

**ALMA MATER STUDIORUM UNIVERSITÀ DI BOLOGNA**

---

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, CHIMICA,  
AMBIENTALE E DEI MATERIALI**

**CORSO DI LAUREA IN  
DINAMICA E CONTROLLO DEI PROCESSI CHIMICI M**

**ANALISI ENERGETICA E AMBIENTALE DI PROCESSI PER LA  
PRODUZIONE DI H<sub>2</sub> ATTRAVERSO IL SOFTWARE ASPEN HYSYS**

**CANDIDATO**

Gabriela Stuggiu

**RELATORE**

Prof. Giacomo Antonioni

Anno Accademico 2021/2022

Sessione III



# INDICE

<b>Introduzione.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPITOLO 1 – IDROGENO .....</b>	<b>4</b>
1.1 Scoperta dell'idrogeno .....	4
1.2 Caratteristiche .....	4
1.3 Processi di produzione .....	5
1.3.1 Steam reforming (SMR).....	7
1.3.2 Ossidazione parziale (POX).....	7
1.3.3 Reforming autotermico (ATR).....	8
1.3.4 Gassificazione da biomassa .....	10
1.3.5 Elettrolisi dell'acqua .....	11
1.3.6 Dry Reforming con plasma.....	12
1.4 Principali utilizzi.....	13
<b>CAPITOLO 2 – STEAM REFORMING DEL METANO .....</b>	<b>16</b>
2.1 Descrizione del processo .....	16
2.2 Termodinamica e Cinetica .....	18
2.3 Modellazione su Aspen HYSYS.....	24
2.3.1 Compilazione delle Properties .....	25
2.3.2 Operazioni unitarie .....	27
2.3.3 Analisi di processo .....	35
2.4 Confronto con dati di letteratura.....	56
2.5 Analisi energetica e ambientale .....	57
<b>CAPITOLO 3 - ELETTROLISI.....</b>	<b>66</b>
3.1 Descrizione processo .....	66
3.1.1 Elettrolisi Alcalina (AEL).....	69

3.1.2 Elettrolisi della membrana elettrolitica polimerica (PEM) .....	71
3.2 Termodinamica e cinetica .....	73
3.3 Modellazione su Aspen HYSYS.....	82
3.3.1 Compilazione delle Properties .....	82
3.3.2 Operazioni unitarie.....	83
3.3.3 Analisi di processo .....	84
3.4 Confronto dati di letteratura.....	87
3.5 Analisi energetica e ambientale .....	87
<b>CAPITOLO 4 – CONFRONTO RISULTATI .....</b>	<b>92</b>
<b>Conclusioni.....</b>	<b>98</b>
<b>Bibliografia.....</b>	<b>101</b>



## Introduzione

L'obiettivo del seguente lavoro è quello di mostrare l'importanza e le caratteristiche dei processi esistenti per produrre l'idrogeno, in quanto esso rappresenta la via verso la decarbonizzazione e quindi, una soluzione per avere energia sempre più pulita.

L'idrogeno è l'elemento più leggero e più diffuso in natura e si può trovare per lo più allo stato gassoso, costituito da una semplice molecola a due atomi di idrogeno, noto come  $H_2$ . Sebbene la sua grande disponibilità, esso è possibile trovarlo solamente legato ad altri elementi. Per tale motivo, nasce la necessità di esaminare quali processi esistono e quale tra loro sia il migliore in termini di conversione ed efficienza, nonché a livello energetico, economico ed ambientale. È importante premettere che, non essendo reperibile direttamente in natura, la sua produzione richiede un dispendio energetico abbastanza elevato. La quantità di energia richiesta è infatti più alta della stessa energia che l'idrogeno è poi in grado di fornire.

A tal proposito, l'elaborato si sviluppa con una prima ricerca bibliografica per identificare processi convenzionali e maturi dal punto di vista tecnologico per poi confrontarli con i processi più innovativi che vanno a ridurre notevolmente gli svantaggi e le problematiche legate ai precedenti.

Tra i processi tradizionali descritti brevemente nel primo capitolo, sarà studiato lo *Steam Reforming del metano*. Esso è caratterizzato da una combustione con vapore d'acqua per produrre idrogeno e monossido di carbonio, quest'ultimo sarà poi convertito in anidride carbonica e idrogeno attraverso la tipica reazione di *water gas shift*. Il processo termochimico grazie all'elevata capacità produttiva di idrogeno e quindi la sua facilità di scale-up è attualmente il metodo più utilizzato. Nonostante ciò, lo svantaggio riguarda l'emissione di rilevanti quantità di  $CO_2$  oltre che la dipendenza da combustibili fossili.

Per cui, al giorno d'oggi è necessario studiare processi a minor impatto ambientale, come la conosciuta *Elettrolisi dell'acqua* con l'utilizzo di energia elettrica proveniente da fonti rinnovabili. Tale processo è in fase di ricerca e sviluppo poiché, per ora, è conveniente solo su piccola scala a livello energetico, nonché economico. L'obiettivo è quindi valutare il

dispendio energetico per produrre la stessa quantità di idrogeno ottenuta col metodo tradizionale.

A parità di idrogeno prodotto (40 t/d), i processi confrontati tra loro saranno quindi nello specifico lo Steam Reforming di metano e l'elettrolisi dell'acqua con una purezza rispettiva dell'80 % e 99,999 %.

Le due opzioni sono state simulate attraverso il software Aspen HYSYS, a seguito di una serie di iterazioni e ottimizzazioni. Esse hanno permesso di ottenere il valore energetico speso per ogni apparecchiatura presente nei due impianti produttivi. La conoscenza della quantità di energia spesa è stata utile poi per svolgere l'analisi energetica e ambientale che ha messo in risalto aspetti positivi e negativi per entrambi i metodi.





# CAPITOLO 1 – IDROGENO

## 1.1 Scoperta dell'idrogeno

La grande disponibilità dell'idrogeno potrebbe far pensare che la sua scoperta risalga a tanto tempo fa. Infatti, nel XVI secolo venne osservato per la prima volta, ma non riconosciuto, da Theophrastus Von Hohenheim tramite un esperimento combinando metalli e acidi. Tale reazione produsse un gas infiammabile costituito da un nuovo elemento chimico.

Venne riconosciuto come tale solamente nel 1766 dallo scienziato inglese Henry Cavendish e fu poi il chimico francese Antoine Lavoisier che gli diede l'ormai noto nome "hydrogenium", vale a dire: "sostanza da cui si ottiene l'acqua".

## 1.2 Caratteristiche

L'idrogeno è il primo elemento della tavola periodica, identificato con il simbolo H. Ha un peso specifico di 0,0899 g/l e ciò lo rende il gas più leggero presente sulla Terra, infatti rispetto all'aria, è circa quindici volte più leggero, tant'è che le modeste quantità presenti in atmosfera tendono a sfuggire alla gravità terrestre.

In condizioni normali, data la sua temperatura di ebollizione pari a  $-252,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ , si presenta come gas incolore, inodore, insolubile in acqua e completamente atossico. È una molecola particolarmente infiammabile, infatti ha un campo di infiammabilità compreso tra il 4 e 75 %, oltre che essere anche altamente esplosivo (15-59 %). (1)

Per quanto riguarda la sua reattività invece, a temperatura ambiente è chimicamente poco reattivo a causa dell'elevata stabilità delle molecole  $\text{H}_2$  che lo costituiscono, motivo per il quale sono presenti dei catalizzatori nei processi in cui esso è presente. In particolare, vengono utilizzati metalli nobili (es. Pd, Pt, Ni) che hanno la proprietà di assorbire l'idrogeno molecolare e favorendo così la dissociazione in idrogeno atomico, rendendolo molto più reattivo.

La caratteristica che lo rende così interessante è però legata alla sua densità energetica, particolarmente elevate rispetto agli altri idrocarburi. Questo aspetto lo definisce vettore energetico, ovvero in grado di immagazzinare e fornire notevoli quantità di energia a zero emissioni di  $\text{CO}_2$ . Infatti, a temperatura ambiente, ha densità energetica per massa pari a

143 MJ/kg; d'altra parte, però, ha una densità energetica per volume molto bassa (0,01079 MJ/L) questo richiede serbatoi di volume maggiore rispetto, ad esempio, agli altri idrocarburi.

Di seguito alcuni valori di densità di idrocarburi per osservare la differenza con l'idrogeno.

**Tabella 1: valori di densità energetica (2)**

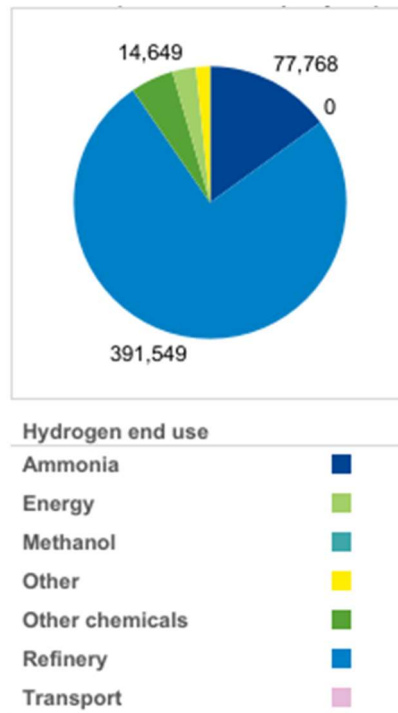
	Densità energetica per massa (MJ/kg)	Densità energetica per Volume (MJ/L)
Idrogeno	143	0,01079
Metano	55,6	0,0378
Benzina	46,9	34,6
GPL	49,6	25,3

Come anticipato, l'idrogeno è presente ovunque in natura ma sempre legato ad altri elementi, affinché possa essere utilizzato è necessario ricavarlo e quindi produrlo a partire dai componenti in cui è contenuto.

### **1.3 Processi di produzione**

Attualmente, in Italia vengono prodotti più di 500000 tonnellate all'anno di H<sub>2</sub> grazie al lavoro di 30 impianti, la maggior parte è però *captive*, ovvero destinata ad essere consumata dallo stesso e la restante alla vendita. (3)

Come si osserva dal diagramma a torta, grandi quantità di idrogeno prodotto sono utilizzate dalla raffineria, seguita dalla produzione di ammoniaca. Questi dati non sono una novità poiché sono concetti ben saldi che i syngas prodotti vengano utilizzati da tempo per tali scopi. L'obiettivo futuro, essendo l'H<sub>2</sub> un ottimo vettore energetico, è ampliare l'utilizzo di esso come energia e nel trasporto.



**Figura 1: consumo annuale di idrogeno (3)**

Vedremo dunque diversi processi di produzione, i quali richiedono un dispendio energetico, sia in termini di energia termica che elettrica. Essi verranno anche suddivisi in base alla tipologia di idrogeno che sono in grado di produrre.

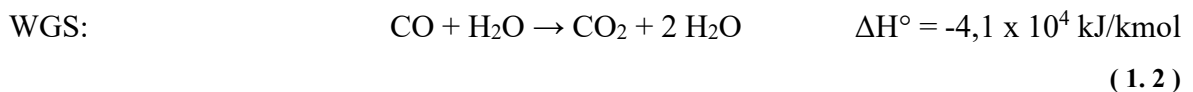
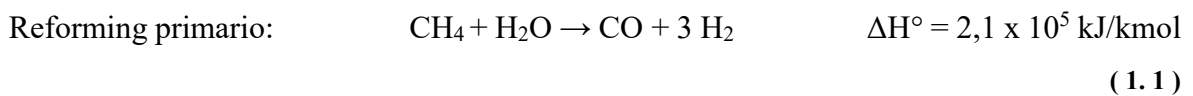
L'idrogeno può essere ottenuto attraverso diversi processi e, a seconda di quello utilizzato, viene classificato in:

- Idrogeno grigio, se proveniente da steam reforming o gassificazione del carbone, quindi con un'elevata generazione di CO<sub>2</sub>;
- Idrogeno blu quando generato sempre dai precedenti processi ma con sistemi di abbattimento della CO<sub>2</sub> per ridurre l'impatto ambientale;
- Idrogeno verde invece è prodotto da elettrolizzatori con l'utilizzo di energia elettrica, spesso prodotta da fonti rinnovabili.

Analizzando i vari processi esistenti, partiamo dai primi tre che utilizzano combustibili fossili e quindi produttori del primo tipo di idrogeno o del secondo, se accompagnati da sistemi di abbattimento della CO<sub>2</sub>.

### 1.3.1 Steam reforming (SMR)

Tale processo è quello attualmente più utilizzato e consiste nel far reagire metano ( $\text{CH}_4$ ) e vapor d'acqua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), in presenza di catalizzatori. Le condizioni operative prevedono temperature e pressioni elevate, rispettivamente comprese tra gli  $800\text{-}1100\text{ }^\circ\text{C}$  e  $20\text{-}50\text{ bar}$ . Si divide essenzialmente in due fasi, la prima consiste nella decomposizione del metano in idrogeno ( $\text{H}_2$ ) e monossido di carbonio ( $\text{CO}$ ). Quest'ultimo verrà poi convertito in anidride carbonica nella seconda fase, con la reazione di spostamento dell'acqua, detta anche water gas shift con la quale si produrrà appunto la  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ . Le reazioni appena descritte sono rispettivamente endotermica ed esotermica, come si può vedere dalla loro  $\Delta H$  di seguito.



Lo SMR verrà descritto e analizzato dettagliatamente nel capitolo successivo, essendo oggetto di studio di tale lavoro.

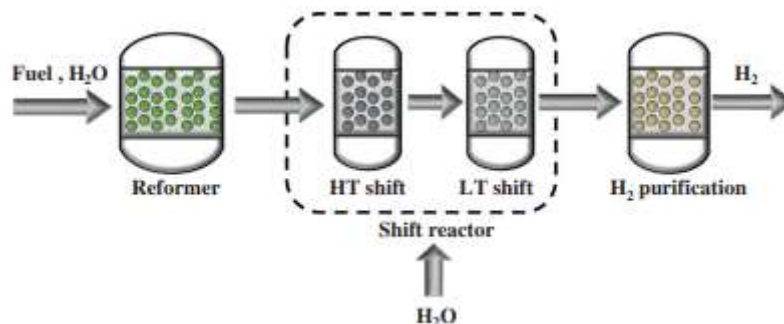


Figura 2: schema semplificato dello steam reforming (4)

### 1.3.2 Ossidazione parziale (POX)

L'ossidazione parziale prevede la trasformazione termica di qualsiasi tipo di idrocarburo pesante e comprimibile, con opportune quantità di ossigeno e, parzialmente, anche di vapore acqueo. Con idonee quantità di questi ultimi, la gassificazione può avvenire senza alcun

bisogno che sia fornita energia dall'esterno. I reagenti vengono introdotti all'interno di un reattore che è appositamente costruito affinché lavori in maniera adiabatica.

Le reazioni che si svolgono sono le seguenti:



Le condizioni operative prevedono l'utilizzo di temperatura e pressioni elevate (1300-1500 °C; 25-80 bar). (5)

Il vantaggio di tale metodo è dato dalla possibilità di poter utilizzare qualsiasi idrocarburo a discapito però di un costo elevato dell'ossigeno puro alimentato e della esigenza di una pulizia continua.

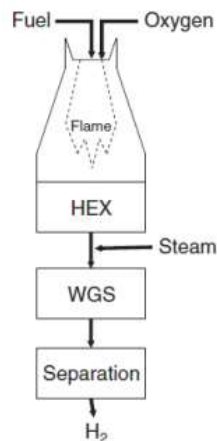


Figura 3: reattore per ossidazione parziale

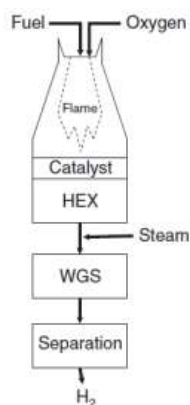
Nella prima parte del reattore decorrono i processi ossidativi che generano calore e vapore per il successivo decorso delle reazioni di reforming, condotte poi nella seconda parte del reattore fino al raggiungimento dell'equilibrio termodinamico.

### 1.3.3 Reforming autotermico (ATR)

L'ultimo processo a partire da fonti fossili è caratterizzato dalla combinazione dei precedenti, dove si alimenta  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ .

È detto autotermico poiché il rapporto dei reagenti è tale per cui le reazioni producano il calore necessario affinché al processo non si fornisca energia dall'esterno.

Il vapore alimentato permette una miglior resa in idrogeno e un abbassamento delle temperature del letto catalitico, ovvero: reattore più compatto e minor disattivazione del catalizzatore rispetto alla sola POX. Questi vantaggi rendono possibile l'ATR anche su larga scala. L'aspetto negativo è legato invece, come per la POX, al costo dell'ossigeno puro.



**Figura 4: reattore per reforming autotermico**

Questi tre processi appena descritti sono ormai ben consolidati e utilizzati sia su piccola che grande scala, ma presentano comunque dei limiti e delle problematiche legate all'impatto ambientale con delle portate di CO<sub>2</sub> emesse purtroppo non trascurabili.

L'esigenza di ridurre tale *gas a effetto serra* o addirittura, nel migliore delle ipotesi, eliminare ha fatto sì che si studiassero dei metodi alternativi per produrre energia e idrogeno con minori emissioni di inquinanti possibili. Percorrendo dunque la strada della quasi o totale decarbonizzazione si va incontro ad un mondo sempre più pulito.

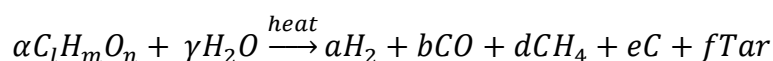
Tra i metodi, chiamati anche *metodi green* trovati in letteratura ne verranno descritti solo alcuni (vedi tabella 2) (6) e tra questi, come per lo steam reforming, verrà approfondito, studiato e analizzato solo uno.

**Tabella 2: alcuni metodi green per produrre idrogeno**

<b>Energia che guida il processo</b>	<b>Metodo di produzione di H<sub>2</sub></b>	<b>Risorse</b>	<b>Breve descrizione</b>
Elettrica	Elettrolisi	Acqua	Decomposizione dell'acqua in O <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> facendo passare una corrente continua che guida le reazioni elettrochimiche.
	Decomposizione dell'arco plasmatico	Gas naturale	Gas naturale fatto passare attraverso un arco di plasma prodotto elettricamente per generare idrogeno e fuliggine di carbonio.
Termica	Gassificazione	Biomassa	Biomassa convertita in syngas; H <sub>2</sub> estratto.
	Reforming	Biocarburanti	Biocarburanti liquidi convertiti in idrogeno.
Biochimica	Fermentazione scura	Biomassa	Fermentazione anaerobica in assenza di luce.

### 1.3.4 Gassificazione da biomassa

La biomassa è utilizzata come fonte di energia per estrarre idrogeno dal vapore, e se risulta troppo umida allora è necessaria una previa essiccazione prima di essere immessa nel gassificatore. La reazione globale del processo di gassificazione della biomassa per produrre idrogeno è la seguente (6):



(1.5)

con  $\alpha C_l H_m O_n$  si rappresenta in modo generale la biomassa. I gassificatori utilizzati sono di diverse tipologie: letto fisso, mobile o fluidizzato. Anche il processo potrebbe operare a diverse condizioni, poiché può essere autotermico o totalmente termico a seconda di come viene fornito il calore al sistema. Nel primo caso il calore è generato dalla reazione di ossidazione parziale.

La gassificazione, come gli altri processi, è influenzato da diversi parametri: temperatura, pressione di processo e rapporto vapore/combustibile. Di solito i valori ottimali sono rispettivamente 800-900 °C per la temperatura, alte pressioni (anche se l'equilibrio chimico indica il contrario), e anche per il rapporto si riscontrano maggiori quantità di H<sub>2</sub> prodotto con un suo valore elevato.

### 1.3.5 Elettrolisi dell'acqua

L'elettrolisi dell'acqua è un noto metodo pulito per produrre idrogeno con completa assenza di CO<sub>2</sub>. Tale metodo comporta il passaggio di una corrente elettrica attraverso un elettrolita conduttivo (es. HCl) in acqua che causa appunto la scissione delle molecole d'acqua in idrogeno e ossigeno (7). L'elettrolisi dell'acqua è termodinamicamente sfavorita e come tale richiede un apporto di energia per guidare il processo. Nel caso della scissione elettrolitica dell'acqua, questo input di energia si presenta sotto forma di una differenza di potenziale tra l'anodo e il catodo di una cella elettrochimica. (8)

Esistono tre metodi per l'elettrolisi:

- Elettrolisi alcalina;
- Elettrolisi della membrana a scambio protonico (PEM);
- Elettrolisi a ossido di zinco.

Tra queste, le prime due sono già commercializzate a differenza dell'ultima che è ancora oggetto di studio ma mostra grandi promesse tecnologiche.

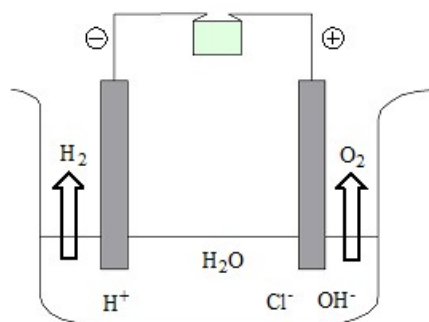


Figura 5: schema di elettrolizzatore (9)



Lo svantaggio principale di questo processo è l'elevato consumo di energia elettrica, che rappresenta circa l'80% del costo dell'idrogeno. (10) Questo processo verrà approfondito nel dettaglio nel capitolo 3.

### **1.3.6 Dry Reforming con plasma**

L'obiettivo entro il 21° secolo è quello di ridurre la dipendenza dai combustibili fossili, ridurre le emissioni di gas serra e il riscaldamento globale. (11) A tal proposito, si presenta un metodo alternativo che prevede la conversione dei due maggiori gas a effetto serra in combustibili e sostanze chimiche a valore aggiunto, limitando contemporaneamente gli effetti negativi delle emissioni di gas serra. (12)

È proprio il reforming di  $\text{CH}_4$  con  $\text{CO}_2$  (noto anche come reforming a secco del metano o DRM) accompagnato dalla tecnologia al plasma che ha attirato un crescente interesse nello sviluppo di nuovi metodi. Si è pensato a tale metodo poiché il classico processo termocatalitico di DRM è altamente endotermico e sono quindi necessarie temperature elevate (700-900°C) per ottenere prestazioni ragionevoli. Queste condizioni però portano non solo ad un'elevata energia richiesta, che si traduce in alti costi operativi, ma anche ad una deposizione di coke e quindi alla disattivazione dei catalizzatori utilizzati. È fondamentale quindi lo studio di un processo che operi in condizioni meno spinte.

Il plasma è un gas parzialmente o completamente ionizzato che contiene specie attive come ioni, atomi eccitati, radicali liberi ed elettroni energetici. (13) Esso è principalmente classificato come non termico e termico, a seconda della sua temperatura e dell'estensione della ionizzazione. Il plasma non termico è ampiamente utilizzato per il trattamento dei gas serra, grazie alla sua elevata energia elettronica ( $T_e \gg T_{\text{gas}}$ ) a bassa temperatura del gas: può facilmente rompere la maggior parte dei legami chimici, mediante reazioni di eccitazione da impatto elettronico, ionizzazione e dissociazione. E per queste proprietà, la tecnologia ibrida del plasma non termico (NTP) combinato col catalizzatore è un approccio emergente per le reazioni chimiche convenzionali. (14) Esistono diversi modi per integrare il plasma e il catalizzatore nel processo ibrido (15):

1. **Sistema ibrido monostadio:** catalizzatore immerso nel plasma. Questo sistema è adatto solo con plasma non termico, poiché le alte temperature del plasma termico potrebbero danneggiare il catalizzatore.

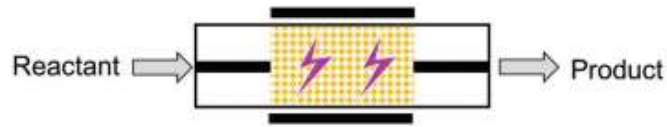


Figura 6: sistema ibrido monostadio (16)

2. **Sistema ibrido a doppio stadio:** il catalizzatore si trova a valle del plasma perciò il gas passa prima attraverso il plasma e successivamente interagisce con il catalizzatore. Questa configurazione rende possibile l'utilizzo di entrambe le tipologie di plasma.

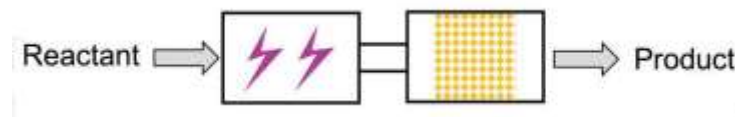


Figura 7: sistema ibrido doppio stadio (16)

3. **Sistema ibrido multistadio:** sistemi monostadio in serie. Si utilizza plasma non termico.

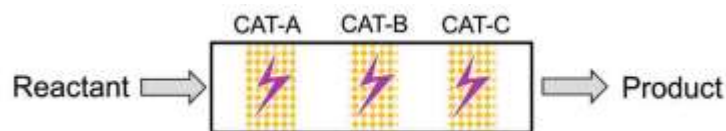


Figura 8: sistema multistadio. (16)

## 1.4 Principali utilizzi

Come si può osservare dalla Fig.1 nel paragrafo 1.3, l'idrogeno è usato principalmente nella raffineria e per la produzione di ammoniaca. Da tempo però si prospetta il suo impiego nel settore energetico, in particolare per usi stazionari e mezzi di trasporto.

Nel primo caso l'idrogeno può essere usato per la produzione di calore a uso industriale e/o domestici, in modo del tutto analogo a quanto avviene per il metano o il GPL, oppure per produrre energia elettrica. Essa si può produrre con diverse tecnologie, fra le quali:

- Alimentazione di una turbina a gas in un sistema a ciclo combinato, costituito dall'abbinamento di questa turbina con una o più turbine a vapore.  
Attualmente si alimenta gas naturale con un'efficienza  $> 40\%$  se si considera la sola produzione di energia elettrica. Essa potrebbe essere ulteriormente incrementata, fino a superare il  $50\%$  in termini di energia elettrica e l' $80-85\%$  nel caso di produzione contemporanea di calore ed elettricità, passando dal gas naturale all'idrogeno.  
Oltre ad aumentare l'efficienza, l'idrogeno implica altri vantaggi: durata di questi impianti, le emissioni di soli ossidi di azoto che possono essere ridotti con opportuni dispositivi catalitici.
- Combustione con ossigeno con conseguente produzione di vapore che viene alimentato ad una turbina a vapore. Molto promettente per impianti di medio-piccola taglia, da utilizzare per rispondere ai picchi di richiesta di energia elettrica sulla rete, in quanto caratterizzata da costi di impianto relativamente contenuti e da un'elevata flessibilità di esercizi.
- L'alimentazione, insieme con ossigeno, di celle a combustibile (Fuel Cells), dispositivi elettrochimici che producono acqua ed energia elettrica senza i vincoli termodinamici che limitano l'efficienza dei processi di combustione.

L'idrogeno, specie se ricavato per elettrolisi dall'acqua, costituisce una valida alternativa ai combustibili fossili nel settore dei trasporti: sotto forma di gas, può essere trasportato e utilizzato in modo sostanzialmente analogo al gas naturale, e sono già disponibili tecnologie efficaci per il suo immagazzinamento, trasporto ed utilizzazione come combustibile liquido.

La sicurezza però, è l'altro lato della medaglia di questi aspetti positivi legati all'utilizzo dell' $H_2$  e a tal proposito non può essere trascurata. Infatti, l'idrogeno trovandosi allo stato gassoso alle condizioni ambiente, occupa volumi molto più elevati rispetto ad averlo liquefatto. Da qui nasce appunto l'esigenza di liquefarlo per sfruttare al massimo il volume del recipiente che contiene l'idrogeno.

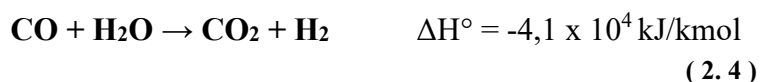
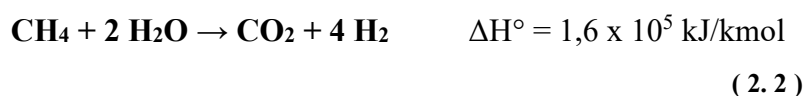
I metodi per liquefare un gas sono principalmente due: comprimere o raffreddarlo. Il primo ha il vantaggio in termini di spazio, poiché un compressore è molto più piccolo rispetto agli organi meccanici e apparecchiature presenti nel ciclo frigo per liquefare il gas. Allo stesso tempo, l'idrogeno che si trova all'interno di un serbatoio stoccato in pressione è molto più pericoloso rispetto a quello stoccato a basse temperature.

Quindi, utilizzato in una cella a combustibile che produce elettricità ed emettendo solo acqua si ha una combinazione ottimale di vantaggi: non genera inquinamento nel punto di utilizzo, zero gas serra, zero particolato e zero rumore. Oltre questi vantaggi, usando le fuel cells si riducono i tempi di ricarica poiché il rifornimento di combustibile viene fatto direttamente 'a bordo' con serbatoi di idrogeno, eliminando così qualsiasi fonte di inquinamento ma comunque non trascurando il rischio legato al trasporto di idrogeno liquefatto, come affermato sopra.

## CAPITOLO 2 – STEAM REFORMING DEL METANO

### 2.1 Descrizione del processo

Lo Steam Reforming prevede la reazione del metano con il vapor d'acqua in presenza di un catalizzatore supportato (tipicamente nichel) per produrre una miscela di CO e H<sub>2</sub>, noto anche come gas di sintesi o syngas. Questa reazione (2.1) viene anche chiamata reforming del metano a vapore (SMR) ed è una tecnologia ampiamente utilizzata per la produzione industriale di idrogeno. Tuttavia, nello SMR non è presente solo una reazione, ma contribuiscono diverse reazioni catalitiche, oltre la reazione di reforming primario. Infatti, come si vede di seguito, ci sarà la reazione di reforming secondario (2.2), di combustione (2.3) e la reazione di spostamento acqua-gas (2.4), di Boudouard (2.5), e decomposizione del metano (2.6). (17)



Le fasi che caratterizzano il processo SMR per la produzione di H<sub>2</sub> puro possono essere suddivise in:

- a. pretrattamento dei reagenti;
- b. reforming a vapore;
- c. WGS;
- d. purificazione dell'idrogeno.

E sono raffigurate nella figura 9 che presenta lo schema a blocchi del processo.

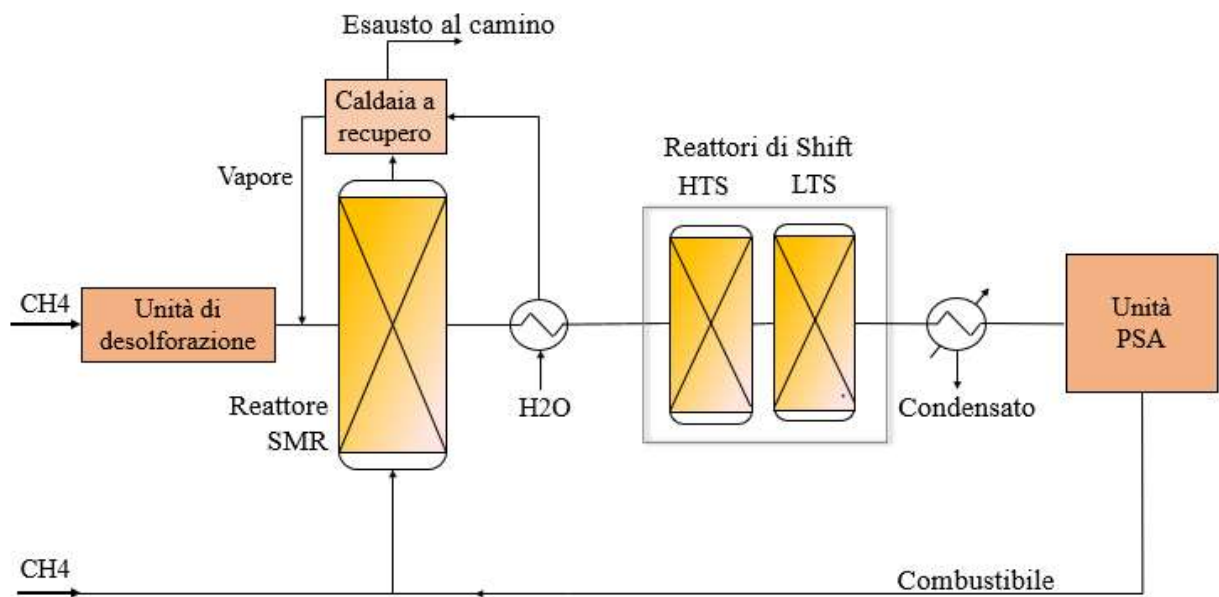


Figura 9: schema a blocchi del processo Steam Reforming

Per il gas naturale, l'unico pretrattamento richiesto è la desolfurazione, che di solito consiste in un idrogenatore con lo scopo di convertire le specie solforose in H<sub>2</sub>S, seguito da un letto di ossido di zinco per la depurazione di H<sub>2</sub>S. Nel nostro caso, questa operazione verrà trascurata poiché si considera già effettuata dagli impianti di estrazione e/o stoccaggio.

Dopo la desolfurazione, il gas naturale viene alimentato in un reattore di reforming, dove reagisce con il vapore per produrre H<sub>2</sub>, CO, e CO<sub>2</sub> attraverso le reazioni sopra descritte.

Il reattore è costituito da diversi tubi in cui sono collocati i catalizzatori, ad esso si fornisce il calore necessario per la reazione endotermica e funziona in un intervallo di temperatura compreso tra 800 e 1100 °C e pressione superiore a 20 atm. Dalla stechiometria dell'equazione 2.1 si suggerisce che è richiesta solo 1 mol di H<sub>2</sub>O per 1 mol di CH<sub>4</sub> ma nella

pratica la reazione è eseguita utilizzando un rapporto Steam/CH<sub>4</sub> alto, tipicamente nell'intervallo 2-4. La scelta di operare con questa condizione è dovuta all'esigenza di ridurre il rischio di deposizione di carbonio sulla superficie del catalizzatore che potrebbe così avvelenarsi e perdere le proprie funzionalità.

Il gas in uscita dal reattore di reforming viene raffreddato e quindi sottoposto alla reazione WGS in un primo reattore ad alta temperatura (HTS) seguito da uno a bassa temperatura (LTS) per aumentare leggermente la resa H<sub>2</sub>.

Il processo prevede poi la purificazione dell'idrogeno attraverso un'unità di PSA: pressure swing adsorption. È un organo che prevede la pressurizzazione di un letto fisso con materiale adsorbente per catturare principalmente l'anidride carbonica e lasciar passare il flusso di idrogeno che risulta essere il prodotto dell'intero impianto.

Il sistema agisce con più letti in parallelo (un letto opera e l'altro viene rigenerato) che opera in più tempi.

In un primo momento la miscela entrerà nella colonna in cui è posto il materiale adsorbente su letto fisso, avrà così luogo l'adsorbimento selettivo. In un secondo momento si avrà una caduta di pressione prima che l'adsorbente sia completamente saturato, si procede quindi con la rigenerazione. Nel terzo step avremo il lavaggio ed infine la pressurizzazione così da poter ricominciare un nuovo ciclo. (18)

## **2.2 Termodinamica e Cinetica**

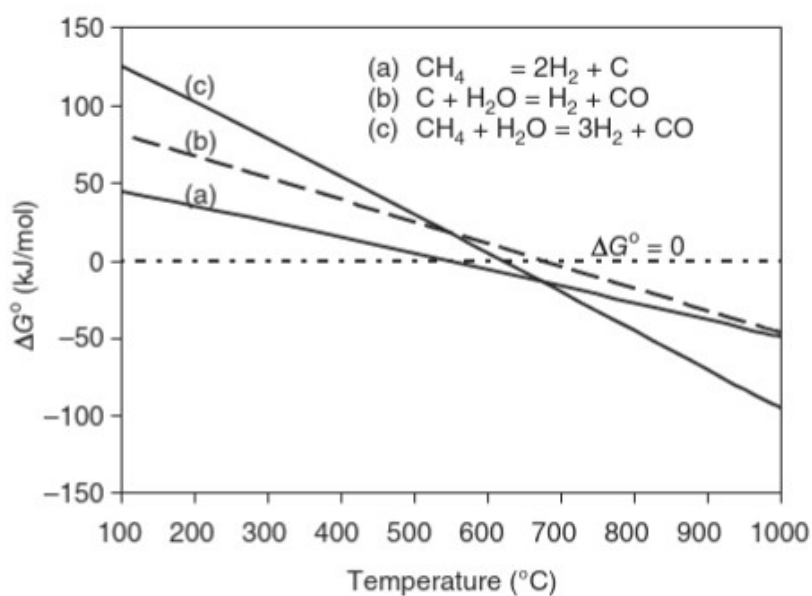
### **TERMODINAMICA**

Come mostrato nell'equazione 2.1, tale reazione provoca un'espansione del volume del gas ed è fortemente endotermica. Pertanto, la reazione è termodinamicamente favorevole a bassa pressione e alte temperature. Le variazioni dell'entalpia ( $\Delta H$ ) e dell'energia libera di Gibbs ( $\Delta G$ ) durante la reazione possono essere calcolate, insieme alle corrispondenti costanti di equilibrio presenti nella tabella.

**Tabella 3: dati termodinamici dello SMR (17)**

Temperatura (°C)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	Log K
25	205,885	141,932	-24,868
125	210,269	119,801	-15,718
225	214,026	96,629	-10,133
325	217,179	72,755	-6,354
425	219,769	48,397	-3,621
525	221,841	23,703	-1,551
625	223,442	-1,222	0,071
725	224,608	-26,303	1,377
825	225,369	-51,481	2,449
925	225,76	-76,711	3,345
1000	225,838	-95,648	3,925

Grazie a questi dati termodinamici è possibile identificare le condizioni operative e la fattibilità del processo. La figura 10 mostra la variazione di  $\Delta G$  in funzione della temperatura, nel diagramma Ellingham, per tre reazioni rappresentative durante il processo: SMR, decomposizione del metano e gasificazione del carbonio.



**Figura 10: variazione dell'energia libera di Gibbs in funzione della T. (17)**



Si può notare che  $\Delta G$  diminuisce con l'aumentare della temperatura per tutte e tre le reazioni, coerentemente col fatto che sono tutte e tre endotermiche. Si può osservare che la decomposizione del metano (linea a), che porta alla deposizione di coke, avviene a temperature relativamente basse, intorno ai 500 °C. Per cui, sarà meglio operare ad alte temperature per ridurre la possibilità di avvelenamento e disattivazione del catalizzatore dovuto al deposito di coke. È richiesta dunque una temperatura operativa elevata e ciò rende il trasferimento di calore un aspetto critico nella progettazione del reattore e per i materiali e catalizzatori utilizzati che devono resistere ad alte temperature.

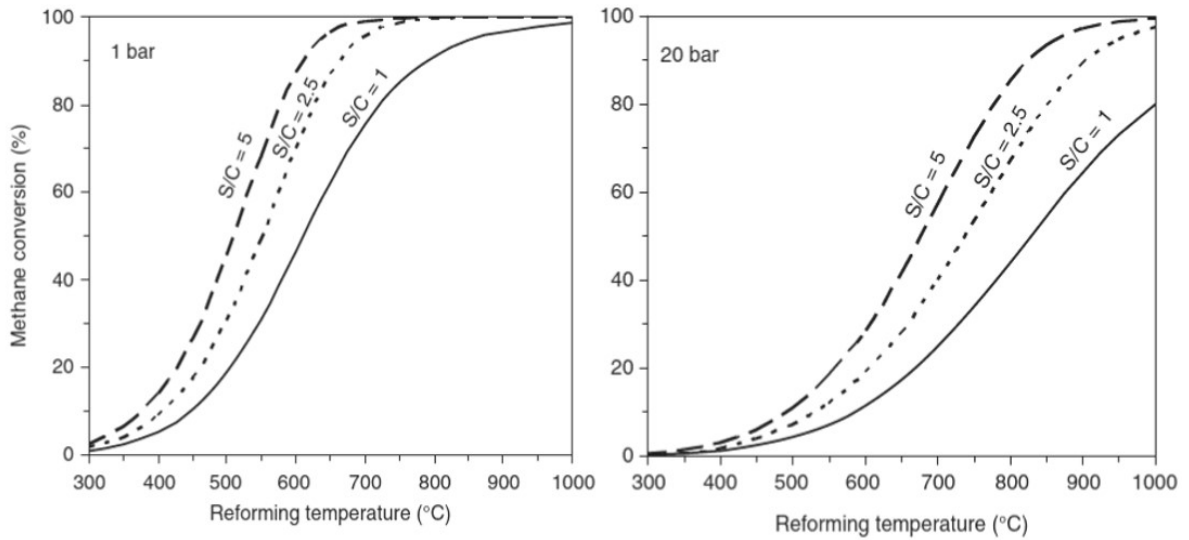
Inoltre, è stato riportato che tutti i catalizzatori attualmente disponibili promuovono la formazione di carbonio in misura diversa, perciò, oltre la temperatura, ciò che influenza la formazione e deposizione di coke è anche il rapporto S/C.

Infatti, la presenza di flusso in eccesso può sopprimere la deposizione di carbonio ed evitare l'arresto dell'impianto causato dalla disattivazione del catalizzatore. Pertanto, sebbene per la reazione SMR, come già detto, sia necessario stechiometricamente solo  $S/C = 1$ , nelle applicazioni pratiche viene utilizzato tipicamente un rapporto da 3,0 a 3,5. (19)

Per quanto riguarda la scelta della pressione, si osserva la figura 11, la quale mostra le conversioni di equilibrio del metano all'aumentare della temperatura, calcolate a diversi rapporti S/C e pressione tra 1 e 20 bar.

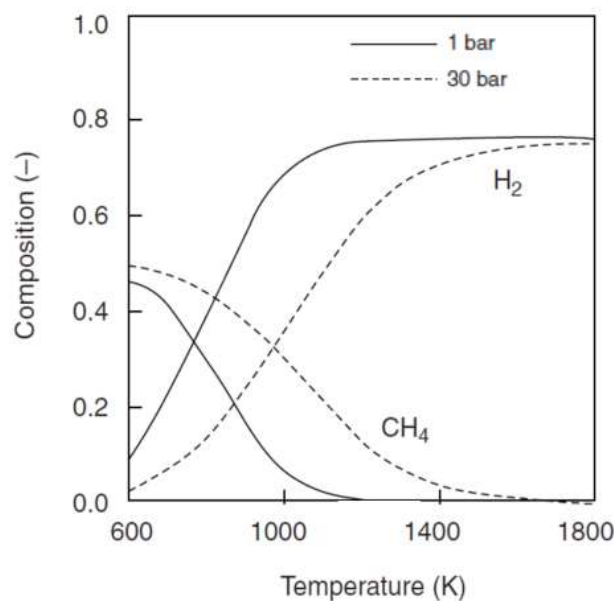
La conversione del metano aumenta all'aumentare del rapporto S/C (S/C varia da 1 a 5) ma diminuisce al crescere della pressione (sono state studiate pressioni da 1 a 20 bar).

Una conversione completa del metano potrebbe essere ottenuta intorno a 700 °C a 1 bar di pressione considerando il rapporto  $S/C > 2,5$ ; mentre operando a 20 bar la temperatura necessaria aumenta fino ad essere maggiore di 900 °C.



**Figura 11: conversione del CH<sub>4</sub> a diversi S/C (17)**

Osservando anche il seguente grafico riportato nella figura 12, ad alte pressioni il processo è sfavorito poiché si ha un aumento del numero di moli. Tuttavia una pressione più alta comporta temperature più elevate e questo sfavorisce la formazione di carbonio. Oltre a tale vantaggio operando in condizioni sfavorevoli, quindi ad alta pressione, si facilita il recupero termico, si riducono i volumi e permette di risparmiare sui costi di ri-compressione dell'idrogeno prodotto poiché viene stoccato a 200 bar prima di essere poi distribuito e utilizzato a pressioni via via decrescenti negli impianti per la sintesi di ammoniaca o metanolo o in altri campi citati nel capitolo precedente. (17)



**Figura 12: andamento della composizione di CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> in funzione della T.**

## CINETICA

C'è una grande quantità di studi in letteratura sulla cinetica dello Steam Reforming e una varietà di modelli cinetici. Non ci sono accordi generali sulle equazioni e alcune si possono anche contraddire a vicenda. I parametri cinetici sono in gran parte influenzati dal tipo di catalizzatore, dalla sua composizione, granulometria, e per condizioni di funzionamento (temperatura, pressione) differenti. I catalizzatori utilizzati sono tipicamente il Ni e i metalli nobili; per aumentare la “cost efficiency” sono in genere supportati. Il supporto serve anche a stabilizzare termicamente il catalizzatore vero e proprio, e in alcuni casi, può essere coinvolto nella reazione chimica andando a influenzare l'attività del catalizzatore stesso. Tra i tipi di supporto più utilizzati vi sono pellets, pastiglie di fibra, monoliti e schiume. La scelta del materiale di supporto si basa sull'analisi di caratteristiche fisiche e chimiche come la stabilità termica e chimica, la conduttività, l'attività catalitica e reattività verso reagenti e prodotti, oltre che su caratteristiche come la porosità e la superficie specifica. (20)

Il processo cinetico è abbastanza complesso poiché prevede il trasferimento di massa (convettivo e diffusivo) sia tra la fase gas e la superficie del catalizzatore che all'interno del catalizzatore stesso, ma anche perché coinvolge numerose reazioni che avvengono in serie o in parallelo. Perciò, trascurare le limitazioni della diffusione e del trasferimento di calore può portare a risultati fuorvianti. Una panoramica della cinetica di reforming del vapore è stata fornita nel manuale di catalisi di Twigg pubblicato nel 1989. (19)

Gokon et al. (21) hanno discusso diversi modelli cinetici impiegati per gli studi di reforming del metano, tra cui i meccanismi Langmuir-Hinshelwood (LH), base (BA), Eley-Rideal (ER) e stepwise (SW).

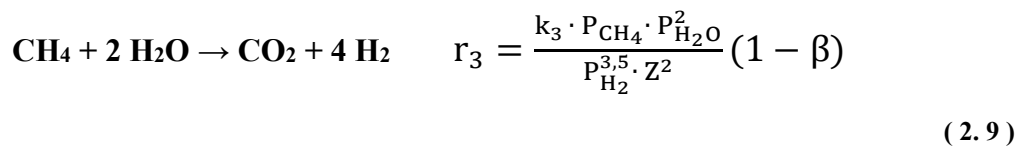
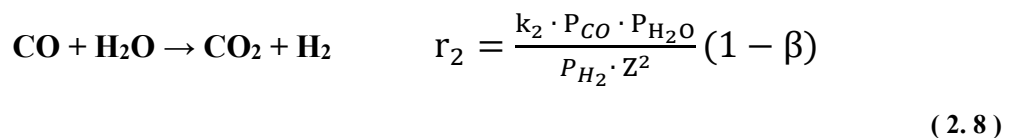
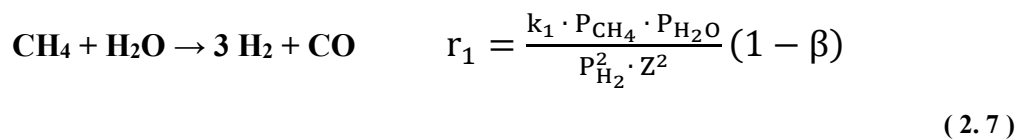
- Il modello **LH** presume che entrambe le specie reattive  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  siano adsorbite separatamente sui siti attivi del catalizzatore. I reagenti adsorbiti reagiscono quindi all'interno dei siti attivi e portano alla formazione di  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ .
- Il modello **BA** è stabilito sul fatto che le specie reattive di  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  seguono la cinetica del primo ordine.

- Nel meccanismo **ER** si suppone che uno dei due reagenti (CH<sub>4</sub> o CO<sub>2</sub>) viene adsorbito sulla superficie del catalizzatore, in equilibrio. Questa reagisce poi con l'altro reagente dalla fase gassosa e successivamente si formano H<sub>2</sub> e CO. (22)
- Il meccanismo **SW** presuppone invece che CH<sub>4</sub> sia adsorbito in modo dissociativo (carbonio attivo e specie di idrogeno) sulla superficie catalitica. Il carbonio attivo reagisce con CO<sub>2</sub> nella fase gassosa per produrre due equivalenti di CO.

Rostrup-Nielsen et al. (23) e Trimm e Önsan (24) hanno descritto la cinetica della reazione SMR sulla base delle espressioni di LH riportate da Xu e Froment. Questi studi hanno considerato che H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> sono prodotti nella reazione SMR attraverso il reforming a vapore di metano e le reazioni WGS.

Inoltre, la CO<sub>2</sub> si forma non solo attraverso la reazione WGS, ma anche dalla reazione di reforming del vapore considerando un rapporto S/C più elevato.

Le espressioni di velocità per le reazioni di reforming primario, WGS e reforming secondario con un eccesso di vapore per produrre H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> sono date rispettivamente dalle seguenti equazioni:



$$Z = 1 + K_{a\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{a\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{a\text{C}} P_{\text{CH}_4} + K_{a\text{H}_2\text{O}} (P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2});$$

B = quoziente di reazione (Q<sub>R</sub>)/K<sub>p</sub>;

K<sub>a</sub> = costante di adsorbimento;

K<sub>p</sub> = costante di equilibrio.

Le costanti di velocità ( $k_1$ ,  $k_2$ , e  $k_3$ ) per queste tre reazioni e le costanti di adsorbimento ( $K_a$ ) per  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  determinate sperimentalmente da due diversi gruppi di ricerca sono confrontate nella tabella 4.

**Tabella 4: costanti cinetiche per SMR e WGS (25) (23)**

Parameter	Data by Xu and Froment	Data by Avetnisoov et al.
$k_1$	$4.23 \times 10^{15} \exp(-240.1/RT)$	$1.97 \times 10^{16} \exp(-248.9/RT)$
$k_2$	$2.00 \times 10^6 \exp(-67.1/RT)$	$2.43 \times 10^5 \exp(-54.7/RT)$
$k_3$	$1.02 \times 10^{15} \exp(-243.9/RT)$	$3.99 \times 10^{18} \exp(-278.5/RT)$
$K_{a,\text{CO}}$	$8.23 \times 10^{-5} \exp(70.65/RT)$	$3.35 \times 10^{-4} \exp(65.5/RT)$
$K_{a,\text{H}_2}$	$6.12 \times 10^{-9} \exp(82.90/RT)$	$2.06 \times 10^{-9} \exp(58.5/RT)$
$K_{a,\text{CH}_4}$	$6.65 \times 10^{-4} \exp(38.28/RT)$	$6.74 \times 10^{-3} \exp(34.1/RT)$
$K_{a,\text{H}_2\text{O}}$	$1.77 \times 10^5 \exp(-88.68/RT)$	$9.48 \times 10^4 \exp(-74.9/RT)$

### 2.3 Modellazione su Aspen HYSYS

Per simulare il processo di Steam Reforming a partire da metano è stato utilizzato il software Aspen HYSYS V11. Tale software è ampiamente utilizzato nell'industria e nel mondo accademico per la simulazione stazionaria e dinamica, per modellare matematicamente le prestazioni dei processi chimici e progettarli. Si utilizza in particolare nell'industria petrolifera e del gas per migliorare e ottimizzare i processi.

HYSYS è in grado di eseguire molti dei calcoli fondamentali dell'ingegneria chimica, compresi quelli relativi al:

- Bilancio di massa ed energia;
- Equilibrio vapore-liquido;
- Trasferimento di calore;
- Trasferimento di massa;
- Cinetica chimica;
- Frazionamento;
- Pressure drop.

Per la simulazione del processo considerato, è necessario stabilire prima di tutto delle condizioni operative e come si evince dalla termodinamica dello SMR, esse prevedono temperatura e pressione elevata e un determinato rapporto di Steam/CH<sub>4</sub>.

Da questi dati iniziali è possibile costruire il flowsheet, con vari step preliminari. Dopodiché è necessaria un'analisi di processo per ricavare la combinazione migliore dei valori delle correnti partecipanti, al fine di rispettare tutte le condizioni che la termodinamica impone e produrre un quantitativo di H<sub>2</sub> che si avvicini al valore attuale di produzione di un impianto tipico in Italia (circa 60 t/d).

### **2.3.1 Compilazione delle Properties**

Per l'implementazione del flowsheet, è stato necessario definire i composti, l'equazione di stato e le reazioni. Vediamo dunque gli step preliminare che hanno portato alla creazione dello schema di impianto finale.

- **Definizione della *Component List***

Si definiscono i composti utilizzati nel processo all'interno della *Component List*, che nel caso di studio saranno i seguenti:

- Metano CH<sub>4</sub>;
- Vapore d'acqua H<sub>2</sub>O;
- Monossido di carbonio CO;
- Anidride carbonica CO<sub>2</sub>;
- Ossigeno O<sub>2</sub>;
- Azoto N<sub>2</sub>;
- Idrogeno H<sub>2</sub>;
- Metildietanolammina;
- Dietanolammina.

- **Scelta Fluid Packages**

È indispensabile poi definire il pacchetto di equazioni termodinamiche da utilizzare, nel nostro caso è stata presa la *Peng-Robinson e Acid Gas – Chemical Solvents*.

La prima è un'equazione di stato cubica standard valida per tutte le proprietà termodinamiche, compreso il coefficiente di fugacità delle miscele di vapore e delle miscele liquide.

Le equazioni di stato analitiche cubiche sono molto usate poiché sono un buon compromesso tra accuratezza e costo computazionale. La forma generale di un'equazione di stato cubica è la seguente:

$$p = \frac{R_u T}{V - b} - \frac{\theta(V - \eta)}{(V - b)(V^2 - \delta V + \varepsilon)} \quad (2.10)$$

Dove  $R_u$  è la costante universale dei gas,  $T$  è la temperatura,  $p$  la pressione,  $V$  il volume molare [ $\text{m}^3/\text{mol}$ ].

Il pacchetto di proprietà *Acid Gas - Chemical Solvents*, invece, è necessario per risolvere la colonna dedicata alla purificazione della corrente gassosa dalla  $\text{CO}_2$ . In Aspen HYSYS fornisce la termodinamica basata sull' *Electrolyte non-random Two-Liquid (Electrolyte NRTL)*, modello con tutte le necessarie reazioni cinetiche e di equilibrio tra una soluzione basica di ammine e i composti acidi (inclusa la  $\text{CO}_2$ ) fondamentali per i calcoli rigorosi di questa sezione del processo.

Ci sono due approcci principali alla modellazione di colonne nel software: uno basato sulla velocità e uno sulla fase di equilibrio. I modelli sulla velocità utilizzano correlazioni di trasferimento di calore e di massa basate sulle proprietà di trasferimento e sulla geometria del piatto o riempimento, supponendo che la separazione sia causata dal trasferimento di massa tra le fasi a contatto. Questo li rende più accurati su una più ampia gamma di condizioni operative, in quanto i modelli in fase di equilibrio richiedono regolazioni empiriche per una simulazione accurata.

- **Inserimento *Reactions***

Il passo successivo è stato definire il pacchetto di reazioni in gioco nella sezione *Reactions* di Aspen HYSYS che si presenta così:

Name	Type
Global Rxn Conversion	Conversion
Reformer	Conversion
Combuster	Conversion
Shift	Equilibrium
Reformer + Shift	Equilibrium

Figura 13: Reaction definite su Aspen Hysys

In ordine si è definito un primo pacchetto delle reazioni di conversione, nominato come *Global Rxn Conversion*, che comprende le reazioni (2.1), (2.2), (2.3). Considerando una conversione rispettivamente di 35%, 65% e 100 %.

Su *Reformer* invece sono state definite le reazioni, sempre di conversione, (2.1) e (2.2) con le stesse conversioni precedenti.

In *Combustor* sono state sempre inserite le (2.1), (2.2), (2.3).

Passando alle reazioni di equilibrio è stata definita la *Shift*, ovvero la reazione (2.4) e all'interno del *Reformer + Shift* si trovano (2.1) e (2.4).

In questo modo la sezione *Properties* è stata completata ed è stato possibile inserire i vari componenti nella pagina dedicata alla *Simulation* per costruire lo schema di impianto dello Steam Reforming. I componenti verranno descritti nel paragrafo successivo.

### 2.3.2 Operazioni unitarie

In questo paragrafo verranno presentate le singole operazioni unitarie, inserite all'interno del flowsheet, e le loro funzionalità principali grazie al supporto delle guide messe a disposizione da Aspen Technology. (26) (27)

Partendo dai reattori, in ordine, si descrivono i primi due di Gibbs in cui avvengono le reazioni di reforming e combustione; seguiti dai due reattori di equilibrio in cui avviene la reazione di shift ad alta e bassa temperatura.



Il **reattore di Gibbs** (Fig.14) modella l'equilibrio chimico monofase o la fase simultanea. È necessario specificare la temperatura e la pressione del reattore oppure la pressione ed entalpia. Esso minimizza l'energia libera di Gibbs, soggetta a vincoli di equilibrio atomico, e può determinare l'equilibrio di fase e le composizioni in uscita senza conoscere la stechiometria di reazione, in particolare per più fasi liquide. Si può limitare l'equilibrio specificando:

- Mole fisse di qualsiasi prodotto;
- Percentuale di un componente del reagente che non reagisce;
- Approccio all'equilibrio della temperatura per l'intero sistema;
- Approcci di temperatura per singole reazioni;
- Estensione fissa della reazione.

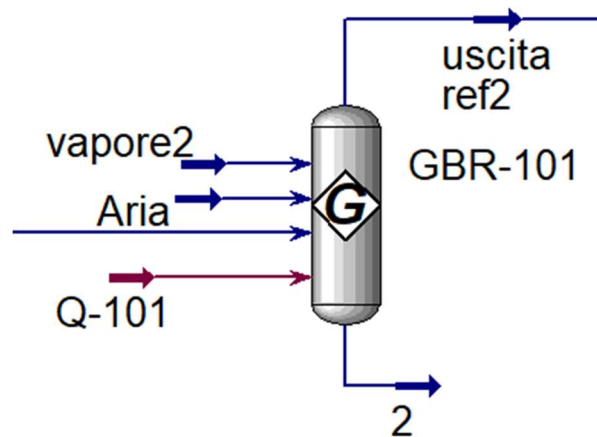
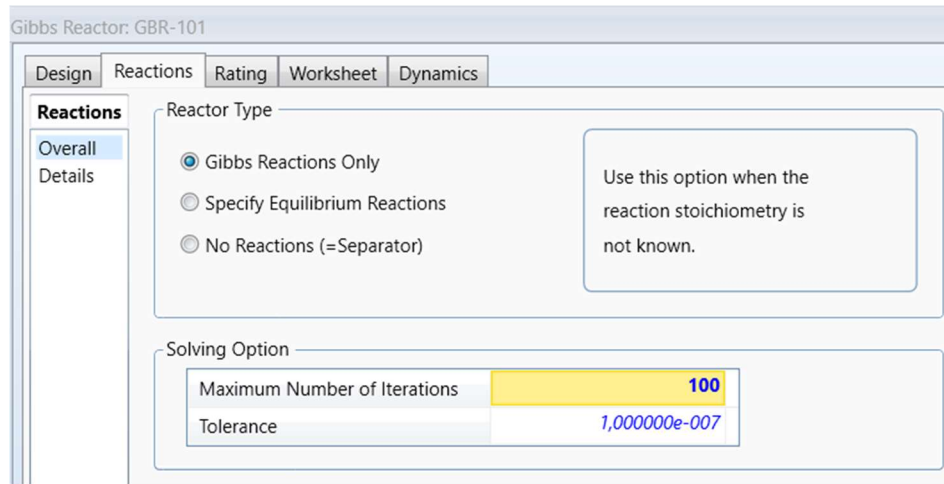


Figura 14: Reattore di Gibbs GBR-101

La versatilità del reattore Gibbs gli permette di funzionare anche esclusivamente come un separatore, come un reattore che minimizza l'energia libera di Gibbs senza un set di reazione specificato oppure come un reattore che accetta reazioni di equilibrio. Una delle tre opzioni si può specificare nella pagina *Overall*, sotto la scheda *Reactions*.



**Figura 15: Pagina Overall della scheda Reactions.**

Nella pagina *Details* invece si possono visualizzare le specifiche, su base molare, dei componenti dell'alimentazione e del prodotto in uscita dal GBR-101.

Components	Total Feed [kgmole/h]	Total Prod [kgmole/h]	Inerts	Frac Spec	Fixed Spec [kgmole/h]
Methane	33,54	1,535	<input type="checkbox"/>	<empty>	<empty>
Oxygen	52,92	3,173e-012	<input type="checkbox"/>	<empty>	<empty>
Hydrogen	889,0	873,4	<input type="checkbox"/>	<empty>	<empty>
H2O	638,9	718,6	<input type="checkbox"/>	<empty>	<empty>
Nitrogen	199,1	199,1	<input type="checkbox"/>	<empty>	<empty>
CO	176,8	214,6	<input type="checkbox"/>	<empty>	<empty>
CO2	89,63	83,82	<input type="checkbox"/>	<empty>	<empty>
MDEAmine	1,681e-045	4,651e-037	<input type="checkbox"/>	<empty>	<empty>
DEAmine	1,758e-045	0,0000	<input type="checkbox"/>	<empty>	<empty>

**Figura 16: Pagina Details della scheda Reactions.**

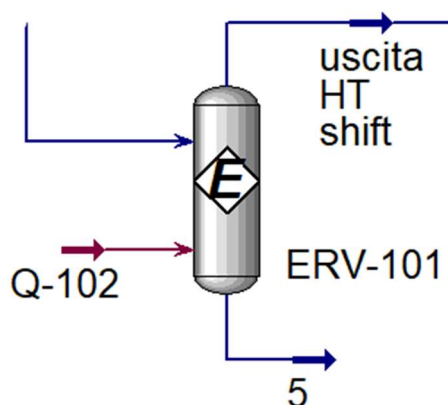
La portata del prodotto viene calcolata come segue, in base all'input di un valore Frac Spec e di un valore Fixed Spec:

$$\text{Total Prod} = \text{Frac\_Spec} \times \text{Total Feed} + \text{Fixed\_Spec} \quad (2.11)$$

Il reattore di Gibbs tenta di soddisfare tale portata nel calcolo della composizione del flusso di uscita ma se il vincolo non può essere soddisfatto, viene visualizzato un messaggio che ti avverte in tal senso.

Il **reattore di Equilibrio** (Fig.17) invece, è un serbatoio che modella le reazioni di equilibrio. Le correnti in uscita del reattore sono in uno stato di equilibrio chimico e fisico. L'insieme di reazioni di equilibrio che si possono inserire al reattore possono essere in numero illimitato e sono risolte simultaneamente o sequenzialmente.

Né i componenti né il processo di miscelazione devono essere ideali, poiché HYSYS può calcolare l'attività chimica di ciascun componente, presente nella miscela, in base alla fugacità dei componenti puri e della miscela.

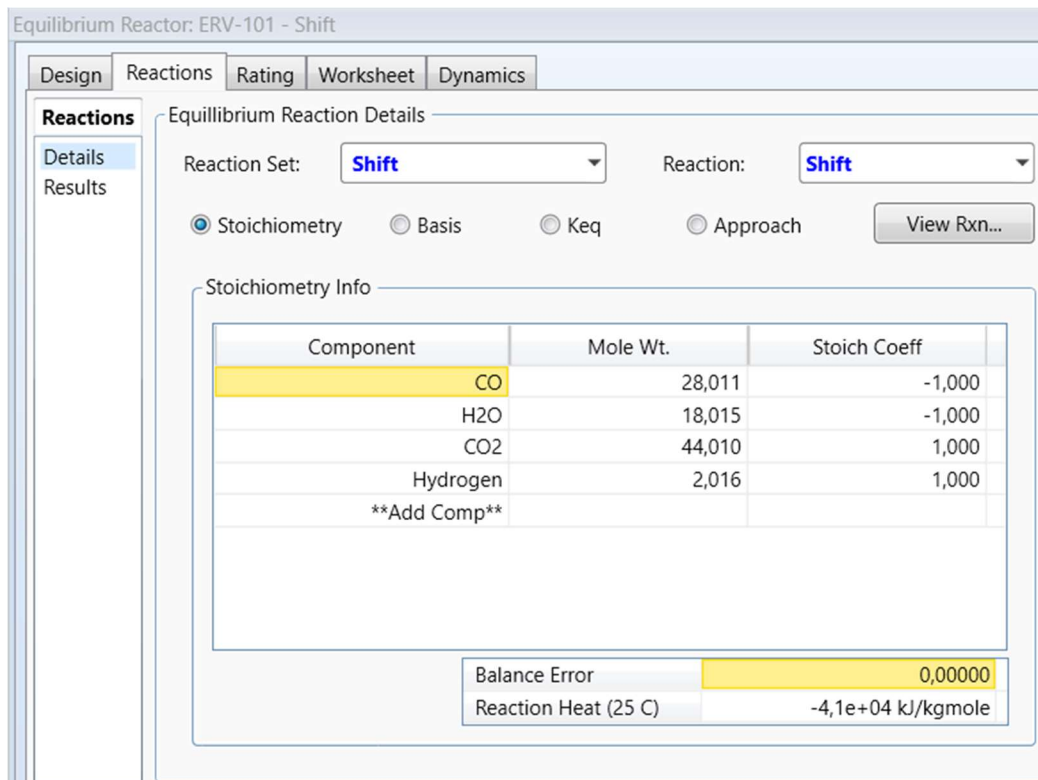


**Figura 17: Reattore di equilibrio ERV-101**

È inoltre possibile esaminare la conversione effettiva, il componente di base, la costante di equilibrio e il grado di avanzamento della reazione per ogni reazione nel set di reazione selezionato.

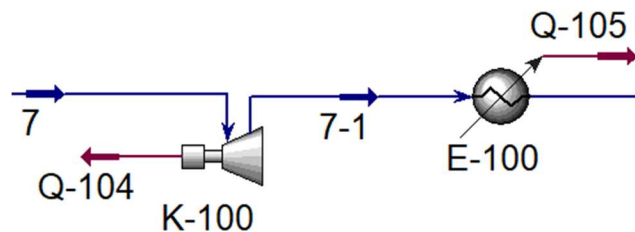
La conversione, la costante di equilibrio e il grado di avanzamento sono tutti calcolati in base alle informazioni di reazione di equilibrio fornite nel momento in cui è stato creato il set di reazioni. Nella figura 18 infatti è mostrata la scheda *Reactions* in cui sono presenti due pagine.

Nella pagina *Details* vediamo come sia necessario specificare la stechiometria di reazione e il set di reazioni da far avvenire in tale reattore, se si seleziona il bottone *Stoichiometry*.



**Figura 18: Pagina Details della scheda Reactions**

Inseriti quindi tali componenti, seguendo con ordine il processo, è presente un “*Expander*” K-100 e un “*Cooler*” E-100 necessari per espandere e raffreddare la corrente 7 prima di essere trattata nella sezione successiva.



**Figura 19: Expander K-100 e Cooler E-100**

Queste due apparecchiature, per gli scopi di questo lavoro, sono molto semplici, poiché è sufficiente collegare la corrente in entrata, definire rispettivamente il  $\Delta P$  e  $\Delta T$  desiderato per l’*Expander* e il *Cooler* e così le specifiche delle correnti in uscita di entrambe le apparecchiature si definiscono in automatico.

In seguito all’espansione e al raffreddamento si pone un Separatore (Fig. 20), necessario a eliminare l’acqua condensata. Ad esso, si collega la corrente in entrata e si generano quelle

in uscita che si definiranno in automatico, avendo la corrente di vapore uscente dall'alto e quella di liquido dal basso.

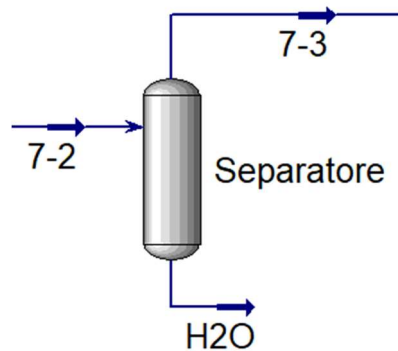


Figura 20: Separatore

La corrente gassosa entrerà poi nella zona dedicata alla purificazione da CO<sub>2</sub> e poi nell'unità PSA. Queste due parti sono simulate in HYSYS inserendo rispettivamente un "Absorber" ed uno "Splitter".

La prima colonna ha la funzione di purificare la corrente 7-4 alimentata dal basso grazie ad una corrente liquida, in particolare una soluzione acquosa amminica, introdotta dalla testa della colonna.

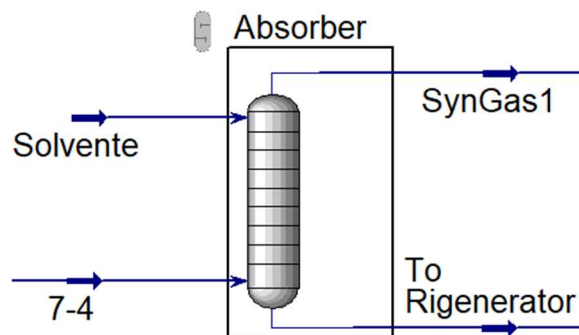
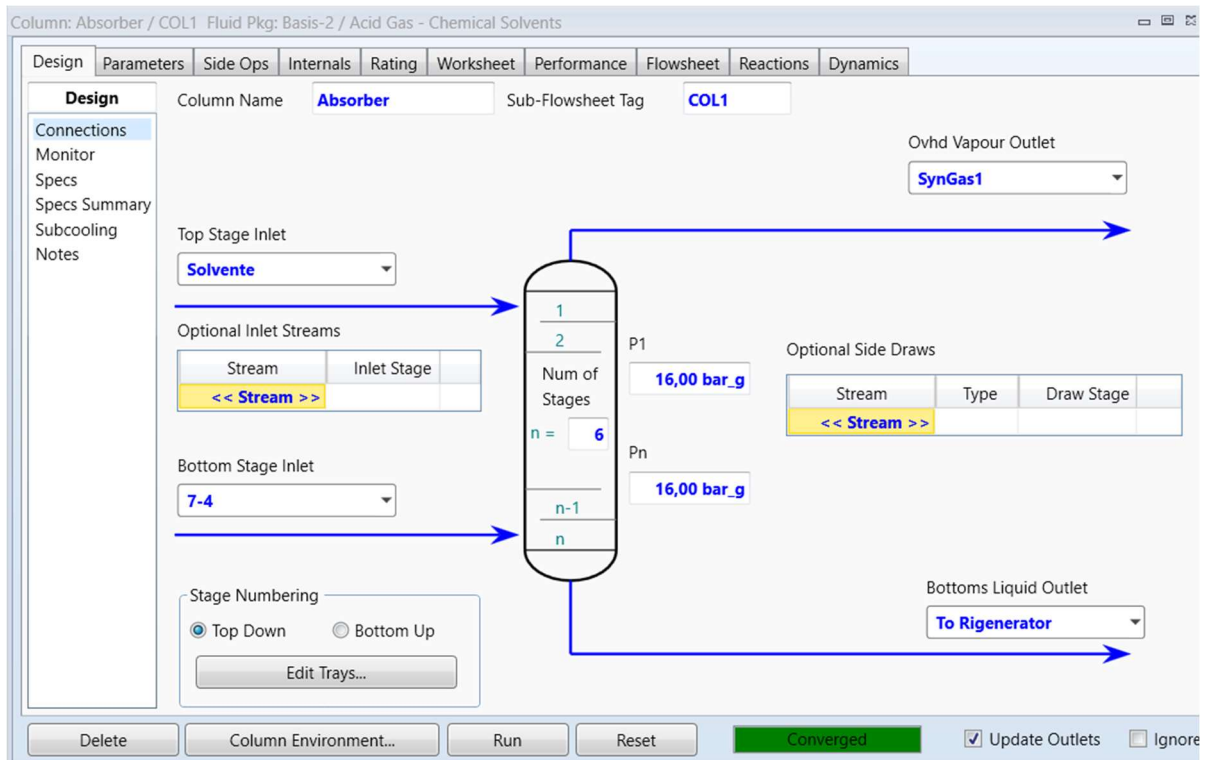


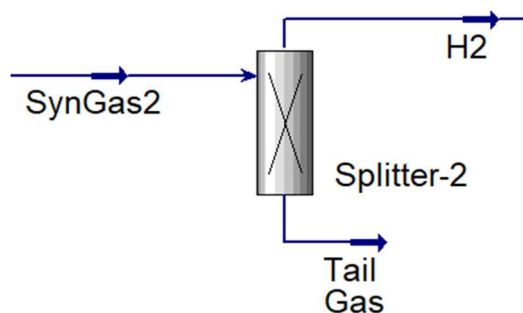
Figura 21: Absorber

Le due correnti operano in controcorrente e il solvente catturerà la CO<sub>2</sub> dalla corrente gassosa. Per definire l'apparecchiatura è necessario specificare le correnti in ingresso, il numero di piatti della colonna e la pressione. Con queste informazioni i gradi di libertà sono saturi e quindi si può arrivare a convergenza e la pagina dell'Absorber risulterà essere così:



**Figura 22: Design Absorber**

La corrente in uscita dalla testa della colonna, priva di una buona parte di  $\text{CO}_2$ , viene mandata allo Splitter (nella realtà, ad esempio, un'apparecchiatura a membrana per la gas permeation) che separerà l' $\text{H}_2$  dagli altri componenti presenti. Mentre la corrente uscente dal fondo della colonna sarà sottoposta a rigenerazione per poi riciclare la soluzione amminica e re-inviarla all'*Absorber*. Di seguito l'immagine dello Splitter e della scheda *Design*, in particolare la pagina *Splits*, in cui è necessario specificare le suddivisioni di ciascun sotto-flusso per flusso in uscita, l'altro si definirà in automatico. Si osserva infatti che è stato specificato il flusso  $\text{H}_2$  e il *Tail Gas* si è definito di conseguenza.



**Figura 23: Splitter**

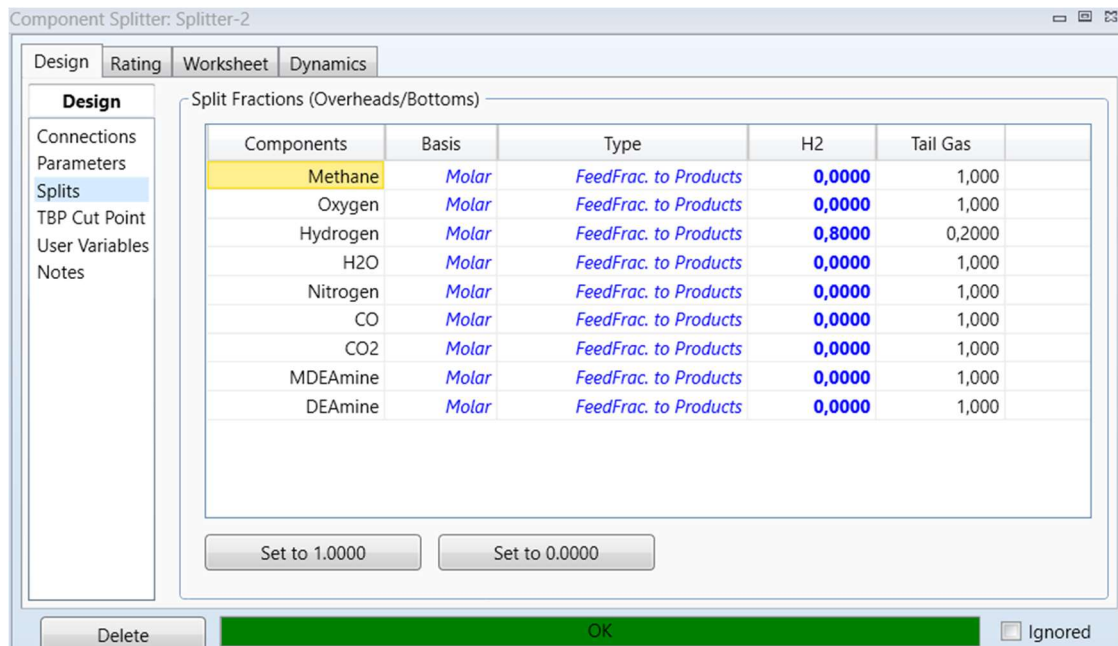


Figura 24: Pagina Splits dello Splitter-2

Una volta collegate tutte le correnti, si va a specificare nella pagina *Parameters* (Fig. 25) la pressione e temperatura imponendo che siano uguali sia per la corrente vapore che per la liquida. In questo modo calcola la portata di ciascun sotto-flusso della corrente in uscita non specificata.

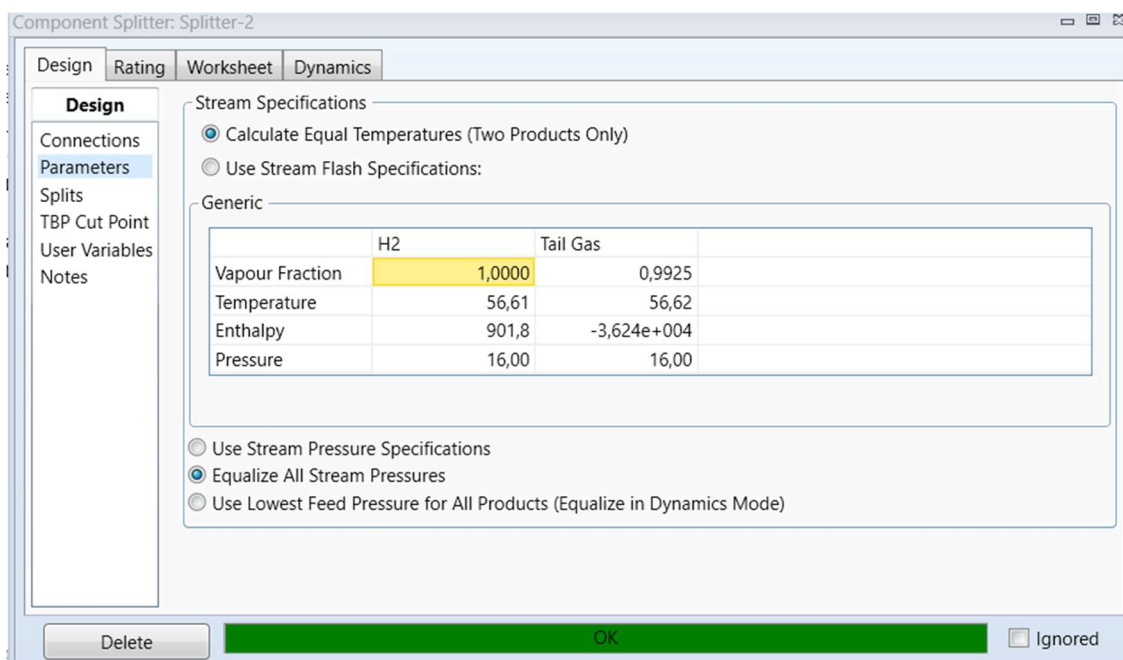
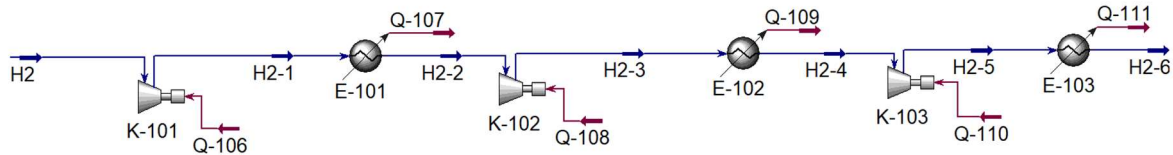


Figura 25: Pagina parameters dello splitter-2

Ottenuta quindi la corrente di H<sub>2</sub> purificata si deve comprimere e raffreddare per poter essere distribuita e utilizzata, nel nostro caso è stato necessario inserire tre compressori e 3 raffreddatori intermedi in serie che hanno permesso così di arrivare all'obiettivo finale.



**Figura 26: Compressori e raffreddatori**

Molti dei componenti descritti sono ripetuti più di una volta, ma per semplicità è stato inserito solo una volta poiché la funzionalità e lo scopo dell'apparecchiatura rimane invariata.

### 2.3.3 Analisi di processo

Prima di arrivare allo schema finale che simula l'operazione di Steam Reforming sono state fatte diverse considerazioni e modifiche alle specifiche di processo. In questo paragrafo verranno descritte le procedure eseguite durante l'analisi, svolta man mano che si costruiva lo schema di impianto. Infatti la prima sezione ad essere stata implementata ed analizzata è stata quella relativa al Reforming e alla Water Gas Shift.

Come primo passo sono state scelte delle portate di Metano (CH<sub>4</sub>) e Vapor d'acqua (H<sub>2</sub>O) che rispettassero il rapporto definito dalla termodinamica al paragrafo 2.2, ovvero compreso tra i seguenti valori: 2-4.

Per quanto riguarda invece le condizioni operative di pressione e temperatura, esse sono state scelte affidandoci sempre a quanto afferma la termodinamica. La disciplina, infatti, ci suggerisce di operare ad alte temperature per sfavorire la formazione di coke che porterebbe alla compromissione dei catalizzatori presenti nel reattore.

Mentre per la pressione sappiamo sia meglio operare ad alte pressioni poiché si hanno dei vantaggi, descritti sempre nel paragrafo 2.2, che vincono lo svantaggio legato alle reazioni con aumento del numero di moli.



Elencati i tre fondamentali concetti forniti dalla termodinamica, il nostro obiettivo è quello di rappresentare il processo SMR con una capacità produttiva di idrogeno ( $H_2$ ) che si avvicini il più possibile alla quantità prodotta mediamente da un impianto in Italia attualmente, cioè circa 60 t/d.

Da questa premessa verranno presentati i vari step e iterazioni realizzati, prima di arrivare alla configurazione finale che soddisfi tutte le condizioni appena elencate. Si otterranno al termine dell'analisi di processo due soluzioni che verranno confrontate tra loro e successivamente con il processo di elettrolisi, presente nel capitolo 3.

### ➤ Prima soluzione: senza ricircolo

Partendo dalla prima parte dell'impianto, ovvero quella relativa al *Reforming primario e secondario*, e della *Water Gas Shift* ad alta e bassa temperatura, in cui avvengono le seguenti reazioni: (2.1), (2.2), (2.3), (2.4), la sezione considerata si può osservare di seguito, insieme ai valori iniziali attribuiti alle correnti:

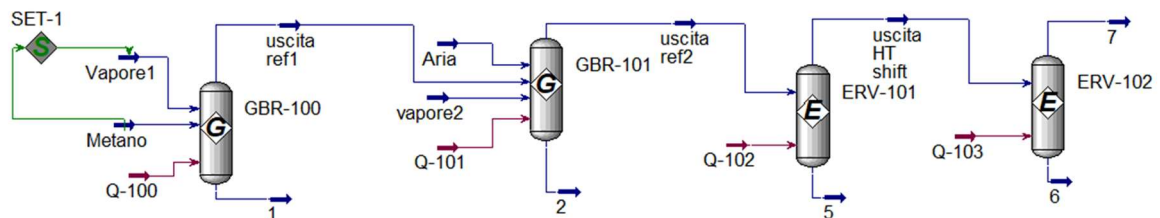


Figura 27: Sezione del Reforming e Water Gas Shift

### 1° iterazione

Tabella 5: Valori iniziali delle correnti riportate

	$\dot{n}$ (kmol/h)	T (°C)	P (barg)
CH <sub>4</sub>	100	370	33.99
VAPORE-1	200	250	33.99
ARIA	80	15	33.99
VAPORE-2	10	250	33.99
IDROGENO (in corr. 7)	333	400	33.99

Questi valori sono stati scelti considerando sempre la termodinamica e le reazioni endotermiche ed esotermiche che avvengono. Il problema principale che si è riscontrato in questa prima costruzione riguarda la potenza termica Q-101 da fornire al secondo reattore di Gibbs GBR-101.

Essa infatti, a seconda della portata d'aria necessaria per bruciare il metano residuo proveniente dal GBR-100, riportava dei valori  $< 0$ . Un dato non coerente poiché all'interno di quel reattore avvengono reazioni endotermiche e quindi che richiedono calore, motivo per cui la potenza deve essere improrogabilmente  $> 0$ . Valori bassi sono comunque giustificati dal fatto che il reforming secondario è cosiddetto autotermico. Infatti, quota parte del calore necessario alle reazioni endotermiche viene fornito dalla combustione esotermica di parte del metano residuo.

A tal proposito, grazie all'utilizzo dell'opzione Case Studies fornita da HYSYS si è studiato per quali valori della portata di Aria (kmol/h) e per quale T (°C) in uscita dal reattore in esame si avesse una Q-101  $> 0$ .

Un esempio del Case study impostato è riportato nella figura seguente:

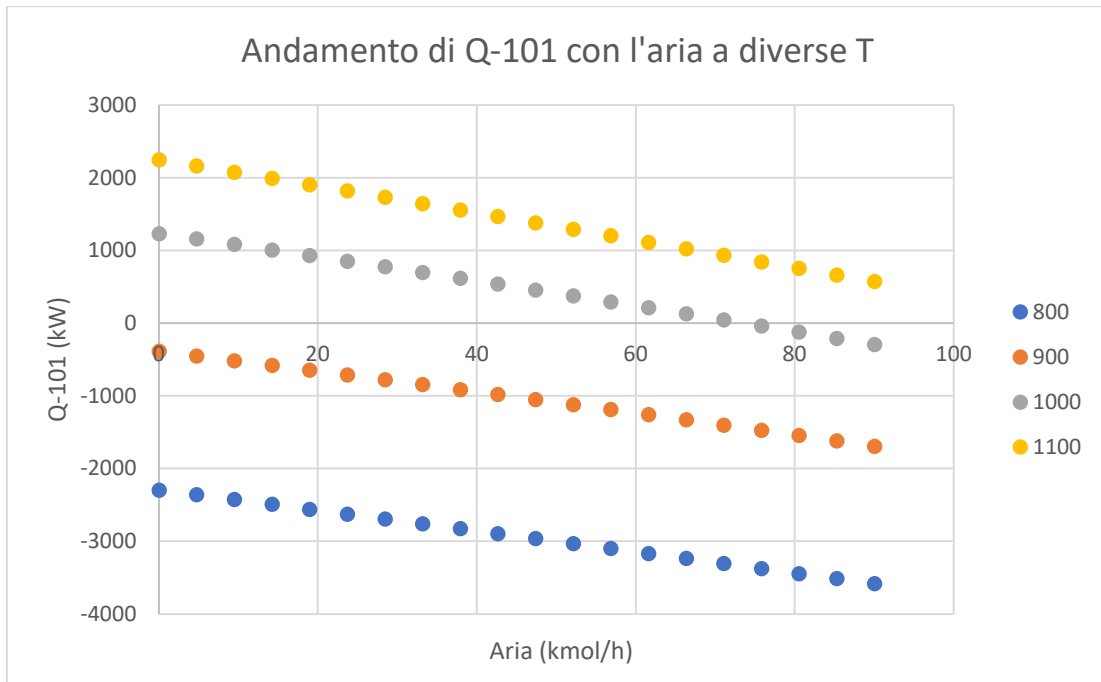
Case Study Type		Number of States	Number of Bases	Unidirectional <input checked="" type="radio"/> Unidirectional <input type="radio"/> Bidirectional		Run	<input checked="" type="checkbox"/> Reset after run	
Nested		80						
Name	Tag	Current Value	Units	Start	End	Step Size	#Steps	
uscita ref2 - Temperature		1100	C	800,0	1100	100,0	4	
Aria - Molar Flow		80,00	kgmole/h	0,0000	90,00	4,737	20	

**Figura 28: Case Study prima iterazione**

Tale iterazione ha sviluppato 80 combinazioni possibili che sono state graficate, ottenendo quattro curve, una per ogni temperatura della corrente in uscita dal reattore.

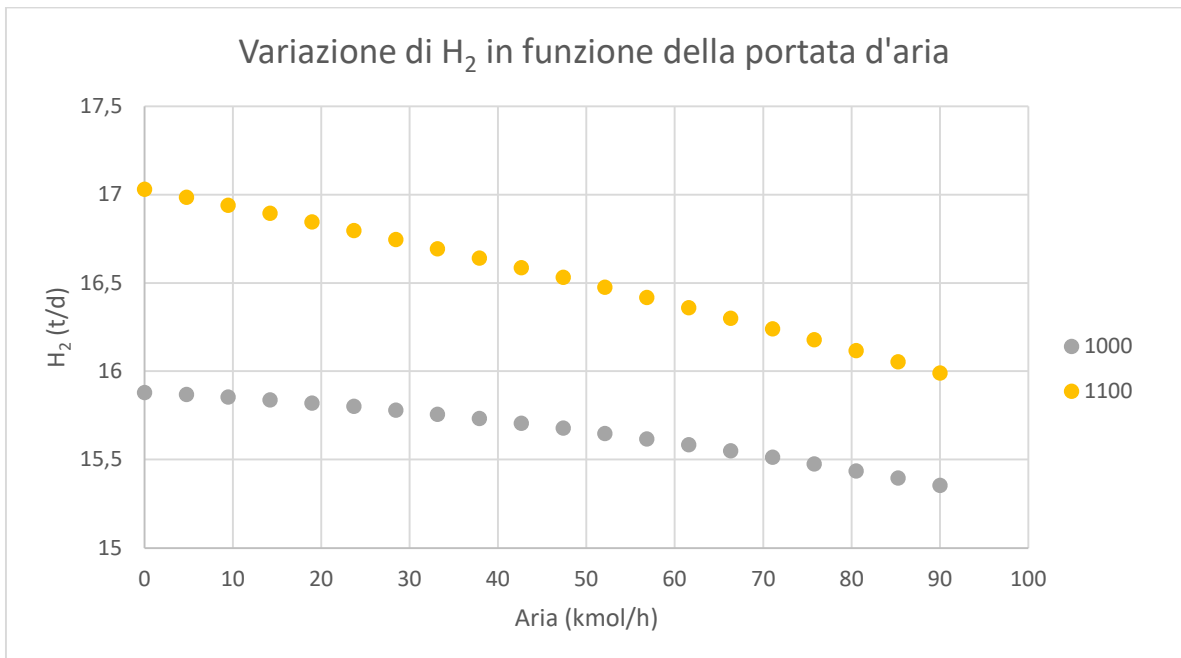
Dalla figura 29 si può osservare come già per temperature di 800 e 900 °C non si riesce ad avere una potenza positiva.

Si osservano valori positivi a 1000 °C per una bassa portata di aria. Bisogna tener conto però che la portata d'aria da alimentare, oltre che garantire la Q-101  $> 0$ , deve essere tale affinché bruci il metano residuo derivante dal primo reattore di reforming. Per tale motivo è meglio considerare la temperatura di 1100 °C cosicché si possa prendere una portata di aria più alta senza rischiare di andare a valori negativi di Q-101.



**Figura 29: Andamento di Q-101 al variare della portata di Aria a diverse T**

Alle temperature di 1000 °C e 1100 °C, inoltre, si è osservato come variasse la portata di idrogeno finale in funzione dell'aria. Si osserva che all'aumentare della portata d'aria si ha una quantità inferiore di idrogeno prodotto.



**Figura 30: Variazione di H<sub>2</sub> in funzione della portata d'aria**

L'obiettivo, quindi, è trovare un giusto compromesso per la portata d'aria che allo stesso momento permetta:

- Di avere la potenza  $Q-101 > 0$ ;
- Di bruciare il metano residuo derivante dal reattore a monte;
- Di ottenere la quantità di  $H_2$  desiderato.

Inoltre, l'andamento della quantità di  $H_2$  da produrre ovviamente varia anche con le portate in ingresso di Metano e Vapor d'acqua. Infatti nel grafico successivo (fig. 31) si osserva la tendenza della portata di idrogeno, in tonnellate al giorno, al variare sempre della  $T$  considerata finora, per diversi valori del rapporto Steam/ $CH_4$  che ricordiamo essere compresi tra 2 e 4.

Dal grafico si può affermare che le alte temperatura, come dal grafico precedente, hanno un aspetto positivo anche sulla quantità di idrogeno prodotto, ovvero aumenta all'aumentare della temperatura.

Come anche alti rapporti tra vapor d'acqua e metano implicano un incremento della produzione giornaliera di idrogeno.

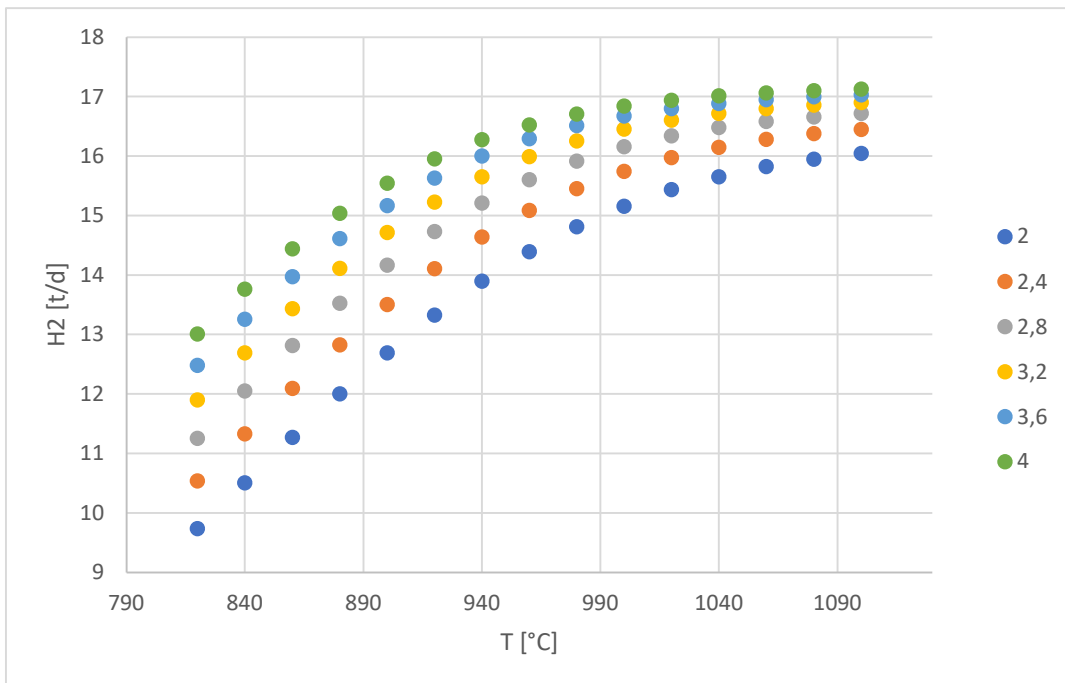


Figura 31: Andamento di  $H_2$  a diverse  $T$  e Steam/ $CH_4$

## 2° iterazione

Nella seconda iterazione quindi si terrà conto di tutti i fattori appena considerati e si aumenterà la portata di metano e vapore in ingresso affinché aumenti anche l'idrogeno finale. I nuovi valori inseriti si possono osservare nella tabella 6. Ovviamente, cambiando queste portate si è rivalutato l'andamento della Q-101 regolandola, di conseguenza, con la giusta portata d'aria che sarà più alta rispetto a prima. Vediamo nel dettaglio cosa succede al GBR-101 in termini di potenza con questi valori.

**Tabella 6: Valori delle correnti alla seconda iterazione**

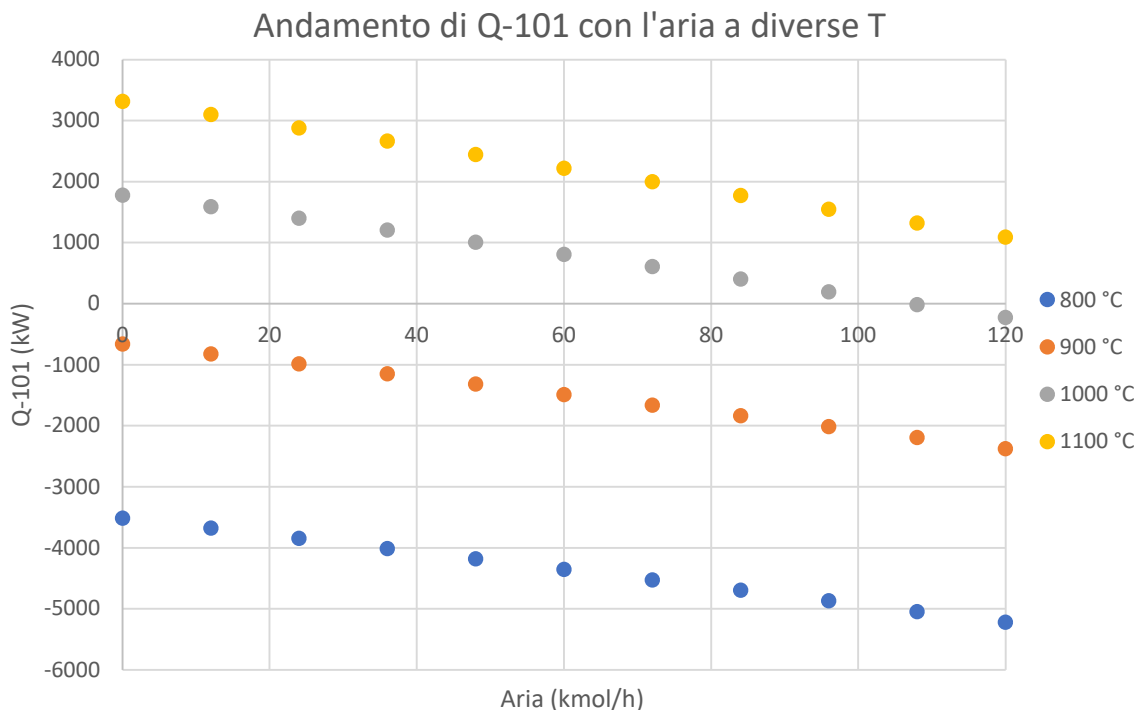
	$\dot{n}$ (kmol/h)	T (°C)	P (barg)
CH4	150	370	33.99
VAPORE-1	300	250	33.99
ARIA	120	15	33.99
VAPORE-2	10	250	33.99
IDROGENO (in corr. 7)	498	400	33.99

In questa iterazione, il Case study è stato impostato in questo modo (Fig. 32), restituendo 44 combinazioni. Esse, come per la precedente iterazione, sono state poi riportate su un grafico che raffigura sempre quattro curve per le diverse temperature della corrente “uscita ref\_2”, al variare della portata di aria in kmol/h.

Name	Tag	Current Value	Units	Start	End	Step Size	#Steps
uscita ref2 - Temperature		1100	C	800,0	1100	100,0	4
Aria - Molar Flow		120,0	kgmole/h	0,0000	130,0	12,00	11

**Figura 32: Case Study seconda iterazione**

Confrontando il grafico riportato qui sotto con quello presente nella figura 29, si osserva lo stesso andamento ottenuto precedentemente. Perciò anche qui si considererà la temperatura pari a 1100 °C affinché si mantenga la potenza  $Q-101 > 0$  per qualsiasi valore della portata di aria.

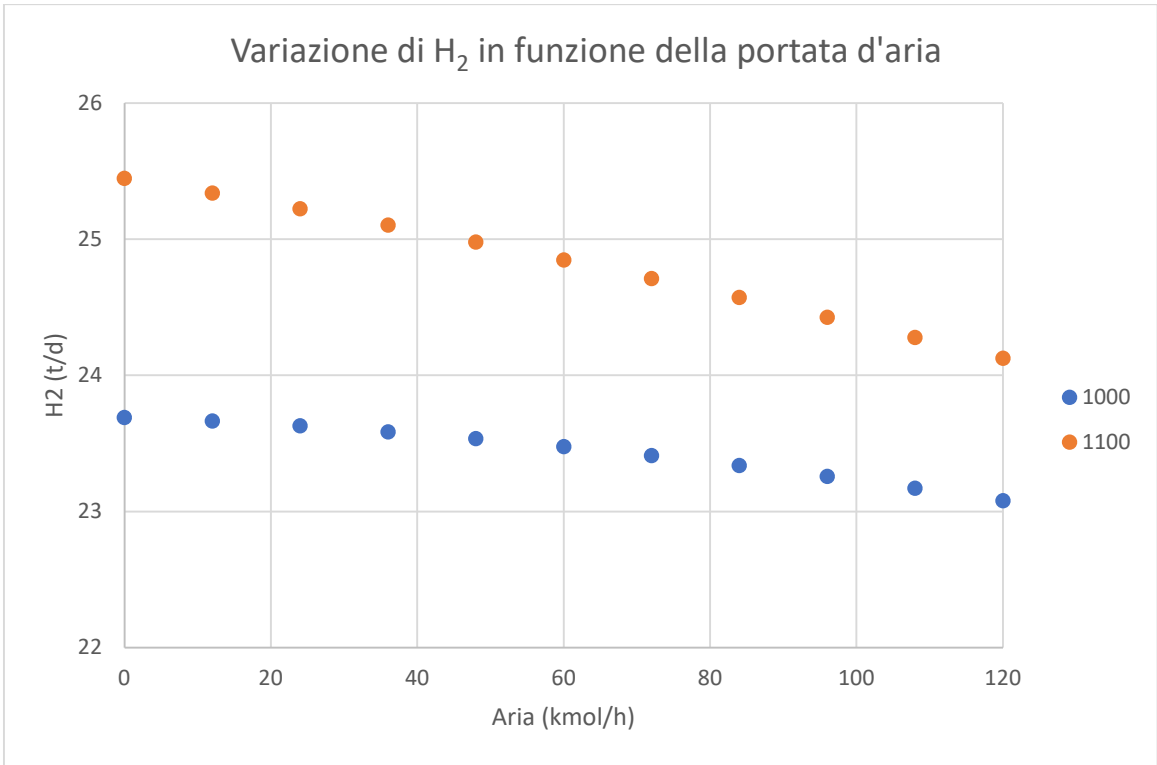


**Figura 33: Andamento di Q-101 con l'aria a diverse T**

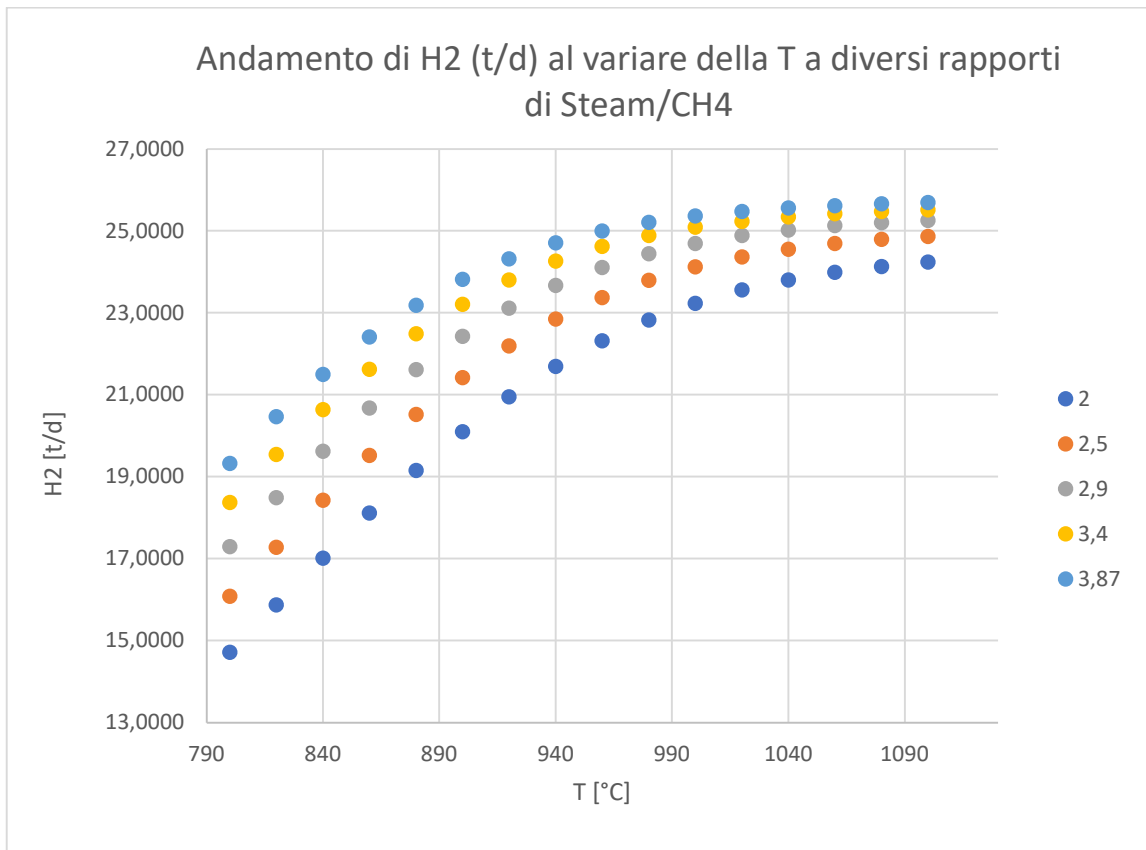
Anche in questo caso abbiamo analizzato l'andamento della portata di idrogeno (t/d) in funzione della portata di aria, temperatura e Steam/CH<sub>4</sub>. I grafici che riportano i risultati sono rispettivamente rappresentati dalle figure 34 e 35.

Da questo secondo tentativo, vediamo come aumentando le portate di metano e vapor d'acqua la quantità di idrogeno è aumentata di conseguenza, arrivando a circa 25,5 t/d, considerando 1100 °C e un'alta portata d'aria. Allo stesso modo con il grafico in Fig. 35 si attesta ancora una volta l'aspetto positivo dell'alta temperatura e dell'alto rapporto Steam/CH<sub>4</sub>.

Avendo ottenuto quel valore per la quantità di idrogeno, è immediato pensare che per raggiungere almeno i 50 t/d bisognerà quantomeno raddoppiare la portata di metano e aggiustare a cascata tutte le altre specifiche.



**Figura 34: Variazione di H<sub>2</sub> in funzione della portata d'aria**



**Figura 35: Andamento di H<sub>2</sub> a diverse T e Steam/CH<sub>4</sub>**

## Ultima iterazione e specifiche definitive

A seguito di queste prime due iterazioni ne sono susseguite delle altre, le quali non verranno riportate per snellire la stesura, anche perché gli andamenti sono uguali a quelli appena mostrati. Verranno riportati gli andamenti solo dell'ultima iterazione che poi si è dimostrata essere quella definitiva, con qualche modifica per rendere il processo più ottimizzato possibile. Le specifiche da cui si è partiti sono riportate nella seguente tabella 7, successivamente si è impostato il Case Study per raccogliere i valori necessari per costruire i grafici che rappresentano gli andamenti delle specifiche in esame.

**Tabella 7: Valori Ultima Iterazione**

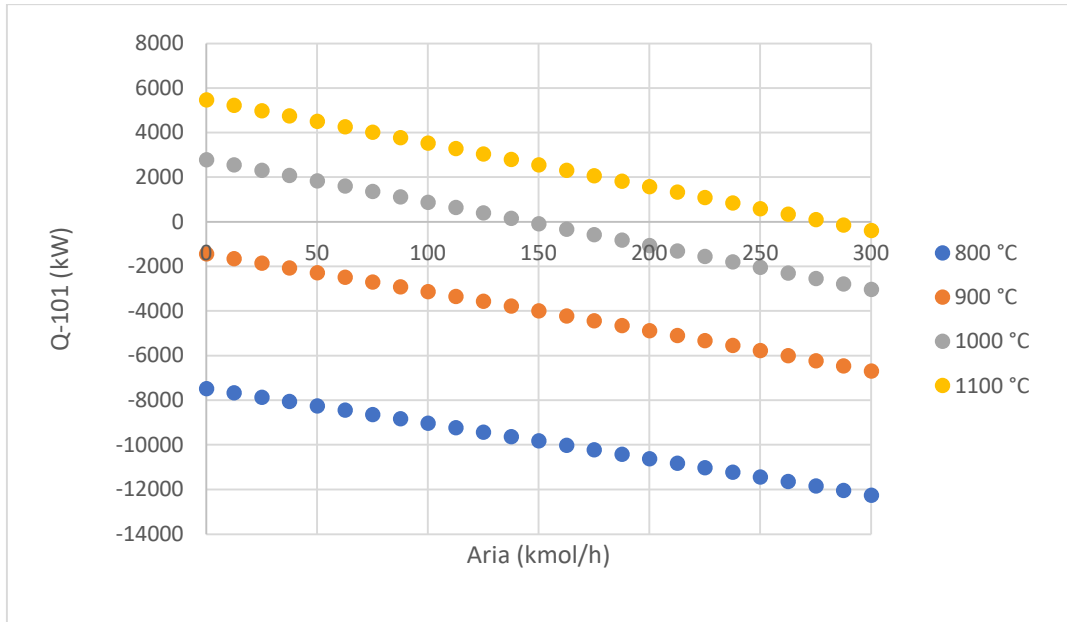
	$\dot{n}$ (kmol/h)	T (°C)	P (barg)
CH4	300	370	33.99
VAPORE-1	600	250	33.99
ARIA	200	15	33.99
VAPORE-2	5	250	33.99
IDROGENO (in corr. 7)	1046	400	33.99

Case Study Type		Number of States	Number of Bases	<input checked="" type="radio"/> Unidirectional <input type="radio"/> Bidirectional		Run	<input checked="" type="checkbox"/> Reset after run
Nested		100					
Name	Tag	Current Value	Units	Start	End	Step Size	#Steps
uscita ref2 - Temperature		1100	C	800,0	1100	100,0	4
Aria - Molar Flow		200,0	kgmole/h	0,0000	300,0	12,50	25

**Figura 36: Case Study Ultima Iterazione**

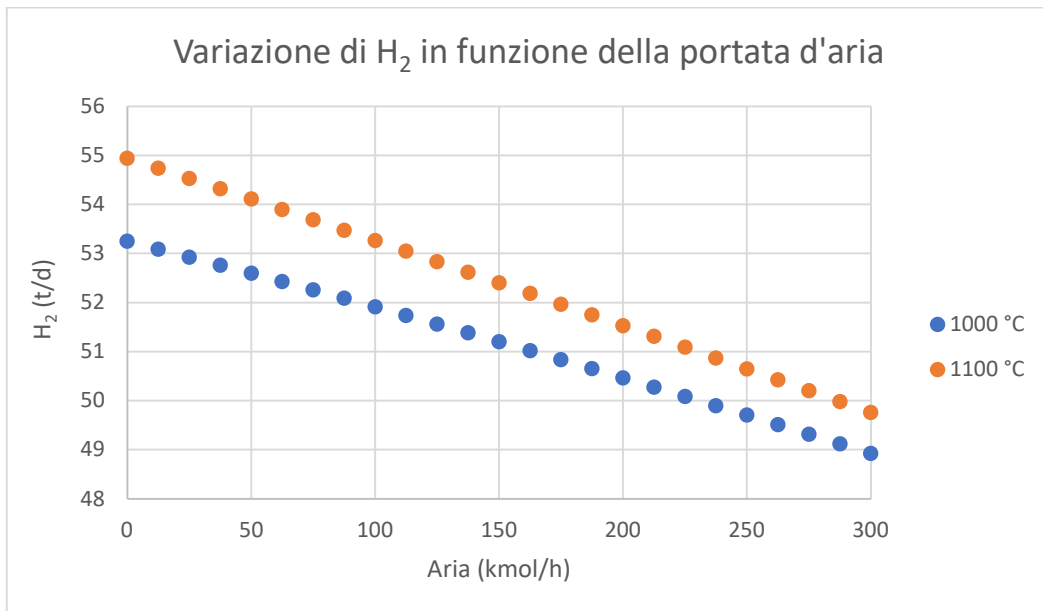
Come si può osservare dai grafici, la Q-101 presenta valori positivi alla temperatura sempre di 1100 °C, la quale possiamo ormai considerarla definitiva e sarà quello imposta nell'impianto. A questa scelta si lega anche il valore della portata di aria da definire, che sarà di 252 kmol/h.





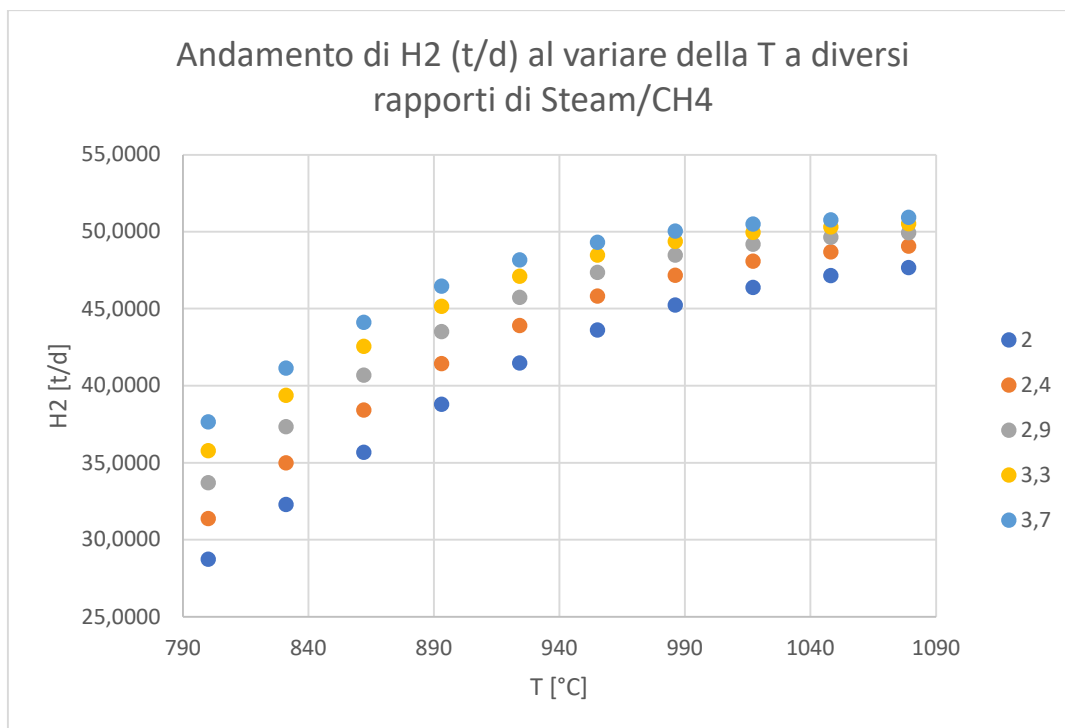
**Figura 37: Andamento di Q-101 con l'aria a diverse T**

Alla portata di 252 kmol/h e 1100 °C si nota come si raggiunge una quantità di idrogeno di circa 50 t/d che risulta soddisfacente rispetto al valore realmente prodotto al giorno d'oggi in Italia.



**Figura 38: Variazione di H2 in funzione della portata d'aria**

Passando infine al rapporto tra il vapor d'acqua e il metano, scegliamo di lavorare ad un valore di 3,7 poiché un alto rapporto significa avere una produzione di idrogeno più elevata, oltre ad evitare la deposizione di coke sui catalizzatori.



**Figura 39: Andamento di H2 a diverse T e Steam/CH4**

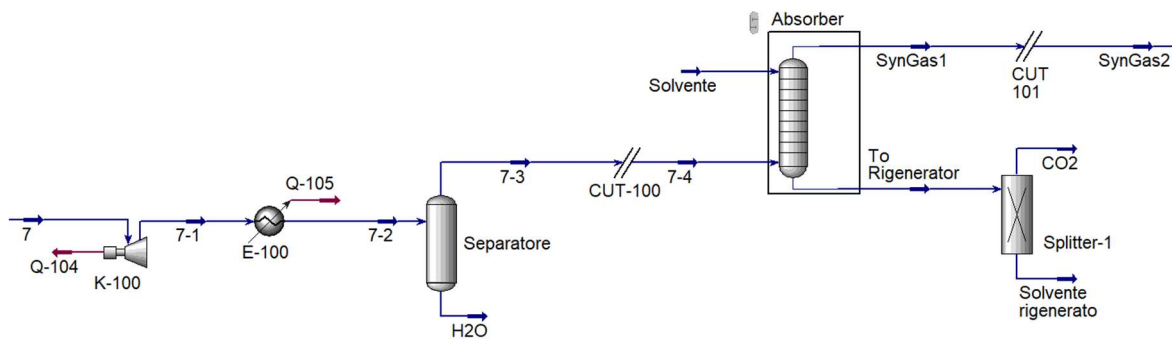
Stabilite le condizioni della sezione di Reforming e Water Gas Shift, sintetizzate alla tabella 8, si è verificato che la frazione molare del metano in uscita dal reattore GBR-101 fosse almeno inferiore allo 0,001 e così è stato poiché presenta una frazione molare effettiva di 0,0007. La conversione del metano ricavata attraverso le reazioni in gioco in questa sezione di impianto è pari al 99,99 %.

Dunque, abbiamo risolto e costruito la prima parte relativa al processo di Steam Reforming e WGS e si può passare allo studio della sezione seguente, ovvero quella dedicata alla cattura della CO<sub>2</sub>.

**Tabella 8: Valori delle correnti definitive**

	$\dot{n}$ (kmol/h)	T (°C)	P (barg)
CH4	300	370	33.99
VAPORE-1	990	250	33.99
ARIA	252	15	33.99
VAPORE-2	5	250	33.99
IDROGENO (in corr. 7)	1046	400	33.99

A questo punto, è stato possibile simulare la cattura della CO<sub>2</sub> nel modo seguente:



**Figura 40: Sezione destinata alla cattura della CO<sub>2</sub>**

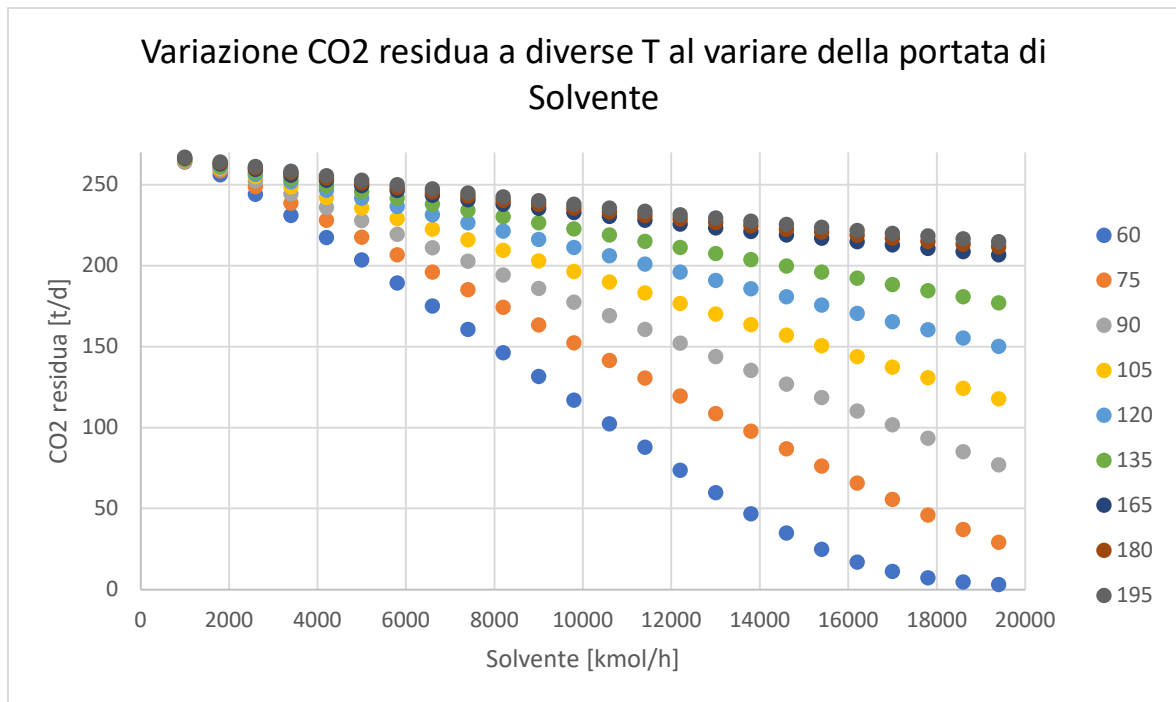
Prima di trattare la corrente 7 all'interno della colonna *Absorber*, è stato necessario raffreddarla ed espanderla fino alle condizioni di 16 barg e 28,5 °C facendo riferimento ad una simulazione già svolta (28). Nonostante la diminuzione di pressione si rispettano le condizioni favorevoli dell'operazione unitaria di assorbimento che richiedono infatti alte pressioni e basse temperature. Con l'espansione ovviamente l'acqua si condenserà e verrà eliminata tramite un *Separatore*.

In questo caso l'ottimizzazione si è incentrata sul trovare le giuste condizioni della portata di *Solvente* affinché riuscisse a catturare una buona parte di CO<sub>2</sub>, almeno il 90 % della CO<sub>2</sub> presente nella corrente in ingresso, 7-4.

A tale scopo, è importante scegliere il giusto tipo di solvente, in questo caso si è deciso di utilizzare una soluzione acquosa contenente MDea e Dea con la seguente composizione molare: 0,8611% H<sub>2</sub>O - 0,0651% MDea - 0,0738% Dea. Questa composizione permette una perfetta miscelazione delle ammine all'interno della soluzione senza formare due soluzioni liquide all'interno della colonna, problema che si è infatti rilevato aumentando la loro concentrazione. Inoltre il solvente deve avere determinate caratteristiche: bassa volatilità e viscosità, oltre ad essere poco corrosivo e non tossico e soprattutto economico. Il gas deve avere invece, un'elevata solubilità e questo si verifica quando soluto e solvente hanno caratteristiche chimico-fisiche simili.

Definita dunque la composizione del solvente da utilizzare e le sue proprietà, si è analizzata l'influenza della temperatura sull'assorbimento. Attraverso l'utilizzo del Case Study è stato possibile ottenere delle curve per otto diverse temperature all'aumentare della portata di solvente. Queste curve evidenziano la variazione della CO<sub>2</sub> residua all'interno della corrente uscente dalla testa della colonna (*SynGas1*).

Questo grafico mostra, come già anticipato, come al diminuire della temperatura e aumentando la portata di solvente aumenti l'efficienza della colonna, ovvero la CO<sub>2</sub> residua diminuisce.



**Figura 41: Variazione CO<sub>2</sub> residua a diverse T al variare della portata di solvente**

Infatti, da questa analisi e dai risultati ottenuti, si è scelto di attribuire al solvente una pressione di 16 barg, uguale a quella della corrente 7-4, e temperatura di 50 °C.

Successivamente, per definire la portata, è stato analizzato come la cattura dell'anidride carbonica fosse anche influenzata dalla geometria delle colonne.

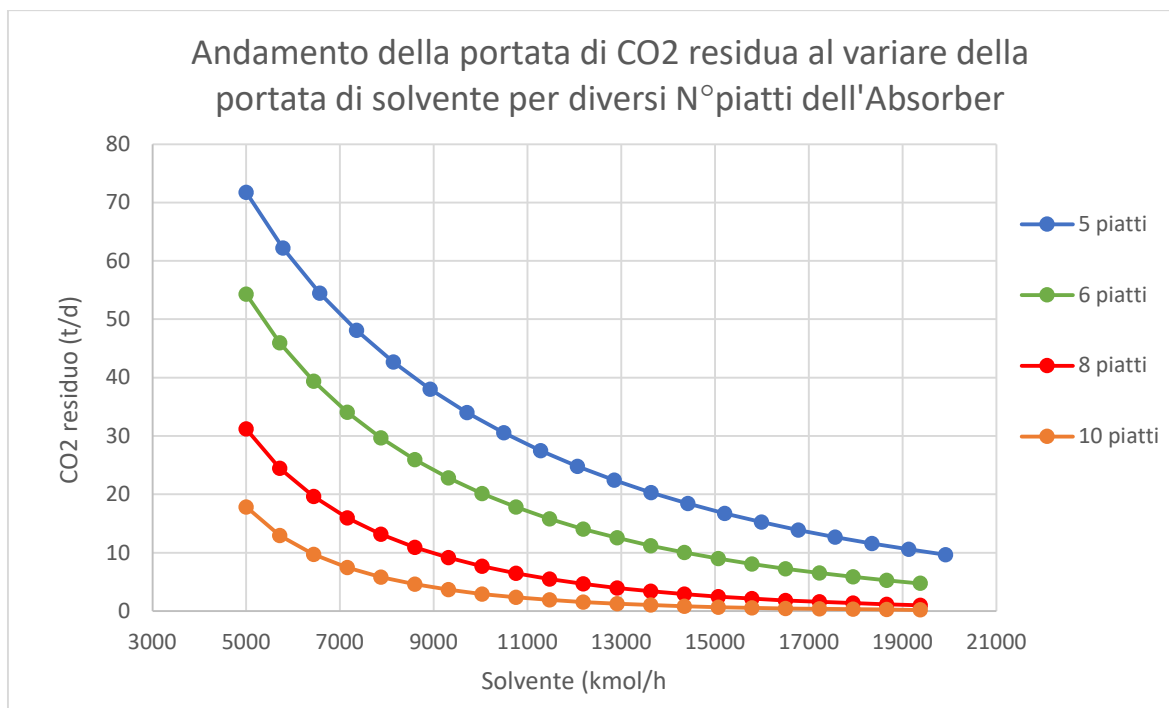


Figura 42: Variazione di CO<sub>2</sub> al variare della portata e N° piatti

Dal grafico si evince che per un numero maggiore di piatti la corrente di *SynGas1* presenta una CO<sub>2</sub> minore rispetto ad utilizzare 5 piatti, ad esempio. Nonostante ciò, bisogna tener conto che il numero di piatti influenza il costo d'investimento, per cui è stato scelto di utilizzare un numero di piatti pari a 6 con una portata di solvente di 7900 kmol/h. In questo modo si ottiene un buon compromesso tra costi operativi, dati dal solvente alimentato durante tutto il funzionamento dell'impianto, e il costo di investimento legato invece alla geometria della colonna. Questa scelta, oltre a considerare questi fattori economici, tiene conto che sia soddisfatta un'efficienza almeno del 90%. I risultati ottenuti sono riassunti nella tabella 9.

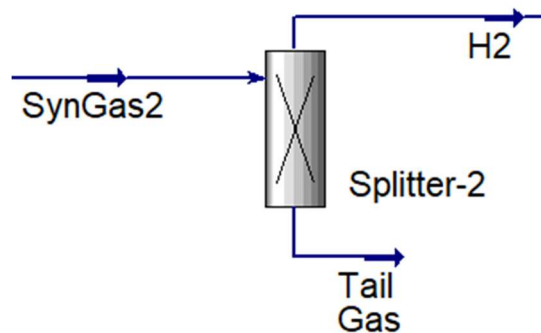
Tabella 9: Specifiche dell'Absorber con 6 piatti

	$\dot{n}$ (kmol/h)	T (°C)	P (barg)
SOLVENTE	7900	50	16
CO <sub>2</sub> (in 7-4)	255,9	28,5	16
CO <sub>2</sub> (in SynGas1)	29,62	51,28	16
CO <sub>2</sub> (in To Rgenerator)	227,85	69,47	16

L'elevata portata di CO<sub>2</sub> contenuta nella corrente *To Rgenerator* verrà poi catturata, dopo essere stata separata dalla soluzione acquosa contenente le ammine. Questa separazione è

eseguita nello *Splitter-1* (vedi Fig. 40) che simula in maniera semplificata una colonna di stripping, andando ad ottenere la soluzione amminica che verrà poi rigenerata e ricircolata in testa alla colonna.

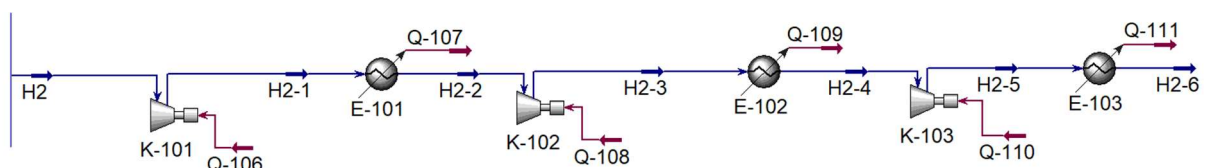
La corrente di *SynGas1* invece proseguirà il suo corso, arrivando all'unità di PSA in cui si ottiene la corrente di idrogeno, separando quindi il composto dagli altri, ottenendo il *Tail Gas*.



**Figura 43: Unità PSA**

L'unità PSA è stata simulata inserendo lo *Splitter-2* che permette di ottenere idrogeno puro all'80 %. Per cui avrò una portata in massa finale di idrogeno pari a 41,16 t/d e una portata non trascurabile di Tail Gas pari a 180 t/d contenente soprattutto CO<sub>2</sub>, CO. Questi valori hanno fatto pensare infatti ad una seconda soluzione di impianto, che sarà presentata nel paragrafo successivo che prevede il ricircolo di tale corrente. In questo modo si evita l'emissione di tali inquinanti e gas serra e si ricircola anche circa 10 t/d di H<sub>2</sub> che altrimenti andrebbe perso.

A seguito della purificazione della corrente di idrogeno, affinché venga trasportata, distribuita e utilizzata, è necessario che si trovi a 200 barg e temperatura ambiente. Questo passaggio è fondamentale per facilitare lo stoccaggio, data la bassa densità volumetrica dell'idrogeno. Dunque, al processo è stata inserita la sezione di compressione con raffreddamenti intermedi:



**Figura 44: Sezione di compressione dell'idrogeno**

La corrente H2 arriva a questa sezione con una pressione di 16 barg e 56,86 °C per cui, considerando 3 stadi di compressione, il rapporto di compressione per ogni compressore sarà pari a 2,234 e subito dopo è necessario un raffreddamento per garantire che la temperatura della corrente in ingresso ad ogni compressore sia sempre uguale a 56,86 °C. Al termine di questi tre stadi si otterranno le giuste condizioni che rendono l'idrogeno ormai pronto all'utilizzo.

La configurazione finale quindi della prima soluzione simulata su Aspen HYSY per il processo di Steam Reforming autotermico si può osservare interamente di seguito, scomponendo le varie sezioni in ordine.

Inoltre, in tabella 10 sono riportati i valori di tutte le correnti presenti nel processo.

**Tabella 10: Specifiche prima configurazione (senza ricircolo)**

	$\dot{n}$ (kmol/h)	T (°C)	P (barg)
CH <sub>4</sub>	300	370	33.99
Vapore-1	990	250	33.99
Aria	252	15	33.99
Vapore-2	5	250	33.99
Uscita refl1	1823	930	33.99
uscita ref2	2091	1100	33.99
Uscita HT shift	2091	450	33.99
7	2091	400	33.99
7-1	2091	316	16
7-2	2091	30	16
7-4	1549	28,52	16
SynGas1	1324	51,28	16
To Rigenerator	8125	69,5	16
CO <sub>2</sub>	229,5	48,58	0.25
Solvente rigenerato	7895	48,58	0.25
H <sub>2</sub>	835,7	56,7	16
Tail Gas	488,4	56,7	16
H <sub>2</sub> -6	835,7	25	200

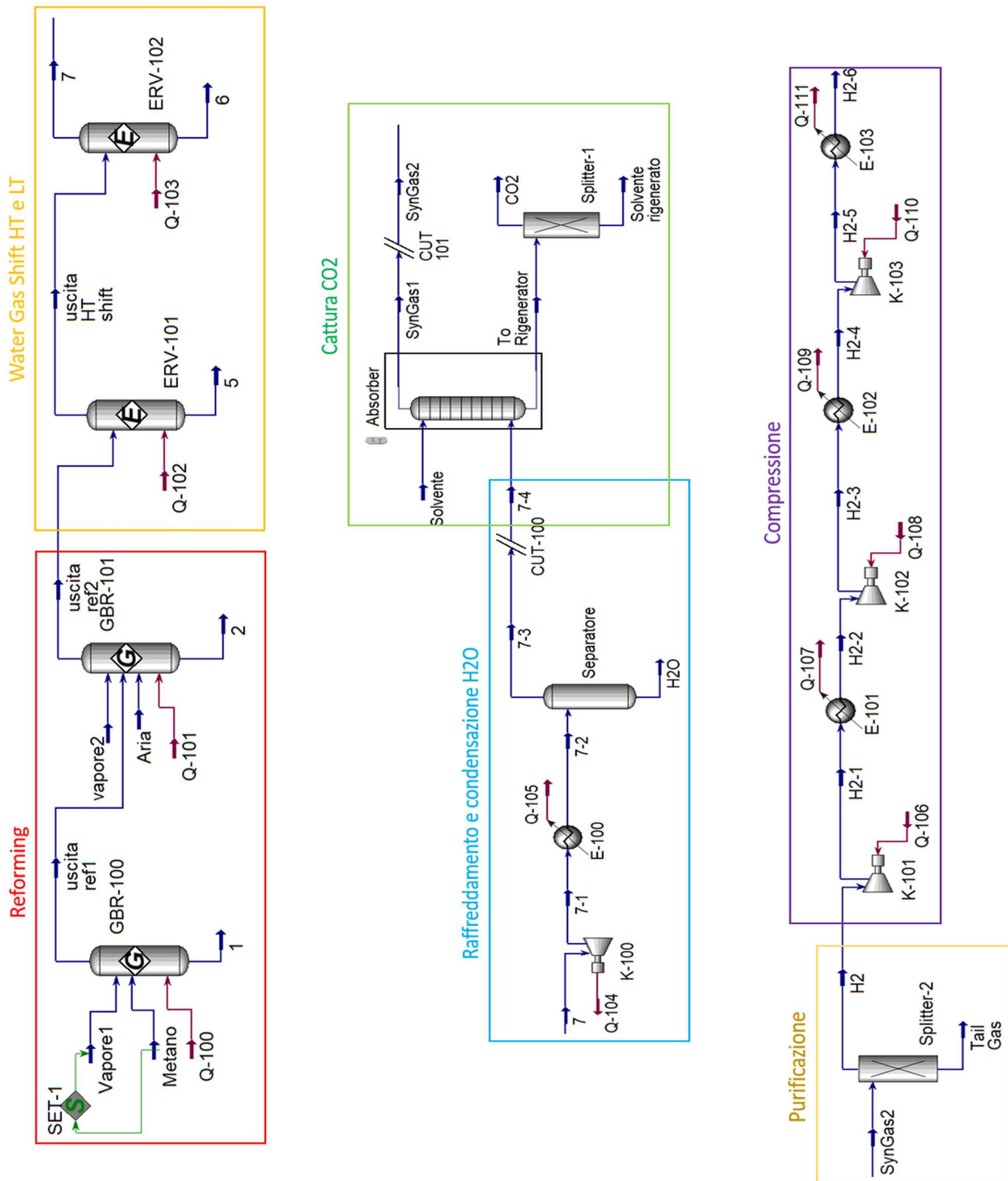


Figura 45: Configurazione finale della prima soluzione di SMR senza ricircolo





potenza derivante dalla turbina K-100. Il vantaggio energetico ottenuto, verrà discusso dettagliatamente nel paragrafo 2.5.

Nella tabella 11, si può osservare il confronto tra le correnti che sono cambiate con l'introduzione del ricircolo.

**Tabella 11: Confronto specifiche dopo introduzione del ricircolo**

	<i>Senza ricircolo</i>	<i>Con ricircolo</i>
Portata in ingresso a ERV-101 (kmol/h)	2049	29860
Portata in ingresso all'Absorber (kmol/h)	1527	29250
Solvente (kmol/h)	7900	45000
N° piatti Absorber	6	12
H <sub>2</sub> finale (t/d)	41,16	52,7

Avendo avuto un incremento della portata di idrogeno finale, si può pensare di diminuire le portate in ingresso di vapore1, metano ed aria affinché si riporti tale valore confrontabile con lo schema senza ricircolo, ovvero a 41,16 t/d. In questo modo sarà poi possibile confrontare le due soluzioni a parità di idrogeno prodotto.

Le nuove portate sono state definite, rispettando ciò che la termodinamica impone per il rapporto tra vapor d'acqua e metano. La quantità di aria, invece, deve essere tale da bruciare il più possibile il metano residuo derivante dal primo reattore di Gibbs.

Da queste considerazioni le specifiche modificate rispetto alla soluzione con il ricircolo (con specifiche invariate) sono riportate di seguito:

**Tabella 12: Variazione delle specifiche**

	<i>Vecchie condizioni</i>	<i>Nuove condizioni</i>
Metano (kmol/h)	300	220
Vapore1 (kmol/h)	990	814
Aria (kmol/h)	252	110
H <sub>2</sub> finale (t/d)	52,7	40,09
CO <sub>2</sub> uscita da Splitter-1 (kmol/h)	309,16	222,36

Inserendo il ricircolo, possiamo quindi affermare che, oltre all'aspetto ambientale, esso ha anche altri vantaggi:

- minor  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e Aria da alimentare al processo;
- possibile recupero energetico tra compressore adibito al ricircolo e la turbina K-100;
- Q-100 cala da 27 MW a 20 MW;
- minor  $\text{CO}_2$  da catturare con le apposite applicazioni attualmente esistenti.

Lo svantaggio che può essere visto come tale è l'introduzione di uno scambiatore che richiede una potenza di 64 MW. Un'analisi energetica e ambientale verrà mostrata e commentata nei paragrafi successivi e verranno messi in risalto i pro e i contro di entrambe le soluzioni.

Di seguito, alla figura 47, si può osservare la configurazione finale con ricircolo.

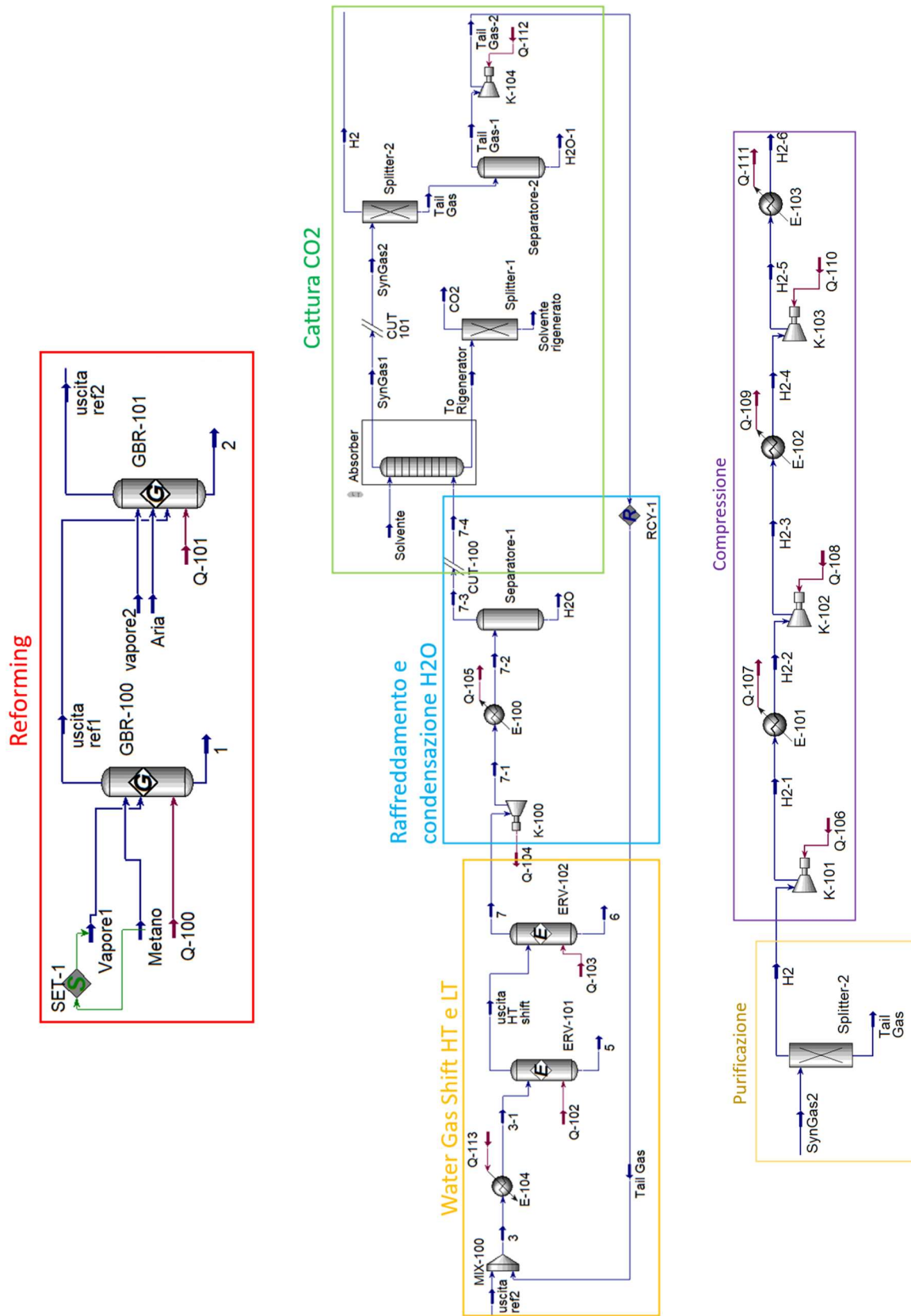


Figura 47: Configurazione finale con ricircolo

## 2.4 Confronto con dati di letteratura

Per avere un riscontro sulla simulazione del processo, si sono confrontati i dati inseriti e ottenuti con quelli presenti in letteratura. Per la scelta della temperatura e pressione, tali condizioni rispettano a pieno ciò che la termodinamica afferma e impone: alte temperature e alte pressioni. Ricordiamo, infatti, che l'alta temperatura operativa deriva dal fatto che il processo è altamente endotermico e inoltre operando a questa condizione si sfavorisce la deposizione di coke sui catalizzatori.

La pressione, nonostante un valore elevato sfavorisca le reazioni che avvengono con aumento del numero di moli, si prende comunque elevata poiché in primo luogo si evita la formazione di nero di carbonio e inoltre si risparmia sugli stadi di compressione del gas ottenuto e sui volumi.

Le portate alimentate di metano, vapore e aria sono state confrontate con dati presi da letteratura (28), in cui è stato simulato lo stesso processo di Steam Reforming in ogni sua parte e per avere un paragone immediato si sono analizzati i rapporti tra Steam/Metano al GBR-100, Aria/Metano al GBR-101 e H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> alimentato.

Di seguito le portate e i rapporti considerati:

**Tabella 13: Confronto tra Aspen HYSYS e letteratura**

	<i>Aspen HYSYS</i>	<i>Letteratura</i>
CH <sub>4</sub> a GBR-100 (kg/h)	4812,87	422
Vapore1 (kg/h)	17834,95	1390
Aria (kg/h)	7270	288
CH <sub>4</sub> a GBR-101 (kg/h)	537,9	17
H <sub>2</sub> (kg/h)	1666,67	135,9
Vapore1/CH <sub>4</sub> in GBR-100	3,7	3,3
Aria/CH <sub>4</sub> in GBR-101	13,5	16,9
H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	0,34	0,32

L'articolo di riferimento è stato utilizzato, non solo per mettere a confronto le portate principali alimentate, ma anche per verificare il processo di assorbimento della CO<sub>2</sub> nell'*Absorber* e per implementare la purificazione della corrente di idrogeno attraverso lo *Splitter*, prima di essere compressa e distribuita. La funzionalità di queste operazioni sono confermate dal fatto che il valore di idrogeno ottenuto, tramite la nostra simulazione, rapportato al metano alimentato è compatibile con quello che la letteratura propone. Ciò sta a significare che l'intero processo creato su Aspen HYSYS riporta risultati significativi rispetto a quanto accade in processi industriali.

## **2.5 Analisi energetica e ambientale**

Simulato il processo grazie all'utilizzo del software Aspen HYSYS, possiamo affrontare l'analisi energetica e ambientale necessarie per comparare le due soluzioni proposte per lo Steam Reforming. In questo modo si metteranno in evidenza i vantaggi e svantaggi dei due processi.

- **Analisi Energetica**

L'analisi energetica è stata effettuata andando a calcolare la potenza per tipologia di apparecchiature e quindi anche per tipologia di energia che si suddivide in termica, da fornire e sottrarre, ed elettrica. A tal proposito si sono raggruppati i reattori, scambiatori di calore, compressori e turbina. I valori di energia per ogni singola apparecchiatura sono stati calcolati attraverso il software e riportati nelle specifiche tabelle. Infatti, troveremo tabulati i valori per il processo senza ricircolo e con ricircolo della corrente di Tail Gas per avere già una visione numerica di quanto succede applicando tale modifica all'impianto.

Tabella 14: Valori potenza nei reattori per le due proposte

<b>REATTORI</b>				
<b>SENZA RICIRCOLO</b>		<b>CON RICIRCOLO</b>		
Q-100 (kW)	2,70E+04	Q-100 (kW)	2,07E+04	GBR-100
Q-101 (kW)	1570	Q-101 (kW)	1801	GBR-101
Q-102 (kW)	-1,50E+04	Q-102 (kW)	-1,49E+03	ERV-101
Q-103 (kW)	-1174	Q-103 (kW)	-1,34E+04	ERV-102
	<b>4,47E+04</b>		<b>3,74E+04</b>	

$$\Delta Q (\text{senza ricircolo} - \text{ricircolo}) = 7,28 \times 10^3 \text{ kW}$$

Dall'analisi energetica dei reattori si evince una differenza di circa 7300 kW a favore della soluzione con il ricircolo. Nelle prossime apparecchiature si noteranno invece degli aumenti energetici per questa soluzione a causa delle maggiori portate da trattare con il ricircolo e un maggior apporto di energia termica. Nello specifico a tutti i reattori sarà alimentata energia termica, nei primi due vapore d'acqua (necessario a fornire calore) e agli ultimi due invece acqua di torre (necessaria a sottrarre il quantitativo di calore riportato in tabella).

Tabella 15: Valori potenza negli scambiatori per le due proposte

<b>SCAMBIATORI DI CALORE</b>				
<b>SENZA RICIRCOLO</b>		<b>CON RICIRCOLO</b>		
Q-105 (kW)	1,16E+04	Q-105 (kW)	7,82E+04	E-100
Q-107 (kW)	789	Q-107 (kW)	757,6	E-101
Q-109 (kW)	821,1	Q-109 (kW)	783,5	E-102
Q-111 (kW)	849	Q-111 (kW)	946	E-103
Q-113 (kW)	-	Q-113 (kW)	6,43E+04	E-104
	<b>1,41E+04</b>		<b>1,45E+05</b>	

$$\Delta Q (\text{ricircolo} - \text{senza ricircolo}) = 1,31 \times 10^5 \text{ kW}$$

Per quanto riguarda gli scambiatori, anche qui ovviamente si tratta di energia termica, facendo riferimento ad acqua di torre per i primi quattro e vapor d'acqua all'ultimo.

In questo caso la spesa energetica totale aumenta di 1 ordine di grandezza per l'impianto con il ricircolo. La causa di tale incremento è attribuito allo scambiatore E-104 inserito per riscaldare la corrente derivante dal ricircolo.

**Tabella 16: Valori potenza nei compressori per le due proposte**

<b>COMPRESSORI</b>			
<b>SENZA RICIRCOLO</b>		<b>CON RICIRCOLO</b>	
Q-106 (kW)	790	Q-106 (kW)	754,9
Q-108 (kW)	824,4	Q-108 (kW)	786,4
Q-110 (kW)	862	Q-110 (kW)	822,7
Q-112 (kW)	-	Q-112 (kW)	2,28E+04
	<b>2,48E+03</b>		<b>2,52E+04</b>

$$\Delta Q (\text{ricircolo} - \text{senza ricircolo}) = 2,27 \times 10^4 \text{ kW}$$

L'energia spesa ai compressori è di tipo elettrico e dai numeri tabulati si riscontra anche qui un aumento di 1 o.d.g. dovuto al compressore K-104 necessario per riportare la corrente ricircolata di Tail Gas alla pressione di 33,99 barg. Quest'energia però sarà azzerata grazie al recupero energetico proveniente dalla turbina K-100 che come possiamo vedere ha un valore addirittura leggermente superiore a quello necessario al compressore.

**Tabella 17: Valori potenza nella turbina per le due proposte**

<b>TURBINA</b>			
<b>SENZA RICIRCOLO</b>		<b>CON RICIRCOLO</b>	
Q-104 (kW)	1,58E+03	Q-104 (kW)	2,31E+04
			K-100

$$\Delta Q (\text{ricircolo} - \text{senza ricircolo}) = 2,16 \times 10^4 \text{ kW}$$

L'energia ottenibile alla turbina, in caso di ricircolo, si discosta di 1 o.d.g., in particolare aumentando per il caso con il ricircolo, ovviamente dovuto alla maggior quantità di corrente da espandere. Ma come già anticipato, questa energia verrà riutilizzata per la compressione del Tail Gas perciò nell'analisi non influirà per il caso con il ricircolo. Questa considerazione di recupero energetico è valida e realistica a livello impiantistico poiché turbina e compressore sono solitamente installati sullo stesso albero motore proprio per recuperare l'energia.

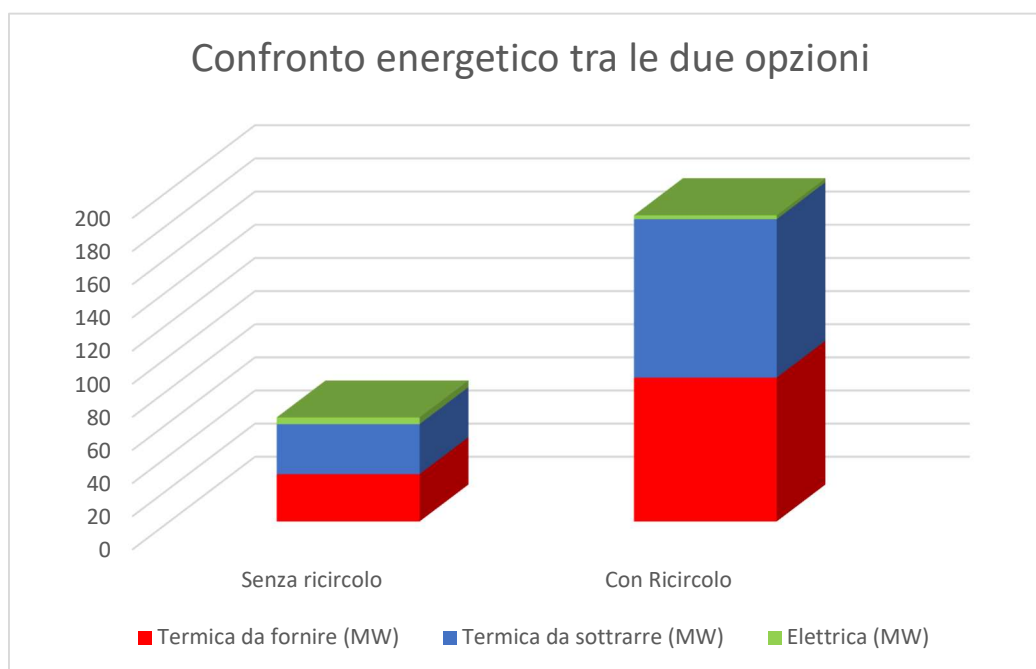
Al termine di questo confronto per apparecchiature è stato possibile sommare tutti i valori, per tipologia energetica, ottenendo quindi un confronto tra le due opzioni riportato in tabella 18.



**Tabella 18: Confronto di energia termica ed elettrica totale tra le due soluzioni**

<b>TOTALE ENERGIA da introdurre</b>					
<b>SENZA RICIRCOLO</b>			<b>CON RICIRCOLO</b>		
<b>Termica da fornire</b>	2,86E+04	kW	<b>Termica da fornire</b>	8,68E+04	kW
	102912	MJ/h		312542	MJ/h
<b>Termica da sottrarre</b>	3,02E+04	kW	<b>Termica da sottrarre</b>	9,56E+04	kW
	108854	MJ/h		344457	MJ/h
<b>Elettricità</b>	4,05E+03	kW	<b>Elettricità</b>	2,36E+03	kW
	14596	MJ/h		8511	MJ/h
<b>TOTALE (MW)</b>	<b>62,83</b>		<b>TOTALE (MW)</b>	<b>184,76</b>	

I valori mostrati sono stati poi riportati in un diagramma in cui si mettono in evidenza le differenze tra i due processi e le relative spese energetiche per ognuno. Tale diagramma esprime il peso dei due tipi di energia per il processo senza ricircolo e con ricircolo. In entrambi i casi si può notare che la spesa maggiore è quella termica rispetto alla elettrica. Nello specifico l'energia termica da fornire e da sottrarre aumenta notevolmente passando al caso con il ricircolo, rispettivamente si evidenzia un incremento del 32,90 % e 31,60 %. L'aspetto positivo si ha invece con una diminuzione del 58,32 % per l'energia elettrica grazie al possibile recupero energetico nel caso del ricircolo. Complessivamente quindi l'energia aumenta del 34%.



**Figura 48: Confronto energetico tra i processi**

La risposta e il confronto completo si avrà a seguito dell'analisi ambientale, e si osserverà se effettivamente il ricircolo del Tail Gas sia un'opzione implementabile o meno.

- **Analisi ambientale**

Attraverso i dati ottenuti grazie all'analisi energetica possiamo svolgere l'analisi ambientale. Essa è determinata individuando l'impronta ambientale mediante specifici indicatori. Essi mettono in luce le emissioni di gas inquinanti derivanti dalla produzione di energia elettrica e termica. Nello specifico di vapor d'acqua in riferimento a quest'ultima.

L'inquinamento ambientale può riguardare emissioni in aria, su suolo/acqua ed esaurimento delle risorse rinnovabili e non. Nel nostro caso affronteremo esclusivamente le emissioni in aria. Al fine di conoscere gli indici è necessario conoscere:

- Quantità d'energia in MJ/h da produrre;
- Il fattore di caratterizzazione che converte ogni flusso di materiale da/per l'ambiente in un flusso equivalente di un inquinante di riferimento per ogni categoria di impatto;
- Quantità di inquinante emessa dal sistema studiato.

Il fattore di caratterizzazione e la portata di un determinato inquinante, per ogni indice, è possibile ricavarlo da letteratura.

Gli indici che verranno calcolati saranno:

- 1. Abiotic Resource Depletion (ADP)**

$$I_{ADP} = \sum HV_i \cdot m_i$$

Dove HV è valore di riscaldamento del tipo di risorsa energetica (MJ/kg) (29) e  $m_i$  è invece la quantità della risorsa energetica i-esima utilizzata. Quindi l'indice rappresenta la portata energetica necessaria per produrre un determinato quantitativo di energia elettrica e/o termica, la sua unità di misura è MJ/h.

- 2. Global Warming Potential (GWP)**

$$I_{GWP} = \sum GWP_i \cdot m_i$$

GWP è il fattore di caratterizzazione (30) e  $m_i$ , in questo caso, indica la portata dell'inquinante i-esimo.

L'indice  $I_{GWP}$  di un gas è il contributo cumulativo al riscaldamento globale. Esso è dovuto alla presenza dei gas serra nell'atmosfera che forniscono un'attenuazione minima alla radiazione solare in ingresso ma assorbono in modo significativo la radiazione infrarossa emessa dalla superficie terrestre. Ciò si traduce quindi in un aumento della temperatura del sistema rispetto alla situazione senza gas serra in atmosfera. La sua unità di misura è  $kgCO_{2,eq}/h$ .

### 3. Human Toxicity Potential (HTP)

$$I_{HTP} = \sum HTP_i \cdot m_i$$

HTP è il fattore di caratterizzazione (31) e  $m_i$  indica la portata dell'inquinante  $i$ -esimo.

Questo indice tiene conto degli effetti sulla salute umana delle sostanze rilasciate ed è espresso in  $kg1,4-dichlorobenzene,eq/h$ .

### 4. Photochemical Oxidation (PO)

$$I_{PO} = \sum POC_i \cdot m_i$$

POC è il fattore di caratterizzazione (32) e  $m_i$  indica la portata dell'inquinante  $i$ -esimo.

L' $I_{PO}$  tiene conto delle emissioni di  $NO_x$  e di componenti organici volatili, i cosiddetti VOC. Tali inquinanti che coinvolgono gli ossidi di azoto influiscono sull'ozono. La sua unità di misura è  $kg,ethylene,eq/h$ .

### 5. Acid Rain Potential (ARP)

$$I_{AR} = \sum ARP_i \cdot m_i$$

ARP è il fattore di caratterizzazione (33) e  $m_i$  indica la portata dell'inquinante  $i$ -esimo.

Esso tiene conto delle "piogge acide" che si vengono a creare a seguito dell'accumulo di composti acidi nella bassa atmosfera. Tali sostanze possono derivare da emissioni dirette (inquinanti primari) o essere prodotti da reazioni chimiche in atmosfera (inquinanti secondari).

Introdotti gli indici, sono stati individuati i loro valori numerici, nonché la quantità di risorsa fossile utilizzata per produrre l'energia elettrica e termica richiesta per entrambi i processi. Le portate  $m_i$  sono state ricavate tramite il database *sphera<sup>TM</sup>* in cui sono contenuti gli LCA data.

È indispensabile suddividere in prima battuta le emissioni da produzione di energia termica ed elettrica poiché il mix di risorse fossili utilizzate hanno un peso diverso e la loro % è riportata nella seguente tabella. La percentuale è stata determinata conoscendo il valore energetico in MJ di ognuna di loro preso da letteratura. (29)

**Tabella 19: Percentuali dei combustibili utilizzati per produrre le due diverse energie**

	Energia Elettrica	Energia Termica
	%	%
Crude Oil	12	4,84
Hard Coal	31	2,26
Natural Gas	54	92,7
Lignite	2,22	0,15

Partendo dal processo di Steam Reforming senza ricircolo abbiamo:

- 14956 MJ/h di Steam
- 98412 MJ/h di Elettricità

Per questo caso bisogna diversificare le emissioni dirette e indirette, infatti la corrente di Tail Gas risulta avere una portata di CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> rispettivamente pari a 1173,77 kg/h, 1234,22 kg/h e 24,55 kg/h. Questa corrente è inviata in torcia per essere bruciata affinché si converta la CO e CH<sub>4</sub> in CO<sub>2</sub>. È fondamentale questo passaggio poiché sull'emissione del monossido di carbonio, essendo oltre che inquinante anche tossico, esiste un limite di legge pari a 650 mg/m<sup>3</sup> (34) che non può essere superato. In questo modo, avendo un rapporto molare 1:1 tra i due reagenti e l'anidride carbonica, si ottiene una portata finale di CO<sub>2</sub> uguale a 1911,35 kg/h. Allo stesso modo, si formeranno anche degli ossidi di azoto, nello specifico verranno considerati NO e NO<sub>2</sub>. Tali portate di inquinanti andranno poi sommate alle portate delle sostanze emesse dalla produzione di energia determinando così gli indici finali con le formule proposte per ognuno di loro. Essi sono stati normalizzati attraverso i Normalization Factors EU25+3 (35). I risultati ottenuti sono riportati nelle tabelle 20 e 21:

**Tabella 20: Indici da produzione di energia elettrica**

<b>ELETTRICITA'</b>					
	Indici non normalizzati	Normalization factors		Indici normalizzati (y/h) <sup>1</sup>	Indici normalizzati (-)
<b>I<sub>AD</sub></b>	195456,6	3,51E+13	MJ/y	5,57E-09	<b>4,88E-05</b>
<b>I<sub>GWP</sub></b>	4,81E+03	5,21E+12	kg CO2 eq / yr	9,22E-10	<b>8,08E-06</b>
<b>I<sub>HT</sub></b>	6,0	5,00E+11	kg 1,4-DCB eq / yr	1,21E-11	<b>1,06E-07</b>
<b>I<sub>PO</sub></b>	0,15	1,73E+09	kg ethylene eq / yr	8,86E-11	<b>7,77E-07</b>
<b>I<sub>AR</sub></b>	1,6	1,75E+10	kg SO2 eq / yr	9,07E-11	<b>7,95E-07</b>

**Tabella 21: Indici da produzione di energia termica**

<b>STEAM</b>					
	Indici non normalizzati	Normalization factors EUR25+3		Indici normalizzati (y/h)	Indici normalizzati (-)
<b>I<sub>AD</sub></b>	196521,3	3,51E+13	MJ/y	5,60E-09	<b>4,90E-05</b>
<b>I<sub>GWP</sub></b>	5,61E+03	5,21E+12	kg CO2 eq. / yr	1,08E-09	<b>9,43E-06</b>
<b>I<sub>HT</sub></b>	7,7	5,00E+11	kg 1,4-DCB eq / yr	1,55E-11	<b>1,35E-07</b>
<b>I<sub>PO</sub></b>	0,2	1,73E+09	kg ethylene eq / yr	8,74E-11	<b>7,66E-07</b>
<b>I<sub>AR</sub></b>	1,9	1,75E+10	kg SO2 eq / yr	1,10E-10	<b>9,61E-07</b>

Gli indici invece ottenuti per il processo di Steam Reforming con il ricircolo sono riportati nella tabella 22 considerando che in questo caso non ci saranno delle emissioni dirette dal processo poiché la corrente di Tail Gas anziché essere inviata al bruciatore viene ricircolata:

- 312542 MJ/h di Steam
- 8511 MJ/h di Elettricità

**Tabella 22: Indici da produzione di energia elettrica**

<b>ELETTRICITA'</b>					
	Indici non normalizzati	Normalization factors		Indici normalizzati (y/h)	Indici normalizzati (-)
<b>I<sub>AD</sub></b>	1,42E+05	3,51E+13	MJ/y	4,04E-09	<b>3,55E-05</b>
<b>I<sub>GWP</sub></b>	9,70E+02	5,21E+12	kg CO2 eq / yr	1,86E-10	<b>1,63E-06</b>
<b>I<sub>HT</sub></b>	3,5	5,00E+11	kg 1,4-DCB eq / yr	7,01E-12	<b>6,14E-08</b>
<b>I<sub>PO</sub></b>	9,29E-02	1,73E+09	kg ethylene eq / yr	5,37E-11	<b>4,71E-07</b>
<b>I<sub>AR</sub></b>	0,9	1,75E+10	kg SO2 eq / yr	5,24E-11	<b>4,59E-07</b>

<sup>1</sup> Normalizzare significa avere l'indice adimensionale e quindi si considera che 1 anno (y) = 8766 h.

**Tabella 23: Indici da produzione di energia termica**

<b>STEAM</b>					
	Indici non normalizzati	Normalization factors		Indici normalizzati (y/h)	Indici normalizzati (-)
<b>I<sub>AD</sub></b>	1,68E+05	3,51E+13	MJ/y	4,77E-09	<b>4,18E-05</b>
<b>I<sub>GWP</sub></b>	7,82E+03	5,21E+12	kg CO2 eq. / yr	1,50E-09	<b>1,32E-05</b>
<b>I<sub>HT</sub></b>	24,5	5,00E+11	kg 1,4-DCBe eq. / yr	4,91E-11	<b>4,30E-07</b>
<b>I<sub>PO</sub></b>	4,81E-01	1,73E+09	kg ethylene eq. / yr	2,78E-10	<b>2,44E-06</b>
<b>I<sub>AR</sub></b>	6,10	1,75E+10	kg SO2 eq. / yr	3,48E-10	<b>3,05E-06</b>

Già da un primo sguardo si può osservare come gli indici in riferimento all'elettricità diminuiscono passando alla soluzione con il ricircolo, in accordo con quanto afferma l'analisi energetica. Mentre per gli indici derivanti dalla produzione di energia termica si evidenzia una diminuzione solo dell'indice I<sub>AD</sub>. Tale riduzione deriva dal fatto che con il ricircolo si alimenta meno metano e quindi ho un quantitativo complessivo di combustibile utilizzato inferiore. Per tutti gli altri indici invece si mostra un aumento, anche qui in accordo con l'analisi energetica che evidenzia una maggior energia termica da apportare a seguito dell'introduzione del ricircolo. Tuttavia, il confronto sarà discusso nello specifico nel capitolo 4.

## CAPITOLO 3 - ELETTROLISI

In questo capitolo si introduce l'elettrolisi dell'acqua, il quale è un metodo alternativo per produrre idrogeno a minor impatto ambientale rispetto al processo di Steam Reforming sopra descritto.

La necessità infatti di andare a studiare e simulare tale processo nasce dall'esigenza odierna di ridurre il più possibile l'emissione di CO<sub>2</sub> affinché si limiti, in particolare, l'effetto serra e il surriscaldamento globale.

### 3.1 Descrizione processo

L'elettrolisi, come suggerisce la parola stessa, significa sciogliere legami attraverso l'elettricità e quindi scomporre la molecola nei suoi elementi costitutivi. Tramite l'elettrolisi dell'acqua si ottiene idrogeno e ossigeno puro, due elementi di altissima qualità e di valore aggiunto. Il processo complessivo per la loro produzione consiste nella rottura dei legami H-O, che richiede molta energia, e nella successiva formazione dei legami H-H e O-O, che invece rilascia energia, ma inferiore rispetto a quella richiesta nello stadio precedente. La reazione che descrive globalmente ciò che succede nell'elettrolisi è semplicemente:



L'introduzione di energia elettrica è necessaria poiché la reazione di scissione dell'acqua è termodinamicamente sfavorita. Questo input energetico viene introdotto sotto forma di una differenza di potenziale tra l'anodo e il catodo inseriti all'interno di una cella elettrochimica, nella quale è possibile ottenere la trasformazione dell'energia elettrica, che passa attraverso l'elettrolita, in energia chimica.

Gli elettroliti sono particolari sostanze liquide conduttive che in soluzione acquosa si dissociano in ioni positivi (anioni) e ioni negativi (cationi). Essi sono liberi di migrare ai due poli, rispettivamente all'elettrodo negativo (catodo) e a quello positivo (anodo), proprio grazie al passaggio della corrente elettrica. Il fluire di elettroni fa sì che si mantenga l'equilibrio elettrico.

In figura 49 è rappresentata la cella elettrolitica utilizzata e come gli ioni descritti si spostano da un elettrodo all'altro.

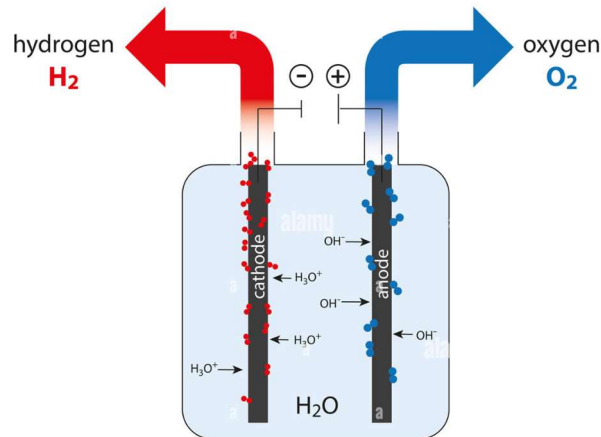
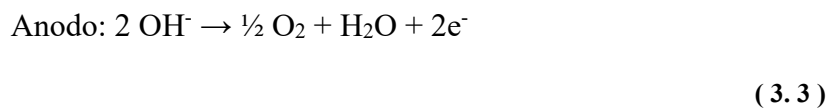
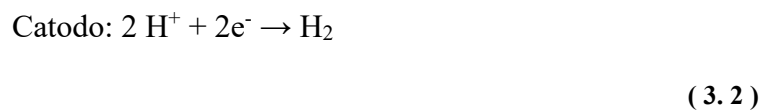


Figura 49: Cella elettrolitica

Quando lo ione positivo entra in contatto con il catodo è forzato ad acquisire da esso due elettroni, ossia subisce una *riduzione*, formando così l' $H_2$ . Viceversa, quando uno ione negativo entra in contatto con l'anodo cede a questo i suoi elettroni, cioè subisce un'*ossidazione* e si ha la formazione di una molecola d'acqua e di ossigeno.

Le reazioni appena descritte che avvengono al catodo e all'anodo sono le seguenti:



Affinché si verificano tali reazioni elettrochimiche è necessario superare una serie di ostacoli, che richiedono un sufficiente apporto di energia elettrica. Le limitazioni che si incontrano all'interno della cella elettrochimica sono:

- la resistenza elettrica del circuito;
- le energie di attivazione delle reazioni che si verificano sulle superfici degli elettrodi;
- la disponibilità superficiale degli elettrodi a causa della copertura parziale da bolle di gas formate;
- le resistenze al trasferimento ionico all'interno della soluzione elettrolitica.



Queste barriere saranno analizzate nei contesti della termodinamica e della cinetica nel paragrafo 3.2.

Per descrivere nel dettaglio cosa succede durante l'elettrolisi vedremo brevemente due dei tre metodi di elettrolisi esistenti, che sono:

- elettrolisi alcalina;
- elettrolisi a membrana a scambio protonico;
- elettrolisi a ossido solido.

Di questi solo i primi due metodi sono stati commercializzati, mentre gli elettrolizzatori ad ossido solido mostrano grandi promesse tecnologiche e sono ancora oggetto di notevole sviluppo. (36)

Di seguito si evidenziano le principali differenze tra le due vie commerciali.

**Tabella 24: Confronto dei metodi di elettrolisi dell'acqua (37)**

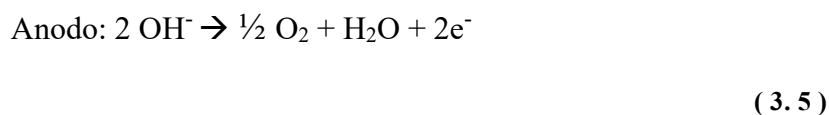
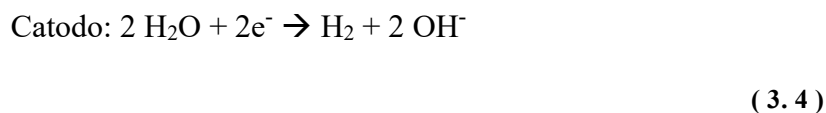
	<b>Elettrolizzatore alcalino</b>	<b>Elettrolizzatore a scambio protonico (PEM)</b>
Temperatura cella (°C)	60–80	50–80
Pressione cella (bar)	<30	<30
Densità di corrente (Acm) <sup>-2</sup>	0.2–0.4	0.6–2.0
Tensione cella (V)	1.8–2.4	1.8–2.2
Densità di potenza (Wcm <sup>-2</sup> )	<1	<4.4
Efficienza (HHV) (%)	62–82	67–82
Consumo specifico di energia (kWhN/m H <sub>2</sub> )	4.2–5.9	4.2–5.6
Sistema di consumo specifico di energia (kWhNm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> )	4.5–7.0	4.5–7.5

	<b>Elettrolizzatore alcalino</b>	<b>Elettrolizzatore a scambio protonico (PEM)</b>
Intervallo di carico parziale (%)	20–40	5–10
Area cella (m <sup>2</sup> )	>4	<0.03
Velocità di produzione H <sub>2</sub> (Nm <sup>3</sup> /h)	<760	<10
Stack di durata (h)	<90.000	<20.000
Durata (y)	20–30	10–20
Tasso di degradazione (μVh <sup>-1</sup> )	<3	<14

### 3.1.1 Elettrolisi Alcalina (AEL)

L'elettrolisi alcalina dell'acqua ha una lunga storia nell'industria chimica e la sua applicazione suscita ormai particolare interesse e sono stati sviluppati elettrolizzatori avanzati in modo da avere una maggiore efficienza operando ad alta temperatura e ad alta pressione. (38)

Il principio dell'elettrolisi alcalina dell'acqua è abbastanza semplice: l'ossigeno e l'idrogeno sono generati a partire dall'acqua quando viene applicata la corrente continua, come mostrato nelle equazioni:



Quindi, al catodo si dissociano due molecole d'acqua per formare l'idrogeno mentre all'anodo si genera ossigeno e contemporaneamente una molecola d'acqua.

Gli elettrolizzatori alcalini sono definiti tali poiché nella soluzione acquosa è contenuto il 25% - 30% di idrossido di potassio (KOH). Inoltre, è presente un catalizzatore affinché si

acceleri la reazione, di solito si utilizza l'idrossido di sodio (NaOH) e cloruro di sodio (NaCl). Per quanto riguarda l'elettrolita liquido, come già anticipato, esso permette agli ioni di essere trasportati tra i due elettrodi. La sua funzione è simile a quella del catalizzatore, infatti non partecipa alla reazione chimica, ma viene periodicamente reintegrato a seconda delle perdite nel sistema.

I dispositivi AEL sono i generatori di idrogeno più comunemente utilizzati nel settore e garantiscono una produzione di idrogeno puro al 99%. (39) L'efficienza della produzione di idrogeno è di circa l'80%. Gli idrossido di potassio diventano più efficaci quando vengono azionati a basse densità di corrente (0,3 A/cm<sup>2</sup>) e negli elettrolizzatori alcalini commerciali, la gamma di densità di corrente è 0,1-0,4 A/cm<sup>2</sup>. Lo svantaggio dell'elettrolita liquido è l'alto effetto corrosivo se utilizzato ad alta temperatura. Per questa ragione, hanno una vita molto breve. Inoltre, utilizzando tale elettrolita liquido, è necessario introdurre un separatore o diaframma tra i due elettrodi in modo tale che soddisfi gli stessi requisiti di un elettrolita solido. Tale diaframma è costituito da un polimero permeabile agli ioni idrossido e alle molecole d'acqua che dovranno oltrepassarlo, il più utilizzato è il Zifron Perl prodotto da AGFA.

In conclusione si evidenziano i principali vantaggi e svantaggi legati all'elettrolisi alcalina AEL.

**Tabella 25: Vantaggi e svantaggi AEL**

<b>Vantaggi</b>	<b>Svantaggi</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tecnologia consolidata</li> <li>• Catalizzatori non nobili</li> <li>• Stabilità a lungo termine</li> <li>• Costo relativamente basso</li> <li>• Stack nella gamma dei MW</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bassa densità di corrente (A/cm<sup>2</sup>)</li> <li>• Incrocio dei gas (minor purezza e problemi di sicurezza)</li> <li>• Campo di carico parziale basso</li> <li>• Bassa dinamica</li> <li>• Basse pressioni d'esercizio</li> <li>• Elettrolita liquido corrosivo</li> </ul>

### 3.1.2 Elettrolisi della membrana elettrolitica polimerica (PEM)

L'elettrolisi della membrana elettrolitica polimerica o della membrana a scambio protonico (PEM), a volte indicata anche come elettrolisi polimerica solida (SPE), è stata introdotta dalla General Electric nel 1960. (40)

La struttura di base e il principio di funzionamento di un elettrolizzatore PEM sono mostrati in figura 50.

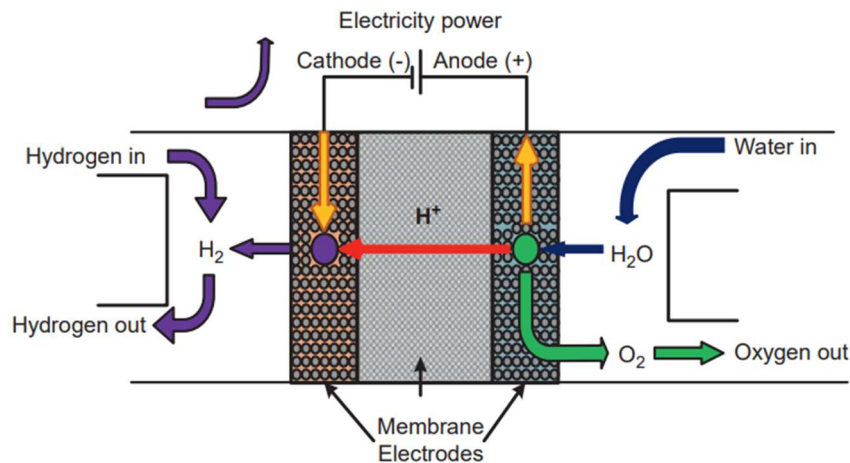


Figura 50: Elettrolizzatore PEM

La membrana polimerica presente tra i due elettrodi permette il passaggio soltanto ai protoni e proprio da questa sua funzione assume il nome di membrana a scambio protonico. Essa è caratterizzata da una permeazione molto bassa, permettendo così una produzione di idrogeno con alta purezza (99,99%), superiore rispetto all'AEL.

Inoltre, sempre rispetto all'elettrolisi alcalina ha un design più compatto grazie all'elettrolita solido e al funzionamento ad alta densità di corrente, ciò supporta il funzionamento ad alta pressione. (41)

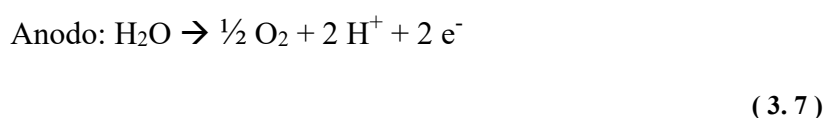
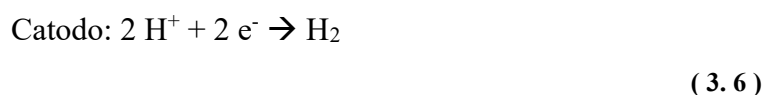
Il tipo di membrana più utilizzato è la Nafion, costituita da un polimero fluorurato solfonato e il suo spessore può assumere valori da 25 a 250  $\mu m$ . Lo spessore richiesto per qualsiasi applicazione specifica dipende dalle condizioni operative nell'elettrolizzatore.

Lavorando a pressioni e condizioni più spinte, che possono degradare la membrana ad una velocità maggiore, si ha bisogno di una membrana più spessa affinché resista all'elevata pressione differenziale e riduca al minimo il crossover del gas verso la zona in cui si crea l'ossigeno, oltre a fornire un margine adeguato per la perdita di materiale dovuta alla degradazione. Se aumentare lo spessore scongiura una serie di problematiche, allo stesso tempo va a diminuire l'efficienza del processo di elettrolisi. Perciò è preferibile avere una

membrana non troppo spessa così da avere migliori prestazioni all'interno della cella elettrolitica. Ciò è dovuto ad una riduzione della resistenza della membrana a spessore decrescente. (42)

Pertanto, è necessario trovare un punto d'incontro tra le proprietà elettrochimiche ottimali della membrana e la sua idoneità per un determinato insieme di condizioni di processo. (8)

Le reazioni che avvengono ai due elettrodi nell'elettrolisi PEM sono:



Si osserva, come anche in questo tipo di elettrolisi l'ossigeno è ottenuto nella regione dell'anodo e l'idrogeno nella regione del catodo come infatti si osserva dalla figura 50.

Una parte dell'elettricità fornita per l'elettrolisi viene convertita in energia termica a causa delle perdite ohmiche, di concentrazione e di attivazione nella cella, quindi la temperatura della cella tende ad aumentare. Tale problema di surriscaldamento non risulta però essere un problema dato che la circolazione dell'acqua avviene nella cella elettrolitica PEM e va quindi a raffreddare. Tuttavia un aumento della temperatura migliora la cinetica di reazione e influisce positivamente sulle prestazioni. Proprio per questo motivo, si mantiene la temperatura della cella fra i 50 e 80 °C (come mostrato in tabella 24), ideale sia per la performance del processo che per la durata della cella elettrolitica. L'unico aspetto negativo legato all'alta temperatura è che aumenta la corrosione delle particelle metalliche. (38)

Proprio a causa della corrosione e della natura altamente acida del processo si utilizzano opportuni elettro-catalizzatori, necessari per aumentare la cinetica dell'ossidazione dell'acqua. Tipicamente vengono utilizzati metalli di transizione rari che sono stabili in condizioni acide, ad esempio rodio, rutenio, platino, iridio e loro ossidi. Al giorno d'oggi si utilizza il platino al catodo per ridurre i protoni e l'ossido di iridio all'anodo per ossidare l'acqua. Questi materiali sono molto costosi e infatti hanno un peso elevato sul costo di produzione dell'elettrolizzatore PEM. (40)

**Tabella 26: Vantaggi e svantaggi PEM**

<b>Vantaggi</b>	<b>Svantaggi</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Elevata densità di corrente</li><li>• Efficienza ad alta tensione</li><li>• Buon intervallo di carico parziale</li><li>• Risposta rapida del sistema</li><li>• Design sistema compatto</li><li>• Dinamica elevata</li><li>• Elevata purezza</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Elevato costo dei componenti</li><li>• Ambiente acido e corrosivo</li><li>• Probabile bassa vita lavorativa</li><li>• Non molto commerciale</li><li>• Stack al di sotto dei MW</li></ul>

Prima di passare allo studio della termodinamica e cinetica del sistema, è importante fare un breve riferimento alla sicurezza. Infatti, l'ampia gamma dei limiti di infiammabilità della miscela di idrogeno e ossigeno richiede una progettazione meticolosa delle configurazioni del sistema e della membrana. Anche la perdita dell'elettrolita è considerato un problema di sicurezza poiché a causa della natura corrosiva dell'elettrolita, è più probabile che si verifichi una perdita alle connessioni e alle guarnizioni dell'elettrolizzatore. (43)

## **3.2 Termodinamica e cinetica**

### **TERMODINAMICA**

L'elettrolisi è un processo altamente endotermico e termodinamicamente sfavorito per cui è importante studiare e descrivere nello specifico ciò che avviene all'interno della cella di elettrolisi e in quali condizioni affinché sia reso fattibile sotto questo punto di vista.

Quando una cella elettrolitica opera a condizioni (T,p) costanti, l'energia richiesta per l'elettrolisi dell'acqua è determinata dalla variazione entalpica del processo  $\Delta H$ .

Come già detto, purché questa reazione abbia luogo, parte dell'energia introdotta deve essere di natura elettrica. Questa parte corrisponde alla variazione di energia libera di Gibbs  $\Delta G$  e il resto è energia termica  $Q$  che è uguale al prodotto della temperatura di processo  $T$  e alla variazione di entropia  $\Delta S$ . La seguente espressione mostra la relazione tra queste grandezze termodinamiche:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - Q = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.8)$$

E conoscendo l'entalpia standard di formazione (286,03 kJ/mol) e l'entropia ideale del gas (0,163 kJ/mol K) dell'acqua gassosa possiamo calcolare l'energia libera di Gibbs dell'acqua a 25°C:

$$\Delta G^\circ = 237,46 \text{ kJ/mol} \quad (3.9)$$

A questo punto, nota  $\Delta G$  è possibile calcolare la tensione reversibile  $V_{\text{rev}}$  della cella, ossia la tensione più bassa richiesta per dividere elettroliticamente l'acqua e può essere espressa in funzione della costante di Faraday  $F$  (96485 C/mol), dell'energia libera di Gibbs e del numero di elettroni  $n$  trasferiti per mole di idrogeno.

$$V_{\text{rev}} = - \frac{\Delta G^\circ}{n \cdot F} = - 1,23 \text{ V} \quad (3.10)$$

Questo valore di 1,23 V richiede che tutti i componenti siano allo stato gassoso, cioè che l'acqua consumata durante la reazione venga vaporizzata. In un elettrolizzatore convenzionale dove l'acqua è a pressione atmosferica e le temperature sono tipicamente inferiori a 80 °C c'è un apporto energetico aggiuntivo richiesto come illustrato nell'equazione (3.11) dove  $\Delta H^\circ$  è uguale a  $\Delta G^\circ$ . Ciò dà luogo al potenziale termoneutro di 1,48 V, tensione minima per l'elettrolisi dell'acqua. In un processo di elettrolisi ideale, tale tensione è uguale alla tensione entalpica  $V_{\Delta H}$  poiché l'energia totale richiesta è uguale alla variazione di entalpia. In questo caso, sia  $V_{\Delta H}$  che  $V_{\text{tn}}$  possono essere ottenuti dalla seguente espressione:

$$V_{\text{tn}} = V_{\Delta H} = - \frac{\Delta H^\circ}{n \cdot F} = -1,48 \text{ V} \quad (3.11)$$

Tuttavia, in un processo di elettrolisi reale,  $V_{\text{tn}} > V_{\Delta H}$  ( $\approx 1,229$ ). Il motivo è l'ulteriore consumo di energia, sia elettrica che termica. (44) Con un potenziale di 1,48 V l'elettrolisi dell'acqua è termodinamicamente fattibile ma è molto lenta e quindi deve essere applicato e un ulteriore potenziale per accelerare la reazione. Questo potenziale aggiuntivo è noto

come *sovrapotenziale* e ridurlo al minimo è fondamentale per realizzare celle elettrolitiche efficienti. Il sovrapotenziale per aumentare la velocità di reazione è necessario poiché l'acqua ha una bassissima conduttività e serve un'elevata energia di attivazione per dividere l'acqua. Il primo problema può essere contrastato introducendo sali, acidi o basi nell'acqua per migliorarne la conduttività mentre l'elevata energia di attivazione viene abbassata grazie all'utilizzo di elettrocatalizzatori. (8) Come si determina verrà discusso nella sezione dedicata alla cinetica.

Oltre il concetto di sovrapotenziale è fondamentale descrivere anche quello di *efficienza* che può essere considerata in due modi: Faradica ed energetica.

L'efficienza Faradica si esprime come il rapporto carica elettrica ideale richiesta per la produzione di una data quantità di idrogeno e la carica elettrica reale che viene consumata dal modulo di elettrolisi. Si avrebbe un'efficienza Faradica del 100% se ogni elettrone prodotto dall'ossidazione dell'acqua venisse trasferito a un protone corrispondente per produrre idrogeno. È noto però, dalla (3.10), che servono due elettroni per produrre una singola mole di idrogeno perciò l'efficienza effettiva di Faraday può solo avvicinarsi al 100% ma senza mai raggiungerlo a causa di processi elettrochimici parassiti presenti nel processo reale e che non contribuiscono alla generazione di idrogeno utile. (43)

Invece, l'efficienza energetica dello stack rappresenta il rapporto tra l'energia contenuta nell'idrogeno prodotto, utilizzando il valore calorifico più elevato dell'idrogeno, e l'energia necessaria per elettrolizzare l'acqua consumata durante il processo. Il rapporto è riportato nell'equazione che segue (41):

$$\eta_{\text{eff}} = \frac{n^{\circ} \text{ moli di H}_2 \text{ prodotto} \times \text{HHV}_{\text{H}_2}}{I \times V \times t} \quad (3.12)$$

Dove  $I$  è la corrente della cella,  $V$  è la tensione e  $t$  è il tempo durante il quale è stata misurata la produzione di idrogeno.

Il consumo energetico del processo e l'efficienza dipendono, tuttavia, dalla temperatura e dalla pressione che influenzano appunto le tensioni caratteristiche ( $V_{\text{rev}}$  e  $V_{\text{tn}}$ ).



La figura 51 mostra infatti l'evoluzione del consumo di energia alla pressione atmosferica, per un intervallo di temperatura compreso tra 298 K e 1273 K. L'energia libera di Gibbs  $\Delta G$ , ovvero l'energia elettrica richiesta dalla reazione di elettrolisi, diminuisce all'aumentare della temperatura, mentre la  $T \Delta S$  (Q) aumenta.

Il consumo totale di energia  $\Delta H$  invece subisce una piccolissima variazione con la temperatura infatti, allo stato liquido, diminuisce leggermente (tra 298 K e 373 K) all'aumentare della temperatura, mentre allo stato gassoso aumenta leggermente. Questa transizione non a caso è in corrispondenza dei 373 K, cioè alla temperatura in cui l'acqua, a pressione standard, inizia ad evaporare. Infatti il minimo, in corrispondenza di tale temperatura, indica il calore di evaporazione dell'acqua. (45)

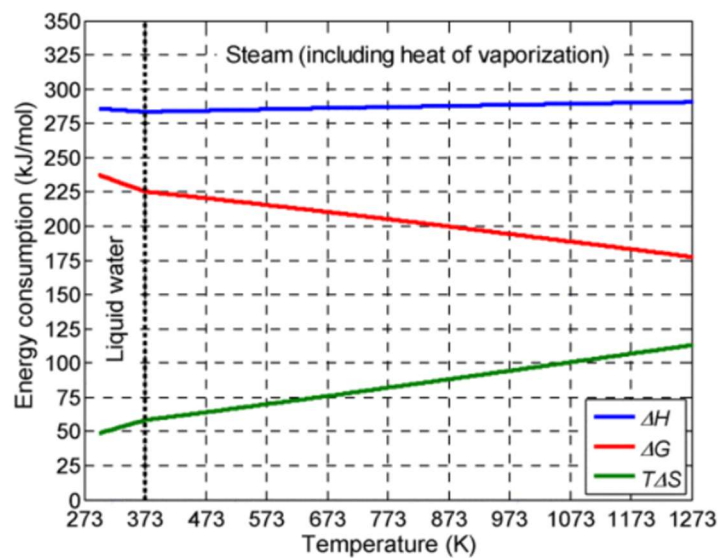


Figura 51: Variazione del consumo energetico in funzione della pressione

Infine, in figura 52, si evidenzia la zona di funzionalità dell'elettrolisi, infatti a valori inferiori di 1,2 V è praticamente termodinamicamente impossibile scindere la molecola d'acqua. Mentre già a valori compresi tra la  $V_{rev}$  e  $V_{tn}$  a livello termodinamico diventa favorita ma pur sempre molto lenta, motivo per cui si aggiunge il sovra potenziale per arrivare alla zona verde in cui si rende finalmente realizzabile il processo.

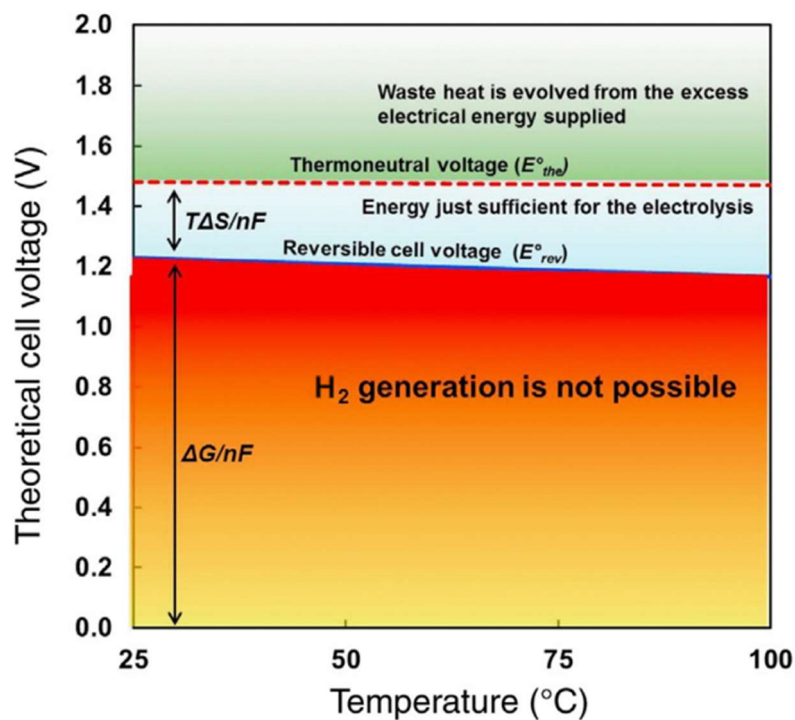


Figura 52:  $V_{rev}$  e  $V_{tn}$  in funzione della T a pressione atmosferica (46)

Osservando, invece, l'influenza della pressione (Fig.53) sul consumo di energia a temperatura standard (298,15 K), la reazione avviene allo stato liquido e la domanda di energia elettrica  $\Delta G$  presenta una lieve crescita con tendenza logaritmica all'aumentare della pressione, più accentuata nel range che va da 0 atm a 10 atm. Contrariamente alla domanda elettrica, il consumo termico,  $T \Delta S$ , diminuisce all'aumentare della pressione. Infine, il consumo netto di energia della reazione di elettrolisi,  $\Delta H$  non risente dell'incremento di pressione. Si può affermare che l'incremento della domanda elettrica, considerando valori di pressione da 0 a 100 atm, è compensato dal calo della domanda termica. (45)

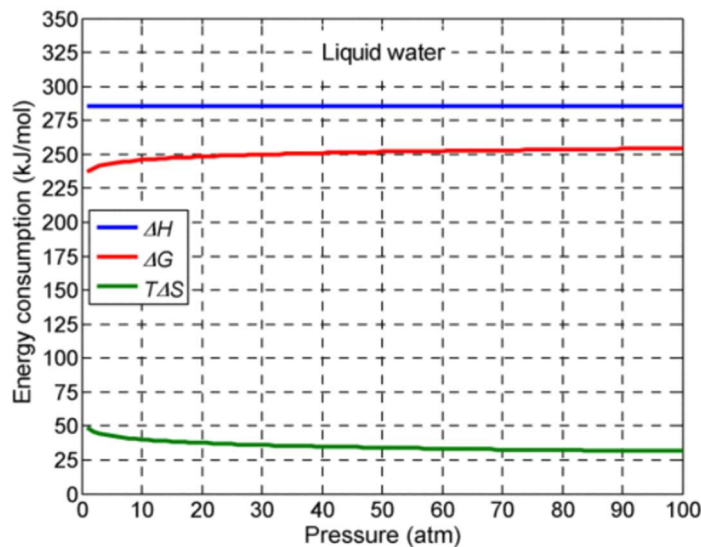


Figura 53: Variazione del consumo energetico in funzione della pressione

In conclusione la termodinamica suggerisce, per diminuire il consumo energetico, di operare ad alte temperature e con un valore di voltaggio oltre il 1,48 V per migliorare le prestazioni, motivo per cui l'elettrolisi a vapore ha un grande potenziale. Mentre per la pressione si può considerare che operare a bassa o alta pressione non influenza significativamente l'operazione di elettrolisi, ma è importante sapere che in questo caso l'aumento dell'energia libera di Gibbs, ovvero l'energia elettrica, sia compensata dalla riduzione dell'energia termica. Le condizioni poi scelte dovranno essere considerate in base al tipo di elettrolisi che si adotta e di conseguenza inserire il diaframma o membrana più idonea a sopportare le condizioni operative.

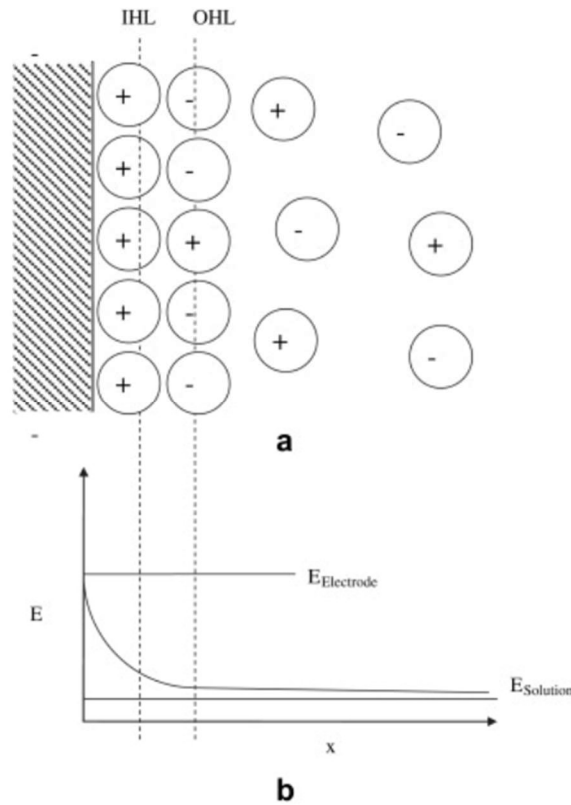
## CINETICA

La cinetica studia la velocità della reazione che avviene sull'elettrodo che è caratterizzata dalla densità di corrente e dipende dal:

- Tipo di elettrodo;
- Pretrattamento attuato sulle superfici dell'elettrodo;
- Composizione della soluzione elettrolitica;
- Potenziale dell'elettrodo, caratterizzato dal sovrapotenziale di reazione.

È importante descrivere preliminarmente il fenomeno della formazione del doppio strato che è un processo non faradico. Gli ioni che si formano durante il processo di elettrolisi creano

degli strati vicino agli elettrodi, noti come doppio strato (47). Lo studio della cinetica degli elettrodi cerca di stabilire, a livello macroscopico, la relazione tra la densità di corrente e il sovrapotenziale superficiale e la composizione della soluzione elettrolitica vicina alla superficie dell'elettrodo. (48)



**Figura 54: Illustrazione schematica del doppio strato elettrico (a) e della distribuzione del potenziale vicino alla superficie di un elettrodo (b) (43)**

La figura 54 (a) raffigura la formazione del doppio strato, in particolare: gli ioni accumulati formano due strati mobili di molecole di solvente e specie adsorbite. Il primo strato IHL (strato di Helmholtz interno) è quello subito adiacente alla superficie dell'elettrodo ed è quello relativamente ordinato. Invece lo strato OHL (strato di Helmholtz esterno) si trova subito dopo l'IHL ed è meno ordinato. (49)

La figura 54 (b) mostra, invece, la distribuzione del potenziale rispetto alla distanza dalla superficie dell'elettrodo. Si osserva, a causa della formazione del doppio strato, che esiste una differenza di potenziale interfacciale tra la superficie dell'elettrodo e la soluzione. (50) Il processo appena descritto porta al comportamento capacitivo delle reazioni degli elettrodi e deve essere preso in considerazione nello studio cinetico.

La velocità dell'elettrolisi può essere espressa come:

$$\text{Rate} = \frac{dN}{dt} \quad (3.13)$$

N è il numero di moli delle specie elettrizzate e, secondo la legge di Faraday, è dato da:

$$N = \frac{Q}{n \cdot F} \quad (3.14)$$

Dove Q è la carica totale in Coulomb trasferita durante la reazione, n è il numero stechiometrico di elettroni consumati nella reazione dell'elettrodo che è pari a 2.

Per esprimere la velocità in funzione della corrente faradica  $i = dQ/dt$  e, successivamente, della densità di corrente  $j = i/A$ , si effettuano delle sostituzioni all'interno dell'equazione (3.13) per ottenere quanto riportato di seguito:

$$\text{Rate} = \frac{i}{n F A} = \frac{j}{n F} \quad (3.15)$$

Definita la velocità è possibile introdurre la costante di velocità di una reazione chimica in funzione dell'energia di attivazione. È essere espressa, anche nel caso di elettrolisi, dall'equazione di Arrhenius:

$$k = A e^{\frac{E_A}{RT}} \quad (3.16)$$

Dove  $E_A$  è l'energia di attivazione (kJ/mol), A è il fattore di frequenza, R la costante dei gas e T la temperatura di reazione.

Attraverso l'equazione (3.15) si determina poi l'equazione di Butler-Volmer che esprime la dipendenza della densità di corrente dal potenziale superficiale e la composizione della soluzione elettrolitica in prossimità dell'elettrodo: (51)

$$i = i_{\text{cath}} - i_{\text{anode}} = F A k^0 (C_0(0,t) e^{-\alpha f (E-E^{\circ})} - C_R(0,t) e^{f(1-\alpha)(E-E^{\circ})}) \quad (3.17)$$

A: area superficiale dell'elettrodo attraverso la quale passa la corrente;

$k^0$ : costante di velocità standard;

$\alpha$ : coefficiente di trasferimento (0-1);  
 $f$ : rapporto  $F/RT$ ;  
 $t$ : momento specifico in cui si verifica la corrente  $i$ ;  
 $0$ : distanza dall'elettrodo.

Quindi  $C_0(0,t)$  rappresenta la concentrazione delle specie di reazione al catodo allo stato ossidato e  $C_R(0,t)$  è la concentrazione del prodotto di reazione, ovvero dell'idrogeno, che si trova nello stato ridotto.

L'equazione (3.17) può essere semplificata come:

$$i = i_0 (e^{-\alpha f n} - e^{(1-\alpha) f n}) \quad (3.18)$$

$i_0$  è nota come densità di corrente di scambio, ovvero la corrente della reazione reversibile di scissione dell'acqua. Dall'equazione (3.18) a questo punto si può ricavare il sovrappotenziale indotto a ciascun elettrodo. (52)

La velocità di reazione è possibile determinarla anche a partire dal sovrappotenziale, il quale dipende fortemente dall'energia di attivazione  $E_A$ , che a sua volta è influenzata dal materiale dell'elettrodo. Quindi affinché si riduca l'energia di attivazione è necessario considerare approfonditamente il tipo di materiale dell'elettrodo e le configurazioni superficiali.

Per determinare il sovrappotenziale da applicare agli elettrodi si fa ricorso alla seguente equazione di Tafel (53):

$$\eta_{\text{catodo}} = 2,3 \frac{RT}{\alpha F} \log \left( \frac{i}{i_0} \right) \quad (3.19)$$

$$\eta_{\text{anodo}} = 2,3 \frac{RT}{(1-\alpha) F} \log \left( \frac{i}{i_0} \right) \quad (3.20)$$

In conclusione, la cinetica mette a disposizione il necessario per conoscere le variabili fondamentali di un processo, per determinarne il loro valore e capire come migliorarle, tra cui appunto la velocità di reazione e il sovrappotenziale. Quest'ultimo indispensabile per rendere l'elettrolisi termodinamicamente possibile e realizzabile.

### 3.3 Modellazione su Aspen HYSYS

In questo paragrafo, come per il caso dello Steam Reforming, vedremo come è stato possibile modellare e simulare il processo di Elettrolisi dell'acqua. Il flowsheet dell'impianto è stato creato sempre grazie al pacchetto Aspen HYSYS di Aspen Technology. Anche per l'elettrolisi sono stati create due soluzioni, ma solo una è stata portata avanti nell'analisi energetica ed ambientale poiché risultata essere più conveniente.

#### 3.3.1 Compilazione delle Properties

Nella sezione delle *Properties* sappiamo essere necessario compilare varie sezioni, necessarie per passare alla *Simulation*. In ordine saranno definite: *Component List*, *Fluid Packages* e *Reactions*. Nel caso dell'elettrolisi questi passaggi sono stati abbastanza immediati.

- **Definizione della *Component List***

Nell'elettrolisi, la *Component List* da creare è molto semplice poiché è noto come i componenti in gioco, appunto, siano solamente:

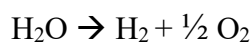
- L'acqua H<sub>2</sub>O;
- L'idrogeno H<sub>2</sub>;
- L'ossigeno O<sub>2</sub>.

- **Scelta Fluid Packages**

Il *Fluid Packages* utilizzato, ovvero l'equazione termodinamica che andrà a risolvere la simulazione è la *Peng-Robinson*. La quale è descritta nel Capitolo 2, paragrafo 2.3.1.

- **Inserimento Reazioni**

Anche per le reazioni, è sufficiente aggiungere solamente una reazione, che sarà banalmente quella che descrive la dissociazione dell'acqua:



### 3.3.2 Operazioni unitarie

A questo punto è possibile inserire i componenti che saranno molti meno rispetto allo SMR. Procedendo con ordine, troviamo un reattore di conversione *CRV-100* e uno Splitter *X-100* che simuleranno insieme la funzionalità delle cella elettrolitica. Ovvero, il reattore di conversione simulerà le reazioni che avvengono nello specifico agli elettrodi e lo Splitter in questo caso sarà il diaframma, considerando un'elettrolisi AEL, o la membrana per la PEM.

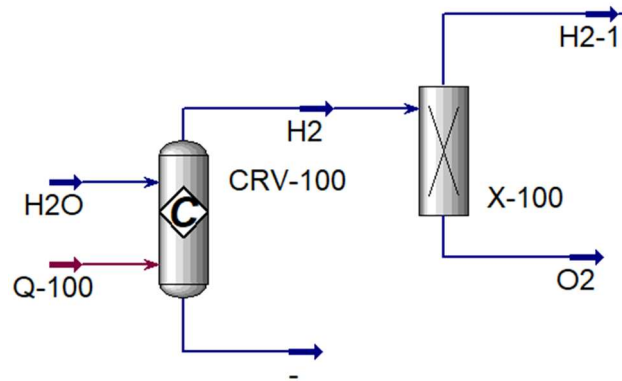


Figura 55: Rappresentazione cella elettrolitica su Aspen HYSYS

Nella realtà, data la portata che dovrà essere alimentata, saranno sicuramente disposte più celle in parallelo andando così a suddividere l'energia elettrica da imporre ad ogni cella. Creata quindi la cella elettrolitica, indispensabile per formare e separare l'idrogeno e l'ossigeno, viene inserita la sezione di compressione per rendere possibile il trasporto del gas.

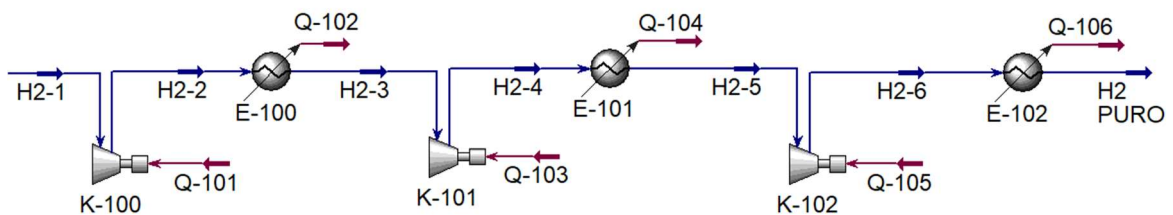


Figura 56: Sezione di compressione dell'idrogeno

Le funzionalità di ogni apparecchiatura è stata descritta ampiamente nel capitolo 2, paragrafo 2.3.2.

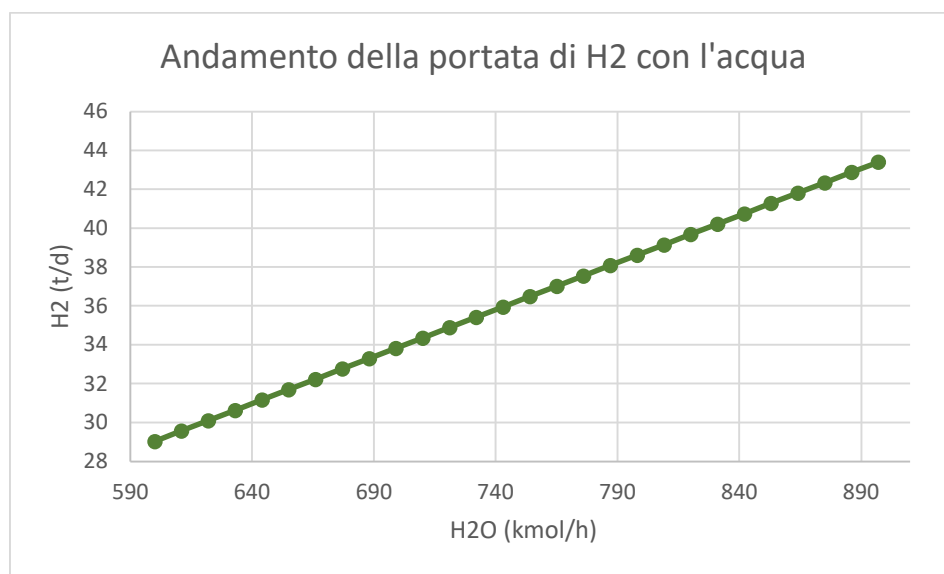


### 3.3.3 Analisi di processo

Anche in questo caso, l'obiettivo principale era quello di ottenere una quantità di idrogeno confrontabile con quella prodotta attualmente in Italia e confrontabile con quella raggiunta tramite lo Steam Reforming. L'analisi di processo si è sviluppata quindi, osservando per quale valore di portata d'acqua si riuscisse ad ottenere circa 40 t/d di H<sub>2</sub>.

Attraverso l'opzione Case study, offerta da Aspen HYSYS, si è impostato il set-up facendo variare la portata d'acqua tra 600 kmol/h e 900 kmol/h ottenendo la seguente curva.

Da essa si evince che abbiamo una produzione pari al valore desiderato alimentando al sistema circa 850 kmol/h di acqua.



**Figura 57: Andamento della portata di H2 con l'acqua**

Per quanto riguarda le condizioni operative in termini di temperatura e pressione sono state prodotte due soluzioni. Una in cui si prevede che la cella elettrolitica lavori a 7 barg e una a 30 barg con una temperatura d'ingresso per entrambe le opzioni di 25 °C.

Nel primo caso come metodo si è pensato all'elettrolisi alcalina AEL perché le condizioni di funzionamento non sono ancora così troppo spinte. Con queste condizioni inoltre è già stato verificato essere possibile operare con la metodologia alcalina. (54)

L'idea di alimentare l'acqua ad una pressione maggiore di quella standard (1 bar) nasce dalla volontà di voler risparmiare un percentuale di energia elettrica necessaria alla compressione del gas idrogeno. Si è pensato quindi di comprimere l'acqua, essendo meno costoso comprimere un liquido rispetto ad un gas.

Mentre per la temperatura operativa della cella si è optato per i 75 °C, dati i vantaggi a lavorare ad alte temperature, descritti nel paragrafo 3.2 relativo alla termodinamica. Essa infatti afferma che l'energia libera di Gibbs  $\Delta G$ , cioè l'energia elettrica richiesta dalla reazione di elettrolisi, diminuisce all'aumentare della temperatura. La temperatura imposta va bene per entrambi i metodi di elettrolisi descritti precedentemente poiché hanno un range operativo di temperatura in cui i 75 °C sono tranquillamente tollerati.

Nel secondo caso invece, si è provato ad aumentare la pressione fino ai 30 barg, in modo da risparmiare ancora di più sulla successiva compressione dell'idrogeno. Con questa scelta è stato obbligatorio passare dall'elettrolisi alcalina AEL all'elettrolisi della membrana elettrolitica PEM. Quest'ultima infatti, come spiegato nel paragrafo 3.1.2, ha il vantaggio di resistere meglio alle alte pressioni. Tale aspetto positivo è legato alle migliori prestazioni della membrana rispetto al diaframma che, nonostante l'elevata pressione, conferisce al processo un minor rischio di infiammabilità. Esso scaturisce dal possibile cross-over dell'idrogeno verso la zona in cui è presente l'ossigeno.

Entrambe le opzioni presentano lo stesso schema di impianto che è rappresentato nella fig. 57.

Tra le due opzioni si è scelto però di portare avanti la soluzione che prevede l'ingresso dell'acqua a 30 barg poiché riporta una spesa energetica di compressione praticamente dimezzata. L'analisi energetica verrà poi discussa maggiormente nel paragrafo apposito.

In tabella sono quindi riportate le specifiche di entrambi le soluzioni, mettendo in evidenza l'energia di compressione spesa ai K-100, K-101 e K-105.

**Tabella 27: confronto tra 7 barg e 30 barg**

	<i>7 barg</i>	<i>30 barg</i>
H <sub>2</sub> O (kmol/h)	830	830
T in (°C)	25	25
T cella (°C)	75	75
Energia di compressione (MW)	3,5	1,94
H <sub>2</sub> (t/d)	40,15	40,15

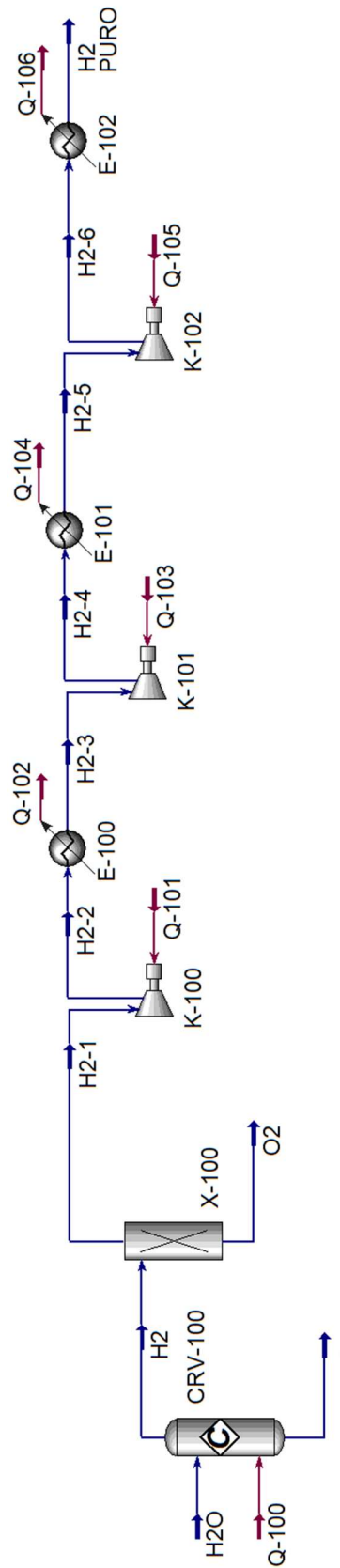


Figura 58: Configurazione finale elettrolisi

### 3.4 Confronto dati di letteratura

Una volta simulato il processo e scelto quello con cui operare, i dati sono stati confrontati con quelli forniti da letteratura. Per quanto riguarda le condizioni operative di pressione e temperatura sono state scelte in riferimento a quanto afferma la termodinamica e come queste influiscono sulle prestazioni. Le motivazioni sono state già discusse nel paragrafo relativo all'analisi di processo 3.3.3.

Per le portate invece, per avere conferma che quanto simulato restituisse risultati corretti sono state confrontate con dati riportati in letteratura.

In particolare, grazie ad un articolo (54) in cui simula in maniera simile lo stesso processo, si è verificato che il rapporto tra acqua alimentata e idrogeno prodotto fosse più o meno uguale. I valori sono riportati in tabella:

**Tabella 28: Confronto Aspen HYSYS e letteratura**

	<i>Aspen HYSYS</i>	<i>Letteratura</i>
H <sub>2</sub> O (kg/h)	14940	1,73
H <sub>2</sub> (kg/h)	1674,94	0,2
Rapporto H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub>	8,9	8,7

Dai dati ottenuti, paragonati a quelli di letteratura, si può affermare che quanto simulato attraverso il software Aspen HYSYS sia coerente e significativo a livello impiantistico. Infatti, il nostro impianto ha un rapporto H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> che si discosta da letteratura con un errore solamente del 3%, un risultato più che soddisfacente.

### 3.5 Analisi energetica e ambientale

Anche per l'elettrolisi è stata effettuata sia l'analisi energetica che ambientale, utile per poter poi confrontare il processo con lo Steam Reforming. Essa richiede un dispendio energetico in termini di elettricità nettamente maggiori a favore però di un impatto ambientale bassissimo. Il confronto finale verrà poi discusso al capitolo 4.

- **Analisi Energetica**

L'analisi energetica è stata svolta suddividendo le apparecchiature e distinguendo l'energia termica da sottrarre da quella elettrica.

Come si può notare dai dati energetici, riportati nelle tabelle, il maggior peso è attribuito all'energia elettrica, nonostante la preventiva compressione dell'acqua. Infatti come mostrato nella tabella 27, passando dalla condizione di funzionamento di 7 barg a 30 barg si risparmia il 54 % di energia elettrica nella compressione dell'idrogeno prima di essere trasportato.

Malgrado tale miglioramento, la parte sostanziale dell'elettricità è spesa nella cella elettrolitica poiché, come sostiene la termodinamica, la reazione endotermica della scissione dell'acqua richiede un potenziale abbastanza elevato. Questo si traduce dunque in una richiesta di energia altrettanto elevata. Dalla tabella 29 si possono osservare due valori di potenza per la cella elettrolitica CRV-100 simulata su Aspen HYSYS. Il motivo è legato al fatto che il software considera un'efficienza del 100 % ma realmente l'elettrolizzatore lavora con un valore pari a 65 %. Quindi l'energia da fornire all'elettrolizzatore passa da 66,5 MW a 110 MW.

**Tabella 29: Valori potenza reattore (cella elettrolitica)**

Reattore		
Q-100 (kW) - Eff <b>100 %</b>	6,65E+04	CRV-100
Q-100 (kW) - Eff <b>65 %</b>	1,10E+05	CRV-100

**Tabella 30: Valori potenza raffreddatori**

Raffreddatori		
Q-102 (kW)	619,4	E-100
Q-104 (kW)	624,6	E-101
Q-106 (kW)	970,2	E-102
	<b>2214,2</b>	

**Tabella 31: Valori potenza compressori**

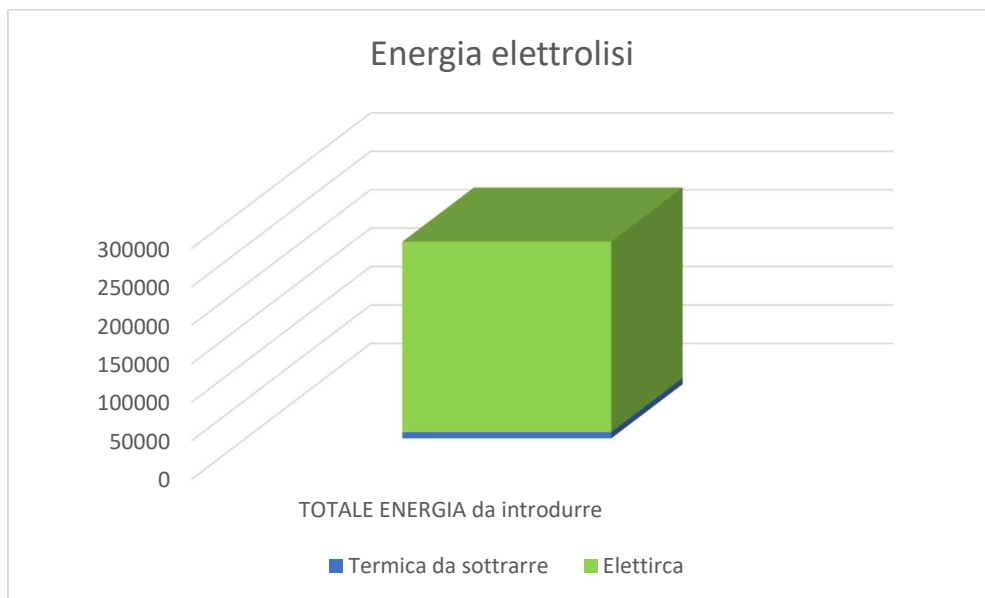
Compressori		
Q-101 (kW)	621,4	K-100
Q-103 (kW)	629,4	K-101
Q-105 (kW)	645,1	K-102
	<b>1895,9</b>	

Per quanto riguarda gli scambiatori e i compressori che hanno il compito di raffreddare fino a temperatura ambiente e comprimere fino a 200 barg, non si stimano grandi potenze energetiche, rapportate al grande dispendio presente invece nella cella.

Di seguito, si trovano tabulati i valori dell'energia totale da sottrarre e quella elettrica da fornire all'intero sistema. Essi sono stati anche riportati graficamente in figura 59.

**Tabella 32: Confronto di energia termica ed elettrica totale**

TOTALE ENERGIA da introdurre		
Termica da sottrarre	2,21 MW	7972 MJ/h
Elettrica	111,55 MW	247680,5 MJ/h



**Figura 59: Energia per l'elettrolisi**

Data l'elevata richiesta di energia elettrica, la sua produzione potrebbe implicare però una emissione di inquinanti andando così in contrasto col concetto di energia pulita derivante dall'elettrolisi stessa.

Essa ha infatti zero impatto ambientale ed è impensabile andare poi a produrre l'energia da fonti fossili. L'idea è quindi di generare tale quantità energetica, o almeno una buona parte, a partire da fonti rinnovabili così da mantenere l'impatto ambientale pari a zero. Tale affermazione è confrontabile con quanto accade realmente.

Infatti è stato approvato un progetto nominato “Green Valley” (55) in Puglia che prevede la realizzazione di un impianto di produzione di idrogeno verde con una capacità di circa 60 MW per ogni elettrolizzatore presente per un totale che può arrivare fino a 220 MW. L’energia sarà fornita da un impianto fotovoltaico in grado di generare 380 MW. La produzione annua stimata, una volta che i tre impianti lavorano a regime, è di circa 300 milioni di metri cubi di idrogeno verde.

A seguito di quanto annunciato, nella nostra analisi ambientale, le emissioni dovute alla generazione dei 110 MW di energia elettrica non verranno considerati poiché provenienti da fonti rinnovabili. Si analizzeranno le emissioni derivanti dalla sola produzione dell’energia elettrica necessaria agli stadi di compressione. Anche se facendo riferimento alla potenza prodotta dall’impianto fotovoltaico, questa basterebbe a sufficienza anche per la compressione. Ipotizzando che così non sia, valutiamo quindi l’impronta ambientale dovuta alla generazione di tale energia, pari a 1896 kW.

- **Analisi ambientale**

Come anticipato nel capitolo 2, nell’analisi ambientale si studiano gli indici relativi alle emissioni di gas inquinanti dovuti alla produzione di energia. In questo caso non ci saranno emissioni derivanti da energia termica, poiché nel processo di elettrolisi non viene fornito calore. Perciò gli indici faranno riferimento a sostanze emesse da sola produzione di energia elettrica data dalla compressione. L’elettricità indotta alla cella elettrolitica non viene inserita nell’analisi ambientale poiché da fonti rinnovabili dunque a impatto zero.

Con 6825 MJ/h di energia da produrre si ottengono i seguenti indici normalizzati, riportati nella tabella 33.

**Tabella 33: Indici da produzione di energia elettrica**

<b>ELETTRICITA'</b>					
	Indici non normalizzati	Normalization factors		Indici normalizzati (y/h)	Indici normalizzati (-)
<b>I<sub>AD</sub></b>	3992,8	3,51E+13	MJ/y	1,14E-10	<b>9,97E-07</b>
<b>I<sub>GWP</sub></b>	7,77E+02	5,21E+12	kg CO2 eq / yr	1,49E-10	<b>1,31E-06</b>
<b>I<sub>HT</sub></b>	2,8	5,00E+11	kg 1,4-DCB eq / yr	5,62E-12	<b>4,93E-08</b>
<b>I<sub>PO</sub></b>	7,45E-02	1,73E+09	kg ethylene eq / yr	4,31E-11	<b>3,77E-07</b>
<b>I<sub>AR</sub></b>	0,7	1,75E+10	kg SO2 eq / yr	4,20E-11	<b>3,68E-07</b>

È importante conoscere tali indici, poiché in questo modo si possono comparare con quelli ottenuti dal tradizionale processo di Steam Reforming e stabilire quale dei tre a livello energetico e ambientale risponde meglio alle esigenze attuali.



## CAPITOLO 4 – CONFRONTO RISULTATI

Giunti al focus del lavoro di tesi, è possibile mettere a confronto le soluzioni proposte per produrre idrogeno, elemento che suscita al giorno d'oggi interesse in ogni campo data la sua elevata densità energetica e la capacità di fornire energia in maniera pulita. Il grande problema rimane però ottenerlo con il minimo consumo energetico e il minor impatto ambientale.

Tra i vari processi esistenti ci siamo soffermati sullo studio del grande classico *Steam Reforming Autotermico* che porta con se però la dipendenza da fonti fossili e quindi un maggior impatto ambientale rispetto al metodo pulito dell'*Elettrolisi*.

A tal proposito è stata effettuata per entrambi le opzioni l'analisi energetica e ambientale. Dalle tabella 34 e dalla figura 60, si mostrano numericamente e graficamente le principali differenze.

Tabella 34: Valori delle energie dei tre processi

	Senza ricircolo	Con ricircolo	Elettrolisi	
<b>Termica da fornire</b>	28,57	86,821	0	MW
<b>Termica da sottrarre</b>	30,2031	95,5771	2,21	MW
<b>Elettrica</b>	4,0534	2,364	111,55	MW
	<b>62,8265</b>	<b>184,7621</b>	<b>113,77</b>	MW

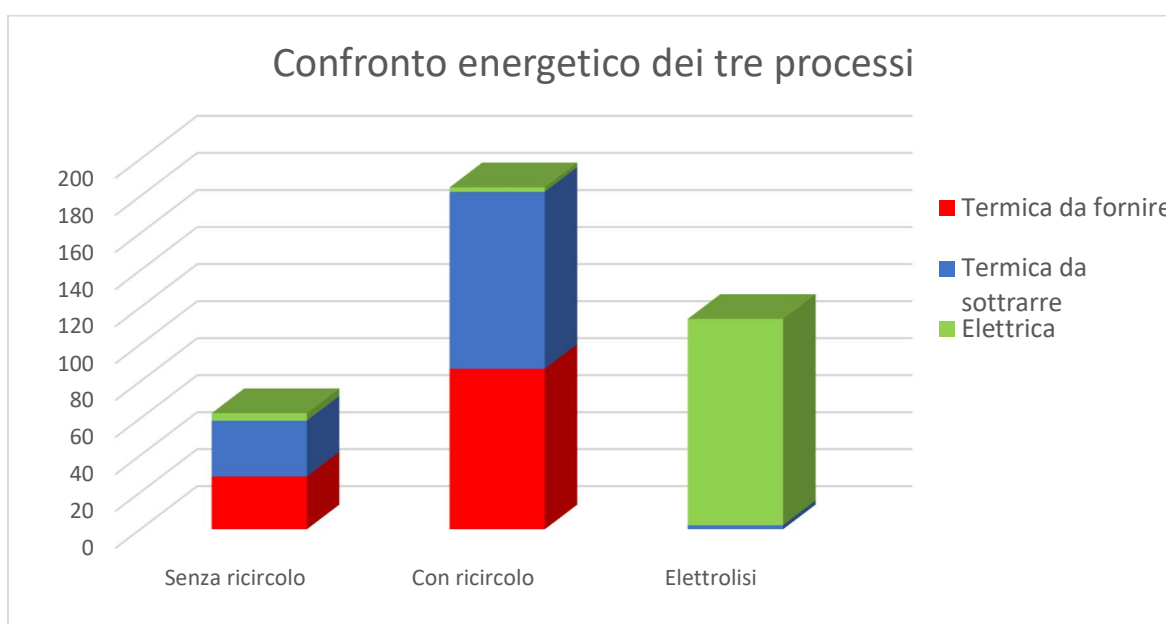


Figura 60: Confronto energetico tra i processi

Facendo un primo confronto tra le alternative proposte per lo Steam Reforming, passando alla soluzione con il ricircolo si ha un aumento complessivo dell'energia del 34 %. Entrando nello specifico, si ha un aumento notevole dell'energia termica, sia di quella da fornire che da sottrarre. Questo aumento è legato a due motivi. Il primo riguarda la maggior portata da trattare a valle del MIX-100 in cui si miscela la corrente ricircolata del Tail Gas e quella proveniente dal Reforming. Il secondo riguarda l'introduzione dello scambiatore di calore necessario a riscaldare tale corrente proveniente dal miscelatore, previa introduzione al reattore in cui avviene la WGS. Quindi l'energia da fornire aumenta di 32,90 % e quella da sottrarre del 31,60 %.

Si evidenzia invece un aspetto positivo per quanto riguarda l'energia elettrica che diminuisce del 58,32 % avendo introdotto il recupero energetico tra la turbina K-100 e il compressore K-104. Nonostante tale riduzione, a livello energetico è conveniente non ricircolare il Tail Gas ma inviarlo al bruciatore. Questo perché il maggior peso energetico del processo di SMR è dato dall'energia termica.

Studiando l'elettrolisi invece è evidente come il peso maggiore è conferito all'energia elettrica da alimentare alla cella elettrolitica per migliorare la termodinamica della scissione dell'acqua. Questa grande quantità è ottenuta da fonti rinnovabili: fotovoltaico o eolico.

Successivamente i processi sono stati confrontati anche in termini di kWh/kg, ovvero quanta energia serve per produrre 1 kg di idrogeno. I risultati ottenuti sono riportati in tabella 35.

**Tabella 35: Confronto di spesa energetica per produrre 1 kg di idrogeno**

<b>Senza ricircolo</b>	38	kWh/kg
<b>Con ricircolo</b>	111	kWh/kg
<b>Elettrolisi</b>	43	kWh/kg

Da questi valori, analizzando le opzioni dello SMR si dimostra essere migliore sempre quella senza ricircolo poiché richiede meno kWh per produrre 1 kg di H<sub>2</sub>. Comparando l'elettrolisi, essa richiede una quantità energetica e relativo costo maggiore rispetto al tradizionale, a parità di prodotto. Infatti, secondo l'Agenzia Internazionale dell'Energia (IEA) il costo è pari a 2,7 €/kg per idrogeno blu prodotto con SMR con cattura di CO<sub>2</sub> e 7,5 €/kg per idrogeno verde prodotto dall'elettrolisi dell'acqua.

Inoltre, tali dati in termini di kWh/kg si sono dimostrati essere ragionevoli con quelli proposti da letteratura per cui possiamo considerarli validi all'analisi e al confronto tra loro.

In conclusione, a livello energetico, si tende a preferire il processo di Steam Reforming senza ricircolo poiché complessivamente richiede minor energia che però, per essere prodotta, genera delle emissioni.

Proprio per questo motivo, per avere una visione completa degli svantaggi e vantaggi che ogni processo porta con sé, è stata effettuata un'analisi ambientale. Una volta ottenuti gli indici specifici per ogni processo, sono stati messi a confronto numericamente e graficamente, avendo una prima distinzione per tipologia di energia prodotta e poi complessivamente.

**Tabella 36: Indici da produzione di energia elettrica**

<b>ELETTRICITA'</b>			
	<b>SMR SENZA RICIRCOLO</b>	<b>SMR CON RICIRCOLO</b>	<b>ELETTROLISI</b>
<b>I<sub>AD</sub></b>	4,88E-05	3,55E-05	9,97E-07
<b>I<sub>GWP</sub></b>	8,08E-06	1,63E-06	1,31E-06
<b>I<sub>HT</sub></b>	1,06E-07	6,14E-08	4,93E-08
<b>I<sub>PO</sub></b>	7,77E-07	4,71E-07	3,78E-07
<b>I<sub>AR</sub></b>	7,95E-07	4,60E-07	3,68E-07

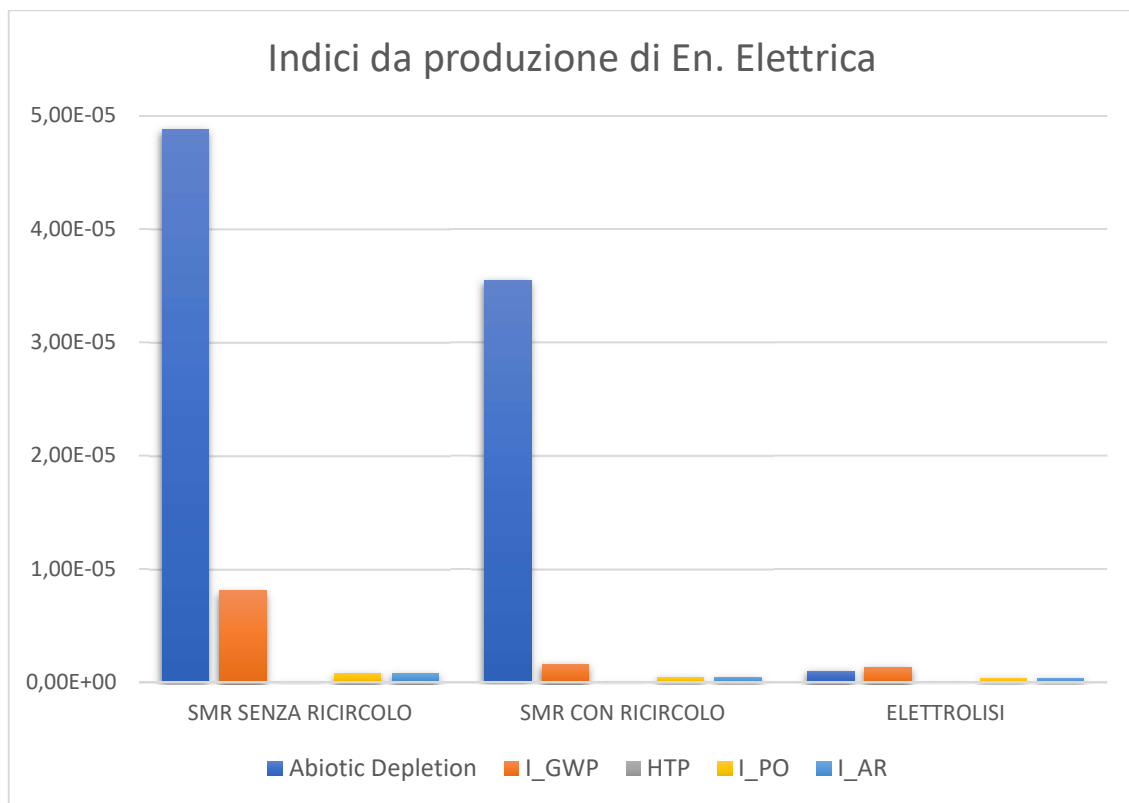
**Tabella 37: Indici da produzione di energia termica**

<b>STEAM</b>			
	<b>SMR SENZA RICIRCOLO</b>	<b>SMR CON RICIRCOLO</b>	<b>ELETTROLISI</b>
<b>I<sub>AD</sub></b>	4,90E-05	4,18E-05	0
<b>I<sub>GWP</sub></b>	9,43E-06	1,32E-05	0
<b>I<sub>HT</sub></b>	1,35E-07	4,30E-07	0
<b>I<sub>PO</sub></b>	7,66E-07	2,44E-06	0
<b>I<sub>AR</sub></b>	9,61E-07	3,05E-06	0

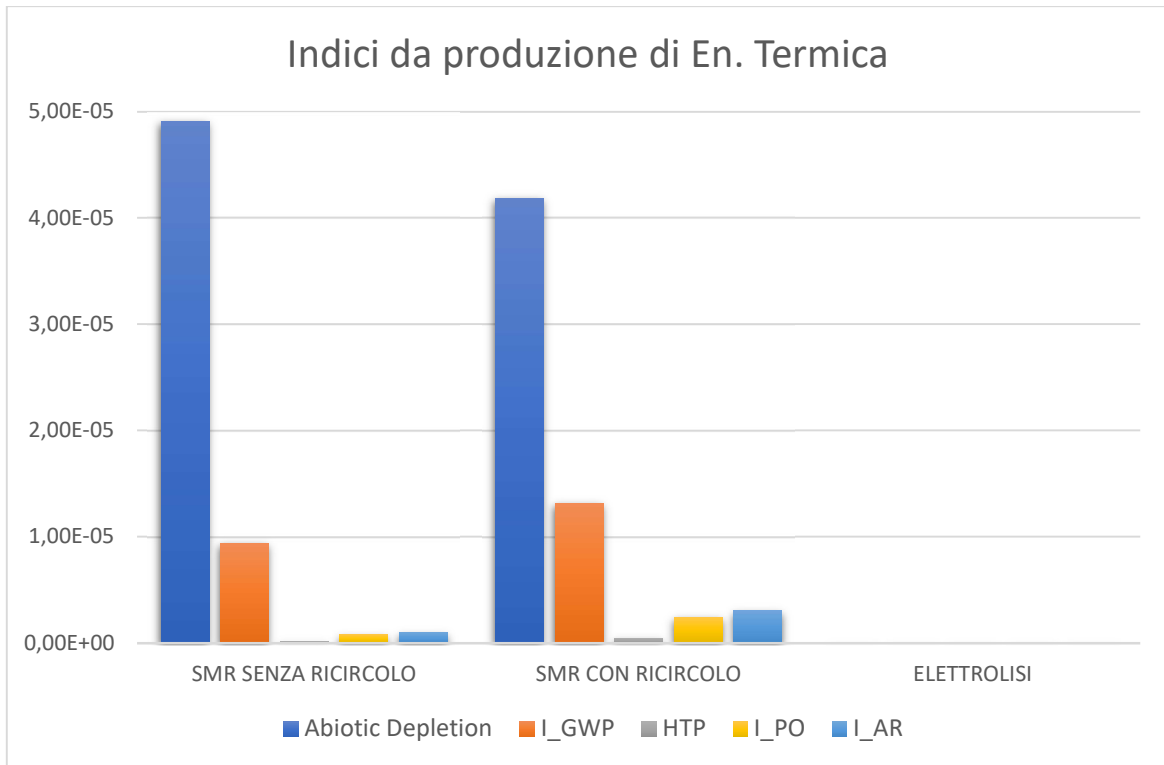
Come mostrano le due tabelle sopra riportate e i grafici alla figura 61 e 62, si ha un miglioramento degli indici riferiti all'energia elettrica passando dal caso senza ricircolo a quello con ricircolo arrivando fino all'elettrolisi. Questo rispecchia quanto detto dall'analisi energetica, poiché l'energia elettrica si dimessa ricircolando il Tail Gas grazie al recupero

energetico oltre che al dover alimentare meno metano al sistema e la CO<sub>2</sub> viene ricircolata anziché essere emessa. L'elettrolisi presenta giustamente degli indici molto bassi poiché l'energia fornita alla cella deriva da rinnovabile e quella poca necessaria alla compressione non ha grande impatto ambientale.

Purtroppo non si riscontra lo stesso andamento per gli indici ambientali derivanti dalla produzione di energia termica. Anche qui c'è coerenza con quanto ricavato dall'analisi energetica, poiché per lo SMR con ricircolo si aveva un notevole aumento del calore da fornire e questo impatta anche sull'ambiente, nonostante si ricircoli la corrente contenente sostanze inquinanti e si utilizzi meno fonte fossile. Purtroppo ricircolare il Tail Gas, anziché mandarlo in torcia, richiede molta energia che si traduce anche in un maggior impatto ambientale. Per l'elettrolisi non abbiamo indici derivanti da energia termica perché il processo non richiede calore.



**Figura 61: Confronto indici per produzione di energia elettrica**

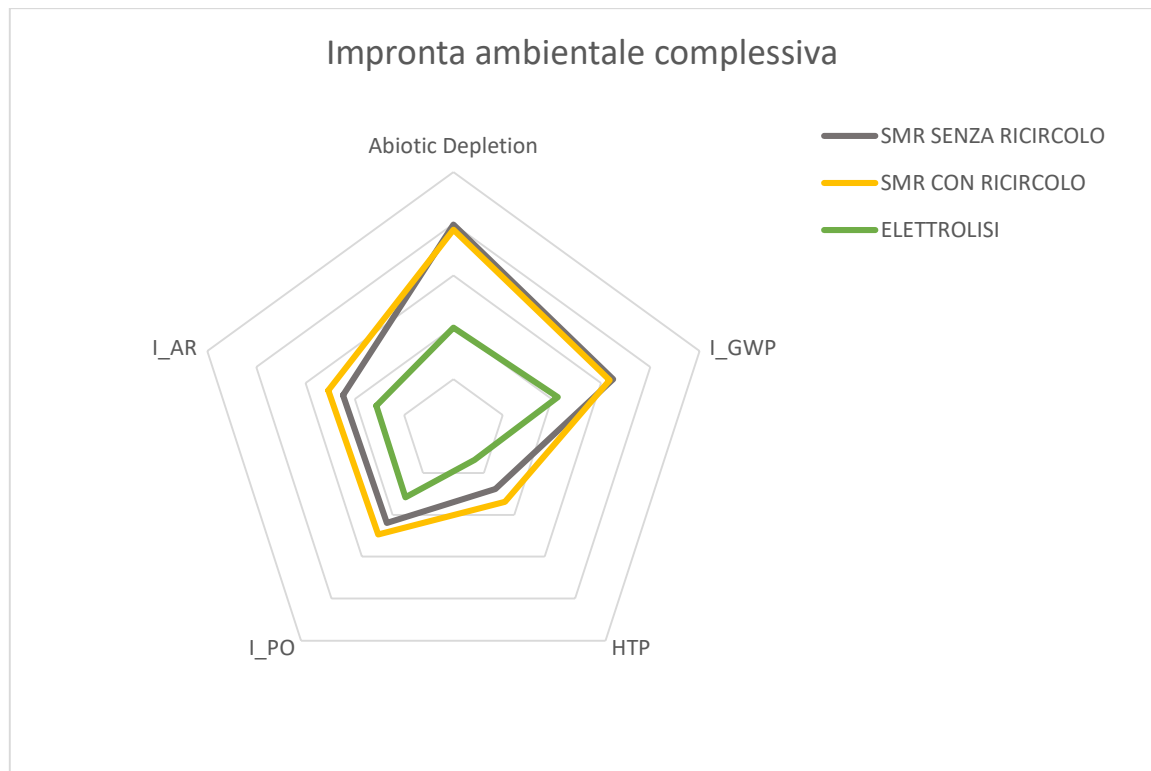


**Figura 62: Confronto indici per produzione di energia termica**

Descritto quindi l'andamento specifico per tipologia di energia, è importante osservare a livello globale cosa succede e se c'è la possibilità che sommando ogni indici per categoria di impatto si abbiano delle variazioni, osservabili nella tabella 38. Da questi è stato utile esaminare l'impronta ambientale complessiva attraverso il grafico rappresentato in figura 63.

**Tabella 38: Indici derivanti dall'energia complessiva**

INDICI GLOBALI			
	<i>SMR SENZA RICIRCOLO</i>	<i>SMR CON RICIRCOLO</i>	<i>ELETTROLISI</i>
<b>I<sub>AD</sub></b>	9,78E-05	7,73E-05	9,97E-07
<b>I<sub>GWP</sub></b>	1,75E-05	1,48E-05	1,31E-06
<b>I<sub>HT</sub></b>	2,41E-07	4,92E-07	4,93E-08
<b>I<sub>PO</sub></b>	1,54E-06	2,91E-06	3,77E-07
<b>I<sub>AR</sub></b>	1,76E-06	3,51E-06	3,68E-07



**Figura 63: impronta ambientale dei tre processi**

Dall'immagine proposta è possibile dunque trarre la conclusione che per il processo di SMR con ricircolo presenta dei miglioramenti in termini di CO<sub>2</sub> emessa in atmosfera poiché l'indice I<sub>GWP</sub> diminuisce, come anche l'indice I<sub>AD</sub> relativo al consumo dei combustibili fossili, mentre gli altri presentano un incremento. Quindi dipende poi a livello socio-economico quale tra tutti gli indici ha un peso maggiore. Complessivamente, l'impronta ambientale dell'opzione con ricircolo aumenta rispetto al caso senza ricircolo.

Si può dunque affermare che l'aspettativa iniziale del ricircolo di Tail Gas purtroppo non è stata confermata dalle due analisi. Per cui, attualmente è meglio continuare a inviare in torcia il Tail Gas o approfondire lo studio riguardante la cattura di anidride carbonica.

Per quanto riguarda l'elettrolisi, come si aspettava, risulta essere quella a minor impatto ambientale e si predilige poiché l'obiettivo che si vuole raggiungere è un abbattimento delle sostanze inquinanti emesse in atmosfera. E tale opzione, confrontata con il tradizionale processo, si presenta come la miglior alternativa, nonostante il maggior dispendio energetico il quale però deriverà da fonti rinnovabili.

## Conclusioni

Al termine di questo lavoro, partito da una ricerca bibliografica che ha reso possibile lo studio di processi produttivi dell'idrogeno, si può stabilire quale delle diverse tre opzioni è risultata essere la migliore e risponda alle esigenze energetiche e ambientali del momento.

I tre processi esaminati sono stati lo Steam Reforming da metano e l'elettrolisi dell'acqua. In particolare, nell'analizzare il classico metodo tradizionale si è mostrata interessante l'opzione di ricircolare la corrente di Tail Gas a seguito della purificazione della corrente di idrogeno. Questa idea nasce dal fatto che tale corrente presentava portate di CO, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> abbastanza significative. Perciò si è pensato, anziché inviarle al bruciatore e quindi in ambiente, di riciclarla prima della sezione dedicata alla water gas shift. Con questa modifica è stato possibile ridurre il metano alimentato, ottenendo la stessa quantità di idrogeno pari a 40 t/d.

Mentre per l'elettrolisi dell'acqua si è seguito il noto e semplice schema di impianto che prevede l'utilizzo di una cella elettrolitica e vari stadi di compressione, producendo lo stesso quantitativo di idrogeno del metodo tradizionale.

Al fine di decretare il migliore tra i tre è stata svolta una prima analisi energetica, avendo note le quantità di energia richieste per ogni apparecchiatura. Per avere un confronto nel dettaglio si è suddivisa l'energia per tipologia: termica da fornire e sottrarre ed elettrica.

Dai risultati si evince che introducendo il ricircolo al processo di Steam Reforming si ha un aumento complessivo dell'energia del 34 %, nonostante una diminuzione dell'energia elettrica, data dal recupero energetico, di 58,32 %. Questo incremento si è riscontrato anche nell'analisi ambientale che presenta degli indici raddoppiati, esclusi quelli relativi all'emissione di CO<sub>2</sub> equivalenti e all'utilizzo di fonti fossili. La diminuzione di questi due è in accordo con l'ipotesi iniziale di cosa potesse succedere ricircolando tale corrente. Nonostante questo aspetto positivo, non è pensabile che si possa industrializzare poiché l'elevata richiesta energetica non è comunque controbilanciata da una buona analisi ambientale come si pensava inizialmente. Quindi dal punto di vista energetico e ambientale si preferisce continuare ad operare con il classico Steam Reforming senza ricircolo.

Quest'ultimo però confrontato con il metodo alternativo dell'elettrolisi dell'acqua non è competitivo dal punto di vista ambientale nonostante la grande quantità di energia elettrica

richiesta per scindere l'acqua in H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, altra sostanza di valore aggiunto. Presenta infatti, rispetto allo SMR, 50,95 MW in più di energia richiesta. Nonostante ciò, l'assenza dell'impatto ambientale, dovuta all'indipendenza da combustibili fossili, è un vantaggio che non può passare inosservato.

In conclusione, esclusa l'eventuale opzione di SMR con ricircolo, l'elettrolisi dell'acqua risulta complessivamente il miglior processo di produzione di idrogeno, nonostante richieda un'elevata energia. Questo vantaggio sul metodo tradizionale è realistico solo se i 113 MW derivano da fonti rinnovabili, implicando così un vantaggio ambientale che nessun'altro processo è in grado di dare. Quanto si afferma non deriva solo dall'analisi svolta ma anche dall'approvazione e dalla futura implementazione di un impianto con celle elettrolitiche operanti con circa la stessa quantità energetica fornita.





## Bibliografia

1. *Wikipedia*. [Online] <https://it.wikipedia.org/wiki/Idrogeno>.
2. *Wikipedia*. [Online] [https://it.wikipedia.org/wiki/Densit%C3%A0\\_energetica#:~:text=La%20densit%C3%A0%20energetica%20%C3%A8%20la,pi%C3%B9%20correttamente%20di%20energia%20specifica..](https://it.wikipedia.org/wiki/Densit%C3%A0_energetica#:~:text=La%20densit%C3%A0%20energetica%20%C3%A8%20la,pi%C3%B9%20correttamente%20di%20energia%20specifica..)
3. *Hydronews*. [Online] <https://hydronews.it/quanto-valgono-e-come-sono-strutturate-oggi-domanda-e-offerta-di-idrogeno-in-italia/>.
4. Suwimol, Wongsakulphasatch. *New Dimension in production and utilization of Hydrogen*. 2020.
5. *Energoclub - Dalle fossili alle rinnovabili*. [Online] <https://www.energoclub.org/page/ossidazione-parziale>.
6. Dincer, Ibrahim. Green methods for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012, Vol. 37.
7. Martins, Antònio Henriques. On the green hydrogen production through gasification processes: A techno-economic approach. *Journal of Cleaner Production*. 2023, Vol. 383.
8. Chisholm, Greig. Hydrogen from water electrolysis. *Storing Energy*. 2022.
9. *G.M.P.E. - Elettrolisi*. [Online] <https://www.gmpe.it/chimica/elettrolisi>.
10. Maria, Puig-Arnavat. Review and analysis of biomass gasification models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010, Vol. 14.
11. Mei, Danhua. Plasma-enabled catalytic dry reforming of CH<sub>4</sub> into syngas, hydrocarbons and oxygenates: Insight into the active metals of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported catalysts. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. 2023, Vol. 67.
12. Shi, Cong. A review of different catalytic systems for dry reforming of methane: Conventional catalysis-alone and plasma-catalytic system. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. 2021, Vol. 46.
13. Harinarayanan, Puliyalil. Selective plasma etching of polymeric substrates for advanced applications. *Nanomaterials*. 2016, Vol. 6.
14. Bogaerts, Annemie. *The 2020 plasma catalysis roadmap*. 2020.

15. Vadikkeetil, Yugesh. Plasma assisted decomposition and reforming of greenhouse gases: A review of current status and emerging trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2022.
16. Zunrong Sheng. Plasma-Enabled Dry Methane Reforming. *Plasma Chemistry and Gas Conversion*. 2018, 3.
17. Ke, Liu. Catalytic Steam Technology of Hydrogen Reforming for the Production and Syngas. *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*.
18. *E-nsight*. [Online] <https://www.e-nsight.com/2020/10/20/idrogeno-steam-reforming/>.
19. Twigg, M.V. Catalyst Handbook. *Wolfe Publishing*. London : s.n., 1989.
20. R.M, Navarro. Hydrogen production by oxidative reforming of hexadecane over Ni and Pt catalysts supported on Ce/La-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Applied Catalysis A: General*. 2006, Vol. 297.
21. Gokon. Kinetics of CO<sub>2</sub> reforming of methane by catalytically activated metallic foam absorber for solar receiver-reactors. 2009, Vol. 34.
22. Richardson. Carbon dioxide reforming of methane with supported rhodium. *Applied Catalysis*. 1990, Vol. 61.
23. Rostrup-Nielsen. Hydrogen and syngas by steam reforming. . *Advances in Catalysis* . 2002, Vol. 47.
24. Trimm. Onboard fuel conversion for hydrogen-fuel-cell-driven vehicles. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. 2001, Vol. 43.
25. Xu. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift. *AIChE Journal*. 1989, Vol. 35.
26. *Aspen Technology* . [Online] <https://sites.ualberta.ca/CMENG/che312/F06ChE416/HsysDocs/AspenHYSYSUserGuide.pdf>.
27. *Aspen Technology* . [Online] <https://studylib.net/doc/8090152/aspen-hsys-operations-guide>.
28. Carrara, A. Simulation of an hydrogen production steam reforming industrial plant for energetic performance prediction. 2010, Vol. 35.

29. Oers. Abiotic resource depletion in LCA: improving characterisation factors for abiotic depletion as recommended in the new Dutch LCA Handbook. *Ministry of Transport, Public Works and Water Management*. 2002.
30. Solomon, S. *The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment. Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2007.
31. Huijbregts, M.A.J. *Priority assessment of toxic substances in LCA. Development and application of the multi-media fate, exposure and effect model USES-LCA*. 1999.
32. Jenkin, M.E. & G.D. Hayman. Photochemical ozone creation potentials for oxygenated volatile organic compounds: sensitivity to variations in kinetic and mechanistic parameters. *Atmospheric Environment*. 1999.
33. Hauschild, M & H. Wenzel. Environmental Assessment of products. *Scientific background*. 1998, Vol. 2.
34. *Gazzetta ufficiale, allegato C, Art. 3, Parte I*.
35. Wegener Sleeswijk, A. Normalisation in product Life Cycle assessment. *An LCA of the Global and European Economic Systems in the year 2000*. 2000.
36. S.Y, Gómez. *RSC Energy and Environment Series*. 2020.
37. Chisholm, Greig. *Storing Energy*. 2022.
38. Kec, ebaş, Ali. Electrochemical hydrogen generation. *Solar Hydrogen Production*. 2019, 25.
39. Buttler, Alexander. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018, Vol. 82.
40. Carmo, M. A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013.
41. Ursua, Alfredo. Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. 2012, Vol. 100.
42. Chandesris, M. Membrane degradation in PEM water electrolyzer: Numerical modeling and experimental evidence of the influence of temperature and current density. *International Journal of Hydrogen Energy*.
43. Zeng, Kai. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2010, Vol. 36.

44. Diguez, P. M. Thermal performance of a commercial alkaline water electrolyzer: Experimental study and mathematical modeling. *International Journal of Hydrogen*. 2008, Vol. 33.
45. Saravanan, Prabhu. An overview of water electrolysis technologies for the production of hydrogen. *New Dimensions in Production and Utilization of Hydrogen*. 2020.
46. Ju, HyungKuk. A comprehensive review of carbon and hydrocarbon assisted water electrolysis for hydrogen production. *Applied Energy*. 2018, Vol. 231.
47. Oldham, K.B. *Fundamentals of Electrochemical Science*. 1993.
48. Newman, J.S. *Electrochemical systems*. 1991.
49. Pickett, D.J. *Electrochemical reactor design*. 1979.
50. Wendt, H. *Electrochemical engineering*. 1999.
51. Bard, A.J. *Electrochemical methods fundamentals and applications*. 2001.
52. Rieger, P.H. *Electrochemistry*. 1987.
53. R.M, Abouatallah. Reactivation of nickel cathodes by dissolved vanadium species during hydrogen evolution in alkaline media. *Electrochimica Acta*. 2001, Vol. 47.
54. Sánchez, Mónica. Aspen Plus model of an alkaline electrolysis system for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020, Vol. 45.
55. *Energycue.it*. [Online] <https://energycue.it/idrogeno-verde-puglia-arrivo-tre-stabilimenti/31292/>.