

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

Idrogenazione elettrochimica di acido muconico



**Politecnico
di Torino**

Relatore

Prof. Alessandro Hugo Antonio Monteverde

Candidato

Mattia Columbo

Ottobre 2022

Indice

1	Introduzione	1
1.1	Elettrificazione dell'industria chimica	1
1.2	Biomassa lignocellulosica	2
1.3	Fondamenti di elettrochimica	3
1.3.1	Ossidazione di biomassa lignocellulosica	4
1.3.2	Riduzione di biomassa lignocellulosica	4
1.4	Acido cis,cis-muconico	4
1.5	Acido adipico	6
1.6	Acido 3-trans-esendioico	7
1.7	Mercato globale del nylon	10
1.8	Obiettivo del lavoro	10
2	Processi di produzione di acido adipico	11
2.1	Processo petrolchimico	11
2.2	Processi alternativi	12
2.2.1	Vantaggi e svantaggi della combinazione di catalisi biologica e catalisi chimica	12
2.3	Processo elettrochimico	13
2.3.1	Vantaggi rispetto alla catalisi classica	13
2.3.2	Reazione HER parassita	14
2.3.3	Reazione di idrogenazione	15
3	Reattori elettrochimici	17
3.1	Reattore elettrochimico oscillatorio	19
3.2	Fluidodinamica di un reattore oscillatorio	19
3.3	Parametri geometrici di un reattore oscillatorio	20
4	Idrogenazione elettrochimica di ccMA	23
4.1	Pathway di reazione termocatalitica	23
4.2	Pathway di riduzione elettrochimica	24
4.3	Solubilità e pH	24
4.4	Dati Cinetici	28
5	Scale-up del processo	31
5.1	Bilancio di materia	31
5.2	Simulazione su Aspen Plus	34
5.3	Dimensionamento del reattore	37
5.3.1	Calcolo dell'area di elettrodo e della potenza elettrica	38
5.3.2	Dimensionamento del reattore oscillatorio	38

5.3.3	Bilancio termico del reattore	40
5.4	Separazione e compressione dell'ossigeno	42
5.5	Scambiatore di calore	42
5.6	Separazione	43
5.6.1	Cristallizzazione	43
5.6.2	Filtrazione	44
5.7	Consumi specifici	45
6	Analisi economica	47
6.1	Costi delle materie prime	47
6.2	Costi fissi del reattore	49
6.3	Costi fissi delle altre apparecchiature	50
6.3.1	Costo fisso dello scambiatore	50
6.3.2	Costi fissi del separatore, del cristallizzatore e del filtro	51
6.3.3	Costo fisso del compressore	51
6.4	Calcolo del costo del venduto	52
7	Conclusioni	61
	Lista dei simboli	63
	Bibliografia	67
	Appendice	71

Elenco delle figure

1.1	Emissioni globali di gas serra per settore economico. Riprodotto con modifiche da Edenhofer et al. 2014	2
1.2	Schematizzazione della composizione della biomassa lignocellulosica (Hernández-Beltrán et al. 2019)	3
1.3	Struttura della molecola di ccMA	5
1.4	Valore del mercato globale dell'acido muconico nel 2021 e previsione per il 2027 (Research and Market Website)	6
1.5	Rappresentazione schematica del pathway metabolico per la biosintesi di MA in <i>E. Coli</i> (Choi et al. 2020)	7
1.6	Struttura della molecola di acido adipico	8
1.7	Struttura della molecola di t3HDA	8
1.8	Esempi di prodotti derivanti dall'aggiunta di uno specifico gruppo funzionale al doppio legame della poliammide insatura UPA 6,6 (John E Matthiesen, Suastegui et al. 2016)	9
1.9	Mercato globale del nylon nel 2021 e principali settori di impiego (Grandview Research Website)	10
2.1	Schema del NO process per la produzione di acido adipico	11
2.2	Attività di diversi catalizzatori per la HER (John E Matthiesen, Carraher et al. 2016)	14
3.1	Tipico grafico corrente vs. potenziale per un generico processo $O + ze^- \rightarrow R$. Zona 1: il trasferimento di carica è lo step controllante. Zona 2: il trasporto di massa è lo step controllante. Zona 3: una reazione secondaria (Trinidad et al. 1998)	18
3.2	Fotografia di un reattore oscillatorio da laboratorio (Cruz et al. 2021)	20
4.1	Concentrazione di ccMA, 2HDA, 3HDA E AA durante l'idrogenazione termocatalitica (a) della soluzione modello di acido muconico (b) del ccMA nel brodo di fermentazione (Dell'Anna et al. 2021)	25
4.2	Meccanismo di elettroreduzione-protonazione dell'idrogenazione di ccMA a t3HDA (Dell'Anna et al. 2021)	26
4.3	Voltammogrammi ciclici per soluzioni di ccMA a (a) pH 1 e (b) pH 7 (Dell'Anna et al. 2021)	27
4.4	Voltammetria lineare per soluzioni a pH 7 con diverse concentrazioni di ccMA (Dell'Anna et al. 2021)	28
5.1	Schema a blocchi utilizzato nella simulazione su Aspen Plus	34
5.2	Componenti definiti all'interno dello spazio di simulazione di Aspen Plus	35

5.3	Parametri termodinamici delle molecole di t3HDA e ccMA inseriti manualmente su Aspen Plus	36
5.4	Dati inseriti nella sezione di reazione all'interno di Aspen Plus	36
5.5	Schema della geometria del reattore (Cruz et al. 2021)	39
6.1	Suddivisione dei costi operativi del processo	49
6.2	Analisi costo del venduto ottenuta operando con una densità di corrente pari a 200 mA cm^{-2}	55
6.3	Analisi costo del venduto ottenuta operando con una densità di corrente pari a 100 mA cm^{-2}	56
6.4	Suddivisione dei costi operativi quando si opera con una densità di corrente pari a 200 mA cm^{-2}	57
6.5	Suddivisione dei costi operativi quando si opera con una densità di corrente pari a 100 mA cm^{-2}	57
6.6	Suddivisione del costo totale tra le varie sezioni quando si opera con una densità di corrente pari a 200 mA cm^{-2}	58
6.7	Suddivisione del costo totale tra le varie sezioni quando si opera con una densità di corrente pari a 100 mA cm^{-2}	58
6.8	Prezzo di vendita del prodotto al variare del tempo di vita dell'impianto operando con una produttività pari a 10 tonnellate all'anno	59
6.9	Prezzo di vendita del prodotto al variare dei costi del brodo di fermentazione e dell'energia elettrica. I dati si riferiscono ad un impianto che opera con una produttività pari a 10 tonnellate all'anno e con una densità di corrente pari a 100 mA cm^{-2}	60

Elenco delle tabelle

1.1	Proprietà termiche di poliammidi composti dallo 0% e dal 50% di t3HDA. T_f è la temperatura di fusione, ΔH_f è l'entalpia di fusione e T_{D50} è la temperatura di decomposizione al 50% di perdita di massa.	9
4.1	Valori di produttività, resa ed efficienza faradica della reazione per i valori di densità di corrente utilizzati nell'esperimento	29
5.1	Parametri identificativi della corrente in ingresso al reattore	31
5.2	Parametri identificativi del solido ottenuto dopo la reazione	32
5.3	Parametri identificativi del solido ottenuto dopo la reazione	32
5.4	Bilanci di materia del processo in scala da laboratorio	32
5.5	Confronto tra i dati sperimentali e quelli ottenuti dai bilanci di materia	33
5.6	Valori utilizzati per il calcolo del tempo di permanenza nel reattore	33
5.7	Dati tecnici reattori ElectroCell	38
5.8	Caratteristiche del reattore elettrochimico che opera con una densità di corrente pari a (caso 1) 100 mA cm^{-2} e (caso 2) 200 mA cm^{-2}	39
5.9	Valori ottenuti dai calcoli effettuati per il dimensionamento del reattore	40
5.10	Confronto del numero di Sherwood nel caso di reattore filtro-prensa e nel caso di reattore oscillatorio	41
5.11	Dati termodinamici	41
5.12	Dati considerati per il dimensionamento del separatore	42
5.13	Portate in ingresso al cristallizzatore e concentrazione delle specie che partecipano all'equilibrio	43
5.14	Caratteristiche tecniche del filtro	44
5.15	Caratteristiche geometriche del filtro	44
5.16	Consumi specifici del processo	45
5.17	Consumi specifici per la compressione dell'ossigeno prodotto	46
6.1	Costi unitari delle materie prime	47
6.2	Consumi e costi annuali delle materie prime	47
6.3	Parametri di input del modello	50
6.4	Costi fissi del reattore elettrochimico quando si lavora a 100 mA cm^{-2} e a 200 mA cm^{-2}	50
6.5	Parametri utilizzati nella valutazione dei costi fissi dello scambiatore di calore	50
6.6	Parametri utilizzati nella valutazione dei costi fissi del separatore gas-liquido e del cristallizzatore	51
6.7	Parametri utilizzati nella valutazione dei costi fissi del filtro	51
6.8	Parametri utilizzati nella valutazione dei costi fissi del compressore	52
6.9	Costi fissi delle apparecchiature della sezione di separazione	52

6.10 Parametri utilizzati nelle equazioni da 6.6 a 6.29 per la valutazione economica	54
--	----

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Elettificazione dell'industria chimica

Il cambiamento climatico, causato dal significativo squilibrio tra la velocità con cui i gas serra vengono emessi e quella con cui vengono sequestrati dall'atmosfera, mette a rischio molti aspetti importanti della nostra società. Per mitigare questo fenomeno è fondamentale una transizione da un'industria chimica basata sul petrolio a una basata su risorse rinnovabili. I principali settori economici che emettono le maggiori quantità di gas serra secondo l'Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) sono l'agricoltura, la produzione di elettricità ed energia termica, i trasporti e l'industria (Figura 1.1).

L'industria chimica contribuisce in maniera importante all'emissione di gas serra a causa dell'elevata quantità di energia richiesta dai processi chimici. Perciò la decarbonizzazione dell'industria chimica ridurrebbe in maniera significativa le emissioni di anidride carbonica e una delle vie possibili è l'utilizzo di energia elettrica prodotta usando fonti rinnovabili (Schiffer e Manthiram 2017).

Nonostante i processi elettrochimici abbiano potenzialmente un'efficienza maggiore e quindi creino meno prodotti di scarto rispetto ai processi chimici convenzionali, finora la sintesi elettrochimica di chemicals è stata limitata a pochi prodotti (*cordis.europa.eu*). Grazie ai recenti sviluppi tecnologici e ad una maggiore attenzione verso la sostenibilità ambientale, i processi elettrochimici rappresentano una soluzione e un'opportunità da cui l'industria può trarre beneficio. I principali vantaggi sono rappresentati dalla facilità di integrazione con fonti di energia elettrica rinnovabile, dai bassi costi di purificazione e separazione dei prodotti, dalla possibilità di operare a basse temperature e pressioni, facilità di stoccaggio e trasporto delle materie prime (Botte 2014). Inoltre, la possibilità di modificare l'energia della superficie dell'elettrodo semplicemente variando il potenziale e la risposta rapida del sistema alle variazioni delle condizioni operative possono portare all'utilizzo di pathways di reazione che prima non erano praticabili. Perciò l'elettrocatalisi può sia migliorare la sostenibilità di processi di produzione già esistenti, sia favorire la produzione di nuovi materiali e combustibili (Orella et al. 2020).

La ricerca nell'ambito dei processi elettrochimici permette sviluppi in differenti applicazioni, in particolare sulla riduzione del consumo di energia elettrica e sull'utilizzo di elettricità generata da fonti rinnovabili, contribuendo così alla riduzione delle emissioni di gas serra.

Greenhouse Gas Emissions by Economic Sectors

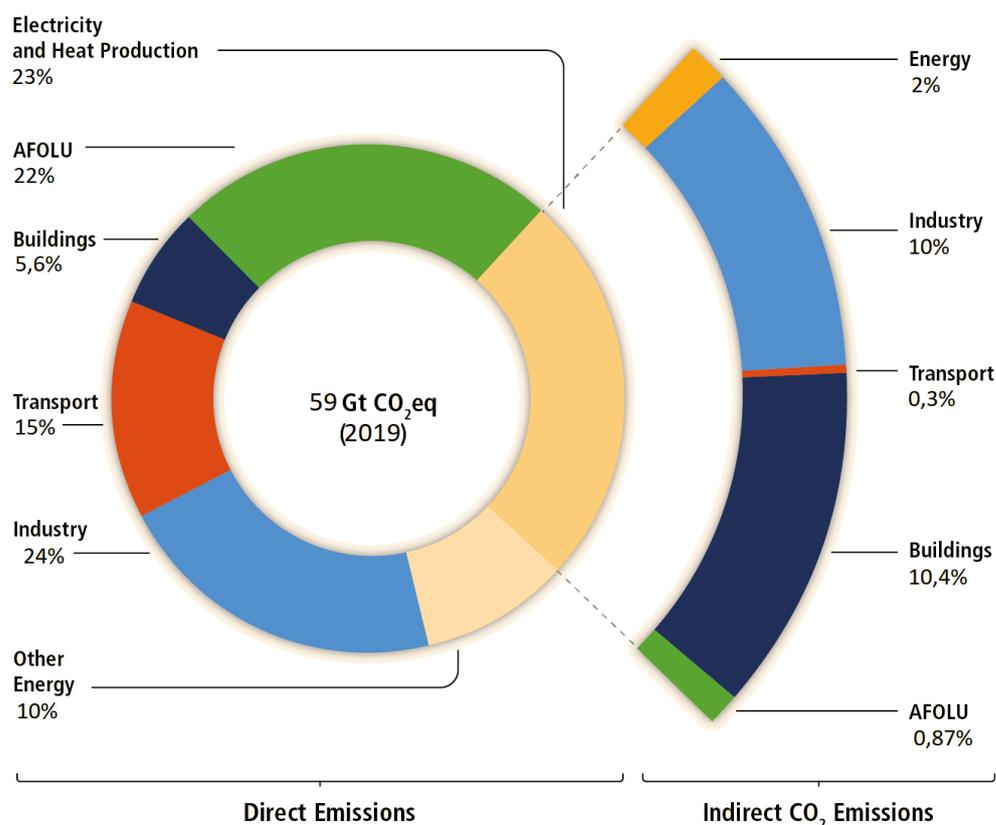


Figura 1.1: Emissioni globali di gas serra per settore economico. Riprodotto con modifiche da Edenhofer et al. 2014

1.2 Biomassa lignocellulosica

Le biomasse lignocellulosiche, chiamate anche risorse biorinnovabili, sono materie organiche di origine biologica recente e costituiscono la fonte di carbonio rinnovabile più abbondante del pianeta. La fonte di energia necessaria alla formazione dei legami chimici è il sole e il carbonio necessario per la formazione delle molecole contenute nelle biomasse proviene dall'anidride carbonica presente in atmosfera; infatti il processo di fotosintesi, con cui l'energia solare è convertita in energia chimica di legame per produrre proteine, lipidi e carboidrati, non altera il bilancio globale di CO₂. Le biomasse, inoltre, sono per definizione risorse sostenibili; infatti, sono risorse che si rinnovano a una velocità tale da essere disponibili per le generazioni future (T. R. Brown e R. C. Brown 2013).

Le principali macromolecole che compongono la biomassa lignocellulosica sono zuccheri a cinque e sei atomi di carbonio che formano la cellulosa tramite la polimerizzazione del glucosio, l'emicellulosa (formata da glucosio e xilosio) e la lignina, un polimero formato da fenoli sostituiti (Figura 1.2). La percentuale di ossigeno contenuta in alcune biomasse lignocellulosiche arriva fino al 45%, mentre nelle risorse fossili ne è contenuta una percentuale nettamente minore che arriva fino al 25% nel carbone ed è virtualmente assente nel petrolio e nel gas naturale. La maggior presenza di ossigeno è responsabile della più bassa densità energetica dei combustibili di origine biologica rispetto a quelli di origine fossile (T. R. Brown e R. C. Brown 2013; Corma et al. 2007).

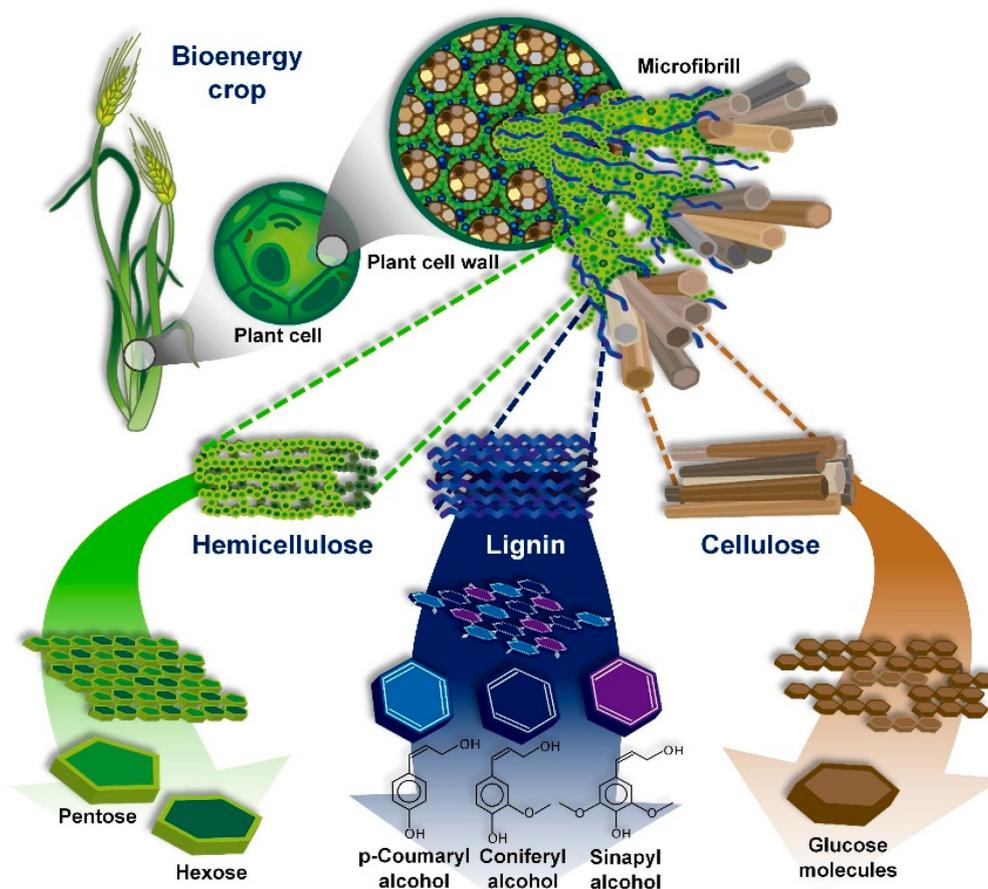


Figura 1.2: Schematizzazione della composizione della biomassa lignocellulosica (Hernández-Beltrán et al. 2019)

Oltre che come combustibile, alcuni componenti della biomassa possono essere utilizzati per la produzione di molecole ad alto valore aggiunto. In particolare, si può pensare di rimpiazzare direttamente i chemicals derivanti dal petrolio o utilizzare i gruppi funzionali presenti nei componenti della biomassa per creare nuovi prodotti con proprietà migliorate rispetto ai chemicals esistenti. Negli ultimi anni l'interesse verso biomolecole ottenute dalla fermentazione degli zuccheri (in particolare il glucosio) ha portato allo sviluppo e al miglioramento di processi di pretrattamento e decomposizione dei carboidrati complessi (come la cellulosa) in zuccheri semplici, rendendo il glucosio una materia prima facilmente accessibile. Inoltre l'avanzamento tecnologico e le scoperte di sempre nuovi microorganismi ha permesso di considerare la produzione di chemicals a partire da glucosio un processo altamente efficiente e a basso costo, anche se ancora non competitivo sul mercato se paragonato a processi che utilizzano materie fossili (Corma et al. 2007).

1.3 Fondamenti di elettrochimica

In una cella elettrochimica, la quantità di energia disponibile per il trasferimento della carica, chiamata voltaggio, è la forza spingente del processo. Una reazione elettrochimica è composta da due semireazioni, un'ossidazione e una riduzione, e il bilancio complessivo

della carica elettrica, che viene scambiata attraverso un elettrolita compreso tra due elettrodi, è zero. L'elettrodo in cui avviene la semireazione di ossidazione è chiamato anodo, l'elettrodo in cui avviene la semireazione di riduzione è detto catodo. L'elettrolita è un mezzo (generalmente un liquido) che trasporta gli ioni tra i due elettrodi. Un esempio è l'elettrolisi dell'acqua, in cui viene prodotto idrogeno al catodo e ossigeno all'anodo. Il principale vantaggio di questo tipo di reazioni è dovuto al fatto che è possibile lavorare a temperatura ambiente e pressione atmosferica. Spesso accade che una delle due semireazioni rappresenti un limite all'utilizzo di processi elettrochimici, poiché necessita di una sovratensione (ovvero la differenza tra il potenziale applicato e quello termodinamico) molto alta. Tuttavia, è possibile ridurre il potenziale necessario per una determinata conversione utilizzando un opportuno elettro-catalizzatore, generalmente diverso per ciascuna semireazione.

1.3.1 Ossidazione di biomassa lignocellulosica

Per quanto riguarda le reazioni di ossidazione in ambiente acquoso della biomassa uno dei pathway di reazione suggeriti prevede la formazione di radicali idrossilici che reagiscono con le specie organiche presenti. Generalmente questa reazione avviene nelle celle a combustibile per la generazione di elettricità.

1.3.2 Riduzione di biomassa lignocellulosica

Dal momento che la biomassa è costituita da composti altamente ossigenati, le trasformazioni chimiche che rimuovono selettivamente queste funzionalità sono altamente studiate. Tra queste sono presenti le reazioni di riduzione dei composti azotati alle corrispondenti ammine, le reazioni di riduzione delle molecole con gruppi carbonilici ad alcoli e la riduzione dei composti insaturi ai rispettivi composti saturi. La scelta del materiale usato come elettrodo, il potenziale operativo e l'elettrolita selezionato definiscono la forza spingente per la reazione e permettono di produrre in maniera selettiva una particolare molecola di interesse (John Edward Matthiesen 2017).

1.4 Acido cis,cis-muconico

L'acido muconico è un precursore dell'acido adipico (e di conseguenza anche del t3HDA) che può essere prodotto interamente da fonti di carbonio biologico, in modo da ridurre il consumo di materiali basati su fonti di carbonio fossile. L'acido cis, cis-muconico è un composto formato da 6 atomi di carbonio con due gruppi funzionali carbossilici ad entrambe le estremità e due doppi legami nella parte centrale, come mostrato in Figura 1.3.

Un report pubblicato a marzo del 2022 da *Research and Market* ha mostrato che il mercato globale dell'acido muconico ha raggiunto un valore di 97,3 milioni di dollari nel 2021 e ci si aspetta che si raggiunga un valore superiore a 146 milioni di dollari nel 2027 come evidenziato in Figura 1.4.

L'acido muconico, in presenza di opportuni catalizzatori, può essere convertito in molecole di alto valore industriale, in particolare acido adipico. Quest'ultimo è un intermedio chimico con un'alta domanda utilizzando prevalentemente nella produzione di nylon-6,6, acido tereftalico (TPA) e poliuretani. Gli intermedi derivanti da acido muconico sono

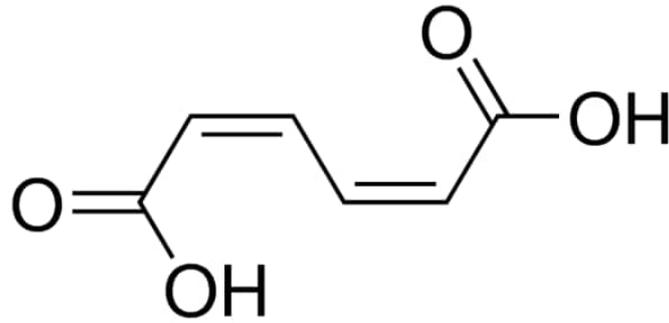


Figura 1.3: Struttura della molecola di ccMA

ampiamente utilizzati anche nell'industria alimentare, cosmetica, farmaceutica e tessile (Choi et al. 2020).

Le molecole di partenza per la produzione di acido muconico sono principalmente D-glucosio e i composti aromatici derivanti dalla lignina. Indipendentemente dalla molecola di partenza, le vie cataboliche necessarie per la produzione di acido muconico convergono verso lo stesso intermedio centrale, il catecolo che viene successivamente convertito ad acido muconico in uno step catalizzato da un catecolo 1, 2-diossigenasi. Un esempio è mostrato nella figura 1.5, in cui si ottiene acido muconico utilizzando *E. Coli* nello step di fermentazione della biomassa. (Choi et al. 2020; Xie et al. 2014; Suastegui et al. 2016; Skoog et al. 2018).

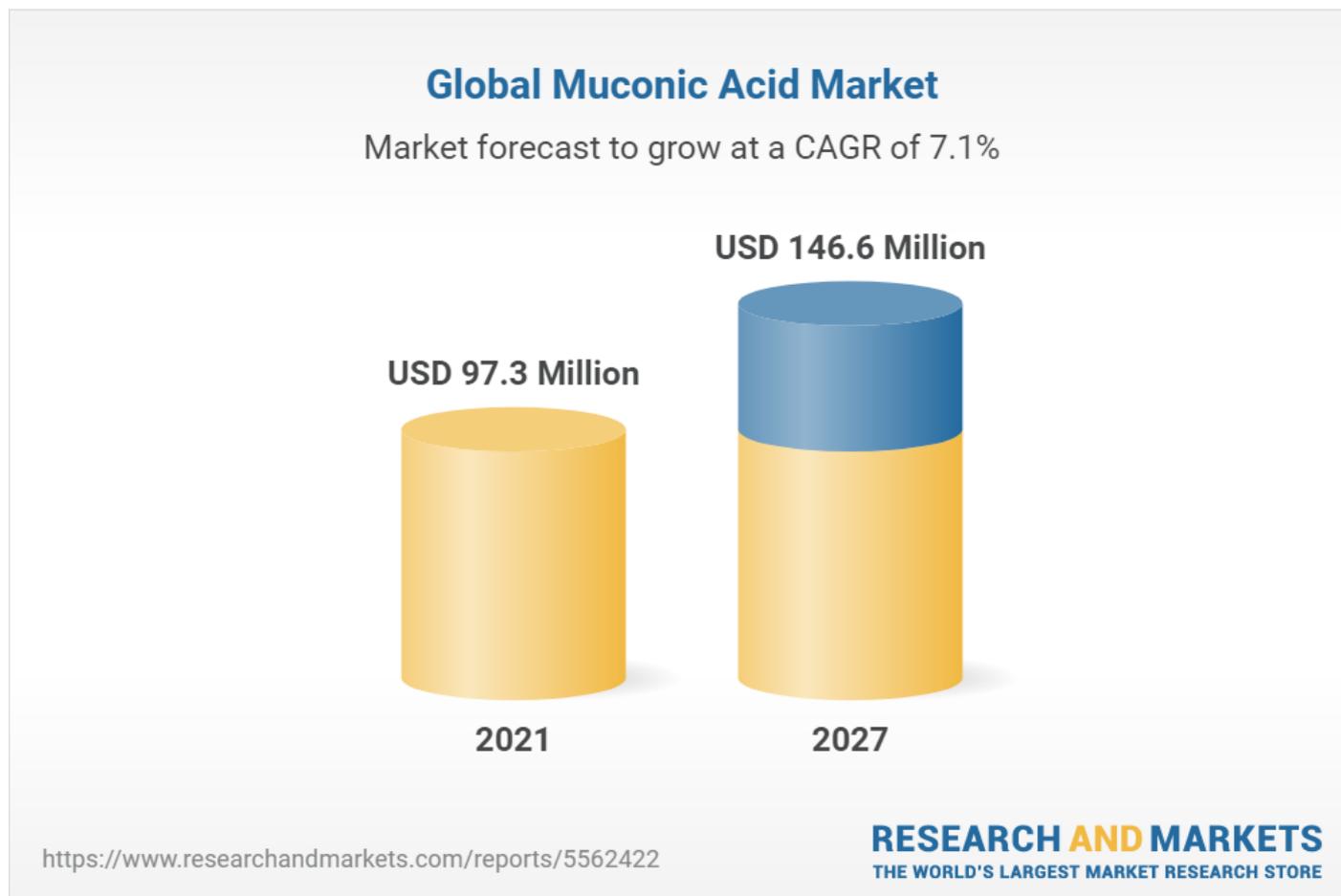


Figura 1.4: Valore del mercato globale dell'acido muconico nel 2021 e previsione per il 2027 (Research and Market Website)

1.5 Acido adipico

L'acido adipico è un acido organico saturo formato da 6 atomi di carbonio e presenta due gruppi funzionali carbossilici alle estremità come mostrato in figura 1.6. L'acido adipico è considerato, dal punto di vista della produzione industriale, il più importante acido dicarbossilico alifatico. La quantità mondiale di acido adipico prodotto ogni anno è di circa 3 milioni di tonnellate, con un valore di mercato di circa 6 miliardi di dollari (Jong et al. 2012; Skoog et al. 2018).

Circa l'80% dell'acido adipico prodotto è utilizzato nell'industria tessile per la produzione di nylon-6,6 e la sua produzione è aumentata di quasi 9 volte dal 2000 al 2010 (Aryapratama e Janssen 2017).

Ci sono diversi processi di produzione a livello industriale, e tutti fanno uso di precursori derivanti dal petrolio. Il processo più comune utilizza come materia prima il benzene, composto pericoloso non solo per ragioni ambientali ma anche per la salute e la sicurezza degli operatori. Il benzene è ridotto a cicloesano, che è successivamente ossidato al cosiddetto olio KA (una miscela di cicloesanone e di cicloesanolo). Infine, questa miscela reagisce con acido nitrico e aria ottenendo così acido adipico. Durante questa reazione si forma protossido di azoto (N_2O), che è un gas serra con un potenziale di riscaldamento globale (GWP) circa 300 volte maggiore rispetto all'anidride carbonica. Le emissioni di N_2O costituiscono circa il 9% delle emissioni annuali di gas serra e il processo di produzio-

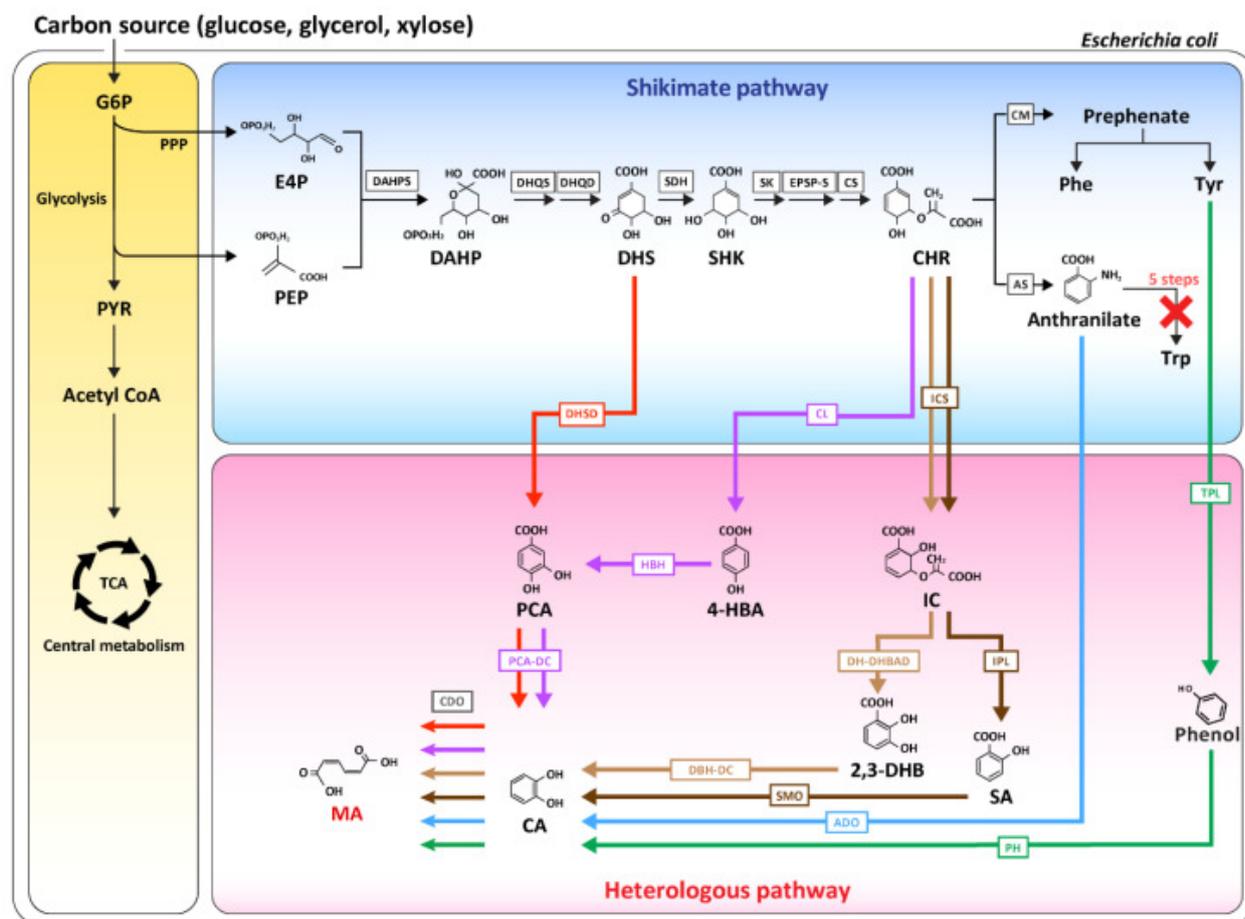


Figura 1.5: Rappresentazione schematica del pathway metabolico per la biosintesi di MA in *E. Coli* (Choi et al. 2020)

ne di acido adipico contribuisce per quasi l'80% delle emissioni industriali totali di N_2O (Skoog et al. 2018; Aryapratama e Janssen 2017).

Molti processi di produzione di acido adipico a partire da biomassa lignocellulosica sono in fase di sviluppo, e sono tre le strade che stanno emergendo prevalentemente:

- Conversione chimico-catalitica di glucosio
- Fermentazione indiretta combinata con conversione chimica
- Fermentazione diretta

Tra questi la via più simile al processo descritto in questo lavoro è la seconda. Infatti, tramite l'idrolisi della biomassa lignocellulosica utilizzata come materia prima è possibile ottenere glucosio che, tramite fermentazione, è trasformato in acido muconico, che viene successivamente deidrogenato per ottenere acido adipico (Skoog et al. 2018).

1.6 Acido 3-trans-esendioico

L'acido 3-trans-esendioico (t3HDA) è un acido dicarbossilico alifatico che presenta un doppio legame al carbonio in posizione 3 come mostrato nella figura 1.7. Questa molecola

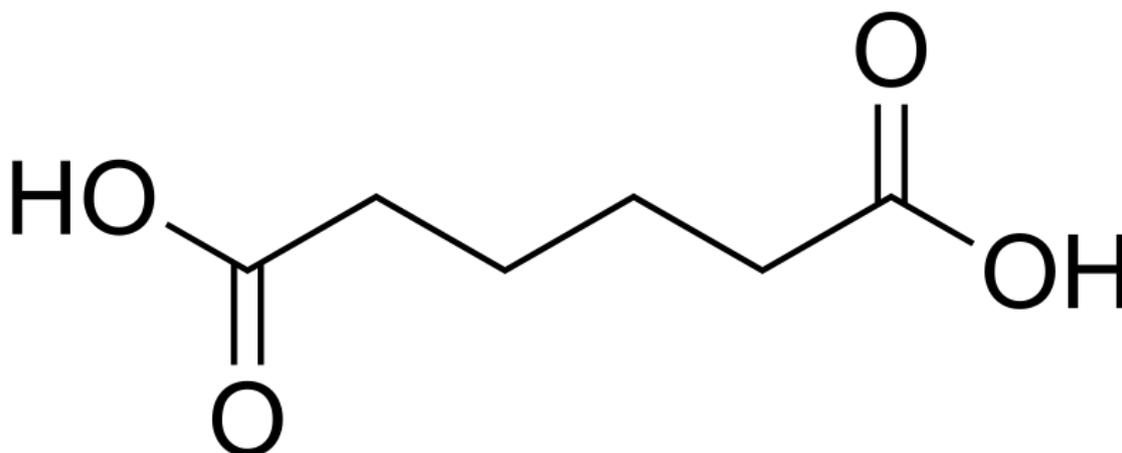


Figura 1.6: Struttura della molecola di acido adipico

non è mai stata sintetizzata con una grande resa attraverso le convenzionali rotte catalitiche, tuttavia è possibile ottenerla facilmente tramite l'idrogenazione selettiva dell'acido muconico. Al momento l'unico modo per produrre t3HDA a partire da MA con elevate rese e selettività è l'idrogenazione elettrochimica (Suastegui et al. 2016).

Il t3HDA può essere considerato un sostituto dell'acido adipico nella produzione di nylon. Infatti, attraverso la policondensazione con 1,6-esametildiammina, si ottiene un'ammide insatura denominata UPA-6,6 con una struttura simile al nylon-6,6 che si ottiene a partire da acido adipico.

L'acido 3-trans-esendioico, indicato con la sigla t3HDA, è una molecola organica composta da 6 atomi di carbonio che presenta un doppio legame in corrispondenza del carbonio in posizione 3 e due gruppi funzionali carbossilici alle estremità (Figura 1.7).

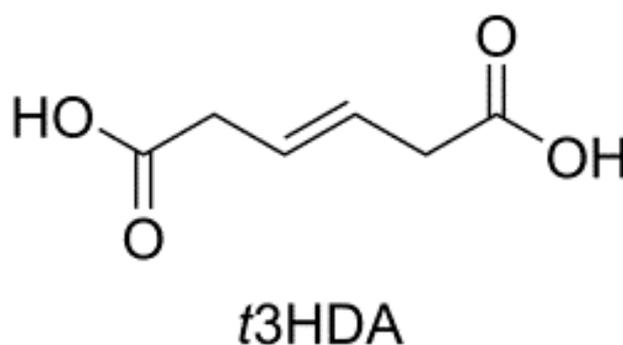


Figura 1.7: Struttura della molecola di t3HDA

L'unità strutturale dell'UPA-6,6 presenta un doppio legame in più rispetto a quella del nylon-6,6 che consente una successiva funzionalizzazione della poliammide, permettendo così di creare un polimero con proprietà specifiche e personalizzate, che non differisce molto dal punto di vista strutturale dalla molecola convenzionale. Alcuni esempi sono mostrati nella figura 1.8. Inoltre è possibile ottenere un polimero con un grado di saturazione ben definito mescolando in proporzione acido adipico e t3HDA (John E Matthiesen, Suastegui et al. 2016).

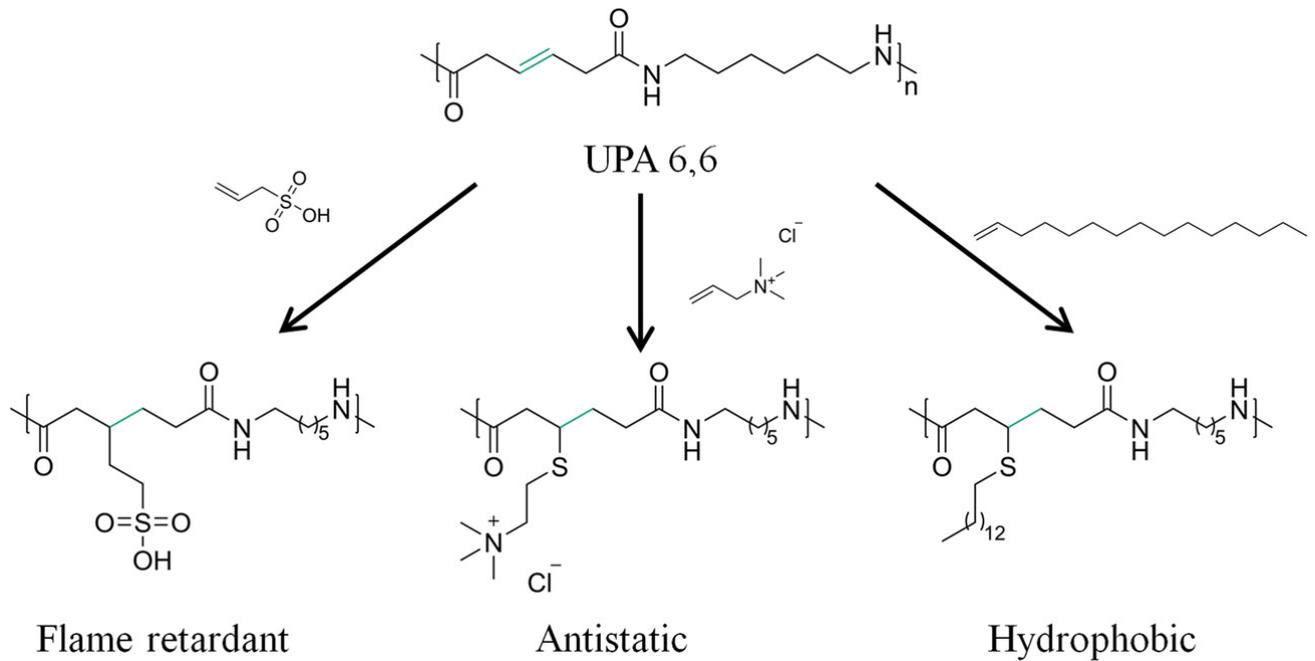


Figura 1.8: Esempi di prodotti derivanti dall'aggiunta di uno specifico gruppo funzionale al doppio legame della poliammide insatura UPA 6,6 (John E Matthiesen, Suastegui et al. 2016)

L'esistenza del legame insaturo permette la funzionalizzazione del doppio legame attraverso vulcanizzazione o crosslinking e l'attaccamento di un gruppo funzionale che doni determinate caratteristiche alla molecola.

La tabella 1.1 mostra alcune caratteristiche termiche e meccaniche del nylon-6,6 e di una poliammide composta dal 50% di t3HDA e dal restante 50% da acido adipico indicata con la sigla BAN (*bioadvantaged nylon*). La poliammide parzialmente insatura (BAN 50) possiede una temperatura di fusione e un'entalpia di fusione minori rispetto a quelle del nylon (BAN 0), ciò rende il polimero adatto per quelle applicazioni che richiedono temperature di processo più basse. A causa dell'addizione del doppio legame nella struttura dell'ammide la stabilità termica risulta migliorata, come mostrato dai valori della temperatura di decomposizione termica. Inoltre, il nylon assorbe facilmente le molecole d'acqua presenti in atmosfera. L'assorbimento dell'umidità inficia le proprietà fisiche e meccaniche del polimero. Alcuni studi hanno dimostrato che aumentando la quantità di t3HDA nella composizione della poliammide è possibile ridurre l'assorbimento dell'umidità atmosferica fino al 93% (Abdolmohammadi et al. 2021).

Tabella 1.1: Proprietà termiche di poliammidi composti dallo 0% e dal 50% di t3HDA. T_f è la temperatura di fusione, ΔH_f è l'entalpia di fusione e T_{D50} è la temperatura di decomposizione al 50% di perdita di massa.

Polimero	T_f °C	ΔH_f J/g	T_{D50} °C
BAN 0	255	75	431
BAN 50	170	22	447

1.7 Mercato globale del nylon

Il mercato globale del nylon ha raggiunto una dimensione valutata pari a 31 miliardi di dollari nel 2021 e si stima che possa raggiungere un valore pari a 53 miliardi di dollari nel 2030. Il settore automobilistico ha contribuito per più del 35% della richiesta globale di nylon nel 2021. Infatti l'utilizzo del nylon permette di ridurre il peso dei componenti dell'automobile e migliora la sostenibilità ambientale. La richiesta di nylon da parte dell'industria automobilistica deriva dalla necessità di avere veicoli sempre più leggeri in modo da migliorare l'efficienza del combustibile senza rinunciare a proprietà meccaniche eccellenti (Grandview Research Website).

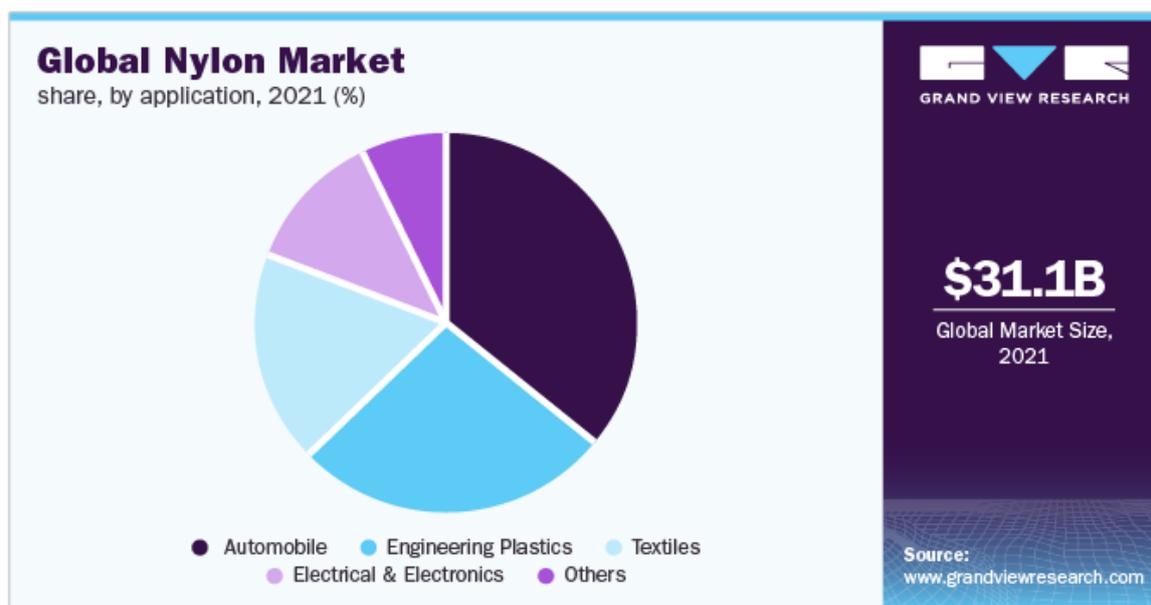


Figura 1.9: Mercato globale del nylon nel 2021 e principali settori di impiego (Grandview Research Website)

1.8 Obiettivo del lavoro

Questo lavoro di tesi consiste nello studio dell'idrogenazione elettrochimica di acido muconico a t3HDA e nella valutazione tecno-economica del processo. Nel capitolo 2 vengono mostrati i principali processi di produzione delle molecole coinvolte, approfondendo in particolare il processo elettrochimico. Nel capitolo 3 sono presentati due tipi di reattori elettrochimici, soffermandosi sui vantaggi dell'utilizzo di un reattore elettrochimico oscillatorio rispetto al classico e introducendone i parametri caratteristici. Nel capitolo 4 viene approfondita la reazione principale e vengono introdotti alcuni dati utilizzati nello scale-up. Il capitolo 5 mostra il dimensionamento delle varie apparecchiature presenti nell'impianto e i consumi specifici necessari per il corretto funzionamento. Nel capitolo 6 viene effettuata l'analisi economica e viene calcolato il prezzo minimo di vendita della molecola di t3HDA.

Capitolo 2

Processi di produzione di acido adipico

Prima di valutare le potenzialità dei processi più innovativi, è necessario descrivere i processi attualmente impiegati dall'industria manifatturiera per la produzione di acido adipico.

2.1 Processo petrolchimico

Il percorso produttivo più utilizzato a livello industriale prevede l'utilizzo di materie prime derivanti da petrolio che subiscono il processo di ossidazione nitrica (*NO process*). Questo consiste in un'ossidazione in due step di una miscela di cicloesano e cicloesano tramite l'utilizzo di acido nitrico. Questa reazione è stata sviluppata a partire dalla fine degli anni 30 ed è illustrata in Figura 2.1 (Rios et al. 2021).

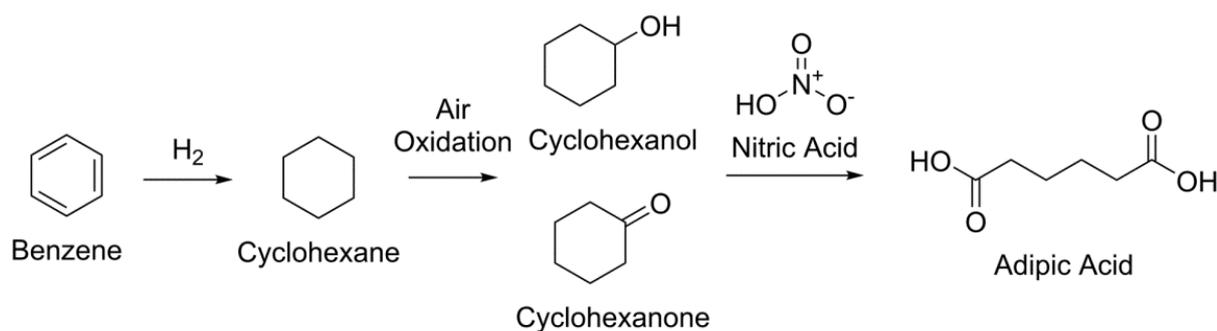


Figura 2.1: Schema del NO process per la produzione di acido adipico

L'acido adipico è prodotto partendo dal benzene. Questo viene prima ridotto a cicloesano che poi viene ossidato ad alte temperature ed alte pressioni per produrre la miscela di alcol e chetone, chiamato olio KA. Questo successivamente reagisce con un eccesso di acido nitrico e aria per produrre acido adipico, sfruttando catalizzatori in vanadio o rame (Deng et al. 2016).

In sostanza, l'acido adipico è prodotto con un processo multistep, relativamente costoso (costi dovuti al prezzo del benzene, alla presenza di almeno due reattori separati per gli step di ossidazione e alla scarsa conversione nella fase di ossidazione del cicloesano e conseguente ricircolo del reagente che comporta alti costi energetici) e dannoso per l'ambiente che coinvolge materie prime di origine fossile e con proprietà pericolose, tra le quali la cancerogenicità del benzene (Bart e Cavallaro 2015).

Ma il vero svantaggio è causato dalla generazione di ossidi di azoto come sottoprodotti indesiderati, che sono noti per il loro impatto ambientale fortemente negativo: danneggiano lo strato di ozono, causano piogge acide e sono gas serra con un potenziale di riscaldamento globale 300 volte più alto dell'anidride carbonica. Inoltre, il ricircolo degli NO_x che devono essere abbattuti o ritrasformati in acido nitrico, comporta un ulteriore aumento dei costi (Bart e Cavallaro 2015; Rios et al. 2021).

Nonostante ciò, si stima che il processo NO rimarrà il più usato a livello industriale finché il costo del benzene, che è responsabile di circa il 70-80% del costo finale dell'acido adipico (Rios et al. 2021), resterà basso se paragonato ai costi delle materie prime di processi più sostenibili. Al momento il costo dell'acido adipico prodotto mediante questo processo si assesta attorno ai 1,65 \$/kg (chemanalyst Website).

2.2 Processi alternativi

Il processo petrolchimico descritto nella sezione precedente produce l'indesiderato ossido nitroso, poco compatibile con le politiche che cercano di mitigare l'impatto ambientale, e prevede la presenza di composti tossici e di origine non rinnovabile. Per questi motivi c'è un interesse crescente nei processi di produzione biotecnologici, che tuttavia non sono ancora particolarmente diffusi in commercio (Weber et al. 2012).

Una possibile rotta biotecnologica alternativa è rappresentata dall'idrogenazione di acido muconico di origine biologica. La reazione avviene per via catalitica utilizzando una corrente di idrogeno gassoso o per via elettrochimica sfruttando l'acqua come fonte di idrogeno.

Per essere competitiva da un punto di vista economico la sintesi di acido adipico a partire da acido muconico deve avvenire direttamente nel brodo di fermentazione, evitando la separazione dell'acido muconico. Per quanto riguarda l'idrogenazione catalitica, vengono usati catalizzatori al platino composti da un supporto di carbone attivo. I risultati riportati da Niu et al. 2002 sono ottenuti lavorando a temperatura ambiente e ad una pressione pari a 34 bar di idrogeno gassoso, con un tempo di permanenza nel reattore pari a 2,5 ore. In queste condizioni si riesce ad ottenere una conversione ad acido adipico fino al 97% (Niu et al. 2002). Altri studi hanno riportato buoni risultati in termini di resa e conversione utilizzando catalizzatori a base di nichel, metallo circa 10 volte meno costoso rispetto al platino (Scelfo et al. 2016).

2.2.1 Vantaggi e svantaggi della combinazione di catalisi biologica e catalisi chimica

Il vantaggio principale derivante dall'accoppiamento di catalisi biologica e catalisi chimica è quello di sfruttare le peculiarità di entrambi i metodi. La produzione di chemicals attraverso la catalisi biologica richiede l'uso di enzimi che convertono in maniera molto selettiva le molecole di partenza attraverso pathways complessi. Spesso si ottengono velocità di conversione lente o basse rese, tuttavia attraverso la via biologica si possono combinare più step catalizzati tutti da un singolo microorganismo. D'altra parte, la catalisi chimica offre processi efficienti per la conversione di chemical biorinnovabili. Infatti, il grande numero di siti attivi per volume di catalizzatore porta ad ottenere velocità di conversione superiori e rese maggiori. Però, a differenza della catalisi biologica, ogni atomo appartenente allo stesso catalizzatore chimico può produrre molecole diverse e portare a selettività

diverse. Infatti, sono presenti altri fattori che vanno considerati e che hanno un'influenza non trascurabile sulla reattività del catalizzatore. I più importanti sono la dimensione della particella, la forma la presenza di impurità in superficie e persino l'interazione del supporto metallico. Considerando i vantaggi derivanti da ciascun metodo di conversione, l'accoppiamento dei due tipi di catalisi rappresenta un metodo interessante per convertire materie prime in chemicals rinnovabili e di origine biologica. Inoltre, recenti studi hanno dimostrato la possibilità di ottenere molecole che non sono accessibili attraverso un singolo schema di conversione (Schwartz et al. 2014; Gröger e Hummel 2014; John Edward Matthiesen 2017).

Tuttavia, la combinazione di specie biologiche e chimiche presenta anche degli svantaggi in termini di conversione causati dall'avvelenamento del catalizzatore metallico da parte dell'impurità biogeniche presenti nella soluzione reagente o causati dalla debole stabilità idrotermale del catalizzatore. L'avvelenamento dei metalli nobili è causato dall'adsorbimento delle impurità presenti nel brodo di fermentazione, principalmente amminoacidi, sulla superficie del catalizzatore metallico. Questo implica che, nel caso in cui la catalisi chimica avvenga successivamente alla catalisi biologica, il catalizzatore metallico deve essere progettato in modo da non essere affetto dalle impurità presenti nel brodo di fermentazione. In alternativa le impurità devono essere rimosse, processo che impatta in maniera non indifferente sui costi del processo.

2.3 Processo elettrochimico

Alcuni studi si sono occupati dell'ottimizzazione dei catalizzatori adatti per reazioni in fase acquosa in presenza di veleni del catalizzatore, sviluppando strati protettivi o altri metodi per evitare che queste specie potessero legarsi alla superficie catalitica. In questo lavoro si è scelto di aggirare questo problema, tralasciando la via termochimica e ponendo l'attenzione su un processo elettrochimico, i cui vantaggi sono discussi in questa sezione.

2.3.1 Vantaggi rispetto alla catalisi classica

Oltre al vantaggio di lavorare in condizioni di temperatura e pressione ideali, non lontane rispettivamente da temperatura ambiente e pressione atmosferica, i processi elettrochimici offrono un'alternativa anche nella scelta del catalizzatore. Un elettrocatalizzatore è una sostanza che aumenta la velocità di una reazione elettrochimica senza essere consumato e questo effetto si riconduce ad un abbassamento del potenziale elettrico necessario per la reazione. I metalli come il platino, tipicamente impiegati nella realizzazione di catalizzatori nelle reazioni di idrogenazione termocatalitica e facilmente avvelenati dalle impurità presenti nel brodo di fermentazione, possono essere sostituiti con metalli che non hanno una forte affinità con queste impurità biologiche. Inoltre, il potenziale applicato alla superficie dell'elettrodo può ridurre l'avvelenamento dalle specie in soluzione e assicurare uno stato metallico della superficie di elettrodo che dipende solo dal potenziale applicato. La co-produzione di idrogeno e ossigeno gassosi direttamente sulla superficie degli elettrodi riduce gli effetti del mass transfer, migliorando la turbolenza del sistema e di conseguenza la miscelazione (John Edward Matthiesen 2017).

2.3.2 Reazione HER parassita

La reazione di evoluzione dell'idrogeno, ovvero la reazione di riduzione dei protoni a idrogeno gassoso (Equazione 2.1), ha per definizione potenziale termodinamico in condizioni standard pari a 0 V rispetto all'elettrodo normale a idrogeno (NHE).



In generale i potenziali di riduzione degli acidi organici, e in particolare dell'acido muconico, hanno un potenziale di riduzione standard positivo; perciò, sono favorite da un punto di vista termodinamico. Tuttavia la HER è una delle reazioni elettrochimiche conosciute più veloci da un punto di vista cinetico. A causa della competizione tra la reazione di riduzione di composti organici e la reazione di riduzione del protone, la scelta del catalizzatore diventa importante, dovendo preferire metalli che non sono buoni catalizzatori per la HER. L'entità delle reazioni competitive alla riduzione elettrochimica, inclusa la HER, è riassunta da un parametro chiamato efficienza faradica (FE), che mette in relazione la quantità di elettroni che vanno nella reazione di riduzione organica e quelli che vanno persi nelle reazioni parassite.

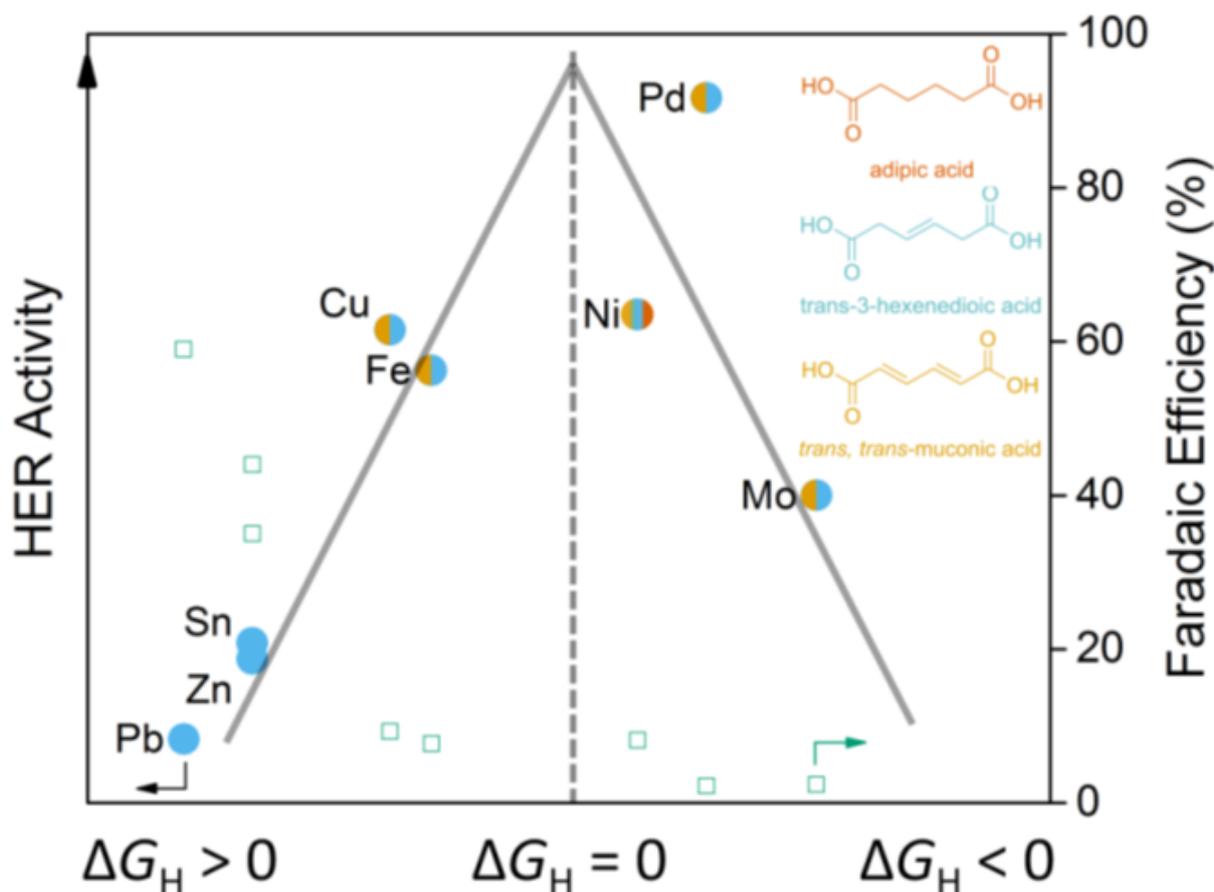


Figura 2.2: Attività di diversi catalizzatori per la HER (John E Matthiesen, Carraher et al. 2016)

Oltre a ridurre l'efficienza faradica, l'idrogeno gassoso H_2 non partecipa alla reazione di idrogenazione; infatti ai valori di potenziale tipicamente applicati non si osserva la produzione di idrogeno atomico a partire da H_2 . In generale i protoni presenti nella soluzione

vengono ridotti per formare atomi di idrogeno adsorbiti sul catalizzatore (Volmer step), questo step è comune sia alla ECH che alla HER. Gli atomi adsorbiti possono poi partecipare alla reazione di idrogenazione elettrochimica oppure combinarsi e generare H_2 seguendo lo step di Tafel o di Heyrovsky (John E Matthiesen, Carraher et al. 2016).



Alcuni studi hanno mostrato che i catalizzatori che sfavoriscono la HER offrono una migliore attività per l'idrogenazione. Queste osservazioni sono riassunte in un grafico a vulcano per la HER, mostrato in Figura 2.2. Le più alte densità di corrente scambiata sono state osservate per metalli con un'energia libera per legare l'idrogeno (ΔG_H) circa pari a 0. I metalli che formano un legame con l'idrogeno più forte o più debole sono molto meno attivi per la HER e gli atomi di idrogeno adsorbiti sono più facilmente coinvolti nelle reazioni di idrogenazione invece che nella reazione di produzione di H_2 . In particolare, è stato dimostrato che i metalli che si legano in maniera più debole all'idrogeno ($\Delta G_H > 0$), come il piombo, sono molto attivi e selettivi verso il t3HDA (John E Matthiesen, Carraher et al. 2016).

Oltre alla selezione del catalizzatore, è importante applicare un potenziale basso al catodo per sfavorire la cinetica di reazione della HER. Infatti la velocità di una reazione elettrochimica segue un andamento esponenziale rispetto al potenziale applicato, come mostrato nell'Equazione 2.5. Tuttavia se il potenziale è troppo basso non ci sarà energia sufficiente per scavalcare la barriera di attivazione per le reazioni di conversione della biomassa, per questo è importante scegliere materiali che permettano di utilizzare alti valori di potenziale catodico e al tempo stesso minimizzino la produzione di idrogeno gassoso. In generale si è osservato che il piombo è un ottimo catalizzatore e permette di ottenere conversioni superiori rispetto ad altri metalli di transizione (John Edward Matthiesen 2017).

$$i = F A k^0 [C_0(0, t) e^{-\alpha f(E-E^0)} - C_R(0, t) e^{(1-\alpha)f(E-E^0)}] \quad (2.5)$$

Equazione 2.5 corrente-potenziale; dove i è l'intensità di corrente, F è la costante di Faraday, A è l'area dell'elettrodo, k^0 è la costante di velocità di reazione standard, C_O è la concentrazione della specie ossidata alla superficie dell'elettrodo, α è il coefficiente di trasferimento, $f = F/RT$ dove R è la costante dei gas ideali e T la temperatura, E è il potenziale applicato, E^0 è il potenziale di riduzione standard e C_R è la concentrazione della specie ridotta nella soluzione alla superficie dell'elettrodo.

2.3.3 Reazione di idrogenazione

In una idrogenazione elettrochimica la reazione può seguire due pathways principali: idrogenazione elettrocatalitica (ECH) o una elettronazione-protonazione.

Una ECH è caratterizzata dalla riduzione elettrochimica e dall'assorbimento dei protoni o dell'acqua nella soluzione sulla superficie dell'elettrodo, successivamente avviene la reazione con le specie organiche adsorbite. La elettronazione-protonazione consiste in una reazione elettrochimica seguita da una classica reazione chimica, ad esempio la produzione di un radicale anionico che successivamente reagisce con un protone presente nella soluzione. In seguito sono mostrati i meccanismi delle due reazioni: idrogenazione

elettrocatalitica (1-2) e elettrone-protonazione (3); dove M è la superficie del metallo e S è la specie organica reagente.



Inoltre il trasferimento dell'elettrone necessario per la riduzione elettrochimica può avvenire con due meccanismi diversi chiamati trasferimento di elettrone sfera esterna e trasferimento dell'elettrone sfera interna. Un trasferimento di elettrone della sfera interna presuppone l'interazione tra la specie reagente e la superficie dell'elettrodo. In questo caso la molecola può essere attivata sulla superficie dell'elettrodo e il trasferimento dell'elettrone avviene quando gli orbitali di legame sono sufficientemente sovrapposti. Al contrario del caso precedente, il trasferimento di un elettrone della sfera esterna può avvenire senza che vi sia la formazione di un legame con la superficie dell'elettrodo. I pathways di reazione descritti in precedenza possono differire leggermente in base al potenziale applicato e al materiale utilizzato all'elettrodo.

Capitolo 3

Reattori elettrochimici

Il componente chiave di qualsiasi processo elettrochimico è il reattore elettrochimico, alla cui progettazione va dedicata particolare attenzione in modo da riuscire ad ottenere alte velocità di conversione dei reagenti e allo stesso tempo alte efficienze. In base alle diverse applicazioni è possibile scegliere tra diverse configurazioni di reattori elettrochimici.

Il reattore elettrochimico più comune è quello nella configurazione filtro-pressa, che consiste di elettrodi piatti paralleli separati da guarnizioni isolanti o distanziatori. L'elettrolita è pompato tra gli elettrodi dove solitamente sono presenti dei promotori di turbolenza per aumentare la velocità del trasporto di materia dei reagenti dal bulk alla superficie degli elettrodi e dei prodotti dalla superficie degli elettrodi al bulk. Oltre alle solite variabili che caratterizzano un reattore chimico in generale (come portata o tempo di permanenza), il potenziale di elettrodo è un parametro importante, dal momento che la conversione, la selettività e l'efficienza faradica dipendono da questo fattore (Trinidad et al. 1998). In generale, i reattori elettrochimici basati su elettrodi che consistono in piastre parallele operano in condizioni che assicurano un'elevata velocità di trasporto di materia verso la superficie e lunghi tempi di permanenza per ottenere conversioni alte. Il reattore ElectroSynCell dell'azienda ElectroCell è un esempio di reattore a piastre parallele utilizzato sia in laboratorio che a livello industriale. Le velocità di trasporto di materia sono ottenute lavorando con portate alte di elettrolita, tipicamente tra $0.02-0.4 \text{ m s}^{-1}$, ottenendo così un numero di Reynolds sufficientemente elevato; invece, i lunghi tempi di permanenza sono ottenuti lavorando con reattori in configurazione looped o batch-recycling, ovvero ricircolando al reattore la stessa soluzione finché non si raggiunge la conversione desiderata. Nel caso di reattori continui si può aumentare il numero di celle del reattore elettrochimico (Carpenter e Roberts 1999).

Una pratica molto comune, necessaria per lo sviluppo di un reattore elettrochimico, è la costruzione delle curve che correlano la corrente con il potenziale di elettrodo, ottenute registrando il valore di corrente come funzione del potenziale di elettrodo rispetto a un elettrodo di riferimento con potenziale noto. Nel caso più generale si osservano tre zone (Figura 3.1). Osservando la prima zona, si può notare che all'aumentare della sovratensione (differenza tra il potenziale applicato e quello termodinamico) l'intensità di corrente assume valori sempre più elevati; questa regione è nota come zona di trasferimento di carica limitante perché la velocità del processo dipende dalla velocità di trasferimento degli elettroni. Questa zona si estende finché la sovratensione è così alta che la velocità di reazione sugli elettrodi è molto elevata e la velocità di reazione del processo dipende solo dalla velocità con cui le molecole della sostanza reagente raggiungono l'elettrodo; questo regime è noto come trasporto di massa limitante (Trinidad et al. 1998).

Il trasporto di materia avviene principalmente a causa di tre meccanismi: diffusione,

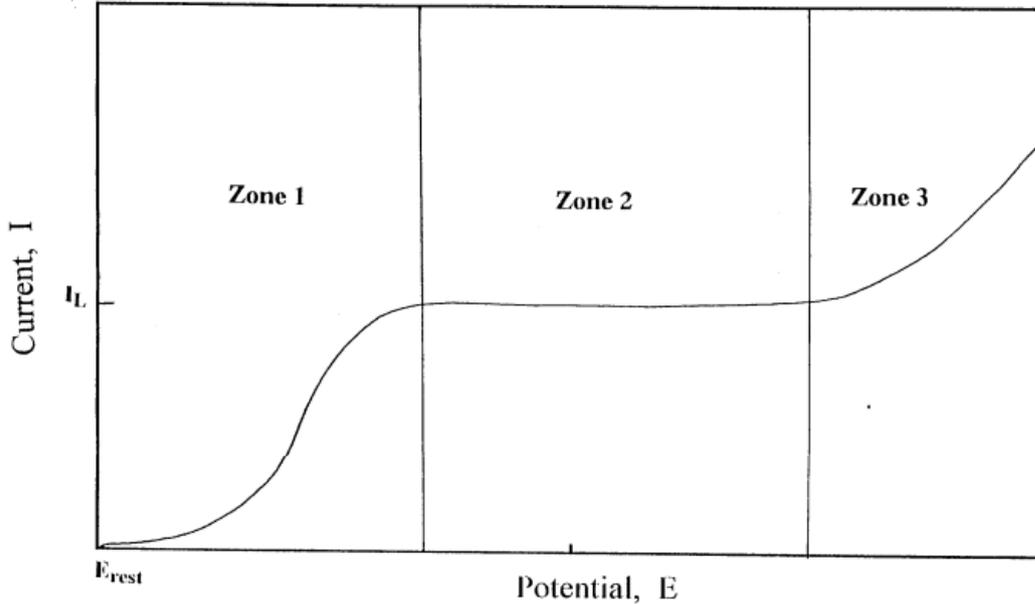


Figura 3.1: Tipico grafico corrente vs. potenziale per un generico processo $O + ze^- \rightarrow R$. Zona 1: il trasferimento di carica è lo step controllante. Zona 2: il trasporto di massa è lo step controllante. Zona 3: una reazione secondaria (Trinidad et al. 1998)

migrazione e convezione. La diffusione è il movimento delle molecole causato da un gradiente di concentrazione nella soluzione elettrolitica, la migrazione è il movimento delle cariche elettriche causato da una differenza di potenziale e questo fenomeno è responsabile del passaggio della corrente ionica attraverso l'elettrolita, la convezione è il movimento delle molecole causato dalle forze meccaniche. La convezione è chiamata naturale se le forze meccaniche sono associate a fluttuazioni di temperatura o densità localizzate; invece, quando la soluzione è mossa da forze esterne, come ad esempio il pompaggio della soluzione elettrolitica, si parla di convezione forzata.

Molti reattori elettrochimici lavorano in condizioni di corrente limitante, ovvero quel regime che si ottiene quando la sovratensione è così elevata che la velocità complessiva del processo è limitata dalla velocità di convezione-diffusione delle molecole verso la superficie dell'elettrodo. Considerando la reazione che avviene al catodo, in cui la specie ossidata (O) viene ridotta (specie R), è possibile illustrare i tre step di reazione.



Nel caso di regime di corrente limitante, in cui la sovratensione è sufficientemente alta, la velocità di reazione dipende solo dalla velocità con la quale il reagente raggiunge l'elettrodo. Quindi lo step controllante del processo è il trasporto di materia, ovvero la

reazione 3.2, e la produttività diventa fortemente dipendente dal regime fluidodinamico dell'elettrolita all'interno del reattore (Trinidad et al. 1998).

L'equazione che descrive il comportamento del sistema in regime di corrente limitante (I_L) è la 3.5:

$$I_L = zFk_mAc_b \quad (3.5)$$

dove k_m è il coefficiente di trasporto di materia, A è l'area dell'elettrodo e c_b la concentrazione del reagente nella soluzione elettrolitica, F è la costante di Faraday e z il numero di elettroni scambiati per ogni molecola reagita.

3.1 Reattore elettrochimico oscillatorio

La maggior parte dei reattori chimici vengono sviluppati basandosi principalmente su due modelli di miscelazione: il flusso a pistone e il reattore perfettamente miscelato, che dipendono rispettivamente dalle condizioni di turbolenza e dal meccanismo di agitazione. Una tecnologia sviluppata più recentemente consiste nell'utilizzare un flusso oscillatorio per indurre l'agitazione e la miscelazione. Diversi studi hanno mostrato i benefici dell'applicazione di un flusso oscillatorio osservando miglioramenti di processi che dipendono da proprietà come il trasporto di calore e il trasporto di materia. L'uso di un moto oscillatorio del fluido permette di migliorare le caratteristiche che definiscono il trasporto di materia in un reattore elettrochimico (Carpenter e Roberts 1999).

Il reattore a flusso oscillatorio (indicato dall'acronimo inglese OFR) consiste in un reattore tubolare con restrizioni egualmente spaziate, installate perpendicolarmente a un flusso periodicamente oscillante. Quindi, l'OFR sfrutta l'interazione tra le restrizioni della sezione del reattore e il fluido oscillante per provocare la miscelazione. Il flusso in un OFR è generato da due mezzi cicli. Prima il fluido è accelerato quando passa attraverso i restringimenti, formando dei vortici a valle dei restringimenti. In seguito, il flusso è invertito non appena si raggiunge la massima velocità. Infine, i vortici sono forzati all'interno del bulk quando il fluido decelera, provocando la formazione di una regione ben miscelata. La generazione e l'interruzione dei vortici è controllata combinando opportunamente i parametri geometrici del reattore e i parametri operativi del processo (Cruz et al. 2021). Una fotografia di un reattore oscillatorio utilizzato in laboratorio è mostrata dalla figura 3.2.

3.2 Fluidodinamica di un reattore oscillatorio

Le condizioni del flusso dell'elettrolita all'interno del reattore sono caratterizzate tramite l'utilizzo di alcuni numeri adimensionali; i principali sono il numero di Reynolds del flusso netto e il numero di Reynolds del flusso oscillatorio, indicati rispettivamente con Re_n e Re_o e definiti dalle equazioni 3.6 e 3.7 seguenti:

$$Re_n = \frac{vd_h}{\nu} \quad (3.6)$$

$$Re_o = \frac{\omega x_0 d_h}{\nu} \quad (3.7)$$

dove v indica la velocità netta del fluido, ν rappresenta la viscosità cinematica del fluido, ω è la frequenza di oscillazione e x_0 è l'ampiezza dell'oscillazione. d_h rappresenta il diametro



Figura 3.2: Fotografia di un reattore oscillatorio da laboratorio (Cruz et al. 2021)

idraulico calcolato secondo l'equazione 3.8:

$$d_h = 4 \frac{A_{cs}}{P_{cs}} \quad (3.8)$$

che nel caso di sezione rettangolare si riduce all'equazione 3.9:

$$d_h = 2 \frac{WH}{W + H} \quad (3.9)$$

in cui W e H rappresentano i lati della sezione di passaggio.

Un ulteriore numero adimensionale utilizzato per la caratterizzazione delle condizioni del flusso oscillatorio è il numero di Strouhal St , che rappresenta il rapporto tra il diametro idraulico del reattore e l'ampiezza dell'oscillazione, che descrive l'attuale propagazione dei vortici, indicato dall'equazione 3.10:

$$St = \frac{d_h}{4\pi x_0} \quad (3.10)$$

Il coefficiente del trasporto di massa k_m calcolato tramite l'equazione 3.5 è convertito nel numero adimensionale di Sherwood Sh , definito dall'equazione 3.11 in cui D indica il coefficiente di diffusività di materia:

$$Sh = \frac{k_m d_h}{D} \quad (3.11)$$

3.3 Parametri geometrici di un reattore oscillatorio

L'efficienza di miscelazione dipende in maniera non in differente dalla geometria del reattore elettrochimico. È stato mostrato che la forma e la lunghezza dei vortici all'interno

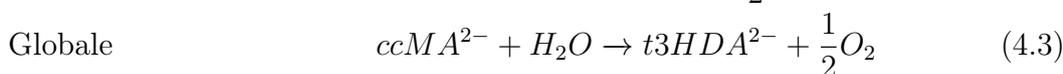
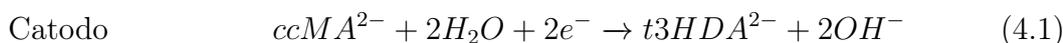
dell'OFR dipendono da un parametro caratteristico adimensionale, L/D , definito dal rapporto tra la distanza tra due restringimenti e il diametro idraulico nella sezione più larga. Infatti, quando questo rapporto è troppo piccolo, il flusso converge al centro della costrizione generando un fenomeno chiamato *channeling*, che porta all'inibizione della generazione dei vortici. D'altra parte, quando questo rapporto è troppo grande, i vortici non riescono a diffondere lungo l'intera cella compresa tra due restringimenti e interagiscono con altri vortici, il cui risultato è la formazione di zone stagnanti all'interno del reattore (Cruz et al. 2021).

È stato dimostrato anche che la larghezza dei vortici che si formano all'interno di un OFR dipende da un parametro geometrico definito dal rapporto tra l'area della sezione ristretta e l'area della sezione più larga (nel caso di sezione rettangolare basta sostituire il diametro con la larghezza), $\alpha = (D_0/D)^2$. Quando α è troppo piccolo i vortici non riescono a espandersi nell'intera sezione di passaggio della cella compresa tra due restringimenti, cosa che crea delle zone stagnanti. D'altra parte, quando α è troppo grande, si osserva il fenomeno del *channeling*, ovvero il fluido converge verso la parte centrale delle costrizioni, cosa che non permette la generazione dei vortici (Cruz et al. 2021).

Capitolo 4

Idrogenazione elettrochimica di ccMA

Un recente studio (Dell'Anna et al. 2021) ha mostrato risultati promettenti in termini di produttività di t3HDA ottenuto tramite idrogenazione elettrochimica di acido muconico, utilizzando un elettrodo di bismuto e lavorando a temperatura ambiente e pressione atmosferica. In particolare, i risultati mostrano come le prestazioni dell'idrogenazione elettrochimica (in particolare in termini di efficienza termodinamica) risultino migliorate quando viene utilizzato l'intero brodo di fermentazione, con un'alta concentrazione di ccMA e pH neutro. È importante ricordare che a questo valore di pH l'acido muconico è presente in forma di di-anione. Questo dimostra ancora una volta come l'elettrochimica rappresenti una via da tenere in considerazione per lo sviluppo di prodotti derivanti da biomasse. Inoltre, viene investigato come la produttività del processo sia influenzata dal pH e dalla concentrazione di MA nella soluzione reagente e come sia necessario ottimizzare questi parametri per ottenere valori comparabili con gli attuali processi industriali. Infine, è stato usato un elettrodo di materiale non tossico come il bismuto, sempre con l'intento di aumentare la sostenibilità del processo, e le sue prestazioni sono state confrontate con quelle di un elettrodo al piombo (materiale largamente usato come elettrodo nella maggior parte delle reazioni di riduzione catodica), ottenendo risultati simil e quindi adatti ad un impiego su larga scala. La reazione di idrogenazione di MA a t3HDA prevede il trasferimento di due elettroni per ogni molecola di reagente, con produzione di t3HDA al catodo e ossigeno all'anodo.



4.1 Pathway di reazione termocatalitica

Nel caso di idrogenazione termocatalitica in solvente organico o acquoso, la reazione segue lo stesso pathway già mostrato da molti articoli presenti in letteratura. La reazione non è stereoselettiva, infatti sono stati rilevati gli isomeri 2HDA e 3HDA. L'acido muconico è soggetto a idrogenazione negli atomi di carbonio 2-3 o 2-5, formando rispettivamente acido 2- e 3-esen-dioico. Dai dati mostrati in Figura 4.1 è possibile ipotizzare che la formazione di 3HDA è dovuta ad isomerizzazione di 2HDA. Successivamente queste molecole vengono ulteriormente idrogenate formando acido adipico. I risultati sono molto diversi quando si sostituisce la soluzione modello contenente acido muconico con il brodo di fermentazione;

infatti non si osserva la produzione di acido adipico (Figura 4.1). Grazie ad ulteriori esperimenti è stato possibile concludere che la causa principale della disattivazione del catalizzatore è rappresentata dalle proteine presenti nel brodo di fermentazione.

4.2 Pathway di riduzione elettrochimica

Nel caso di idrogenazione elettrochimica la spettroscopia H NMR ha mostrato che l'idrogeno si lega esclusivamente agli atomi di carbonio in posizione 2 e in posizione 5 e non si è mai osservata la presenza di 2HDA. Perciò il meccanismo di reazione è di tipo radicalico e consiste in una elettroneazione seguita da una protonazione. Infatti, il catodo fornisce un elettrone al ccMA per formare un radicale che accetta un protone dall'elettrolita. La molecola si riorganizza e subisce un secondo step di elettroneazione-protonazione nel carbonio in posizione α (Dell'Anna et al. 2021).

Per essere più precisi questo meccanismo è detto elettroriduzione, poiché il trasferimento degli elettroni avviene all'elettrodo e la protonazione avviene in soluzione, a differenza dell'idrogenazione elettrochimica in cui è l'idrogeno adsorbito sull'elettrodo a reagire con la molecola. Per continuità con lo studio a cui si fa riferimento, i termini idrogenazione elettrochimica ed elettroriduzione saranno usati indistintamente, tenendo in mente però che il meccanismo di reazione segue un'elettroriduzione (Chadderdon et al. 2017).

Questo meccanismo spiega perché non è necessaria la separazione dell'acido muconico e perché le impurità presenti nel brodo di fermentazione non influiscono sulla reazione di elettroidrogenazione. Infatti, il trasferimento dell'elettrone in questo caso è un processo a sfera esterna e avviene per tunneling, perciò non è necessario che ci siano interazioni forti tra la molecola reagente e la superficie dell'elettrodo. La presenza di altre specie adsorbite al catodo non disturba il processo di trasferimento dell'elettrone.

4.3 Solubilità e pH

Un aspetto importante da considerare, necessario per ottenere produttività accettabili, è la concentrazione di acido muconico e di protoni, vale a dire il pH della soluzione. Le reazioni di idrogenazione elettrochimica sono in genere condotte in ambiente acido, dove sono presente un'elevata concentrazione di ioni H^+ che favoriscono la reazione. Tuttavia, anche la principale reazione parassita, la reazione di evoluzione dell'idrogeno (indicata spesso con l'acronimo HER), è favorita a bassi valori di pH. Inoltre, la solubilità di MA in un intervallo di pH tra 1 e 3 non supera i 5 g/L. La bassa solubilità comporta anche un aumento dei costi di separazione e delle dimensioni del reattore.

Lavorando a pH 7 con alcuni microorganismi che possono essere utilizzati per il processo di fermentazione si riesce ad ottenere una concentrazione di MA più elevata, dimostrando che il pH ha un effetto sulla solubilità. Infatti, a pH 5 la solubilità di acido muconico è di circa 70 g/L (Dell'Anna et al. 2021).

È importante sottolineare che a pH 7 l'acido muconico è presente in forma di di-anione, che verrà indicato in seguito con la sigla $ccMA^{--}$.

Le curve ottenute tramite voltammetria ciclica a pH 1 e 7 sono mostrate in figura 4.3.

Il potenziale onset si sposta da circa -0.6 V per pH 1 a -1.6 V per pH 7, questo significa che l'aumento di pH determina un innalzamento dell'energia da fornire al sistema per ottenere la stessa velocità di reazione. I motivi per cui ciò accade possono essere molteplici e non si conoscono ancora con certezza, perciò, dal momento che esistono solo delle ipotesi, non

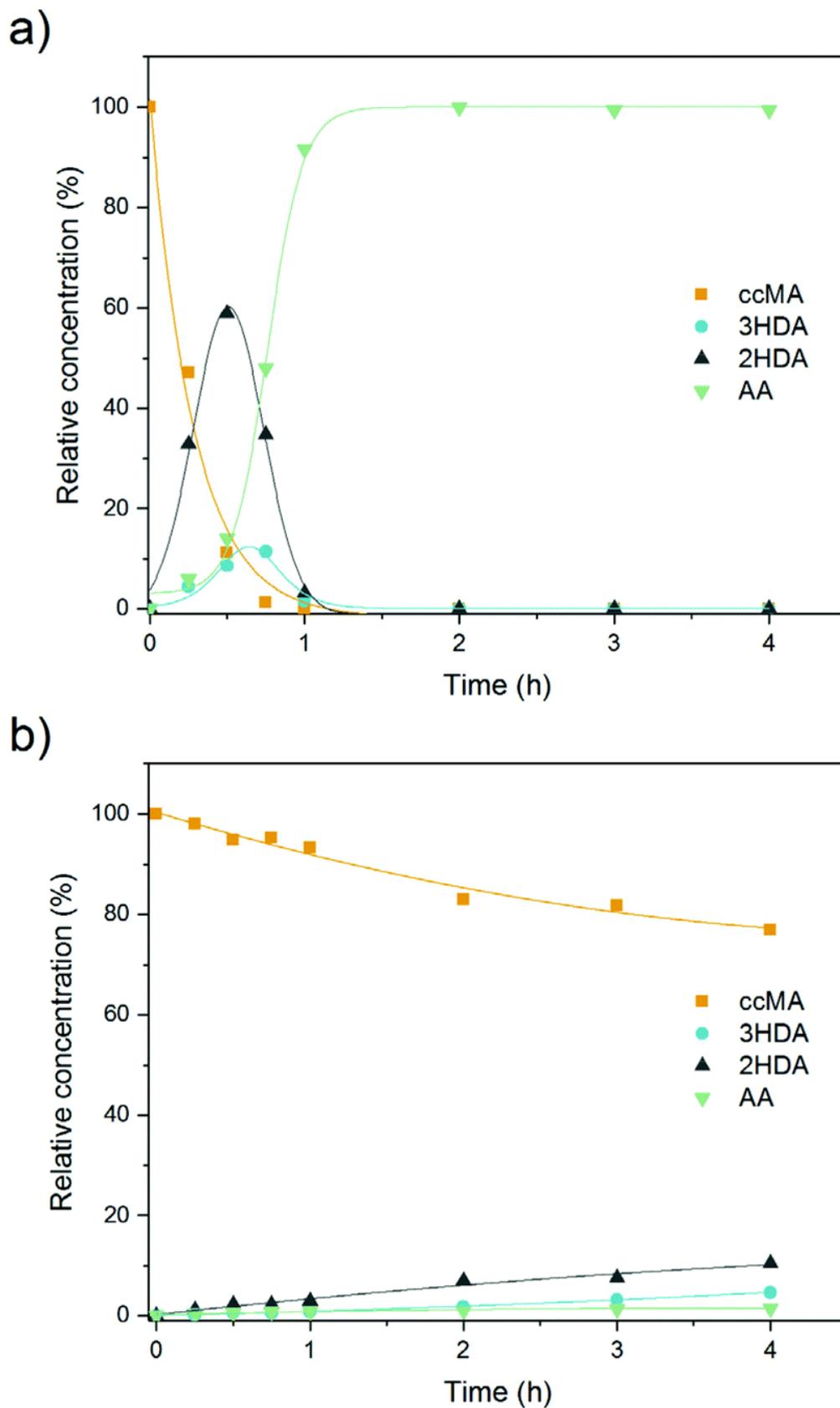


Figura 4.1: Concentrazione di ccMA, 2HDA, 3HDA E AA durante l'idrogenazione termocatalitica (a) della soluzione modello di acido muconico (b) del ccMA nel brodo di fermentazione (Dell'Anna et al. 2021)

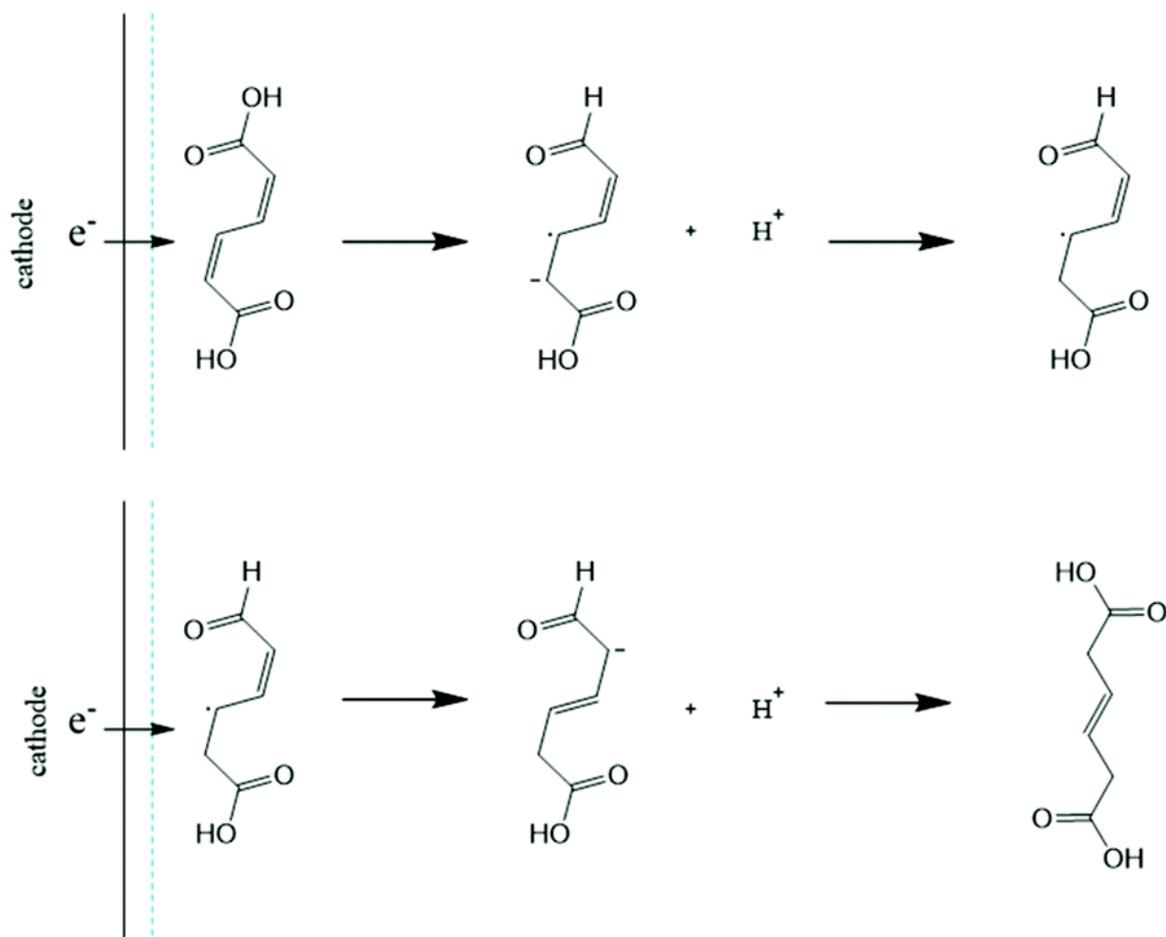


Figura 4.2: Meccanismo di elettrone-protonazione dell'idrogenazione di ccMA a t3HDA (Dell'Anna et al. 2021)

sono riportati in questo lavoro. Da notare che il secondo potenziale onset (-1 V per pH 1 e -2 V per pH 7) corrisponde alla reazione competitiva di produzione di idrogeno (HER) che, come già investigato in molti articoli presenti in letteratura, è termodinamicamente sfavorita.

Nonostante lavorare a pH neutro sia energeticamente sfavorevole, la possibilità di ottenere una concentrazione di reagente elevata permette di ottenere valori di produttività elevati e compatibili con i valori industriali. Sono state analizzate soluzioni con concentrazioni differenti di MA e a pH neutro. I risultati sono mostrati nel grafico della voltammetria lineare ed è possibile notare come il potenziale di onset decresca all'aumentare della concentrazione di MA nella soluzione (Figura 4.4).

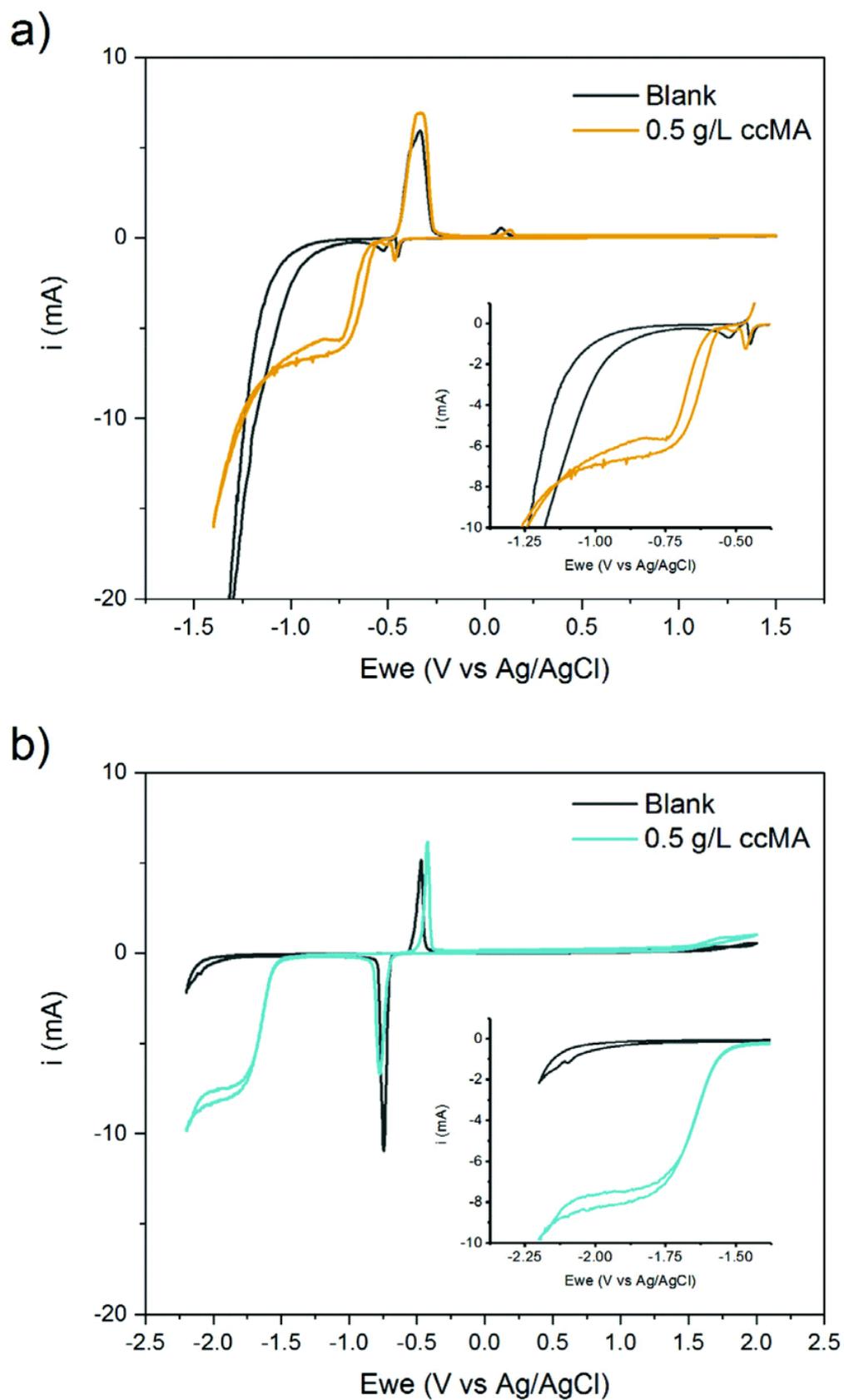


Figura 4.3: Voltammogrammi ciclici per soluzioni di ccMA a (a) pH 1 e (b) pH 7 (Dell'Anna et al. 2021)

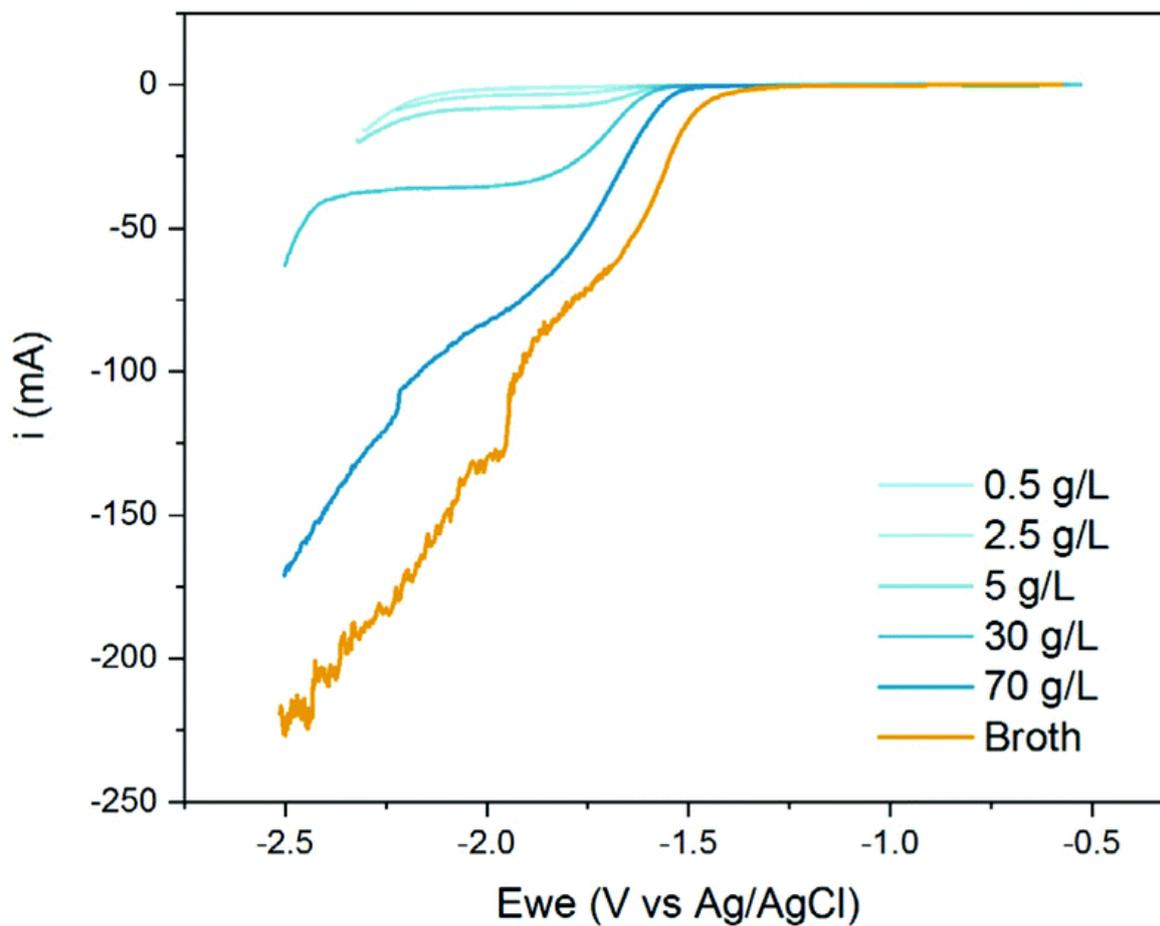


Figura 4.4: Voltammetria lineare per soluzioni a pH 7 con diverse concentrazioni di ccMA (Dell'Anna et al. 2021)

4.4 Dati Cinetici

Per condurre gli esperimenti necessari per valutare i parametri cinetici è stato utilizzato un reattore Micro Flow Cell prodotto dall'azienda ElectroCell con un'area di elettrodo pari a 10 cm^2 . I risultati presentati in seguito sono stati ottenuti configurando il reattore come compartimento singolo, senza nessuna membrana che dividesse il catodo dall'anodo distanti 5 mm l'uno dall'altro. La portata è di 180 ml/min di brodo di fermentazione contenente circa 70 g/L di acido muconico, prelevati da un recipiente contenente 100 ml di brodo e riciclati continuamente tra il reattore e il recipiente, realizzando una configurazione largamente usata nei processi elettrochimici nota come *looped reactor*. I dati sono stati ottenuti in condizioni galvanostatiche, vale a dire a corrente costante.

L'esperimento è stato condotto a diversi valori di densità di corrente compresi tra 50 mA cm^{-2} e 400 mA cm^{-2} , e come si può notare dai dati in Tabella 4.1 la resa e l'efficienza faradica sono fortemente dipendenti dall'intensità di corrente.

Si può notare innanzitutto che la resa non scende oltre il 90% per tutti i valori di densità di corrente testati, mentre la produttività cresce al crescere della densità di corrente ma non in maniera lineare. Inoltre, a partire dal valore di densità di corrente pari a 200 mA cm^{-2} l'efficienza faradica cala drasticamente, poiché a valori di corrente elevati viene

Tabella 4.1: Valori di produttività, resa ed efficienza faradica della reazione per i valori di densità di corrente utilizzati nell'esperimento

Densità di corrente mA cm ⁻²	Resa %	Efficienza Faradica %	Produttività g h ⁻¹
50	98	88,50	1,176
100	99	78,87	2,079
200	94	40,85	2,318
300	89	30,71	3,159
400	90	24,00	3,195

favorita la reazione di evoluzione dell'idrogeno. Perciò un buon compromesso consiste nel lavorare in condizioni di densità di corrente costante compresa tra 100 e 200 mA cm⁻².

La separazione è realizzata raffreddando la corrente in uscita dal reattore fino ad una temperatura di 4 °C e abbassando il pH a 1,5 per favorire la cristallizzazione di t3HDA. Successivamente i cristalli sono separati dalla fase liquida tramite filtrazione.

Capitolo 5

Scale-up del processo

Il processo proposto nell'articolo di *Dell'Anna e al.* è stato preso come riferimento per uno studio di fattibilità economica di un impianto industriale per la produzione di t3HDA tramite idrogenazione elettrochimica di acido muconico.

Prima di tutto sono stati eseguiti i bilanci di massa seguendo le condizioni di partenza proposte nell'articolo, per poi simulare il processo tramite il software Aspen Plus ed effettuare uno scale-up. Infine, si sono valutati i consumi energetici e i costi del processo, fino ad arrivare alla valutazione del prezzo di vendita minimo del prodotto. Lo scale-up è stato effettuato considerando una produttività di 10000 tonnellate all'anno di t3HDA.

5.1 Bilancio di materia

Prima di procedere allo scale-up del processo, sono stati svolti i bilanci di massa del processo in scala di laboratorio. La composizione del brodo di fermentazione non è nota, perciò si è scelto di approssimarlo con una soluzione acquosa a pH 7 contenente acido muconico. Questa semplificazione non costituisce un problema per quanto riguarda i bilanci di massa, dal momento che i parametri di conversione e resa utilizzati sono quelli sperimentali, tuttavia può portare a sottostimare la complessità del sistema di separazione e a sovrastimare alcuni parametri relativi al trasporto di materia necessari per il dimensionamento del reattore.

I calcoli sono stati svolti a partire dalle seguenti ipotesi sui parametri iniziali ricavati da letteratura e mostrati nelle tabelle 5.1, 5.2 e 5.3.

Tabella 5.1: Parametri identificativi della corrente in ingresso al reattore

Corrente in ingresso al reattore		
Volume di soluzione	1	L
Portata	0,18	L/min
Densità	1023,67	g/L

Tabella 5.2: Parametri identificativi del solido ottenuto dopo la reazione

Caratteristiche del solido ottenuto		
t3HDA	95%	wt
ccMA	5%	wt
Massa totale	155	g

Tabella 5.3: Parametri identificativi del solido ottenuto dopo la reazione

Parametri di reazione		
Selettività verso t3HDA	100	%
Durata dell'esperimento	35	h
Area di elettrodo	10	cm ²
Densità di corrente	200	mA cm ⁻²

La conversione di MA e la selettività a t3HDA sono espresse rispettivamente dalle equazioni 5.1 e 5.2.

$$\text{Conversione \% di MA} = \frac{\text{moli di MA iniziali} - \text{moli di MA finali}}{\text{moli di MA iniziali}} * 100 \quad (5.1)$$

$$\text{Selettività} = \frac{\text{moli di t3HDA formate}}{\text{moli di MA reagite}} * 100 \quad (5.2)$$

I bilanci di materia del processo in scala di laboratorio sono mostrati nella tabella 5.4.

Tabella 5.4: Bilanci di materia del processo in scala da laboratorio

Componente	Ingresso		Uscita	
	g/h	mol/h	g/h	mol/h
t3HDA	0	0	2,10	0,0146
ccMA	2,18	0,0154	0,0111	0,000779
H ₂ O	27,1	1,50	26,8	1,49
O ₂	0	0	0,233	0,730
TOT	29,25	1,519	29,25	1,512

A questo punto è possibile fare un confronto tra i risultati sperimentali riportati in letteratura e quelli ottenuti partendo dalle ipotesi elencate in precedenza. Si può notare che le differenze tra i risultati sono trascurabili e attribuibili ad errori di approssimazione o alle ipotesi semplificative, in particolare quella riguardante la composizione del brodo di fermentazione. I risultati sono mostrati nella tabella 5.5

Tabella 5.5: Confronto tra i dati sperimentali e quelli ottenuti dai bilanci di materia

	Valore sperimentale		Valore calcolato	
Concentrazione di ccMA in ingresso	70	g/L	76,5	g/L
Resa	0,94		0,95	
Produttività	2,318	g/h	2,14	g/h

Considerando le dimensioni del reattore e i dati appena mostrati è possibile risalire al tempo di permanenza, parametro necessario per lo scale-up. L'area di un singolo elettrodo è pari a 10 cm² e la distanza tra catodo e anodo è pari a 5 mm, questo si traduce in un volume del reattore pari a 5 cm³. L'equazione utilizzata per il calcolo del tempo di permanenza nel reattore con una configurazione *looped reactor* è la 5.3 e i valori utilizzati per il calcoli sono mostrati nella tabella 5.6.

$$\tau = \frac{\text{Durata dell'esperimento} * \text{Volume del reattore}}{\text{Volume di soluzione}} \quad (5.3)$$

Tabella 5.6: Valori utilizzati per il calcolo del tempo di permanenza nel reattore

Durata dell'esperimento	35	h
Volume del reattore	5	mL
Volume della soluzione	1	L
Tempo di permanenza	630	s

È importante sottolineare che il tempo di permanenza, e più in generale la cinetica di reazione è strettamente legata alla densità di corrente a cui si sceglie di operare. La densità di corrente utilizzata per ottenere questi dati è di 200 mA cm^{-2} , ed è stata scelta perché utilizzata durante gli esperimenti di Dell'Anna et al. 2021 in quanto ritenuta quella che garantisce il miglior compromesso tra produttività ed efficienza faradica. Si verificherà in seguito se questa ipotesi è valida anche dopo le modifiche introdotte in questo lavoro o se invece è più opportuno scegliere un altro valore di densità di corrente.

5.2 Simulazione su Aspen Plus

È stato utilizzato il software Aspen Plus per la simulazione del processo e soprattutto per il calcolo di alcune proprietà termodinamiche delle molecole. Lo schema disegnato sul software di processo è mostrato nella figura 5.1.

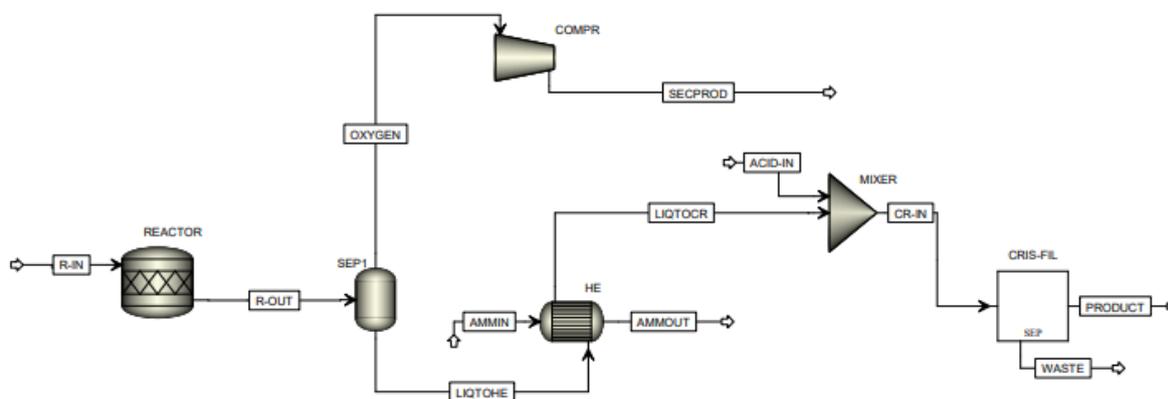


Figura 5.1: Schema a blocchi utilizzato nella simulazione su Aspen Plus

Né l'acido 3-trans-esendioico, né l'acido cis-cis muconico sono presenti nel database di Aspen (è presente solo l'acido trans-trans muconico), perciò è stato necessario fornire al software sia la struttura sia alcune proprietà delle molecole per poter permettere la stima dei parametri chiave necessari per avere una simulazione del processo verosimile.

La figura 5.2 mostra i componenti che sono stati definiti all'interno dello spazio di simulazione.

Le strutture molecolari di ccMA e t3HDA sono state create e successivamente importate nella scheda *Molecular Structure* all'interno della cartella *Components*; il software Aspen Plus è in grado di calcolare le interazioni tra gli atomi che compongono la molecola disegnata tramite la funzione *Calculate Bonds*.

Il metodo termodinamico utilizzato è ELECRTL, consigliato per simulazioni in cui sono presenti soluzioni elettrolitiche. Per simulare la presenza di ioni, è innanzitutto necessario definirli tra i components e definire delle reazioni di dissociazione nella sezione *Chemistry*. È possibile utilizzare il comando *Elec Wizard*, tramite il quale Aspen riconosce le specie elettrolitiche e tutte le possibili reazioni presenti nel database che riguardano i componenti definiti e i rispettivi ioni.

Dal momento che i due componenti principali non sono presenti nel database di Aspen, non esistono reazioni di dissociazione già implementate; tuttavia, si è ritenuto trascurabile

Component ID	Type	Component name	Alias
H2O	Conventional	WATER	H2O
H2SO4	Conventional	SULFURIC-ACID	H2SO4
O2	Conventional	OXYGEN	O2
MUCONIC	Conventional		
T3HDA	Conventional		
H3O+	Conventional	H3O+	H3O+
HSO4-	Conventional	HSO4-	HSO4-
SO4--	Conventional	SO4--	SO4-2
OH-	Conventional	OH-	OH-
NH3	Conventional	AMMONIA	H3N

Figura 5.2: Componenti definiti all'interno dello spazio di simulazione di Aspen Plus

dal punto di vista della simulazione il fatto che il reagente nella reazione di idrogenazione sia l'acido muconico invece che lo ione muconato. Per la reazione di dissociazione dell'acqua e dell'acido solforico si sono mantenuti i dati presenti nel database Aspen. I parametri termodinamici delle molecole non presenti nel database di Aspen, inseriti manualmente all'interno dello spazio di simulazione per avere dei risultati più accurati, sono mostrati nella figura 5.3. I dati termodinamici del t3HDA e del ccMA sono stati ottenuti da John E Matthiesen, Carraher et al. 2016.

Poiché l'obiettivo finale di questo lavoro di tesi è una valutazione dei consumi e dei costi, non si è ritenuto necessario tener conto di tutte le complessità del sistema, perciò lo schema del processo simulato è molto semplice. L'elettrolizzatore è simulato con un reattore RSTOIC a cui sono forniti conversione e resa della reazione globale come mostrato nella figura 5.4.

Il separatore posto a valle del reattore separa la corrente gassosa (contenente principalmente ossigeno) da quella liquida. L'ossigeno presente nella corrente gassosa viene compresso a 100 bar e venduto come sottoprodotto. La corrente liquida è invece raffreddata e miscelata con acido solforico 18,4 M. Il raffreddamento e l'abbassamento di pH favoriscono la cristallizzazione di t3HDA che poi viene separato dal liquido tramite un filtro. Il cristallizzatore e di conseguenza il filtro non sono stati simulati su Aspen Plus a causa della complessità del sistema. Complessità che deriva principalmente dalla carenza di dati termodinamici in letteratura riguardo la molecola di t3HDA, in particolare ΔH di formazione del solido e calore specifico del solido. La valutazione di queste proprietà va oltre gli scopi di questo lavoro; tuttavia, è sicuramente possibile migliorare la precisione della valutazione economica avendo a disposizione queste informazioni. Quindi la separazione, come spiegato meglio in seguito, è stata valutata sulla base di lavori precedenti presenti in letteratura.

Pure Components - USRDEF x +

Input Comments

Pure component scalar parameters

	Parameters	Units	Data set	Component MUCONIC	Component T3HDA
▶	TB	C	1	230	310,5
▶	MW		1	142,11	144,127
▶	SG		1	1,4	
▶	DHFORM	kcal/mol	1	-150,7	-175,9
▶	DHVLB	cal/mol	1	15,6	18,1

Figura 5.3: Parametri termodinamici delle molecole di t3HDA e ccMA inseriti manualmente su Aspen Plus

Edit Stoichiometry x

Reaction No. 1

Reactants

Component	Coefficient
MUCONIC	-1
H2O	-1

Products

Component	Coefficient
T3HDA	1
O2	0,5

Products generation

Molar extent kmol/hr

Fractional conversion of component MUCONIC

Next Close

Figura 5.4: Dati inseriti nella sezione di reazione all'interno di Aspen Plus

Il bilancio energetico e i componenti dello schema relativi allo scambio di calore verranno discussi nell'apposita sezione più avanti.

Il processo è stato simulato con una produttività di 10000 tonnellate all'anno di t3HDA, considerando un impianto che produce per 8760 ore all'anno e supponendo una resa di separazione pari al 98%. La corrente in ingresso al reattore contiene una soluzione di 70 g/L di acido muconico in acqua. La portata di t3HDA in uscita dal reattore è di circa 1163 kg/h e la portata di acido muconico necessaria al processo è pari a circa 1220 kg/h.

5.3 Dimensionamento del reattore

Per le prove descritte nell'articolo di riferimento (Dell'Anna e al.) è stato utilizzato un reattore elettrochimico MicroCell dell'azienda Electro Cell, dal volume di 5 mL, elettrodo in bismuto con un'area pari a 10 cm² e gap tra gli elettrodi di 5 mm.

Per effettuare lo scale-up del reattore non basta applicare una similitudine geometrica; infatti aumentando la distanza tra gli elettrodi, aumenterebbero le perdite ohmiche. Questo fa riferimento all'aumento della resistenza incontrata dalla corrente quando viaggia da un elettrodo all'altro attraverso l'elettrolita descritto dall'equazione 5.4 (Noël et al. 2019).

$$\Delta U = IR_{drop} = I \frac{1}{A_e} \frac{d}{k} \quad (5.4)$$

dove ΔU indica la sovratensione ohmica, I la corrente applicata, R_{drop} la resistenza dell'elettrolita, k la conducibilità elettrica dell'elettrolita, A_e l'area di elettrodo e d è la distanza tra gli elettrodi. Dal momento che la conducibilità elettrica è una proprietà della soluzione che non dipende dalla geometria e che durante lo scale-up si mantiene costante il rapporto $\frac{I}{A_e}$, poiché si fissa la densità di corrente a cui si vuole lavorare, allora anche la distanza inter-elettrodo deve rimanere costante per evitare un aumento del potenziale e delle perdite ohmiche.

Il criterio che si segue quando si effettua lo scale-up di un reattore elettrochimico è la similitudine elettrica. Si ha similitudine elettrica tra due reattori elettrochimici quando il rapporto tra il potenziale applicato e l'intensità di corrente è uguale. Per rispettare questo criterio lo scale-up è generalmente ottenuto seguendo uno di questi metodi (Sulaymon e Abbar 2012):

- i. Aumentare l'area degli elettrodi tenendo costante la distanza tra questi
- ii. Lavorare con celle disposte in parallelo in un reattore multicella

Applicando il secondo criterio al caso in esame, utilizzando il reattore MicroFlow Cell con area di elettrodo pari a 10 cm², sarebbero necessarie più di 500000 celle, lavorando con una densità di corrente di 200 mA cm⁻². Per questo motivo è necessario effettuare uno scale-up e lavorare con un reattore più grande. Utilizzando ad esempio il reattore Electro Prod Cell, prodotto sempre dalla Electro Cell, caratterizzato da un'area di elettrodo che arriva fino a 16 m², servirebbero circa 33 celle. Nel fare ciò bisogna conservare la similitudine elettrica e quindi mantenere la stessa distanza tra gli elettrodi pari a 5 mm. Le caratteristiche dei reattori ElectroCell sono riassunte nella tabella 5.7.

Tabella 5.7: Dati tecnici reattori ElectroCell

Specifiche	MicroFlowCell	ElectroProdCell
Dati elettrici		
Intervallo area elettrodo m ²	0.001	0.4-16
Massima densità di corrente kA m ⁻²	4	4
Distanza standard tra gli elettrodi mm	4	4
Dimensioni		
Altezza mm	120	1030
Larghezza mm	70	1040
Lunghezza mm	>33	>300

Il calcolo delle aree di elettrodo necessarie per lo svolgimento del processo è stato svolto per più valori di densità di corrente; tuttavia vengono riportati in questo lavoro solo i risultati ottenuti utilizzando una densità di corrente di 100 e di 200 mA cm⁻², perché risultano essere i casi più interessanti per un'eventuale applicazione a livello industriale.

5.3.1 Calcolo dell'area di elettrodo e della potenza elettrica

Una volta fissata la produttività, conoscendo l'efficienza faradica del processo, è possibile determinare l'intensità di corrente necessaria a soddisfare la richiesta di elettroni della reazione. Poiché si sceglie una densità di corrente alla quale lavorare, l'area di elettrodo può essere facilmente determinata dopo aver calcolato l'intensità di corrente. Le equazioni utilizzate per il calcolo sono le equazioni 5.5 e 5.6.

$$I = \frac{zF\dot{n}}{\eta_{FE}} \quad (5.5)$$

$$A_e = \frac{I}{j} \quad (5.6)$$

dove I indica l'intensità di corrente, z il numero di elettroni necessari per ottenere una molecola di prodotto (in questo caso uguale a 2), F è la costante di Faraday, \dot{n} è la portata molare di t3HDA prodotto e η_{FE} rappresenta l'efficienza faradica. Nell'equazione 5.6 A_e è l'area di elettrodo, I l'intensità di corrente e j la densità di corrente.

La tabella 5.8 riassume i dati sperimentali a partire dai quali è possibile svolgere i calcoli.

In tabella 5.8 sono riportati anche la potenza elettrica spesa e il consumo specifico di elettricità; la potenza è calcolata secondo l'equazione 5.7:

$$P = I \times V \quad (5.7)$$

con P che indica la potenza elettrica, I l'intensità di corrente e V il potenziale.

5.3.2 Dimensionamento del reattore oscillatorio

La tipologia di reattore più utilizzato in elettrochimica è un reattore filtro pressa, in cui il fluido passa in una sezione rettangolare situata tra gli elettrodi. È stato dimostrato che

Tabella 5.8: Caratteristiche del reattore elettrochimico che opera con una densità di corrente pari a (caso 1) 100 mA cm^{-2} e (caso 2) 200 mA cm^{-2}

	Caso 1		Caso 2	
Densità di corrente	100	mA cm^{-2}	200	mA cm^{-2}
Produttività	7,92	kmol h^{-1}	7,92	kmol h^{-1}
Efficienza faradica	78,87	%	40,85	%
Intensità di corrente	$5,38\text{e}+05$	A	$1,04\text{e}+06$	A
Area di elettrodo	538,33	m^2	519,68	m^2
Potenziale elettrico	4,2	V	5,7	V
Potenza elettrica	2260,98	kW	5924,36	kW
Consumo specifico	2,0	kWh kg^{-1}	5,2	kWh kg^{-1}

l'aggiunta di un moto oscillatorio migliora il trasporto di materia. Supponendo di lavorare in condizioni di corrente limitante, è possibile triplicare il valore del numero di Sherwood rispetto al reattore tradizionale operando con un flusso oscillatorio caratterizzato da un numero di Strouhal di 0,025 e un numero di Reynolds oscillatorio pari a 3091. Lo scale-up è basato su un reattore oscillatorio a sezione rettangolare, mantenendo costante la distanza tra gli elettrodi. Questi dati sono adattati da Cruz et al. 2021.

La figura 5.5 mostra in maniera schematica la configurazione del reattore evidenziando il passaggio da una sezione all'altra e le principali grandezze geometriche. I valori ottenuti dai calcoli sono mostrati nella tabella 5.9.

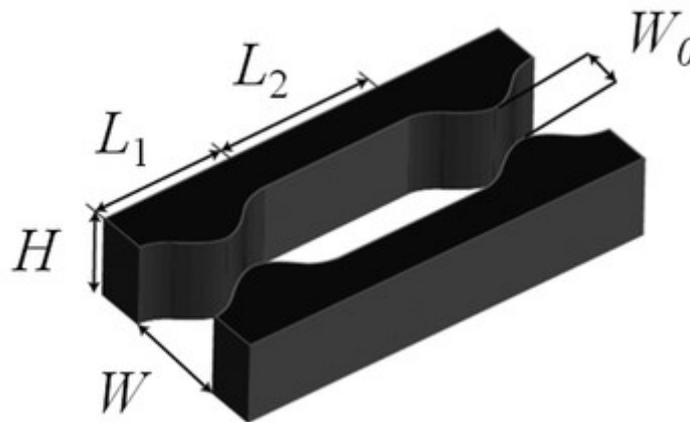


Figura 5.5: Schema della geometria del reattore (Cruz et al. 2021)

Senza flusso oscillatorio si otterrebbe uno Sh pari a 190, calcolato tramite le equazioni 5.8 e 5.9; in cui k_m indica il coefficiente di trasporto di materia, I_L è la corrente limitante, A è l'area di elettrodo, z è il numero di elettroni per molecola di reagente coinvolti nella reazione, F è la costante di Faraday, C_b è la concentrazione di reagente nel bulk, d_h è il diametro idraulico e D è la diffusività del reagente nell'elettrolita.

$$k_m = \frac{I_L}{AzFC_b} \quad (5.8)$$

$$Sh = \frac{k_m d_h}{D} \quad (5.9)$$

La configurazione del reattore ottenuta dai calcoli consiste in 23 celle poste in parallelo, ciascuna larga 1 m e lunga circa 27 m con un gap inter-elettrodo di 5 mm. La portata e

Tabella 5.9: Valori ottenuti dai calcoli effettuati per il dimensionamento del reattore

Parametri di partenza		
Tempo di permanenza	630	s
Re_0	3091	
St	0,025	
Re_n	477	
ψ	6,48	
L/W	4,25	
$\alpha = W_0/W$	0,1875	
Densità ρ	1030	kg m ⁻³
Viscosità μ	0,00091	Pa s
Parametri geometrici		
Distanza tra gli elettrodi	5	mm
Larghezza	1000	mm
Diametro idraulico	9,950	mm
Larghezza sezione ristretta	187,5	mm
Distanza tra due restringimenti	4250	mm
Lunghezza zona ristretta	1000	mm
Lunghezza zona larga	3250	mm
Parametri fluidodinamici		
Velocità del fluido	0,0423	m s ⁻¹
x_0	31,67	mm
f	1,4	Hz
Lunghezza	26,67	m
Volume	0,133	m ³
Portata	0,762	m ³ h ⁻¹
Numero di restringimenti	6,27	
Area di elettrodo	22,94	m ²
Numero di reattori	22,65	

la velocità in ciascuna cella sono rispettivamente di circa 0,76 m³ h⁻¹ e di 0,04 m s⁻¹. In questo modo si assicura un tempo di permanenza pari a 630 s, come richiesto dall'analisi della cinetica di reazione quando si lavora con una densità di corrente pari a 200 mA cm⁻².

Nella tabella 5.10 sono mostrati i valori del numero di Sherwood calcolato nel caso di reattore filtro-prensa e nel caso di reattore oscillatorio.

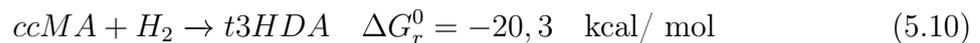
5.3.3 Bilancio termico del reattore

In generale, le reazioni condotte in una cella elettrochimica sono reazioni endotermiche, infatti è necessario fornire energia elettrica per fare in modo che avvengano. Tuttavia, a causa della sovratensione, la potenza elettrica fornita è maggiore rispetto a quella richiesta dalla termodinamica di reazione. La sovratensione è causata dalle resistenze del sistema che dissipano l'energia elettrica generando calore. Generalmente, se possibile, si lavora con una potenziale tale da mantenere il sistema in condizioni isoterme, vale a dire

Tabella 5.10: Confronto del numero di Sherwood nel caso di reattore filtro-prensa e nel caso di reattore oscillatorio

Valutazione del mass transfer		
Numero di Schmidt (Sc)	803,37	
k_m	2,10e-03	cm s ⁻¹
Sh filtro-prensa	190,49	
Sh reattore oscillatorio	600	

che il calore prodotto dalle resistenze è pari all'energia necessaria alla reazione. Nel caso discusso in questo lavoro, la presenza di un potenziale molto più alto rispetto a quello termodinamico si traduce in un aumento della temperatura all'interno del reattore. Per questo motivo si è proceduto a valutare il carico termico al reattore e la quantità di acqua necessaria per mantenerlo in condizioni isoterme. Prima di tutto, è stato valutato il potenziale termodinamico della reazione. Per far ciò è necessario conoscere il ΔH_f^0 e il ΔG_f^0 di formazione delle molecole coinvolte. Sfortunatamente non sono presenti alcuni di questi dati in letteratura per le molecole di ccMA²⁻ e t3HDA²⁻; tuttavia è noto il ΔG_r^0 dell'idrogenazione di ccMA a t3HDA, dato che è stato sufficiente per il calcolo dei potenziali di riduzione standard di ciascuna semi-reazione.



Nella tabella 5.11 sono riportati i dati termodinamici trovati in letteratura e utilizzati nei calcoli. I dati sono presi da John E Matthiesen, Carraher et al. 2016.

Tabella 5.11: Dati termodinamici

		ΔH_f^0	ΔG_f^0
H ₂ O	kcal/mol	-68,315	-56,6754
ccMA	kcal/mol	-166,3	-
t3HDA	kcal/mol	-194	-
OH ⁻	kcal/mol	-54,9689	-37,5813
O ₂	kcal/mol	0	0

Il potenziale di riduzione termoneutrale E_{tn}^0 è definito dall'equazione 5.11:

$$E_{tn}^0 = \frac{\Delta H^0}{zF} \quad (5.11)$$

Il cambio di pH influisce su entrambe le semi-reazioni allo stesso modo per cui la differenziale di potenziale che è necessario applicare per il corretto funzionamento del processo rimane invariata. Quindi le due semi-reazioni a pH 7 hanno il potenziale di riduzione indicato nelle equazioni 5.12 e 5.13. Da notare che all'anodo avviene la reazione inversa (ossidazione).



La differenza di potenziale necessaria per mantenere lo stato di termoneutralità è pari a circa 0,88 V. Per calcolare il calore generato si è supposto che tutto la sovratensione contribuisse a generare energia termica (condizione conservativa) e che il reattore fosse in grado di smaltire circa il 10% del calore generato (Sanchez et al. 2020).

L'equazione utilizzata per il calcolo del calore da smaltire è la 5.14 con V e I che indicano rispettivamente il potenziale applicato e l'intensità di corrente:

$$\dot{Q} = (V - E_{tn}) \times I \times 90\% \quad (5.14)$$

Nel caso in cui si lavora con una densità di corrente pari a 200 mA cm^{-2} , la potenza termica da smaltire è di circa 4500 kW e corrisponde ad un consumo specifico di energia per il raffreddamento pari a 3,95 kWh/kg di prodotto.

Se si lavora con una densità di corrente di 100 mA cm^{-2} , la potenza termica da smaltire è pari a circa 1600 kW e l'energia necessaria per il raffreddamento è di 1,4 kWh/kg di prodotto.

5.4 Separazione e compressione dell'ossigeno

La corrente in uscita dal reattore viene mandata in un separatore in modo da eliminare l'ossigeno disciolto nella corrente liquida e venderlo come prodotto secondario. Il dimensionamento è stato effettuato considerando un tempo di permanenza pari a 10 minuti e un hold-up pari all'80% del volume totale. Sotto queste condizioni operative il volume del separatore risulta pari a circa $3,7 \text{ m}^3$. La tabella 5.12 mostra i dati ottenuti.

L'ossigeno separato viene compresso fino alla pressione 100 bar alla quale viene venduto. La potenza necessaria per la compressione, calcolata su Aspen Plus, è di circa 26 kW.

Tabella 5.12: Dati considerati per il dimensionamento del separatore

Portata del fluido di processo	17,62	m^3/hr
Tempo di permanenza	10	min
Hold-up	80	%
Volume	3,67	m^3

5.5 Scambiatore di calore

La corrente in uscita dal reattore viene raffreddata fino ad una temperatura di 4°C prima di entrare nel cristallizzatore. L'area dello scambiatore, calcolata tramite Aspen Plus, e il calore scambiato sono rispettivamente di circa $34,5 \text{ m}^2$ e 404 kW. Il consumo specifico di energia necessaria è pari a circa 0,35 kWh/kg di t3HDA.

Per ottenere le frigorifiche necessarie si è deciso di utilizzare un ciclo frigorifero che usa ammoniaca come fluido di processo. Si è scelto di considerare solo il calore latente di condensazione dell'ammoniaca che perciò rimane a temperatura costante all'interno dello scambiatore. La pressione dell'ammoniaca utilizzata è di 4 bar, di conseguenza la temperatura di ebollizione è di circa -2°C . La portata di ammoniaca necessaria per lo scambio termico è di 1150 kg h^{-1} che corrisponde ad un consumo specifico di circa 1 kg di ammoniaca per ogni kg di t3HDA.

5.6 Separazione

5.6.1 Cristallizzazione

La separazione di t3HDA dalla soluzione avviene per cristallizzazione. In maniera simile ad altre molecole organiche, la separazione per cristallizzazione risulta al momento il metodo più conveniente da un punto di vista economico ed energetico. La cristallizzazione avviene a 4 °C e a pH pari a 1,5, come descritto in letteratura (Dell'Anna et al. 2021; John E Matthiesen, Suastegui et al. 2016). È possibile che basti solamente lavorare a pH acido, senza applicare un abbassamento di temperatura, come descritto in altri articoli presenti in letteratura (Massaro e Monteverde 2022). Tuttavia è stato deciso di mantenere una continuità con il lavoro di Dell'Anna et al. 2021. L'abbassamento di pH è realizzato mediante l'aggiunta di acido solforico 18,4 M, necessario per raggiungere un valore di pH pari a 1,5, valore al quale è favorita la precipitazione di t3HDA in particelle solide. Le reazioni che avvengono sono descritte dalle equazioni di dissociazione dell'acido organico in acqua; dal momento che questa molecola è un acido debole, la reazione di dissociazione è un equilibrio descritto dal valore della costante di dissociazione acida pK_a , che assume un valore pari a 4,4 (John E Matthiesen, Carraher et al. 2016). Apparentemente non esistono studi in letteratura che forniscano un valore della costante di dissociazione di $t3HDA^-$ in $t3HDA^{2-}$, senza la quale non è possibile fornire un valore esatto della quantità di solido formato. Tuttavia è sembrato ragionevole supporre che a pH 1,5 l'equilibrio sia fortemente spostato verso l'anione monovalente e che la quantità di $t3HDA^{2-}$ fosse trascurabile.



A partire da queste semplificazioni è stato possibile stimare le concentrazioni all'equilibrio delle specie interessate, la portata di acido da mandare al cristallizzatore e successivamente le dimensioni dell'apparecchiatura.

La tabella 5.13 mostra i dati ottenuti.

Il cristallizzatore consiste in un vessel agitato con un tempo di permanenza pari a 10

Tabella 5.13: Portate in ingresso al cristallizzatore e concentrazione delle specie che partecipano all'equilibrio

Portata del fluido di processo	17,29	m ³ /hr
Portata di acido	0,024	m ³ /hr
Tempo di permanenza	10	min
Hold-up	80	%
Volume	3,60	m ³
Concentrazioni all'equilibrio		
t3HDA	0,467	mol/L
H ⁺	0,0369	mol/L
t3HDA ⁻	0,0005	mol/L

minuti (Massaro e Monteverde 2022; Triebel et al. 2013) e considerando un hold-up pari all'80% del volume totale. Sotto queste condizioni operative il volume del cristallizzatore risulta pari a circa 3,6 m³.

5.6.2 Filtrazione

I cristalli di t3HDA formati nella fase di cristallizzazione sono separati dalla fase liquida mediante un filtro a tamburo rotante sottovuoto. Il filtro scelto è il Vacuum Drum Filter YU prodotto dall'azienda Aldritz, già utilizzato per la separazione di molecole organiche da soluzioni elettrolitiche (Massaro e Monteverde 2022). Le caratteristiche tecniche del filtro sono riassunte nella tabella 5.14.

Per ottenere delle condizioni più conservative si è scelto di considerare una capacità di

Tabella 5.14: Caratteristiche tecniche del filtro

Filtro Andritz Vacuum Drum Filter YU		
Dimensioni delle particelle	50-300	μm
Area del filtro	0,1-35	m^2
Capacità del filtro	Up to 4,500	$\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$
Portata di solido	Fino a 3,500	$\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$
Temperatura operativa	Fino a 95	$^{\circ}\text{C}$

filtrazione pari a $4000 \text{ L m}^{-2} \text{h}^{-1}$, leggermente inferiore a quella dichiarata sul catalogo, e di sovradimensionare del 10% l'area necessaria alla filtrazione.

L'area calcolata dall'equazione 5.17 risulta pari a circa $4,7 \text{ m}^2$, perciò il filtro scelto da catalogo ha le caratteristiche indicate nella tabella 5.15.

$$A_f = \frac{\dot{V}}{J_f} \times 110\% \quad (5.17)$$

con A_f che indica l'area del filtro, \dot{V} la portata in ingresso al filtro e J_f la capacità di filtrazione.

Il filtro utilizzato include le operazioni di lavaggio e asciugatura del solido, per cui non

Tabella 5.15: Caratteristiche geometriche del filtro

Diametro nominale	1200	mm
Lunghezza	1220	mm
Dimensioni del filtro	4'x4'	
Area del filtro	4,9	m^2
Motore	15	kW

è necessario aggiungere altre apparecchiature.

È possibile ricircolare la fase liquida a monte del processo, dopo averla sottoposta a specifici trattamenti per separare la parte di acido solforico, per ridurre i consumi. Tuttavia, in questo lavoro si è considerato come materia prima non solo l'acido muconico, ma l'intero brodo di fermentazione, mentre il ricircolo di acqua sarebbe destinato al processo precedente, ovvero la fermentazione del glucosio. Per questo motivo non è stata considerata la possibilità di un ricircolo nella valutazione economica. È importante notare che nel caso di un processo completo, che comprenda quindi anche la sezione di fermentazione biologica, il ricircolo dell'acqua può contribuire sia ad abbassare i costi del processo sia ad aumentarne la sostenibilità portando all'utilizzo di una quantità minore di risorse iniziali.

5.7 Consumi specifici

In questo paragrafo sono riportati i consumi specifici legate alle materie prime valutati in gran parte già nei capitoli precedenti.

Il consumo specifico di brodo di fermentazione e acido muconico è determinato dalle rese del processo, in particolare dalla resa di reazione, dal momento che la separazione è stata considerata ideale e quindi con resa pari al 100%.

Il consumo specifico di elettricità richiesta dal reattore è calcolato dividendo la potenza richiesta per la produttività. In modo del tutto equivalente è possibile utilizzare l'equazione 5.18:

$$w = \frac{zFV}{\eta_{FE}M} \quad (5.18)$$

con w che rappresenta il consumo specifico di elettricità, M che rappresenta la massa molare di t3HDA, V la tensione applicata, z il numero di elettroni per molecola di prodotto, F la costante di Faraday e η_{FE} l'efficienza faradica.

Anche il cristallizzatore e il filtro consumano elettricità durante il processo; il primo per agitare la soluzione e il secondo per permettere a rotazione del tamburo. Questi valori sono stati calcolati e riportati per completezza ma il loro valore è assolutamente trascurabile dal momento che il consumo elettrico di queste apparecchiature è di alcuni ordini di grandezza inferiore rispetto al consumo elettrico del reattore.

Il consumo di acido solforico necessario per l'acidificazione della soluzione all'interno del cristallizzatore e il consumo dei fluidi necessari rispettivamente per la refrigerazione del reattore e della soluzione da separare sono stati calcolati tramite Aspen Plus, come già spiegato in precedenza.

La soluzione a valle della separazione, indicata con *waste water*, deve essere trattata, perciò rappresenta un costo del processo. I consumi specifici sono riassunti nella tabella 5.16, in cui è riportata anche la quantità di ossigeno prodotto in relazione al t3hda prodotto.

Tabella 5.16: Consumi specifici del processo

Consumi specifici		
Acido muconico	kg/kg t3HDA	1,07
Acqua	kg/kg t3HDA	14,78
H2SO4 18,4 M	kg/kg t3HDA	0,043
Elettricità reattore	kWh/kg t3HDA	5,2
Raffreddamento reattore	kWh/kg t3HDA	3,9
Raffreddamento cristallizzazione	kWh/kg t3HDA	0,35
Waste water	kg/kg t3HDA	14,78
Elettricità cristallizzatore e filtro	kWh/kg t3HDA	0,016
O ₂ prodotto	kg/kg t3HDA	0,11

Nella tabella 5.17 invece vengono mostrati i consumi specifici necessari per la compressione dell'ossigeno a 100 bar.

Tabella 5.17: Consumi specifici per la compressione dell'ossigeno prodotto

Consumi compressione dell'ossigeno		
O ₂ prodotto (100 bar)	kg/kg t3HDA	0,11
Elettricit� per compressore	kWh/kg O ₂	0,20

Capitolo 6

Analisi economica

6.1 Costi delle materie prime

Nella valutazione della fattibilità economica del processo sono stati considerati i seguenti costi unitari per le materie prime e per le utilities.

Il costo considerato per il brodo di fermentazione è ricavato da un processo di fermentazione del glucosio attraverso cui si ottiene acido muconico disciolto in soluzione con una concentrazione di circa 70 g L^{-1} (Dell'Anna et al. 2021).

I costi unitari delle materie prime sono riportati nella tabella 6.1.

Tabella 6.1: Costi unitari delle materie prime

Brodo di fermentazione	\$/kg brodo	0,065
H2SO4 18,4 M	\$/kg	0,09
Elettricità reattore	\$/kWh	0,067
Raffreddamento reattore	\$/kWh	0,017
Raffreddamento cristallizzazione	\$/kWh	0,03
Waste water	\$/kg	0,04

A partire dai costi unitari delle materie prime sono stati calcolati i costi operativi su base annua considerando un numero di ore di attività dell'impianto pari a 8760 ore/anno. I risultati sono riportati nella tabella 6.2.

Tabella 6.2: Consumi e costi annuali delle materie prime

	Consumo annuale		Costo annuale	
Brodo di fermentazione	kg/anno	158.231.971	\$/anno	10.380.604
H2SO4 18,4 M	kg/anno	429.636	\$/anno	38.667
Elettricità reattore	kWh/anno	52.857.796	\$/anno	3.562.192
Raffreddamento reattore	kWh/anno	39.491.595	\$/anno	678.149
Raffreddamento cristallizzazione	kWh/anno	3.541.352	\$/anno	108.238
Waste water	kg/anno	147.534.299	\$/anno	5.901.372
Elettricità cristallizzatore e filtro	kWh/anno	157.311	\$/anno	10.602
Totale			\$/anno	20.679.825

Al costo operativo totale può essere sottratto il costo di vendita dell'ossigeno prodotto. Quindi, considerando una produzione annua pari a circa 1110 tonnellate all'anno e un prezzo di vendita pari a 0,64 \$/kg, si ottengono 733.469 \$ all'anno dalla vendita di ossigeno.

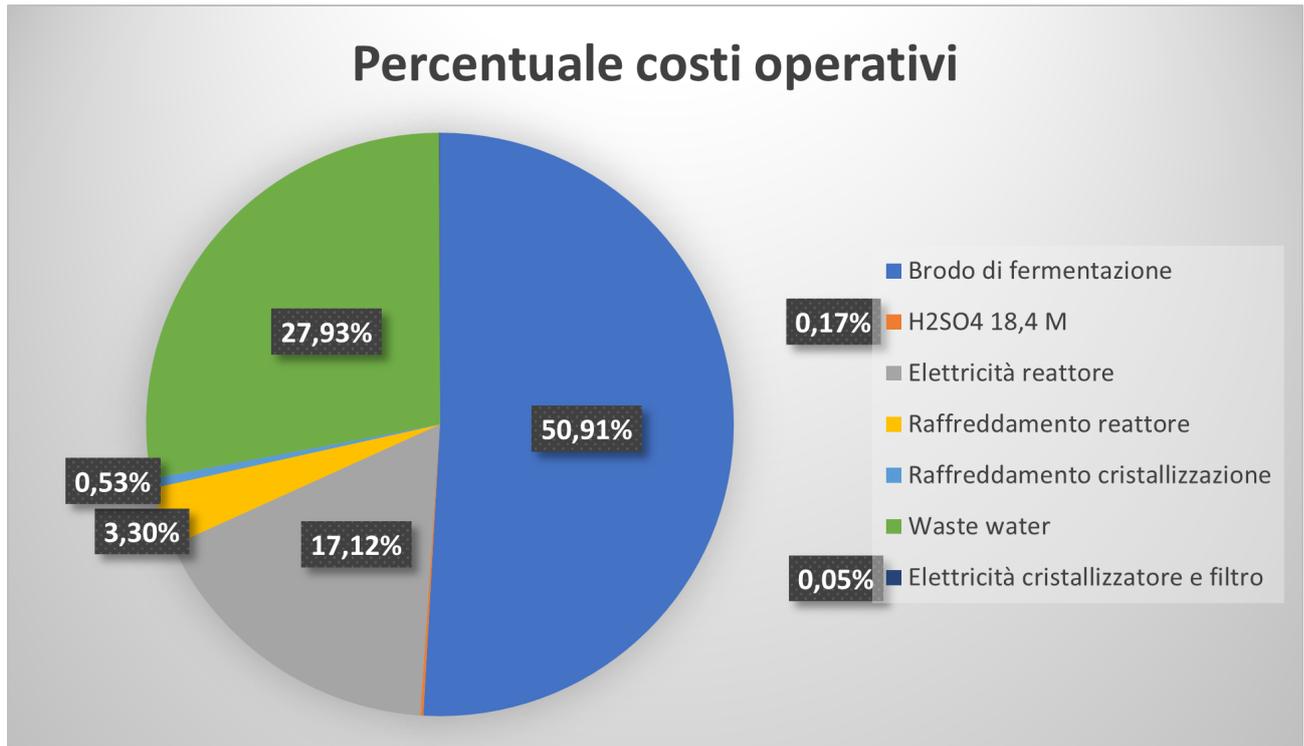


Figura 6.1: Suddivisione dei costi operativi del processo

6.2 Costi fissi del reattore

La valutazione del costo del reattore è stata effettuata utilizzando il modello ideato da Orella et al. 2020. Si tratta di un modello MatLab open source che valuta la fattibilità economica di un generico processo elettrochimico, pensato appositamente per un'analisi preliminare.

Le assunzioni semplificative previste dal modello (ad esempio l'ipotesi di operare in stato stazionario e in modalità galvanostatica, l'isotermità del reattore, la diffusione monodirezionale delle molecole) sono le stesse usate per la valutazione economica in questo lavoro.

I costi fissi della sezione di reazione sono divisi in costi associati direttamente all'elettrolizzatore (C_{cap}) e costi derivanti dalle apparecchiature ausiliarie (come pompe e piping) collegate all'elettrolizzatore.

Le principali equazioni che sono state utilizzate per il calcolo dei costi fissi del reattore sono le equazioni 6.1 e 6.2:

$$C_{cap} = A_c(F_{cap} + \rho_{cat}F_{cat}) \quad (6.1)$$

$$C_{BOP} = A_c F_{BOP} \quad (6.2)$$

nell'equazione 6.1 è presente un costo fisso per area di elettrolizzatore (F_{cap}) e il costo del catalizzatore per unità di massa (F_{cat}) moltiplicato per il carico specifico (ρ_{cat} ; massa diviso area). Per ottenere il costo del reattore installato basta moltiplicare questi fattori di costo per l'area dell'elettrolizzatore calcolata precedentemente. Allo stesso modo è possibile pensare che anche il costo delle apparecchiature ausiliare possa essere associato all'area dell'elettrolizzatore, così che all'aumentare dell'area del reattore aumentino anche i costi delle apparecchiature associate secondo un fattore per unità di area (F_{BOP}).

I parametri di input per le equazioni sopra descritte sono mostrati nella tabella 6.3, mentre i risultati ottenuti considerando di lavorare rispettivamente con una densità di corrente pari a 200 mA cm^{-2} e di 100 mA cm^{-2} sono riportati nella tabella 6.4.

Tabella 6.3: Parametri di input del modello

F_{cap}	$\$ \text{ m}^{-2}$	10.626
F_{BOP}	$\$ \text{ m}^{-2}$	15.318
ρ_{cat}	mg cm^{-2}	9,78
F_{cat}	$\$ \text{ kg}^{-1}$	7.80

Tabella 6.4: Costi fissi del reattore elettrochimico quando si lavora a 100 mA cm^{-2} e a 200 mA cm^{-2}

	100 mA cm^{-2}	200 mA cm^{-2}
Area m^2	538,33	519,68
C_{cap}	$\$ 5.720.686$	$\$ 5.522.527$
C_{BOP}	$\$ 8.246.111$	$\$ 7.960.474$
Totale costi fissi	$\$ 13.966.796$	$\$ 13.483.002$

6.3 Costi fissi delle altre apparecchiature

6.3.1 Costo fisso dello scambiatore

Il costo dello scambiatore è stato valutato mediante le correlazioni di Guthrie e utilizzando come parametro di attualizzazione l'indice CEPCI. La formula utilizzata per il calcolo è quella mostrata nell'equazione 6.3, che considera già il costo di installazione:

$$C_i = \frac{\text{CEPCI}_{2022}}{\text{CEPCI}_{1968}} \times 101,3 \times A^{0,65} (2,29 + F_c) \quad (6.3)$$

dove A rappresenta l'area dello scambiatore in ft^2 e F_c è un fattore che tiene conto del materiale di cui è fatta l'apparecchiatura, del tipo di scambiatore e della pressione di design. I parametri utilizzati sono mostrati nella tabella 6.5 e si riferiscono ad uno scambiatore *shell and tube* a testa flottante realizzato in acciaio inossidabile.

Tabella 6.5: Parametri utilizzati nella valutazione dei costi fissi dello scambiatore di calore

CEPCI_{2022}	815,7
CEPCI_{1968}	113,6
A, ft^2	372,2
F_c	3,75

6.3.2 Costi fissi del separatore, del cristallizzatore e del filtro

Per stimare il costo del separatore gas-liquido, del cristallizzatore e del filtro nella sezione di separazione è stato utilizzato il metodo di Towler, che consiste nel correlare il costo di installazione con una grandezza caratteristica dell'apparecchiatura attraverso tre parametri. L'equazione utilizzata è la 6.4:

$$C_i = F_i \frac{\text{CEPCI}_{2022}}{\text{CEPCI}_{2010}} (a + bS^n) \quad (6.4)$$

dove C_i rappresenta il costo dell'apparecchiatura installata, F_i è il fattore che tiene conto del costo di installazione, S rappresenta la grandezza caratteristica dell'apparecchiatura e a , b e n sono i tre parametri caratteristici. I valori dei parametri utilizzati nel calcolo del costo dell'apparecchiatura installata del cristallizzatore, del separatore e del filtro a tamburo rotante sono indicati rispettivamente nella tabella 6.6 e nella tabella 6.7. La grandezza caratteristica S è rappresentata rispettivamente dal volume del cristallizzatore (o del separatore) e dall'area del filtro.

Tabella 6.6: Parametri utilizzati nella valutazione dei costi fissi del separatore gas-liquido e del cristallizzatore

CEPCI ₂₀₂₂	815,7
CEPCI ₂₀₁₀	532,9
S (Volume, m ³)	3,55
a	61500
b	32500
n	0,8

Tabella 6.7: Parametri utilizzati nella valutazione dei costi fissi del filtro

CEPCI ₂₀₂₂	815,7
CEPCI ₂₀₁₀	532,9
S (Area, m ²)	4,9
a	-73000
b	93000
n	0,3

6.3.3 Costo fisso del compressore

L'ossigeno prodotto all'anodo viene compresso ad una pressione pari a 100 bar, pressione alla quale viene venduto, utilizzando un compressore. Il costo del compressore è stato valutato con il metodo di Guthrie utilizzando l'equazione 6.5:

$$C_i = \frac{\text{CEPCI}_{2022}}{\text{CEPCI}_{1968}} \times 517,5 \times P^{0,82} (2,11 + F_c) \quad (6.5)$$

dove C_i indica il costo del compressore installato, P la potenza espressa in cavalli vapore e F_c è un fattore che tiene conto del tipo di compressore. I valori dei parametri utilizzati sono mostrati nella tabella 6.8.

Tabella 6.8: Parametri utilizzati nella valutazione dei costi fissi del compressore

CEPCI ₂₀₂₂	815,7
CEPCI ₁₉₆₈	113,6
P, hp	34,9
F_c	1

Prima della cristallizzazione, è necessario eliminare le impurità presenti nel brodo, costituite principalmente da proteine. Per far ciò è possibile utilizzare un processo di adsorbimento su carbone attivo. Dal momento che la composizione del brodo non è nota, non è stato possibile dimensionare tale apparecchiatura. Il calcolo del costo dell'adsorbitore è basato su processi simili trovati in letteratura. In particolare è necessario considerare due apparecchiature che lavorano in parallelo, una in funzione e l'altra in generazione alternativamente. Il costo di queste apparecchiature è stato stimato essere pari a 1,85 \$ per tonnellata annua di prodotto (Dell'Anna et al. 2021). Il costo dell'adsorbitore calcolato è quindi pari a circa 18.000 \$.

I costi fissi delle apparecchiature che costituiscono la sezione di separazione calcolati con i metodi descritti in precedenza sono mostrati nella tabella 6.9. Il valore indicato tiene conto anche del costo di installazione.

Tabella 6.9: Costi fissi delle apparecchiature della sezione di separazione

Scambiatore di calore	\$ 205.971
Separatore gas-liquido	\$ 587.517
Cristallizzatore	\$ 582.434
Filtro	\$ 293.930
Compressore	\$ 212.818
Adsorbitore	\$ 18.554

6.4 Calcolo del costo del venduto

Dopo aver determinato i costi delle materie prime, delle utilities e delle apparecchiature, è possibile utilizzare la seguente procedura per calcolare il costo del venduto e stimare l'ammontare dell'investimento. I valori dei parametri presenti nelle equazioni da 6.6 a 6.29 seguenti sono indicati nella tabella 6.10.

$$\begin{aligned} \text{Totale costi variabili} = \\ \text{Costo totale delle materie prime} - \text{Totale dei recuperi} + \text{Totale utilities} \end{aligned} \quad (6.6)$$

$$E = \text{Costo totale delle apparecchiature} \quad (6.7)$$

$$BMC = \text{Bare Module Cost} = f_1 E \quad (6.8)$$

$$TMC = \text{Total Module Cost} = f_2 E \quad (6.9)$$

$$CIBL = \text{Costo dell'impianto IBL (Inside battery limit)} = TMC \quad (6.10)$$

$$CFIE = \text{Costo fisico dell'impianto eretto} = CIBL - I \quad (6.11)$$

$$I = \text{Costi di ingegneria} = f_3 CFIE \quad (6.12)$$

$$O = \text{Offsites} = f_4 CIBL \quad (6.13)$$

$$A = \text{Costi di avviamento} = f_5 (CFIE + O) \quad (6.14)$$

$$CF = \text{Capitale fisso} = CIBL + O + A \quad (6.15)$$

$$L = \text{Personale di esercizio} \left(\frac{\text{ore uomo}}{t \text{ prodotto}} \right) = K * N * Q^{-0,76} \quad (6.16)$$

$$\text{Costo del personale} = L * Q * \text{salario orario} \quad (6.17)$$

$$M = \text{Manutenzione} = f_6 CFIE \quad (6.18)$$

$$R = \text{Costi fissi di reparto} = f_7 CTV \quad (6.19)$$

$$F = \text{Costi generali di fabbrica} = f_8 (L + M) \quad (6.20)$$

$$S = \text{Costi generali di sede} = f_9 (L + M) \quad (6.21)$$

$$\text{Totale costi fissi di esercizio} = L + M + R + F + S \quad (6.22)$$

$$\text{Assistenza alla produzione} = f_{10} CTV \quad (6.23)$$

$$\text{Costi commerciali} = f_{11} CTV \quad (6.24)$$

$$\text{Oneri capitale circolante} = f_{12} CC \quad (6.25)$$

$$CC = \text{Capitale circolante} = f_{13} CTV \quad (6.26)$$

$$\text{Ammortamento} = CF / \text{anni} \quad (6.27)$$

$$\begin{aligned} \text{Totale costi fissi} = & \text{Totale costi fissi di esercizio} + \text{Assistenza alla produzione} + \\ & \text{Costi commerciali} + \text{Oneri capitale circolante} + \text{Ammortamento} \end{aligned} \quad (6.28)$$

$$\text{Costo totale del venduto} = \text{Totale costi fissi} + \text{Totale costi variabili} \quad (6.29)$$

I costi delle apparecchiature calcolati nei paragrafi precedenti comprendono anche dei costi diretti e indiretti di installazione; perciò la loro somma costituisce già il *bare module cost*.

La figura 6.2 e la figura 6.3 mostrano le varie voci calcolate seguendo la procedura appena descritta nei due diversi casi. La suddivisione dei costi operativi è mostrata nelle figure 6.4 e 6.5, invece le figure 6.6 e 6.6 mostrano quanto impatta ogni sezione dell'impianto sul costo finale.

Tabella 6.10: Parametri utilizzati nelle equazioni da 6.6 a 6.29 per la valutazione economica

f_1		2,38
f_2		3,482
f_3		0,2
f_4		0,2
f_5		0,04
f_6		0,03
f_7		0,01
f_8		0,05
f_9		0,1
f_{10}		0,02
f_{11}		0,01
f_{12}		0,04
f_{13}		0,35
K	anni	20
N	sezioni	2
Q	\$/h	13

COSTO TOTALE DEL VENDUTO							
Prodotto:	t3HDA da idrogenazione elettrochimica di acido muconico						
Potenzialità:		1,14	T/h	8760	h/anno	10.000	T/anno
CFIE:		9.050.947	\$	Off-sites:		2.172.227	\$
Capitale fisso:		13.482.291	\$	Capitale circolante:		7.929.092	\$
Costi di ingegneria:		1.810.189	\$	Costi di avviamento:		448.927	\$
ELEMENTI DI COSTO	UNITA'	U/kg	\$/U	PRODUZIONE 100%		\$/anno	COSTO \$/kg
				Fabb.annuo			
				U	QUANTITA'		
Costi variabili							
Materie prime							
Brodo acido muconico	kg	15,85	0,066	t	158232	10.380.604	1,038
H2SO4	kg	0,04	0,09	t	430	38.667	0,004
TOTALE MATERIE PRIME:						10.419.271	1,042
Recuperi							
O2	kg	0,11	0,64	t	1146	733.469	
TOTALE RECUPERI:						733.469	
Utilities							
Energia elettrica	kWh	5,23	0,067	MWh	53243	3.588.161	0,359
Raffreddamento reatto	kWh	3,96	0,017	MWh	39492	678.150	0,068
Raffreddamento cristal	kWh	0,35	0,031	MWh	3541	108.238	0,011
Waste water	kg	15	0	t	147534	5.901.372	0,590
TOTALE UTILITIES:						10.275.921	1,028
TOTALE COSTI VARIABILI:						19.961.723	1,996
Costi fissi							
<i>COSTI FISSI DI ESERCIZIO</i>							
Personale di esercizio						420.093	0,042
Manutenzione						271.528	0,027
Costi fissi di reparto						226.545	0,023
Costi generali di fabbrica						34.581	0,003
Costi generali di sede						69.162	0,007
TOTALE COSTI FISSI DI ESERCIZIO:						1.021.911	0,102
Assistenza alla produzione						453.091	0,045
Costi commerciali						226.545	0,023
<i>ONERI CAPITALE</i>							
Oneri capitale circolante						317.164	0,032
Ammortamenti						674.115	0,067
TOTALE COSTI FISSI :						2.692.825	0,269
COSTO TOTALE DEL VENDUTO :						22.654.549	2,265

Figura 6.2: Analisi costo del venduto ottenuta operando con una densità di corrente pari a 200 mA cm⁻²

COSTO TOTALE DEL VENDUTO							
Prodotto:	t3HDA da idrogenazione elettrochimica di acido muconico						
Potenzialità:	1,14	T/h	8760	h/anno	10.000	T/anno	
CFIE:	9.292.539	\$	Off-sites:	2.230.209	\$		
Capitale fisso:	13.842.166	\$	Capitale circolante:	6.953.341	\$		
Costi di ingegneria:	1.858.508	\$	Costi di avviamento:	460.910	\$		
ELEMENTI DI COSTO	UNITA'	U/kg	\$/U	PRODUZIONE 100%		COSTO	\$/kg
				Fabb.annuo	\$/anno		
				U		QUANTITA'	
Costi variabili							
Materie prime							
Brodo acido muconico	kg	15,85	0,066	t	158232	10.380.604	1,038
H2SO4	kg	0,04	0,09	t	430	38.667	0,004
TOTALE MATERIE PRIME:						10.419.271	1,042
Recuperi							
O2	kg	0,11	0,64	t	1146	733.469	
TOTALE RECUPERI:						733.469	
Utilities							
Energia elettrica	kWh	2,02	0,067	MWh	20192	1.360.746	0,136
Raffreddamento reatto	kWh	1,41	0,017	MWh	14088	241.920	0,024
Raffreddamento cristal	kWh	0,35	0,031	MWh	3541	108.238	0,011
Waste water	kg	14,78	0,040	t	147534	5.901.372	0,590
TOTALE UTILITIES:						7.612.276	0,761
TOTALE COSTI VARIABILI:						17.298.078	1,730
Costi fissi							
<i>COSTI FISSI DI ESERCIZIO</i>							
Personale di esercizio						420.093	0,042
Manutenzione						278.776	0,028
Costi fissi di reparto						198.667	0,020
Costi generali di fabbrica						34.943	0,003
Costi generali di sede						69.887	0,007
TOTALE COSTI FISSI DI ESERCIZIO:						1.002.367	0,100
Assistenza alla produzione						397.334	0,040
Costi commerciali						198.667	0,020
<i>ONERI CAPITALE</i>							
Oneri capitale circolante						278.134	0,028
Ammortamenti						692.108	0,069
TOTALE COSTI FISSI :						2.568.610	0,257
COSTO TOTALE DEL VENDUTO :						19.866.688	1,987

Figura 6.3: Analisi costo del venduto ottenuta operando con una densità di corrente pari a 100 mA cm⁻²

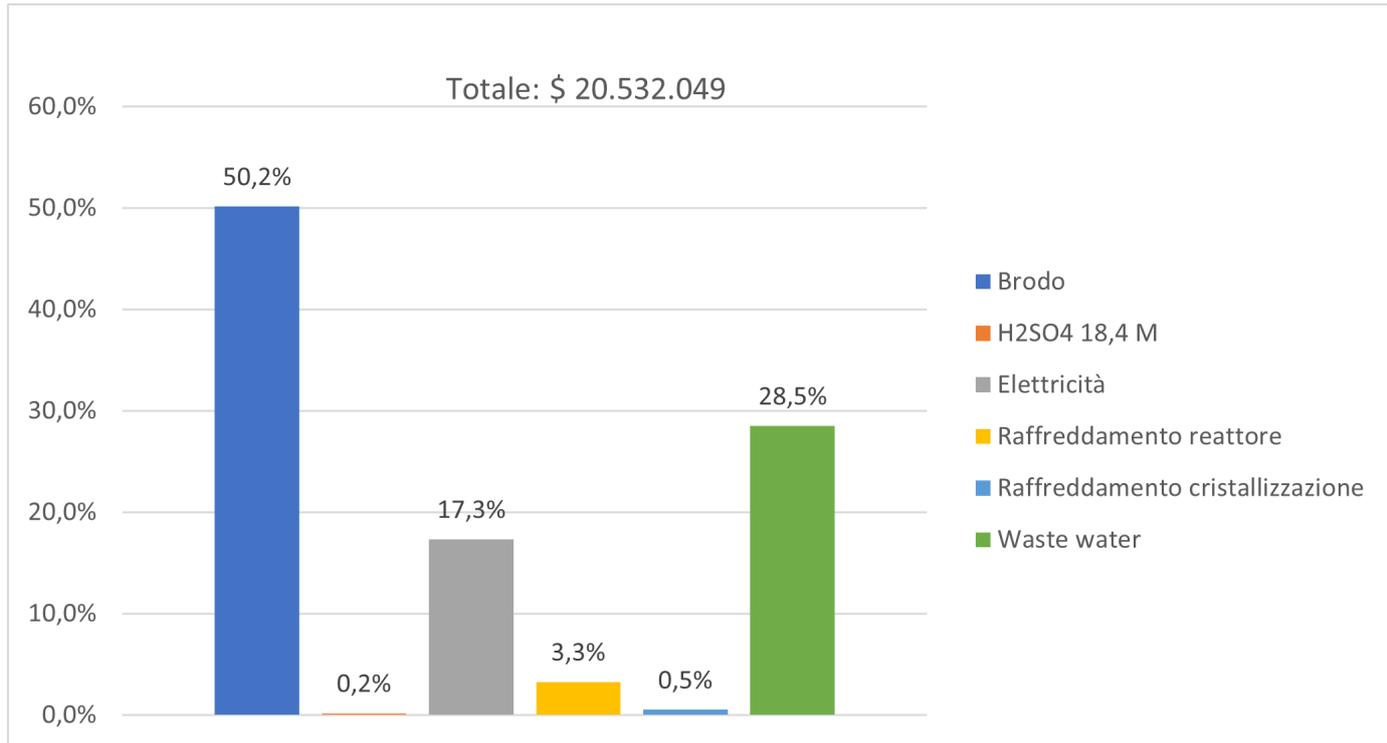


Figura 6.4: Suddivisione dei costi operativi quando si opera con una densità di corrente pari a 200 mA cm^{-2}

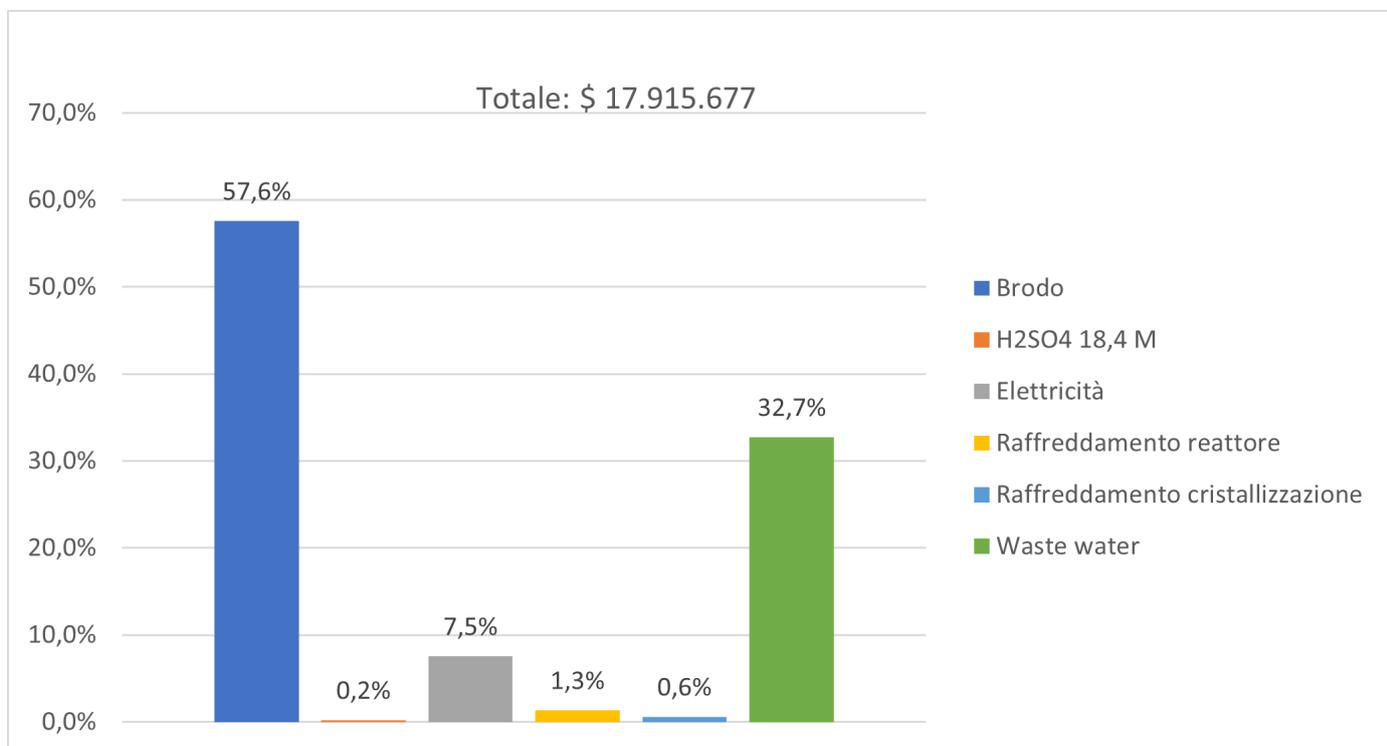


Figura 6.5: Suddivisione dei costi operativi quando si opera con una densità di corrente pari a 100 mA cm^{-2}

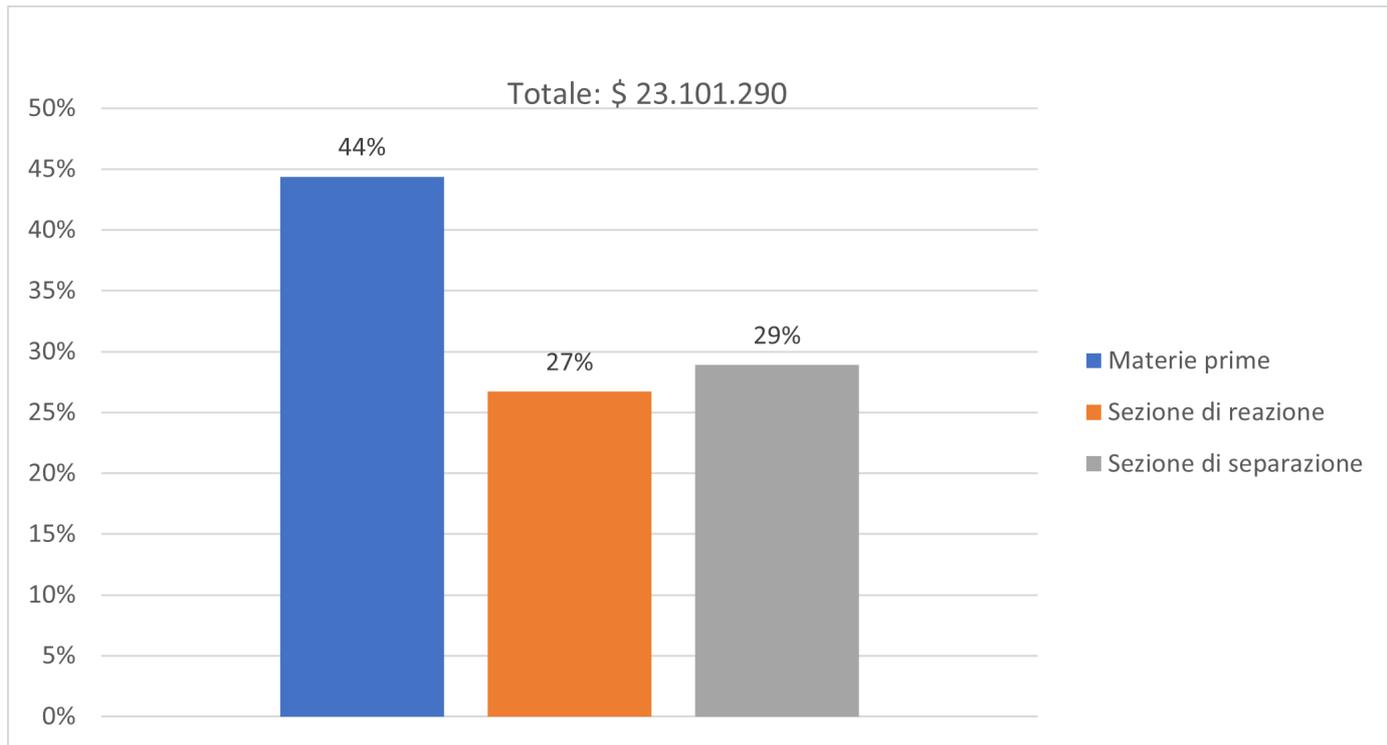


Figura 6.6: Suddivisione del costo totale tra le varie sezioni quando si opera con una densità di corrente pari a 200 mA cm⁻²

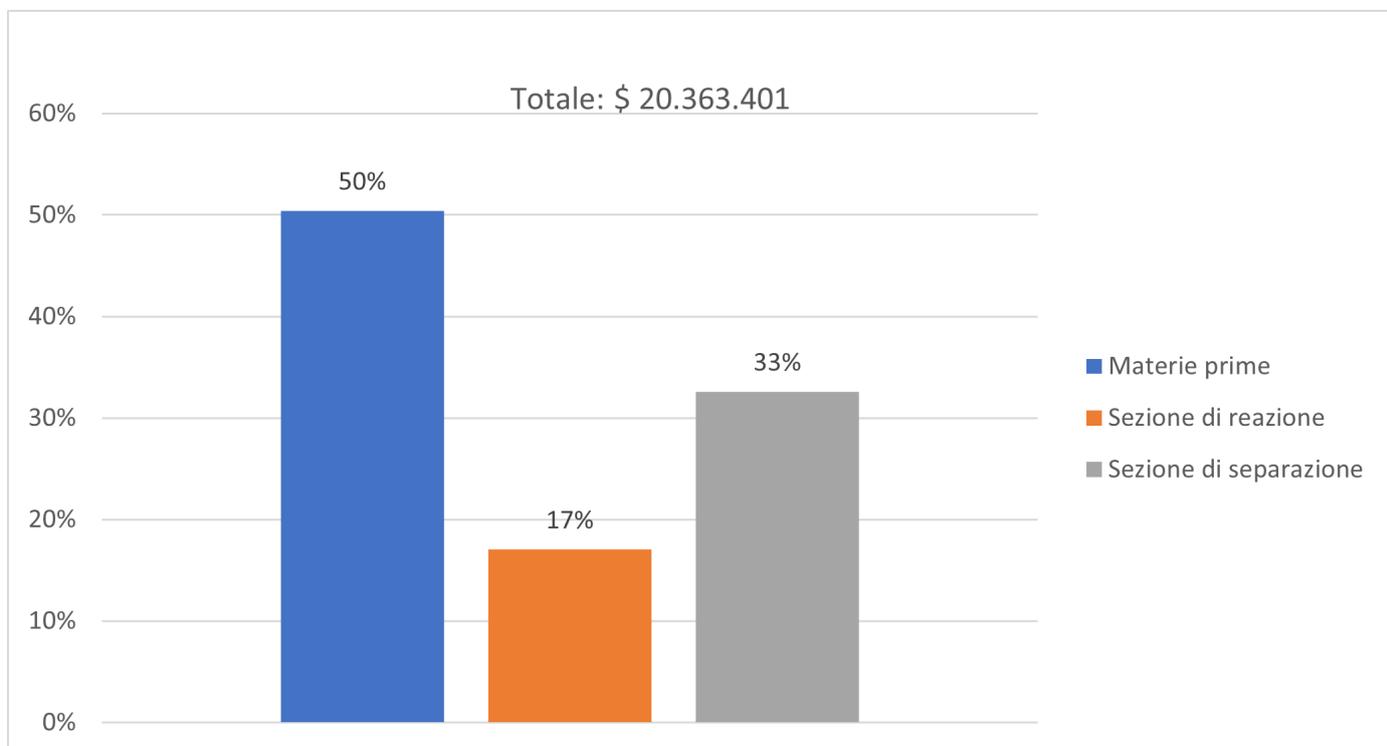


Figura 6.7: Suddivisione del costo totale tra le varie sezioni quando si opera con una densità di corrente pari a 100 mA cm⁻²

Il valore ottenuto dalla vendita di t3HDA, considerando un *Net Present Value* (NPV) pari a zero, è rispettivamente di 22.651.943 \$/anno e di 19.864.082 \$/anno nel caso in cui si lavori con una densità di corrente pari a 200 mA cm⁻² o 100 mA cm⁻². Dai risultati ottenuti si nota il basso impatto dei costi fissi che ammontano a circa il 12% o il 13% a seconda delle condizioni operative considerate. La maggior parte dei costi operativi è costituita dal costo delle materie prime pari rispettivamente al 50% e al 58% del costo finale. Anche il costo del trattamento dell'acqua a valle del processo ha un'incidenza importante pari al 29% nel primo caso e al 33% nel secondo caso. Il costo dell'elettricità utilizzata dal reattore diminuisce drasticamente quando si lavora con una densità di corrente pari a 100 mA cm⁻², passando da un costo di circa 3,5 milioni di dollari all'anno a poco più di 1,3 milioni. Il costo dell'elettricità necessaria al reattore ha un'incidenza sui costi operativi rispettivamente pari al 17% e al 7,5%.

Il *minimum selling price* ottenuto dalla valutazione economica è pari rispettivamente a 2,27 \$/kg e a 1,99 \$/kg. Entrambi i prezzi sono più alti del valore di mercato dell'acido adipico pari a circa 1,65 \$/kg, molecola che dovrebbe essere sostituita dal t3HDA come monomero per la produzione di poliammidi. I motivi principali sono imputabili al costo elevato del brodo di fermentazione e alla scarsa solubilità delle molecole che porta ad un incremento dell'acqua necessaria al processo che poi incide sui costi di trattamento a valle del processo.

È stata effettuata un'analisi di sensitività considerando tempi di ammortamento diversi. In particolare si è calcolato il MSP considerando 10, 15 e 20 anni di vita dell'impianto. I risultati sono mostrati nella figura 6.8.

Infine si è calcolato il MSP variando il costo del brodo di fermentazione utilizzato co-

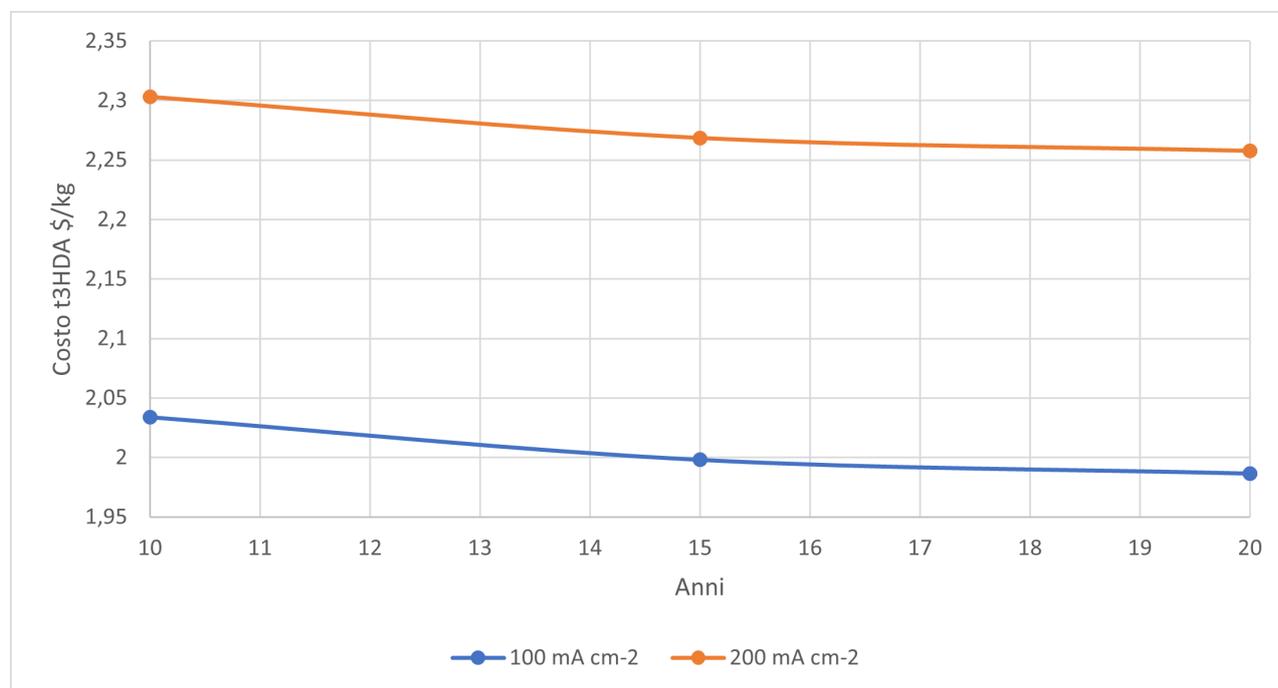


Figura 6.8: Prezzo di vendita del prodotto al variare del tempo di vita dell'impianto operando con una produttività pari a 10 tonnellate all'anno

me materia prima e il costo dell'elettricità, in modo da capire in quale caso può essere conveniente utilizzare il processo elettrochimico. Questa analisi di sensitività è stata ef-

fettuata solo per il caso in cui si opera a 100 mA cm^{-2} , risultato il più conveniente tra quelli proposti in questo lavoro si tesi. I risultati ottenuti sono mostrati nella figura 6.9.

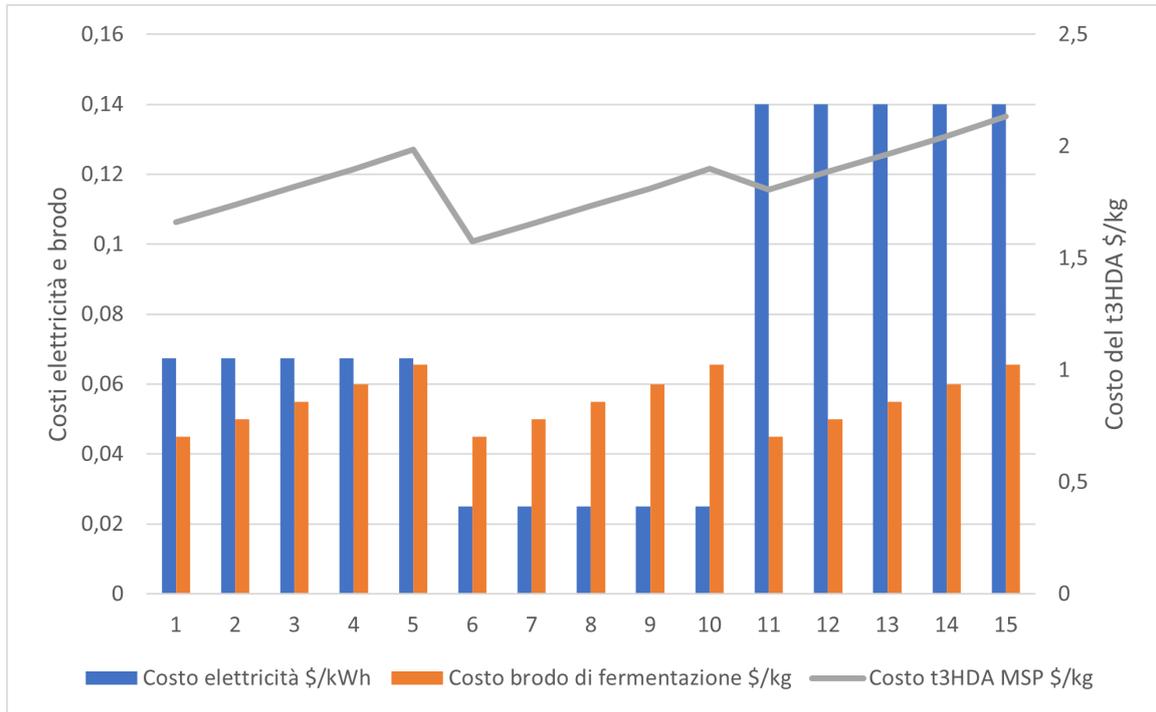


Figura 6.9: Prezzo di vendita del prodotto al variare dei costi del brodo di fermentazione e dell'energia elettrica. I dati si riferiscono ad un impianto che opera con una produttività pari a 10 tonnellate all'anno e con una densità di corrente pari a 100 mA cm^{-2}

Capitolo 7

Conclusioni

L'obiettivo del presente lavoro è stato quello di analizzare il processo di idrogenazione elettrochimica di acido muconico generato a partire dalla fermentazione di biomassa lignocellulosica per produrre t3HDA.

La molecola di t3HDA risulta interessante in particolare per il suo possibile impiego nella produzione di plastiche rinnovabili. Infatti, questa molecola può essere utilizzata come monomero per la produzione della poliammide insatura UPA-6,6, polimero che può sostituire il più utilizzato nylon-6,6. L'esistenza del legame insaturo permette la funzionalizzazione del doppio legame attraverso vulcanizzazione o crosslinking e l'attaccamento di un gruppo funzionale che doni determinate caratteristiche alla molecola. Quindi il polimero risultante può avere proprietà migliorate che possono renderlo ad esempio un materiale idrofobo, resistente alle fiamme o antistatico. Inoltre, l'UPA-6,6 presenta proprietà meccaniche comparabili con quelle del nylon-6,6, soprattutto se la poliammide finale è prodotta utilizzando sia t3HDA sia acido adipico. Le proprietà termiche invece migliorano all'aumentare della presenza di t3HDA rispetto all'acido adipico nel polimero finale. Infatti, la poliammide insatura presenta una maggiore stabilità termica, dovuta al fatto che la temperatura di decomposizione termica è maggiore, e una minore temperatura di fusione rispetto al nylon, che rende il polimero adatto per quelle applicazioni che richiedono temperature di processo più basse. Perdi più la funzionalizzazione della poliammide insatura con molecole opportune, come una lunga catena alchilica, riduce significativamente l'assorbimento di acqua.

Il principale vantaggio deriva dall'utilizzare biomassa lignocellulosica come materia prima per la produzione di acido muconico, perché consente di ottenere un processo più sostenibile rispetto a quello tradizionale e in cui non vengono prodotti ossidi di azoto. Ciò consente di diminuire il non trascurabile impatto ambientale dell'industria petrolchimica.

L'accoppiamento di bioraffineria e industria elettrochimica offre vantaggi non solo dal punto di vista ambientale, ma consente una semplificazione del processo che si traduce in costi minori. In particolare, l'elettificazione dell'industria chimica permette di lavorare in condizioni operativi miti, soprattutto in termini di temperatura e pressione, consente una semplificazione della sezione di separazione e a causa della natura modulare dei reattori elettrochimici dona flessibilità all'impianto.

In questa tesi si è cercato di spiegare in dettaglio questo processo innovativo, soffermandosi in particolare sulle condizioni di reazione, sulle potenzialità del reattore e sui consumi specifici. La maggior parte del lavoro descritto in questa trattazione consiste nello scale-up del processo, nel dimensionamento delle apparecchiature coinvolte e successivamente nell'analisi della fattibilità economica.

I risultati ottenuti tramite la valutazione economica dimostrano che la produzione di t3HDA tramite processo elettrochimico su scala industriale non è competitiva sul mercato. La molecola non è attualmente in commercio, perciò il suo costo di produzione è stato confrontato con il valore della sua controparte sul mercato, ovvero l'acido adipico, risultando di circa il 50% maggiore.

I motivi che determinano un prezzo per la molecola di t3HDA così elevato sono principalmente imputabili al costo delle materie prime, allo smaltimento delle acque reflue e all'efficienza del processo. Il costo del brodo di fermentazione utilizzato come materia prima incide tra il 45% e il 50% sul prezzo minimo di vendita del t3HDA nelle due condizioni di lavoro analizzate. Questo è dovuto al costo della biomassa lignocellulosica e ai pretrattamenti necessari per disporne nell'industria chimica. Il costo elevato delle materie prime è conducibile anche al fatto che il processo di fermentazione con cui viene ottenuto l'acido muconico ha rese inferiori rispetto ai processi tradizionali che utilizzano fonti fossili come materie prime.

Un'altra voce importante che incide in maniera significativa sul costo finale, tra il 25% e il 29% per i due valori di densità di corrente valutati, è il trattamento delle acque reflue. Per ridurre il costo è possibile predisporre un ricircolo dell'acqua a valle del trattamento e riutilizzarla nella fase di fermentazione della biomassa; tuttavia, in questo lavoro è stata trattata solo la successiva fase di idrogenazione elettrochimica, per cui non è stato considerato nessun ricircolo.

L'ultimo motivo è legato al consumo di elettricità, in particolare nel caso in cui si lavora a densità di corrente elevate. Infatti, in queste condizioni l'efficienza faradica della reazione diminuisce notevolmente causando uno spreco di energia elettrica, in quanto una buona parte di questa è utilizzata da reazioni parassite. Infatti, in uno dei due casi considerati (densità di corrente pari a 200 mA cm^{-2}) il costo dell'elettricità necessaria al reattore è di circa il 17%, questo perché l'efficienza faradica non è molto alta (attorno al 40%). Nel secondo caso considerato l'efficienza faradica sale a circa l'80% e di conseguenza il costo dell'elettricità utilizzata dal reattore scende a circa il 7% del totale.

Lista dei simboli

α Rapporto tra le aree delle sezioni di passaggio nel reattore

ΔG_H Energia libera di Gibbs dell'adsorbimento di idrogeno, kcal mol⁻¹

ΔG_f^0 Energia libera di formazione standard, kcal mol⁻¹

ΔG_r^0 Energia libera di reazione standard, kcal mol⁻¹

ΔH_f Entalpia di fusione, J g⁻¹

ΔH_f^0 Entalpia standard di formazione, kcal mol⁻¹

ΔU Sovratensione, V

η_{FE} Efficienza faradica

μ Viscosità, Pa s

ν Viscosità cinematica, m² s⁻¹

ρ Densità, kg m⁻³

ρ_{cat} Carica del catalizzatore, mg cm⁻²

τ Tempo di permanenza, s

ψ Rapporto tra Re_n e Re_o

ω Frequenza di oscillazione, s⁻¹

A Costi di avviamento, \$

A_{cs} Area della sezione di passaggio, m²

A_f Area del filtro, m²

A_e Area di elettrodo, m²

A_i Area dell'apparecchiatura i , m²

BMC Bare Module Cost, \$

C_b Concentrazione nel bulk dell'elettrolita, mol L⁻¹

C_{cap} Costo capitale, \$

C_O Concentrazione specie ossidata, mol L⁻¹

- C_R Concentrazione specie ridotta, mol L⁻¹
 CF Capitale Fisso, \$
 CC Caoitale circolante, \$ anno⁻¹
 $CFIE$ Costo fisico dell'impianto eretto, \$
 $CIBL$ Costo dell'impianto Inside Battery Limit, \$
 CTV Costo totale del venduto, \$ anno⁻¹
 D Coefficiente di diffusività di materia
 d Distanza tra gli elettrodi, m
 d_h Diametro idraulico, m
 E Potenziale di riduzione, V
 E^0 Potenziale di riduzione standard, V
 E_{tn} Potenziale di riduzione termoneutrale, V
 E_{tn}^0 Potenziale di riduzione termoneutrale standard, V
 F Costante di Faraday, C mol⁻¹
 f_i Fattore economico i -esimo
 F_c Fattore di costo
 F_{cap} Costo fisso per area di elettrolizzatore, \$ m⁻²
 F_{cat} Costo fisso per unità di catalizzatore, \$ kg⁻¹
 F_i Fattore di installazione
 H Altezza della cella elettrochimica, m
 I, i Intensità di corrente, A
 I_L Corrente limitante, mA
 j Densità di corrente, mA cm⁻²
 J_f Capacità di filtrazione, L m⁻² h⁻¹
 K Anni di produzione dell'impianto, anni
 k Conducibilità elettrica, S m⁻¹
 k^0 Costante di velocità di reazione standard, m s⁻¹
 k_m Coefficiente di trasporto di materia, m s⁻¹
 L Costo del personale, \$ anno⁻¹

- M Costo di manutenzione, \$ \text{anno}^{-1}\$
 M_i Massa molare della specie i , g mol^{-1}
 MSP Minimum Selling Price, \$ kg^{-1}
 \dot{n} Portata molare, mol s^{-1}
 N Numero di sezioni del processo
 NPV Net Present Value
 O Costi Offsites, \$
 P Potenza elettrica, kW
 Q Produttività dell'impianto, t giorno^{-1}
 P_{cs} Perimetro bagnato, m
 pK_a Costante di dissociazione acida
 \dot{Q} Potenza termica
 R Costante dei gas ideali, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
 R_{drop} Resistenza dell'elettrolita, Ω
 Re_n Numero di Reynolds
 Re_o Numero di Reynolds oscillatorio
 S Costi generali di sede, \$ anno^{-1}
 Sh Numero di Sherwood
 St Numero di Strouhal
 T Temperatura, $^{\circ}\text{C}$
 T_{D50} Temperatura di decomposizione, $^{\circ}\text{C}$
 T_f Temperatura di fusione, $^{\circ}\text{C}$
 TMC Total Module Cost, \$
 V Potenziale di cella, V
 v Velocità, m s^{-1}
 \dot{V} Portata volumica, $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
 W Larghezza della cella elettrochimica, m
 w Consumo specifico di elettricità, $\text{kWh kg}_{\text{prodotto}}^{-1}$
 x_0 Ampiezza di oscillazione, m
 z numero di elettroni scambiati per molecola di reagente, mol^{-1}

Bibliografia

- Abdolmohammadi, Sanaz, Dustin Gansebom, Shailja Goyal, Ting-Han Lee, Baker Kuehl, Michael J Forrester, Fang-Yi Lin, Nacú Hernández, Brent H Shanks, Jean-Philippe Tessonnier et al. (2021). «Analysis of the Amorphous and Interphase Influence of Comonomer Loading on Polymer Properties toward Forwarding Bioadvantaged Copolyamides». In: *Macromolecules* 54.17, pp. 7910–7924.
- Aryapratama, Rio e Matty Janssen (2017). «Prospective life cycle assessment of bio-based adipic acid production from forest residues». In: *Journal of Cleaner Production* 164, pp. 434–443.
- Bart, Jan CJ e Stefano Cavallaro (2015). «Transiting from adipic acid to bioadipic acid. Part II. Biosynthetic pathways». In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54.2, pp. 567–576.
- Botte, Gerardine G (2014). «Electrochemical manufacturing in the chemical industry». In: *The Electrochemical Society Interface* 23.3, p. 49.
- Brown, Tristan R e Robert C Brown (2013). *Biorenewable resources: engineering new products from agriculture*. John Wiley & Sons.
- Carpenter, NG e EPL Roberts (1999). «Mass transport and residence time characteristics of an oscillatory flow electrochemical reactor». In: *Chemical Engineering Research and Design* 77.3, pp. 212–217.
- Chadderdon, Xiaotong H, David J Chadderdon, John E Matthiesen, Yang Qiu, Jack M Carraher, Jean-Philippe Tessonnier e Wenzhen Li (2017). «Mechanisms of furfural reduction on metal electrodes: Distinguishing pathways for selective hydrogenation of bioderived oxygenates». In: *Journal of the American Chemical Society* 139.40, pp. 14120–14128.
- Choi, Sisun, Han-Na Lee, Eunhwi Park, Sang-Jong Lee e Eung-Soo Kim (2020). «Recent advances in microbial production of cis, cis-muconic acid». In: *Biomolecules* 10.9, p. 1238.
- Corma, Avelino, Sara Iborra e Alexandra Velty (2007). «Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals». In: *Chemical Reviews* 107.6, pp. 2411–2502.
- Cruz, Patricia C, Carolina R Silva, Fernando A Rocha e Antonio M Ferreira (2021). «Mixing Performance of Planar Oscillatory Flow Reactors with Liquid Solutions and Solid Suspensions». In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 60.6, pp. 2663–2676.
- Dell’Anna, Marco Nazareno, Mathew Laureano, Hamed Bateni, John E Matthiesen, Ludovic Zaza, Michael P Zembrzuski, Thomas J Paskach e Jean-Philippe Tessonnier (2021). «Electrochemical hydrogenation of bioprivileged cis, cis-muconic acid to trans-3-hexenedioic acid: from lab synthesis to bench-scale production and beyond». In: *Green Chemistry* 23.17, pp. 6456–6468.

- Deng, Yu, Lizhou Ma e Yin Mao (2016). «Biological production of adipic acid from renewable substrates: Current and future methods». In: *Biochemical Engineering Journal* 105, pp. 16–26.
- Edenhofer, Ottmar, Ramon Pichs-Madruga, Youba Sokona, Susanne Kadner, Jan C Minx, Steffen Brunner, Shardul Agrawala, Giovanni Baiocchi, IA Bashmakov, Gabriel Blanco et al. (2014). «Technical summary». In.
- Gröger, Harald e Werner Hummel (2014). «Combining the ‘two worlds’ of chemocatalysis and biocatalysis towards multi-step one-pot processes in aqueous media». In: *Current opinion in chemical biology* 19, pp. 171–179.
- Hernández-Beltrán, Javier Ulises, Inty Omar Hernández-De Lira, Mónica María Cruz-Santos, Alexia Saucedo-Luevanos, Fernando Hernández-Terán e Nagamani Balagurusamy (2019). «Insight into pretreatment methods of lignocellulosic biomass to increase biogas yield: current state, challenges, and opportunities». In: *Applied sciences* 9.18, p. 3721.
- Jong, Ed de, Adrian Higson, Patric Walsh, Maria Wellisch et al. (2012). «Bio-based chemicals value added products from biorefineries». In: *IEA Bioenergy, Task42 Biorefinery* 34.
- Massaro, Maria Chiara e Alessandro Hugo Antonio Monteverde (2022). «Techno-Economic Analysis of FDCA Production through Electrocatalytic Processes». In: *Journal of The Electrochemical Society* 169.5, p. 054515.
- Matthiesen, John E, Jack M Carraher, Monica Vasiliu, David A Dixon e Jean-Philippe Tessonnier (2016). «Electrochemical conversion of muconic acid to biobased diacid monomers». In: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 4.6, pp. 3575–3585.
- Matthiesen, John E, Miguel Suastegui, Yutong Wu, Mothi Viswanathan, Yang Qu, Mingfeng Cao, Natalia Rodriguez-Quiroz, Adam Okerlund, George Kraus, D Raj Raman et al. (2016). «Electrochemical conversion of biologically produced muconic acid: key considerations for scale-up and corresponding technoeconomic analysis». In: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 4.12, pp. 7098–7109.
- Matthiesen, John Edward (2017). «Electrochemical hydrogenation of muconic acid: Application to the production of biorenewable polyamides and polyesters». Tesi di dott. Iowa State University.
- Niu, Wei, KM Draths e JW Frost (2002). «Benzene-free synthesis of adipic acid». In: *Biotechnology progress* 18.2, pp. 201–211.
- Noël, Timothy, Yiran Cao e Gabriele Laudadio (2019). «The fundamentals behind the use of flow reactors in electrochemistry». In: *Accounts of Chemical Research* 52.10, pp. 2858–2869.
- Orella, Michael J., Steven M. Brown, McLain E. Leonard, Yuriy Román-Leshkov e Fikile R. Brushett (2020). «A General Technoeconomic Model for Evaluating Emerging Electrolytic Processes». In: *Energy Technology* 8.11, p. 1900994. DOI: <https://doi.org/10.1002/ente.201900994>.
- Rios, Jeovanna, Juliana Lebeau, Tian Yang, Shuai Li e Michael D Lynch (2021). «A critical review on the progress and challenges to a more sustainable, cost competitive synthesis of adipic acid». In: *Green Chemistry* 23.9, pp. 3172–3190.
- Sanchez, Monica, Ernesto Amores, David Abad, Lourdes Rodriguez e Carmen Clemente-Jul (2020). «Aspen Plus model of an alkaline electrolysis system for hydrogen production». In: *International Journal of Hydrogen Energy* 45.7, pp. 3916–3929.
- Scelfo, S, R Pirone e N Russo (2016). «Highly efficient catalysts for the synthesis of adipic acid from cis, cis-muconic acid». In: *Catalysis Communications* 84, pp. 98–102.

- Schiffer, Zachary J. e Karthish Manthiram (2017). «Electrification and Decarbonization of the Chemical Industry». In: *Joule* 1.1, pp. 10–14.
- Schwartz, Thomas J, Robert L Johnson, Javier Cardenas, Adam Okerlund, Nancy A Da Silva, Klaus Schmidt-Rohr e James A Dumesic (2014). «Engineering catalyst microenvironments for metal-catalyzed hydrogenation of biologically derived platform chemicals». In: *Angewandte Chemie* 126.47, pp. 12932–12936.
- Skoog, Emma, Jae Ho Shin, Veronica Saez-Jimenez, Valeria Mapelli e Lisbeth Olsson (2018). «Biobased adipic acid—The challenge of developing the production host». In: *Biotechnology advances* 36.8, pp. 2248–2263.
- Suastegui, Miguel, John E Matthiesen, Jack M Carraher, Nacu Hernandez, Natalia Rodriguez Quiroz, Adam Okerlund, Eric W Cochran, Zengyi Shao e Jean-Philippe Tessonnier (2016). «Combining metabolic engineering and electrocatalysis: application to the production of polyamides from sugar». In: *Angewandte Chemie International Edition* 55.7, pp. 2368–2373.
- Sulaymon, AH e AH Abbar (2012). «Scale-up of electrochemical reactors». In: *Electrolysis* 17.
- Triebel, Christoph, Vladimiro Nikolakis e Marianthi Ierapetritou (2013). «Simulation and economic analysis of 5-hydroxymethylfurfural conversion to 2, 5-furandicarboxylic acid». In: *Computers & chemical engineering* 52, pp. 26–34.
- Trinidad, Pedro, Frank C Walsh e Dan Gilroy (1998). «Conversion expressions for electrochemical reactors which operate under mass transport controlled reaction conditions. Part I: batch reactor, PFR and CSTR». In: *The International journal of engineering education* 14.6, pp. 431–441.
- Weber, Christian, Christine Brückner, Sheila Weinreb, Claudia Lehr, Christine Essl e Eckhard Boles (2012). «Biosynthesis of cis, cis-muconic acid and its aromatic precursors, catechol and protocatechuic acid, from renewable feedstocks by *Saccharomyces cerevisiae*». In: *Applied and environmental microbiology* 78.23, pp. 8421–8430.
- Xie, Neng-Zhong, Hong Liang, Ri-Bo Huang e Ping Xu (2014). «Biotechnological production of muconic acid: current status and future prospects». In: *Biotechnology advances* 32.3, pp. 615–622.

Appendice

Calcoli per il dimensionamento del reattore

In questa sezione si mostrano in dettaglio i calcoli svolti per dimensionare il reattore. I dati di partenza ricavati da letteratura sono mostrati nel capitolo 6 e le abbreviazioni delle grandezze geometriche fanno riferimento alla figura 5.5 presente nel capitolo 6.

Dal momento che la distanza tra gli elettrodi è fissata dalle condizioni sperimentali, l'unica grandezza che può variare è la larghezza del reattore. Si è scelto di lavorare con una larghezza pari a 1000 mm, perché è sembrato che rappresentasse il giusto compromesso tra il numero di reattori in parallelo e il numero di restringimenti all'interno di ciascun reattore.

Una volta scelta la larghezza si è calcolato il diametro idraulico con l'equazione 7.1, dove W rappresenta la larghezza del reattore e H la distanza tra gli elettrodi.

$$d_h = 2 \times \frac{WH}{W + H} = 2 \times \frac{1000 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}}{1000 \text{ mm} + 5 \text{ mm}} = 9,95 \text{ mm} \quad (7.1)$$

Le varie grandezze geometriche sono calcolate con le equazioni da 7.2 a 7.5.

$$W_0 = W \times \alpha = 1000 \text{ mm} \times 0,1875 = 187,5 \text{ mm} \quad (7.2)$$

$$L = W \times \frac{L}{W} = 1000 \text{ mm} \times 4,25 = 4250 \text{ mm} \quad (7.3)$$

Nel reattore in scala da laboratorio $L = L_1 + L_2 = 8\text{mm} + 26\text{mm} = 34\text{mm}$ e nello scale-up si sono mantenute le stesse proporzioni.

$$L_1 = \frac{8}{34} \times L = \frac{8}{34} \times 4250 \text{ mm} = 1000 \text{ mm} \quad (7.4)$$

$$L_2 = L - L_1 = 4250 \text{ mm} - 1000 \text{ mm} = 3250 \text{ mm} \quad (7.5)$$

Successivamente sono state calcolate la velocità del fluido all'interno del reattore, l'ampiezza dell'oscillazione e la frequenza a partire dai numeri adimensionali utilizzando le equazioni 7.6, 7.7 e 7.8.

$$v = \frac{Re_n \nu}{\rho D_h} = \frac{477 \times 0,00091 \text{ Pa S}}{1030 \text{ kg m}^{-3} \times 9,95 \times 10^{-3} \text{ m}} = 0,042 \text{ m s}^{-1} \quad (7.6)$$

$$x_0 = \frac{d_h}{4\pi St} = \frac{9,95 \text{ mm}}{4\pi \times 0,025} = 31,67 \text{ mm} \quad (7.7)$$

$$f = \frac{Re_0 \nu}{2\pi \rho D_h x_0} = \frac{3091 \times 0,00091 \text{ Pa S}}{2\pi \times 1030 \text{ kg m}^{-3} \times 9,95 \times 10^{-3} \text{ m} \times 31,67 \times 10^{-3} \text{ m}} = 1,38 \text{ Hz} \quad (7.8)$$

Infine si è calcolata la lunghezza totale del reattore, il volume, la portata e il numero di restringimenti. A partire dai valori ottenuti si è potuto calcolare il numero di celle in parallelo necessarie per ottenere l'area di elettrodo richiesta dalla cinetica di reazione. Le equazioni utilizzate vanno dall'equazione 7.9 alla 7.14.

$$L_{TOT} = v \times \tau = 0,042 \text{ m s}^{-1} \times 630 \text{ s} = 26,6 \text{ m} \quad (7.9)$$

$$V = L_{TOT}WH = 26,6 \text{ m} \times 1 \text{ m} \times 0,005 \text{ m} = 0,133 \text{ m}^3 \quad (7.10)$$

$$\dot{V} = \frac{V}{\tau} = \frac{0,133 \text{ m}^3}{630 \text{ s}} \times \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} = 0,76 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \quad (7.11)$$

$$N_{res} = \frac{L_{TOT}}{L} = \frac{26,6 \text{ m}}{4,250 \text{ m}} = 6,27 \quad (7.12)$$

$$\begin{aligned} A_{cella} &= (WL_2 + \frac{W - W_0}{2}L_1)N_{res} = \\ &= (1 \text{ m} \times 3,25 \text{ m} + \frac{1 \text{ m} - 0,1875 \text{ m}}{2} \times 1 \text{ m}) \times 6,27 = 22,94 \text{ m}^2 \end{aligned} \quad (7.13)$$

$$N_{celle} = \frac{A_e}{A_{cella}} = \frac{519,68 \text{ m}^2}{22,94 \text{ m}^2} = 22,65 \quad (7.14)$$

Aspen Stream Table

	Units	R-IN	R-OUT	OXYGEN	SECPROD	LIQTOHE
Temperature	C	25	25	25	718,1042	25
Pressure	bar	1	1	1	100	1
Molar Vapor Fraction		0	0	1	1	0
Mass Density	kg/cum	1036,759	1024,439	1,273811	37,5924	1033,608
Average MW		19,14399	19,22619	31,54661	31,54661	19,17156
pH		7,003148	7,005048	-	-	7,003193
Mass Flows	kg/hr	18063,01	18063,02	130,827	130,827	17932,19
Volume Flow	cum/hr	17,42257	17,63211	102,7052	3,480146	17,34913
Mole Flows	kmol/hr	943,5344	939,5009	4,147102	4,147102	935,3538
H2O	kmol/hr	934,9525	926,8854	0,134106	0,134106	926,7513
H2SO4	kmol/hr	0	0	0	0	0
O2	kmol/hr	0	4,033513	4,012996	4,012996	0,020517
MUCONIC	kmol/hr	8,581943	0,514917	5,44E-08	5,44E-08	0,514917
T3HDA	kmol/hr	0	8,067026	1,20E-08	1,20E-08	8,067026
H3O+	kmol/hr	1,58E-06	1,51E-06	0	0	1,56E-06
HSO4-	kmol/hr	0	0	0	0	0
SO4-	kmol/hr	0	0	0	0	0
OH-	kmol/hr	1,58E-06	1,51E-06	0	0	1,56E-06
NH3	kmol/hr	0	0	0	0	0

	Units	AMMIN	AMMOUT	LIQTOCR	ACID-IN	CR-IN
Temperature	C	-1,82769	9,586545	4	4	4,317611
Pressure	bar	4	4	1	1	1
Molar Vapor Fraction		0	1	0	0	0
Mass Density	kg/cum	641,5836	2,999639	1037,11	2041,639	1039,342
Average MW		17,03056	17,03056	19,17156	64,70206	19,20843
pH		-	-	7,388721	-3,40434	1,499566
Mass Flows	kg/hr	1148,989	1148,989	17932,19	49,04522	17981,24
Volume Flow	cum/hr	1,790864	383,0424	17,29054	0,024022	17,3006
Mole Flows	kmol/hr	67,4663	67,4663	935,3538	0,758016	936,1118
H2O	kmol/hr	0	0	926,7513	0,002013	926,4188
H2SO4	kmol/hr	0	0	0	0,128021	7,62E-13
O2	kmol/hr	0	0	0,020517	0	0,020517
MUCONIC	kmol/hr	0	0	0,514917	0	0,514917
T3HDA	kmol/hr	0	0	8,067026	0	8,067026
H3O+	kmol/hr	0	0	6,43E-07	0,313991	0,648533
HSO4-	kmol/hr	0	0	0	0,313991	0,235491
SO4-	kmol/hr	0	0	0	7,56E-08	0,206521
OH-	kmol/hr	0	0	6,43E-07	3,18E-29	1,07E-12
NH3	kmol/hr	67,4663	67,4663	0	0	0

	Units	WASTE	PRODUCT
Temperature	C	4,317611	4,317611
Pressure	bar	1	1
Molar Vapor Fraction		0	0
Mass Density	kg/cum	1005,568	2067,578
Average MW		18,14448	144,1271
pH		1,513947	-
Mass Flows	kg/hr	16841,81	1139,424
Volume Flow	cum/hr	16,74856	0,551091
Mole Flows	kmol/hr	928,2061	7,905686
H2O	kmol/hr	926,4079	0
H2SO4	kmol/hr	6,40E-13	0
O2	kmol/hr	0,020517	0
MUCONIC	kmol/hr	0,514917	0
T3HDA	kmol/hr	0,161341	7,905686
H3O+	kmol/hr	0,659433	0
HSO4-	kmol/hr	0,224591	0
SO4-	kmol/hr	0,217421	0
OH-	kmol/hr	1,20E-12	0
NH3	kmol/hr	0	0

