenario
- Disassembly
- Reuse
- Material
- Energy
- Transport
- Processing
- Use
- Waste scenario
- Waste treatment

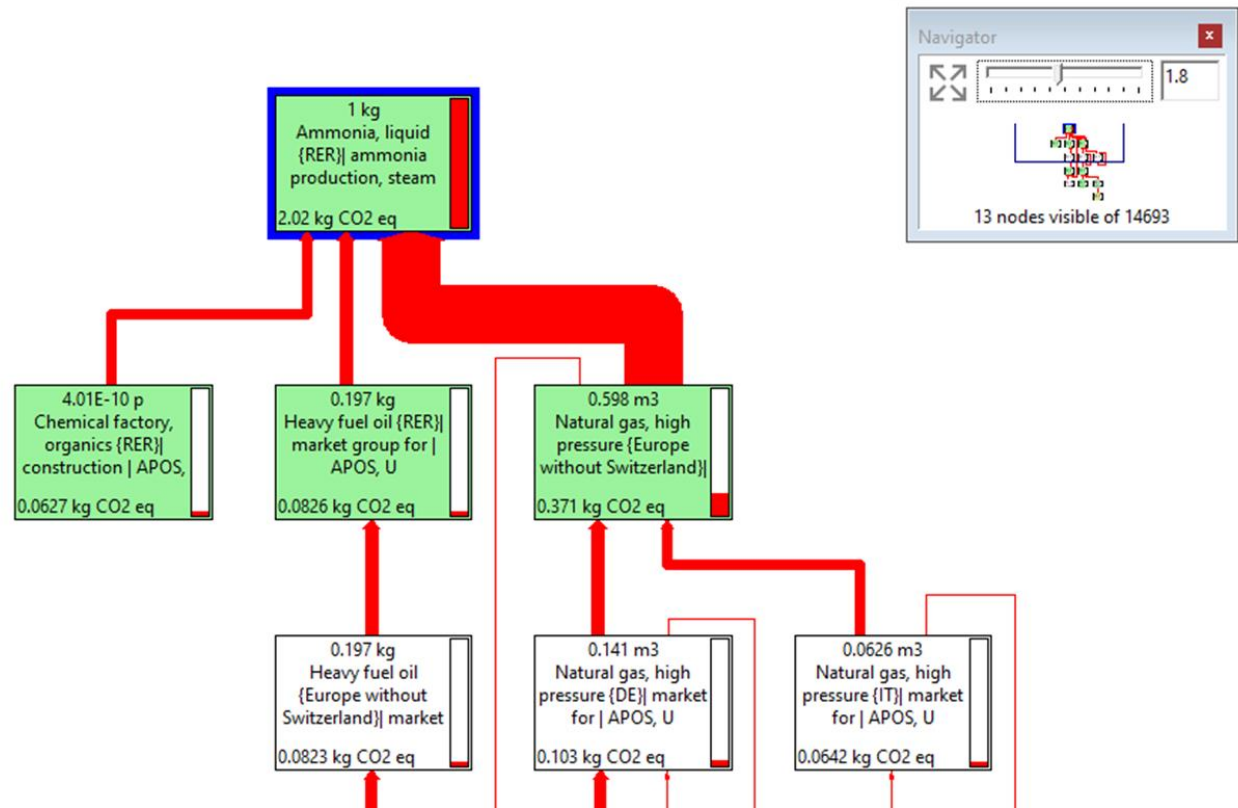


Figura 40: GWP amoniaca (metodo 2)

- Assembly
- Life cycle
- Disposal scenario
- Disassembly
- Reuse
- Material
- Energy
- Transport
- Processing
- Use
- Waste scenario
- Waste treatment

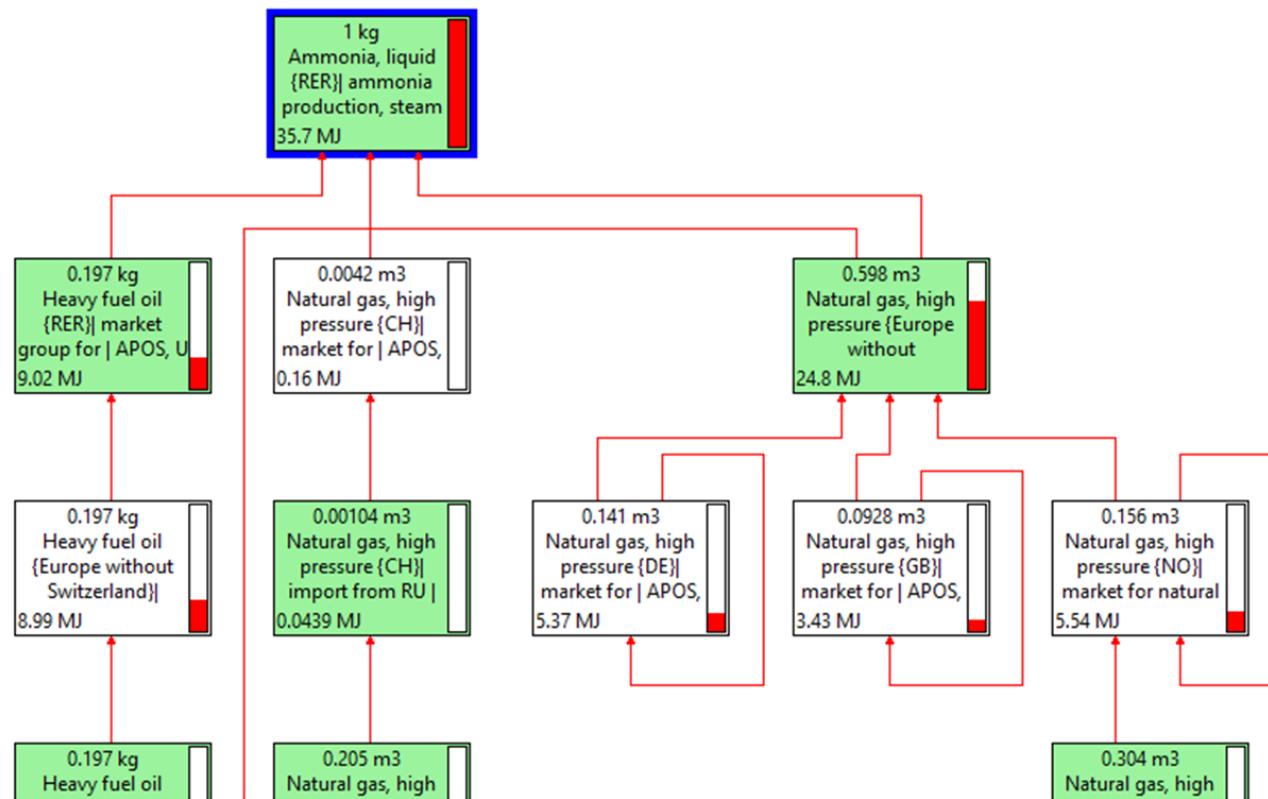


Figura 41: CED ammoniaca (metodo 2)

RIFERIMENTI

- [1] V. Singh, I. Dincer, and M. A. Rosen, “Life Cycle Assessment of Ammonia Production Methods,” in *Exergetic, Energetic and Environmental Dimensions*, Elsevier Inc., 2018, pp. 935–959. doi: 10.1016/B978-0-12-813734-5.00053-6.
- [2] Y. Bicer, I. Dincer, C. Zamfirescu, G. Vezina, and F. Raso, “Comparative life cycle assessment of various ammonia production methods,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 135, pp. 1379–1395, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.07.023.
- [3] J. Andersson and J. Lundgren, “Techno-economic analysis of ammonia production via integrated biomass gasification,” *Applied Energy*, vol. 130, pp. 484–490, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.apenergy.2014.02.029.
- [4] P. Thornley, S. Alexander, and J. Brammer, “Title: Biomass gasification for ammonia production.”
- [5] V. Kyoseva and I. Dombalov, “Municipal waste utilization and disposal through gasification Increasing the capacity of local authorities to manage biodegradable waste and reduce carbon footprint-a pilot model for the use of biodegradable waste in the municipality of Dobrich, GEF View project Superconducting systems View project,” 2016. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/287378985>
- [6] C. Smith, A. K. Hill, and L. Torrente-Murciano, “Current and future role of Haber-Bosch ammonia in a carbon-free energy landscape,” *Energy and Environmental Science*, vol. 13, no. 2, pp. 331–344, Feb. 2020, doi: 10.1039/c9ee02873k.
- [7] Modak, M. J, “Haber Process for Ammonia Synthesis”, *Resonance*, 2002
- [8] “Ammonia Production Subjects: Energy & Fuel Technology.”
- [9] R. Schlögl, “Part B 2.1. Ammonia Synthesis.” [Online]. Available: www.fhi-berlin.mpg.de/ac
- [10] K. H. R. Rouwenhorst, A. G. J. van der Ham, G. Mul, and S. R. A. Kersten, “Islanded ammonia power systems: Technology review & conceptual process design,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 114. Elsevier Ltd, Oct. 01, 2019. doi: 10.1016/j.rser.2019.109339.

- [11] Ullmann, F, “Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2000.
- [12] V. Kyriakou, I. Garagounis, E. Vasileiou, A. Vourros, and M. Stoukides, “Progress in the Electrochemical Synthesis of Ammonia,” *Catalysis Today*, vol. 286, pp. 2–13, 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2016.06.014.
- [13] M. H. Hamayun, N. Ramzan, M. Hussain, and M. Faheem, “Evaluation of two-column air separation processes based on Exergy analysis,” *Energies*, vol. 13, no. 23, Dec. 2020, doi: 10.3390/en13236361.
- [14] “Air separation plants History and technological progress in the course of time Making our world more productive.”
- [15] P. Nikolaidis and A. Poullikkas, “A comparative overview of hydrogen production processes,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 67. Elsevier Ltd, pp. 597–611, Jan. 01, 2017. doi: 10.1016/j.rser.2016.09.044.
- [16] M. Binder, M. Kraussler, M. Kuba, and M. Luisser, *Hydrogen from biomass gasification*.
- [17] T. Lepage, M. Kammoun, Q. Schmetz, and A. Richel, “Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 144. Elsevier Ltd, Jan. 01, 2021. doi: 10.1016/j.biombioe.2020.105920.
- [18] V. Kyoseva and I. Dombalov, “Municipal waste utilization and disposal through gasification Increasing the capacity of local authorities to manage biodegradable waste and reduce carbon footprint-a pilot model for the use of biodegradable waste in the municipality of Dobrich, GEF View project Superconducting systems View project,” 2016. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/287378985>
- [19] G. Viviano *et al.*, “ASPETTI IGIENICO-SANITARI E AMBIENTALI LEGATI ALL’USO COME FONTI ENERGETICHE DEI RIFIUTI E DELLE DIVERSE TIPOLOGIE DI CDR.”

- [20] B. Smith R J, M. Loganathan, and M. S. Shantha, "A review of the water gas shift reaction kinetics," *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 8. Berkeley Electronic Press, 2010. doi: 10.2202/1542-6580.2238.
- [21] R. M. al Soubaihi, K. M. Saoud, and J. Dutta, "Critical review of low-temperature CO oxidation and hysteresis phenomenon on heterogeneous catalysts," *Catalysts*, vol. 8, no. 12. MDPI AG, Dec. 01, 2018. doi: 10.3390/catal8120660.
- [22] Y. Chen, J. Lin, L. Li, X. Pan, X. Wang, and T. Zhang, "Local structure of Pt species dictates remarkable performance on Pt/Al₂O₃ for preferential oxidation of CO in H₂," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 282, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119588.
- [23] "Aspen Plus ® Aspen Plus User Guide," 1981. [Online]. Available: <http://www.aspentech.com>
- [24] A. Technology, "Getting Started Modeling Processes with Solids Aspen Plus," 2013. [Online]. Available: <http://www.aspentech.com>
- [25] S. Maisano, F. Urbani, F. Cipiti, F. Freni, and V. Chiodo, "Syngas production by BFB gasification: Experimental comparison of different biomasses," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 9, pp. 4414–4422, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.11.148.
- [26] L. E. Øi, "Aspen HYSYS simulation of CO₂ removal by amine absorption from a gas based power plant Aspen HYSYS Simulation of CO₂ Removal by Amine Absorption from a Gas Based Power Plant," 2007. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/228402007>

RINGRAZIAMENTI

Alla fine di questo mio percorso di studi e del progetto di tesi ritengo che siano indispensabili i ringraziamenti a tutte le persone che mi hanno sostenuta.

Vorrei ringraziare in primis il professor Ruggeri per avermi dato la possibilità di effettuare questo studio così importante e rilevante dal punto di vista scientifico e Carlos per il grandissimo aiuto che mi ha dato nel portare avanti e concludere questo progetto.

Devo ringraziare Giorgia, Giulia e Monica le mie amiche di una vita, per l'interesse nei miei studi e per tutto ciò che abbiamo condiviso in questi lunghi anni di amicizia.

Grazie a Chiara, senza la quale ogni lezione ed ogni esame sarebbero stati sicuramente più difficili da affrontare.

Un grazie anche alla mia famiglia pisana per avermi sempre accompagnata nei miei traguardi e aver condiviso con me queste grandi gioie.

Grazie a Gianni e Stefano per l'amicizia nata tra i banchi, grazie per aver condiviso con me gioie e dolori di questo percorso e per avermi insegnato a vivere più serenamente l'esperienza universitaria.

Ringrazio Silvia, compagna di mille avventure, per essere sempre stata un punto di riferimento fondamentale sia nella vita che nel percorso di studi che abbiamo per gran parte condiviso. Grazie perché riesci a comprendermi.

Devo ringraziare Stefano per aver sempre saputo dire ciò di cui avevo bisogno nei miei momenti più difficili, per essermi stato accanto ad ogni singolo passo fatto, appoggiando e sostenendo sempre le mie scelte.

Infine devo tutto alla mia famiglia, senza la quale non avrei mai potuto arrivare a questo traguardo. Grazie per avermi insegnato ad analizzare ogni mio errore per permettermi di migliorare sempre, grazie per aver gioito con me per ogni vittoria ed essermi stati vicini quando mi sentivo sconfitta. Questo traguardo è anche vostro.