

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

**Valutazione e sviluppo di un reattore per il
cracking dell'ammoniaca per applicazioni
distribuite**



Relatore

prof. Alessandro Hugo Antonio Monteverde

Candidata

Alessandra Annicchiarico

Luglio 2023

Indice

Indice delle figure.....	5
Indice delle tabelle.....	8
Introduzione	9
Capitolo I	10
L'IDROGENO	10
1.1 L'idrogeno e la sua derivazione da fonti rinnovabili.....	10
1.2 Opzioni di fornitura dell'idrogeno	12
Capitolo II.....	15
L'AMMONIACA COME CARRIER ENERGETICO.....	15
2.1 Cracking dell'ammoniaca	15
2.2 Confronto tra combustibili e introduzione dei reattori per il cracking	18
2.2.1 PACKED BED REACTOR	20
2.2.2 HOLLOW FIBRE REACTOR.....	21
2.2.3 REATTORI A MEMBRANA	26
Capitolo III	32
LE CELLE A COMBUSTIBILE.....	32
3.1 PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell).....	33
3.3 AFC (Alkaline Fuel Cell).....	37
3.3 Confronto tra LT-PEMFC e AFC e tra LT-PEMFC e HT-PEMFC	39
Capitolo IV.....	41
DIMENSIONAMENTO DEL REATTORE	41
4.1 Dimensionamento per una richiesta energetica pari a 100 kW (automobile).....	41
4.1.1 PBR.....	43
4.1.2 HFC	45
4.2 Dimensionamento per una richiesta energetica pari a 1 MW (comunità energetica)	48
4.2.1 PBR.....	49
4.2.2 HFC	51
4.2.3 Membrana di separazione	53
4.2.4 Trasferimento di calore	55
Capitolo V	59
VALIDAZIONE DEL MODELLO REATTORISTICO	59
5.1 Descrizione del modello reattoristico (CMR).....	59
5.2 Risultati.....	64
5.3 Miglioramenti per il reattore a membrana.....	71
Conclusioni	75
Bibliografia	77

Ringraziamenti.....80

Indice delle figure

Figura 1.1: Costi di trasporto dell'idrogeno (tratta da [6]).

Figura 1.2: Costi di trasporto dell'idrogeno per un percorso di trasporto semplice (da punto a punto), per 1 Mt di H₂ e uno scenario a basso costo di elettricità (tratta da [6] con modifiche).

Figura 1.3: Diagramma schematizzato del ruolo dei carrier liquidi dell'idrogeno nel facilitare l'uso di idrogeno per produzione di energia.

Figura 2.1: Schema di un sistema di produzione di idrogeno basato su combustibili idrocarburici (tratto da [11]).

Figura 2.2: Conversione all'equilibrio NH₃ (a 1 bar di pressione) come funzione della temperatura.

Figura 2.3: Decomposizione dell'ammoniaca su Ru/CNTs con diversi nitrati metallici (tratto da [15]).

Figura 2.4: (a) Velocità di reazione del cracking dell'ammoniaca vs temperatura nel PBR e nell'HFC. (b) Relazione tra la dimensione dei diversi reattori catalitici e le loro perdite di carico per lunghezza. (c) Design di un HFC e di un PBR per una macchina con una richiesta energetica di 100 kW (cioè fornitura di idrogeno di 72 m³/h) (tratto da [9]).

Figura 2.5: Sezione di un reattore a membrana a letto impaccato per la decomposizione di gas sintetici ad alta temperatura e alta pressione. Il reattore a membrana si basa su una membrana composita di membrana in palladio-ceramica (tratto da [24]).

Figura 2.6: Sezioni trasversali schematiche di un reattore a membrana (PBMR) e di un reattore catalitico a membrana (CMR) (tratto da [10]).

Figura 2.7: Conversione della decomposizione dell'ammoniaca in funzione della temperatura di reazione di catalizzatori Ru/CNT promossi al 4,2% in peso di Cs. La linea continua mostra l'equilibrio termodinamico (tratto da [28]).

Figura 2.8: Conversione della decomposizione dell'ammoniaca in funzione della temperatura di reazione dei catalizzatori Ru/CNT promossi a 7% in peso (tratto da [28]).

Figura 2.9: Tasso di reazione della decomposizione dell'ammoniaca (a 600 K) in funzione del carico di Cs utilizzando il 7% in peso di Ru/CNT.

Figura 3.1: Struttura di una PEMFC (tratta da [29]).

Figura 3.2: Conduttività delle membrane Nafion e PBI a temperature tra 80°C e 130°C (tratto da [33]).

Figura 3.3: Composizione di una fuel cell alcalina (tratta da [38]).

Figura 4.1: Immagini SEM del substrato hollow fibre (tratto da [34]).

Figura 4.2: Schema a confronto di un PBR e di un HFC (tratto da [34]).

Figura 4.3: Schema rappresentativo di un PBR.

Figura 4.4: Schema rappresentativo di un HFC.

Figura 4.5: Prestazioni di una cella di prova alcalina con idrogeno puro e miscele di idrogeno e azoto, con tracce di ammoniacca (tratta da [35]).

Figura 4.6: Geometria delle membrane (tratto da [39]).

Figura 4.7: Modulo con membrane (tratto da [39]).

Figura 4.8: Flowsheet del processo del reattore HFC con successiva membrana.

Figura 4.9: Temperature ottenute dalla simulazione del processo.

Figura 5.1: Conversione e tasso di recupero dell'idrogeno simulati al variare dello spessore della membrana (tratto da [46]).

Figura 5.2: Velocità di reazione per la decomposizione dell' NH_3 a 450°C su diversi catalizzatori di Ru in funzione della dimensione media delle particelle (nm) (tratto da [48] con modifiche).

Figura 5.3: Andamento della conversione di NH_3 al variare del tipo di catalizzatore e T [P=5 bar].

Figura 5.4: Andamento della conversione di NH_3 al variare della pressione (T= 350°C).

Figura 5.5: Andamento della conversione di NH_3 al variare della pressione (T= 400°C).

Figura 5.6: Andamento della conversione di NH_3 al variare della pressione (T= 450°C).

Figura 5.7: Andamento della conversione di NH_3 al variare della portata a diverse temperature e pressioni.

Figura 5.8: Andamento recupero H_2 al variare della portata a diverse temperature e pressioni.

Figura 5.9: Andamento della produttività dell'idrogeno in funzione della portata di ammoniacca a T= 400°C e al variare della pressione.

Figura 5.10: Andamento della conversione di NH_3 lungo il reattore.

Figura 5.11: Confronto dei dati di conversione dell' NH_3 con i dati trovati in bibliografia [10].

Figura 5.12: Confronto dei dati di recupero dell' H_2 con i dati trovati in bibliografia [10] a 400°C .

Figura 5.13: Curva di breakthrough degli adsorbenti AmmoSorb. Portata di alimentazione = 92 scem, concentrazione di ammoniacca concentrazione di ammoniacca = 1,0 mol.%, massa di adsorbente = 175 g (tratto da [27]).

Figura 5.14: Capacità di assorbimento rigenerato dopo una serie di desorbimenti a varie temperature (tratto da [27]).

Figura 5.15: Impurità di ammoniacca nel flusso di idrogeno permeato misurata attraverso il bypass o il letto di assorbimento a $T=450^{\circ}\text{C}$ e $P=5$ bar (tratto da [27]).

Figura 5.16: Velocità di decomposizione dell'ammoniaca con catalizzatore Ru/ α -allumina e Ru/YSZ in funzione della temperatura e pressione (tratto da [27]).

Figura 5.17: Performance della decomposizione di NH_3 in funzione della portata iniziale di NH_3 nel CMR con tre configurazioni diverse a 450°C e 5 bar. (a) Conversione (b) Produttività di H_2 (c) Recupero di H_2 (tratto da [27]).

Indice delle tabelle

Tabella 2.1: Conversione all'equilibrio NH_3 (a 1 bar di pressione) come funzione della temperatura (tratta da [11] con modifiche).

Tabella 2.2: Densità di energia specifica e volumetrica dei comuni combustibili e fonti di energia.

Tabella 2.3: Conversione dell' NH_3 e formazione dell' H_2 su catalizzatori Ru/CNTs modificato da potassio con diversi anioni a due differenti temperature (tratto da [15]).

Tabella 2.4: Costante cinetica di reazione per la decomposizione dell'ammoniaca in un PBR e in un HFR a diverse condizioni e alle condizioni operative di una macchina con una richiesta energetica di 100 kW (tratta da [9]).

Tabella 4.1: Valori calcolati per il dimensionamento di una richiesta energetica pari a 100 kW per PBR (auto).

Tabella 4.2: Principali parametri relativi al catalizzatore (tratto da [34]).

Tabella 4.3: Valori calcolati per il dimensionamento di una richiesta energetica pari a 100 kW per HFC (auto).

Tabella 4.4: Dimensionamento di un HFC per richiesta energetica pari a 100 kW (auto).

Tabella 4.5: Valori utili ai fini dei calcoli delle portate per un PBR con richiesta energetica di 1 MW.

Tabella 4.6: Valori calcolati per il dimensionamento di una richiesta energetica pari a 1 MW per PBR (comunità energetica).

Tabella 4.7: Valori utili ai fini dei calcoli delle portate per un HFC con richiesta energetica di 1 MW.

Tabella 4.8: Valori calcolati per il dimensionamento di una richiesta energetica pari a 1 MW per HFC (comunità energetica).

Tabella 4.9: Dimensionamento di un HFC per richiesta energetica pari a 1 MW (comunità energetica).

Tabella 5.1: Valori di permeanza della membrana di Pd a diverse temperature per il CMR Cs/Ru (tratto da [10]).

Figura 5.2: Valori della costante cinetica al variare della temperatura (tratto da [9]).

Introduzione

Il decennio 2010-2019 è stato il più caldo da quando esistono registrazioni attendibili delle temperature. Il riscaldamento globale comporta una serie di rischi molto elevati di impatti gravi, diffusi e irreversibili, compreso il numero crescente di eventi meteorologici estremi come incendi ed uragani. Ormai è sempre più evidente la stretta connessione tra riscaldamento globale ed emissioni dei gas serra. La maggior parte delle emissioni (circa il 78%) è da attribuire al rilascio di CO₂ da parte della combustione dei combustibili fossili e dei processi industriali. Dal 1970 ai nostri giorni la concentrazione di CO₂ nell'atmosfera è aumentata da circa 325 ppm a 440 ppm, mentre la temperatura media globale è aumentata di 1°C dall'età preindustriale. È necessario trovare delle soluzioni che possano stabilizzare questi cambiamenti. Le energie rinnovabili sono al centro della transizione verso un sistema energetico meno "carbon intensive" e più sostenibile. Ad esempio la produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili in Italia è riuscita nel 2018 a coprire il 17,8% del fabbisogno energetico elettrico del Paese. Per quanto riguarda il contributo delle rinnovabili nel settore dei trasporti è ancora molto basso. I veicoli elettrici stanno facendo notevoli passi avanti ma l'elettrificazione del settore dei trasporti deve far fronte a una serie di problematiche. Tra queste l'utilizzo di batterie che risentono di basse densità di energia gravimetrica e volumetrica. Inoltre bisogna tenere in considerazione i range di guida limitati e i tempi di ricarica lunghi. Un'alternativa sicuramente molto interessante è l'utilizzo di veicoli elettrici a celle a combustibile alimentati a idrogeno. La maggior parte dei costi associati a questa soluzione sono da attribuire allo stoccaggio, al trasporto e all'erogazione. Lo stoccaggio convenzionale di H₂ in bombole di gas compresso (700 bar) o in serbatoi di liquidi criogenici è semplice ma soffre di perdite di energia eccessive (compressione, liquefazione ed evaporazione dell' H₂) e di una bassa capacità di energia volumetrica. Per questo motivo si sta lavorando a sviluppare vettori di idrogeno alternativi per lo stoccaggio e la distribuzione. Sono stati valutati una serie di candidati tra cui idruri chimici e metallici, materiali nanoporosi che però presentano problemi di reversibilità, durata, gestione termica e bassa capacità gravimetrica. Una soluzione più efficiente potrebbe essere quella dei combustibili liquidi generati da idrogeno rinnovabile ad alta densità di energia, questi includono: metanolo, acido formico e ammoniaca. Il metanolo ha lo svantaggio di rilasciare CO₂ quando viene utilizzato, la compensazione di queste emissioni attraverso la cattura diretta nell'aria degli atomi di carbonio aumenta considerevolmente i costi rispetto alle altre opzioni. L'ammoniaca (liquida a temperatura ambiente e bassa pressione <10 bar) ha una serie di vantaggi rispetto ad altri carrier, come una maggior densità gravimetrica, non richiede la gestione delle specie carboniose durante la sua sintesi o la successiva decomposizione. Per queste caratteristiche è quindi facilmente trasportabile su lunghe distanze e stoccabile per lunghi periodi per poi essere decomposta in H₂ nei siti di utilizzo. Inoltre essendo uno dei prodotti chimici leader a livello mondiale, è già sviluppata un'ampia infrastruttura di distribuzione, comprese le normative per il trasporto.

In particolar modo questo lavoro di tesi tratterà proprio lo sviluppo di un reattore per il cracking dell'ammoniaca. Si presenteranno diverse soluzioni a confronto tra cui il reattore a letto impaccato (PBR, packed bed reactor), il reattore a membrana catalitico (CMR, catalytic membrane reactor), reattori catalitici continui a fibra cava (HFR, hollow fibre reactor), mettendo in evidenza i principali pregi e i difetti. Si approfondirà inoltre la sintesi e la caratterizzazione del catalizzatore, delle fibre e della membrana. In seguito si svilupperà un modello reattoristico per il CMR con l'aiuto del software MATLAB, andando a valutare aspetti come la conversione dell'ammoniaca, il recupero dell'idrogeno e la produttività.

Capitolo I

L'IDROGENO

1.1 L'idrogeno e la sua derivazione da fonti rinnovabili

Si sa ormai da tempo che le fonti fossili, da sempre utilizzate per la produzione di energia, sono destinate a finire, poiché la formazione di quest'ultime nel sottosuolo terrestre richiede tempi nettamente più lunghi rispetto a quelli dei consumi. Si è stimato che le attuali riserve di combustibili fossi quali petrolio, gas e carbone avranno approssimativamente una durata di 50, 50,9 e 132 anni [1]. Inoltre l'utilizzo dei combustibili fossili porta alla formazione e al rilascio della CO₂ e di altri gas serra, provocando numerosi problemi come il surriscaldamento globale e il cambiamento climatico, con effetti devastanti che colpiscono sempre più frequentemente la Terra.

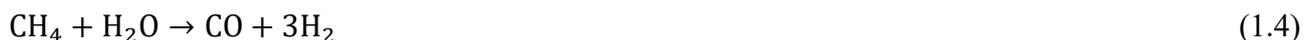
Nel percorso che porterà alla neutralità climatica dell'Europa e a un pianeta più pulito grazie al Green Deal europeo, è essenziale il rinnovo dell'intera filiera energetica e la creazione di un sistema energetico totalmente integrato. La transizione verso un'economia sostenibile, dovrebbe essere combinata con l'accesso a un'energia pulita, conveniente e sicura per consumatori e imprese. L'idrogeno verde rappresenta la variante pulita dell'idrogeno: non è presente in natura e si produce attraverso le fonti rinnovabili, la cui successiva trasformazione produce energia, senza generare effetti inquinanti. L'idrogeno verde può essere stoccato e utilizzato in diversi settori, come quello dei trasporti, della produzione di calore per uso industriale, fino all'immissione nelle reti di trasporto e distribuzione del gas.

L'unico idrogeno sostenibile è quello che viene identificato con l'appellativo di "verde", in quanto si ottiene dall'elettrolisi dell'acqua usando solo elettricità prodotta da fonti rinnovabili, come il fotovoltaico, l'eolico o l'idroelettrico. Oltre all'elettrolisi ci sono anche processi termochimici e biologici partendo ad esempio da biomasse.

Si distinguono poi l'idrogeno grigio e blu. Il primo viene prodotto attraverso lo steam reforming del metano, un trattamento termico ad alto impatto ambientale in cui il vapore ad alta temperatura viene utilizzato per dividere il gas metano ad alta pressione rilasciando grandi quantità di anidride carbonica. Lo steam reforming prevede una prima fase:



È un reforming secondario in cui avviene una post combustione con aria attraverso la quale si ottiene una maggiore concentrazione di monossido di carbonio e idrogeno e una minore concentrazione di metano residuo [2].



L'idrogeno blu, invece, è ottenuto sempre attraverso lo steam reforming del metano, e dunque tramite un processo che utilizza fonti fossili, ma ha un minore impatto sull'ambiente perché implica la cattura delle particelle di CO₂ che non vengono così disperse nell'atmosfera [3].

Le energie rinnovabili potrebbero provvedere ad un contributo sostanziale alla filiera energetica dell'UE nel 2050. In particolare l'idrogeno verde potrebbe rappresentare fino al 20% dell'energia e, fornire tra il 20 e il 50% del fabbisogno per i trasporti e tra i 5 e il 20% del fabbisogno per l'industria.

1.2 Opzioni di fornitura dell'idrogeno

Lo sfruttamento delle fonti rinnovabili di energia, portando ad una produzione intermittente e irregolare, con picchi e assenze a seconda delle condizioni climatiche, necessita di un accumulo di parte dell'energia che non potrà essere assorbita dalla rete. Per questo motivo si sta studiando come una delle vie fondamentali lo stoccaggio chimico tramite produzione dell'idrogeno.

L'idrogeno è un vettore energetico su cui si ripone grande fiducia a livello globale per far fronte alle sfide climatiche, poiché può immagazzinare e fornire grandi quantità di energia per unità di massa senza generare emissioni di CO₂ durante la combustione [4].

La strategia dell'UE per l'idrogeno e il piano REPowerEU hanno presentato un quadro completo per sostenere l'adozione di idrogeno rinnovabile e a basse emissioni di carbonio per contribuire alla decarbonizzazione dell'UE in modo economicamente efficace e ridurre la sua dipendenza dai combustibili fossili importati [5]. Diversi stati membri dell'Unione Europea hanno pubblicato delle proprie strategie nazionali sull'idrogeno, alcune delle quali prevedono l'importazione di idrogeno. Lo sviluppo di infrastrutture che colleghino aree ricche di energia rinnovabile con aree ad alta domanda di idrogeno richiede investimenti significativi [6].

Per raggiungere gli obiettivi della strategia europea per l'idrogeno sarà fondamentale l'accesso a quantità sufficienti di idrogeno rinnovabile a basso costo. Dovranno essere importate 10 Mton secondo il piano REPowerEU entro il 2030 che potranno essere trasportate attraverso diversi carrier, ad esempio l'ammoniaca [7]. Il costo della produzione di idrogeno rinnovabile è influenzato dal tipo di fonti di energia rinnovabile disponibili e dalla capacità. Il costo invece della consegna dell'idrogeno dipende dalla quantità di idrogeno trasportato, dalla distanza di trasporto, dal mezzo di trasporto utilizzato e dallo stato in cui l'idrogeno viene trasportato (ad esempio la sua liquefazione o la sua compressione o la sua conversione in un vettore chimico come l'ammoniaca o i LOHC (vettori di idrogeno organico liquido)). I mezzi di trasporto sono ad esempio petroliere convenzionali per i LOHC, chimichiere refrigerate per l'ammoniaca, mentre l'idrogeno liquefatto ha bisogno di grandi navi di trasporto con un design simile a quello delle navi per il gas naturale liquefatto e l'idrogeno compresso di navi cisterna analoghe a quelle che trasportano gas naturale compresso.

Dopo il trasporto, il disimballaggio viene utilizzato per estrarre e/o trattare l'idrogeno, consegnandolo in una forma che soddisfi i requisiti di purezza e pressione dell'uso finale. Il disimballaggio richiede attrezzature quali compressori, pompe, evaporatori, reattori di deidrogenazione (per LOHC) o reattori per il cracking dell'ammoniaca[6].

La figura 1.1 (dagli studi condotti dal CRR [6]) mostra come i costi delle diverse opzioni di consegna dell'idrogeno (per una consegna di 1 milione di tonnellate di idrogeno all'anno a un cliente industriale attraverso un percorso di trasporto semplice) siano suddivisi tra costi di imballaggio, costi di disimballaggio e costi relativi allo stoccaggio più l'uso di una flotta di trasporto.

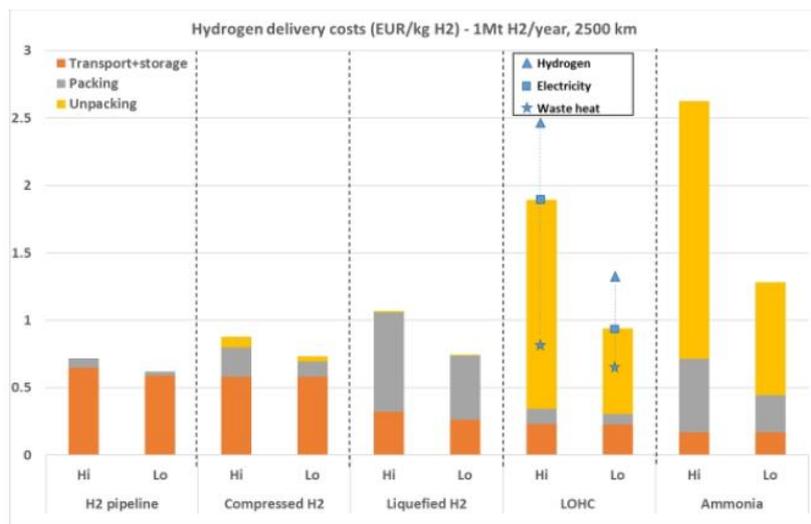


Figura 1.1: Costi di trasporto dell'idrogeno (tratta da [6]).

Nel caso dell'idrogeno trasportato tramite conduttura, i costi sono per lo più legati alle infrastrutture (condutture e compressori), questo suggerisce che la riconversione dei gasdotti di gas naturale esistenti per il trasporto dell'idrogeno ridurrebbe significativamente i costi di consegna. Per i LOHC e l'ammoniaca i costi di imballaggio e disimballaggio dominano, mentre i costi di trasporto rappresentano una piccola frazione del totale. Infatti i carrier di idrogeno liquido hanno il vantaggio di alleviare i costi associati alla distribuzione grazie al loro semplice stoccaggio e applicabilità ai metodi di trasporto dei carburanti esistenti [8]. Questo indica che sono molto competitivi per lunghe distanze.

Questa analisi viene confermata dalla figura 1.2, dove è mostrata l'influenza della distanza di trasporto tra il singolo punto di produzione e il punto di consegna sul prezzo di fornitura dell'idrogeno. Si possono individuare tre diverse regioni, con il percorso di trasporto più conveniente che cambia a seconda della distanza. Per distanze brevi, l'idrogeno gassoso compresso sembra essere l'opzione più conveniente economicamente. Per distanze più lunghe l'idrogeno liquefatto e il LOHC sono le opzioni con i costi più bassi. Tuttavia poiché le perdite di boil off dell'idrogeno liquefatto aumentano con la distanza, si riduce la sua competitività. A distanze superiori ai 16.000 km, i vettori chimici sono l'opzione preferita per la consegna dell'idrogeno.

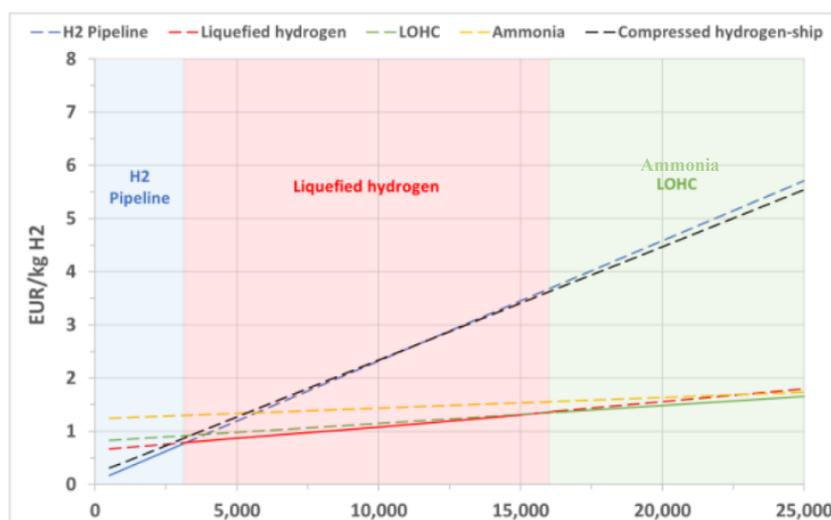


Figura 1.2: Costi di trasporto dell'idrogeno per un percorso di trasporto semplice (da punto a punto), per 1 Mt di H2 e uno scenario a basso costo di elettricità (tratta da [6] con modifiche).

Come riportato in precedenza una delle sfide principali per la fornitura di grandi quantità di idrogeno rinnovabile è l'attuale mancanza di infrastrutture (ad esempio impianti di liquefazione, reattori per il cracking dell'ammoniaca, soluzioni di deidrogenazione dei LOHC), sia in termini di numero di impianti che di dimensioni.

Esistono tuttavia diversi modelli per il coinvolgimento dei vettori liquidi nelle future infrastrutture dell'idrogeno:

- I vettori, trasportati via nave, potrebbero essere deidrogenati nei porti o in altre strutture centralizzate e poi distribuiti come idrogeno pressurizzato o liquefatto.
- La deidrogenazione potrebbe essere eseguita presso le stazioni di rifornimento di idrogeno. È stato suggerito che i vettori potrebbero essere adattati per fornire idrogeno a pressione elevata riducendo la dipendenza dai compressori, che dominano il costo capitale delle stazioni di rifornimento.
- I vettori di idrogeno liquido potrebbero essere deidrogenati direttamente a bordo, per poi essere inviato a una cella a combustibile. [8]

Il processo è mostrato schematicamente in figura 1.3.

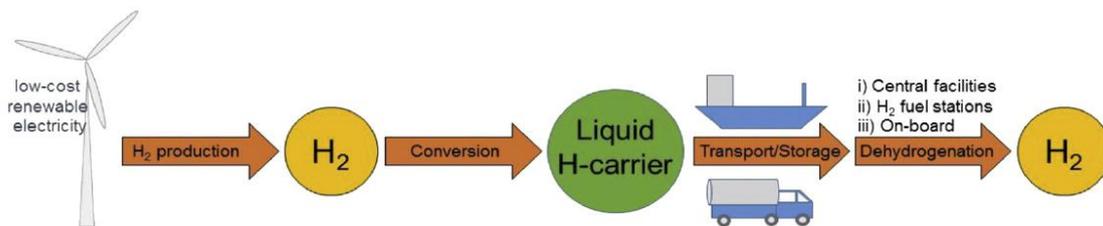


Figura 1.3: Diagramma schematico del ruolo dei carrier liquidi dell'idrogeno nel facilitare l'uso di idrogeno per produzione di energia.

In questo lavoro di tesi si approfondirà l'ultimo punto con lo studio di un reattore per il cracking dell'ammoniaca con dimensioni molto ridotte e che possa adattarsi a diverse soluzioni, quali un'automobile o una comunità energetica con un consumo di 1 MW.

Capitolo II

L'AMMONIACA COME CARRIER ENERGETICO

2.1 Cracking dell'ammoniaca

Come si è visto l'ammoniaca può essere utilizzata per trasportare grandi quantità di energia su lunghe distanze in uno spazio ridotto. L'ammoniaca è un metodo economico e conveniente per immagazzinare l'idrogeno e può essere adatto per applicazioni elettriche portatili. L'ammoniaca pura ha un potere calorifico inferiore (LHV) di 8,9 (kW h)/kg, che è superiore a quello del metanolo (6,2 (kW h)/kg), ma inferiore a quello del diesel (13,2 (kW h)/kg). Fino a circa il 30% in volume di ammoniaca può essere sciolto in acqua. Inoltre il forte odore dell'ammoniaca semplifica il rilevamento delle perdite, riducendo parte del rischio nel caso di eventi indesiderati. L'ammoniaca liquida ha un alto contenuto di idrogeno del 17,3% in peso, superiore all'idrogeno liquido e può essere facilmente immagazzinata come liquido o incorporato all'interno di sali solidi. Il vantaggio più significativo per l'ammoniaca è la semplicità della fase di pulizia del gas, poiché si decompone in idrogeno e azoto. L'unica pulizia del gas richiesta è la rimozione dell'ammoniaca non reagita dal flusso del prodotto [9], [10].

Un vantaggio dell'ammoniaca è che la sua decomposizione ha un solo flusso di alimentazione ed è quindi realizzata in un'unica fase. Anche questo porta ad un significativo vantaggio in termini di costi rispetto al processo a più fasi del reforming degli idrocarburi (figura 2.1) [11].

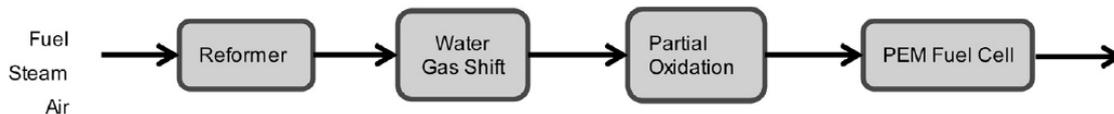


Figura 2.1: Schema di un sistema di produzione di idrogeno basato su combustibili idrocarburi (tratto da [11]).

Inoltre l'ammoniaca è un combustibile poco costoso che dispone di un'infrastruttura di produzione e distribuzione estesa e ben sviluppata in tutto il mondo per garantire una fornitura di combustibile senza interruzioni.

La decomposizione di NH_3 è particolarmente interessante come tecnologia di trattamento del combustibile per le applicazioni delle celle a combustibile PEM dal punto di vista dei costi, del volume del sistema e della tecnologia. Un ostacolo con l'utilizzo dell'ammoniaca potrebbe essere la questione che le PEM hanno una tolleranza all' NH_3 residuo molto basse (0,1 ppm di NH_3). Questo è dovuto al fatto che l'ammoniaca in certe concentrazioni disattiva il catalizzatore anodico e di conseguenza porta a una perdita di prestazioni della cella. Tuttavia è stato dimostrato che piccoli pesi (<100 g) di adsorbenti disponibili in commercio, come ad esempio AmmoSorb, riducono l'ammoniaca a 1 ppb [11].

In alternativa le celle a combustibile PEM alcaline possono funzionare direttamente con combustibile H_2 generato dalla decomposizione di NH_3 senza bisogno di ripulirlo dall' NH_3 .

Il cracking endotermico dell'ammoniaca è considerato l'inverso della reazione di sintesi e, poiché è limitato dal trasporto di calore, la sua efficienza può essere potenzialmente migliorata utilizzando microreattori. Tipici catalizzatori utilizzati nel cracking dell'ammoniaca includono ossido di ferro, molibdeno, rutenio e nichel. A differenza della sintesi, il cracking non richiede pressioni elevate e in genere funziona a temperature intorno agli 800-900 °C [9]. Inoltre, la sintesi dell'ammoniaca è tra i processi commerciali più efficienti dal punto di vista energetico con un'efficienza di conversione

energetica complessiva del 75% [10]. La decomposizione dell'NH₃ avviene secondo la reazione chimica:



La decomposizione dell'NH₃ è una reazione leggermente endotermica, la cui conversione dipende dalla temperatura, richiedendo temperature relativamente elevate per ottenere conversioni sufficientemente elevate. Per fornire un'idea delle conversioni massime teoricamente ottenibili, si riporta una tabella dall'articolo "Reactor technology options for distributed hydrogen generation via ammonia decomposition: A review" dove sono stati eseguiti calcoli di equilibrio termodinamico per un intervallo di temperatura di 250-700 °C (Tabella 2.1 e Figura 2.2) [11].

Tabella 2.1: Conversione all'equilibrio NH₃ (a 1 bar di pressione) come funzione della temperatura (tratta da [11] con modifiche).

Temperatura (°C)	250	300	350	400	450	500	600	700
Conversione NH ₃ (%)	89.20	95.70	98.10	99.10	99.50	99.70	99.90	99.95

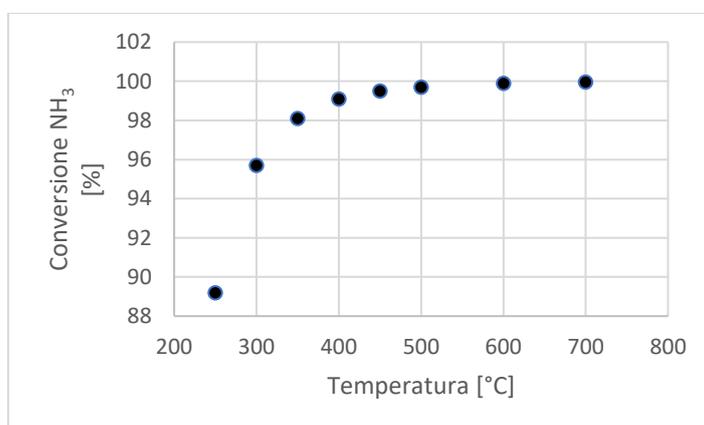


Figura 2.2: Conversione all'equilibrio NH₃ (a 1 bar di pressione) come funzione della temperatura.

La tabella 2.1 mostra che sono necessarie temperature superiori a 400°C per raggiungere la decomposizione completa dell'NH₃ (>99%). Inoltre, i calcoli termodinamici mostrano che la reazione è essenzialmente irreversibile a temperature superiori a 450°C. Inoltre, la conversione diventa meno dipendente dalla temperatura al di sopra di 450°C, cosicché i risultati possono essere interpretati in termini di limitazioni cinetiche piuttosto che termodinamiche.

La reazione di decomposizione dell'ammoniaca per la produzione di idrogeno è stata ampiamente studiata in letteratura con la maggior parte degli sforzi concentrati sullo sviluppo di sistemi catalitici attivi. Nonostante la reversibilità della reazione, il sistema catalitico ottimale per la sintesi dell'ammoniaca dall'idrogeno molecolare e dall'azoto differisce dal catalizzatore ottimale per la decomposizione dell'ammoniaca. La decomposizione dell'ammoniaca a bassa temperatura richiede un catalizzatore attivo per il desorbimento ricombinativo degli adatomi di azoto, che ha dimostrato di essere la fase determinante la velocità. I catalizzatori a base di ferro per la sintesi dell'ammoniaca tendono a legare troppo fortemente gli adatomi di azoto e la superficie diventa satura e di conseguenza avvelenata a bassa temperatura [10].

Fino ad oggi, i catalizzatori a base di rutenio presentano il più alto rendimento per la produzione di idrogeno dall'ammoniaca. I supporti, altamente conduttivi e basici, promuovono il desorbimento ricombinativo dell'azoto mentre aree superficiali elevate portano a un'elevata dispersione di metalli. Di conseguenza, i nanotubi di carbonio e i supporti super-basici come il potassio-zirconia hanno le

prestazioni catalitiche più elevate riportate. L'attività del rutenio è comunemente potenziata dalla presenza di promotori come donatori di elettroni. L'efficacia del promotore è in parte correlata al suo carattere basico e alla sua interazione sia con la specie attiva che con il supporto. Di tutti i promotori considerati fino ad oggi, il cesio è il più performante davanti a bario e potassio che sono comunque altamente efficaci. Nonostante ciò, il ruolo del promotore è ancora dibattuto in letteratura con la maggior parte degli autori che suggeriscono una modifica elettronica delle proprietà delle particelle metalliche. Nonostante le ricerche approfondite e i progressi in quest'area, la maggior parte degli studi viene condotta a temperature di reazione elevate, superiori a 400 °C, dove la conversione verso la formazione di idrogeno è superiore al 99%. Tuttavia, l'applicazione dell'ammoniaca come vettore di idrogeno per un sistema di erogazione di energia a basse emissioni di carbonio richiede la produzione di idrogeno in situ a temperature adatte alla tecnologia delle celle a combustibile PEM (inferiori a 200 °C). L'equilibrio termodinamico a queste condizioni può essere superato utilizzando approcci ingegneristici come i reattori a membrana per la rimozione in situ di idrogeno. La sfida principale è quindi lo sviluppo di un sistema catalitico sufficientemente attivo a bassa temperatura.

2.2 Confronto tra combustibili e introduzione dei reattori per il cracking

Un modo innovativo per utilizzare l'energia immagazzinata nei combustibili idrocarburici consiste nell'estrarre l'idrogeno dai suoi composti e alimentarlo in una cella a combustibile, producendo elettricità. Grazie all'avanzare delle conoscenze tecnologiche, l'efficienza delle celle a combustibile e la densità di potenza stanno aumentando, mentre i costi stanno diminuendo, rendendo le fuel cell un'alimentazione potenzialmente interessante. Le celle a combustibile a membrana elettrolitica polimerica (PEMFC) sono state proposte come sostituzione della batteria e per l'uso in sistemi di batterie ibride a celle a combustibile per aumentare la densità di energia della batteria. L'attrattiva delle celle a combustibile PEM deriva da caratteristiche operative eccezionali come densità di potenza elevate, funzionamento silenzioso e capacità intrinseca di generare zero inquinamento[11]. Tuttavia, le sfide non banali per i PEMFC includono: lo stoccaggio dell'idrogeno, la sicurezza, la gestione idrica e termica[9]. La densità di energia volumetrica dell'idrogeno (combustibile preferito per le celle a combustibile PEM) è bassa rendendo difficile lo stoccaggio e il trasporto su lunghe distanze come sottolineato nel capitolo precedente. Infatti, H₂ ha la densità di energia volumetrica più bassa di qualsiasi combustibile. L'idrogeno è un gas altamente infiammabile in presenza di ossigeno e, quindi, il suo stoccaggio in bombole ad alta pressione rende difficile l'accettazione pubblica per motivi di sicurezza [10]. Di conseguenza, esiste un'ampia lacuna nella catena di approvvigionamento dell'H₂, illustrata dall'attuale mancanza di un'infrastruttura adeguata per generare e fornire H₂ per azionare i sistemi di celle a combustibile PEM. La tabella 2.2 mostra le densità di energia dei combustibili comuni che possono essere utilizzati per generare H₂ nei sistemi di alimentazione distribuiti. Si noti in particolare che la tabella 2.2 rivela anche la bassa densità di energia dell'attuale tecnologia delle batterie in relazione ai combustibili comuni.

Tabella 2.2: Densità di energia specifica e volumetrica dei comuni combustibili e fonti di energia.

Combustibile	Contenuto di H ₂ [wt%]	Densità di energia gravimetrica [Wh/kg]	Densità di energia volumetrica [Wh/L]
Ammoniaca	17.7	4318	4325
Metanolo	12.5	6400	4600
Etanolo	13	7850	6100
Idrogeno (700 bar)	100	39000	1305
Benzina	15.8	12200	9700
Batteria ai polimeri di litio	-	110	300

Per le considerazioni di cui sopra e in riferimento al capitolo 1 si è deciso di trattare l'ammoniaca in questo lavoro come carrier energetico.

Un modo per evitare il problema dello stoccaggio dell'idrogeno è produrre idrogeno su richiesta utilizzando reattori in miniatura. Le loro caratteristiche sono significativamente più piccole di molti reattori convenzionali e possono aumentare significativamente la massa e le velocità di trasferimento del calore. Operando su richiesta, i microreattori liberano l'idrogeno da materie prime contenenti idrogeno come idrocarburi, ammoniaca o idruri chimici, secondo necessità, per alimentare la cella a combustibile.

Per la produzione di idrogeno, i microreattori offrono numerosi vantaggi. Ad esempio le elevate velocità di trasferimento di calore e massa consentono di ottenere reazioni in condizioni più efficienti favorendo la cinetica complessiva e/o le rese spazio-temporali. Queste velocità elevate sono dovute agli elevati rapporti superficie-volume e alle brevi distanze di trasferimento nei reattori.

Ci sono però diverse sfide che devono essere affrontate quando si utilizzano i microreattori. Alcuni di questi problemi includono una maggiore sensibilità alle incrostazioni, un potenziale aumento della caduta di pressione nel sistema ad alta produttività, maggiori difficoltà nel monitoraggio del sistema. Inoltre, l'elevato rapporto superficie/volume consente elevate velocità di trasferimento del calore che potrebbero creare anche più problemi nella gestione termica. Alcuni di questi problemi (ad es. caduta di pressione, perdite di calore) possono essere ridotti al minimo attraverso la selezione del materiale e la progettazione del reattore. Altri problemi, come il monitoraggio del sistema, richiedono altre soluzioni. Ad esempio, le termocoppie possono essere una fonte significativa di perdita di calore nel sistema, quindi una soluzione è costruirle in loco.

Tra reattori e microreattori studiati per il cracking dell'ammoniaca ce ne sono diversi, a partire dal classico letto impaccato ai reattori con fibre cave fino a reattori con membrane altamente permeabili all'idrogeno.

Negli ultimi anni ci si è concentrati sempre di più nello sviluppo di reattori diversi da quelli oggi utilizzati. In particolar modo l'attenzione si è soffermata su meso e micro reattori, in quanto il loro scale up a livello industriale ridurrebbe enormemente le dimensioni dei reattori odierni. I vantaggi di questi reattori sono un miglioramento del trasferimento di calore e massa grazie alle piccole lunghezze, un miglioramento dell'efficienza di reazione dovuta all'elevato rapporto superficie-volume, e l'utilizzo anche in applicazioni mobili (come un'automobile) grazie il volume ridotto.

Diversi designs reattoristici per la decomposizione dell'ammoniaca come reattori monolitici e microreattori hanno ricevuto molta attenzione dovuto alla loro struttura compatta, al loro peso ridotto e conversione maggiore confrontata al tradizionale PBR. È stato sviluppato un cracker di ammoniaca miniatura monolitico per l'alimentazione di una cella a combustibile. Nonostante le basse perdite di carico rispetto [10] al PBR, le sue dimensioni (circa 30 L per produrre approssimativamente 100 kW equivalenti di idrogeno) e le alte temperature operative (conversione del 99.9% a 600°C) rendono il suo utilizzo impegnativo per applicazioni su veicoli. Inoltre l'accumulo di catalizzatore non utilizzato negli angoli dei canali è un problema inevitabile in un reattore monolitico, che influenza i costi e limita il suo uso.

2.2.1 PACKED BED REACTOR

Ad oggi la tecnologia più studiata per la produzione on-board di idrogeno via cracking dell'ammoniaca è il tradizionale reattore catalitico a letto impaccato. Tuttavia la sua tecnologia costosa e con volumi troppo grandi, la rende poco adatta all'utilizzo in veicoli alimentati ad ammoniaca.

La conversione dell'idrogeno in ammoniaca attraverso il noto processo Haber-Bosh avviene con efficienze molto alte, sfruttando anni di sviluppo. Al contrario, la riconversione e purificazione a idrogeno deve essere fatta in modo distribuito al punto di utilizzo. Lo sviluppo di processi di purificazione e reforming efficienti è uno step chiave per permettere l'utilizzo diffuso di ammoniaca come carrier di idrogeno. La reazione di decomposizione è endotermica e in genere sono necessarie temperature molto elevate (>600 °C) per raggiungere conversione elevate con il catalizzatore Ni convenzionale in un reattore a letto impaccato (PBR) a causa della forte inibizione dell'idrogeno. Inoltre, applicazioni come le celle a combustibile PEM richiedono livelli di purezza estremamente elevati (ovvero <100 ppb NH_3) [12].

Di conseguenza, questa tecnologia costosa è fuori misura, limitando la sua applicabilità ai veicoli alimentati ad ammoniaca.

I reattori a letto impaccato (PBR) sono comunemente usati per gli studi sui catalizzatori, ma su larga scala sono inefficienti e non possono soddisfare i requisiti in termini di peso e dimensioni richiesti dai sistemi di alimentazione distribuiti. Inoltre questa tipologia reattoristica presenta una serie di problematiche tra cui formazione di percorsi preferenziali, ricircolo e creazione di zone stagnanti [9]. Gli svantaggi quindi dei reattori a letto impaccato includono un'elevata caduta di pressione come si accennava precedentemente, un potenziale incanalamento e la possibilità di ostruzione del canale.

I microreattori a letto impaccato sono costituiti semplicemente da catalizzatori convenzionali in microreattori. I vantaggi dell'utilizzo di catalizzatori convenzionali includono costi ridotti, maggiore disponibilità e riproducibilità del catalizzatore e maggiore comprensione delle prestazioni del catalizzatore stesso. Le elevate velocità di trasferimento di calore e massa nei microreattori tendono ad aumentare le prestazioni di questi catalizzatori

2.2.2 HOLLOW FIBRE REACTOR

C'è stato un lavoro considerevole per sviluppare tecnologie di microreattori che forniscano un efficiente trasferimento di calore e massa, nonché tempi di permanenza brevi per migliorare la reattività di tali sistemi .

Uno studio ha sviluppato un'unità reattoristica super compatta a microcanali alimentato ad ammoniaca, rivestito (wash coated) con un 8.5% in peso di catalizzatore a base Ru per la produzione di idrogeno. Questo tipo di reattore a microcanali presenta il vantaggio di un più facile scale-up, tuttavia nonostante le piccole dimensioni (circa 1 L per produrre approssimativamente 100 kW equivalenti di idrogeno), le alte temperature operative (conversione del 99.9% a 600°C) e l'elevato contenuto di metalli nobili portano questa tecnologia a non essere adatta per applicazioni on-board.

Più recentemente, l'interesse per i reattori catalitici continui a fibra cava (HFR) è cresciuto per la distribuzione dei tempi di residenza più stretta rispetto a quelli del PBR, il quale è soggetto a generazione di percorsi preferenziali e formazione di regioni stagnanti. Un altro dei vantaggi non trascurabile rispetto al PBR è la loro alta stabilità termica e chimica e un elevato rapporto area/volume. Questo permette di operare con una quantità inferiore di catalizzatore metallico e più basse temperature operative, mentre il facile controllo del tempo di contatto del reagente/catalizzatore può essere utilizzato per ottimizzare la selettività. [9], [13]

Questi reattori consentono di avere un carico di catalizzatore minore rispetto ad un letto impaccato (come si vedrà nei calcoli del capitolo III) e condizioni operative più basse. [14]

Catalizzatore, supporto e promotore

Le differenze di attività di componenti attivi quali Ru, Ni, Rh, Ir, sono solitamente spiegate sulla base della cinetica di reazione; il desorbimento dell'azoto è generalmente considerato la fase determinante la velocità. Pertanto, l'attività catalitica dei metalli è stata studiata in relazione all'energia di attivazione apparente (E_a) per il desorbimento dell'azoto. I catalizzatori a base rutenio supportati su materiali in carbonio sono stati proposti come i catalizzatori più efficienti per la reazioni di cracking dell'ammoniaca. C'è però da aggiungere che il rutenio è molto costoso per essere ampiamente utilizzato e ha una breve durata catalitica. Al contrario, il Nichel offre delle ottime prestazioni tra i metalli economici ed è accettato come valida alternativa al Ru.

Nello studio di Yin et al. è stato anche analizzato l'effetto del carico del componente attivo. Nell'intervallo studiato di 0–35% in peso, la conversione di NH_3 aumenta con l'incremento iniziale del carico di Ru, quindi appare un massimo al 15% in peso. Un ulteriore aumento del carico di Ru riduce la conversione di NH_3 . Questo fenomeno è comprensibile se ci si rende conto che, ad alto carico, i sottostrati Ru non sono accessibili. Quindi un catalizzatore altamente attivo e stabile per la generazione di H_2 da NH_3 è generato adottando il Ru come componente attivo, nanotubi di carbonio multiparete (CNT) come supporto, e KOH come promotore [15].

Nei diversi studi riportati in letteratura, sono stati impiegati diversi supporti per migliorare la dispersione e l'area superficiale dei componenti attivi. Un buon supporto dovrebbe possedere almeno le proprietà di: essere stabile nelle condizioni di reazione e avere un'elevata area superficiale specifica. Tuttavia, un supporto spesso esercita altri effetti sulle prestazioni catalitiche di un catalizzatore attivo. L'eccellente prestazione catalitica di Ru/CNTs è correlato all'elevata dispersione di Ru e all'elevata purezza dei CNT. Inoltre, la conducibilità del supporto è molto importante per un'elevata efficienza catalitica. Un supporto conduttivo è vantaggioso infatti per il trasferimento di elettroni dal promotore e/o supporto al Ru, un processo che faciliterebbe il desorbimento ricombinante di N atomi di superficie [9], [15].

La correlazione dei dati TOF (turnover frequency descrive la velocità di una reazione catalizzata da un catalizzatore. Indica il numero di cicli completi di reazione che il catalizzatore può completare in un dato intervallo di tempo. La TOF viene spesso espressa come il numero di moli di reagente che il catalizzatore può trasformare in un secondo (mol/s) o in un'unità di tempo specifica) con la proprietà di acidità-basicità del supporto ha mostrato che esiste una tendenza al declino dell'attività catalitica

con la diminuzione della basicità del supporto. In altre parole, un supporto di un'elevata acidità non è adatta per la decomposizione di NH_3 , mentre un supporto di forte basicità è altamente vantaggioso per un'elevata efficienza catalitica.

Poiché i materiali di carbonio sono supporti efficaci per la decomposizione e la sintesi di NH_3 , vale la pena indagare sulla loro stabilità durante i trattamenti termici. È stato sottolineato che i trattamenti termici del carbone attivo a temperature estremamente elevate in atmosfere di gas inerte potrebbero modificare le sue proprietà strutturali, di solito causando una forte diminuzione del volume totale dei pori a causa della perdita di micropori. In una certa misura, i trattamenti termici portavano ad un più alto grado di grafitizzazione, e tale modifica della struttura del carbonio era comunemente considerata come la causa dell'elevata attività del catalizzatore supportato. Kowalczyk et al. hanno scoperto che, quando il carbone attivo veniva trattato termicamente a $1900\text{ }^\circ\text{C}$ con gas inerte, si verificava un notevole aumento del grado di grafitizzazione, e che il catalizzatore Ru depositato sul carbonio termicamente modificato era molto più attivo di quello depositato sul carbone non trattato. Inoltre, Zhong e Aika hanno scoperto che la rimozione delle impurità nel carbone attivo ha avuto un effetto significativo sul comportamento catalitico del catalizzatore supportato. Sono riusciti a eliminare le impurità elettronegative come S, N, O e Cl trattando CA commerciale con idrogeno a 800°C per 12 ore o più. Quando il carbone attivo, che era stato trattato termicamente con idrogeno, è stato utilizzato come supporto, l'attività catalitica del Ru è diventata notevolmente più alta. Questi risultati sono un'ulteriore prova a sostegno della tesi secondo cui la purezza e il grado di grafitizzazione dei materiali di carbonio sono parametri essenziali per una migliore prestazione del catalizzatore [15]. Si conferma quindi che il supporto del catalizzatore Ru per la decomposizione di NH_3 dovrebbe possedere contemporaneamente le seguenti proprietà:

1. basicità,
2. conducibilità,
3. bassa concentrazione di gruppi elettron-attrattori,
4. elevata stabilità termica,
5. elevata area superficiale (per una buona dispersione del Ru).

Per quanto riguarda i diversi materiali in carbonio studiati, i nanotubi in carbonio hanno mostrato migliori performance come supporto grazie alle eccezionali proprietà elettriche. Tuttavia, a causa dell'elevato rapporto costo/performance, i nanotubi sono difficili da depositare all'interno delle fibre cave dovuto alla loro struttura spugnosa a bassa densità. Sebbene, alcuni metodi di impregnazione permettano la deposizione di polveri di catalizzatore nel supporto in fibra cava, il metodo sol-gel alla Pechini è favorito in quanto il catalizzatore risulta essere omogeneamente disperso. Tra tutti i supporti del catalizzatore carbonioso, gli xerogel di carbonio potrebbero essere una soluzione al problema.

Gli ioni di metalli alcalini, alcalino terrosi o delle terre rare sono noti per essere promotori efficienti per catalizzatori Ru o Fe supportati nella sintesi di NH_3 . Si è scoperto che anche gli ioni Ba e Cs sono promotori efficaci. Piccole particelle metalliche tendono a sinterizzare durante il trattamento termico e un promotore funge da coadiuvante efficace per impedire la sinterizzazione di Ru o Fe. Rispetto alla sintesi di NH_3 , le informazioni sull'effetto dei promotori sui catalizzatori di decomposizione dell'ammoniaca sono limitate e incoerenti. Nello studio di Yin et al. si sono impiegate terre rare, alcali e metalli alcalino terrosi nitrati per modificare Ru/CNT, e sono stati studiati sistematicamente gli effetti dei promotori cationici e la quantità di potassio sulla struttura morfologica e sulla catalisi di Ru/CNT. Sebbene la modifica provochi una riduzione sia dell'area superficiale che del volume dei pori del catalizzatore Ru/CNTs, poco effetto è stato osservato sulla dimensione e la morfologia delle particelle Ru. È interessante notare che gli agenti modificanti mostrano un effetto inibitorio sulla metanazione dei CNT, aumentando la temperatura di inizio di ca. $10\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$ e riducendo il tasso di metanazione. Sopra i catalizzatori Ru K-modificati, si è osservato che le temperature di inizio per la metanazione erano di $30\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$ più alte rispetto a quello del supporto "puro" dei CNT. Si è inoltre

scoperto che l'ordine dell'attività catalitica può essere organizzato come K–Ru > Na–Ru > Li–Ru > Ce–Ru > Ba–Ru > La–Ru > Ca–Ru > Ru (Fig. x), a significare che all'interno degli stessi gruppi (K, Na e Li; Ba e Ca), maggiore è l'elettronegatività del promotore, minore è la conversione di NH₃ [15]. Queste evidenze sono mostrate nella figura 2.3.

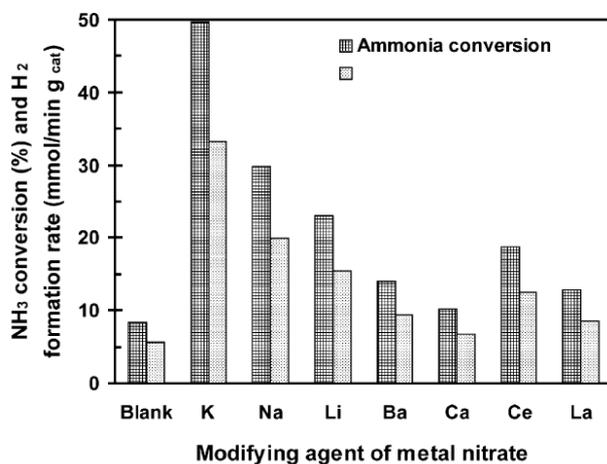


Figura 2.3: Decomposizione dell'ammoniaca su Ru/CNTs con diversi nitrati metallici (tratto da [15]).

Tuttavia, nello studio della reazione di sintesi inversa di NH₃, è stato trovato che gli ioni Ba²⁺ sono più efficaci degli ioni K⁺ nel promuovere il Ru. Di tutti i sali di potassio adottati, KNO₃, KOH e K₂CO₃ mostrano effetti promozionali simili (Tabella 2.3).

Tabella 2.3: Conversione dell'NH₃ e formazione dell'H₂ su catalizzatori Ru/CNTs modificato da potassio con diversi anioni a due differenti temperature (tratto da [15]).

Sample code	NH ₃ conversion (%)		H ₂ formation rate (mmol/min g _{cat})	
	673 K	723 K	673 K	723 K
Ru	8.80	5.89	21.7	14.5
Ru–KNO ₃	49.7	33.3	85.2	57.1
Ru–KOH	47.2	31.6	83.2	55.7
Ru–K ₂ CO ₃	46.7	31.3	82.4	55.2
Ru–KF	22.1	14.8	43.1	28.9
Ru–KCl	16.8	11.3	34.3	23.0
Ru–KBr	8.51	5.70	19.3	12.9
Ru–K ₂ SO ₄	0.11	0.07	1.12	0.75
Ru–K ₃ PO ₄	0.21	0.13	1.82	1.22

Atomic ratios of Ru/K are 1 in all the modified samples. Reaction condition: GHSV_{NH₃} = 60,000 ml/(h g_{cat}).

Sapendo che il trattamento termico può portare alla decomposizione di KNO₃ e K₂CO₃ e alla generazione di K₂O, e che K₂O reagisce prontamente con H₂O per formare KOH, si è dedotto che KOH e/o K₂O è lo stato attivo del promotore. L'attività di Ru–K/CNT aumenta con un aumento iniziale della quantità di KNO₃ e raggiunge un massimo a un rapporto atomico K/Ru di circa 2. Un ulteriore aumento del rapporto K/Ru comporterebbe una riduzione dell'attività catalitica.

È stato rivelato che gli effetti promozionali di un modificatore sono un risultato combinato di: potenziamento del desorbimento degli adatomici di azoto e diminuzione dell'apparente energia di attivazione della reazione di decomposizione. Certamente l'effetto promozionale dipende anche dal componente attivo adottato. A parità di quantità di K, l'effetto promozionale di K su Ru è più pronunciato di quello su Fe. In un'altra serie di esperimenti, è stato osservato che la modifica di KOH può anche comportare un miglioramento dell'attività di un catalizzatore Ni/ZrO₂ per la

decomposizione di NH_3 , sebbene il grado di miglioramento sia molto inferiore a quello osservato sui catalizzatori a base di Ru. La promozione è anche sensibile al tipo di supporto, la modifica di KOH esercita un effetto maggiore sull'attività di Ru/CNT rispetto a quella di Ru/MgO. Questo perché il trasferimento di elettroni dal promotore al Ru è più fattibile nel caso di un supporto conduttivo [13].

Sintesi e caratterizzazione del catalizzatore

Tra tutti i supporti un importante ruolo è assunto dagli xerogel di carbonio. Per migliorare la basicità, la conduttività elettrica e la stabilità termica degli xerogel di carbonio vengono condotti due diversi trattamenti d'attivazione post-sintesi [16].

I catalizzatori a base di rutenio vengono sintetizzati dall'incipiente impregnazione ad umido dei supporti di carbonio con una soluzione di Ru (NO) $(\text{NO}_3)_3$ al fine di ottenere 1.5% in peso del carico di metallo. I supporti sono caratterizzati da Scanning Electron Microscopy, Temperature Programmed Desorption in atmosfera inerte, mentre i catalizzatori sono caratterizzati da Temperature Programmed Reduction e Transmission Electron Microscopy.

L'impregnazione di un substrato di fibra cava di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ viene realizzata in due step: deposizione dello xerogel di carbonio nel substrato attraverso il metodo sol-gel e successiva impregnazione a umido con la soluzione di catalizzatore. In particolare, dopo l'impregnazione con la soluzione precursore di xerogel, la fibra cava è soggetta a trattamenti di pirolisi e attivazione. La quantità di carbonio depositata nel substrato di fibra cava è calcolata misurando la differenza in peso della fibra cava prima e dopo l'impregnazione con la soluzione di precursore e il seguente trattamento ad alta temperatura, al fine di determinare il volume della soluzione di Ru (NO) $(\text{NO}_3)_3$ richiesta per raggiungere un caricamento dell'1.5% del catalizzatore [9].

Studio delle performance

L'effetto benefico dell'utilizzo dell'HFR sull'attività catalitica è mostrato in figura 2.4(a) e Tabella 2.4 [9]. Se si fa riferimento a un'applicazione mobile come può essere quella di veicolo, si vede che la costante cinetica per un HFR alle condizioni operative di una macchina con una richiesta di energia di 100 kW è 4,6 volte più alta di quella di un PBR.

Dalla figura 2.4(a) si ricavano informazioni simili: a 500 °C, la velocità di reazione nell'HFR è 4 volte superiore a quella del PBR. Questo risultato può essere attribuito alla geometria unica del substrato di fibra cava, che migliora l'efficienza del processo catalitico dovuto a una combinazione di fattori: distribuzione uniforme del catalizzatore sul substrato, più ristretta distribuzione del tempo di residenza, evitando i tipici problemi presentati dai reattori a letto impaccato (cioè, come sottolineato in precedenza, ricircolo, generazione di percorsi preferenziali e regioni stagnanti), e limitazioni minime di diffusione interna ed esterna, con conseguente cinetica di reazione migliorata [14], [17].

Come si può vedere in figura 2.4(b), l'HFC offre il vantaggio di una caduta di pressione notevolmente inferiore rispetto al PBR. Inoltre, a parità di caduta di pressione, l'HFC mostra dimensioni inferiori rispetto ai monoliti tradizionali. In figura 2.4(c), l'HFC coinvolge volumi più piccoli e meno catalizzatore rispetto a un PBR tradizionale. Per esempio, un'automobile con una potenza richiesta di 100 kW, che richiede 72 m^3/h (STP) di fornitura di idrogeno, richiederebbe un HFC di 11,5 L o un PBR di 54 L, con quantità di catalizzatore rispettivamente di 3,5 kg e 16,2 kg. Si vedranno calcoli di confronto nel capitolo successivo, in cui si metterà a confronto un tradizionale letto impaccato con un reattore a fibre cave.

Tabella 2.4: Costante cinetica di reazione per la decomposizione dell'ammoniaca in un PBR e in un HFR a diverse condizioni e alle condizioni operative di una macchina con una richiesta energetica di 100 kW (tratta da [9]).

T [°C]	PBR		HFR	
	r_{NH_3} [mol _{NH₃} /m ³ ·h]	K [1/h]	r_{NH_3} [mol _{NH₃} /m ³ ·h]	K [1/h]
280*	3.9×10^2	9.7×10	3.3×10^2	8.0×10
290*	5.2×10^2	1.3×10^2	4.0×10^2	9.8×10
300*	7.1×10^2	1.7×10^2	5.4×10^2	1.3×10^2
450**	1.9×10^4	4.8×10^3	9.1×10^3	2.2×10^3

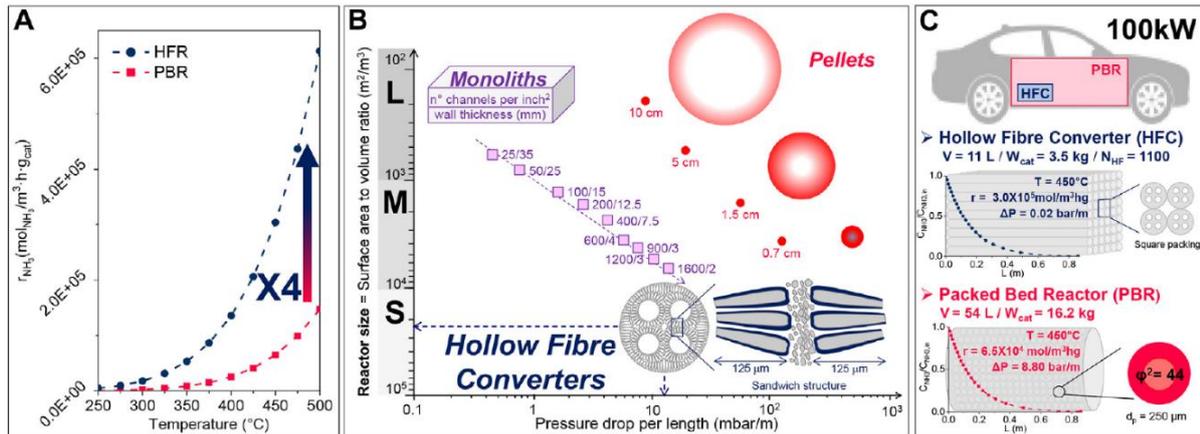


Figura 2.4: (a) Velocità di reazione del cracking dell'ammoniaca vs temperatura nel PBR e nell'HFC. (b) Relazione tra la dimensione dei diversi reattori catalitici e le loro perdite di carico per lunghezza. (c) Design di un HFC e di un PBR per una macchina con una richiesta energetica di 100 kW (cioè fornitura di idrogeno di 72 m³/h) (tratto da [9]).

2.2.3 REATTORI A MEMBRANA

Fino ad ora la maggior parte degli studi si focalizzano su reattori a membrana a letto impaccato (PBMR) con catalizzatore impaccato attorno a una membrana tubolare utilizzata per estrarre l'idrogeno. Nel reattore a membrana catalitica (CMR) il catalizzatore viene impregnato nel supporto della membrana. La scelta influisce su importanti metriche prestazionali, tra cui: recupero, produttività volumetrica e caricamento del catalizzatore [12]. Con questa tecnologia, la decomposizione dell' NH_3 e la separazione dell' H_2 ad alta purezza vengono eseguite simultaneamente all'interno della stessa unità e si ottiene un'elevata efficienza di separazione dell' H_2 a temperature inferiori rispetto ai sistemi convenzionali, con vantaggi energetici ed economici. Tra questi vantaggi rispetto ai sistemi tradizionali abbiamo:

- 1) l' H_2 ad elevata purezza recuperato attraverso le membrane può essere alimentato direttamente alle Fuel Cell evitando la necessità di introdurre costose unità di separazione/purificazione;
- 2) la limitazione dell'equilibrio termodinamico è aggirata ed è possibile ottenere la piena conversione del combustibile riducendo la pulizia a valle delle specie non convertite;
- 3) è possibile ottenere elevate efficienze di separazione dell' H_2 con temperature operative inferiori rispetto ai sistemi convenzionali, con benefici dal punto di vista energetico;
- 4) poiché l'intero processo avviene in una singola unità, l'ingombro di questa tecnologia è ridotto.

Diversi studi [18]–[21] hanno dimostrato che con un reattore a membrana a base di Pd è possibile ottenere una conversione significativamente maggiore rispetto a un reattore convenzionale, recuperando allo stesso tempo parte dell' H_2 prodotto. L'aumento della conversione di NH_3 può essere spiegato come conseguenza di uno spostamento dell'equilibrio termodinamico dovuto alla separazione selettiva di H_2 dai prodotti di reazione. In alternativa, secondo il meccanismo di velocità di tipo Temin-Pyzhev, può anche essere attribuito ad un effetto di potenziamento cinetico dovuto alla rimozione attraverso le pareti della membrana dell' H_2 prodotto, che altrimenti avrebbe un effetto inibitorio sulla cinetica diretta della reazione di decomposizione dell' NH_3 . Alcuni dei suddetti vantaggi dei reattori a membrana rispetto ai sistemi convenzionali sono stati dimostrati anche sperimentalmente su scala di laboratorio nei lavori di Zhang et al. [10] e Jo et al [22].

I reattori multifunzionali combinano reazione e separazione in un'operazione unitaria. I reattori a membrana permeabile all'idrogeno offrono una serie di potenziali vantaggi essendo multifunzionali. Se H_2 viene rimosso in modo efficiente dalla zona di reazione, gli effetti di adsorbimento competitivo potrebbero essere eliminati e la cinetica di reazione può essere descritta dal modello Tamaru (2.2), che normalmente si applica ad alta temperatura dove l'adsorbimento di H_2 e la reazione inversa sono trascurabili [23]:

$$r = \frac{kKP_{\text{NH}_3}}{1+KP_{\text{NH}_3}} = k'P_{\text{NH}_3}^\alpha \quad (2.2)$$

In un reattore di decomposizione dell'ammoniaca convenzionale, l'aumento della pressione è sfavorevole secondo il principio di Le Chatelier. Tuttavia, con una sufficiente rimozione dell'idrogeno, una pressione più elevata migliora sia la cinetica che la termodinamica. La capacità dei reattori a membrana di accelerare la cinetica di decomposizione è stata dimostrata da numerosi ricercatori. Nella tipica configurazione del reattore a membrana a letto impaccato (PBMR), le particelle di catalizzatore sono impaccate all'interno o nell'anello che circonda la membrana permeabile tubolare. Sono comunemente utilizzate membrane composte da strati sottili ($\sim 5 \mu\text{m}$) di Pd depositati su supporti tubolari porosi. La figura 2.5 presenta un diagramma schematico di un reattore a membrana a letto impaccato per la decomposizione dell'ammoniaca. Viene proposta una configurazione di tipo a fascio tubiero con il lato del tubo costituito da membrane tubolari. La forza spingente legata alla pressione parziale richiesta per la permeazione dell'idrogeno si ottiene facendo

funzionare il lato del mantello (permeato) a una pressione totale inferiore rispetto al tubo (reazione) lato.

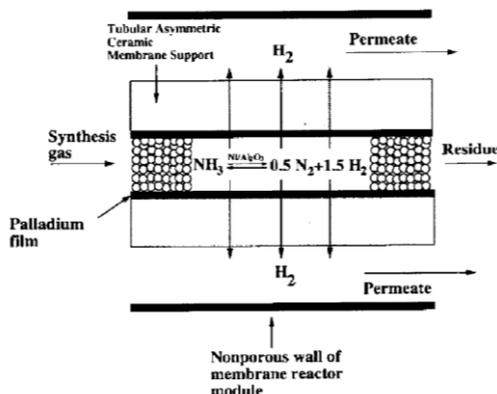


Figura 2.5: Sezione di un reattore a membrana a letto impaccato per la per la decomposizione di gas sintetici ad alta temperatura e alta pressione. Il reattore a membrana si basa su una membrana composta di membrana in palladio-ceramica (tratto da [24]).

Utilizzando un gas di spazzamento (che aumenta la forza spingente per la permeazione), la temperatura per la completa decomposizione in un PBMR è stata ridotta al di sotto di 400 °C, superando i vincoli di equilibrio. Tuttavia, per le applicazioni di erogazione di idrogeno, la diluizione da parte del gas di spazzamento non è desiderata. Israni et al. [25] hanno confrontato direttamente le prestazioni del PBR rispetto al PBMR in varie condizioni (500-600°C; 1-5 bar, velocità spaziale) senza un gas di sweep. Nel PBMR la velocità spaziale potrebbe essere leggermente aumentata (10-20%) raggiungendo livelli di conversione paragonabili a quelli del PBR e la purezza del permeato riesce a superare il 99%. Ancora una volta, i benefici erano limitati e l'aumento della pressione non era vantaggioso. Hanno sviluppato un modello utilizzando la cinetica di Temkin-Pyhzev e la permeabilità sperimentale che ha riprodotto i loro risultati con alta fedeltà. La loro analisi di modellazione ha indicato che il recupero di H₂ era limitato da uno scarso trasporto radiale attraverso il letto impaccato, supportato dall'insensibilità osservata allo spessore della membrana. Ci sono due principali limitazioni di trasporto che possono verificarsi nelle configurazioni PBMR. In primo luogo, quando si utilizza un catalizzatore altamente attivo, la diffusione all'interno dei pellet può limitarne l'efficacia. In secondo luogo, all'uscita da un singolo pellet, l'idrogeno deve quindi diffondersi radialmente attraverso il letto e il supporto fino alla superficie della membrana prima di essere spazzato via dal flusso del retentato. Questi problemi possono essere risolti, in parte, riducendo la dimensione del pellet e controllando il rapporto superficie/volume nel PBMR. Seguendo la convenzione di Dittmeyer et al. [26], la membrana in un PBMR è perm-selettiva ma inerte, con attività catalitica fornita esclusivamente da catalizzatori nel letto impaccato. Al contrario, la membrana in un CMR è entrambe le cose perm-selettiva e cataliticamente attiva. I due sono riportati schematicamente nella figura 2.6.

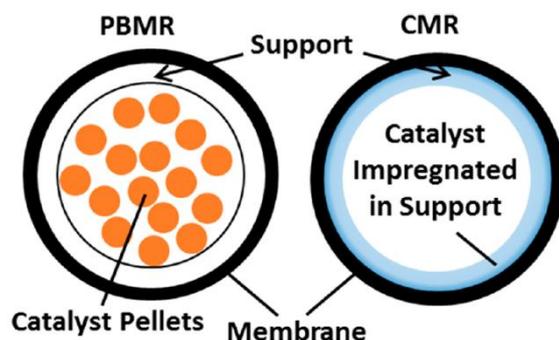


Figura 2.6: Sezioni trasversali schematiche di un reattore a membrana (PBMR) e di un reattore catalitico a membrana (CMR) (tratto da [10]).

Nel CMR dello studio di Zhang et al. [27] il catalizzatore viene impregnato sul supporto di ossido poroso prima dell'applicazione della membrana di Pd mediante deposizione senza elettricità. Il Pd stesso non è cataliticamente attivo, ma la sua intima vicinanza al catalizzatore supportato consente alla membrana composita di comportarsi come un CMR. Nel CMR, la scala di lunghezza per il trasporto diffusivo è ridotta da millimetri a micron, con l' H_2 che viene rilasciato direttamente vicino alla membrana permeabile dopo la decomposizione. L'assenza di pellet di catalizzatore elimina i problemi di scarsa dispersione, canalizzazione o caduta di pressione attraverso il letto. Per una portata fissa in ingresso, il tempo di permanenza nel reattore è circa raddoppiato.

Catalizzatore e promotore

Il rutenio disperso su zirconio stabilizzato con ittrio (YSZ) ha dimostrato di essere un catalizzatore altamente efficace che viene potenziato con l'aggiunta di un promotore di cesio (Cs).

Ci sono diversi studi che dimostrano il potenziamento catalitico dovuto alla modifica elettronica del rutenio da parte del promotore del cesio, donatore di elettroni situato sulla superficie del rutenio stesso. Tuttavia, carichi di promotore più elevati al di sopra di un rapporto cesio/rutenio di 3 portano all'inaccessibilità dell'ammoniaca ai siti catalitici attivi.

Nello studio di Alfred K. Hill, Laura Torrente-Murc [28] una serie di catalizzatori a base di rutenio supportati su nanotubi di carbonio a parete multipla sono stati utilizzati per la produzione di idrogeno tramite la decomposizione dell'ammoniaca a basse temperature (inferiori a $375\text{ }^\circ\text{C}$). Per studiare l'effetto dei carichi di rutenio e cesio, sono stati preparati due gruppi di catalizzatori. È stato studiato l'effetto del contenuto di rutenio sull'attività di decomposizione dell'ammoniaca variando il carico di rutenio stesso nell'intervallo dal 3 al 13,2% in peso, mantenendo il carico di promotore costante al 4,2% in peso di cesio. Poi è stato studiato il ruolo del cesio come promotore preparando una serie di catalizzatori con un carico costante di rutenio (7% in peso), variando invece il contenuto di cesio fino al 50% in peso. Questi risultati sono mostrati nella figura 2.7 e nella figura 2.8.

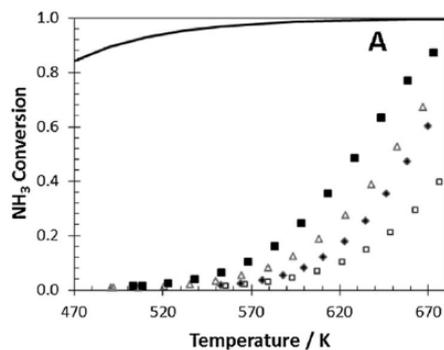


Figura 2.7: Conversione della decomposizione dell'ammoniaca in funzione della temperatura di reazione di catalizzatori Ru/CNT promossi al 4,2% in peso di Cs. La linea continua mostra l'equilibrio termodinamico (tratto da [28]).

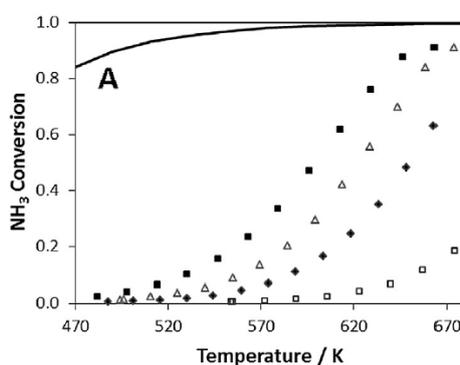


Figura 2.8: Conversione della decomposizione dell'ammoniaca in funzione della temperatura di reazione dei catalizzatori Ru/CNT promossi a 7% in peso (tratto da [28]).

Aumentando il carico di rutenio sui catalizzatori Ru/CNT mantenendo costante il carico di cesio, aumenta la conversione dell'ammoniaca per una data temperatura di reazione (figura 2.7). L'effetto del contenuto di cesio ha una funzione notevole nel determinare l'attività Ru/CNT, specialmente a basse temperature. La presenza di Cs migliora l'attività di decomposizione dell'ammoniaca riducendone l'energia di attivazione. In questi casi i catalizzatori Cs-Ru/CNT mostrano attività verso la decomposizione dell'ammoniaca a temperature fino a $225\text{ }^{\circ}\text{C} = 500\text{ K}$ (figura 2.8).

La figura 2.9, invece, mostra l'effetto del carico di cesio sulla velocità di reazione misurata a $325\text{ }^{\circ}\text{C}$. All'aumentare del rapporto Cs/Ru nel catalizzatore, aumenta la velocità di decomposizione dell'ammoniaca raggiungendo linearmente un massimo al rapporto molare Cs/Ru di circa 3. Quando il carico di cesio aumenta ulteriormente ($\text{Cs/Ru} \gg 3$), la velocità di reazione diminuisce. Questo succede perché la presenza di un eccesso di cesio sembra bloccare parzialmente l'accesso ai siti attivi di rutenio, riducendo il tasso di produzione di idrogeno. Questo effetto sterico suggerisce che il cesio sia presente non solo sul supporto CNT ma anche sulla superficie del rutenio stesso, almeno ad alti rapporti Cs/Ru. L'effetto promozionale del cesio sarebbe osservato solo se interagisse direttamente con il rutenio per garantire la donazione degli elettroni, che non solo va ad aumentare la sua attività catalitica ma di conseguenza modifica anche la natura delle specie attive del rutenio. Questo miglioramento catalitico si osserva a tutti i rapporti Cs/Ru, inoltre riduce in maniera evidente l'energia di attivazione del sistema da 97 kJ/mol in assenza di cesio, ad un valore di 60 kJ/mol quando il rapporto Cs/Ru è uguale a 3.

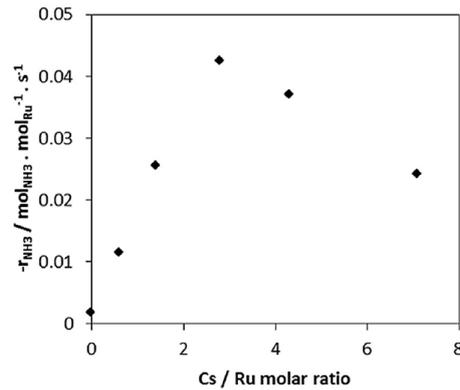


Figura 2.9: Tasso di reazione della decomposizione dell'ammoniaca (a 600 K) in funzione del carico di Cs utilizzando il 7% in peso di Ru/CNT.

Per comprendere il motivo della disparità dell'effetto promozionale del cesio a diversi rapporti Cs/Ru bisogna focalizzarsi sull'effetto del carico di cesio sulla sua posizione attraverso il catalizzatore. La distribuzione del cesio sulla superficie del rutenio dipende dal calore relativo di adsorbimento. Siccome il calore di adsorbimento diminuisce drasticamente all'aumentare del contenuto di cesio adsorbito, la quantità relativa di cesio adsorbito sulla superficie del rutenio aumenta a carichi di cesio elevati. Come anticipato precedentemente, una copertura ottimale del rutenio si verifica per rapporti Cs/Ru intorno a 3, valore oltre il quale si verifica poi il blocco dei siti attivi con un effetto dannoso sull'attività catalitica[28].

Per quanto riguarda il Ru svolge un duplice ruolo: fungere da sito di nucleazione per la successiva deposizione chimica della membrana di Pd e fungere da catalizzatore per la decomposizione dell'ammoniaca. L'intima vicinanza della membrana e del catalizzatore mitiga i limiti di trasporto e consente prestazioni elevate con un carico di catalizzatore molto basso. Con tale configurazione, si è in grado di ottenere un'alta produttività volumetrica di idrogeno, riducendo al contempo il carico del catalizzatore. Un altro vantaggio di questa configurazione è che la sottile membrana di Pd non corre il rischio di essere danneggiata dall'abrasione delle particelle di catalizzatore, il che rappresenta un problema nella configurazione convenzionale del reattore a membrana a letto impaccato [12]. I reattori a membrana per il reforming dell'ammoniaca condividono una serie di sfide. La prima è il costo elevato e variabile del Pd. Le riduzioni dello spessore della membrana di Pd abbassano i costi di capitale e migliorano le prestazioni grazie all'aumento della permeanza. In secondo luogo, l'uso efficiente dei catalizzatori e la massimizzazione della produttività volumetrica sono fondamentali per le applicazioni in cui l'ingombro è un vincolo, come le stazioni di rifornimento in loco. Un'ultima preoccupazione è l'inevitabile presenza di piccole quantità di ammoniaca nel permeato, originata da difetti della membrana stessa o problemi di tenuta, che ne precludono l'uso in applicazioni di celle a combustibile [10](si rimanda al paragrafo 4.3 per possibili miglioramenti).

Caratterizzazione del CMR

Nello studio di Zhang et al. [10] i supporti asimmetrici YSZ hanno un diametro esterno di 1 cm e uno spessore della parete di 0,13 cm. La maggior parte del supporto è costituita da macropori di dimensioni di diversi micron per favorire un trasporto efficiente. I 20 μm esterni del supporto sono una regione mesoporosa con pori dell'ordine di 0,2 μm . I supporti sono stati tagliati alla lunghezza desiderata, lavati con acetone e risciacquati con acqua deionizzata (DI). Il catalizzatore Ru è stato impregnato radialmente dall'esterno utilizzando una soluzione di cloruro idrato di Ru disciolto in 75% acetone e 25% DI. Il supporto è stato prima riempito con acqua deionizzata e le due estremità sono state ricoperte di teflon. Il tubo è stato posto in un cilindro graduato contenente la soluzione di Ru, che è stata agitata utilizzando un bagno ad ultrasuoni a temperatura ambiente per 30 min. Successivamente, il supporto è stato rimosso ed essiccato all'aria a 130°C. Il tubo YSZ impregnato di

Ru è stato ridotto sotto H₂ puro a 400 °C e 1 bar per 1 ora, in un forno. Questo passaggio è stato seguito dal lavaggio del tubo Ru/YSZ in acqua deionizzata per rimuovere qualsiasi cloruro di Ru non ridotto. Il tubo è stato quindi essiccato nuovamente all'aria a 130°C. Sono stati impiegati quattro cicli di placcatura per produrre una pellicola omogenea e densa di 6,2 µm di spessore come misurato mediante analisi gravimetrica. Dopo la placcatura con Pd, la membrana è stata lavata in acqua deionizzata, essiccata all'aria a 130 °C e montata in un modulo. Il cesio, uno dei principali promotori della decomposizione dell'NH₃, è stato quindi aggiunto mediante impregnazione. Il cesio è stato aggiunto dopo la formazione della membrana perché è solubile nella soluzione di placcatura Pd. Un'estremità del tubo è stata tappata e l'interno del tubo è stato immerso in nitrato di cesio in soluzione acquosa per 2 h. Il tubo è stato essiccato all'aria a 130°C e successivamente riducendo in H₂ puro a 400 °C e 1 bar per 2 h, il rapporto molare di Cs/Ru era 1,5 [10].

Capitolo III

LE CELLE A COMBUSTIBILE

L'energia dell'idrogeno e le celle a combustibile rappresentano la fonte di energia alternativa più promettente, verde e pulita del futuro, rispettivamente, perché hanno basse o nulle emissioni di carbonio e inquinamento ambientale, a seconda che l'idrogeno sia prodotto da fonti di energia primaria non rinnovabile o rinnovabile, e un'efficienza superiore rispetto ad altre fonti di energia alternative e rinnovabile e tecnologie di conversione energetica [29].

Le celle a combustibile e le batterie hanno molte cose in comune. Entrambi i dispositivi convertono in modo efficiente l'energia chimica dei "carburanti" attraverso reazioni elettrochimiche con ossidanti per produrre energia elettrica. Inoltre, entrambi richiedono una manutenzione minima poiché non hanno parti in movimento [30]. Tuttavia, la principale differenza tra le due è che le batterie sono dispositivi di stoccaggio dell'energia, la cui disponibilità dipende dalla quantità di reagente chimico contenuto nella batteria stessa. D'altra parte, le celle a combustibile sono dispositivi di conversione dell'energia che producono energia elettrica in modo continuo finché vengono forniti carburante e ossigeno ai loro elettrodi.

Un limite delle batterie è la loro durata limitata. Quando i reagenti si esauriscono o gli elettrodi si degradano, la batteria smette di produrre elettricità e deve essere ricaricata o sostituita. Al contrario, nelle celle a combustibile, i carburanti e gli ossidanti vengono forniti esternamente e l'energia elettrica viene prodotta in modo continuo fintanto che vengono alimentati correttamente, a meno che non ci siano perdite o corrosioni nella cella a combustibile.

Inoltre, le celle a combustibile sono più compatte, leggere e facili da rifornire rispetto alle batterie. Queste caratteristiche le rendono più adatte per implementazioni su larga scala.

I due tipi di fuel cell maggiormente studiati e utilizzati sono le fuel cell con membrana a scambio protonico (PEMFCs) e le fuel cell alcaline (AFCs).

3.1 PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

Le PEMFC (membrane a scambio protonico) sono di gran lunga la tecnologia delle celle a combustibile più promettente a causa della loro bassa temperatura di esercizio, della ridotta rumorosità, della rapida capacità di avviamento, del peso leggero e dell'alta densità di potenza [31].

Nelle celle a combustibile PEM, l'idrogeno gassoso (H₂) viene fornito all'anodo, mentre l'ossigeno gassoso (O₂) è fornito al catodo. Una membrana polimerica sottile e permeabile ai protoni separa gli anodi e i catodi. Durante il funzionamento, l'idrogeno si dissocia in protoni (H⁺) e elettroni (e⁻) nell'anodo. I protoni attraversano la membrana polimerica, mentre gli elettroni seguono un percorso esterno, generando energia elettrica utilizzabile prima di raggiungere il catodo. Nel catodo, gli ioni idrogeno e gli elettroni reagiscono con l'ossigeno, formando acqua come sottoprodotto. Per comprendere meglio il funzionamento si riporta uno schema nella Figura 3.1.

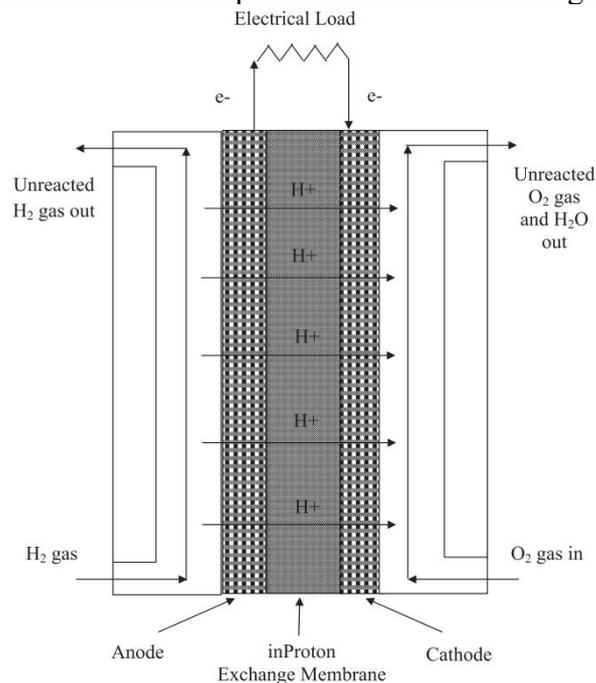


Figura 3.1: Struttura di una PEMFC (tratta da [29]).

La reazione di ossidazione dell'idrogeno avviene all'anodo in presenza del catalizzatore di Platino ed è data da:



La reazione di riduzione dell'ossigeno avviene al catodo in presenza del catalizzatore Pt-Ru:



Quindi la reazione completa è:



La membrana a scambio protonico è di solito un polimero conduttore di protoni che è impermeabile ai gas e agli elettroni, come l'acido perfluorosolfonico (PSFA) o il Nafion, che è un eccellente conduttore di protoni che mantiene il crossover di gas e il cortocircuito degli elettroni al minimo, ma

la sua temperatura di funzionamento effettiva è limitata a 80-90 °C. La membrana conduce i protoni dall'anodo al catodo per completare il circuito elettrico insieme agli elettroni che vengono condotti dall'anodo attraverso il carico esterno al catodo, dove reagiscono con l'ossigeno per formare acqua.

I vantaggi delle celle a combustibile PEM sono:

- Efficienza: hanno un'efficienza energetica elevata e possono convertire l'energia chimica dell'idrogeno in energia elettrica con un'efficienza teorica fino al 60%.
- Rapido avvio e reattività: possono essere avviate rapidamente e raggiungere la piena produzione di energia in pochi minuti, rendendole adatte per applicazioni che richiedono risposte rapide e dinamiche.
- Bassa temperatura di esercizio: funzionano a temperature relativamente basse, tipicamente comprese tra i 60°C e i 90°C, rendendo più semplice il controllo della temperatura e consentendo una maggiore flessibilità nelle applicazioni portatili.
- Dimensioni compatte: sono generalmente più piccole e leggere rispetto ad altri tipi di celle a combustibile, il che le rende adatte per applicazioni mobili o integrate in dispositivi elettronici.

Uno degli svantaggi di questa tipologia di cella è il fatto di essere estremamente sensibile alla contaminazione di ammoniacca, poiché l' NH_3 avvelena il catalizzatore anodico Pt/C e reagisce con la membrana acida Nafion. La concentrazione massima di ammoniacca nella corrente di idrogeno da inviare in una PEM disposta in un veicolo è di 0.1 ppm [32].

Inoltre l'efficienza della membrana di Nafion nelle celle a combustibile PEM a bassa temperatura dipende dalla presenza di acqua come mezzo per il trasporto dei protoni all'interno della membrana. È importante mantenere un adeguato livello di idratazione nella membrana per garantire prestazioni ottimali. Ciò richiede la progettazione di un sistema di gestione dell'acqua all'interno dello stack della cella. Se l'idratazione è insufficiente e c'è una carenza di acqua, la membrana si disidrata. Ciò porta a una diminuzione della conducibilità protonica della membrana e un aumento significativo della resistenza della cella. D'altro canto, se c'è un'eccessiva presenza di acqua sul lato catodico dell'elettrocatalizzatore, si verifica un fenomeno chiamato "allagamento". In questa situazione, l'acqua in eccesso limita il trasporto dell'ossigeno attraverso l'elettrodo poroso di diffusione del gas [33].

Quindi, è necessario trovare un equilibrio delicato nella gestione dell'acqua all'interno della cella a combustibile PEM a bassa temperatura. Questo comporta un controllo accurato della quantità di acqua presente, in modo da garantire che la membrana rimanga adeguatamente idratata senza causare problemi di allagamento o disidratazione.

Tuttavia grazie ai vantaggi citati precedentemente, le celle a combustibile PEM trovano applicazione in diversi settori, tra cui:

- veicoli elettrici: le PEM sono considerate una promettente tecnologia di alimentazione per veicoli elettrici a celle a combustibile, offrendo tempi di rifornimento rapidi e un'autonomia più lunga rispetto alle batterie tradizionali.
- Applicazioni stazionarie: possono essere utilizzate come fonti di energia stazionarie per alimentare edifici, telecomunicazioni, sistemi di sicurezza e altre applicazioni che richiedono alimentazione continua e pulita.
- Elettronica portatile: sono state studiate per alimentare dispositivi elettronici portatili come telefoni cellulari, laptop e sensori, offrendo una maggiore durata.

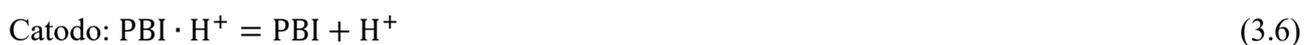
3.2 HT PEMFC (High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

La cella a combustibile PEM ad alta temperatura (HT-PEMFC) è una tecnologia promettente per la produzione di energia. A differenza delle celle a combustibile PEM a bassa temperatura che utilizzano una membrana di Nafion, la HT-PEMFC utilizza una membrana in polibenzimidazolo (PBI) drogato con acido fosforico. Questa membrana è in grado di funzionare a temperature più elevate, comprese tra i 120°C e i 200°C. Le temperature di esercizio più elevate aumentano la tolleranza alle impurità, ad esempio la tolleranza al CO aumenta fino al 3% rispetto a pochi ppm nelle celle a combustibile PEM a bassa temperatura [32]. Si ritiene che l'utilizzo di temperature comprese tra 120°C e 200°C possa essere una soluzione promettente per i problemi riscontrati nelle tipiche operazioni delle PEMFC. Il limite inferiore di temperatura di 120°C viene consigliato per evitare la formazione di acqua liquida, mentre il limite superiore di 200°C serve a evitare una rapida degradazione.

La temperatura ha un impatto significativo sul trasferimento di carica e di protoni. Aumentando la temperatura, la resistenza di questi trasferimenti diminuisce, favorendo una reazione cinetica più efficiente nella cella a combustibile. Di conseguenza, passando a una temperatura più elevata, si potenzia la reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR), migliorando così le prestazioni complessive della PEMFC [33].

Per far funzionare una cella a combustibile PEM a temperature più alte, è importante prendere in considerazione la membrana come componente principale. La chiave per ottenere una produzione di energia ottimale è trovare una membrana che sia in grado di trasportare un solvente che assiste i protoni e che abbia un punto di ebollizione più elevato. Utilizzando una membrana del genere a temperature elevate, è possibile evitare i problemi di allagamento e disidratazione dell'acqua che di solito sono i principali ostacoli delle celle a combustibile PEM a bassa temperatura. Nel corso degli anni, sono state sviluppate diverse membrane polimeriche a conduzione protonica adatte alle temperature più elevate. Queste membrane possono essere classificate in gruppi come le membrane composite inorganiche-organiche, le membrane polimeriche a idrocarburi solfonati, le membrane di polimeri misti e le membrane polimeriche acido-base [34]. Un altro gruppo di membrane polimeriche a conduzione protonica adatte per l'uso a temperature più elevate è costituito dalle membrane polimeriche acido-base che utilizzano una membrana di polibenzimidazolo (PBI). È possibile dopare questa membrana polimerica con diversi tipi di acido, come HCl, HNO₃, HClO₄ e H₂SO₄. Tuttavia, il doping con acido fosforico presenta alcuni vantaggi, tra cui un'eccellente stabilità termica, una conduttività protonica unica e una pressione di vapore molto bassa a temperature elevate [35].

Il meccanismo di conduzione protonica della membrana di PBI dopata con acido fosforico è chiamato "meccanismo di Grotthus", come mostrato nell'equazione x.x [36].



Dall'analisi della Figura 3.2, è evidente che sia le membrane Nafion che PBI sono efficienti nel condurre i protoni. La differenza principale tra le due risiede nella temperatura di funzionamento. La membrana PBI, in particolare, si distingue per le sue ottime prestazioni a temperature elevate fino a 200 °C, oltre a offrire una maggiore resistenza meccanica, costi di costruzione più bassi e stabilità termica superiore rispetto alla membrana Nafion. Quando si opera a temperature elevate, la sostituzione della membrana diventa una necessità, e quindi la struttura del sistema e i parametri utilizzati devono essere adeguati alle caratteristiche della membrana selezionata. È importante mantenere una temperatura di funzionamento compresa tra 120 °C e 180 °C e evitare la formazione di acqua liquida per prevenire la dilavazione della composizione elettrolitica.

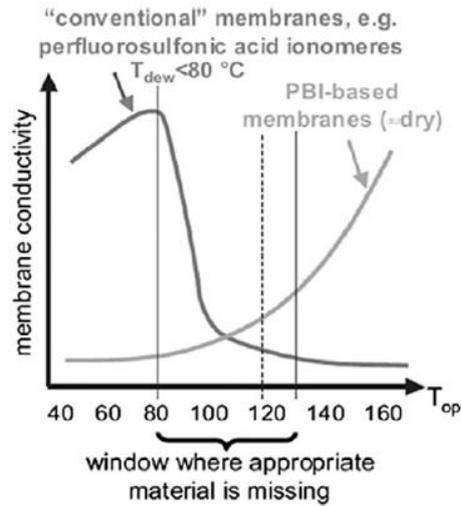


Figura 3.2: Conduttività delle membrane Nafion e PBI a temperature tra 80°C e 130°C (tratto da [33]).

Nonostante i molti vantaggi di questa tipologia di fuel cell e nonostante la popolarità dell'ammoniaca come prodotto chimico e il suo potenziale come accumulatore di idrogeno rinnovabile, il suo utilizzo nelle HT-PEMFC non è stato ancora studiato in maniera approfondita. Alcuni studi [37] riportano una degradazione dell'anodo e del catodo così come del catalizzatore in presenza di ammoniaca.

3.3 AFC (Alkaline Fuel Cell)

Le celle a combustibile alcaline (AFC, Alkaline Fuel Cells) sono un tipo di tecnologia di celle a combustibile che utilizzano una soluzione alcalina come elettrolita. Queste celle sono state sviluppate e utilizzate in diverse applicazioni, inclusi programmi spaziali come il programma Apollo della NASA [38].

Le AFC sono costituite da una membrana elettrolitica alcalina, di solito in idrossido di potassio (KOH), che permette il passaggio di ioni idrossido (OH^-) tra l'anodo e il catodo. L'anodo è solitamente composto da platino o una lega di platino, mentre il catodo è spesso realizzato con nickel idrurato. Le reazioni elettrochimiche che avvengono all'interno delle AFC sono simili ad altre celle a combustibile, dove l'idrogeno viene ossidato all'anodo e l'ossigeno dell'aria viene ridotto al catodo. L'acqua e il calore prodotti come sottoprodotti devono essere rimossi. Di solito ciò viene realizzato mediante la ricircolazione dell'elettrolita e l'utilizzo di esso come liquido di raffreddamento, mentre l'acqua viene rimossa per evaporazione. Uno schema della AFC con elettrolita in ricircolazione è mostrato nella Figura 3.3 [38].

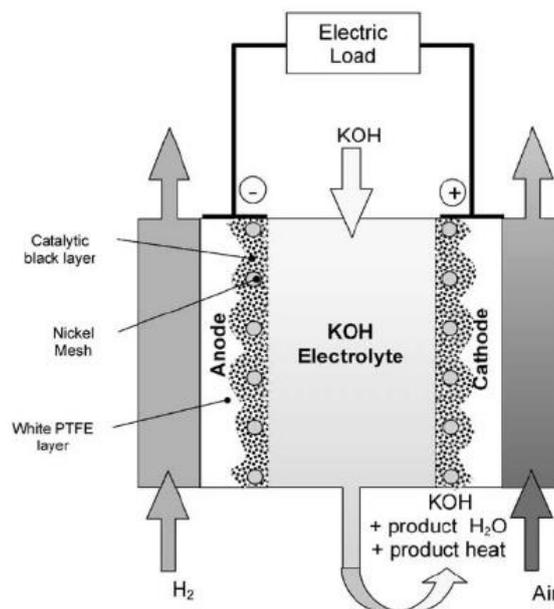


Fig. 1. Alkaline fuel cell composition.

Figura 3.3: Composizione di una fuel cell alcalina (tratta da [38]).

Una caratteristica distintiva delle AFC è la loro elevata efficienza elettrica, che può raggiungere valori superiori al 70%. Questo le rende particolarmente adatte per applicazioni che richiedono elevate efficienze, come sistemi di cogenerazione elettrica e termica. Le AFC sono in grado di generare energia elettrica e calore utilizzabile simultaneamente, aumentando l'efficienza globale del sistema.

Una sfida per le AFC è rappresentata dalla gestione del carburante e dell'ossigeno. L'idrossido di potassio utilizzato come elettrolita richiede una soluzione concentrata per funzionare correttamente, il che rende necessario un sistema di gestione del fluido per mantenere l'elettrolita nella giusta concentrazione. Inoltre, il sistema di gestione dell'ossigeno deve essere progettato per fornire una quantità adeguata di ossigeno all'elettrodo di riduzione.

La limitazione nell'applicazione di questa tecnologia sta nel fatto che le AFC, come tutte le celle a combustibile, hanno delle soglie riguardo alla quantità di impurità che possono tollerare nei loro flussi

di gas di alimentazione. La "contaminazione" della cella a combustibile da impurità può essere causata da diversi gas. Per le AFC che utilizzano aria, l'unico problema che ne impedisce la commercializzazione è l'anidride carbonica contenuta nel flusso di ossidante. Non sono state menzionate in altri studi informazioni su altre impurità presenti nel flusso di ossidante che possano danneggiare la fuel cell [39].

3.3 Confronto tra LT-PEMFC e AFC e tra LT-PEMFC e HT-PEMFC

Le celle a combustibile a membrana polimerica (PEM, acronimo di Proton Exchange Membrane) e le celle a combustibile a membrana polimerica alcalina (PEM alcaline) sono due tipi di celle a combustibile basate su membrane polimeriche, ma differiscono nel tipo di elettrolita utilizzato e nelle condizioni operative.

1. Elettrolita: Le celle a combustibile PEM utilizzano una membrana polimerica a scambio di protoni come elettrolita, spesso realizzata in poli(perfluorosolfonato) di ioni polimero (ad esempio Nafion). D'altra parte, le celle a combustibile PEM alcaline utilizzano una membrana polimerica a scambio di ioni alcalini come elettrolita, come ad esempio idrossido di potassio (KOH) immerso in un polimero.
2. pH dell'elettrolita: Nelle celle a combustibile PEM, l'elettrolita è acido, con pH inferiore a 7, mentre nelle celle a combustibile PEM alcaline, l'elettrolita è alcalino, con pH superiore a 7.
3. Reazioni chimiche: Nelle celle a combustibile PEM, l'anodo catalizza l'ossidazione dell'idrogeno (H_2) per produrre protoni (H^+) e elettroni (e^-). I protoni attraversano la membrana PEM e raggiungono il catodo, dove si combinano con l'ossigeno (O_2) dell'aria e gli elettroni per formare acqua (H_2O). Nelle celle a combustibile PEM alcaline, l'anodo catalizza l'ossidazione dell'idrogeno per produrre ioni idrossido (OH^-) e elettroni. Gli ioni idrossido attraversano la membrana PEM alcalina e raggiungono il catodo, dove si combinano con l'ossigeno per formare acqua.
4. Condizioni operative: Le celle a combustibile PEM operano a temperature relativamente basse, generalmente comprese tra $60\text{ }^\circ\text{C}$ e $80\text{ }^\circ\text{C}$. D'altra parte, le celle a combustibile PEM alcaline richiedono temperature più elevate, di solito comprese tra $80\text{ }^\circ\text{C}$ e $120\text{ }^\circ\text{C}$, per facilitare la conduzione degli ioni idrossido.
5. Materiali catalizzatori: A causa delle diverse reazioni chimiche e delle condizioni operative, le celle a combustibile PEM e PEM alcaline richiedono materiali catalizzatori specifici. Ad esempio, le celle a combustibile PEM spesso utilizzano platino come catalizzatore per l'anodo e il catodo, mentre le celle a combustibile PEM alcaline possono utilizzare materiali catalizzatori a base di nichel o altri metalli.
6. Applicazioni: Le celle a combustibile PEM sono spesso utilizzate in applicazioni portatili e veicoli leggeri, grazie alla loro rapida risposta e alla capacità di funzionare a temperature relativamente basse. Le celle a combustibile PEM alcaline, grazie alle loro prestazioni a temperature più elevate, possono essere utilizzate in applicazioni di potenza stazionaria, come sistemi di alimentazione di emergenza o generatori elettrici.

La tecnologia AFC, valutata da un punto di vista puramente tecnico, ha il potenziale per competere con altre tecnologie di celle a combustibile a bassa temperatura. Nonostante la tecnologia alcalina sia stata in gran parte trascurata negli ultimi dieci anni, principalmente a causa del presunto problema dell'avvelenamento da CO_2 , diversi studi hanno dimostrato che non ci sono evidenti motivi tecnici per scartarne il potenziale per applicazioni utili.

Nelle celle a combustibile PEM a bassa temperatura (LT-PEMFC), la densità di corrente di scambio nella reazione di ossidazione dell'idrogeno (HOR) sul lato anodico è molto più alta rispetto alla reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) sul lato catodico. Questo causa una lenta cinetica elettrochimica sul lato catodico, diventando quindi il fattore determinante nella velocità complessiva della reazione. A causa della lenta cinetica di reazione, l'eccesso di potenziale sul catodo è responsabile della perdita di tensione della cella.

Il platino utilizzato nelle LT-PEMFC come catalizzatore per migliorare la reazione elettrochimica, ha una forte affinità per il monossido di carbonio (CO). Una concentrazione elevata di CO (10 ppm) influisce sulle prestazioni poiché il CO si adsorbe sulla superficie del platino e avvelena l'elettrocatalizzatore al platino. Ciò riduce i siti attivi del catalizzatore durante il processo di ossidazione dell'idrogeno. A causa della sua scarsa tolleranza verso le impurità nel combustibile, la LT-PEMFC richiede idrogeno puro (99,999%) per funzionare, ed è proprio questo il motivo principale del suo elevato costo operativo, poiché la produzione di idrogeno puro è costosa [33].

Questo problema viene risolto in parte nelle HT-PEMFC grazie alle maggiori temperature. A temperature più elevate, il funzionamento della cella a combustibile, dalla prospettiva del design, può essere semplificato. Non è necessario gestire l'acqua come in quelle a bassa temperatura e non ci sarà acqua liquida nello stack della cella, quindi si richiede un sistema più semplice. Inoltre, durante il funzionamento della cella a combustibile, il 40-50% del calore prodotto è termico. La gestione del calore è correlata alla gestione dell'acqua e dell'umidità. Un eccesso di calore può causare la disidratazione degli elettrodi e dell'elettrolita, causando restringimento o formazione di crepe. D'altro canto, se il calore è troppo basso, possono verificarsi problemi di allagamento. È necessaria una gestione adeguata del calore per ottenere alte prestazioni, efficienza e durata della cella a combustibile. È necessario un sistema di gestione del calore o di raffreddamento per rimuovere l'eccesso di calore prodotto. Un sistema che funziona a temperature inferiori ai 100°C è inefficiente in quanto richiede un sistema di riscaldamento e raffreddamento. Inoltre, il calore prodotto è a bassa temperatura, rendendo difficile il suo trasferimento o utilizzo in altre operazioni, a meno che non venga utilizzato un elaborato sistema di raffreddamento e scambiatori di calore con ampie superfici. D'altro canto, il rifiuto del calore è più semplice quando la cella a combustibile funziona a temperature elevate a causa della grande differenza di temperatura tra la cella a combustibile e l'ambiente circostante. Ciò semplifica il sistema di raffreddamento e migliora l'efficienza complessiva delle prestazioni, portando dei vantaggi anche dal punto di vista dell'integrazione energetica.

Le HT-PEMFC presentano alcune sfide rispetto alle LT-PEMFC, tra cui tempi di avviamento più lunghi, necessità di componenti aggiuntivi per il riscaldamento dello stack, maggiore utilizzo di platino e limitazioni legate alla scelta dei materiali adatti alle alte temperature. Tuttavia, queste sfide rappresentano anche opportunità per la ricerca e lo sviluppo per migliorare le prestazioni e superare le limitazioni di questa tecnologia [34].

Capitolo IV

DIMENSIONAMENTO DEL REATTORE

4.1 Dimensionamento per una richiesta energetica pari a 100 kW (automobile)

Si è deciso di andare a dimensionare un Packed Bed Reactor e un Hollow Fibre Converter per la produzione di H₂ mediante cracking dell'ammoniaca che possa soddisfare le richieste energetiche di un'automobile, che si assumono pari a 100 kW (che corrispondono a 72 m³/h (STP) di fornitura di idrogeno).

In una prima fase si è deciso di simulare un reattore PFR e poi procedere con un HF in modo tale da poter eseguire un confronto.

Per poter procedere con il dimensionamento si sono considerate una serie di assunzioni:

- Il processo catalitico si considera isoterma;
- La reazione di decomposizione dell'ammoniaca è irreversibile e segue una cinetica del primo ordine;
- La portata e le proprietà dei fluidi sono uniformi attraverso tutte le sezioni perpendicolari al moto del fluido;
- HF impaccato in maniera da formare una struttura quadrata.

E una serie di vincoli:

- Condizioni operative: T=450 °C e P=1 atm;
- In condizioni di equilibrio si arriva a una conversione di ammoniaca pari al 99.5%

Partendo da queste assunzioni e vincoli, si può ricavare l'alimentazione di ammoniaca richiesta. Dall'equazione di stato dei gas perfetti e dalla stechiometrica:

$$PV = nRT \quad (4.1)$$

$$\dot{n}_{NH_3} = \frac{2}{3} * \dot{n}_{H_2} * 1.0005 \quad (4.2)$$

Si ottiene un valore pari a $\dot{V}_{NH_3} = 48.2 \frac{m^3}{h}$

Il bilancio di massa dell'ammoniaca su un elemento differenziale di catalizzatore (cioè dW_{cat}) sia per l'HFC che per il PBR può essere scritto come:

Input - Output - Consumo + Produzione = Accumulo

Dove:

-“Input – Output” è la differenza tra la portata molare di ammoniaca all'ingresso e all'uscita dell'elemento differenziale (cioè $-d\dot{n}_{NH_3}$).

-Il “consumo” è la scomparsa di ammoniaca dovuta alla reazione (cioè $r_{NH_3}dW_{cat}$).

-La “produzione” è uguale a zero perché si assume che, alle condizioni di funzionamento, la reazione è irreversibile.

-L“accumulo” è pari a zero perché il reattore è a regime.

Sostituendo ogni termine, il bilancio di massa può essere scritto come l'equazione 4.3.

$$-d\dot{n}_{NH_3} - r_{NH_3}dW_{cat} = 0 \quad (4.3)$$

L'equazione 4.3 può essere riscritta nell'equazione 4.4.

$$dW_{cat} = -\frac{1}{r_{NH_3}} d\dot{n}_{NH_3} \quad (4.4)$$

Integrando, si ottiene:

$$W_{cat} = -\rho_b \frac{\dot{V}_{NH_3}}{k} \ln(1 - x_{NH_3}) \quad (4.5)$$

dove ρ_b è la densità del letto.

Svolgendo i calcoli, per raggiungere una conversione $x_{NH_3} = 99.5\%$ con un'alimentazione di $48.2 \text{ m}^3/\text{h}$ di ammoniaca, la massa di catalizzatore richiesta è $W_{cat, PBR} = 16.2 \text{ kg}$ per il packed bed reactor e $W_{cat, HFC} = 3.5 \text{ kg}$ per l'hollow fibre converter.

4.1.1 PBR

Partendo dai dati del peso del catalizzatore, dalla sua densità e dalla porosità del letto si arriva al valore di volume del reattore $V_{PBR}=54$ L.

Si è deciso, basandosi sulla letteratura, di assumere un rapporto $L_{PBR}/d_{PBR} = 3$, in particolare $L_{PBR}=0.85$ m e $d_{PBR}=0.28$ m. Questo sia per minimizzare le perdite di carico che per questioni di spazio dovute alle dimensioni di un'automobile.

Si riporta il calcolo anche del tempo di residenza (equazione 4.6) e della densità dell'idrogeno (equazione 4.7) a queste condizioni operative:

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}_{NH_3}} \quad (4.6)$$

$$\rho = \frac{P}{\dot{V}_{H_2} * LHV_{H_2}} \quad (4.7)$$

Dove \dot{V}_{NH_3} e \dot{V}_{H_2} son le portate volumetriche di ammoniaca e idrogeno, P la potenza richiesta dall'automobile, LHV_{H_2} è il potere calorifico inferiore dell'idrogeno.

Nella tabella 4.1 sono riportati tutti i valori calcolati:

Tabella 4.1: Valori calcolati per il dimensionamento di una richiesta energetica pari a 100 kW per PBR (auto).

Dimensionamento per auto (100 kW)		
V	54	L
W _{cat}	16,2	kg
T	450	°C
L/D	3	-
L	0,85	m
D	0,28	m
NH ₃ in	48,2	m ³ /h
Portata H ₂	72	m ³ /h
τ	4,033	s
P	100	kW
LHV _{H2}	120	MJ/kg
ρ _{H2}	0,042	kg/m ³

Per verificare se la velocità di reazione è influenzata dalla resistenza di diffusione tra i pori, può essere calcolato il modulo di Thiele tramite l'equazione 4.8.

$$\phi^2 = \frac{\text{velocità di reazione } NH_3}{\text{velocità di diffusione } NH_3} = \frac{kC_{NH_3}^{n-1}r_p^2}{D_e} = \frac{kr_p^2}{D_e} \quad (4.8)$$

Dove k è la costante cinetica, C_{NH_3} è la concentrazione di ammoniaca, n è l'ordine di reazione, r_p è il raggio del pellet di catalizzatore e D_e è il coefficiente effettivo di diffusione dell'ammoniaca nel pellet di catalizzatore. Dato che la reazione di cracking dell'ammoniaca è del primo ordine l'equazione è riscritta nel secondo modo.

Per valori del modulo di Thiele $\phi^2 < 0.4$ la resistenza alla diffusione attraverso i pori è trascurabile quindi la diffusione interna non influenza la velocità di reazione. Per evitare quindi di avere questo tipo di limitazioni si assume un $\phi^2 = 0.4$, determinando così un valore di diametro del singolo pellet di catalizzatore pari a $d_p = 24 \mu\text{m}$.

Si possono quindi stimare le perdite di carico per unità di lunghezza in un reattore a letto impaccato attraverso l'equazione di Ergun con l'equazione 4.9.

$$\frac{-\Delta P}{L_{PBR}} = 150 \frac{\mu U (1-\varepsilon_b)^2}{d_p^2 \varepsilon_b^3} + 1.75 \frac{\rho_f U^2 (1-\varepsilon_b)}{d_p \varepsilon_b^3} \quad (4.9)$$

Dove ΔP sono le perdite di carico attraverso il letto, L_{PBR} è la lunghezza del letto impaccato, μ è la viscosità dinamica dell'ammoniaca, U è la velocità superficiale del fluido, d_p è il diametro del pellet, ε_b è la porosità del letto, and ρ_f è la densità dell'ammoniaca che scorre attraverso il letto.

Da letteratura sono stati presi i parametri riportati in tabella 4.2.

Tabella 4.2: Principali parametri relativi al catalizzatore (tratto da [40]).

Parametro	Valore	Unità di misura
ε_b	0.3	-
μ (450°C e 1atm)	2.5×10^{-5}	Pa·s
U	3.0	m/s
d_p	24	μm
ρ_f (450°C e 1atm)	0.3	kg/m^3

Si possono quindi calcolare le perdite di carico pari a $-\Delta P/L_{PBR} \cong 9 \times 10^2 \text{ bar/m}$.

4.1.2 HFC

Assumendo una lunghezza del reattore HFC pari a quella del PBR ovvero 0.85 m si può dimensionare il reattore. Si è stimato il numero di fibre necessarie a garantire una conversione del 99.5% considerando il peso e la quantità di catalizzatore depositato nelle fibre. Di conseguenza il numero di fibre cave necessarie è dato dall'equazione 4.3.

$$N_{HF} = \frac{L_{tot}}{L_{HFC}} = 1100 \text{ unità} \quad (4.10)$$

Le fibre sono disposte in una configurazione quadrata e il diametro di ciascuna è pari a 0.35 cm. Da questi valori si è ricavato un valore di volume dell'HFC uguale a 11.5 L.

Gli stessi calcoli svolti per il PBR sono stati fatti per il reattore a membrana e sono riportati nella tabella 4.3.

Tabella 4.3: Valori calcolati per il dimensionamento di una richiesta energetica pari a 100 kW per HFC (auto).

Dimensionamento per auto (100 kW)		
V	11,5	L
W _{cat}	3,5	kg
T	450	°C
L	0,85	m
D	0,28	m
NH ₃ in	0,0134	m ³ /s
Portata H ₂	0,02	m ³ /s
τ	0,859	s
P	100	kW
LHV _{H2}	120	MJ/kg
ρ _{H2}	0,042	kg/m ³

Da qui si è proceduto con il dimensionamento del reattore, assumendo 1100 fibre impaccate a 4 si ottiene un numero di packing $N_{packing} = 275$. L'area totale si ricava dall'equazione 4.11.

$$A_{tot} = \frac{V}{L} \quad (4.11)$$

Mentre l'area del singolo packing è calcolata dalla relazione 4.12.

$$A_{packing} = \frac{A_{tot}}{N_{packing}} \quad (4.12)$$

I valori sono riassunti nella tabella 4.4.

Tabella 4.4: Dimensionamento di un HFC per richiesta energetica pari a 100 kW (auto).

FIBRE CAVE (AUTO)		
A	0,0135	m ²
NHF	1100	-
NHF packing	4	-
N packing	275	-
A packing	4,92*10 ⁻⁵	m ²

Al fine di uno studio completo si son calcolate anche le perdite di carico usando l'equazione di Hagen-Poiseuille (4.13).

$$\frac{\Delta P}{L_{HFC}} = 8 \frac{\pi \mu \dot{V}_{NH_3}}{A^2} \quad (4.13)$$

Dove μ è la viscosità dinamica dell'ammoniaca, \dot{V}_{NH_3} è la portata volumetrica di ammoniaca attraverso una singola fibra cava e A è l'area della sezione trasversale delle fibre. A è calcolata dalla relazione 4.14.

$$A = 4 \times A_{channel} + (A_{sponge} + A_{finger}) \times \varepsilon_{HF} \quad (4.14)$$

Dove $A_{channel}$, A_{sponge} and A_{finger} sono l'area del singolo canale della fibra cava, della regione "sponge" e della regione "finger" della fibra cava e ε_{HF} è la porosità del substrato della fibra. Nella figura 4.1 da letteratura si possono vedere delle immagini dell'unità hollow fibre, si nota che la fibra con 4 canali asimmetrici presenta una struttura porosa asimmetrica, che viene chiamata struttura a "sandwich". Questa particolare struttura prevede una regione porosa definita "sponge" e delle zone intermedie chiamate "finger".

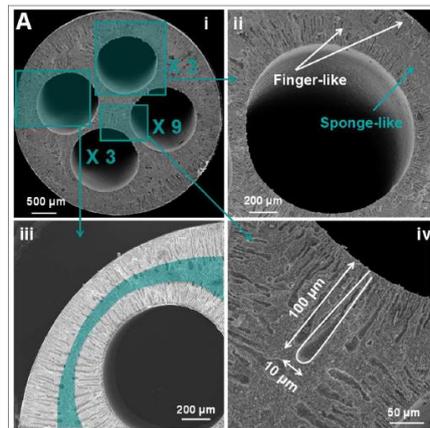


Figura 4.1: Immagini SEM del substrato hollow fibre (tratto da [40]).

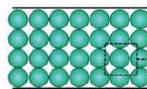
I valori da letteratura sono: $\mu = 2.5 \times 10^{-5}$ Pa·s at 450 °C and 1 atm, $\dot{V}_{NH_3} = 8.8 \times 10^{-5}$ m³/s, $A_{channel} = 3 \times 10^{-6}$ m², and $(A_{sponge} + A_{finger}) = 6.1 \times 10^{-6}$ m², and $\varepsilon_{HF} = 0.43$.

Quindi si ottiene un valore di perdite di carico per unità di lunghezza $\frac{\Delta P}{L_{HFC}} \cong 2,6 \times 10^{-3}$ bar/m

Dai calcoli sopra riportati si evince che l'HFR ha dei vantaggi rispetto al PBR, in quanto porta a un valore di perdite di carico decisamente inferiore utilizzando anche un volume più piccolo (più del 75% più piccolo) e di conseguenza una quantità di catalizzatore più bassa.

Inoltre focalizzandosi sulla struttura dei due reattori, riportati nella figura 4.2, è evidente come vari il meccanismo di diffusione del reagente in fase. La struttura granulare del catalizzatore nel PBR dà luogo all'inevitabile presenza di ostacoli per il flusso quantificati come porosità, fattore di costrizione e tortuosità. Questi fattori ovviamente portano a un rallentamento nella diffusione interna e di conseguenza a una cinetica di reazione più lenta. Al contrario, usando un HF si superano i limiti relativi alla diffusione e tutte quelle problematiche come la canalizzazione dei fluidi, il ricircolo dei fluidi e le regioni stagnanti, fenomeni che sono invece osservati nel letto impaccato. Questo perché l'ammoniaca passa attraverso i microcanali della sezione "finger" del reattore a fibre cave.

Packed Bed
Reactor



Hollow Fibre
Reactor

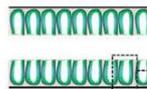


Figura 4.2: Schema a confronto di un PBR e di un HFC (tratto da [40]).

Riassumendo, da un confronto diretto tra i due reattori, l'HFR è più vantaggioso rispetto al PBR in termini di: costi (circa 70% in meno di catalizzatore), spazio occupato (78% più piccolo) ed efficienza (>99,8% minor perdite di carico).

4.2 Dimensionamento per una richiesta energetica pari a 1 MW (comunità energetica)

La nuova normativa sulle Comunità Energetiche Rinnovabili (abbreviato CER o REC) dà un forte impulso alla generazione distribuita, che favorirà lo sviluppo di energia a chilometro zero e di reti intelligenti. Le Energy Community sono rappresentate come una realtà presente e necessaria allo stimolo alla produzione e al consumo di energia rinnovabile. Queste realtà sono infatti già diffuse e consolidate in molti paesi europei, come Regno Unito, Spagna, Grecia, Francia e Germania. La loro crescita è agevolata da sistemi efficaci di finanziamento e di incentivi, un quadro normativo chiaro e una sensibilizzazione dei cittadini in materia. Quando le Energy Community si diffonderanno capillarmente anche in Italia, lo scenario base previsto da The European House Ambrosetti, con una penetrazione del 5% delle 500mila Comunità Energetiche potenziali (su stime del Politecnico di Milano), prevede una riduzione delle emissioni di CO₂ di 3,6 milioni di tonnellate. Per i membri delle Energy Community il beneficio economico complessivo potrebbe essere di 2 miliardi di euro all'anno, considerando i ricavi dell'energia immessa, il risparmio sull'acquisto al netto dell'investimento tecnologico iniziale. Le comunità energetiche offrono un mezzo per ristrutturare i sistemi energetici, sfruttando l'energia e permettendo ai cittadini di partecipare attivamente alla transizione energetica e quindi di godere di maggiori benefici.

Per essere più precisi una Comunità Energetica è un'associazione che produce e condivide energia rinnovabile, per generare e gestire in autonomia energia verde a costi vantaggiosi, riducendo nettamente le emissioni di CO₂ e lo spreco energetico. Questo modello innovativo quindi fonda i suoi valori sulla lotta allo spreco energetico e sulla condivisione di un bene fondamentale a un prezzo concorrenziale, grazie all'innovazione che sta rivoluzionando il mercato dell'energia. Ne possono far parte semplici cittadini, attività commerciali, pubbliche amministrazioni, piccole e medie imprese, etc. I membri della Comunità possono essere persone fisiche o giuridiche e più in generale qualsiasi soggetto pubblico o privato che vuole realizzare una Comunità Energetica Rinnovabile. Il primo passo per la realizzazione di una comunità è quello di individuare l'area dove si intende installare l'impianto di produzione, che deve essere in prossimità dei consumatori. In linea di massima, i terreni industriali in disuso sono particolarmente indicati: sono infatti sufficientemente grandi per ospitare il futuro impianto rinnovabile e in genere rispettano i requisiti di dimensione, collocazione e destinazione prescritti dalla normativa.

Un tipo di comunità energetiche possono essere semplici persone che abitano nello stesso quartiere e che desiderano promuovere lo sviluppo di una CER, si prende come esempio un gruppo di utenze residenziali con un consumo energetico pari a 1 MW. Considerando un consumo medio di una casa pari a 3,5 kW si avranno un numero di casa dato dalla relazione 4.15.

$$N_{CASE} = \frac{P}{P_{singola\ casa}} \cong 280 \text{ case} \quad (4.15)$$

In questo lavoro di tesi si è deciso quindi di scalare il dimensionamento per una richiesta energetica di 1 MW sia per un PBR che un HFC.

4.2.1 PBR

Partendo dal valore di potenza richiesta e dai valori di densità, tempo di residenza, potere calorifico (tabella 4.5) e portate calcolati precedentemente (tabella 4.1) si sono trovate le portate di idrogeno e ammoniaca (4.16 e 4.17).

Tabella 4.5: Valori utili ai fini dei calcoli delle portate per un PBR con richiesta energetica di 1 MW.

τ	4,033	s
P	1000	kW
LHV _{H2}	120	MJ/kg
ρ_{H2}	0,042	kg/m ³

$$\dot{V}_{H_2} = \frac{P}{\rho_{H_2} * LHV_{H_2} * \eta_{FC}} \quad (4.16)$$

$$\dot{V}_{NH_3} = \dot{V}_{H_2} * \frac{\dot{V}_{NH_3 AUTO}}{\dot{V}_{H_2 AUTO}} \quad (4.17)$$

Dove η_{FC} è l'efficienza delle fuel cell in cui verrà poi alimentato l'idrogeno ottenuto, con un valore assunto pari al 60%. Mentre $\dot{V}_{NH_3 AUTO}$ e $\dot{V}_{H_2 AUTO}$ sono le portate volumetriche per una richiesta energetica di 100 kW riportate nel capitolo precedente.

Da queste grandezze si può calcolare il volume del reattore (4.18), il suo diametro (4.20) e la sua lunghezza (4.19) considerando la sua forma cilindrica riportata schematicamente nella figura 4.3:

$$V = \dot{V}_{NH_3} * \tau \quad (4.18)$$

$$D = \left(\frac{4V}{3\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.19)$$

$$L = 3D \quad (4.20)$$

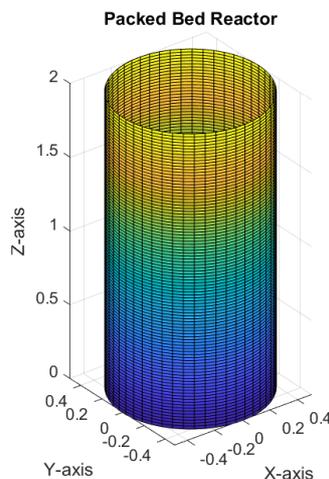


Figura 4.3: Schema rappresentativo di un PBR.

E infine si ricava la quantità di catalizzatore necessaria (4.21).

$$W_{cat} = W_{cat,AUTO} * \frac{V}{V_{AUTO}} \quad (4.21)$$

Dove $W_{cat,AUTO}$ e V_{AUTO} sono rispettivamente la massa di catalizzatore e il volume calcolati precedentemente per l'auto.

Nella tabella 4.6 sono riassunti tutti i valori trovati.

Tabella 4.6: Valori calcolati per il dimensionamento di una richiesta energetica pari a 1 MW per PBR (comunità energetica).

Dimensionamento per 1 MW		
V	892,9	L
Wcat	267,9	kg
T	450	°C
L/D	3	
L	2,2	m
D	0,7	m
Portata NH3	0,22	m ³ /s
Portata H2	0,33	m ³ /s

4.2.2 HFC

Anche qui partendo dal valore di potenza richiesta e dai valori di densità, tempo di residenza, potere calorifico (tabella 4.7) e portate calcolati precedentemente (tabella 4.3) si sono trovate le portate di idrogeno e ammoniaca dalle equazioni del paragrafo precedente (4.16 e 4.17).

Tabella 4.7: Valori utili ai fini dei calcoli delle portate per un HFC con richiesta energetica di 1 MW.

τ	0,859	s
P	1000	kW
LHV _{H2}	120	MJ/kg
ρ_{H2}	0,042	kg/m ³

Da queste grandezze si può calcolare il volume del reattore (4.22), il suo diametro (4.23) e la sua lunghezza (4.24) considerando la sua forma cubica riportata schematicamente nella figura 4.4:

$$V = \dot{V}_{NH_3} * \tau \quad (4.22)$$

$$D = \left(\frac{V}{3}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.23)$$

$$L = 3D \quad (4.24)$$

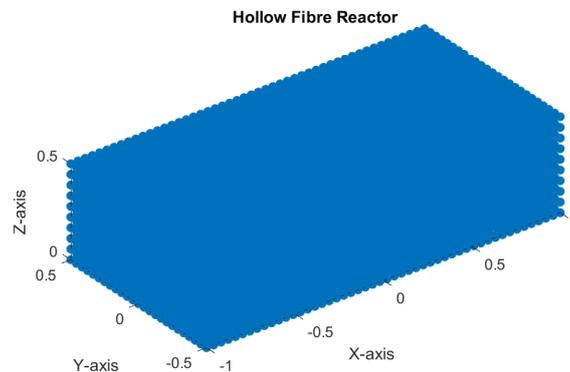


Figura 4.4: Schema rappresentativo di un HFC.

E infine si ricava la quantità di catalizzatore necessaria (4.25):

$$W_{cat} = W_{cat,AUTO} * \frac{V}{V_{AUTO}} \quad (4.25)$$

Dove $W_{cat,AUTO}$ e V_{AUTO} sono rispettivamente la massa di catalizzatore e il volume calcolati precedentemente per l'auto.

Nella tabella 4.8 sono riassunti tutti i valori trovati.

Tabella 4.8: Valori calcolati per il dimensionamento di una richiesta energetica pari a 1 MW per HFC (comunità energetica).

Dimensionamento per 1MW		
V	190,16	L
W _{cat}	57,9	kg
T	450	°C
L	1,196	m
D	0,40	m
NH ₃ in	0,22	m ³ /s
Portata H ₂	0,33	m ³ /s

Si procede quindi al calcolo dell'area e del numero di fibre che costituiranno il reattore. Si considera l' A_{packing} uguale a quella del reattore per l'utilizzo in un auto. L'area totale (4.26) e il numero di packing (4.27) saranno:

$$A_{\text{tot}} = \frac{V}{L} \quad (4.26)$$

$$N_{\text{packing}} = \frac{A_{\text{tot}}}{A_{\text{packing}}} \quad (4.27)$$

E di conseguenza si calcola con la 4.28 il numero di fibre cave.

$$N_{\text{HF}} = 4N_{\text{packing}} \quad (4.28)$$

Tabella 4.9: Dimensionamento di un HFC per richiesta energetica pari a 1 MW (comunità energetica).

FIBRE CAVE (1MW)		
A	0,159	m ²
NHF	12928	
NHF packing	4	
N packing	3232	
A packing	4,92*10 ⁻⁵	m ²

Così come per il dimensionamento dei due reattori per l'auto, anche qui ci sono delle differenze dimensionali e quantitative evidenti tra PBR e HFC. Infatti il reattore a letto impaccato risulta quasi 5 volte più grande rispetto al reattore a fibre cave, con quantità di catalizzatore di 267,9 kg a confronto dei soli 57,9 kg dell'HFC.

All'uscita del reattore sarà poi necessaria una membrana per separare l'idrogeno puro da mandare ad una fuel cell per la produzione di energia, dall'azoto e dalle tracce di ammoniaca.

4.2.3 Membrana di separazione

Utilizzando il reattore HFC, all'uscita di quest'ultimo ci saranno inevitabilmente delle piccole tracce di ammoniaca non reagita e di azoto formato nella corrente di idrogeno. Questo non sarebbe un problema se si utilizzassero delle celle a combustibile alcaline. Infatti diversi studi hanno dimostrato che le performance della singola cella non variano molto con la presenza o meno di azoto e tracce di NH_3 (figura 4.5) [41]. Tuttavia il problema di questa tipologia di fuel cell è il fatto di avere una densità di corrente molto bassa, quindi si avrebbe una dimensione del sistema elettrochimico troppo grande per un'installazione di 1 MW.

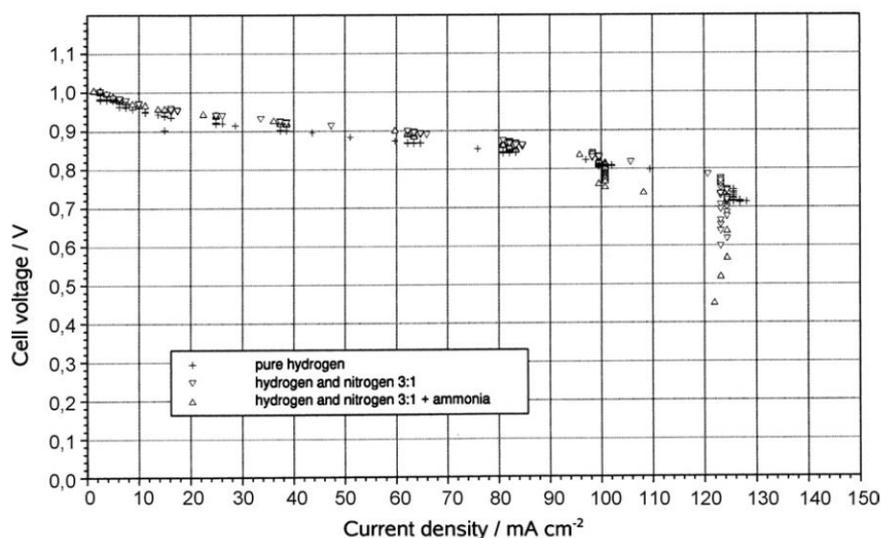


Figura 4.4: Prestazioni di una cella di prova alcalina con idrogeno puro e miscele di idrogeno e azoto, con tracce di ammoniaca (tratta da [41]).

Se invece si volessero utilizzare delle semplice fuel cell a scambio protonico (PEM) è necessario l'utilizzo di una membrana dopo il cracking dell'ammoniaca che vada a separare l'idrogeno dall'azoto. Tra le PEM si potrebbe scegliere quelle che lavorano ad alta temperatura per i vantaggi citati nel capitolo III. Grazie all'utilizzo delle HT-PEMFC si riuscirebbe ad ottenere anche un recupero del calore prodotto generando l'idrogeno, che può essere integrato con la reazione di cracking.

Tra le membrane disponibili per la separazione dell'idrogeno, quelle a base di palladio mostrano la più alta permeabilità e permselettività per l'idrogeno grazie al suo meccanismo di soluzione/diffusione.

La maggior parte delle membrane in lega di palladio disponibili sul mercato sono piuttosto spesse, con uno spessore superiore a 20-30 μm . Questo porta a costi elevati e una bassa capacità di far passare l'idrogeno attraverso la membrana. Tuttavia, quando lo spessore della membrana di palladio si avvicina a 2 μm , il costo del palladio diventa solo una piccola parte del costo totale del modulo, mentre il supporto della membrana rappresenta la maggior parte dei costi [42]. Di solito, le membrane sottili a base di Pd vengono sostenute su substrati porosi per garantire stabilità meccanica [43]. I supporti ceramici sono una scelta comune perché presentano una superficie di buona qualità, liscia, e una distribuzione di pori che si adatta bene alla deposizione di sottili strati selettivi. Per evitare che l'idrogeno provochi danni alla membrana, viene spesso realizzata una lega di palladio con argento (Pd-Ag) [44]. Questa lega aumenta anche la permeabilità all'idrogeno fino a 1,7 volte rispetto al palladio puro, quando la percentuale di argento raggiunge il 23% in peso ($\text{Pd}_{77}\text{Ag}_{23}$).

Facendo riferimento allo studio di Melendez et al. [44] si è considerata una membrana composta da strati sottili di Pd-Ag depositati su tubi di allumina modificati utilizzando la tecnica di

elettrodeposizione simultanea. In particolare si considera uno spessore della membrana di $1,29 \mu\text{m}$ che ha mostrato una permeanza all'idrogeno pari a $9,4 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$. Da questo valore e dalle portate si può calcolare l'area effettiva della membrana all'uscita del reattore attraverso la quale avviene il passaggio dell' H_2 con la formula 4.29.

$$A = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2}}{\Delta P \gamma} \quad (4.29)$$

Dove \dot{n}_{H_2} rappresenta il flusso d'idrogeno attraverso la membrana, ΔP è la variazione di pressione tra i due lati della membrana che genera il flusso e γ è la permeabilità della membrana.

Il valore dell'area calcolata è di $7,3 \text{ m}^2$.

In commercio ci sono varie configurazioni per la disposizione delle membrane sul supporto ceramico, in particolare si è fatto riferimento alle membrane Inopor[®] [45]. Gli elementi ceramici che fungono da supporto sono costituiti da una serie di canali (geometrie), uno o più di questi elementi sono assemblati in un housing di acciaio inossidabile (modulo). Tra le varie geometrie si è scelta quella riportata in figura 4.6 che presenta una lunghezza di 1.2m:

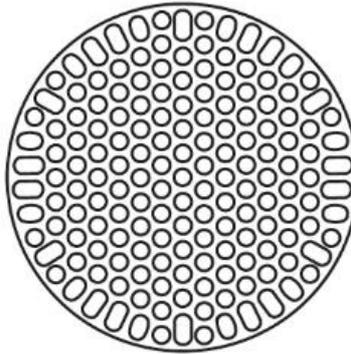


Figura 4.6: Geometria delle membrane (tratto da [45]).

Il diametro esterno è di 41mm, mentre quello del singolo canale è di 2 mm. L'area della membrana complessiva è data dalla formula 4.30:

$$\text{Area della membrana} = 2 \pi r_{\text{singolo canale}} h = 1,318 \text{ m}^2 \quad (4.30)$$

Per avere l'area necessaria al caso descritto in questo lavoro è necessario utilizzare almeno 6 elementi in un modulo. Tuttavia tra le configurazioni possibili di membrane per modulo il valore più vicino è quello di 7. Si riporta un esempio di modulo (figura 4.7) per comprendere la configurazione finale.

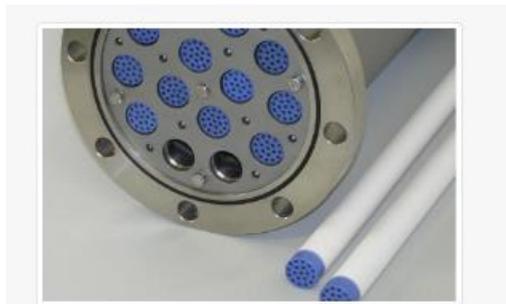


Figura 4.7: Modulo con membrane (tratto da [45]).

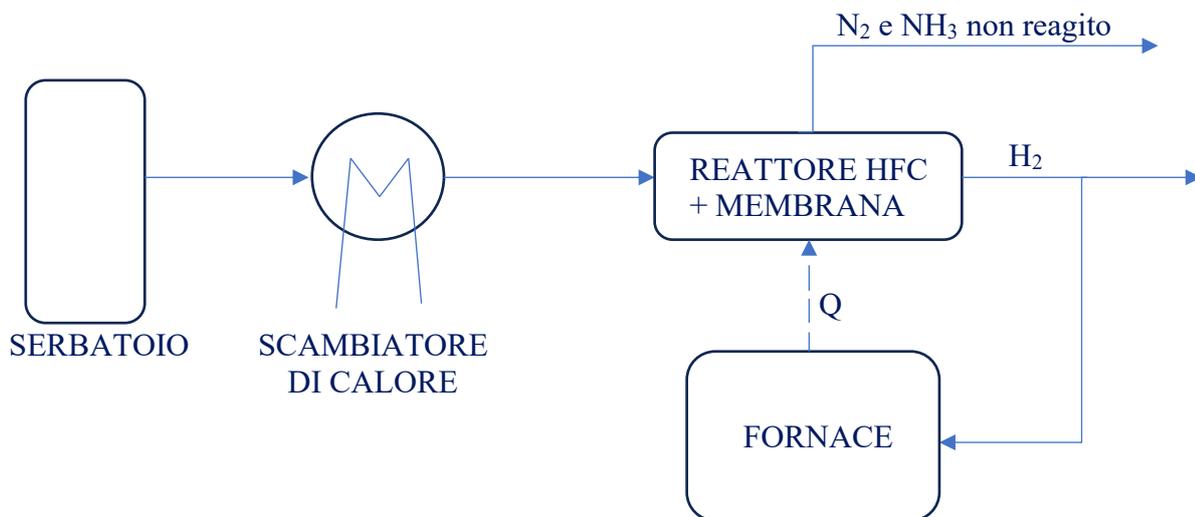
4.2.4 Trasferimento di calore

Lo stoccaggio di energia in genere consuma elettricità e la risparmia in qualche modo, quindi la restituisce alla rete. Il rapporto tra l'energia immessa (in MWh) e l'energia recuperata dallo stoccaggio (in MWh) è l'efficienza di andata e ritorno (RTE). Maggiore è l'RTE, minore è l'energia che perdiamo a causa dello stoccaggio, più efficiente è il sistema nel suo complesso. L'efficienza di andata e ritorno dell'ammoniaca come vettore di idrogeno è influenzata dal livello di conversione e di recupero dell'idrogeno.

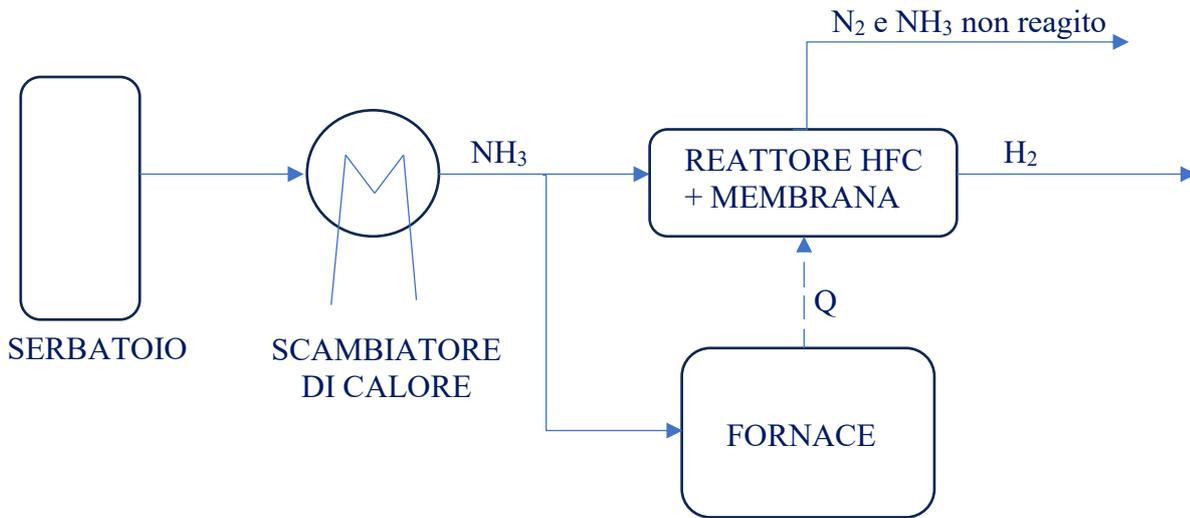
Ci possono essere diverse opzioni per un'integrazione energetica:

- L'ammoniaca non convertita e l'idrogeno non recuperato possono potenzialmente essere bruciati per fornire calore per il mantenimento della temperatura della reazione di decomposizione (450°C). In particolare ci sono due possibili schemi che si possono seguire per fornire calore alla reazione di cracking dell'ammoniaca:

1. Reazione di combustione, di una parte dell'idrogeno prodotto, in una fornace:



2. Reazione di combustione, di una parte dell'ammoniaca, in una fornace:



- Una terza opzione è quella di utilizzare le due portate separate all'uscita della membrana per riscaldare l'ammoniaca in ingresso al reattore.

Ci si è focalizzati prima su questa seconda opzione, nella figura seguente è rappresentato lo schema del processo su ASPEN PLUS V10:

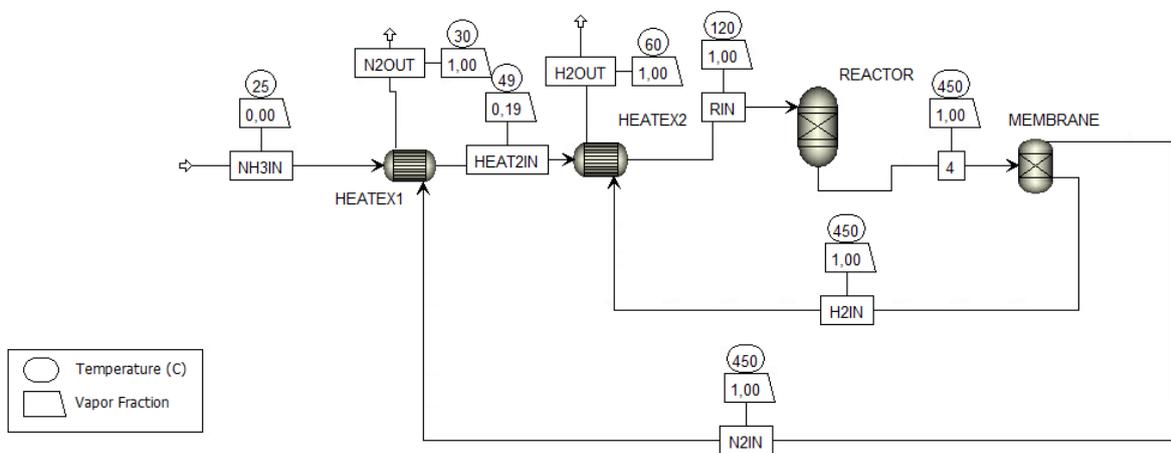


Figura 4.8: Flowsheet del processo del reattore HFC con successiva membrana.

Dove HEATEX1 rappresenta uno scambiatore di calore in cui l'inlet freddo è l'ammoniaca, quello caldo l'azoto con tracce di ammoniaca in uscita dal reattore.

HEATEX2 rappresenta uno scambiatore di calore in cui l'inlet freddo è ancora l'ammoniaca, quello caldo l'idrogeno in uscita dal reattore.

REACTOR è il reattore in cui avviene il cracking dell'ammoniaca.

MEMBRANE sta a rappresentare la membrana attraverso la quale si separano idrogeno e azoto.

L'ammoniaca entra nel primo scambiatore liquida, vaporizza in parte per poi diventare completamente vapore nel secondo heater.

Partendo da una portata in ingresso di ammoniaca di 0.221 m³/s ricavata dai calcoli precedenti, si riportano di seguito i valori di portate molari e massiche:

	Units	NH3IN	H2IN	N2IN
- Mole Flows	kmol/hr	32,4187	48,5308	16,2418
NH3	kmol/hr	32,4187	0	0,0648374
N2	kmol/hr	0	0	16,1769
H2	kmol/hr	0	48,5308	0
+ Mole Fractions				
- Mass Flows	kg/hr	552,108	97,8322	454,276
NH3	kg/hr	552,108	0	1,10422
N2	kg/hr	0	0	453,172
H2	kg/hr	0	97,8322	0

Dove NH3IN è la portata di ammoniaca iniziale, H2IN è la quantità di idrogeno che si genera e N2IN è la quantità di azoto e residui di ammoniaca che si genera.

Si riportano anche le temperature in ingresso al primo scambiatore (NH3IN), in ingresso al secondo scambiatore (HEAT2IN) e in ingresso al reattore (RIN) (figura 4.9):

	Units	NH3IN	HEAT2IN	RIN
Cost Flow	\$/hr			
- MIXED Substream				
Phase		Liquid Phase		Vapor Phase
Temperature	C	25	49,4846	119,851

Figura 4.9: Temperature ottenute dalla simulazione del processo.

Grazie al pre-riscaldamento l'ammoniaca all'ingresso del reattore riesce ad arrivare ad una temperatura di circa 120°C.

Tuttavia questo tipo di schematizzazione funziona solo al nominale, mentre al tempo zero quando il reattore è in fase di avvio e per mantenere la temperatura del reattore a 450°C è necessario comunque un sistema di riscaldamento come una fornace che possa mantenere la temperatura. Si è considerata una fornace alimentata con una parte dell'ammoniaca che arriva dallo stoccaggio, in particolare bisogna calcolare la portata termica da fornire al reattore (4.31) per la portata ottenuta nei punti sopra.

$$Q = \dot{m}_{NH_3} cp_{NH_3} \Delta T = 83,9 \text{ kW} \quad (4.31)$$

Dove Q è la potenza termica richiesta, \dot{m}_{NH_3} è la portata massica di ammoniaca che entra nel reattore, cp_{NH_3} è il calore specifico dell'ammoniaca e ΔT è la temperatura richiesta dalla reazione. Con l'utilizzo del software Aspen Plus V10 si è calcolata la portata di ammoniaca necessaria a fornire la potenza termica dell'equazione 4.31.

In particolare considerando la temperatura di combustione pari a 1000°C, si ottiene una quantità di ammoniaca pari a 21,5 kg/h e 30,3 kg/h di ossigeno in eccesso per la combustione. Moltiplicando il valore dei kg/h per le ore che compongono due settimane (tempo di stoccaggio) si ottengono 7224 kg di ammoniaca da bruciare.

Questa quantità è circa il 4% della quantità di ammoniaca stoccata inizialmente nel serbatoio.

Nella reazione di combustione dell'ammoniaca è possibile la formazione di ossidi di azoto (NO_x), che includono il monossido di azoto (NO) e il diossido di azoto (NO_2). La formazione di NO_x è dovuta alla reazione tra l'azoto presente nell'ammoniaca e l'ossigeno dell'aria durante la combustione ad alta temperatura. Gli ossidi di azoto sono inquinanti atmosferici e possono contribuire alla formazione di smog e all'inquinamento dell'aria. Per ridurre la formazione di NO_x durante la combustione dell'ammoniaca, sono adottate diverse tecniche, come l'utilizzo di catalizzatori, l'ottimizzazione delle condizioni di combustione e l'impiego di sistemi di riduzione selettiva degli ossidi di azoto (SNCR o SCR). Queste tecniche permettono di limitare le emissioni di NO_x nell'ambiente e di ridurre l'impatto ambientale della combustione dell'ammoniaca.

L'azoto prodotto come sottoprodotto nella reazione di cracking dell'ammoniaca può essere separato dalle tracce di ammoniaca attraverso una flash. L'azoto separato, può essere utilizzato in diverse applicazioni:

- Inertizzazione: può essere utilizzato per creare un ambiente inerte in vari processi industriali, come nella lavorazione chimica, nell'industria alimentare e nella conservazione di materiali sensibili all'ossidazione. L'azoto inerte aiuta a prevenire la reazione chimica indesiderata o l'ossidazione dei materiali.
- Refrigerazione e congelamento: l' N_2 liquido può essere utilizzato per la refrigerazione e il congelamento di alimenti, farmaci e altri prodotti sensibili alle temperature. Ha una temperatura molto bassa (-196°C) e può essere utilizzato per creare ambienti di stoccaggio a bassa temperatura.
- Produzione di fertilizzanti: l'azoto è un componente essenziale per la produzione di fertilizzanti. L'azoto fissato può essere utilizzato per sintetizzare composti di azoto, come l'ammoniaca, che sono utilizzati come fertilizzanti per migliorare la crescita delle piante.
- Gas di protezione durante la saldatura: l'azoto può essere utilizzato come gas di protezione durante i processi di saldatura, come la saldatura ad arco, per prevenire l'ossidazione del metallo fuso e garantire una saldatura di alta qualità.
- Produzione di gas inerti: l'azoto può essere utilizzato per produrre gas inerti ad alta purezza, come l'azoto ad alta purezza utilizzato nell'industria elettronica per proteggere componenti sensibili dall'ossidazione durante la produzione e il trasporto.

Queste sono solo alcune delle possibili applicazioni dell'azoto prodotto dalla reazione di cracking dell'ammoniaca. L'utilizzo specifico dipenderà dalle esigenze e dalle caratteristiche del processo industriale in questione.

Capitolo V

VALIDAZIONE DEL MODELLO REATTORISTICO

5.1 Descrizione del modello reattoristico (CMR)

Per studiare e analizzare il comportamento di un reattore si è deciso di validare un modello che descriva le sue caratteristiche. Fino ad ora in letteratura il modello più studiato dal punto di vista dinamico è quello riferito al reattore a membrana. Per questo motivo per poter confrontare i risultati si è deciso di sviluppare un modello di reattore a membrana per quantificare la cinetica di decomposizione e comprendere meglio le prestazioni di un CMR (Catalytic Membrane Reactor). Il modello asimmetrico impiega un PLUG FLOW 1D nel canale. Questo approccio è un adattamento di un modello originariamente sviluppato per simulare le prestazioni delle celle a combustibile a ossido solido. Il modello plug flow 1D è appropriato per un certo range di condizioni: [2]

$$\frac{d}{L} \ll Re \cdot Sc \ll \frac{L}{d} \quad (5.1)$$

dove il numero di Reynolds è basato sul diametro interno ($Re = Ud/\nu$), il numero di Schmidt è il rapporto tra la viscosità cinematica e la diffusività ($Sc = \nu/D$), e L è la lunghezza del reattore. Il vincolo inferiore assicura che la retrodiffusione sia insignificante, mentre il vincolo superiore assicura che ci sia tempo sufficiente per la completa miscelazione radiale. Le condizioni sperimentali impiegate soddisfano queste condizioni ad eccezione delle portate molto elevate. L'equazione che governa per ogni specie all'interno del canale è la 5.2:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial z} = \sum_{k=1}^{K_g} \dot{s}_k W_k - F_{m/g} \sum_{k=1}^{K_g} J_k W_k \quad (5.2)$$

dove ρ è la densità della specie, u è la velocità media mediata sulla massa (mass-averaged mean velocity) attraverso il canale, W è il peso molecolare della specie.

$$F_{m/g} = \frac{A_m}{V_c} \quad (5.3)$$

è un termine geometrico che rappresenta il rapporto tra l'area superficiale del canale e il volume della regione porosa:

$$V_c = \pi R^2 dz [cm^3] \quad (5.4)$$

è il volume di controllo;

$$A_m = 2\pi R dz [cm^2] \quad (5.5)$$

è area di membrana atta alla permeazione;

$$\dot{s}_k = \gamma_k r_{H_2} [mol cm^{-3} s^{-1}] \quad (5.6)$$

è la velocità di produzione molare in volume.

γ_k rappresenta i coefficienti stechiometrici della reazione 5.7.



La velocità (u) non è costante ma aumenta o diminuisce in base alla generazione netta di moli nella regione porosa come descritto dal lato destro dell'equazione (5.2). Il primo termine sul lato destro dell'equazione 5.2 rappresenta la decomposizione dell'ammoniaca che si verifica all'interno della regione porosa, e il secondo spiega la permeazione dell'idrogeno attraverso la membrana.

J_k indica il flusso attraverso la membrana.

Si è ipotizzato che la membrana sia impermeabile a N_2 e NH_3 . Di conseguenza si avrà l'equazione 5.8.

$$J_{\text{H}_2} = \kappa(P_{\text{H}_2} - P_{\text{amb}}) \quad (5.8)$$

dove κ è la permeanza sperimentale (Tabella 5.1), P_{H_2} è la pressione parziale dell'idrogeno sulla superficie interna della membrana, e P_{amb} è la pressione ambiente (0,834 bar), che si presume sia dell' H_2 puro.

Tabella 5.1: Valori di permeanza della membrana di Pd a diverse temperature per il CMR Cs/Ru. (tratto da [10]).

permeance	350 °C	400 °C	450 °C
before ammonia-decomposition test			
H_2 (mol cm ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹)	4.19×10^{-11}	5.52×10^{-11}	6.46×10^{-11}
N_2 (mol cm ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹)	not measurable at 5 bar		
after ammonia-decomposition test			
H_2 (mol cm ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹)	6.64×10^{-11}	8.25×10^{-11}	9.91×10^{-11}
N_2 (mol cm ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹)	4.42×10^{-14}	N/A	N/A

Riscrivendo la formula per la continuità di ciascuna specie si avrà:

NH_3 :

$$\frac{\partial(\rho_{\text{NH}_3} u)}{\partial z} = -r_{\text{H}_2} W_{\text{NH}_3} - F m/g J_{\text{NH}_3} W_{\text{NH}_3} = -r_{\text{H}_2} W_{\text{NH}_3} \quad (5.9)$$

N_2 :

$$\frac{\partial(\rho_{\text{N}_2} u)}{\partial z} = \frac{1}{2} r_{\text{H}_2} W_{\text{N}_2} - F m/g J_{\text{N}_2} W_{\text{N}_2} = \frac{1}{2} r_{\text{H}_2} W_{\text{N}_2} \quad (5.10)$$

H_2 :

$$\frac{\partial(\rho_{\text{H}_2} u)}{\partial z} = \frac{3}{2} r_{\text{H}_2} W_{\text{H}_2} - F m/g J_{\text{H}_2} W_{\text{H}_2} \quad (5.11)$$

Il modello è quindi un semplice sistema di equazioni differenziali ordinarie (ODE) a valori iniziali. La soluzione dell'equazione 5.2 richiede un'unica condizione al contorno basata sulla portata di ammoniaca in ingresso.

L'equazione 5.2 è stata ricavando assumendo condizioni steady state e applicando il teorema del trasporto di Reynolds e il teorema di Gauss:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{sys} = \int_{CS} \rho \vec{V} \cdot \vec{n} dA = \int_{CV} \sum_{k=1}^{K_g} \dot{s}_k W_k dV - \int_{CS} \sum_{k=1}^{K_g} J_k W_k dA \quad (5.12)$$

$$\int_{CV} \nabla \cdot \rho \vec{V} dV = \int_{CV} \sum_{k=1}^{K_g} \dot{s}_k W_k dV - \int_{CS} \sum_{k=1}^{K_g} J_k W_k dA \quad (5.13)$$

$$\nabla \cdot \rho \vec{V} dV V_c = \sum_{k=1}^{K_g} \dot{s}_k W_k V_c - \sum_{k=1}^{K_g} J_k W_k A_m \quad (5.14)$$

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial z} V_c = \sum_{k=1}^{K_g} \dot{s}_k W_k V_c - \sum_{k=1}^{K_g} J_k W_k A_m \quad (5.15)$$

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial z} = \sum_{k=1}^{K_g} \dot{s}_k W_k - F_{m/g} \sum_{k=1}^{K_g} J_k W_k \quad (5.16)$$

Si è assunto l'uso di catalizzatori di rutenio nel bulk. Il calcolatore fornisce un valore della velocità di reazione in $\text{mmol gcat}^{-1}\text{h}^{-1}$, si converte poi in un'unità volumetrica ($\text{mol cm}^{-3}\text{s}^{-1}$). Supponendo che il volume del reattore, che comprende sia lo spazio vuoto che il substrato della membrana, sia riempito con catalizzatore di rutenio sfuso, è necessaria la densità dell'involucro del catalizzatore. Si approssima questa densità a 12.37 g cm^{-3} e una porosità del 60%. Si è poi ripetuto il calcolo con l'aggiunta di Cesio considerando una densità di 14.25 g cm^{-3} .

Si sono valutati i risultati e confrontati con quelli da letteratura a diverse condizioni operative.

Solitamente le cinetiche in condizioni di alta conversione e alla temperatura più bassa possibile sono descritte dal modello Temkin-Pyhzhev (5.17):

$$r = k_f \left[\left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^\beta - \frac{P_{N_2}}{K_{eq}} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^{1-\beta} \right] \quad (5.17)$$

Dove l'esponente β è nel range 0.16-0.25. Tuttavia i reattori con le membrane permeabili all'idrogeno hanno dei vantaggi, infatti, se l'idrogeno è rimosso efficientemente dalla zona di reazione, la cinetica può essere descritta dal modello di Tamaru (5.18) [10]:

$$r = \frac{kKP_{NH_3}}{1+KP_{NH_3}} = k'P_{NH_3}^\alpha \quad (5.18)$$

Dove $\alpha=1$ in quanto si è considerata una cinetica del primo ordine.

I valori di k' dipendono dalla temperatura [9] e sono riportati nella tabelle 5.2.

Tabella 5.2: Valori della costante cinetica al variare della temperatura (tratto da [9]).

Temperatura	Costante cinetica della velocità
350 °C	$1.3 \cdot 10^2$
>400 °C	$Ae^{-E_{att}/RT}$ con $A=1.2 \cdot 10^8$ e $E_{att}=65.2 \text{ kJ/mol}$

La dimensione dello spessore della membrana è di $6.2 \mu\text{m}$ [10] ed è in accordo con i dati trovati in letteratura. L'aumento della conversione e del recupero dell'idrogeno sono direttamente correlati alla riduzione dello spessore della membrana di palladio in un reattore a membrana.

La Figura 5.1 rappresenta i risultati di una simulazione che ha esaminato gli effetti dello spessore della membrana di palladio sulla conversione e sul recupero dell'idrogeno. I dati mostrano che ridurre lo spessore della membrana da 200 a $2 \mu\text{m}$ porta a un miglioramento significativo di entrambi i parametri. L'influenza dell'idrogeno sul tasso di decomposizione indica che la presenza di idrogeno può rallentare la reazione di decomposizione. Rimuovendo l'idrogeno attraverso una membrana di palladio più sottile, si riduce la resistenza al flusso di idrogeno e si favorisce la decomposizione.

La conversione si riferisce alla percentuale di idrogeno che viene convertita durante la reazione di decomposizione. Avere una maggiore conversione significa che una percentuale più elevata di idrogeno viene effettivamente decomposta.

Il recupero dell'idrogeno si riferisce alla percentuale di idrogeno che viene effettivamente recuperata dopo la reazione. Un alto tasso di recupero significa che una quantità significativa di idrogeno viene catturata e separata dagli altri prodotti della reazione [46].

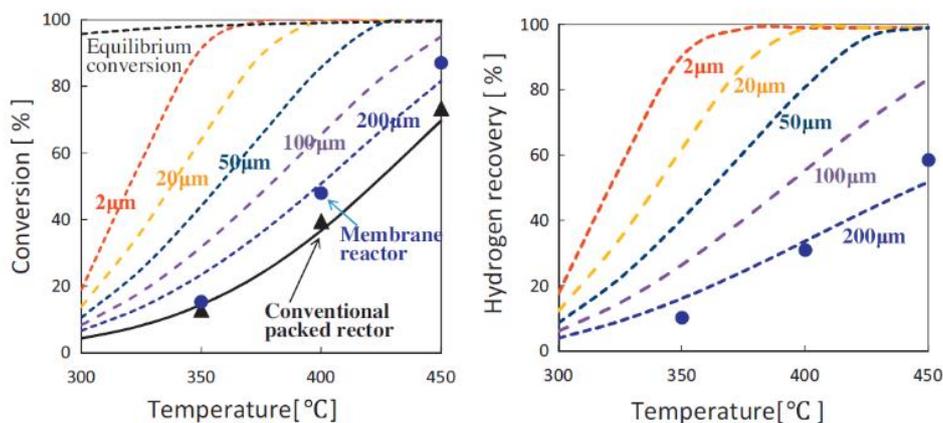


Figura 5.1: Conversione e tasso di recupero dell'idrogeno simulati al variare dello spessore della membrana (tratto da [46]).

Per quanto riguarda invece la dimensione del catalizzatore Ru si è scelto un valore tra 2 nm e 7 nm [47], anche questo valore rispecchia quanto trovato in letteratura. La Figura 5.2 riporta le attività in stato stazionario dei catalizzatori di Ru a 450°C in funzione delle dimensioni dei cristalliti di Ru. Le velocità della reazione aumentano con la dimensione delle particelle fino a un massimo di $2.210 \text{ g-NH}_3/\text{g-Ru h}$, alla dimensione media di $2,2 \text{ nm}$, seguito da un declino dell'attività con un ulteriore aumento delle dimensioni [48].

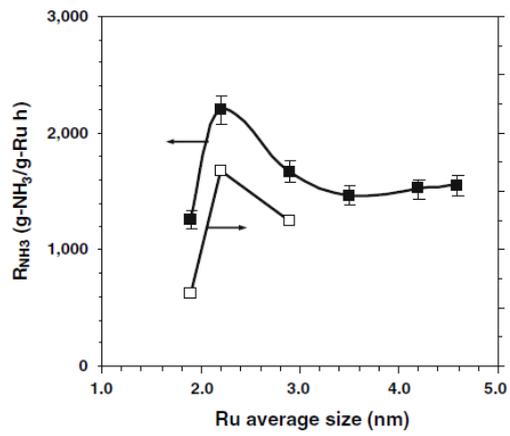


Figura 5.2: Velocità di reazione per la decomposizione dell' NH_3 a 450°C su diversi catalizzatori di Ru in funzione della dimensione media delle particelle (nm) (tratto da [48] con modifiche).

5.2 Risultati

Le prestazioni del CMR per la decomposizione dell'ammoniaca sono state valutate in funzione della temperatura, della pressione del retentato e della portata dell'ammoniaca in ingresso. Le metriche critiche includono la conversione dell'ammoniaca, il recupero di H₂, la velocità di produzione volumetrica e la purezza. Sono poi stati confrontati i risultati ottenuti con quelli presenti in letteratura. La conversione di NH₃ e il recupero di idrogeno sono stati calcolati con le equazioni 5.19 e 5.20 [9]:

$$X_{NH_3} = \frac{NH_{3,in} - NH_{3,out}}{NH_{3,in}} \quad (5.19)$$

$$R_{H_2} = \frac{H_{2,permeate}}{\frac{3}{2} \cdot NH_{3,in}} \quad (5.20)$$

Il recupero dell'idrogeno è definito come la quantità totale di H₂ permeato attraverso la membrana rispetto alla quantità totale di idrogeno fornito nel flusso di alimentazione dell'ammoniaca. Per quantificare la produttività del CMR, la produttività volumetrica dell'idrogeno o VHP è stata calcolata con l'equazione 5.21.

$$VHP = \frac{H_{2,permeate}}{RV} \quad (5.21)$$

H_{2,permeato} è il flusso volumetrico di idrogeno nel flusso di permeato misurato in [sccm], e RV è il volume effettivo del CMR basato sul diametro esterno e sulla lunghezza effettiva della membrana [9].

La Figura 5.3 rappresenta l'evoluzione delle performance del reattore. Per la conversione ottenuta sul supporto YSZ impregnato di solo Ru con l'applicazione della membrana (linee blu) si ha un notevole incremento all'aumentare della temperatura [2]. I vantaggi del CMR sono ulteriormente accentuati con la riduzione della temperatura. Il Ru CMR raggiunge una conversione del 98% e del 42% a 400°C e 350°C.

L'aggiunta del promotore Cs ha aumentato in modo rilevante l'attività catalitica del CMR, consentendo di ottenere conversioni comparabili a portate più alte (linee gialle). A portate fisse, il CMR con CsRu può raggiungere conversioni confrontabili a quelle del caso del CMR con Ru ma a temperature più basse di circa 50°C. In particolare, la conversione completa è stata ottenuta nel CMR con CsRu a 400°C.

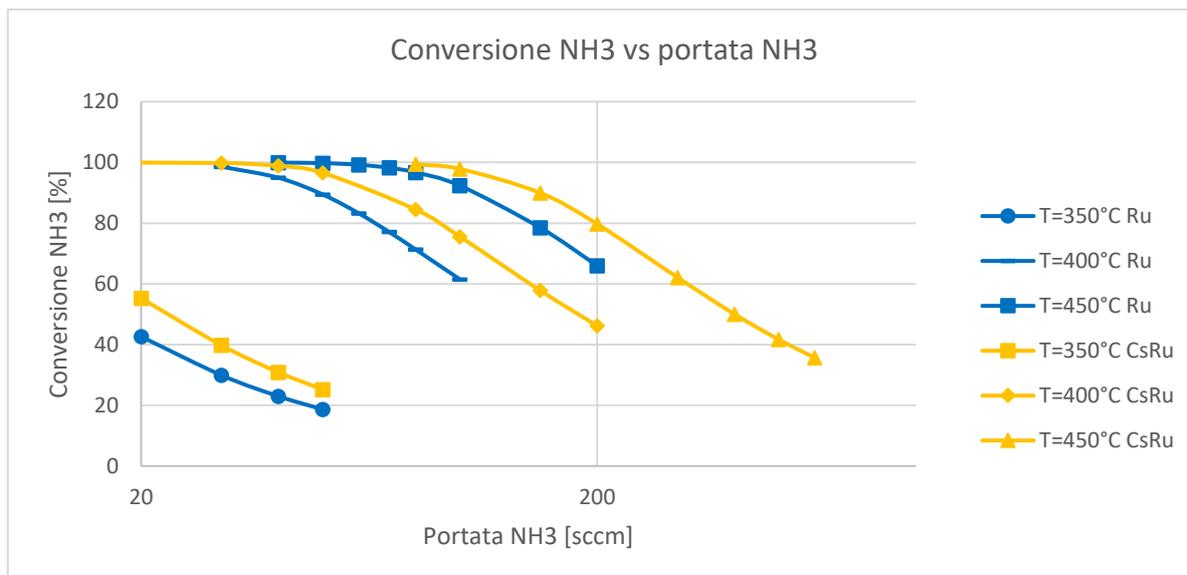


Figura 5.3: Andamento della conversione di NH_3 al variare del tipo di catalizzatore e T [$P=5$ bar].

A 350°C sicuramente il modello reattoristico non riproduce fedelmente la realtà e questo può essere dovuto alla semplicità del modello utilizzato. L'espressione del primo ordine presuppone che l'adsorbimento di ammoniaca sia trascurabile e al diminuire della temperatura la validità di questa assunzione diventa discutibile. Si è scoperto che il modello asimmetrico impiegato era necessario per acquisire con precisione le prestazioni del reattore, in particolare il recupero dell'idrogeno. I vantaggi del promotore Cs sono pronunciati anche quando la temperatura si riduce.

Vi è una notevole variazione nell'energia di attivazione della reazione a seconda della temperatura, del grado di conversione e della pressione parziale di NH_3 impiegato. La velocità è limitata dalla dissociazione dell'ammoniaca o dal desorbimento dell'azoto. Ad alta temperatura domina il primo e le basse energie di attivazione sono coerenti con l'energia richiesta per la scissione del legame N-H. A bassa temperatura il desorbimento diventa limitante, con energie di attivazione coerenti con le energie di attivazione per il desorbimento ricombinante dell'azoto. Si può affermare che il promotore Cs si comporta come un donatore di elettroni e aumenta la velocità riducendo l'energia di attivazione. L'aggiunta di Cs migliora sicuramente la cinetica dello studio. Il coefficiente volumetrico della reazione di primo ordine k' nell'equazione 5.18 è il prodotto della cinetica intrinseca e della densità dei siti superficiali. Questo fa capire che il Cs può migliorare la cinetica aumentando efficacemente la densità dei siti disponibili per il desorbimento ricombinante dell'azoto.

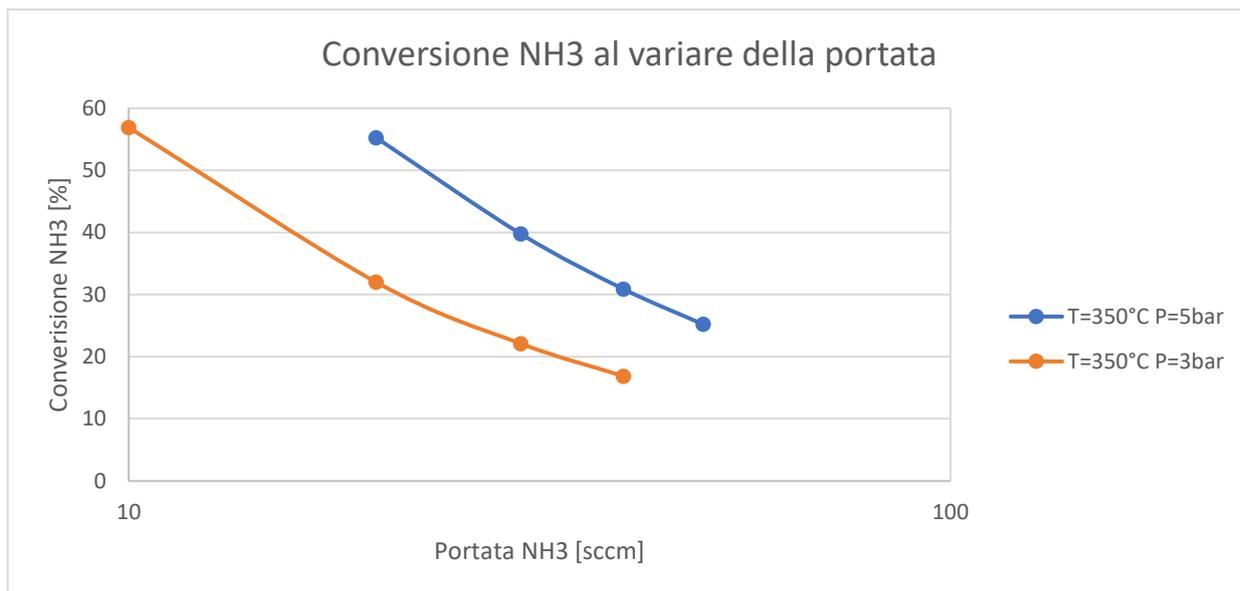


Figura 5.4: Andamento della conversione di NH₃ al variare della pressione (T=350°C).

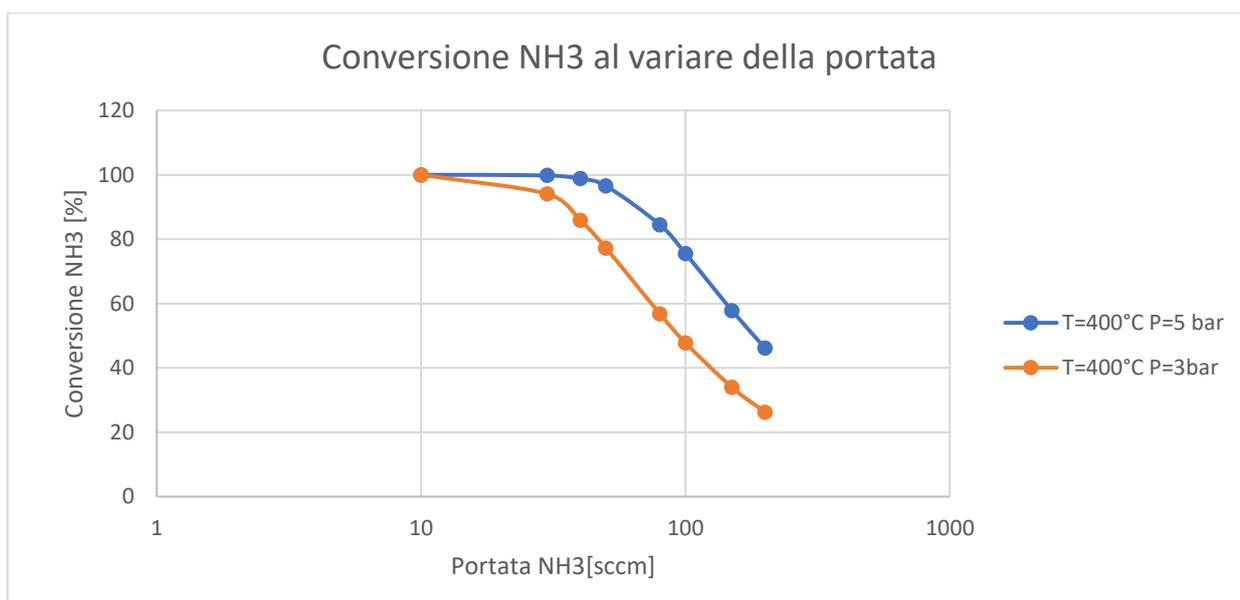


Figura 5.5: Andamento della conversione di NH₃ al variare della pressione (T=400°C).

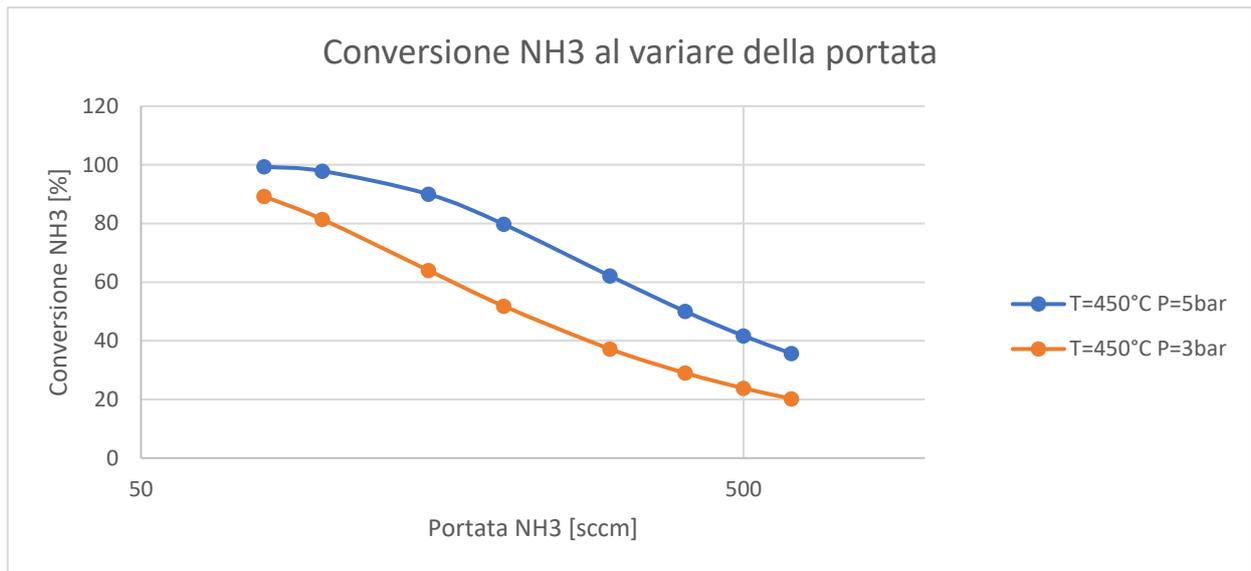


Figura 5.6: Andamento della conversione di NH₃ al variare della pressione (T=450°C).

Riportando tutte le curve (figura 5.4, figura 5.5 e figura 5.6) su un unico grafico si ottiene la figura 5.7.

La figura 5.7 mostra l'influenza della pressione di esercizio sulle prestazioni del CMR. La conversione dell'ammoniaca a 5 bar (quadrati) è maggiore di quella a 3 bar (cerchi). Inoltre aumentando la pressione da 3 a 5 bar aumenta anche significativamente il recupero di H₂, specialmente a portate di NH₃ più elevate (figura 5.8). Una pressione operativa più elevata aumenta la forza spingente per la permeazione, che migliora il recupero. Una maggiore permeazione di idrogeno aumenta anche la concentrazione di NH₃ che rimane sul lato del tubo, migliorando la cinetica. Nello studio di Zhang et al. la produttività volumetrica è stata valutata utilizzando il volume del reattore CMR di 7,3 cm³ ed è proporzionale alla portata di ammoniaca in ingresso, alla conversione e al recupero. Come mostrato nella Figura 5.9 a T=400°, la produttività raggiunge rapidamente il suo massimo e poi diminuisce con l'aumentare della portata di NH₃. L'aumento della pressione fa aumentare sia la massima produttività che la portata di ammoniaca alla quale si ottiene, come si vede dal grafico.

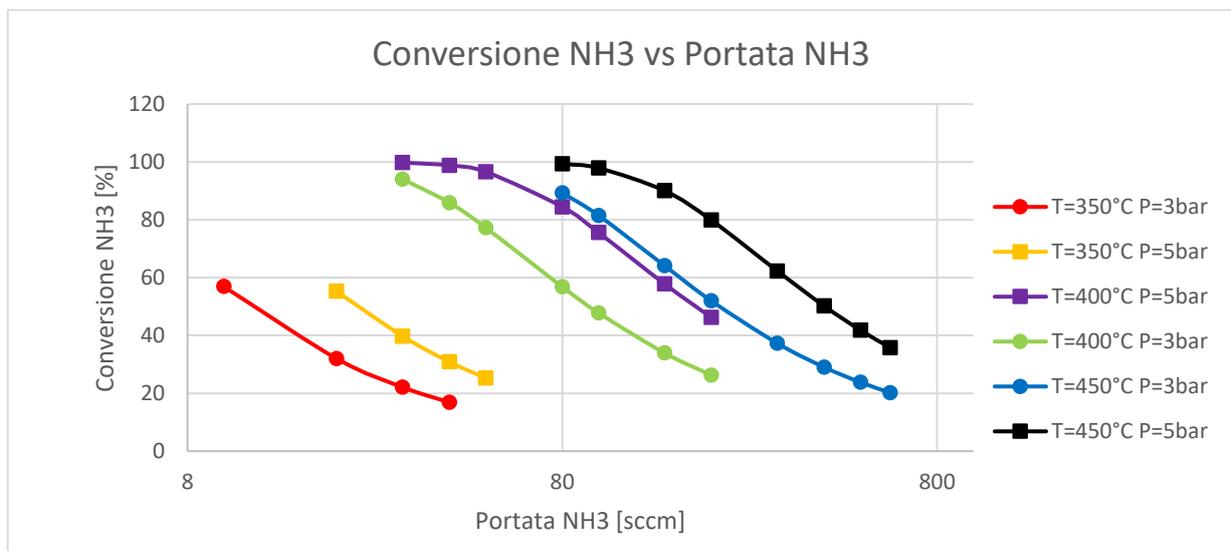


Figura 5.7: Andamento della conversione di NH₃ al variare della portata a diverse temperature e pressioni.

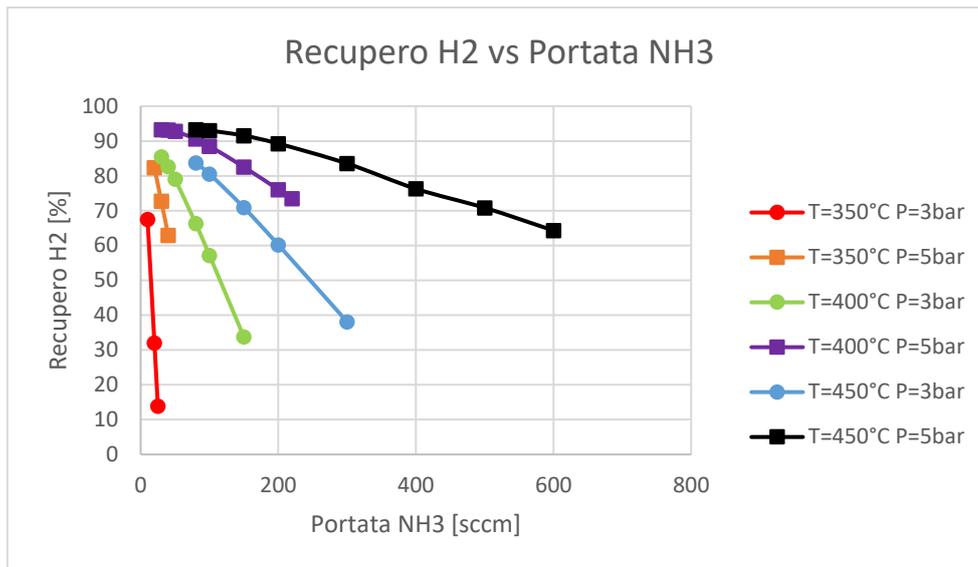


Figura 5.8: Andamento recupero H₂ al variare della portata a diverse temperature e pressioni.

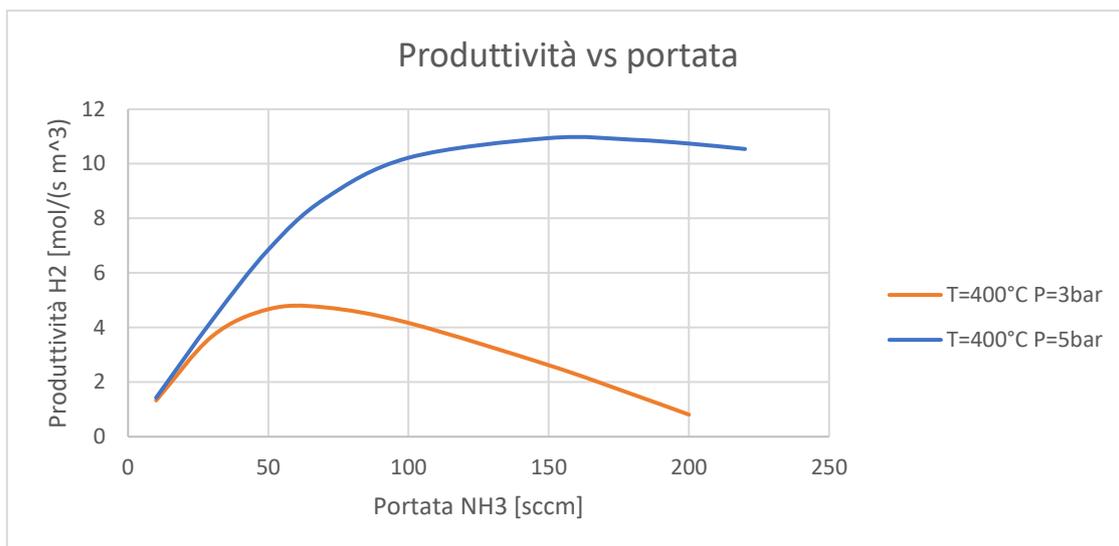


Figura 5.9: Andamento della produttività dell'idrogeno in funzione della portata di ammoniaca a T=400°C e al variare della pressione.

Dalla figura 5.10 si osserva come l'ammoniaca diminuisca lungo il reattore in quanto per la reazione di cracking si converte in idrogeno e azoto. La conversione dell'NH₃ raggiunge valori prossimi allo zero ad una lunghezza di 20 cm.

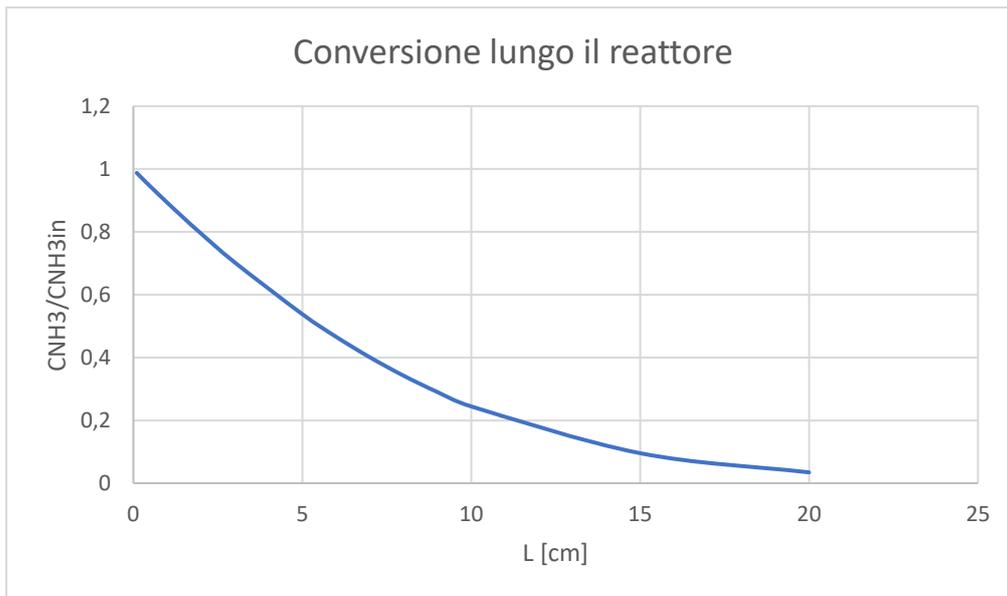


Figura 5.10: Andamento della conversione di NH₃ lungo il reattore.

La conversione aumenta all'aumentare della lunghezza del letto e al diminuire del diametro, per gli studi che seguiranno un'idea potrebbe essere quella di, oltre a realizzare prove sperimentali per validare il modello, fare una sensitivity sui vari parametri che influenzano il processo.

Si sono confrontati i risultati ottenuti dalla validazione del modello di questo lavoro con quelli ottenuti da Zhang et al. [10] (Figura 5.11 e Figura 5.12). In particolare nella figura 5.11 si sono messi a paragone i valori delle conversioni alle diverse temperature. Nella figura 5.12 invece è rappresentato l'andamento del recupero di H₂ nel punto ottimale, ovvero alla temperatura di 400°C. Le curve non sono perfettamente sovrapponibili, si discostano di una certa percentuale. Questa differenza potrebbe essere dovuta al fatto che è stato utilizzato un semplice modello di reattore 1D, il quale ha prestazioni inferiori a causa della sua incapacità di catturare i gradienti radiali nel supporto.

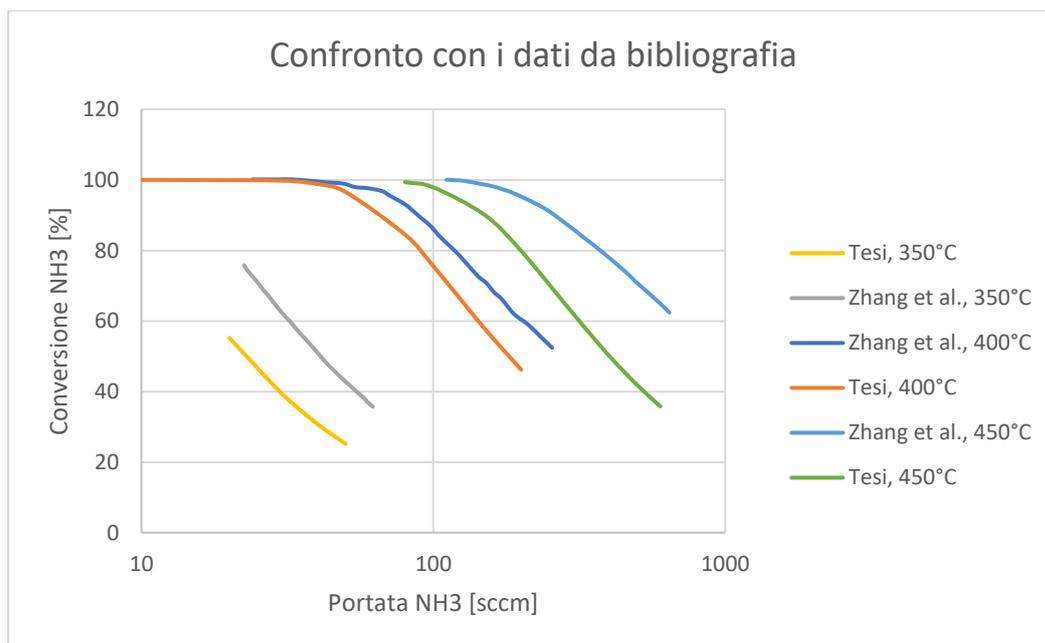


Figura 5.11: confronto dei dati di conversione dell'NH₃ con i dati trovati in bibliografia [10].

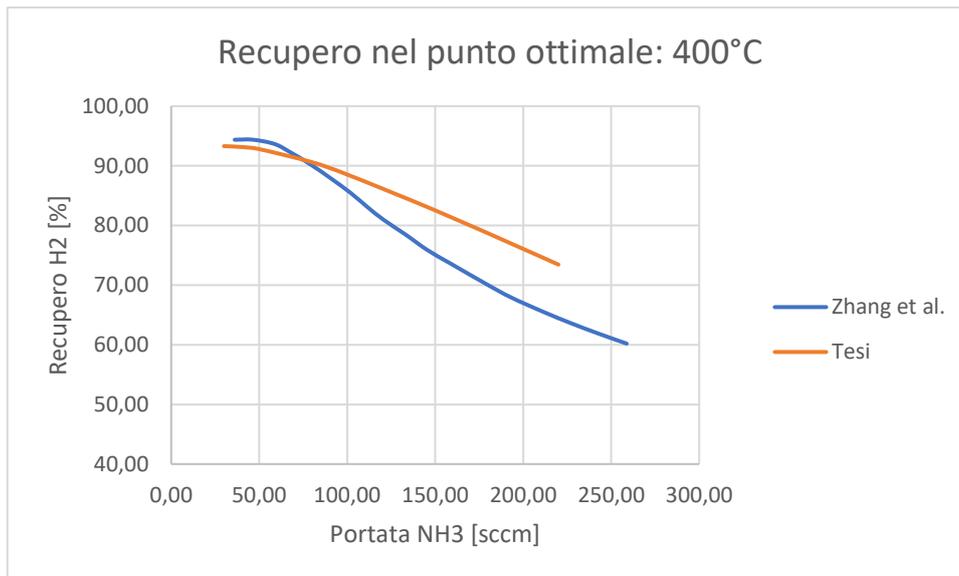


Figura 5.12: confronto dei dati di recupero dell'H₂ con i dati trovati in bibliografia [10] a 400°C.

Se si procede a un confronto tra il modello ibrido asimmetrico utilizzato nel lavoro di Zhenyu Zhang ed il modello 1D descritto in questa tesi, che presuppone una miscelazione perfetta nella direzione radiale, si nota che entrambi i modelli impiegano la permeanza sperimentale dell'idrogeno e assumono la decomposizione dell'ammoniaca del primo ordine. La capacità del modello 1D di riprodurre le prestazioni del CMR è significativamente inferiore, in particolare a portate elevate, in quanto non segue gli andamenti del recupero e della conversione di H₂ dovute ai gradienti radiali all'interno del supporto catalitico. Nel modello 2D l'idrogeno è generato dalla decomposizione dell'ammoniaca esclusivamente all'interno del supporto catalitico adiacente alla membrana, aumentando la concentrazione di H₂ a questa interfaccia, che guida la permeazione. Il modello 1D presuppone una perfetta miscelazione radiale che diluisce efficacemente la concentrazione di H₂ a livello dell'interfaccia e riduce artificialmente il recupero di idrogeno. A basse portate dove la conversione dell'ammoniaca è essenzialmente completa, questo non è un problema, ma diventa significativo a portate più elevate. Man mano che il recupero dell'idrogeno diminuisce, diluisce la concentrazione di ammoniaca rimanente nel reattore e riduce il tempo di residenza effettivo, contribuendo ad una previsione inferiore della conversione all'aumentare delle portate. Si potrebbe quindi accoppiare un modello asimmetrico plug flow nel canale a un modello di reazione di diffusione 2D per descrivere la regione di supporto poroso. Tuttavia la soluzione non si discuterà in questo lavoro di tesi.

I vantaggi della configurazione CMR potrebbero essere utili anche per i processi di steam reforming e di water gas shift. In questi casi, a differenza della decomposizione dell'ammoniaca, i vincoli termodinamici sono significativi.

5.3 Miglioramenti per il reattore a membrana

Da ciò che è stato riportato fino ad ora si evince che le tecnologie come il CMR sono molto ricercate come soluzioni compatte, a basso costo ed efficaci per la decomposizione dell'ammoniaca.

Rispetto al PBMR convenzionale, il CMR elimina due limiti di trasporto: i limiti di trasporto interno nei pellet di catalizzatore e il limite di trasporto radiale dell'idrogeno attraverso il letto del catalizzatore. Tuttavia, potendo essere il livello di impurità di ammoniaca nel flusso di permeato superiore a 1000 ppm, questo ne impedisce l'uso per applicazioni come l'alimentazione di celle a combustibile con membrana a scambio protonico (PEM). È possibile valutare un CMR con prestazioni migliorate utilizzando diverse metriche.

La concentrazione di ammoniaca nell'idrogeno erogato deve essere inferiore a 0,1 ppm per evitare l'avvelenamento dei catalizzatori dei metalli nobili nelle celle a combustibile. Per questo motivo si stanno studiando delle tecniche per migliorare la purezza dell'idrogeno, tra queste lo sviluppo di membrane potenziate con difetti ridotti come le leghe e lo sviluppo di un adsorbente in grado di ridurre la concentrazione di ammoniaca nel permeato al di sotto del valore soglia di ppm.

Un altro parametro rilevante è la produttività dell'idrogeno. In un sistema decentralizzato, un alto tasso di idrogeno per volume di reattore caratterizza un alto livello di compattezza di un CMR. Inoltre sarebbe auspicabile avere un elevato tasso di idrogeno per area superficiale delle membrane a base di Pd a causa dell'alto costo del materiale e della fabbricazione.

Lo studio di Zhenyu Zhang et al. [27] mostra dei dati rilevanti sull'uso di un particolare adsorbente Ammosorb per la riduzione delle impurezze dell'ammoniaca nel flusso di permeato di idrogeno.

La Figura 5.13 riporta l'uso di un letto di assorbimento riempito con 175 g di AmmoSorb che riduce la concentrazione di ammoniaca nell'affluente da 10.000 ppm al di sotto della soglia minima rilevabile dal rilevatore a infrarossi non dispersivo (NDIR). Durante questo periodo, la concentrazione di ammoniaca viene determinata a 0,05 ppm utilizzando i tubi di campionamento Draeger seguendo il metodo descritto qui di seguito.

I tubi di campionamento Draeger vengono utilizzati per rilevare la concentrazione di ammoniaca al di sotto di 10 ppm monitorando il cambiamento di colore introdotto dalla presenza di ammoniaca. La lettura massima e la scalatura minima del tubo di campionamento sono rispettivamente di 3 e 0,25 ppm. Il valore della concentrazione letta (c^*) è relativa a un volume (V) di 100 mL in condizioni standard. La portata del flusso in uscita (Q) e il tempo impiegato (Δt) per il cambiamento di colore della concentrazione letta sono registrati. La concentrazione di ammoniaca (c) del flusso in uscita può essere calcolata utilizzando l'equazione 5.22:

$$c = \frac{c^* \cdot Q \cdot \Delta t}{V} \quad (5.22)$$

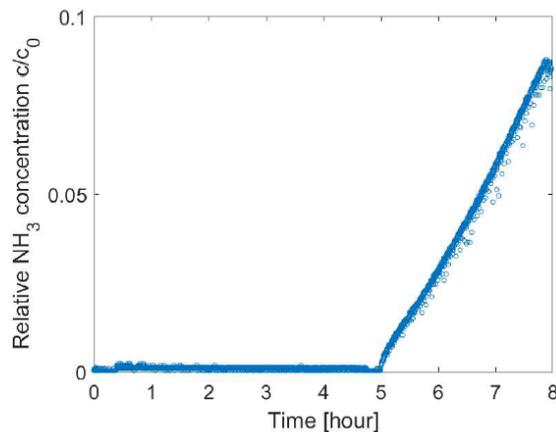


Figura 5.13: Curva di breakthrough degli adsorbenti AmmoSorb. Portata di alimentazione = 92 sccm, concentrazione di ammoniaca = 1,0 mol.%, massa di adsorbente = 175 g (tratto da [27]).

La forma della curva di rottura suggerisce la presenza di limiti di trasferimento di massa, probabilmente dovuti a una combinazione di bassa velocità spaziale e grandi dimensioni delle particelle degli adsorbenti. Il primo è vincolato dalla necessità di un funzionamento a lungo termine che richiede una grande massa di adsorbenti rispetto alla portata del permeato. Per l'ultimo, vengono utilizzate particelle di grandi dimensioni per ridurre al minimo le perdite di carico attraverso il letto di assorbimento.

La Figura 5.14 mostra una serie di esperimenti per la rigenerazione di adsorbenti AmmoSorb in funzione delle temperature. Si è constatato che il riscaldamento a 400°C o più portava a un ripristino completo della capacità di stoccaggio dell'ammoniaca.

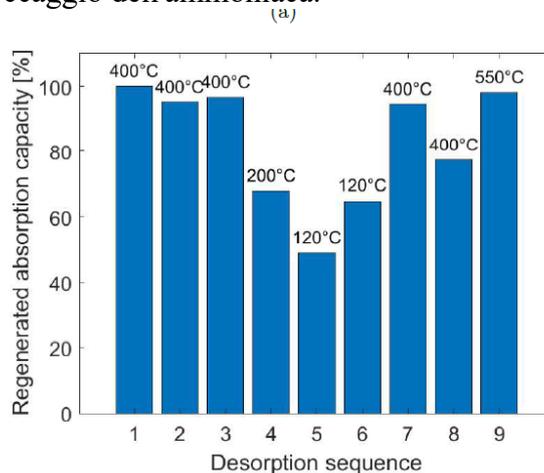


Figura 5.14: Capacità di assorbimento rigenerato dopo una serie di desorbimenti a varie temperature (tratto da [27]).

Nello studio di Zhang il letto di assorbimento viene ulteriormente testato mediante integrazione con il CMR per la decomposizione dell'ammoniaca. La figura 5.15 rappresenta graficamente la concentrazione di ammoniaca nel flusso di permeato, che viene registrata dirigendo periodicamente l'effluente attraverso un bypass o un letto di assorbimento. Questa prova viene eseguita a $T = 450^{\circ}\text{C}$ e $P = 5 \text{ bar}$, con il permeato raccolto a pressione ambiente. Il livello di ammoniaca nel flusso di permeato di idrogeno che esce dal CMR e bypassa il letto di adsorbimento è misurato mediante NDIR, ha un valori di $\sim 4000 \text{ ppm}$ ed è nominalmente invariato durante l'esperimento.

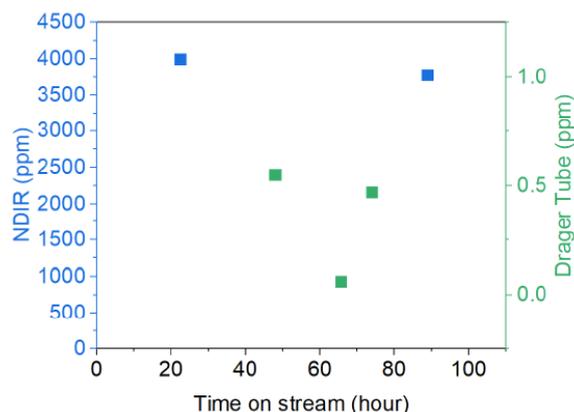


Figura 5.15: Impurità di ammoniacca nel flusso di idrogeno permeato misurata attraverso il bypass o il letto di assorbimento a $T=450^{\circ}\text{C}$ e $P=5$ bar (tratto da [27]).

Un confronto tra le velocità di decomposizione dell'ammoniaca dei catalizzatori Ru/ α -allumina e Ru/YSZ a diverse temperature è mostrato nella figura 5.16. Entrambi i catalizzatori hanno un carico di Ru dello 0,5% in peso. A $T = 450^{\circ}\text{C}$ e $P = 0$ bar, il margine tra i catalizzatori Ru/ α -allumina e Ru/YSZ è elevato, si discostano di quasi un fattore due. Per i catalizzatori Ru/ α -allumina, l'aumento della pressione porta a una diminuzione dell'attività catalitica, potenzialmente a causa di un aumento del vincolo della termodinamica.

Non appena la portata di ammoniacca in ingresso aumenta, la conversione diminuisce e la produttività si stabilizza, a causa di un tempo di permanenza insufficiente per la decomposizione dell'ammoniaca. Un metodo per massimizzare l'attività del catalizzatore è quello di riempire l'interno di un CMR con un letto impaccato di catalizzatori. Tuttavia, ciò può essere potenzialmente compromesso dalla riduzione del tempo di permanenza e dall'aumento della resistenza nel trasporto radiale. Si è osservato che quando l'interno è pieno di materiale inerte i risultati sono identici ad un CMR senza riempimento, in quanto le prestazioni risultano insensibili a qualsiasi variazione della fluidodinamica, del tempo di permanenza o della dispersione introdotta dalla presenza di questo materiale. Se invece si fa riferimento a un riempimento di catalizzatori, le prestazioni sono notevolmente migliorate. Mantenendo sempre circa il 90% di conversione e il 70% di recupero di idrogeno, la portata di alimentazione dell'ammoniaca può essere aumentata di 3 volte. Inoltre come si è spiegato precedentemente l'uso di supporti di α -allumina possono aumentare ancora l'attività complessiva del reattore. Nella figura 5.17 si espone un confronto tra le tre configurazioni: senza riempimento, riempimento con materiale inerte e con catalizzatore. Il confronto si basa su tre parametri: la conversione di ammoniacca, la produttività dell'idrogeno e il recupero di idrogeno. Gli aumenti ritardati nel recupero dell'idrogeno rispetto alla conversione sono in parte dovuti al fatto che la resistenza alla permeazione è il fattore limitante. Per quanto riguarda il profilo della produttività, questo ha un andamento particolare, con aumenti e diminuzioni. Questo è dovuto alla diminuzione della pressione parziale dell'idrogeno per la permeazione dovuta alla ridotta conversione ad elevate portate di ammoniacca. Rispetto al caso del reattore vuoto e del materiale inerte, la produttività dell'idrogeno è più che raddoppiata dall'uso di catalizzatori di Ru/ α -allumina impaccati. Il flusso di idrogeno è dipendente dalla permeanza e dalla forza spingente della pressione. La prima è inversamente proporzionale allo spessore della membrana, quindi ridurlo può migliorare la permeanza ma con in rischio di un numero crescente di difetti. [17]

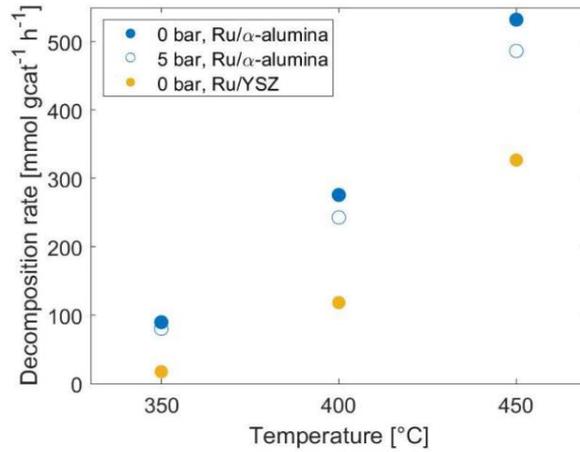


Figura 5.16: Velocità di decomposizione dell'ammoniaca con catalizzatore Ru/α-allumina e Ru/YSZ in funzione della temperatura e pressione (tratto da [27]).

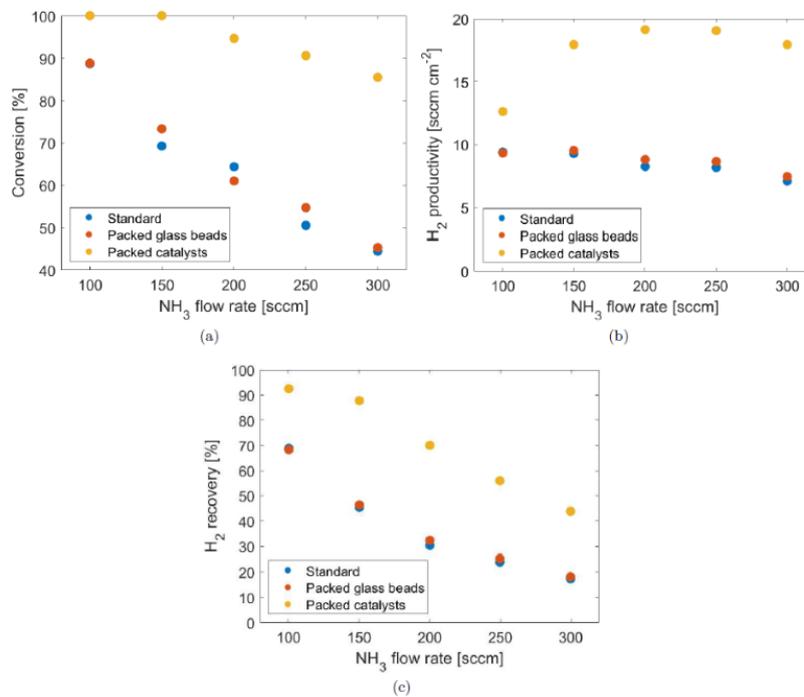


Figura 5.17: Performance della decomposizione di NH₃ in funzione della portata iniziale di NH₃ nel CMR con tre configurazioni diverse a 450°C e 5 bar. (a) Conversione (b) Produttività di H₂ (c) Recupero di H₂ (tratto da [27]).

Conclusioni

L'idrogeno svolge un ruolo cruciale nella transizione verso un futuro sostenibile dal punto di vista energetico. È un vettore d'energia versatile che può essere prodotto utilizzando fonti rinnovabili, come l'energia solare o eolica, e può essere impiegato in diversi settori, come il trasporto, l'industria e l'energia. L'uso dell'ammoniaca come carrier di idrogeno aggiunge un ulteriore livello di flessibilità e praticità. L'ammoniaca può essere facilmente prodotta a partire dall'idrogeno e dall'azoto atmosferico, ed è un composto stabile e sicuro per il trasporto e lo stoccaggio. Può essere convertita nuovamente in idrogeno quando necessario, rilasciando energia pulita. L'ammoniaca offre diverse vantaggi come carrier. Ha una densità energetica elevata, il che significa che può contenere una maggiore quantità di idrogeno rispetto ad altri metodi di stoccaggio. Inoltre, ha una vasta infrastruttura di distribuzione già esistente, poiché viene ampiamente utilizzata nell'industria chimica e agricola.

L'impiego dell'ammoniaca come carrier di idrogeno consente quindi di superare alcune delle sfide associate all'uso diretto dell'idrogeno, come la bassa densità energetica e la mancanza di infrastrutture adeguate. Per il cracking dell'ammoniaca le possibilità reattoristiche esistenti sono diverse.

In seguito allo studio effettuato con la stesura di tale elaborato confrontando i pro e i contro delle nuove tecnologie, si è arrivati alla conclusione che l'utilizzo di un reattore catalitico a membrana, porta a elevate efficienze di conversione dell'ammoniaca a temperature e pressioni non troppo elevate. Tuttavia ci sono ancora dei limiti dovuti alla purezza del flusso di idrogeno. Infatti, dopo l'utilizzo del reattore, se si intende inviare l'idrogeno in una PEM è necessario eliminare anche le più piccole tracce di ammoniaca. Ci sono già studi che dimostrano come l'utilizzo di adsorbenti possano influenzare positivamente il processo.

I vantaggi di questa tipologia di reattore sono comunque evidenti, con il solo rutenio come catalizzatore si raggiunge una conversione del 98% e del 42% a 400°C e 350°C rispettivamente.

L'aggiunta del promotore Cs aumenta in modo rilevante l'attività catalitica del CMR, consentendo di ottenere conversioni comparabili a portate più alte.

Inoltre questi reattori catalitici a membrana come anche i reattori catalitici a fibre cave offrono vantaggi significativi, tra cui compattezza, basso costo e alta efficienza. La compattezza si riferisce alla capacità del reattore di occupare uno spazio relativamente ridotto rispetto ad altre tecnologie, consentendo una maggiore flessibilità nella sua integrazione in diversi contesti, come impianti industriali o sistemi di produzione decentralizzati. Nel lavoro di tesi si è visto come con un Hollow Fibre Reactor si riescano ad ottenere volumi e usi di catalizzatori estremamente più bassi rispetto a quelli relativi ai reattori a letto impaccato.

Il basso costo è un altro fattore vantaggioso. Le tecnologie, in particolare i CMR, sono progettate per essere economicamente competitive, offrendo una soluzione efficiente ed economica per la decomposizione dell'ammoniaca e la produzione di idrogeno.

Infine, l'efficacia del CMR si riferisce alla sua capacità di svolgere la decomposizione dell'ammoniaca in modo efficiente ed energetico. I reattori CMR utilizzano membrane catalitiche che consentono una separazione selettiva dei prodotti, migliorando l'efficienza complessiva del processo di decomposizione.

Negli ultimi anni, c'è stato un aumento significativo delle pubblicazioni e una crescente attenzione alla reattoristica a membrana. Questo interesse ha portato a uno studio e sviluppo continuo di materiali più compatibili per la costruzione delle membrane. In futuro, si prevede che modelli bidimensionali più accurati del processo di reattoristica a membrana possano fornire ulteriori dettagli sul processo intensificato. Sarà importante condurre prove sperimentali su scala più grande rispetto a quelle attualmente presenti in letteratura per confermare i risultati dei modelli. Allo stesso tempo, sarà fondamentale continuare la ricerca di materiali sempre più performanti per la produzione delle

membrane. L'obiettivo finale è quello di migliorare l'efficienza e l'efficacia dei processi di reattoristica a membrana. Nel prossimo decennio sarà quindi necessario un considerevole sforzo per portare avanti questa tipologia reattoristica fino ad arrivare alla commercializzazione su ampia scala. Nel frattempo, si dovrà focalizzare l'attenzione anche sulle PEM e i loro limiti, in quanto essendo una tecnologia relativamente nuova il potenziale di commercializzazione è fortemente ostacolato dall'incapacità di garantire un funzionamento sostenibile a densità di corrente elevate e con un basso carico di catalizzatore senza deattivazione del catalizzatore.

Bibliografia

- [1] «BP Statistical Review of World Energy/Energy in 2020: the year of COVID».
- [2] «Reazione di reforming con vapore», *Wikipedia*. 10 maggio 2023. Consultato: 13 giugno 2023. [Online]. Disponibile su: https://it.wikipedia.org/w/index.php?title=Reazione_di_reforming_con_vapore&oldid=133450257
- [3] «Idrogeno verde: che cos'è e quali sono i suoi vantaggi». <https://www.gruppoiren.it/it/everyday/energie-per-domani/2022/idrogeno-verde-come-utilizzarlo.html> (consultato 13 giugno 2023).
- [4] «Idrogeno, il potenziale di un vettore energetico». <https://www.eni.com/it-IT/attivita/natural-resources/idrogeno-energia-pulita-strategia-eni.html> (consultato 11 giugno 2023).
- [5] «Hydrogen». https://energy.ec.europa.eu/topics/energy-systems-integration/hydrogen_en (consultato 11 giugno 2023).
- [6] «jrc124206_assessment_of_hydrogen_delivery_options.pdf». Consultato: 11 giugno 2023. [Online]. Disponibile su: https://joint-research-centre.ec.europa.eu/system/files/2021-06/jrc124206_assessment_of_hydrogen_delivery_options.pdf
- [7] «Jorgo-Chatzimakakis-Lighthouse-Initiative-30-March.pdf».
- [8] J. W. Makepeace *et al.*, «Reversible ammonia-based and liquid organic hydrogen carriers for high-density hydrogen storage: Recent progress», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, fasc. 15, pp. 7746–7767, mar. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.144.
- [9] S. Mazzone, A. Campbell, G. Zhang, e F. R. García-García, «Ammonia cracking hollow fibre converter for on-board hydrogen production», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, fasc. 76, pp. 37697–37704, nov. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.09.038.
- [10] Z. Zhang, S. Liguori, T. F. Fuerst, J. D. Way, e C. A. Wolden, «Efficient Ammonia Decomposition in a Catalytic Membrane Reactor To Enable Hydrogen Storage and Utilization», *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 7, fasc. 6, pp. 5975–5985, mar. 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b06065.
- [11] S. Chiuta, R. C. Everson, H. W. J. P. Neomagus, P. Van Der Gryp, e D. G. Bessarabov, «Reactor technology options for distributed hydrogen generation via ammonia decomposition: A review», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, fasc. 35, pp. 14968–14991, nov. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.09.067.
- [12] R. Sitar, J. Shah, Z. Zhang, H. Wikoff, J. D. Way, e C. A. Wolden, «Compact ammonia reforming at low temperature using catalytic membrane reactors», *Journal of Membrane Science*, vol. 644, p. 120147, feb. 2022, doi: 10.1016/j.memsci.2021.120147.
- [13] N. I. Mahyon, T. Li, R. Martinez-Botas, Z. Wu, e K. Li, «A new hollow fibre catalytic converter design for sustainable automotive emissions control», *Catalysis Communications*, vol. 120, pp. 86–90, feb. 2019, doi: 10.1016/j.catcom.2018.12.001.
- [14] M. García-Vázquez, G. Zhang, Z. Hong, X. Gu, e F. R. García-García, «Micro-structured catalytic converter for residual methane emission abatement», *Chemical Engineering Journal*, vol. 396, p. 125379, set. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.125379.
- [15] S. F. Yin, B. Q. Xu, X. P. Zhou, e C. T. Au, «A mini-review on ammonia decomposition catalysts for on-site generation of hydrogen for fuel cell applications», *Applied Catalysis A: General*, vol. 277, fasc. 1–2, pp. 1–9, dic. 2004, doi: 10.1016/j.apcata.2004.09.020.
- [16] H. Tamon, H. Ishizaka, M. Mikami, e M. Okazaki, «Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde», *Carbon*, vol. 35, fasc. 6, pp. 791–796, 1997, doi: 10.1016/S0008-6223(97)00024-9.
- [17] F. R. García-García, B. F. K. Kingsbury, M. A. Rahman, e K. Li, «Asymmetric ceramic hollow fibres applied in heterogeneous catalytic gas phase reactions», *Catalysis Today*, vol. 193, fasc. 1, pp. 20–30, ott. 2012, doi: 10.1016/j.cattod.2012.01.006.

- [18] S. Yun e S. Ted Oyama, «Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review», *Journal of Membrane Science*, vol. 375, fasc. 1–2, pp. 28–45, giu. 2011, doi: 10.1016/j.memsci.2011.03.057.
- [19] P. Li *et al.*, «Recent developments in membranes for efficient hydrogen purification», *Journal of Membrane Science*, vol. 495, pp. 130–168, dic. 2015, doi: 10.1016/j.memsci.2015.08.010.
- [20] A. Arratibel, A. Pacheco Tanaka, I. Laso, M. Van Sint Annaland, e F. Gallucci, «Development of Pd-based double-skinned membranes for hydrogen production in fluidized bed membrane reactors», *Journal of Membrane Science*, vol. 550, pp. 536–544, mar. 2018, doi: 10.1016/j.memsci.2017.10.064.
- [21] A. Arratibel Plazaola, D. Pacheco Tanaka, M. Van Sint Annaland, e F. Gallucci, «Recent Advances in Pd-Based Membranes for Membrane Reactors», *Molecules*, vol. 22, fasc. 1, p. 51, gen. 2017, doi: 10.3390/molecules22010051.
- [22] Y. S. Jo *et al.*, «A viable membrane reactor option for sustainable hydrogen production from ammonia», *Journal of Power Sources*, vol. 400, pp. 518–526, ott. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.08.010.
- [23] I. Lucentini, X. Garcia, X. Vendrell, e J. Llorca, «Review of the Decomposition of Ammonia to Generate Hydrogen», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 60, fasc. 51, pp. 18560–18611, dic. 2021, doi: 10.1021/acs.iecr.1c00843.
- [24] J. P. Collins e J. D. Way, «Catalytic decomposition of ammonia in a membrane reactor», *Journal of Membrane Science*, vol. 96, fasc. 3, pp. 259–274, dic. 1994, doi: 10.1016/0376-7388(94)00138-3.
- [25] S. H. Israni, B. K. R. Nair, e M. P. Harold, «Hydrogen generation and purification in a composite Pd hollow fiber membrane reactor: Experiments and modeling», *Catalysis Today*, vol. 139, fasc. 4, pp. 299–311, gen. 2009, doi: 10.1016/j.cattod.2008.02.020.
- [26] R. Dittmeyer, V. Höllein, e K. Daub, «Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium», *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 173, fasc. 1–2, pp. 135–184, set. 2001, doi: 10.1016/S1381-1169(01)00149-2.
- [27] Z. Zhang, «Design and Optimization Considerations of Advanced Catalytic Membrane Reactors for Efficient Ammonia Synthesis and Decomposition».
- [28] A. K. Hill e L. Torrente-Murciano, «In-situ H₂ production via low temperature decomposition of ammonia: Insights into the role of cesium as a promoter», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, fasc. 15, pp. 7646–7654, mag. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.03.043.
- [29] W. R. W. Daud, R. E. Rosli, E. H. Majlan, S. A. A. Hamid, R. Mohamed, e T. Husaini, «PEM fuel cell system control: A review», *Renewable Energy*, vol. 113, pp. 620–638, dic. 2017, doi: 10.1016/j.renene.2017.06.027.
- [30] M. Kim, Y.-J. Sohn, W.-Y. Lee, e C.-S. Kim, «Fuzzy control based engine sizing optimization for a fuel cell/battery hybrid mini-bus», *Journal of Power Sources*, vol. 178, fasc. 2, pp. 706–710, apr. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.12.047.
- [31] R. Shah, U. Desideri, K.-L. Hsueh, e A. Vikar, «RESEARCH OPPORTUNITIES AND CHALLENGES IN FUEL CELL SCIENCE AND ENGINEERING», giu. 2023.
- [32] G. Cinti, V. Liso, S. L. Sahlin, e S. S. Araya, «System Design and Modeling of a High Temperature PEM Fuel Cell Operated with Ammonia as a Fuel», *Energies*, vol. 13, fasc. 18, p. 4689, set. 2020, doi: 10.3390/en13184689.
- [33] R. E. Rosli *et al.*, «A review of high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC) system», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, fasc. 14, pp. 9293–9314, apr. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.06.211.
- [34] «High Temperature Proton Exchange Membrane fuel cell», *Wikipedia*. 30 gennaio 2023. Consultato: 2 luglio 2023. [Online]. Disponibile su:

https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=High_Temperature_Proton_Exchange_Membrane_fuel_cell&oldid=1136407176

- [35] S. Bose, T. Kuila, T. X. H. Nguyen, N. H. Kim, K. Lau, e J. H. Lee, «Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges», *Progress in Polymer Science*, vol. 36, fasc. 6, pp. 813–843, giu. 2011, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2011.01.003.
- [36] S. Authayanun, K. Im-orb, e A. Arpornwichanop, «A review of the development of high temperature proton exchange membrane fuel cells», *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 36, fasc. 4, pp. 473–483, apr. 2015, doi: 10.1016/S1872-2067(14)60272-2.
- [37] A. Dushina, D. Schonvogel, Y. Fischer, J. Büsselmann, A. Dyck, e P. Wagner, «Influence of Ammonia Contamination on HT-PEM Fuel Cell Platinum Catalyst», 2020.
- [38] «AFC - FuelCellsWorks». <https://fuelcellsworks.com/knowledge/technologies/afc/> (consultato 20 giugno 2023).
- [39] G. F. McLean, T. Niet, S. Prince-Richard, e N. Djilali, «An assessment of alkaline fuel cell technology», *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002.
- [40] S. Mazzone, «On-board hydrogen production using multifunctional catalytic hollow fibre-based reactors».
- [41] T. Hejze, J. O. Besenhard, K. Kordesch, M. Cifrain, e R. R. Aronsson, «Current status of combined systems using alkaline fuel cells and ammonia as a hydrogen carrier», *Journal of Power Sources*, vol. 176, fasc. 2, pp. 490–493, feb. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.08.117.
- [42] P. M. Thoen, F. Roa, e J. D. Way, «High flux palladium–copper composite membranes for hydrogen separations», *Desalination*, vol. 193, fasc. 1–3, pp. 224–229, mag. 2006, doi: 10.1016/j.desal.2005.09.025.
- [43] F. Gallucci, E. Fernandez, P. Corengia, e M. Van Sint Annaland, «Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production», *Chemical Engineering Science*, vol. 92, pp. 40–66, apr. 2013, doi: 10.1016/j.ces.2013.01.008.
- [44] J. Melendez, E. Fernandez, F. Gallucci, M. Van Sint Annaland, P. L. Arias, e D. A. Pacheco Tanaka, «Preparation and characterization of ceramic supported ultra-thin (~1 μm) Pd-Ag membranes», *Journal of Membrane Science*, vol. 528, pp. 12–23, apr. 2017, doi: 10.1016/j.memsci.2017.01.011.
- [45] «Modules - inopor – the cutting edge of nano-filtration». <https://www.inopor.com/en/products/modules.html> (consultato 20 giugno 2023).
- [46] N. Itoh, A. Oshima, E. Suga, e T. Sato, «Kinetic enhancement of ammonia decomposition as a chemical hydrogen carrier in palladium membrane reactor», *Catalysis Today*, vol. 236, pp. 70–76, nov. 2014, doi: 10.1016/j.cattod.2014.02.054.
- [47] Z. Zhang, «Design and Optimization Considerations of Advanced Catalytic Membrane Reactors for Efficient Ammonia Synthesis and Decomposition».
- [48] W. Zheng, J. Zhang, H. Xu, e W. Li, «NH₃ Decomposition Kinetics on Supported Ru Clusters: Morphology and Particle Size Effect», *Catal Lett*, vol. 119, fasc. 3–4, pp. 311–318, nov. 2007, doi: 10.1007/s10562-007-9237-z.

Ringraziamenti

Ringrazio prima di tutto il mio relatore, per i suggerimenti, le preziose indicazioni e il sostegno che mi ha dimostrato in questi mesi, nonostante le difficoltà che ho incontrato lungo il percorso.

Un grazie alla mia famiglia che è sempre stata al mio fianco, motivandomi durante i momenti difficili e celebrando con me i successi. Inoltre, un sentito grazie a tutti i miei parenti e amici che hanno reso questa esperienza universitaria unica e indimenticabile.