UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE

Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche

Corso di Laurea triennale in Ingegneria Gestionale

AMMONIACA COME VETTORE ENERGETICO: ESTRAZIONI ED APPLICAZIONI DELL'IDROGENO

AMMONIA AS AN ENERGY CARRIER: EXTRACTIONS AND APPLICATIONS OF HYDROGEN

Relatore: Prof. Fabio Polonara

Tesi di Laurea di:

Enrica Calabrese

A.A. 2022/2023

"I momenti storici nei quali l'umanità riceve un nuovo regalo, che le permette di riordinare le proprie relazioni e quelle dell'ambiente sono veramente rari. Noi viviamo un tale istante. A noi è stato dato il potere del Sole. L'idrogeno è un promettente inizio per un futuro florido dell'umanità sulla Terra. Dipende solo da noi se buttare via tale opportunità, oppure investirla in imprese errate, oppure sfruttarla per il bene dell'umanità."

Jeremy Rifkin

INDICE

INTRODUZIONE…….9

CAPITOLO 1 - L'ammoniaca 12

1.1. Struttura e sintesi……..
1.2. Le caratteristiche…….
1.3. Uso dell'ammoniaca……..
1.4. Stoccaggio, trasporto e distribuzione…….
1.5. Tossicità…….
1.6. Sicurezza……
1.7. Corrosione…….

CAPITOLO 2 - L'ammoniaca come vettore di energia

2.1. Ammoniaca verde……
2.2. Caratteristiche, vantaggi e svantaggi del vettore ammoniaca……..
2.3. Competitività di costo dell'ammoniaca rinnovabile……..
2.4. Stato attuale del mercato dell'ammoniaca……

CAPITOLO 3 - Tecnologie di produzione dell'idrogeno verde dal cracking dell'ammoniaca

3.1. Introduzione……
3.2. Fonti e processi di produzione dell'idrogeno…….
3.3. Processo di conversione dell'ammoniaca in idrogeno……..
3.4. Produzione di idrogeno mediante decomposizione dell'ammoniaca in reattore catalitico…….
3.5. Produzione di idrogeno mediante fotocatalizzatore con illuminazione a diodi ad emissione di luce……
3.6. Produzione di idrogeno da ammoniaca attraverso cella elettrochimica ad acido solido…….
3.7. Produzione di idrogeno verde privo di carbonio con reattore di decomposizione dell'ammoniaca basato sul riscaldamento a induzione…….

CONCLUSIONI ……

ABBREVIAZIONI

AC	Alternating current
ATR	Autothermal reforming
CAGR	Compound Annual Growth Rate
CAPEX	Annual Capital Expenditure
CCS	Carbon capture and storage
CDP	Carbon Disclosure Project
CfD	Contract for difference
CH_4	Methane
CNT	Carbon Nanotube
CO_2	Anidride Carbonica
Cs	Cesium
DAC	Directed Air captured
DBD	Dielectric battery discharge
EL	Electrocatalyst
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy
H_2	Hydrogen
IRENA	International Renewable Energy Agency
LCOH	Levelized cost of hydrogen
LOHC	Liquid organic hydrogen carrier
MRS	Magnetic Resonance Spectroscopy
N_2	Nitrogen
Nad	Nicotinamide adenine dinucleotide

NO_x	Nitrogen oxides
NPK	Nitrogen phosphorus Potassium
OPEX	Operating expenditure
POM	Partial Oxidation of methane
PSA	Pressure swing adsorption
QAFCO	Qatar Fertiliser Company
Ru	Rutenio
Cu	Rame
SAEC	Solid Acid Electrochemical Cell
SMR	Steam methane reforming
TPR	Temperature programmed reduction
USD	United States dollar

Unità di misura

Å	Ångström
atm	Atmosfere
°C	Gradi Celsius
cm^2	centimetro quadro
g	grammo
GJ	Gigajoule

Gt	Gigatonne
GW	Gigawatt
ΔH	Entalpia
K	Kelvin
kg	Kilogrammo
km	Kilometri
kt	Kilotonnellate
kW	Kilowatt
kWh	Kilowatt ora
L	Litri
mA	Milliampere
mJ	Millijoule
MJ	Megajoule
MPa	Megapascal
m/s	Metri al seconso
MMt	Tonnellata Metrica
Mt	Milioni di tonnellate
MW	Megawatt

MWh	Megawatt ora
m^3	Metri cubi
pm	Picomètro
ppm	Parte per milione
sccm	Standard Cubic Centimeters per Minute
t	Tonnellata
t/a	Tonnellata per anno
V	Volt
W	Watt
µm	Micromètro

Introduzione

L'idrogeno è una delle fonti di energia più promettenti per il futuro, grazie alla sua purezza e sostenibilità. Tuttavia, la maggior parte dell'idrogeno utilizzato oggi viene prodotto attraverso processi che emettono anidride carbonica e altri gas serra, il che lo rende meno sostenibile dal punto di vista ambientale. Per affrontare questo problema, c'è un crescente interesse per l'estrazione di idrogeno da fonti rinnovabili come l'ammoniaca verde.

L'ammoniaca verde è una forma di ammoniaca prodotta utilizzando fonti rinnovabili di energia, come l'eolico o il solare, invece di fonti non rinnovabili come il gas naturale o il petrolio. Ciò significa che l'ammoniaca verde è una fonte di idrogeno pulito e sostenibile, con un impatto minimo sull'ambiente. L'estrazione di idrogeno da ammoniaca verde è una tecnologia in rapida evoluzione che sta attirando sempre più attenzione perché offre la possibilità di sfruttare una fonte di idrogeno pulito per alimentare un'ampia gamma di settori, dalla produzione di fertilizzanti all'energia elettrica.

L'estrazione di idrogeno da ammoniaca verde è un processo che utilizza una serie di reazioni chimiche per separare l'idrogeno dall'ammoniaca e trasformarlo in una forma utilizzabile come fonte di energia. Questa tecnologia è molto promettente perché consente di produrre idrogeno in modo pulito e sostenibile, senza emettere gas serra o altri inquinanti. Inoltre, l'idrogeno prodotto tramite questo processo è altamente versatile e può essere utilizzato in una vasta gamma di settori, dalla produzione di fertilizzanti alla generazione di energia elettrica.

Le tecnologie rinnovabili per l'estrazione di idrogeno da ammoniaca verde rappresentano un passo importante verso un futuro più sostenibile basato su fonti di energia pulite e rinnovabili. Queste tecnologie si basano su processi chimici per separare l'idrogeno dall'ammoniaca verde e trasformarlo in una forma utilizzabile come fonte di energia e mirano a sfruttare questa fonte pulita di idrogeno per soddisfare le esigenze energetiche in una vasta gamma di settori, dalla produzione di fertilizzanti alla generazione di energia elettrica.

Le tecnologie rinnovabili per l'estrazione di idrogeno da ammoniaca verde includono processi come la dissociazione termica, la dissociazione elettrolitica e la dissociazione catalitica. Questi processi utilizzano il calore, la corrente elettrica o catalizzatori per separare l'idrogeno dall'ammoniaca verde. Inoltre, le tecnologie rinnovabili per l'estrazione di idrogeno da ammoniaca verde possono essere integrate con fonti di energia rinnovabile per creare sistemi di produzione di idrogeno completamente sostenibili e a zero emissioni. Questo è un importante passo verso un futuro più sostenibile basato su fonti di energia pulite e rinnovabili, e un modo per ridurre l'impatto negativo dell'energia sull'ambiente.Attualmente le tecnologie rinnovabili per l'estrazione di idrogeno da ammoniaca verde rappresentano un'opportunità importante per creare un futuro più sostenibile basato su fonti di energia pulite e rinnovabili. Queste tecnologie promettenti meriteranno ulteriore attenzione e investimento per aiutare a creare un futuro più verde e sostenibile per il pianeta. D’altro canto, l'estrazione di idrogeno da ammoniaca verde offre un'alternativa sostenibile alla produzione di idrogeno convenzionale e sta attirando sempre più

attenzione come fonte di energia pulita e sostenibile per il futuro. Questa tecnologia promettente ha il potenziale per cambiare il modo in cui l'umanità sfrutta l'energia e contribuire a un futuro più sostenibile per il pianeta

Capitolo 1 - L'Ammoniaca

1.1. Struttura e sintesi

L'ammoniaca (NH_3) è un gas incolore tossico e altamente irritante con un odore pungente e soffocante ma rappresenta una delle sostanze chimiche industriali più comunemente prodotte. È usato nell'industria e nel commercio, ed esiste anche naturalmente nell'uomo e nell'ambiente. L'ammoniaca è essenziale per molti processi biologici e funge da precursore per la sintesi di aminoacidi e nucleotidici. Nell'ambiente, l'ammoniaca fa parte del ciclo dell'azoto e viene prodotta nel suolo da processi batterici. L'ammoniaca è prodotta naturalmente anche dalla decomposizione della materia organica, comprese piante, animali e rifiuti animali. Circa l'80% dell'ammoniaca prodotta dall'uomo è utilizzata come fertilizzante, il resto per la produzione di fibre sintetiche, plastica, esplosivi e prodotti detergenti. In forma pura, è conosciuta come ammoniaca anidra ed è igroscopica, ovvero assorbe facilmente l'umidità [1].

L'ammoniaca ha una struttura tetraedrica deformata con angoli di legame N-H di circa 108° in cui l'atomo di azoto ibridato sp^3 si trova al centro e lega i 3 atomi di idrogeno e una distanza di legame N-H pari a 1,017 Å (101,7 pm). La base del tetraedro è costituita da un triangolo equilatero ai cui vertici si trovano i tre atomi di idrogeno mentre il quarto vertice del tetraedro è occupato dal doppietto elettronico solitario dell'azoto.

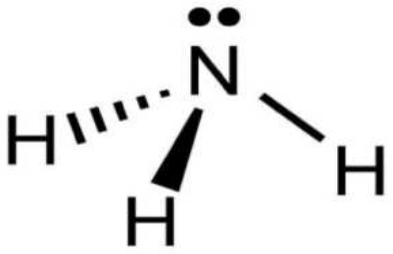


Figura 1. Molecola dell'ammoniaca [2].

Grazie al doppietto elettronico presente sull'azoto, l'ammoniaca è una base secondo Brønsted-Lowry e dà luogo in acqua a soluzioni basiche con una costante $K_b = 1.85 \cdot 10^{-5}$ relativa all'equilibrio:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad (1.1)$$

L'ammoniaca è una molecola polare e forma legami a idrogeno dando luogo così anche se in misura minore rispetto all'acqua alla autoionizzazione secondo l'equilibrio:

$$2\ NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^- \qquad (1.2)$$

Fu isolata per la prima volta dal chimico britannico Joseph Priestley nel 1774 e attualmente viene prodotta su scala industriale secondo il processo Haber – Bosch [2].

Nel 1908 si ebbe il primo brevetto di Haber, che, nel 1909, sintetizzò con successo l'ammoniaca nel suo laboratorio. Un anno dopo, grazie al lavoro ingegneristico di Karl Bosch (1874 -1940,

Premio Nobel per la chimica, insieme con Friedrich Bergius, 1931), iniziò la produzione in un impianto pilota della BASF. Nel 1910 fu brevettato il processo Haber-Bosch per la sintesi dell'ammoniaca e ufficialmente nel 1913 iniziò la produzione di ammoniaca sintetica su scala industriale. La reazione di sintesi dell'ammoniaca è una reazione d'equilibrio esotermica ($\Delta H = -92$ kJ/mol), dove tutte le sostanze sono presenti allo stato gassoso. Per ottenere una buona resa, cioè per fare in modo che l'equilibrio sia spostato verso destra, il metodo Haber-Bosch utilizza il principio dell'equilibrio mobile. In particolare, la reazione viene fatta avvenire:

- ad alte concentrazioni di reagenti, in modo da aumentare la velocità della reazione diretta;

- in un recipiente in cui vi siano spruzzi d'acqua, in modo che l'ammoniaca formata si sciolga facilmente, sia eliminata dal recipiente di reazione e si sottragga all'equilibrio; la diminuzione della concentrazione di prodotto favorisce la reazione diretta;

- ad alte pressioni, perché tutti i componenti dell'equilibrio sono allo stato gassoso e il numero delle moli dei reagenti è doppio di quello del prodotto; il processo di sintesi dell'ammoniaca fece nascere la tecnologia delle alte pressioni;
- raffreddando il contenitore di reazione, in quanto la reazione è esotermica;

➢ in presenza di un catalizzatore di ferro attivato con ossidi di alluminio e potassio, per aumentare la velocità di reazione [3].

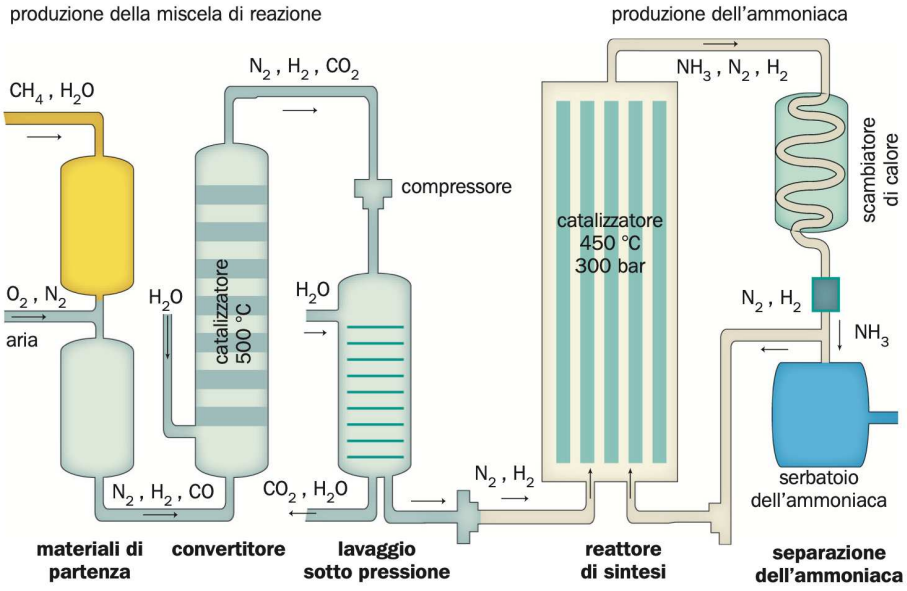


Figura 2. Metodo per ottenere l'ammoniaca [4].

La reazione è una sintesi, che porta 1 mole di azoto molecolare (N_2) a reagire con 2 moli di idrogeno molecolare (H_2) per ottenere 2 moli di ammoniaca.

$$N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) \leftrightarrows 2\,NH_3\,(g) \qquad (1.3)$$

Questa reazione è esoterma, ovvero libera energia nell'ambiente e di conseguenza risulterà favorita dal punto di vista termodinamico. Nonostante ciò, non avviene a temperatura ambiente (25°C) e a

pressione atmosferica (1 atm), in quanto in queste condizioni la velocità della reazione è praticamente nulla. L'azoto atmosferico, infatti, è poco reattivo a condizioni standard, presenta un'elevata stabilità e quindi è difficile fissarlo in altre molecole. Per aumentare la velocità sarebbe necessario riscaldare l'ambiente, causando un aumento della temperatura, ma in quanto reazione esoterma la reazione andrebbe verso i reagenti, decomponendo l'eventuale ammoniaca prodotta.

Temperatura	K_{eq}	Velocità
25 °C	$4{,}05 \cdot 10^{8}$	molto bassa
450 °C	$2{,}74 \cdot 10^{-1}$	alta
700 °C	$2{,}02 \cdot 10^{-2}$	molto alta

Tabella 1. Relazioni tra temperatura, K_{eq} e velocità di sintesi dell'ammoniaca. Un aumento di temperatura provoca un aumento della velocità di sintesi dell'ammoniaca. Contemporaneamente, però,il valore di K_{eq} e quindi la resa della reazione diminuisce molto [4].

Un altro elemento in grado teoricamente di favorire questa reazione è la pressione, in quanto un suo aumento la spinge verso questi prodotti, ma allo stesso tempo la resa di ammoniaca risulta ridotta. La reazione sfrutta infatti il principio dell'equilibrio mobile in fase gassosa (Principio di Le Chatelier).

Si tratta dunque di trovare una soluzione di compromesso tra due opposte esigenze. Il chimico tedesco F. Haber, dopo numerose prove, decise di far funzionare gli impianti a una temperatura

comunque abbastanza alta, intorno ai 400-500 °C, per poter contare su una velocità di reazione accettabile. Per aumentare ancora la velocità del processo, Haber riuscì a mettere a punto un catalizzatore specifico e anche relativamente economico, il ferro. Furono quindi realizzate sottili reticelle di questo metallo (insieme a tracce di ossidi di ferro e di potassio) e con esse furono ricoperte le pareti interne del reattore in cui avviene la reazione tra idrogeno e azoto (figura 3).

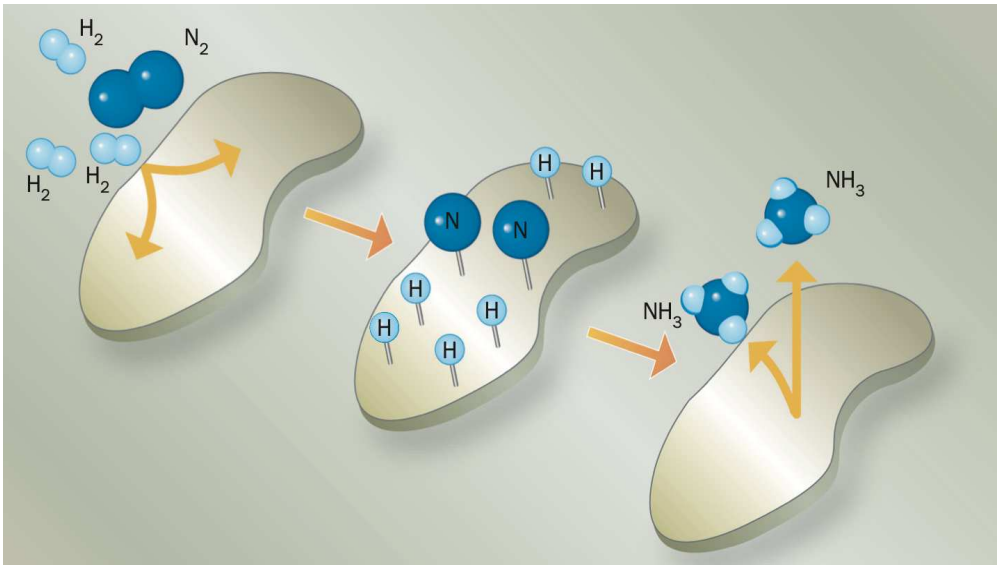


Figura 3. L'azione del catalizzatore nella reazione di sintesi dell'ammoniaca [4].

Lo studio cinetico della sintesi dell'ammoniaca ha permesso di accertare che un passaggio decisivo del meccanismo di reazione è costituito dalla rottura dei legami tra gli atomi nella molecola di azoto. Il catalizzatore interviene proprio in questa fase: esso trattiene (o adsorbe) sulla sua superficie le molecole di N_2 e rende possibile la loro dissociazione in atomi, così come quella delle molecole di H_2. Gli

atomi liberi possono reagire così più rapidamente per formare le molecole di NH che non vengono trattenute dagli atomi di ferro e che si staccano dalla superficie. In questo modo i centri attivi del catalizzatore si rendono liberi per adsorbire altre molecole di azoto e di idrogeno.

Nel processo di sintesi dell'ammoniaca così catalizzato, la reazione raggiunge l'equilibrio in minor tempo. Naturalmente viene accelerata anche la reazione inversa ma Haber riuscì a migliorare ancora il rendimento economico del processo per altra via. Un passo decisivo per la definitiva messa a punto del processo fu compiuto infatti quando, con l'apporto fondamentale dell'ingegnere chimico tedesco Carl Bosch, si riuscì a costruire un impianto in grado di reggere pressioni elevate. Haber, infatti, sapeva che in questo modo, sulla base del principio di Le Châtelier, l'equilibrio della reazione di sintesi dell'ammoniaca si sposta nella direzione in cui diminuisce il numero di molecole, cioè a destra. Si riuscì così ad aumentare moltissimo la resa della reazione: infatti, operando alla pressione di 300 bar, si trasforma in ammoniaca più del 30% dei reagenti. Fu così possibile realizzare il primo grande impianto per la produzione chimica su larga scala dell'ammoniaca, una materia prima fondamentale e una delle sostanze prodotte in maggiore quantità nel mondo.
Questo processo rappresenta oggi praticamente l'unica fonte di ammoniaca prodotta nel mondo. Esso costituisce anche un modo intelligente di sfruttare una risorsa pressoché illimitata (l'azoto dell'aria) per riuscire ad aumentare, attraverso l'uso di fertilizzanti

azotati, la produttività dei terreni agricoli e soddisfare così i bisogni alimentari di una buona parte dell'umanità [4].

1.2 Caratteristiche dell'ammoniaca

L'ammoniaca è un composto di azoto e idrogeno e a pressione atmosferica e temperature normali è un gas incolore con un caratteristico odore pungente. A pressioni più elevate l'ammoniaca diventa un liquido, facilitando il trasporto e la sua conservazione. Il potere calorifico tipico dell'ammoniaca è simile al metanolo. Come con la maggior parte dei combustibili alternativi, ha una densità energetica inferiore rispetto agli oli combustibili, quindi produrre lo stesso contenuto energetico richiederebbe circa 2,4 volte più volume rispetto ai combustibili a base di petrolio. Le proprietà dell'ammoniaca sono elencate nella Tabella 2.

Ammonia Property	Value
Energy density (MJ/L)	12.7
Latent heat of vaporization (MJ/kg)	188
Heat of vaporization (kJ/kg)	1371
Autoignition temperature (°C)	651
Minimum ignition energy (mJ)	680
Liquid density (kg/m³)	600
Adiabatic flame temperature at 1 bar (°C)	1800
Molecular weight (g/mol)	17.031
Melting point (°C)	-77.7
Boiling point at 1 bar (°C)	-33.6
Critical temperature (°C)	132.25
Critical pressure (bar)	113
Flammable range in dry air (%)	15.15 to 27.35
Cetane number	0
Octane number	~130

Tabella 2. Proprietà dell'ammoniaca [5].

L'NH_3 ha anche un intervallo di infiammabilità relativamente ristretto rispetto ad altri combustibili considerati, ed è tossico e molto reattivo. Da qui il Codice internazionale per la costruzione e l'equipaggiamento di navi che trasportano gas liquefatti alla rinfusa, specificano severi requisiti sui materiali che può essere utilizzato per contenere l'ammoniaca e sulle caratteristiche progettuali necessarie a un impianto per ridurre al minimo il rischio di esporre il personale all'avvelenamento da NH_3. Elenca anche inoltre tutti i dispositivi di protezione individuale necessari per gestire in sicurezza il carburante [5].

1.3. Uso dell'ammoniaca

I fertilizzanti a base di azoto rappresentano circa l'80% della domanda totale odierna di ammoniaca. Altri mercati includono la produzione di prodotti chimici, plastica e tessuti (acrilonitrile, melamina); l'industria mineraria (esplosivi a base di nitrato di ammonio a bassa densità, processi di brillantatura dei metalli), farmaceutica; refrigerazione; trattamento dei rifiuti; e trattamento dell'aria, come l'abbattimento degli ossidi di azoto (NO_x). Circa 0,36 Mt di ammoniaca all'anno sono attualmente utilizzati come refrigerante in Nord America e, sebbene debba essere gestita con attenzione poiché è una sostanza chimica velenosa, ha il vantaggio di avere un impatto globale potenziale di riscaldamento pari a zero. L'ammoniaca viene anche proposta come combustibile privo di carbonio e vettore di idrogeno. Tuttavia, l'ammoniaca non viene attualmente utilizzata per queste applicazioni al di là dei progetti di ricerca, sviluppo e dimostrazione. Il ruolo dell'ammoniaca come combustibile e vettore di idrogeno è discussa nel capitolo successivo.

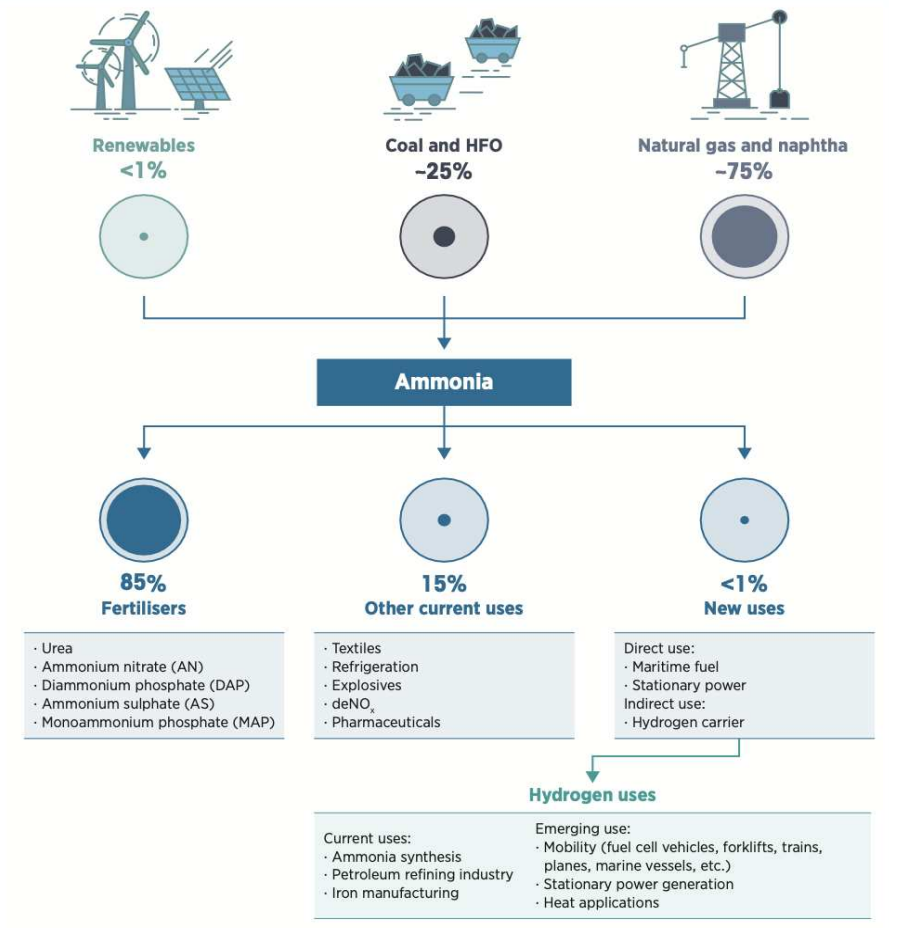


Figura 4. Produzione e uso dell'ammoniaca [7].

Nel corso degli anni, i fertilizzanti derivati dall'ammoniaca sono diventati indispensabili per l'agricoltura moderna, sostenendo attualmente circa la metà della popolazione mondiale.
L'urea ($CO[NH_2]_2$) rappresenta circa il 55% di tutta l'ammoniaca prodotta e il nitrato di ammonio (NH_4NO_3) rappresenta circa il 15% (Figura 5). Altri fertilizzanti azotati includono vari nitrati, fosfato monoammonico e diammonico, solfato di ammonio, così come miscele di fertilizzanti azotati come la soluzione di nitrato di urea e ammonio e fertilizzanti NPK, che miscelano l'azoto con gli altri

nutrienti chiave, come il potassio e il fosfato. Il fertilizzante ottimale dipende fortemente dalla coltura e dall'ubicazione. I nitrati rappresentano quasi la metà dell'applicazione di fertilizzante in Europa, mentre l'applicazione diretta di ammoniaca come fertilizzante rappresenta un quarto dell'applicazione totale di fertilizzante negli Stati Uniti (Figura 5). Nel resto del mondo, l'urea è il fertilizzante dominante. I primi fertilizzanti fossil-free dovrebbero essere disponibili in Europa nel 2023, quando la cooperativa agricola svedese Lantmännen inizierà a commercializzare fertilizzanti nitrati derivati dall'ammoniaca rinnovabile prodotta in Norvegia da Yara, con una riduzione prevista dell'impronta di carbonio dell'80-90% [6].

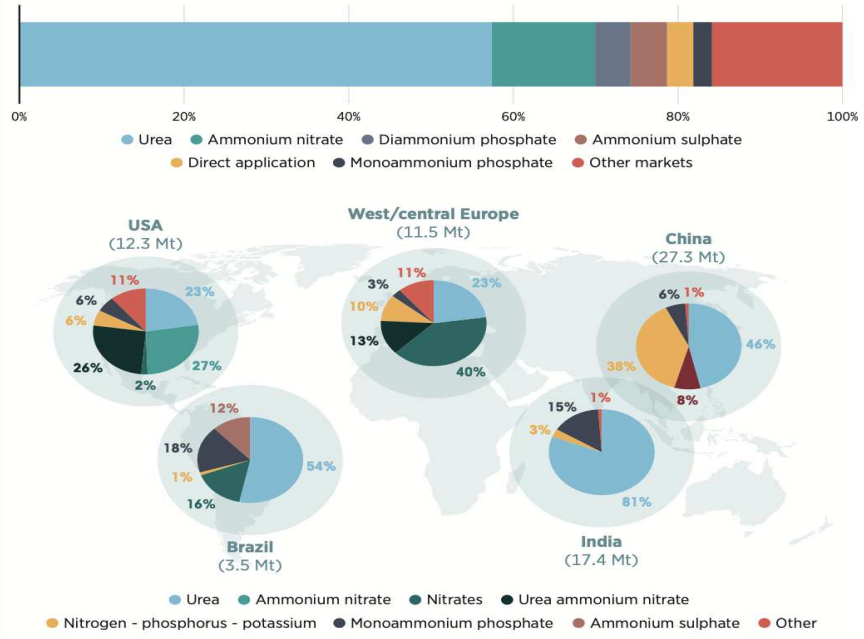


Figura 5. Questa mappa è fornita solo a scopo illustrativo [14].

Il nitrato di ammonio (NH_4NO_3) è prodotto dall'ammoniaca e dall'acido nitrico, un intermedio prodotto dall'ammoniaca. Il nitrato

di ammonio è l'elemento costitutivo di tutti i fertilizzanti a base di nitrato inorganico e non contiene carbonio, quindi l'eliminazione delle emissioni di produzione può essere ottenuta decarbonizzando l'ammoniaca in materia prima.

D'altra parte, l'urea viene prodotta combinando l'ammoniaca con il CO_2. L'urea richiede 0,75 tonnellate di CO_2 per tonnellata di urea, o circa 1,3 tonnellate di materia prima di CO_2 per tonnellata di materia prima di ammoniaca, approssimativamente pari alla CO_2 ad alta purezza del flusso prodotto come sottoprodotto della produzione di idrogeno dal reforming del gas naturale. Gli impianti integrati di ammoniaca-urea basati su gas naturale sono quindi comuni, con basse emissioni di CO_2 in loco. Tuttavia, tutta la CO_2 contenuta nella molecola di urea viene rilasciata nell'atmosfera quando viene applicata come fertilizzante. È possibile ridurre l'impronta di carbonio dell'urea combinando la CO_2 proveniente da altri settori, come l'acciaio o la produzione di energia, con l'ammoniaca a basso tenore di carbonio. L'urea può essere completamente decarbonizzata combinando l'ammoniaca rinnovabile con fonti circolari di carbonio, come la CO_2 atmosferica o la biomassa. Sfide simili per la decarbonizzazione esistono per il metanolo [7], causando concorrenza per la CO_2 circolare Potrebbe essere necessaria una transizione dall'urea ad altri fertilizzanti [8]. Si prevede che il ruolo della biomassa per la produzione di urea sarà limitato a causa della disponibilità limitata di biomassa a basso costo e degli usi in altri settori difficili da abbattere. Rimozione di CO_2 dall'atmosfera attraverso l'aria diretta cattura è attualmente costoso, anche a causa di apparecchiature su piccola scala. A lungo

termine, il DAC potrebbe costare circa 65 USD per tonnellata di CO_2, con un costo aggiuntivo di 50 USD per tonnellata di CO_2 tonnellata di urea. Per riferimento, il prezzo di mercato dell'urea era di circa 200-300 USD per tonnellata nel 2020, con un conseguente aumento del prezzo di circa il 20% in caso di utilizzo del DAC per la purificazione della CO.

Per riferimento, il prezzo di mercato dell'urea era di circa 200-300 USD per tonnellata nel 2020, con un conseguente aumento del prezzo di circa il 20% in caso di utilizzo del DAC per la purificazione della CO_2.

La decarbonizzazione dell'intera catena del valore dei mercati attuali, dalla produzione all'utilizzo dell'ammoniaca, richiede cambiamenti infrastrutturali significativi nonché importanti investimenti. I grandi produttori di ammoniaca si stanno ora impegnando a ridurre la loro impronta di carbonio. Nel Stati Uniti, CF Industries, il più grande produttore di ammoniaca con 10 Mt di capacità, ha annunciato che produrrà solo ammoniaca a zero emissioni di carbonio entro il 2050 [9]. Allo stesso modo, il produttore norvegese di ammoniaca Yara, il secondo più grande al mondo con circa 8,5 Mt di capacità in 17 unità, si è impegnata per una catena del valore CO_2 neutrale entro il 2050 [10].

La certificazione dei fertilizzanti, i regolamenti governativi, le tasse sul carbonio e i permessi sul carbonio sono incentivi per i fertilizzanti a zero emissioni di carbonio a valore aggiunto, in quanto ciò consente la produzione alimentare con una catena del valore a zero emissioni di carbonio zero emissioni da parte delle grandi aziende alimentari, così come dal comportamento dei

consumatori. Le grandi aziende alimentari che si sono impegnate a essere carbon neutral entro il 2050 si affidano agli agricoltori a contratto, il che può essere un incentivo per i fertilizzanti decarbonizzanti. Tuttavia, i fertilizzanti rappresentano un costo significativo per gli agricoltori, quindi il rischio di aumenti del prezzo dei fertilizzanti non dovrebbe essere sostenuto esclusivamente dall'agricoltore, ma mitigato e distribuito attraverso la catena del valore.

Oltre alla decarbonizzazione della catena di approvvigionamento, il settore agricolo richiede una migliore efficienza nell'uso dei nutrienti, poiché metà dell'azoto applicato a un campo è attualmente emesso nell'ambiente [11]. I cambiamenti nell'uso del suolo rappresentano quasi la metà delle emissioni di CO_2 equivalenti in agricoltura, tuttavia, una sfida principale nel settore agricolo è bilanciare la necessità di maggiori rese da terreni limitati con una migliore efficienza nell'uso dei fertilizzanti.

1.4. Stoccaggio, trasporto e distribuzione

L'ammoniaca viene prodotta principalmente in Asia, che ha più della metà della capacità di produzione globale di ammoniaca (Figura 6). La regione Asia-Pacifico rappresenta anche più della metà del consumo mondiale di ammoniaca, principalmente per le attività agricole. I maggiori consumatori di ammoniaca a base di fertilizzanti sono Cina e India (Figura 5). Altri consumatori di ammoniaca, dal più grande al più piccolo, sono: Nord America, Europa, Sud America, Medio Oriente e Africa.

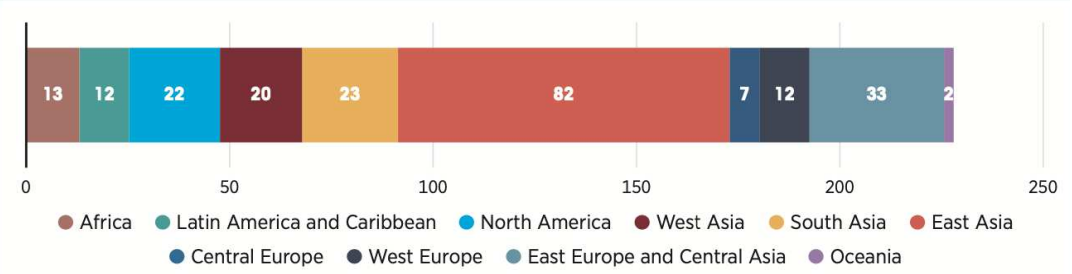


Figura 6. Ammonia production capacity by region in 2020 [7].

L'ammoniaca è stata maneggiata in grandi quantità per molti decenni e vi è un'elevata maturità delle tecnologie di stoccaggio, trasporto e distribuzione, nonché formazione, codici e standard del settore e regolamenti che devono essere osservati per garantire sicurezza e protezione [12]. L'ammoniaca viene trasportata su strada, treno, nave e condutture [13]. In totale, circa 25-30 Mt di ammoniaca vengono trasportati annualmente.

Ogni anno vengono trasportate via nave circa 18-20 Mt di ammoniaca [14]. Sono in funzione circa 170 navi in grado di trasportare ammoniaca, di cui 40 trasportano ammoniaca su base continua [15]. Una mappa dell'importazione di ammoniaca/ i terminali di esportazione e le rotte commerciali sono mostrati nella Figura 7.

L'ammoniaca può essere trasportata tramite gasdotto, e sia i gasdotti del gas naturale che i gasdotti possono essere adattati a tale scopo [16]. Circa 1,5 Mt di ammoniaca vengono trasportati ogni anno negli Stati Uniti attraverso 3.220 chilometri di condotte in acciaio al carbonio dolce che collegano sette stati [17],[18],[19],[20]. Nella Federazione Russa, l'ammoniaca viene trasportata attraverso 2.424 chilometri tramite condutture da un sito di produzione da Togliatti

alla città portuale di Odessa in Ucraina [18], [13]. Il gasdotto Togliatti-Odessa ha una capacità di 3-5 Mt di ammoniaca all'anno [21].

Anche il trasporto di ammoniaca tramite oleodotto è comune su brevi distanze in Europa, con oleodotti tipici che si estendono per 1-12 chilometri nelle aree industriali, sebbene in Italia si trovi un oleodotto più lungo di 74 chilometri [18]. L'ammoniaca viene trasportata principalmente su rotaia in Europa, per un totale di circa 1,5 Mt all'anno [13].



Figura 7. Infrastruttura di spedizione dell'ammoniaca, mappa termica dei vettori di ammoniaca liquida, nonché strutture di carico e scarico dell'ammoniaca[42].

Su larga scala (> 5 kilotonnellate [kt] di ammoniaca), l'ammoniaca viene liquefatta mediante refrigerazione, a -33°C e pressione atmosferica [22]. I più grandi serbatoi di stoccaggio di ammoniaca possono immagazzinare fino a 50 kt [23], [24].

I grandi impianti di stoccaggio dell'ammoniaca sono generalmente situati nei porti vicino agli impianti di produzione dell'ammoniaca, con una capacità di stoccaggio dell'ammoniaca fino a 150 kt suddivisa su più serbatoi. Su scala ridotta (< 1,5 kt di ammoniaca) ,

l'ammoniaca viene liquefatta mediante pressione, conservata a temperatura ambiente e 16-18 bar [25].
Negli Stati Uniti, dove l'ammoniaca viene utilizzata direttamente come fertilizzante, ci sono più di 10000 depositi di ammoniaca, principalmente nella fascia del mais del Midwest; nel solo Iowa esistono più di 1.000 impianti di stoccaggio dell'ammoniaca, con una capacità totale di circa 800 kt [26]. Lo stoccaggio dell'ammoniaca è comune anche nelle zone costiere presso i porti e i terminali di importazione/esportazione, nonché presso le centrali a carbone centrali elettriche, impianti di trattamento delle acque reflue e celle frigorifere.

1.5. Tossicità

L'ammoniaca è una sostanza chimica ampiamente utilizzata e disponibile in commercio. L'ammoniaca si trova in natura ed è tossica in forma concentrata. È classificata come sostanza pericolosa ed è soggetto a severi obblighi di segnalazione da parte delle strutture che la producono, la conservano o la utilizzano in quantità significative. La soglia di odore dell'ammoniaca è molto bassa, compresa tra 0,037 e 1,0 ppm, il che significa che può essere rilevata dalla maggior parte delle persone a basse concentrazioni, che non costituiscono un rischio per la salute. I limiti di esposizione ammissibili per l'uomo all'ammoniaca utilizzando diverse metodologie sono mostrati nella Tabella 3.

Guideline*	10 min	30 min	1 hour	4 hour	8 hour
AEGL-1[a,b]	30 ppm	30 ppm	30 ppm	30 ppm	30 ppm
AEGL-2[c]	220 ppm	220 ppm	160 ppm	110 ppm	110 ppm
AEGL-3[d]	2,700 ppm	1,600 ppm	1,100 ppm	550 ppm	390 ppm
ERPG-1 (AIHA)[e]	–	–	25 ppm	–	–
ERPG-2 (AIHA)[e]	–	–	150 ppm	–	–
ERPG-3 (AIHA)[e]	–	–	750 ppm	–	–
EEGL (NRC)[f]	–	–	100 ppm	–	100 ppm (24 hour)
PEL-TWA (OSHA)[g]	–	–	–	–	50 ppm
IDLH (NIOSH)[h]	–	300 ppm	–	–	–
REL-TWA (NIOSH)[i]	–	–	–	–	25 ppm
REL-STEL (NIOSH)[j]	35 ppm (15 min)	–	–	–	–
TLV-TWA (ACGIH)[k]	–	–	–	–	25 ppm
TLV-STEL (ACGIH)[l]	35 ppm (15 min)	–	–	–	–
MAK (Germany)[m,n]	–	–	–	–	20 ppm
OELV (Sweden)[o] (Dutch)	50 ppm (15 min)	–	–	–	25 ppm
SMAC[p]	–	–	20 ppm	–	14 ppm (24 hour)
OSHA[q]	–	–	–	–	50 ppm

Tabella 3. Ammonia Acute Exposure Guideline Levels - Standards and Guidelines [5].

L'ammoniaca è tossica per l'uomo. L'esposizione all'ammoniaca deve essere limitata ai limiti consentiti per la sicurezza del personale. A basse concentrazioni, l'ammoniaca può essere irritante per gli occhi, i polmoni e la pelle e ad alte concentrazioni o per contatto diretto è immediatamente pericolosa per la vita.

I sintomi includono difficoltà respiratorie, dolore toracico, broncospasmo e, nel peggiore dei casi, edema polmonare, in cui il liquido riempie i polmoni e può provocare insufficienza respiratoria. Il contatto della pelle con alte concentrazioni di ammoniaca anidra

può causare gravi ustioni chimiche. L'esposizione agli occhi può causare dolore e lacrimazione eccessiva, oltre a lesioni alle cornee. L'esposizione acuta all'ammoniaca anidra nella sua forma liquida può causare arrossamento, gonfiore, ulcere sulla pelle e congelamento. Se viene a contatto con gli occhi può causare dolore, arrossamento, gonfiore della congiuntiva, danni all'iride e alla cornea, glaucoma e cataratta [5].

1.6. Sicurezza

L'ammoniaca è un gas infiammabile con un intervallo di infiammabilità ristretto. Il suo range di infiammabilità in aria secca è compreso tra il 15,15% e il 27,35%. Ha una temperatura di autoaccensione di 651 °C.

Il rischio di un incendio di ammoniaca è inferiore rispetto ad altri combustibili a causa del suo intervallo di infiammabilità ristretto, energia di accensione relativamente elevata (2-3 ordini di grandezza superiore rispetto ai comuni idrocarburi) e bassa velocità di combustione laminare (più di quattro volte inferiore rispetto al metano [< 0,010 m/s]). Tuttavia, esiste la possibilità di incendi di ammoniaca nelle giuste condizioni e i principi di sicurezza richiedono che l'ammoniaca sia isolata da qualsiasi fonte di ignizione. I rischi di incendio dell'ammoniaca miscelata con altri combustibili e oli lubrificanti devono essere studiati oltre alla combustione di ammoniaca pura. Tali miscele di carburante possono avere una portata esplosiva molto più ampia.

L'ammoniaca può reagire con alogeni, interalogeni e ossidanti e può causare reazioni violente o esplosioni. Pertanto, l'ammoniaca deve

essere conservata in un luogo fresco e ben ventilato, lontano da fonti di ignizione e separata da altri prodotti chimici, in particolare gas ossidanti (cloro, bromo e iodio) e acidi. I sistemi di diluizione possono essere utilizzati per evitare l'intervallo di infiammabilità dell'ammoniaca. Il Centro nazionale per le informazioni sulla biotecnologia degli Stati Uniti raccomanda che i piccoli incendi che coinvolgono l'ammoniaca possano essere estinti con prodotti chimici secchi o CO_2 e che i grandi incendi di ammoniaca possano essere estinti attraverso spruzzi d'acqua, nebbia o schiuma, ma è necessario prestare attenzione per prevenire la contaminazione ambientale da acqua diluita /deflusso [5].

1.7. Corrosione

L'ammoniaca è incompatibile con vari materiali industriali, e in presenza di umidità reagisce con e corrode rame, ottone, zinco e varie leghe formando un colore verdastro/blu. L'ammoniaca è un agente riducente alcalino e reagisce con acidi, alogeni e agenti ossidanti. I materiali devono essere accuratamente selezionati quando l'ammoniaca viene utilizzata a bordo di una nave. Ferro, acciaio e specifiche leghe non ferrose resistenti all'ammoniaca dovrebbero essere utilizzate per serbatoi, tubazioni e componenti strutturali in cui viene utilizzata l'ammoniaca. La tensocorrosione è indotta e procede rapidamente ad alte temperature nell'acciaio quando vengono introdotti livelli di ossigeno superiori a pochi ppm nell'ammoniaca liquida. Il codice IGC delinea i requisiti per i componenti delle tubazioni, le cisterne di carico e le attrezzature a contatto con il liquido o il vapore di ammoniaca [5].

Capitolo 2 - L’ammoniaca come vettore di energia

2.1. Ammoniaca verde

L’espansione della penetrazione delle energie rinnovabili sono state identificate come soluzioni più promettenti per ottenere basse emissioni di carbonio nel settore energetico. Tuttavia, la natura

intermittente dell’energia rinnovabile è la principale difficoltà incontrata dalle reti che non sono progettate per l’energia rinnovabile a causa della scarsa idoneità delle reti da un punto di vista tecnico ed economico. Si parla sempre più di idrogeno verde, che risulta essere adatto per lo stoccaggio di grandi masse di energia a causa della sua elevata densità di energia gravimetrica e dalla mancanza di emissioni di carbonio durante la generazione di energia [27]. Oltre allo stoccaggio di energia ha differenti applicazioni versatili, ad esempio, può sostituire il coke, come agente riducente nell’industria siderurgica, è un'importante materia prima nella produzione chimica e un combustibile pulito. Inoltre l’infrastruttura del gas esistente è compatibile con l’idrogeno e quindi richiede minori investimenti per l’ammodernamento. Considerando la crisi energetica globale e l'esaurimento dei giacimenti di combustibili fossili, sono urgentemente necessari combustibili alternativi per garantire la sicurezza energetica, poiché le previsioni di diversi istituti hanno rivelato che la produzione di petrolio si sta avvicinando o ha già raggiunto il suo picco [28]. La produzione di ammoniaca rappresenta circa il 45% del consumo globale di idrogeno, ovvero circa 33Mt di idrogeno nel 2020. La sostituzione dell’ammoniaca come ammoniaca rinnovabile prodotta da idrogeno rinnovabile risulta essere un'ottima opportunità di azione per la decarbonizzazione del settore chimico in quanto essa viene proposta come vettore di idrogeno per il trasporto a lunga distanza.

Le proiezioni dell'Agenzia internazionale per le energie rinnovabili (IRENA) stimano che entro il 2050, in uno scenario allineato con

l'obiettivo dell'Accordo di Parigi di mantenere l'aumento della temperatura globale entro 1,5 °C, questa transizione porterebbe a un mercato di 688 Mt di ammoniaca, quasi quattro volte più grande del mercato odierno. Questa ammoniaca verrebbe decarbonizzata, con 566 Mt di nuova produzione di ammoniaca rinnovabile (da idrogeno rinnovabile ed energia rinnovabile), integrata con la produzione di ammoniaca a base fossile in combinazione con la cattura e lo stoccaggio del carbonio (CCS) [5].

2.2. Caratteristiche, vantaggi e svantaggi del vettore ammoniaca

Tra i possibili vettori di idrogeno, l'ammoniaca si distingue come soluzione carbon-free e dispacciabile che consente di immagazzinare grandi quantità di elettricità rinnovabile e rappresenta una soluzione relativamente a basso costo per uno stoccaggio e una trasmissione di energia a zero emissioni di carbonio che siano efficaci e sicure [29].

In quanto efficace trasportatore di idrogeno, l'ammoniaca può contare su una solida infrastruttura di stoccaggio e distribuzione, una regolamentazione consolidata e un record di sicurezza tracciabile nel settore negli ultimi 75 anni [30]. D'altro canto, l'idrogeno (H_2), che produce acqua utilizzata nei motori o nelle celle a combustibile per la generazione di energia, è considerato un combustibile pulito per eccellenza. Sulla base delle tecnologie attuali, l'idrogeno viene spesso immagazzinato allo stato liquido (liquefazione) o in recipienti ad alta pressione (idrogeno compresso). Entrambi gli approcci comportano un investimento di capitale molto elevato poiché l'idrogeno richiede una temperatura

criogenica di -253°C per essere in forma liquida o un contenitore in grado di sostenere una pressione fino a 70 MPa quando compresso a temperatura ambiente [6]. Inoltre, il trasporto e lo stoccaggio di idrogeno in qualsiasi forma può imporre rischi imprevisti alla comunità a causa del suo ampio intervallo di infiammabilità (4% - 75,6% in volume nell'aria) e della bassa energia di accensione (0,17 mJ per un valore stechiometrico). L'ammoniaca, pur essendo un gas a temperatura ambiente e pressione atmosferica, può essere trasformata in un liquido mediante compressione a sole 10 atm o raffreddamento a meno 27F (-33°C). In questo stato, la densità energetica dell'ammoniaca è di circa 3 chilowattora per litro, che è inferiore a quella dei combustibili fossili standard ma comunque superiore a quella dell'idrogeno.

In alternativa, l'idrogeno può essere immagazzinato in modo sicuro mediante stoccaggio chimico utilizzando un vettore di idrogeno in quanto lo stoccaggio dell'idrogeno presenta alcune limitazioni in termini di costi e sicurezza. Sono necessari spazi maggiori e dispositivi più grandi per ottenere una densità di energia volumetrica inferiore per la stessa unità di energia immagazzinata, il che si traduce in una riduzione dei costi. Per contrastare la bassa densità volumetrica, l'elevata infiammabilità e la perdita di energia dello stoccaggio dell'idrogeno, i ricercatori hanno proposto altri combustibili sintetici rinnovabili, come l'ammoniaca (NH_3) che ha recentemente, attirato molta attenzione grazie al suo alto contenuto di idrogeno, alla facilità di liquefazione in condizioni miti [31,32] e alla sua densità enegetica elevata.

Sempre più paesi hanno iniziato a includere l'ammoniaca come combustibile a basse emissioni di carbonio nelle loro politiche relative all'energia. Molto recentemente, nel gennaio 2020, la Camera dei rappresentanti degli Stati Uniti ha pubblicato un progetto di legge che definisce specificamente l'ammoniaca come un "combustibile a basse emissioni di carbonio" [33].
Un mese dopo, la Royal Society del Regno Unito ha pubblicato un briefing politico intitolato "Ammoniaca: fertilizzante, combustibile ed energia a zero emissioni di carbonio", fornendo informazioni e analisi per assistere lo sviluppo di politiche di regolamentazione per l'utilizzo dell'ammoniaca all'interno del portafoglio di tecnologie per l'energia pulita [34].
Chiaramente, il potenziale dell'ammoniaca per un futuro di energia pulita è stato sempre più realizzato e ha finalmente raggiunto un livello più alto all'interno dei responsabili politici.

L'ammoniaca, con una formula molecolare di NH_3 , ha un contenuto di idrogeno del 17,6% in peso e non contiene carbonio. Può essere facilmente decomposto in una miscela di gas al 75% di H_2 e al 25% di N_2, offrendo un rendimento elevato e una generazione di idrogeno pulito con zero emissioni di carbonio. Al contrario, i comuni combustibili a base di carbonio come il metanolo (CH_3OH) e il metano (CH_4) produrrebbero inevitabilmente CO_2 durante il processo di generazione di energia o di produzione di idrogeno.

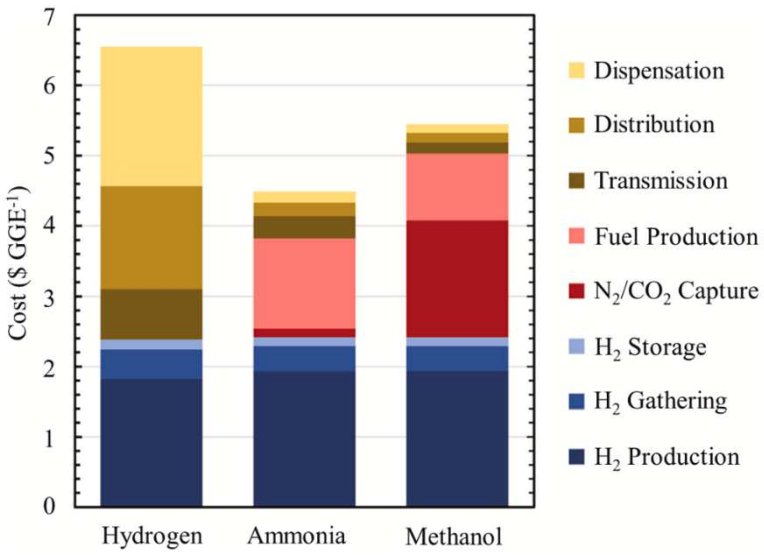


Figura 8. Confronto del costo sorgente-serbatoio per idrogeno, ammoniaca e metanolo prodotti utilizzando energia rinnovabile [35].

La figura 9 mostra le densità gravimetriche e volumetriche di H_2 dei serbatoi di ammoniaca e H_2 liquido [36 ,37]. I serbatoi di ammoniaca hanno una grande densità gravimetrica di idrogeno del 10 e 12% in peso, che è circa 2 volte maggiore di quella dei serbatoi di H_2 liquido al di sotto del peso del serbatoio di 1.000 kg (4,7e5,1% in peso).

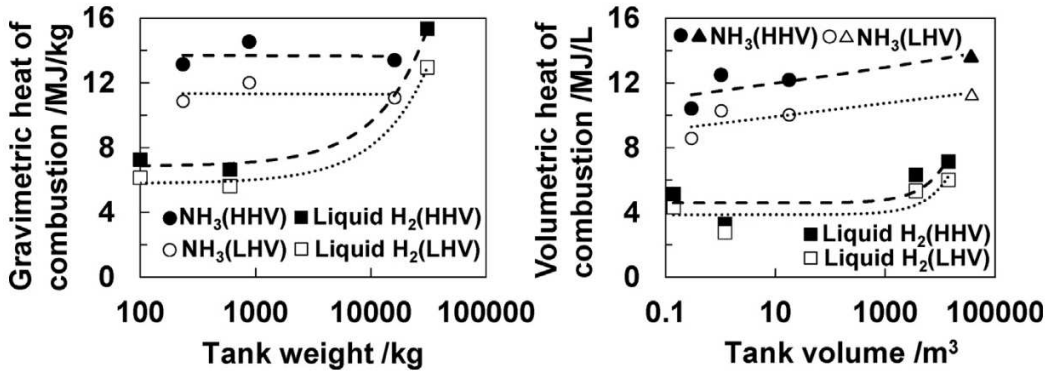


Figura 9. Calori gravimetrici e volumetrici di combustione di NH3 e serbatoio di H2 liquido (densità di NH_3 liquido a 1 MPa e 298K: 0,603 g/cm3, densità di NH_3 liquido a 0,1 MPa e 240K: 0,682 g/cm3) [38].

Risulta però che la densità energetica volumetrica dell'ammoniaca liquida (12,9 MJ/L) è molto superiore a quella dell'idrogeno liquido (8,6 MJ/L), con una capacità di stoccaggio dell'idrogeno superiore (121 kg-H_2/m^3 contro 70,8 kg-H_2/m^3) [38].

L'ammoniaca si liquefa facilmente per compressione a 1 MPa e 25 C con una tensione di vapore simile al propano. L'ammoniaca ha anche un'elevata densità gravimetrica dell'idrogeno del 17,8% in peso e un'elevata densità volumetrica dell'idrogeno con circa 123 kg-H_2/m^3 a 1 MPa. Che è superiore alle densità offerte da altri sistemi avanzati di stoccaggio dell'idrogeno come idruri metallici (25 kg-H_2/m^3), idrogeno liquefatto (71 kg-H_2/m^3) o metanolo (99 kg-H_2/m^3) [39].

Questo significativo vantaggio dell'ammoniaca nel trasportare idrogeno per unità di volume si traduce direttamente in un minor costo per unità di energia immagazzinata rispetto ad altre alternative. Tutto sommato, l'ammoniaca ha le risorse necessarie per comportarsi come un vettore di accumulo di energia privo di CO_2 efficiente ed economico. Tuttavia, ciò è vero se la produzione, la

decomposizione e l'utilizzo dell'ammoniaca sono tutti processi ben integrati con la generazione di energia rinnovabile in una catena del valore completa, come illustrato nella figura 10.

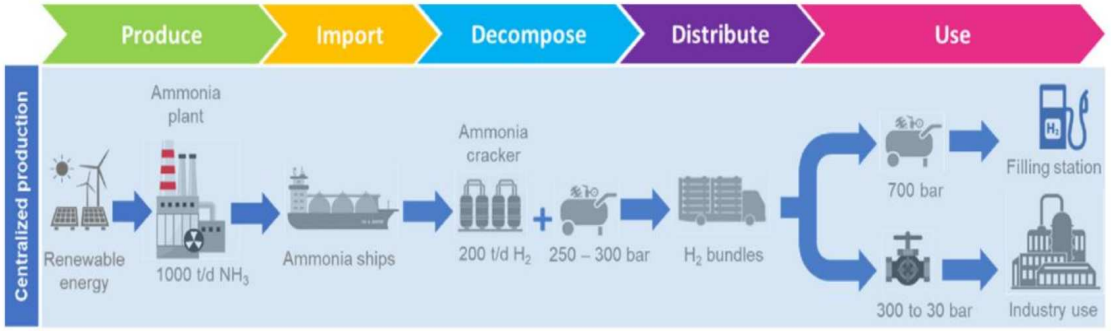


Figura 10. Catena del valore della produzione e distribuzione centralizzata di idrogeno da ammoniaca verde [40].

Da un lato, il tradizionale processo Haber-Bosch per la produzione di ammoniaca è uno standard industriale. Il processo prevede una materia prima di idrogeno solitamente prodotta dal reforming del gas naturale. Gli impianti di produzione convenzionali producono tra 3000 e 6000 te NH_3/ giorno [40]. Per decarbonizzare questo processo ad alta intensità di carbonio, rimangono diverse sfide tecniche per garantire un funzionamento flessibile da fonti rinnovabili intermittenti fonti di energia elettrica e raggiungere costi di produzione da energia ad ammoniaca paragonabili a quelli di un prodotto a base di combustibili fossili [41].

Si prevede che l'ammoniaca rinnovabile dominerà tutta la nuova capacità di produzione di ammoniaca dopo il 2025. Intorno al 2025, i primi promotori dovrebbero aver dimostrato tecnologie innovative di distribuzione

dell'ammoniaca rinnovabile. Turbine a gas, fornaci e motori a combustione interna possono essere adattati per utilizzare l'ammoniaca rinnovabile come combustibile.

L'industria sta già mostrando la volontà per far progredire le tecnologie dell'ammoniaca rinnovabile in quanto si è già pensato ad avere navi alimentate ad ammoniaca che opereranno in mare con motori a due e quattro tempi per nuove costruzioni e retrofit e i primi impianti di produzione dell'ammoniaca rinnovabile spediranno la loro produzione a mercati di consumo lontani. Tuttavia, l'opportunità per l'ammoniaca verde è molto maggiore del mercato odierno dell'ammoniaca, a causa del suo potenziale ruolo nella decarbonizzazione. I sistemi energetici a basse emissioni di carbonio probabilmente utilizzeranno idrogeno privo di carbonio o "verde" per alimentare processi che non possono essere elettrificati, come la produzione di acciaio. Pertanto, la conversione dell'idrogeno verde in ammoniaca potrebbe semplificare il trasporto e lo stoccaggio. Oltre al notevole potenziale dell'ammoniaca verde come vettore di idrogeno, potrebbe essere utilizzata come combustibile per applicazioni in cui l'idrogeno non è adatto a causa della sua bassa densità di energia volumetrica [42].

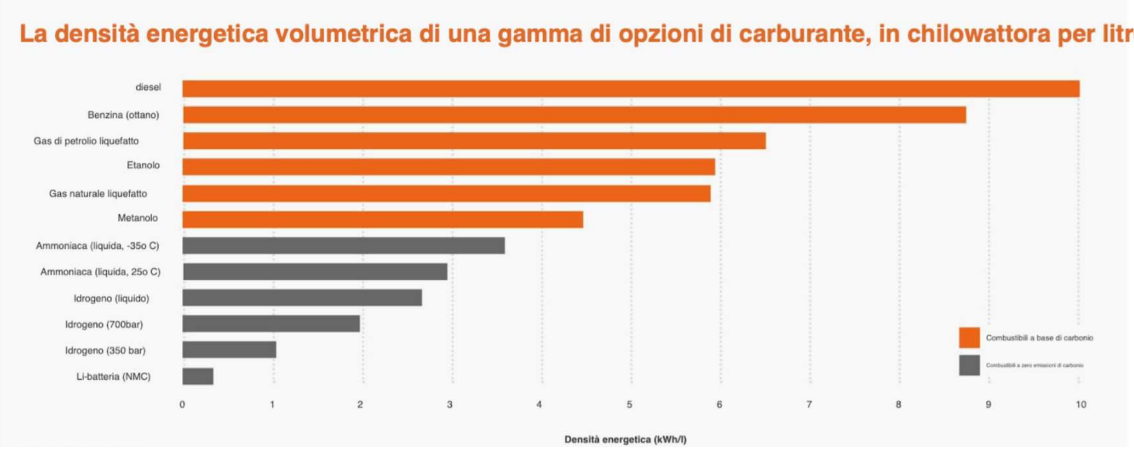


Figura 11. Densità energetica dei carburanti [42].

In sintesi, l'ammoniaca è un vettore di idrogeno efficace e come combustibile presenta vantaggi rispetto all'idrogeno in termini di trasporto e stoccaggio. Offre gli stessi vantaggi dell'idrogeno nella produzione di energia pulita, ma presenta anche ulteriori vantaggi di conoscenze e infrastrutture ben sviluppate in termini di stoccaggio e trasporto.

2.3. Competitività di costo dell'ammoniaca rinnovabile

Il costo dell'ammoniaca rinnovabile è attualmente stimato a 720 USD per tonnellata, nelle località con le migliori risorse solari ed eoliche, e si prevede che diminuirà a 480 USD per tonnellata entro il 2030 e a 310 USD per tonnellata entro il 2050. Queste stime dei costi sono confermate da altri articoli. È necessario un prezzo del carbonio di circa 150 USD per tonnellata di CO_2 affinché l'ammoniaca rinnovabile sia competitiva con l'attuale produzione di ammoniaca di origine fossile.

Affinché l'ammoniaca rinnovabile sia competitiva con l'ammoniaca di origine fossile, è necessario un prezzo dell'elettricità inferiore a 20 USD per

megawattora. Ad esempio con la produzione di esplosivi in Cile, la produzione locale di ammoniaca rinnovabile potrebbe già essere competitiva con l'importazione di combustibili fossili a base di ammoniaca.

Il costo della produzione di ammoniaca a base fossile è in genere compreso tra 110 e 340 USD per tonnellata, a seconda del prezzo del combustibile fossile. La produzione di ammoniaca a base fossile può essere decarbonizzata con la tecnologia CCS. CCS aggiunge costi che variano in base alla tecnologia e l'efficienza di cattura, che in genere comporta un costo di produzione dell'ammoniaca di 170 - 465 USD per tonnellata e un costo di mitigazione di 60-90 USD per tonnellata di CO_2.

I costi associati alle emissioni di carbonio, alla CCS, agli accordi di riduzione del prezzo premium e agli schemi CfD sposteranno questa dinamica. È necessario un prezzo del carbonio di 60-90 USD per tonnellata di CO_2 affinché la CCS sia competitiva con i combustibili fossili esistenti. La nuova tecnologia di riformazione autotermica (ATR) è più adatta per la CCS rispetto all'odierna tecnologia di riformazione del metano a vapore (SMR). Oggi esistono circa 2,6 Mt/anno di capacità dell'impianto, che produce ammoniaca a base di fossili a basse emissioni di carbonio e l'impianto pianificato la capacità è di 17.4 Mt/a.

Il costo dell'ammoniaca rinnovabile dipende in larga misura dal costo dell'idrogeno rinnovabile, che rappresenta il 90% del costo di produzione dell'ammoniaca rinnovabile. Il costo futuro dell'idrogeno rinnovabile dipenderà principalmente dalla combinazione di ulteriori riduzioni del costo della generazione di energia rinnovabile, degli elettrolizzatori e di guadagni in termini di efficienza e durata.

Il numero di ore di funzionamento all'anno giocano un ruolo chiave nella riduzione del costo della produzione di ammoniaca rinnovabile infatti le ubicazioni con profili di energia eolica e solare variabili complementari possono produrre fattori di capacità dell'elettrolizzatore fino al 70%.

Il costo in contanti per la gestione di un impianto di ammoniaca rinnovabile su larga scala, che include risorse per la generazione di energia rinnovabile è ben al di sotto di 100 USD per tonnellata e il rinnovamento parziale degli impianti di ammoniaca a base di ossidi per introdurre idrogeno rinnovabile riduce i costi, rispetto alle nuove costruzioni autonome. Quindi per gli impianti di ammoniaca esistenti, la coproduzione di idrogeno di origine fossile e idrogeno rinnovabile potrebbe consentire l'introduzione di ammoniaca rinnovabile utilizzando le risorse e le infrastrutture esistenti per ridurre i costi mentre, per gli impianti ibridi, i costi sono stimati a 300-400 USD per tonnellata entro il 2025 , scendendo a circa 250 USD per tonnellata entro il 2040. Invece il costo della produzione di ammoniaca rinnovabile oggi è superiore a quello della produzione di ammoniaca a base fossile e senza mitigazione delle emissioni, si prevede che l'ammoniaca rinnovabile diventerà più economica dell'ammoniaca a base fossile prima del 2050.

Il costo di produzione dell'ammoniaca a base di gas naturale e dell'ammoniaca a base di carbone è oggi compreso tra 110 e 340 USD per tonnellata, ma la cattura e il sequestro del carbonio aggiungerebbero 100-150 USD per tonnellata a questi costi [13], portando i costi di produzione a base fossile a basse emissioni fino a 210-490 USD per tonnellata. Il costo dell'ammoniaca a base fossile a basse emissioni è simile a quello dell'ammoniaca rinnovabile da impianti ibridi nel 2025 e più costoso dell'ammoniaca rinnovabile di alcuni nuovi impianti nel 2050.

Le future riduzioni dei costi nella produzione di idrogeno rinnovabile dipendono principalmente dalla riduzione del costo dell'energia rinnovabile e del costo degli elettrolizzatori, nonché dall'aumento dell'efficienza e dall'ottimizzazione dello stoccaggio, del buffering, del dimensionamento e della flessibilità del circuito di sintesi dell'ammoniaca Haber-Bosch.

In posizioni ottimali, l'ammoniaca rinnovabile potrebbe essere competitiva in termini di costi rispetto all'ammoniaca di origine fossile con CCS a partire dal 2030.

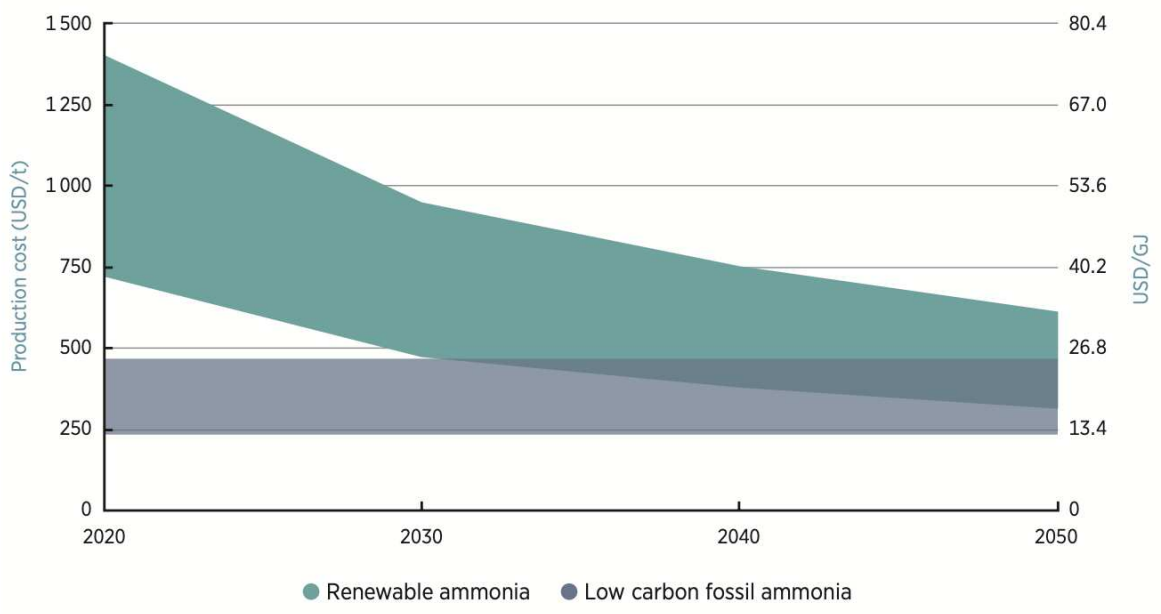


Figura 12. Costi di produzione attuali e futuri dell'ammoniaca rinnovabile, confrontati con la fascia dei costi di produzione dell'ammoniaca fossile a basse emissioni di carbonio (2-10 USD/GJ) [7].

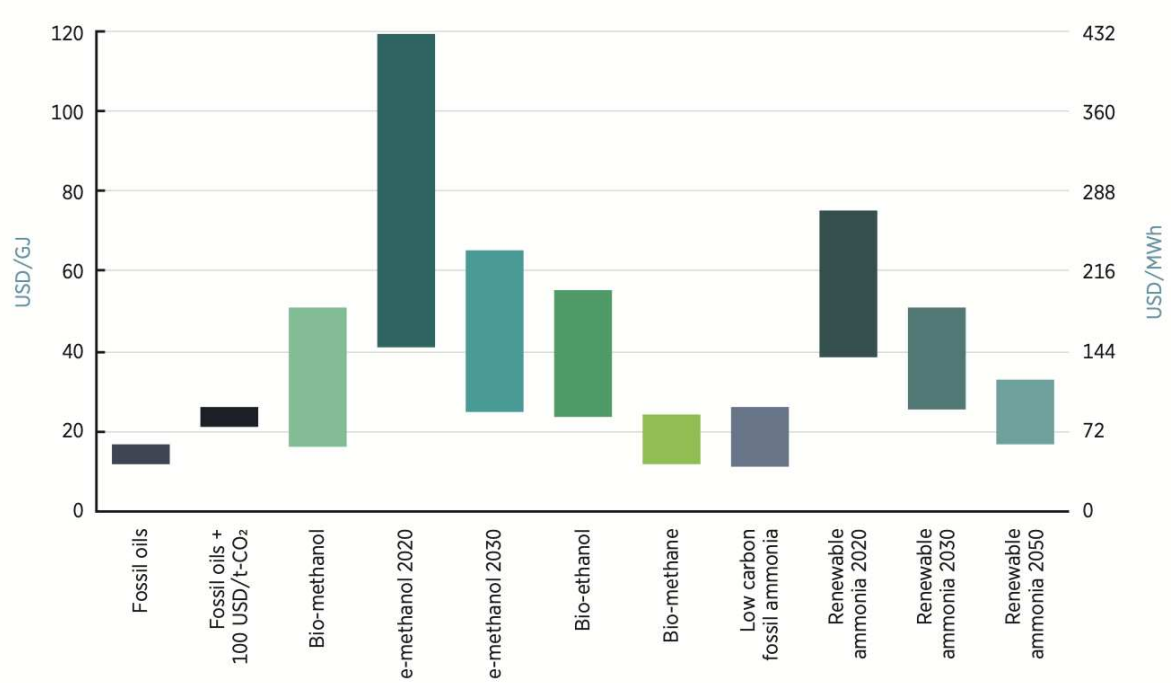


Figura 13. Confronto dell'ammoniaca rinnovabile con altri combustibili in base al prezzo per unità di energia, Low-carbon fossil ammonia from Haldor Topsøe et al. (2020). Fossil fuel values are based on average values (2010-2020); see IRENA and Methanol Institute (2021). Methanol cost values are based on IRENA and Methanol Institute (2021). Bio-ethanol and bio-methane estimates are based on IRENA data [7].

2.4. Stato attuale del mercato dell'ammoniaca

La domanda globale di ammoniaca è stata circa 183 Mt nel 2020 [14] (figura 14), mentre la capacità di produzione globale ha raggiunto 243 Mt [13].

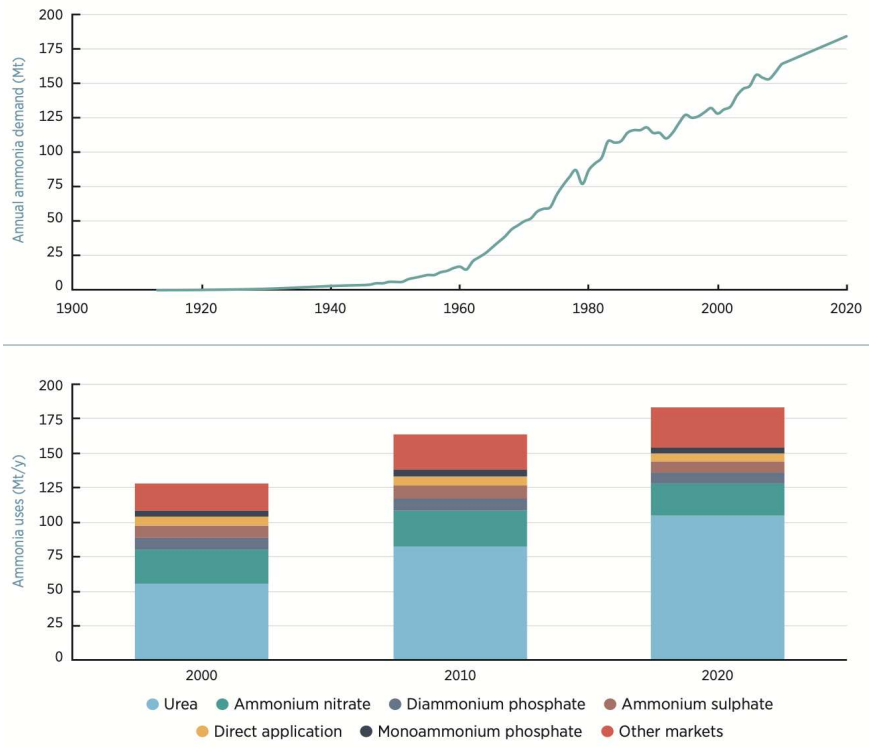


Figura 14. Domanda globale di ammoniaca, 1900-2020 (in alto) e usi (in basso) [7,14].

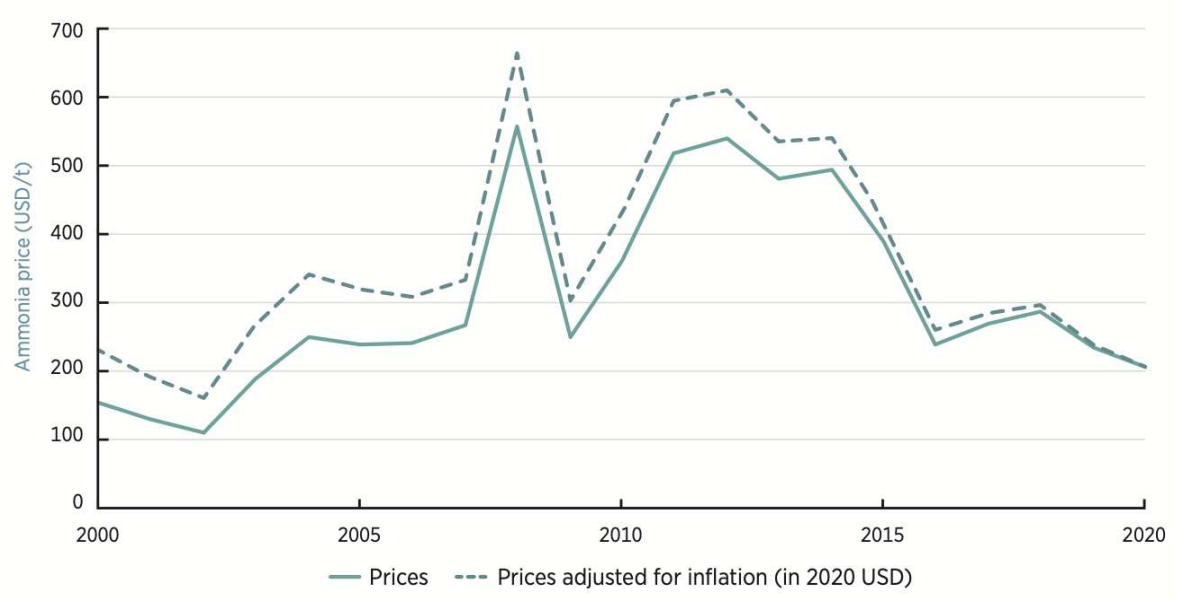


Figura 15. Prezzo di mercato dell'ammoniaca nella regione del Mar Nero, 2000-2020 [14].

Notiamo dal grafico (Figura 15) che tra il 2000 e il 2020 il prezzo contrattuale medio dell'ammoniaca ha oscillato tra i 100 e i 600 USD per tonnellata mentre negli ultimi anni, i prezzi dell'ammoniaca hanno oscillato tra i 200 e i 300 USD per tonnellata [13], [14] fino a quando a causa della carenza di gas naturale del 2021 i prezzi dell'ammoniaca hanno superato i 1.000 USD per tonnellata in ciascuno di questi centri commerciali [43]. Facendo un paragone tra l'attuale produzione di ammoniaca e ammoniaca verde possiamo notare alcune differenze sostanziali.

La dimensione del mercato globale dell'ammoniaca è stata esposta a 78,26 miliardi di dollari nel 2022 e si prevede che supererà circa 129,63 miliardi di dollari entro il 2030, crescendo a un CAGR del 6,51% durante il periodo di previsione dal 2022 al 2030.

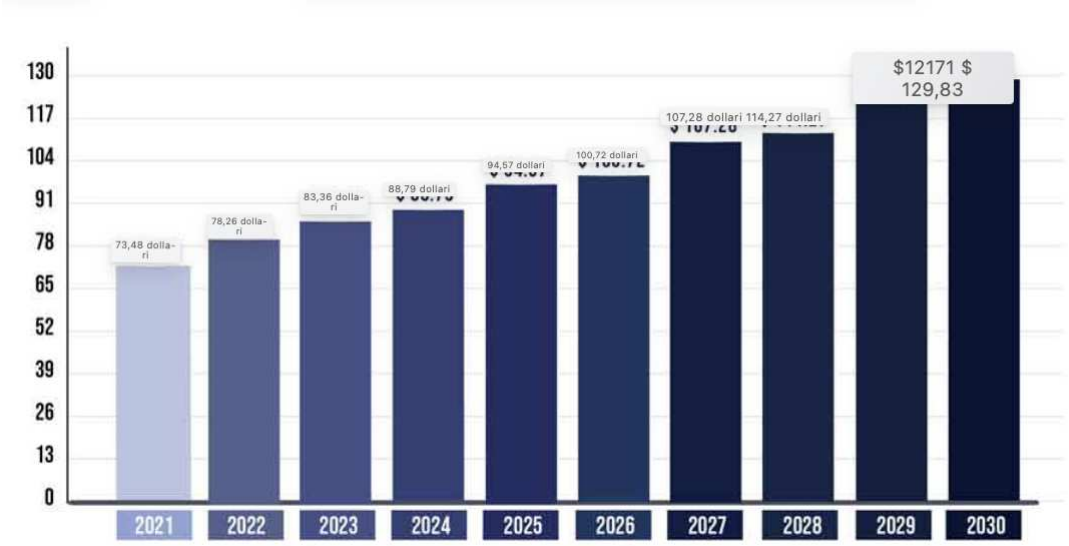


Figura 16. Dimensione del mercato dell'ammoniaca dal 2021 al 2030 (miliardi di USD) [45].

Il mercato dell'ammonio in Asia-Pacifico è riconosciuto come il più grande e in più rapida espansione al mondo poichè l'esistenza di numerose aziende internazionali e la crescente domanda di prodotti agricoli nella zona sono entrambi accreditati con questa espansione. Si pensa che le nazioni leader nel settore dell'ammoniaca del paese siano l'India e la Cina. Queste nazioni, insieme all'Indonesia, stanno contribuendo all'espansione del mercato dell'ammoniaca nella regione. I prezzi sono costantemente diminuiti sul mercato negli ultimi 2 anni su scala mondiale. La causa principale del particolare mercato è la produzione supplementare dovuta all'aumento della produzione e alla diminuzione della domanda. La riduzione dei costi alimentari e dei raccolti, le scarse prospettive finanziarie, i prezzi irregolari dell'energia elettrica e l'aumento della concorrenza sono tutti fattori che contribuiscono a questa riduzione della domanda. La Cina è il principale consumatore e produttore mondiale di ammoniaca. La Cina detiene una quota di mercato superiore al 50% nell'Asia-Pacifico. La produzione e l'uso di ammonio su larga scala del paese

sono ciò che alimenta l'aumento. La capacità produttiva della Cina si sta espandendo rapidamente a causa dell'espansione della capacità industriale del paese. Tali strategie di espansione da parte delle imprese cinesi probabilmente aiuteranno l'industria dell'ammoniaca ad espandersi nel periodo di tempo previsto.

I recenti sviluppi ci informano che:

- Nel 2022, Thyssen Krupp Uhde USA e Bloom Energy produrranno circa 30.000 tonnellate di ammoniaca più verde all'anno presso le strutture di LSB Industries a Pryor, in Oklahoma. LSB Businesses è un produttore statunitense di fertilizzanti. Il piano ingegneristico per trasformare una piccola percentuale dell'attuale produzione di ammonio convenzionale di Pryor in ammoniaca più ecologica sarà creato da Thyssen Krupp Uhde.
- Per trovare soluzioni efficaci e scalabili per la produzione di ammoniaca ecologicamente accessibile in Islanda, Green Fuel e Haldor Topsoe hanno firmato un memorandum d'accordo nell'aprile 2021. L'accordo mira a fornire alle due aziende la libertà di indagare sul potenziale commerciale dell'ammoniaca più verde.
- Grazie a una collaborazione con MAN Renewable Technologies, Hartmann Company e Eastern Pacific Transport, OCI NV avrà ora sviluppato una catena di approvvigionamento marittimo e commercializzato ammoniaca e metanolo come potenziali futuri biocarburanti per la spedizione entro la fine di marzo 2020.
- Le industrie in una conferenza del 23 agosto 2020, il consiglio di amministrazione del Qatar ha approvato la proposta di acquisizione della partecipazione del 25% di Qatar Petroleum nella Qatar Fertilizer

Company, secondo il paese, considerata una delle principali industrie della regione. In linea con l'obiettivo di IQ di aumentare la sua posizione al ribasso e generare ricchezza, la società ha deciso di acquistare la partecipazione di QP in QAFCO [44].

Mentre la dimensione del mercato dell'ammoniaca verde è stata valutata a 36 milioni di dollari nel 2021 e si prevede che supererà circa 5480 milioni di dollari entro il 2030 ed è pronta a crescere a un tasso di crescita annuale composto (CAGR) del 74,78% nel periodo di previsione dal 2022 al 2030.

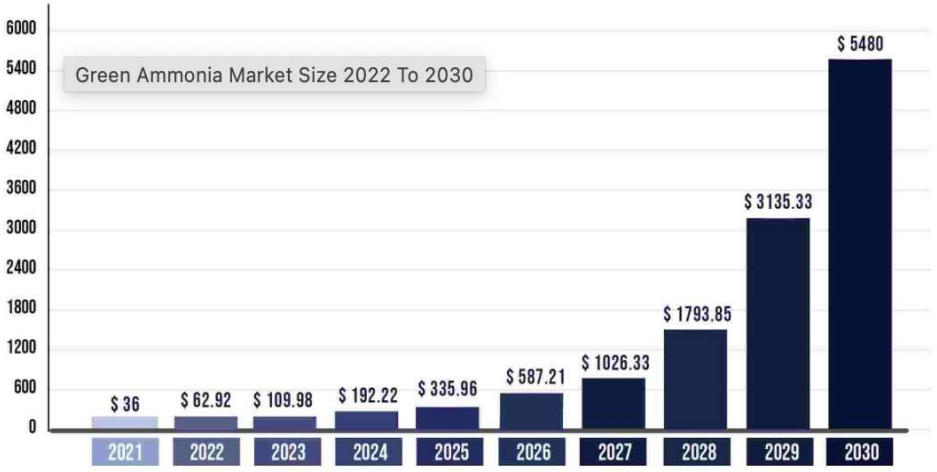


Figura 17. Dimensioni del mercato dell'ammoniaca verde, dal 2021 al 2030 (milioni di USD) [45].

Nel prossimo periodo di valutazione, si prevede un significativo spostamento verso zero-carbon attraverso la riduzione del carbonio per aumentare l'uso di ammoniaca verde. La necessità di ammoniaca verde è stata alimentata da rigide regole sull'inquinamento e da un'enfasi sulle ambizioni di emissioni zero. Nel 2032, la percentuale di un'industria dell'ammoniaca verde dovrebbe raggiungere tra il 3 e il 4 per cento del mercato totale dell'ammoniaca. Inoltre, secondo le proiezioni più recenti, il segmento end-user per i fertilizzanti continuerà ad

aumentare ad un tasso di circa il 75,4% tra il 2023 e il 2032. Questo è il risultato di una crescente preferenza per l'ammoniaca verde nella produzione di fertilizzanti rispetto all'ammoniaca tradizionale [45].

Lo studio sul mercato dell'ammoniaca verde rileva che l'energia solare ed eolica sono avanzate a un ritmo più elevato rispetto ad altre energie rinnovabili, grazie all'aumento degli investimenti e alla riduzione dei costi di produzione di energia. Il passaggio alle energie rinnovabili, alla produttività e all'automazione, e secondo il Global Renewables Outlook 2020, guiderà lo sviluppo socioeconomico. Di conseguenza, l'aumento della produzione di ammoniaca verde e le esigenze di stoccaggio sottostanti spingeranno in avanti il mercato dell'ammoniaca verde.

Il problema principale con l'adozione dell'ammoniaca verde è la mancanza di consapevolezza tra i produttori di prodotti chimici. Per il processo di produzione di ammoniaca verde, le più grandi aziende chimiche in Cina, Giappone e Russia continuano a utilizzare la tecnologia di metanamento a vapore a gas naturale. Con una maggiore conoscenza della tecnologia di elettrolisi e i minori costi della produzione di energia rinnovabile, è probabile che il mercato dell'ammoniaca verde aumenti durante il periodo di previsione.

“Il segreto per soddisfare le duplice preoccupazioni della crescita e dell'ambiente del ventunesimo secolo è l'ammoniaca verde. Passando all'elettricità rinnovabile per produrre ammoniaca, l'emissione di CO2 di circa 40 MMt di CO2 può essere frenata solo in Europa e oltre 360 MMt in tutto il mondo. Di conseguenza, la prospettiva del mercato dell'ammoniaca verde è alta e redditizia", ha affermato l'analista di FMI.

Alcuni punti chiave dello studio di mercato ci dicono che:

- Entro la fine del 2028, il mercato europeo dell'ammoniaca verde dovrebbe avere la quota di mercato più grande e generare entrate di 558,03 milioni di dollari, rispetto ai 7,49 milioni di dollari nel 2019, grazie a un CAGR stimato del 65,37% nel periodo di previsione.
- È probabile che i Paesi Bassi abbiano la più grande entrata di mercato di 227,12 milioni di dollari nel 2028, mentre il mercato tedesco dovrebbe crescere al tasso più veloce dell'86,35% nel periodo di previsione.
- Nel 2028, l'Asia-Pacifico dovrebbe detenere la seconda quota di mercato più grande, con un potenziale di entrate di 190,69 milioni di dollari.
- In base alle tendenze del mercato dell'ammoniaca verde durante il periodo di previsione, il segmento dell'elettrolisi dell'acqua alcalina nei Paesi Bassi dovrebbe crescere al tasso più alto del 57,2%.

- In Europa, il segmento dell'elettrolisi dell'ossido solido dovrebbe generare il maggior numero di entrate nel 2028, con 323,67 milioni di dollari, rispetto ai 4,51 milioni di dollari del 2019.

Ci sono diverse aziende che trattano di ammoniaca verde con rilevanza a livello globale come ad esempio Siemens (Germania), NEL Hydrogen (Norvegia), ThyssenKrupp (Germania), ITM Power (Regno Unito) e McPhy Energy (Francia), guidano il mercato dell'ammoniaca verde. MAN Energy Solutions, una società di ingegneria meccanica, ha annunciato l'intenzione di costruire un motore a due tempi alimentato a ammoniaca per l'industria marittima alla fine del 2019 ed è in trattative con Siemens per la fornitura di ammoniaca verde. Equinor ASA, l'azienda petrolifera statale norvegese, ha firmato un accordo con Eidesvik Offshore nel gennaio 2020 per modificare la sua nave di

approvvigionamento Viking Energy in modo che possa percorrere lunghe distanze utilizzando ammoniaca rinnovabile priva di carbonio [46].

Capitolo 3 - Tecnologie di produzione dell' idrogeno verde dal cracking dell'ammoniaca

3.1. Introduzione

Dai capitoli precedenti possiamo confermare a pieno regime che l'ammoniaca risulta essere la sostanza più popolare come vettore di idrogeno verde perchè non trasporta carbonio e il contenuto totale di idrogeno dall'ammoniaca è superiore a quello di altri combustibili, quindi risulta essere più adatto alla conversione di idrogeno. Rispetto all'idrogeno compresso, abbiamo visto che l'ammoniaca mostra diversi vantaggi come una maggiore densità volumetrica, un costo relativamente inferiore e una maggiore facilità di liquefazione che alla fine risolverebbe i problemi relativi allo stoccaggio e al trasporto dell'idrogeno, di conseguenza l'idrogeno immagazzinato nell'ammoniaca può essere prelevato e utilizzato come combustibile per le applicazioni che richiedono idrogeno puro come materia prima. Esistono diversi percorsi per la produzione di idrogeno nelle quali vengono considerati gli aspetti relativi alle tecnologie di produzione dell'idrogeno, i percorsi basati sulla materia prima e sulle fonti energetiche.

3.2. Fonti e processi di produzione dell'idrogeno.

Dai capitoli precedenti possiamo confermare a pieno regime che l'ammoniaca risulta essere la sostanza più popolare come vettore di idrogeno verde perchè non trasporta carbonio e il contenuto totale di idrogeno dall'ammoniaca è

superiore a quello di altri combustibili ed è quindi più adatto alla conversione di idrogeno.
Esistono diversi percorsi per la produzione di idrogeno nelle quali vengono considerati gli aspetti relativi alle tecnologie di produzione dell'idrogeno, i percorsi basati sulla materia prima e sulle fonti energetiche.

L'idrogeno può essere prodotto dall'ammoniaca attraverso diverse tecnologie, come processi elettrochimici, termochimici, radiochimici fotocatalitici e biochimici, che possono essere utilizzati negli impianti di produzione e nelle stazioni di rifornimento, tenendo conto dell'efficienza di conversione, dei reattori, dei catalizzatori e della loro relativa economia.

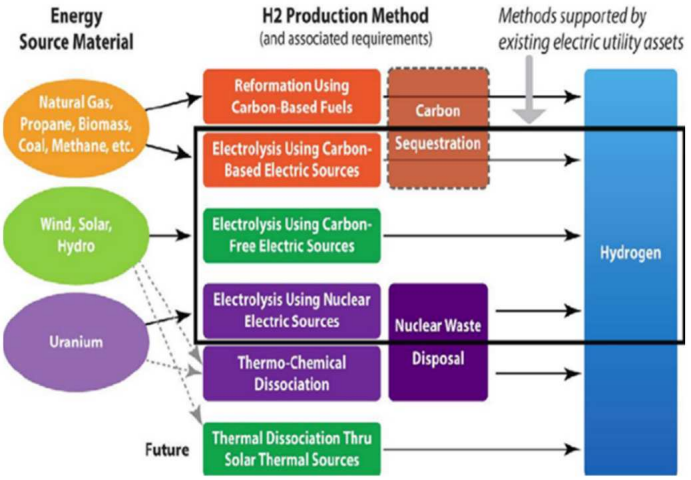


Figura 18. Diverse tecnologie di produzione dell'idrogeno e le loro risorse energetiche [47].

In questo schema vengono rappresentate le differenti tecnologie di produzioni dell'idrogeno in termini di risorsa energetica.
Le tecnologie termochimiche, risultano essere le più utilizzate, prevedono processi ad alta temperatura, tra cui il reforming (vapore, ossidazione parziale,

autotermica, plasma e fase acquosa) e la pirolisi. Queste hanno bisogno di ulteriori unità di separazione e purificazione dell'idrogeno per fornire un elevata purezza di quest'ultimo [48,49]. Nella figura 19 possiamo vedere rappresentate le principali risorse della produzione commerciale di idrogeno che sono il 48% dal gas naturale, il 30% dal reforming del petrolio, il 18% dalla gassificazione del carbone e il 14% dall'elettrolisi e dalle fonti energetiche rinnovabili [50,51].

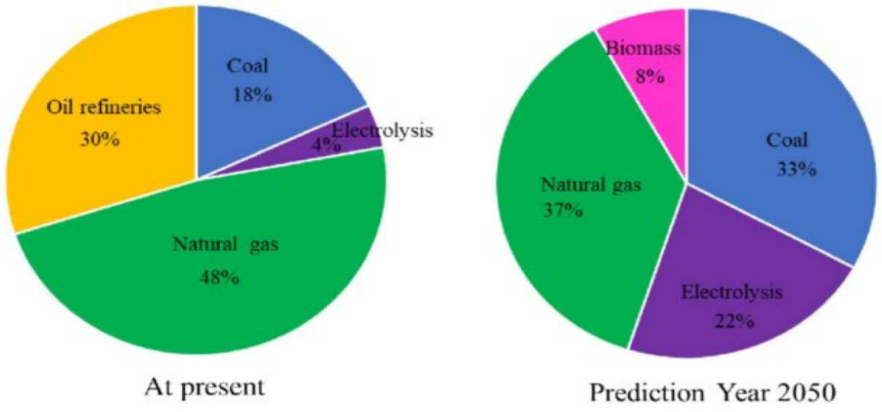


Figura 19. Produzione di idrogeno da differenti risorse [51].

Le tecnologie termochimiche per la produzione di idrogeno possono essere classificate in base ai requisiti di efficienza, temperatura e materia prima, come viene mostrato nella Tabella 4.

	Material and Energy Requirements			Efficiency %	Temperature (°C)	H_2/CO Ratio
	External Heat	Catalysts	Pure Oxidation			
Steam methane reforming (SMR)	✓	✓	×	70–85	800–1100	1.2–2.8
Partial oxidation of methane (POM)	×	×	✓	55–75	950–1500	2
Auto-thermal reforming (ATR)	×	✓	✓	60–75	700–1000	1.9–2.6

Tabella 4. Confronto di tre metodi di produzione di idrogeno dal gas naturale [52].

I tre metodi di produzione dell'idrogeno, elencati in tabella 4 sono nello specifico, il reforming del gas naturale (SMR) che risulta essere conveniente e rappresenta circa il 48% dell'idrogeno attualmente prodotto in tutto il mondo [47]. In questo processo il vapore viene utilizzato per separare l'idrogeno dal gas naturale. Lo Steam Methane Reforming (SMR) è attualmente il modo meno costoso per produrre grandi quantità di idrogeno ($ 1,00– $ 5,00/kg di idrogeno). Uno dei principali svantaggi dell'utilizzo di SMR è che il processo si basa su una fonte di combustibile fossile non rinnovabile. Le reazioni del processo SMR producono anche anidride carbonica (che è un rischio se il mondo passa a un'economia globale limitata dal carbonio) e il gas prodotto dall'idrogeno può avere alti livelli di impurità.
La reazione del gas naturale con l'ossigeno e il vapore l'Auto-thermal reforming (ATR) e la reazione del gas naturale con quantità di aria e ossigeno puro inferiori a quantità stechiometriche come Partial Oxidation of methane (POM).
Confrontando le loro efficienze e temperature di reazione esposte in tabella possiamo notare che POM ha l'efficienza più bassa rispetto a ATR e SMR che invece possiede l'efficienza più alta che, come accennato nelle righe precedenti, risulta essere il metodo più gettonato per generare idrogeno [52,53].

3.3. Processo di conversione dell'ammoniaca in idrogeno

Oltre allo stoccaggio e al trasporto dell'idrogeno sottoforma di ammoniaca, si deve considerare anche il processo di decomposizione per rilasciare l'idrogeno considerato. L'espressione "craking" viene utilizzata per descrivere una qualsiasi scissione di molecole complesse per ottenere molecole più semplici sotto l'effetto di catalizzatori, solventi o calore. Il cracking dell'ammoniaca è un processo che permette la produzione di idrogeno dalla decomposizione dell'ammoniaca su un catalizzatore ad alte temperature e solitamente viene eseguito a pressioni normali.

Le reazioni termiche iniziano a temperature superiori a 773 K senza la necessità di avere un catalizzatore, mentre la maggior parte del craking catalitico avviene in presenza di un catalizzatore a temperature inferiori a 698K, con un'efficienza superiore di circa il 98-99% [54]. Il processo inizia rilasciando ammoniaca pura, dallo stoccaggio liquido ad una portata di 221,5 kg/h (su una scala di 500 kW) attraverso una valvola di alimentazione (10-2,5 bar). Viene prima preriscaldata nello scambiatore di calore del gas caldo in uscita dal reattore e poi la sua temperatura sale a 525°C con la conseguente combustione del bruciatore.

Il gas di scarico viene quindi separato sotto pressione mediante adsorbimento con oscillazione di pressione per produrre idrogeno puro e infine scaricato a 20°C [54]. Attualmente ci sono svariati metodi innovativi per la produzione di idrogeno dall'ammoniaca, che verranno trattati in modo approfondito nei paragrafi successivi.

3.4. Produzione di idrogeno mediante decomposizione dell'ammoniaca in un reattore catalitico a membrana

Per produrre idrogeno dall'ammoniaca, l'ammoniaca deve prima essere decomposta in idrogeno e azoto secondo l'Eq. (3.1) e, successivamente,

l'idrogeno deve essere separato dall'azoto e da eventuali tracce di ammoniaca non convertita.

$$NH_3 \rightleftarrows 1/2N_2 + 3/2H_2 \quad \Delta H_f^o = 45.92 \frac{kJ}{mol} \tag{3.1}$$

Per tale ragione, il reattore a membrana si è recentemente dimostrato una tecnologia promettente per il recupero dell'idrogeno dall'ammoniaca, in quanto consente sia la decomposizione dell'ammoniaca in idrogeno e azoto e la separazione dell'idrogeno ad alta purezza devono avvenire simultaneamente all'interno di un singolo dispositivo [55,58,57]. Risulta essere anche una tecnologia meno costosa in termini di costo di investimenti grazie al minor numero di fasi di processo ed è maggiormente efficiente grazie alle basse temperature d'esercizio.

La produzione di idrogeno tramite decomposizione dell'ammoniaca in un reattore a membrana è già stata studiata utilizzando un catalizzatore a base di rutenio (Ru) e membrane a base di Pd [55,58,56] in quanto quest'ultime mostrano eccellenti prestazioni in termini di separazione dell'idrogeno [59,60,61]. In un esperimento già svolto [55], è stato dimostrato che scegliendo la tecnologia del reattore a membrana rispetto ad un tradizionale sistema si può ottenere una migliore conversione dell'ammoniaca e contemporaneamente recuperare parte dell'idrogeno prodotto, così da ottenere una conversione virtualmente completa di NH_3 in idrogeno ultrapuro all'interno di un singolo dispositivo. La purezza dell'idrogeno può essere aumentata, utilizzando il reattore a membrana, in particolare migliorando la selettività della membrana nei confronti dell'idrogeno, ad esempio aumentando lo spessore dello strato

selettivo della membrana oppure aggiungendo, a valle del reattore a membrana, una fase di purificazione dell'idrogeno per rimuovere l'NH_3 che permea all'interno della membrana.

Questa soluzione rende il sistema più complesso, ma potrebbe essere economicamente più vantaggiosa rispetto ad un aumento dello spessore della membrana poiché si prevede che un aumento dello spessore dello strato selettivo della membrana non solo determini un aumento della selettività della membrana, ma sia anche responsabile di una diminuzione della permeazione dell'idrogeno attraverso la membrana. Di conseguenza, il costo associato a questa soluzione sarebbe più elevato in quanto sarebbe necessario un numero maggiore di membrane e verrebbe utilizzato più palladio. L'obiettivo principale è di dimostrare che per via sperimentale, aumentando lo spessore dello strato selettivo della membrana o indirizzando l'idrogeno prodotto con tracce di ammoniaca a passare attraverso una sezione di rimozione di NH_3 è possibile produrre idrogeno ultrapuro. Per "ultra-puro" viene considerato un flusso di H_2 contenente tracce di ammoniaca inferiori a 0,75 ppm che rappresenta il limite di rilevabilità dell'apparecchiatura analitica utilizzata. Per tale indagine sperimentale, la decomposizione dell'ammoniaca è stata eseguita su un catalizzatore convenzionale a base di Ru, mentre le membrane a doppia pelle a base di Pd e la zeolite 13X sono state utilizzate rispettivamente per la separazione dell'idrogeno e la purificazione dell'idrogeno dall'NH3 residuo.

Il processo può avere inizio dopo numerose prove di permeazione di N_2 e H_2 in singolo gas, nella quale entrambe le membrane utilizzate in questo lavoro sono state testate in condizioni reattive, in particolare due membrane Pd e Ag a doppia pelle, rispettivamente con uno strato selettivo di $ 1 mm e $ 6 e 8 mm,

sono state testate per la separazione dell'idrogeno durante la decomposizione dell'ammoniaca ed è stato monitorato il contenuto di NH_3 del flusso di idrogeno prodotto. La decomposizione dell'ammoniaca è stata eseguita nell'intervallo di temperatura compreso tra 425 °C e 500 °C, per pressioni comprese tra 2 e 6 bar e portate di alimentazione comprese tra 0,5 e 0,9 LN/min. Prima di iniziare un esperimento, il reattore è stato riscaldato fino alla temperatura di reazione ad una velocità di riscaldamento di 2 C/min in atmosfera di N_2 e una volta raggiunta la temperatura di esercizio desiderata, nel reattore è stata alimentata NH_3 pura e regolata la pressione di esercizio. La reazione, e in particolare la conversione di NH_3 , è stata quindi monitorata per 1 ora fino a quando non è stato osservato il funzionamento allo stato stazionario. La portata del permeato, la concentrazione di ammoniaca nel permeato e la composizione del lato retentato della membrana sono state misurate 5 volte. La conversione di NH_3 è stata quindi calcolata come rapporto tra la quantità di ammoniaca che si decompone in idrogeno e azoto e la quantità di ammoniaca alimentata al reattore (Eq. (3.2)), mentre il recupero di H_2 è stato calcolato come rapporto tra la totale quantità di idrogeno puro separato attraverso la membrana e la quantità totale di idrogeno immesso nel reattore sotto forma di ammoniaca (Eq. (3.3)).

$$\text{Ammonia conversion}: \; X_{NH_3} = \frac{NH_{3,in} - NH_{3,out}}{NH_{3,in}} \tag{3.2}$$

$$\text{H}_2 \text{ recovery}: \; HRF = \frac{H_{2,\,permeated}}{3/2\, NH_{3,in}} \tag{3.3}$$

Alla fine del processo è stato dimostrato che aumentando lo spessore della membrana da $ 1 mm a $ 6 e 8 mm durante la decomposizione dell'ammoniaca

il recupero di idrogeno diminuisce dal 93,2% all'84,8%, mentre la concentrazione di ammoniaca nel permeato diminuisce significativamente da 47 ppm ad un valore che è inferiore al limite di rilevamento dell' FTIR utilizzato per misurare il contenuto di NH_3 del flusso di idrogeno. Quindi è possibile affermare che aumentando opportunamente lo spessore dello strato selettivo della membrana è possibile ottenere una purezza di idrogeno superiore ed inoltre aumentando la temperatura d'esercizio, risulta essere una scelta vantaggiosa quando si esegue la decomposizione dell'ammoniaca perché favorisce un maggiore recupero di idrogeno anche se tale temperatura non può superare il limite di 500 C, in questo caso particolare poiché le membrane a base di Pd sono facilmente deteriorabili quando esposte a temperature superiori a 500 °C. È importante quindi regolare la pressione e la portata di alimentazione per bilanciare le condizioni operative del reattore.

3.5. Produzione di idrogeno mediante fotocatalizzatore con illuminazione a diodi ad emissione di luce

La fotocatalisi è un processo volto a purificare una sostanza, per esempio l'aria, riducendo l'inquinamento attraverso l'azione del biossido di titanio e l'azione dei raggi solari.

È stato effettuato uno studio dal team della Princeton e Rice University che sono al lavoro sul processo di fotocatalisi da più di 30 anni, analizzando quest'ultimo hanno capito che questi particolari catalizzatori fanno uso di nanoparticelle orientate in modo tale da diventare antenne in grado di aumentare la capacità del catalizzatore di assorbire la luce. Di conseguenza hanno trovato un nuovo sistema per produrre idrogeno facilmente dall'ammoniaca.

La luce LED (ma anche quella ambientale) assorbita da questa antenna-reattore riesce a emettere i cosiddetti “elettroni caldi” cioè con livelli molto elevati di energia cinetica ma di breve durata sufficiente per avviare una reazione chimica efficiente anche a temperatura ambiente. Uno studente della coautrice della ricerca, Naomi Halas, ha pensato di realizzare questi fotocatalizzatori per scindere l’ammoniaca usando comunque il rame, per l’antenna che raccoglie la luce, ma sostituendo il rutenio con il comunissimo ferro per il reattore. Nei test di laboratorio, il catalizzatore rame-ferro ha mostrato efficienze e reattività simili e comparabili a quelle del rame-rutenio [63].

L’idea alla base del lavoro era tentare di usare la luce per recidere i legami chimici, piuttosto che usare il calore per frantumarli. Per fare ciò, il team si è rivolto alla nanotecnologia. I ricercatori hanno una semplice luce LED e delle minuscole strutture metalliche in ferro e rame dotate di un doppio compito: il rame è in grado di manipolare la luce per eccitare gli elettroni a energie più elevate, mentre il ferro funge da catalizzatore per accelerare la reazione attivata dagli elettroni eccitati. E grazie a simulazioni di meccanica quantistica, il gruppo è riuscito ad ottenere la precisione sperata e ad estrarre in maniera continua idrogeno dall’ammoniaca a temperatura ambiente, utilizzando solo LED ad alta efficienza. I ricercatori affermano che la tecnica è già scalabile ma che con ulteriori ricerche sarà possibile aumentare l’efficienza del processo e ridurre i costi. I primi esperimenti sono stati fatti in un piccolo impianto sperimentale, ma successivamente la società Syzygy Plasmonics, cofondata dalla stessa ricercatrice Naomi Halas e che ha lo scopo di commercializzare il lavoro del team della Rice University, ha realizzato un impianto 500 volte più grande che ha dimostrato la stessa efficienza riuscendo quindi a estrarre l’idrogeno

dall'ammoniaca. Il singolo fotocalizzatore è stato chiamato Rigel, e può produrre fino a una tonnellata di idrogeno al giorno. Più fotocatalizzatori possono essere configurati per essere usati all'interno di un singolo impianto.

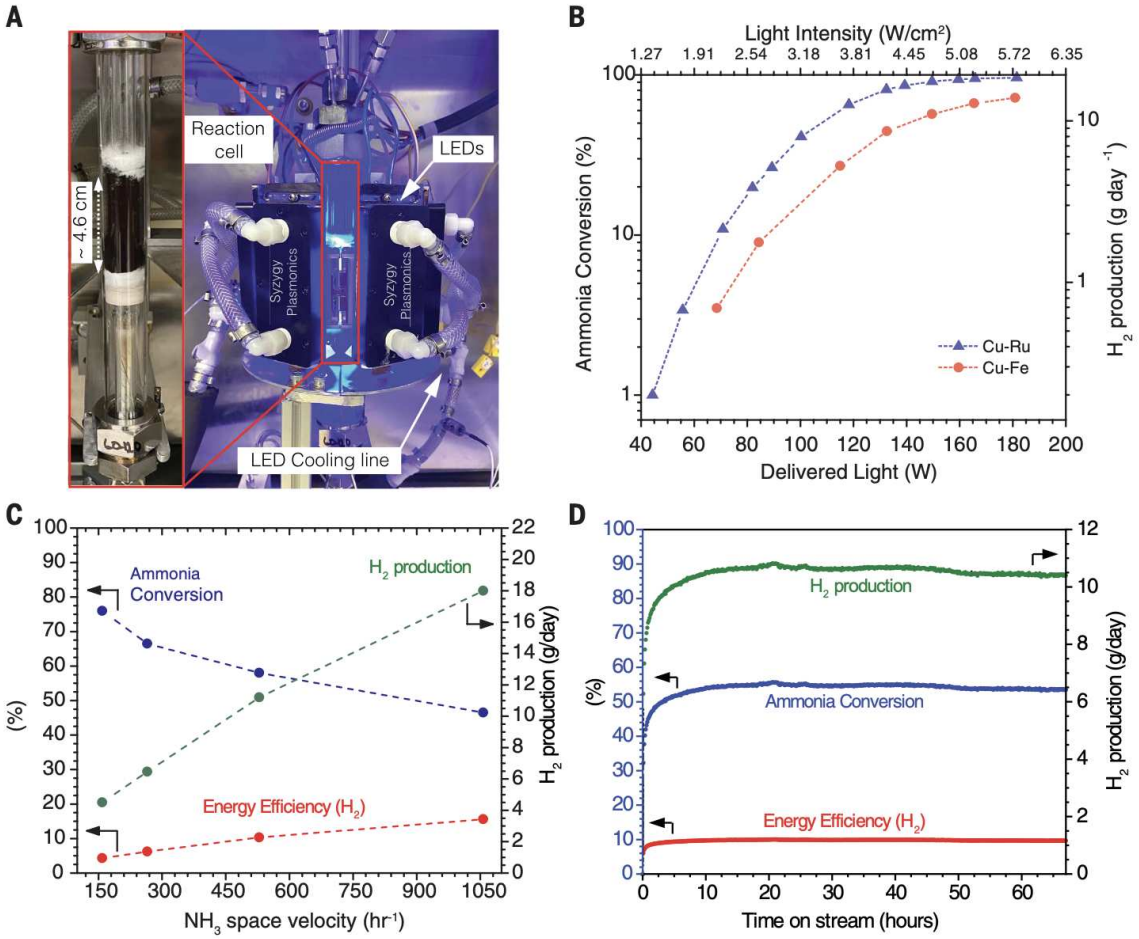


Figura 20. Fotocatalisi elettrificata della decomposizione dell'ammoniaca per la produzione di H_2 in scala di grammi [62].

➢ (A): Fotografia della cella di reazione (sinistra) e della piattaforma fotocatalitica (destra) utilizzando LED a 470 nm per la decomposizione dell'ammoniaca. La cella di reazione era costituita da due tubi concentrici

di diverso diametro, con il catalizzatore (~0,5 cm di spessore del letto) inserito tra di essi.

- ➢ (B): Conversione dell'ammoniaca e corrispondenti tassi di produzione di H2 sui Cu-Fe- e Cu-Ru-AR in funzione del LED erogato potenza alla velocità spaziale dell'ammoniaca 487h^{-1}, che è definito come la portata volumetrica di ammoniaca diviso per il volume del catalizzatore (11 cm3).
- ➢ (C): Conversione dell'ammoniaca, produzione di H2 e efficienza energetica in funzione della velocità dello spazio di alimentazione durante la decomposizione dell'ammoniaca sul Cu-Fe-AR sotto illuminazione di una potenza 140 W.
- ➢ (D): Decomposizione fotocatalitica a lungo termine dell'ammoniaca +sul Cu-Fe-AR sotto potenza di illuminazione 137 W (luce accesa a tempo = 0). In ogni caso, misurazioni sono stati eseguiti utilizzando ~ 3,7 g catalizzatore (da 60 a 120 maglie e dimensione della polvere del catalizzatore da 250 a 125 μm) e senza fornire riscaldamento esterno [62].

Sono riusciti a dimostrare che Cu-Fe-AR, un termocatalizzatore, può fungere da eccellente fotocatalizzatore per la decomposizione di NH3 con un'efficienza simile a quella di Cu-Ru-AR con illuminazione laser a impulsi brevi. I portatori caldi, una volta creati, stimolano la formazione di stati eccitati adsorbato-metallo, attivano il legame metallo-adsorbato, diminuiscono le barriere apparenti ed elementari di attivazione del passaggio, puliscono i siti attivi occupati e facilitano il desorbimento del prodotto, migliorando così sia la reattività che la stabilità del Cu-Fe-AR relativo al caso termico. Sotto l'illuminazione a LED a onda continua, Cu-Fe-AR ha mostrato un'efficienza

altrettanto elevata rispetto a Cu-Ru-AR, ma il maggiore riscaldamento fototermico ha comportato una reattività leggermente maggiore di Cu-Ru-AR.

Questo studio suggerisce quindi che i metalli di transizione, tradizionalmente considerati inadatti alla termocatalisi convenzionale, possono essere substrati rilevanti per la fotocatalisi plasmonica e dimostra anche che la fotocatalisi può essere eseguita in modo efficiente con sorgenti di fotoni LED poco costose.

Lo stoccaggio di H_2 basato su materiale allo stato dell'arte è ancora in fase di sviluppo, con l'obiettivo principale di applicazioni su piccola scala nei veicoli leggeri e opportunità per la generazione di energia portatile. Tuttavia, il costo previsto dell'H_2 (dollari USA per chilogrammo di H_2) prodotto in questo modo è molto elevato, infatti l'obiettivo generale di far progredire i materiali di stoccaggio di H_2 è ridurre i costi scoprendo materiali che possono ridurre la pressione e la temperatura di stoccaggio richieste per il rilascio di H_2 e aumentare la capacità di stoccaggio gravimetrico o volumetrico [62].

3.6. Produzione di idrogeno da ammoniaca attraverso cella elettrochimica ad acido solido

In tale circostanza, viene dimostrata la produzione di idrogeno ad alta purezza mediante decomposizione elettrochimica termica dell'ammoniaca a una temperatura intermedia di 250°C. Il processo è reso possibile grazie all'utilizzo di una cella elettrochimica a base di acido solido (SAEC) in combinazione con un anodo a doppio strato, che comprende uno strato di catalizzatore di cracking termico e uno strato di catalizzatore di elettroossidazione dell'idrogeno. Il

rutenio Ru è stato promosso da Cs (Cesio) su nanotubi di carbonio (Ru/CNT) che funge da catalizzatore per la decomposizione termica, risulta essere l'unico a mostrare una significativa attività per la decomposizione di ammoniaca a basse temperature e Pt, un elettrocatalizzatore che ha dimostrato un'elevata tolleranza alle impurità del carburante, su carbon black miscelato con CsH_2PO_4 viene utilizzato per catalizzare l'elettroossidazione dell'idrogeno. Le celle sono state fatte funzionare a 250°C con ammoniaca diluita umidificata fornita all'anodo e idrogeno umidificato fornito al controelettrodo. Così viene raggiunta una densità di corrente di 435 mA/cm^2 con un potenziale di 0,4 V e una portata di ammoniaca di 30 sccm. Con un'efficienza faradica dimostrata per la produzione di idrogeno del 100%, il processo produce idrogeno a una velocità di 1.48 mol_{H2}/g_{cat} h [67].

Usando CsH_2PO_4 superprotonico e una struttura catodica a doppio strato, viene mostrata la conversione da ammoniaca a idrogeno con un'efficienza faradica del 100%. Cs diventa Ru che funge da catalizzatore di decomposizione dell'ammoniaca, mentre Pt funge da catalizzatore di elettroossidazione dell'idrogeno e anche da catalizzatore di evoluzione dell'idrogeno all'anodo. Tale approccio integra un catalizzatore di decomposizione termica (Cs-promosso Ru su nanotubi di carbonio) con una cella di conversione elettrochimica completamente a stato solido (basata sull'elettrolita conduttore di protoni, CsH_2PO_4).

Le curve di polarizzazione che ne derivano come risultato, indicano un'elevata densità di corrente a una tensione modesta (ben oltre ciò che può essere ottenuto dalle celle elettrolitiche alcaline), nonché un'efficienza di utilizzo del

catalizzatore che supera di gran lunga la tradizionale decomposizione termica. Questo accade perchè l'idrogeno diluito umidificato (pH_2 = 0,024 atm, pH_2O = 0,38 atm, equilibrio Ar + N_2) viene fornito all'elettrodo di lavoro e l'idrogeno umidificato viene fornito al controelettrodo (pH_2O = 0,38 atm). Per rendere più semplice il confronto, la densità di corrente grezza è normalizzata rispetto alla densità di corrente limite (459 mA/cm^2 per Pt e 256 mA/cm^2 per Ru), dove i valori differiscono tra le celle a causa delle differenze nell'area attiva. Mentre la densità di corrente della cella con l'elettrodo a base di Pt si avvicina gradualmente al valore limite, quella della cella con l'elettrodo a base di Ru raggiunge picchi, per poi diminuire a una tensione di ~ 0,38V. Il comportamento è provvisoriamente attribuito all'avvelenamento da H_2O del Ru.

Il crossover zero ammoniaca e le reazioni collaterali zero si traducono quindi in un prodotto ad altissima purezza. La configurazione complessiva delle celle di decomposizione dell'ammoniaca è presentata nella figura 21.

Lo strato catalizzatore di cracking termico interno (TCL), è posizionato adiacente allo strato elettrocatalizzatore di ossidazione dell'idrogeno (EL), che è, a sua volta, adiacente all'elettrolita CDP (Solid State proton Conductor).

L'intera struttura, che comprende uno strato di elettrocatalizzatore a sviluppo di idrogeno in corrispondenza del controelettrodo, è posizionata tra collettori di corrente in maglia di acciaio inossidabile.

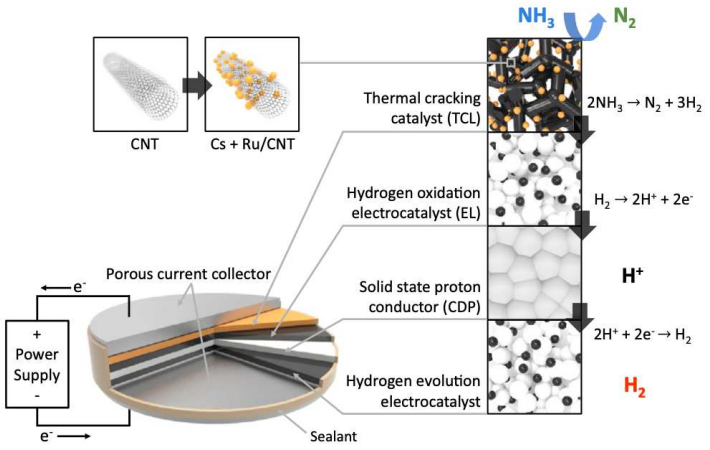


Figura 21. Schema della cella ibrida elettrochimica termica per la conversione da ammoniaca a idrogeno su richiesta [67].

Affinchè si possa raggiungere un'elevata conversione, tuttavia, sono richieste alte temperature, tipicamente superiori a 400°C, per superare le sfide delle limitazioni termodinamiche e delle barriere cinetiche [64]. Inoltre come altro fattore negativo, l'ammoniaca residua nel flusso di combustibile derivante da una conversione incompleta è, a sua volta, altamente dannosa perché i catalizzatori non possono tollerare più di 0,1 ppm di NH_3.

Le curve di polarizzazione ottenute sotto il flusso di ammoniaca hanno rivelato un'eccellente attività per la decomposizione dell'ammoniaca, figura 2A. La coincidenza delle curve per la condizione di basso NH3, misurata prima e dopo l'esposizione ad alto NH3, indicano una buona stabilità. Una leggera perdita di prestazioni, pari a un calo del 5%–6% nella densità di corrente, potrebbe essere dovuta alla migrazione del promotore Cs lontano dai siti ottimali nel catalizzatore Ru-Cs/CNT.

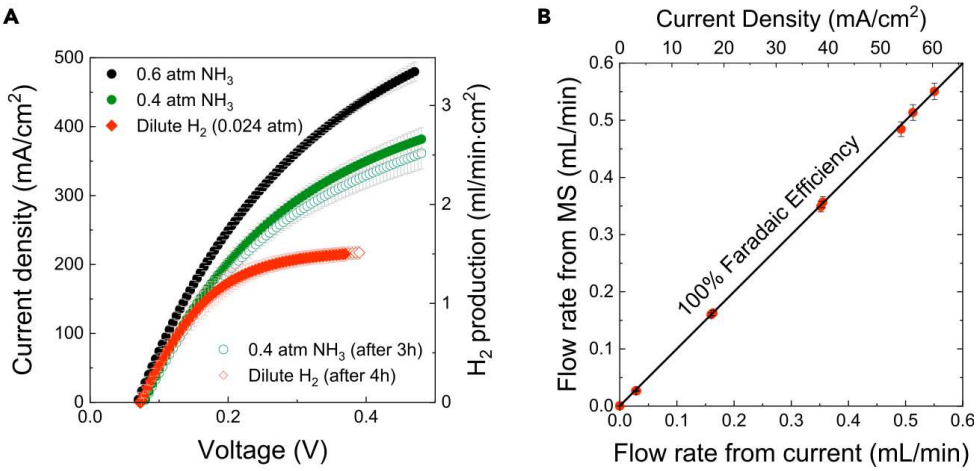


Figura 2A e 2B. Caratteristiche elettrochimiche delle celle ibride elettrochimiche termiche progettate per la conversione on-demand da ammoniaca a idrogeno [67]

Come previsto per un elettrolita a stato solido, che mostra una conduzione protonica pura, l'efficienza faradica per la produzione di idrogeno era del 100%, figura 2B, e l'idrogeno generato era privo di impurità.

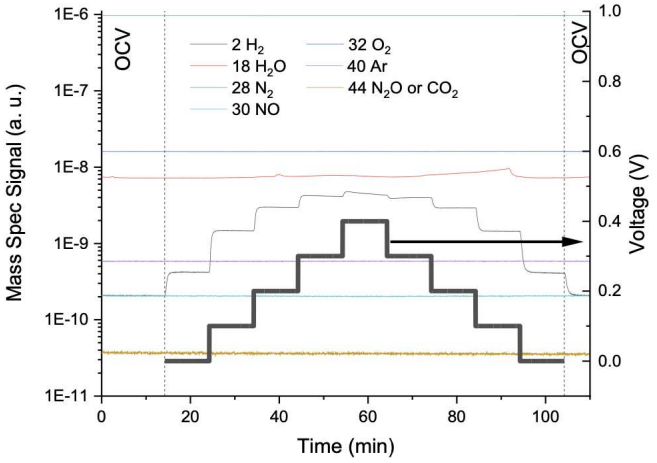


Figura 22. Purezza del flusso di H_2 [67].

Nella figura 22 viene mostrata l'evoluzione temporale dei segnali di spettrometria di massa delle specie rilevanti nel gas evoluto dal catodo come parte della misurazione dell'efficienza faradaica riportata nella figura 2B. La misurazione è stata eseguita con ammoniaca umidificata, pNH_3 = 0,4, pH_2O = 0,38, equilibrio N_2, fornita all'elettrodo di lavoro. Contrariamente agli studi sulle prestazioni delle celle, al controelettrodo è stato fornito N_2 umidificato (pH_2O = 0,38 atm) anziché H_2, in modo da garantire il rilevamento del solo idrogeno sviluppato elettrochimicamente ed evitare la deriva di una linea di base H_2 elevata nello spettrometro di massa (Thermostar Pfeiffer GSD 301 T2). Queste condizioni generano una tensione a circuito aperto < 0 e produzione di H_2 a V = 0. La rimozione di H_2O dallo scarico del catodo è stata ottenuta facendola passare attraverso un condensatore, che avrebbe rimosso anche l'eventuale ammoniaca. L'assenza di ammoniaca nell'H_2 generato è stata stabilita misurando il pH dell'H_2O intrappolato nel condensatore, che è risultato essere 7.

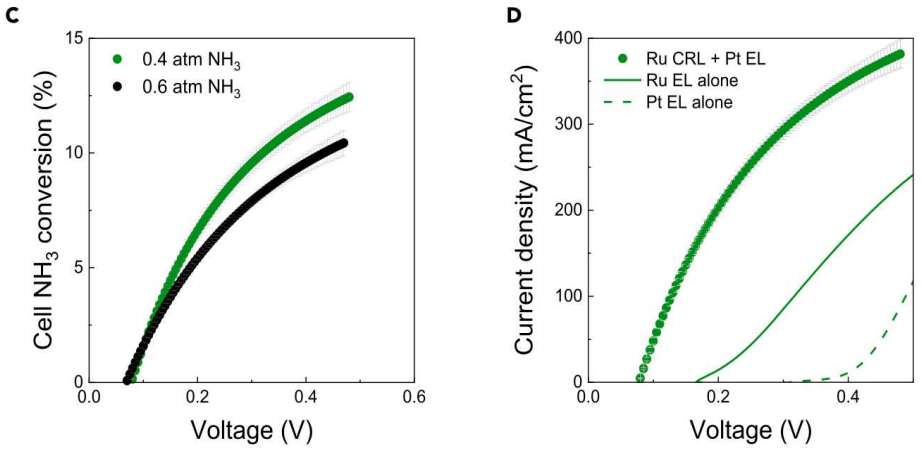


Figura 2C e 2D. Caratteristiche elettrochimiche delle celle ibride elettrochimiche termiche progettate per la conversione on-demand da ammoniaca a idrogeno [67].

Nella figura 2C sono mostrati i tassi di conversione impliciti dell'ammoniaca in idrogeno, che sono stati calcolati dai tassi di fornitura di ammoniaca insieme all'osservazione dell'efficienza faradica al 100%.

Nella figura 2D viene effettuato un confronto delle curve di polarizzazione dell'elettrodo a doppio strato e degli elettrodi a componente singolo, come indicato, con alimentazione di 0,4 atm pNH3.

Si evince quindi che, integrando la rimozione del prodotto elettrochimico con la decomposizione termica dell'ammoniaca, è possibile generare idrogeno a una velocità notevolmente maggiore rispetto alla sola decomposizione termica. L'"idrogeno sviluppato è privo di ammoniaca residua e la configurazione è adatta alla compressione elettrochimica dell'idrogeno o al funzionamento di una cella a combustibile ad ammoniaca diretta senza il rischio di generare NOx. In sintesi, l'approccio ibrido termico-elettrochimico spiegato nelle righe precedenti, che integra un conduttore protonico a stato solido con un catalizzatore di cracking termico avanzato, mostra grandi promesse per la conversione da ammoniaca a idrogeno o persino da ammoniaca a elettricità su richiesta dato che oggi, gli approcci elettrocatalitici, che hanno utilizzato elettroliti alcalini acquosi, richiedevano elevati potenziali operativi, implicando di conseguenza una scarsa efficienza energetica, e hanno sofferto nel tempo della disattivazione del catalizzatore [65,66]. Di conseguenza, le innovazioni nella conversione dell'ammoniaca in idrogeno sono necessario se l'ammoniaca deve fornire idrogeno su richiesta e fungere da mezzo flessibile per la fornitura di energia.

3.7. Produzione di idrogeno verde privo di carbonio con reattore di decomposizione dell'ammoniaca basato sul riscaldamento a induzione

Questo studio presenta un reattore basato sul riscaldamento a induzione per la decomposizione dell'ammoniaca e per ottenere un processo di produzione di idrogeno verde privo di carbonio da 150 Nm^3/h. Viene sviluppato un reattore monolitico metallico che agisce aumentando la temperatura del reattore attraverso un metodo di induzione elettromagnetica utilizzando elettricità da fonti rinnovabili così che l'idrogeno viene prodotto senza la generazione di agenti inquinanti, come la CO_2 che si formano attraverso tale processo di produzione.

Il processo di produzione di idrogeno verde è basato sul riscaldamento a induzione per fornire il calore continuo e uniforme richiesto per la reazione endotermica, in quanto l'efficienza di un reattore è un fattore chiave in termini di aumento della fattibilità dell'intero processo. D'altronde un rapido aumento e mantenimento della temperatura sono importanti anche quando si considera un rapido avvio, spegnimento e cambio di carico del reattore.
Il processo proposto è applicabile a HRS in loco su piccola scala. Gli HRS cambiano frequentemente il carico del processo in base alla domanda di idrogeno, pertanto, poiché il rapido aumento della temperatura del reattore e la comodità di mantenere una temperatura costante del reattore sono molto importanti, il processo proposto presenta un vantaggio significativo nell'applicazione degli HRS. In questo studio, viene costruito un modello di simulazione del processo di produzione di idrogeno verde privo di carbonio e la sua fattibilità economica è valutata con riferimento al processo di produzione convenzionale di idrogeno grigio in loco.

Per la decomposizione dell'ammoniaca sono stati utilizzati diversi reattori tuttavia il reattore monolitico metallico è vantaggioso a causa della sua bassa caduta di pressione per superficie, inoltre, poiché il materiale del reattore è un metallo, l'aumento della temperatura è rapido ed è possibile mantenere una distribuzione uniforme della temperatura attraverso il reattore.
Ai fini di questo studio, è stato sviluppato un sistema di riscaldamento a induzione integrato in un reattore monolitico metallico a base di Ru per la decomposizione dell'ammoniaca e sono state valutate le prestazioni di questo reattore.
Come supporto è stato utilizzato un monolite metallico commerciale (SUS-400, diametro 25,4 mm, altezza 10 mm, tipo cilindrico, densità cellulare 200 CPSI). La superficie del monolite metallico è stata pulita dalle impurità utilizzando una soluzione più pulita in condizioni di sonicazione. La sospensione mista contenente il catalizzatore Ru (2% Ru/Al_2O_3, dimensione delle particelle <150 μm) e un agente legante (soluzione Al-Sol al 10% in peso) è stata utilizzata per rivestire il monolite metallico secondo il metodo del rivestimento a immersione. Dopo il rivestimento, l'eccesso di impasto liquido è stato rimosso mediante agitazione e tutti i canali ostruiti sono stati liberati utilizzando una lama d'aria prima dell'essiccamento utilizzando un forno IR. Questo processo di rivestimento è stato ripetuto per dare un carico di 150 g/L sulla superficie del monolite metallico e, infine, è stata effettuata la calcinazione a 700 °C per 3h.



Figura 22. Apparato sperimentale impiegato per costruire il reattore di decomposizione dell'ammoniaca [68].

Per il catalizzatore test, è stato utilizzato un reattore in acciaio inossidabile da 2 pollici a flusso continuo. Il catalizzatore monolitico è stato avvolto con un supporto in acciaio inossidabile ed è stato fissato saldamente alla parete del reattore in acciaio inossidabile per evitare la canalizzazione. Prima della decomposizione dell'ammoniaca, il catalizzatore monolitico è stato ridotto utilizzando un flusso di gas H_2/N_2 al 20% (portata di 100 mL) a 300 °C per 3 ore. Il gas di alimentazione utilizzato per il test del catalizzatore era ammoniaca liquefatta al 99,5% mediante vaporizzazione. Le portate dei gas sono state controllate utilizzando i controllori di flusso di massa. I catalizzatori sono stati testati a temperature di 400–600 °C, a una velocità spaziale oraria del gas (GHSV) di 1000–5000 h−1 e a una pressione di 1–7 barg. La portata e la composizione dei gas di reazione in uscita sono state analizzate utilizzando un misuratore di gas a secco e gascromatografia in linea con un rivelatore di conducibilità termica (TCD) e una colonna Porapak N, con He come gas di

trasporto. La conversione dell'ammoniaca è stata quindi calcolata mediante la seguente equazione:

$$X_{NH_3} = \left(1 - \frac{F_{NH_3 out}}{F_{NH_3 in}}\right) \times 100\% \qquad (3.4)$$

Dove F_{NH3out} e F_{NH3in} denotano rispettivamente la portata di uscita e di ingresso. Come mostrato in figura 23, il processo di produzione dell'idrogeno verde in loco, comprende un reattore di decomposizione dell'ammoniaca, un vaporizzatore dell'ammoniaca, colonne di adsorbimento e unità di adsorbimento a oscillazione di pressione (PSA).

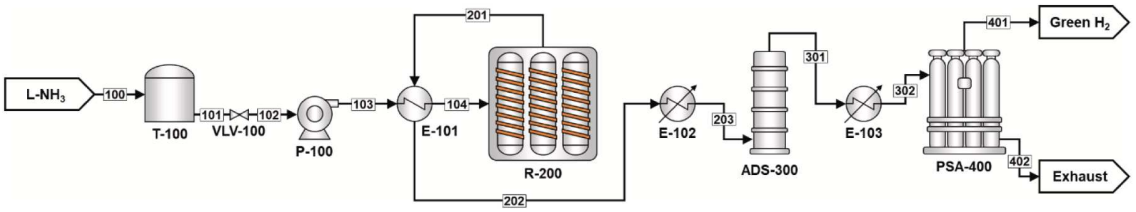


Figura 23. Processo di produzione di idrogeno verde privo di carbonio [68].

Poichè sarà presente l'eventuale ammoniaca non reagita dal reattore, essa deve essere rimossa prima di entrare nelle colonne PSA, perciò sono state progettate e installate due colonne di adsorbimento a base di carbone attivo, che devono essere sostituite periodicamente per rigenerare gli adsorbenti.È stato progettato un modulo PSA compatto per renderlo adatto ai processi di produzione di idrogeno in loco mentre per la simulazione del processo, il tasso di recupero dell'idrogeno del PSA è stato fissato al 79 % e applicato alla simulazione del processo. Sono state progettate anche altre attrezzature come un serbatoio di

stoccaggio dell'ammoniaca liquefatta, una pompa dell'ammoniaca liquefatta, scambiatori di calore e un vaporizzatore di ammoniaca liquefatta (preriscaldatore).

L'analisi di sensibilità per LCOH a vari prezzi di alimentazione dell'ammoniaca e capacità di processo è stata eseguita e ha dimostrato che LCOH è diminuito da 6,98 a 5,33 USD/kgH_2 mentre la capacità di produzione di idrogeno è aumentata da 150 a 500 Nm3/h.
Sperimentalmente, il reattore proposto ha mostrato una conversione dell'ammoniaca del 90,0% a 600 °C e 7 barg. L'analisi exergetica ha indicato che l'exergia totale inutilizzata rappresentava il 45,79% dell'input exergetico totale, fornendo un'efficienza exergetica del 54,21% per l'intero processo. Inoltre, i valori CAPEX e OPEX sono calcolati rispettivamente come 1.599.567 USD e 644.719 USD/anno; pertanto, il costo livellato dell'idrogeno (LCOH) è stato calcolato in 6,98 USD/kgH_2. Questo studio ha anche dimostrato che l'LCOH varia con il prezzo di alimentazione dell'ammoniaca e la capacità di processo, e quindi ci si aspetterebbe che diminuisca da 6,98 a 5,33 USD/kgH_2 all'aumentare della capacità di produzione di idrogeno da 150 a 500 Nm3/h. Nel complesso, i risultati confermano la fattibilità della produzione di idrogeno verde senza emissioni di carbonio nelle stazioni di rifornimento di idrogeno in loco e ci si aspetta che facciano avanzare lo sviluppo di un'economia dell'idrogeno ambientale [68].

3.8. Produzione di idrogeno mediante utilizzo di reattori di decomposizione dell'ammoniaca basati sul plasma

La catalisi eterogenea tradizionale è stata finora la via principale per la decomposizione di NH_3 [69−74]. I catalizzatori Ru funzionano bene ma la scarsità di quest'ultimi ne limita l'uso [75−83]. Il problema principale con i metalli economici (come Fe e Ni) è legato al loro lento tasso di desorbimento ricombinante degli atomi di N adsorbiti (Nad) dai siti attivi, che li rende meno attivi nella decomposizione di NH_3, a meno che la reazione non sia condotta ad alte temperature (>500 °C) [84,72,85,86].

Ultimamente è stato proposto un metodo efficiente, ovvero la catalisi al plasma con scarica a barriera dielettrica (DBD), per la posizione NH_3. Ad esempio, quando per la decomposizione di NH_3 è stato utilizzato un catalizzatore sfuso a base di Fe_{36} disponibile in commercio, la conversione di NH_3 è aumentata dal 7,4% al 99,9% dopo aver collocato il catalizzatore sfuso a base di Fe in una zona di plasma a 410 °C.
Hanno dimostrato che il plasma può accelerare il tasso di desorbimento ricombinante di Nad da un catalizzatore a base di Fe; questo è uno dei principali fattori di sinergia [87]. Questo percorso di catalisi al plasma presenta anche vantaggi come un'elevata velocità di riscaldamento del catalizzatore e un'elevata efficienza energetica nella produzione di H_2 rispetto ai tradizionali catalizzatori eterogenei. Questi vantaggi sono attribuiti al riscaldamento interno tramite scarico del gas.

Il dispositivo per la catalisi del plasma DBD è semplice e consiste principalmente in un piccolo trasformatore e un piccolo reattore, quest'ultimo

può essere considerato come un reattore a letto fisso con due elettrodi. In questo studio, gli effetti dei metalli economici e dei loro supporti sulla sinergia nella decomposizione NH_3 plasma-catalitica sono stati studiati per comprendere al meglio la sinergia tra plasma e metalli economici.

La decomposizione di NH_3 è stata eseguita in un reattore DBD, con un letto di catalizzatore nella zona di scarico, a pressione atmosferica.

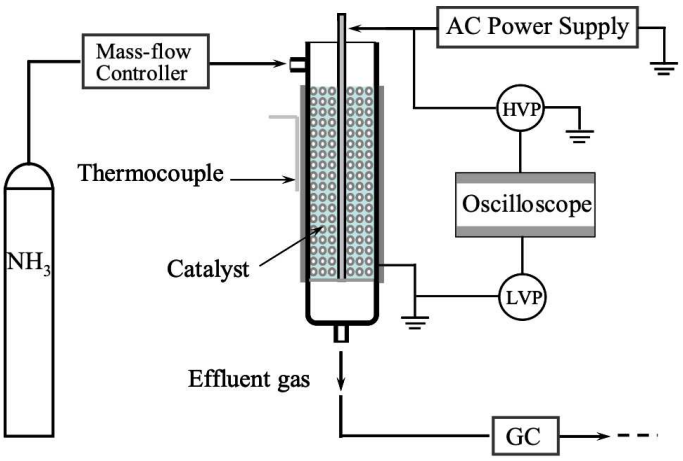


Figura 24. Schema del setup sperimentale utilizzato per la generazione di H2 dalla decomposizione di NH3 [89].

Il reattore ha due elettrodi coassiali di metallo nudo e il guscio era un tubo di quarzo (10 mm d.e. × 8 mm d.i.) e funge anche da barriera dielettrica. L'elettrodo di terra esterno è costituito da un foglio di Al (0,1 mm di spessore) avvolto strettamente attorno alla superficie del tubo di quarzo. L'elettrodo interno ad alta tensione è un'asta di acciaio inossidabile (2 mm d.e.; composizione superficiale: Fe 68,5% in peso. Cr 19,9% in peso, Ni 8,1% in peso, Mn 2,0% in peso, Si 0,5% in peso, Cu 0,7% in peso, Ag 0,1% in peso, Al 0,1% in peso e C 0,1% in peso); è stato installato lungo l'asse del tubo di quarzo.

Viene utilizzata un'alimentazione a corrente alternata (AC) e un catalizzatore è stato incorporato nella zona del plasma.

Prima dello scarico, un'alimentazione NH_3 (purezza 99,999%) viene fatta scorrere attraverso il reattore per 30 minuti per rimuovere l'aria, quindi il plasma DBD è stato generato accendendo l'alimentazione CA. NH_3 è decomposto in N_2 e H_2 dal plasma DBD e dal catalizzatore.
I prodotti poi vengono analizzati utilizzando un gascromatografo in linea, dotato di un rilevatore di conducibilità termica per il rilevamento di N_2 e NH_3. La potenza totale nella decomposizione plasma-catalitica NH_3 è stata misurata utilizzando un misuratore di potenza (MAS-TECH MS2203, Hong Kong). La potenza di alimentazione CA è determinata dal prodotto della tensione apparente e della corrente dell'alimentazione CA e la potenza di ingresso del reattore al plasma è stata misurata utilizzando un oscilloscopio digitale (oscilloscopio digitale Tektronix DPO 3012 dotato di una sonda ad alta tensione Tektronix P6015A e una sonda di corrente Pearson 6585, USA), come mostrato nella Figura 25.

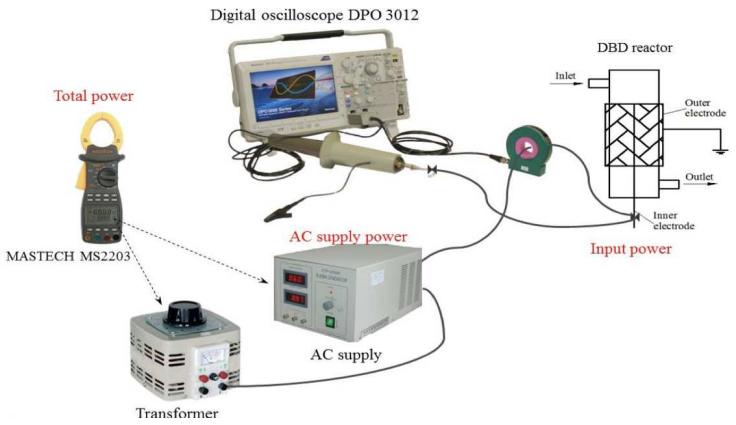


Figura 25. Schema di misura della potenza totale, della potenza di alimentazione AC e della potenza di ingresso nella decomposizione plasma-catalitica di NH_3 [89].

La velocità di formazione di H_2 ($mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$), definita come il numero di moli di H_2 prodotte per grammo di catalizzatore per ora, ed è stato calcolato utilizzando l'equazione (3.5) mentre l'efficienza energetica di formazione di H_2 [$mol \cdot g^{-1}\,(kW \cdot h)^{-1}$] definita come il numero di moli di H_2 prodotte per grammo di catalizzatore per chilowattora, ed è stata calcolata utilizzando l'equazione (3.6). La capacità sinergica (Q) è stata definita come la conversione di NH_3 nel caso di plasma + catalizzatore, meno la somma delle conversioni di NH_3 nei casi di solo plasma e solo catalizzatore; Q è stato calcolato utilizzando l'equazione (3.7).

$$R_{H_2} = \frac{3 \cdot X_{NH_3} \cdot F_{NH_3} \times 60}{2 \times 1000 \times 22.4 \cdot m_c} \tag{3.5}$$

$$E_{H_2} = \frac{3 \cdot X_{NH_3} \cdot F_{NH_3} \times 60}{2 \times 1000 \times 22.4 \cdot m_c \cdot P} \tag{3.6}$$

$$Q = X_{NH_3(p-c)} - (X_{NH_3(p)} + X_{NH_3(c)}) \tag{3.7}$$

X_{NH3} rappresenta la conversione di NH_3, F è la portata di NH in $mL \cdot min^{-1}$, m_c è la massa del catalizzatore in g, e P è la potenza del plasma in kW.

Q è la capacità sinergica, $X_{NH3}(p-c)$ è la conversione NH_3 con plasma + catalizzatore, $XNH_3(p)$ è la conversione NH_3 con plasma e $XNH_3(c)$ è la conversione NH_3 con catalizzatore.

Tutti i catalizzatori sono stati preparati utilizzando un metodo di impregnazione a incipiente umido ovvero il nitrato metallico (30% in peso di metallo nel catalizzatore finale) è stato sciolto in acqua deionizzata. Il supporto di zeolite è stato calcinato a 400 °C per 5 ore per rimuovere impurità come H_2O prima dell'impregnazione e in seguito il supporto pretrattato è stato aggiunto alla soluzione di nitrato metallico. La miscela è stata mantenuta a temperatura ambiente per 3 ore, liofilizzata sotto vuoto per una notte a -50°C ed essiccata all'aria a 120°C per 5 ore. I campioni essiccati sono stati calcinati in un ambiente di plasma He-DBD a 540 °C per 3 ore.

L'adsorbimento delle molecole di NH_3 sulla superficie del catalizzatore è stato studiato utilizzando la spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR; spettrometro Nicolet 6700 dotato di un rivelatore di tellururo di cadmio di misericordia raffreddato con N2 liquido, USA).
Le interazioni metallo-supporto sono state studiate utilizzando la riduzione programmata dalla temperatura (TPR; Quantacchrome ChemBET 3000, USA).
Le forze di legame metallo-azoto (M-N) sono state studiate utilizzando un sistema TPD accoppiato con uno spettrometro di massa online (MS; OmniStar GSD 301, USA).

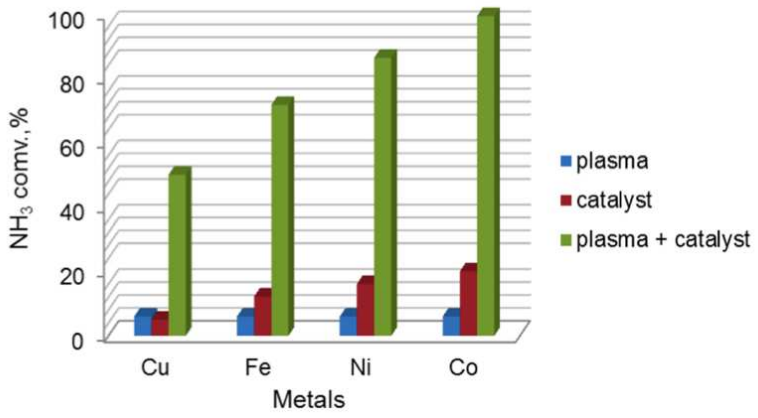


Figura 26. Influenza dei metalli sulla conversione di NH nel plasma + catalizzatore, modalità plasma e catalizzatore [88].

La conversione di NH_3 è aumentata in modo significativo quando il plasma è stato combinato con il catalizzatore, indipendentemente dal metallo (Figura 1) o dal supporto (figura 2) che è stato utilizzato.

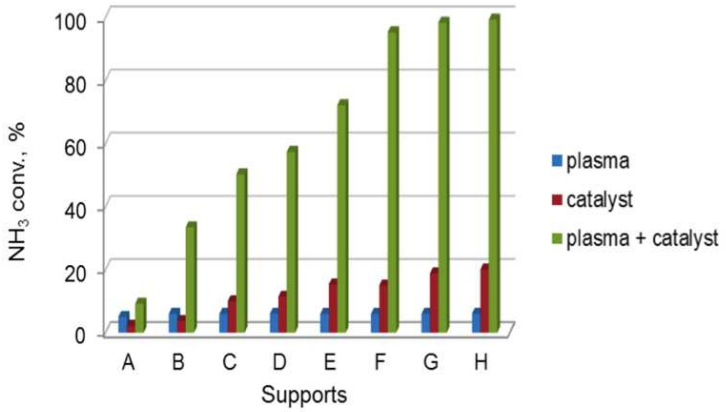


Figura 27. Influenza dei supporti sulla conversione NH3 nelle modalità plasma + catalizzatore, plasma e catalizzatore [88].

La conversione di NH3 ottenuta usando la modalità plasma + catalizzatore era molto più alta della somma di quelle ottenute usando solo un plasma e un catalizzatore. Ad esempio, rispetto al catalizzatore Co/SiO2 fumato, la modalità

plasma + catalizzatore ha fornito una conversione di NH3 del 99,2%, mentre la somma delle conversioni di NH_3 utilizzando solo un plasma e un catalizzatore era solo del 26,0%. Ciò mette in evidenza una forte sinergia tra catalizzatori e plasma che dipende fortemente dai tipi di metalli e supporti.

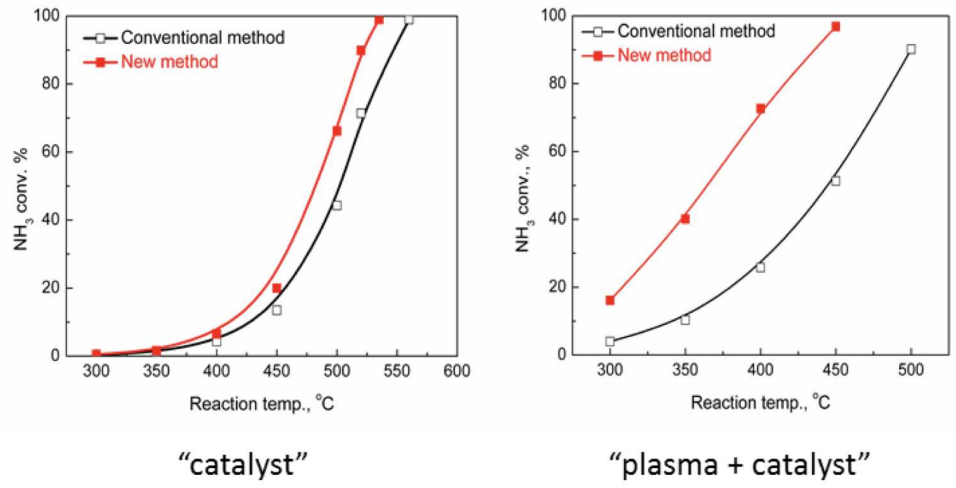


Figura 28. Conversione della decomposizione di NH_3 su catalizzatori Co/ fumed SiO_2 preparati con metodi diversi nei casi di "catalizzatore" e "plasma + catalizzatore" (NH_3 40 mL·min^{-1}, 0,88 g catalizzatore, 12 kHz) [89].

Questo studio fornisce la prova diretta che il desorbimento ricombinante degli atomi di N adsorbiti è la fase di limitazione della velocità nella decomposizione catalitica di NH_3 su catalizzatori metallici economici e che esiste una sinergia tra un plasma e catalizzatori metallici economici. La sinergia dipende fortemente dalle forze di legame M−N e, in particolare, dalla relativa costante dielettrica del supporto nella decomposizione plasma-catalitica di NH_3. L'ordine delle forze di legame M−N è Cu−N <Ni−N <Co−N <Fe−N, quando Fe, Co, Ni e Cu sono supportati su fumed SiO_2. Ci si aspetta che metalli come il Co che formano legami M−N di forza moderata migliorino la sinergia plasma-catalizzatore e quindi forniscano conversioni NH_3 più elevate nella catalisi plasmatica. Supporti

con piccoli valori εd, cioè fumed SiO_2, SiO_2-ball e r′-Al_2O_3, danno sinergie più forti e conversioni NH_3 più elevate. Ciò indica che la costante dielettrica relativa è un parametro essenziale nello sviluppo di supporti per catalizzatori utilizzati in condizioni di plasma [88].

Conclusioni

L’estrazione di idrogeno da ammoniaca rinnovabile, descritta nel presente elaborato, rappresenta un passo importante verso un futuro più sostenibile basato su fonti di energia pulite e rinnovabili. Questa tecnologia offre la possibilità di produrre idrogeno in modo pulito e sostenibile, senza emettere gas serra o altri inquinanti, e di utilizzarlo in una vasta gamma di settori, dalla produzione di fertilizzanti alla generazione di energia elettrica.

Abbiamo potuto constatare che la tecnologia dell'estrazione di idrogeno da ammoniaca rinnovabile sta rapidamente evolvendo e sta attirando sempre più attenzione come soluzione sostenibile alla produzione di idrogeno. Questa tecnologia promettente ha il potenziale per cambiare il modo in cui l'umanità sfrutta l'energia e contribuire a un futuro più sostenibile per il pianeta. Gli aspetti qui considerati includono le tecnologie di produzione dell'idrogeno, i percorsi basati sulla materia prima e sulle fonti energetiche e le diverse scale. L'idrogeno può essere prodotto dall'ammoniaca attraverso diverse tecnologie, come processi elettrochimici, fotocatalitici e termochimici, che possono essere utilizzati negli impianti di produzione e nelle stazioni di rifornimento, tenendo conto dell'efficienza di conversione, dei reattori, dei catalizzatori e della loro relativa economia. Il processo commerciale viene condotto, nella maggior parte dei casi,

utilizzando costosi catalizzatori di Ru nel processo di conversione dell'ammoniaca che hanno un elevato potenziale commerciale con attività equivalente per l'estrazione di idrogeno dall'ammoniaca . Per il successo dell'attecchimento della tecnologia dell'ammoniaca all'idrogeno nell'industria, dovrebbe essere effettuata l'integrazione con tecnologie verdi e metodi economici, nonché aspetti di sicurezza.

Sono state descritte differenti tecnologie, alcune molto innovative e ancora in fase sperimentale come ad esempio il processo di scissione termica, che utilizza calore e luce per scindere l'ammoniaca in idrogeno e azoto facendo avvenire la reazione in un reattore termochimico oppure il processo di fotolisi che utilizza luce per scindere l'ammoniaca all'interno di un reattore fotolitico. Inoltre, l'idrogeno prodotto da questo processo è altamente versatile e può essere utilizzato in molti modi diversi, dalla generazione di energia elettrica all'alimentazione di veicoli a idrogeno. Questo rende l'estrazione di idrogeno da ammoniaca rinnovabile una soluzione altamente attraente per molte industrie e una parte importante del futuro dell'energia sostenibile. La crescente necessità di fonti energetiche pulite e rinnovabili ha messo in evidenza l'importanza dell'idrogeno verde come fonte di energia. Un modo efficace per estrarre idrogeno verde è attraverso l'utilizzo di ammoniaca come vettore di idrogeno. Questo metodo non solo fornisce un'importante fonte di idrogeno, ma riduce anche le emissioni di gas serra nell'atmosfera. Questi sono solo alcuni esempi di processi innovativi per estrarre idrogeno verde dall'ammoniaca. Con ulteriori ricerche sulla tecnologia di estrazione, l'utilizzo di ammoniaca come fonte di idrogeno verde potrebbe diventare una soluzione importante per soddisfare la crescente domanda di energia pulita.

Bibliografia

[1] "Ammoniaca." *Ars.Toscana.It*, https://www.ars.toscana.it/bibliografia/2062-ammoniaca.html

[2] Gagliano, Maurizia, and Massimiliano Balzano. "Ammoniaca." *Chimicamo*, https://www.chimicamo.org/chimica-generale/ammoniaca/

[3] "Il processo Haber-Bosch: come sfruttare l'equilibrio mobile." *Scuola.zanichelli.it*,https://online.scuola.zanichelli.it/chimicarippa/files/2016/09/15-Processo_Haber-Bosch_sfruttare_equilibrio_mobile.pdf

[4] "La sintesi dell'ammoniaca." *Scuola.zanichelli.it*, https://online.scuola.zanichelli.it/scopriamolachimica-files/Schede/Zanichelli_Bagatti_Scopriamo_Cap09_S_Ammoniaca.pdf

[5] "AMMONIA AS MARINE FUEL." *Safety4Sea*, https://safety4sea.com/wp-content/uploads/2021/01/Ammonia_as_Marine_Fuel_Whitepaper_20188.pdf

[6] Yara (2021) "Yara and Lantmännen sign first commercial agreement for fossil free fertilizers",https://www.yara.com/corporate-releases/yara-and-lantmannen-sign-first-commercial-agreement-for-fossil-free-fertilizers/

[7] IRENA and Methanol Institute (2021), Innovation Outlook: Renewable Methanol, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2021/Jan/IRENA_Innovation_Renewable_Methanol_2021.pdf

[8] Energy Transitions Commission (2018), Mission Possible: Reaching Net-Zero Carbon Emissions from Harder-to- Abate Sectors by Mid-Century,https://www.ieta.org/resources/COP24/Misc%20Media%20Files/Dec7/SE16%20(3).pdf

[9] Brown, Trevor. "Green ammonia in Australia, Spain, and the United States – Ammonia Energy Association." *Ammonia Energy Association*, 29 October 2020, https://www.ammoniaenergy.org/articles/green-ammonia-in-australia-spain-and-the-united-states/ Accessed 17 January 2023.

[10] "Clean Ammonia Transition @ Yara." *Ammonia Energy Association*, 19 November 2020, https://www.ammoniaenergy.org/wp-content/uploads/2020/12/Sammy-van-den-Broeck.pdf Accessed 17 January 2023.

[11] Galloway, J.N., and E.B. Cowling (2002), "Reactive nitrogen and the world: 200 years of change", *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, Vol 31/2, Royal Swedish Academy of Sciences, Stockholm, pp 64-71, https://doi.org/10.1579/0044-7447-31.2.64

[12] Fecke, M., S. Garner and B. Cox (2016), "Review of global regulations for anhydrous ammonia production, use, and storage", *Hazards 26*, IChemE, Rugby,https://www.icheme.org/media/11771/hazards-26-paper-34-review-of-global-regulations-for-anhydrous-ammonia-production-use-and-storage.pdf

[13] Haldor Topsøe *et al.* (2020), *Ammonfuel – An Industrial View of Ammonia as a Marine Fuel*, Kongens Lyngby,https://www.topsoe.com/hubfs/DOWNLOADS/DOWNLOADS%20-

%20White%20papers/Ammonfuel%20Report%20Version%2009.9%20August%203_update.pdf

[14] Hatfield, O. (2020), "Review of Global Ammonia Supply", Ammonia Energy Conference 2020,https://www.ammoniaenergy.org/wp-content/uploads/2020/12/Oliver-Hatfield.pdf

[15] Brown, T. (2019a), "MAN Energy Solutions: An ammonia engine for the maritime sector", Ammonia Energy, https://www.ammoniaenergy.org/articles/man-energy-solutions-an-ammonia-engine-for-the-maritime-sector/

[16] Nayak-Luke, R.M. *et al.* (2020), "Techno-economic aspects of production, storage and distribution of ammonia", in Bañares-Alcántara, R and A Valera-Medina (eds), *Techno-Economic Challenges of Green Ammonia as Energy Vector*, Elsevier, Amsterdam, pp 191-208

[17] Acker, M. (2021), "Pipeline transportation of ammonia – helping to bridge the gap to a carbon free future", Ammonia Energy Conference 2021, Boston,https://www.ammoniaenergy.org/wp-content/uploads/2021/11/AEA-Ammonia-Pipeline-Transportation-MEA-11-4-2021.pdf

[18] Fertilizers Europe (2012), *Guidance for Inspection of and Leak Detection in Liquid Ammonia Pipeline*, https://www.fertilizerseurope.com/wp-content/uploads/2019/08/Guidance_for_inspection_of_and_leak_detection_in_liquid_ammonia_pipelines_FINAL_01.pdf

[19] NuStar (n.d.), “Pipeline operations”, https://www.nustarenergy.com/Business/Pipelines

[20] Papavinasam, S. (2014), “Oil and Gas Industry Network”, in *Corrosion Control in the Oil and Gas Industry*, pp 41-131, https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123970220000029

[21] Argus Media (2019), “Yuzhny ammonia exporters navigate bearish market”,argus-white-paper-yuzhny-ammonia-exporters-navigate-bearish-market-09-2019.ashx

[22] Rouwenhorst, K.H.R. *et al.* (2019), “Islanded ammonia power systems: Technology review & conceptual process design”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol114, Elsevier, Amsterdam, p 109339, https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032119305477?via%3Dihub

[23] Appl, M. (2011), “Ammonia, 1 Introduction”, *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*

[24] Nielsen, A. (1995), *Ammonia: Catalysis and Manufacture 1st* ed ed Springer-Verlag, Berlin and Heidelberg

[25] Rouwenhorst, K.H.R. *et al.* (2019), “Islanded ammonia power systems: Technology review & conceptual process design”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol 114, Elsevier, Amsterdam, p 109339, https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032119305477?via%3Dihub

[26] Papavinasam, S. (2014), “Oil and Gas Industry Network”, in *Corrosion Control in the Oil and Gas Industry*, pp 41-131, https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123970220000029

[27] Tashie-Lewis BC, Nnabuife SG. Hydrogen Production, Distribution, Storage and Power Conversion in a Hydrogen Economy - A Technology Review. Chem Eng J Adv 2021;8:100172. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666821121000880

[28] Falcone PM, Hiete M, Sapio A. Hydrogen economy and sustainable development goals: Review and policy insights. Curr Opin Green Sustainable Chem 2021;31: 100506. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2452223621000626

[29] Aziz M, Wijayanta AT, Nandiyanto ABD. Ammonia as effective hydrogen storage: a review on production, storage and utilization. Energies Jan. 2020;13(12) https://doi.org/ 10.3390/en13123062

[30] Fecke M, Garner S, Cox B. Review of global regulations for anhydrous ammonia production. Use Storage 2016;161:11.

[31] Shahid UB, Bicer Y, Ahzi S, Abdala A. Thermodynamic assessment of an integrated renewable energy multigeneration system including ammonia as hydrogen carrier and phase change material energy storage. Energy Convers Manag 2019;198:111809. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890419307915

[32] Aziz M, Wijayanta AT, Nandiyanto ABD. Ammonia as Effective Hydrogen Storage: A Review on Production. Storage and Utilization, Energies 2020;13: 3062. 3062

[33] B rown,T. US House draft bill defines ammonia as low-carbon fuel,https://www.ammoniaenergy.org/articles/us-house-draft-law-includes-ammonia-as-low-carbon-fuel/

[34] Brown,T.Royal Society publishes Green Ammonia policy briefing, royal-society-publishes-green-ammonia-policy-briefing

[35] Andersen SZ, C˘oli´c V, Yang S, Schwalbe JA, Nielander AC, McEnaney JM, et al. A rigorous electrochemical ammonia synthesis protocol with quantitative isotope measurements. Nature 2019;570:504–8. https://www.nature.com/articles/s41586-019-1260-x

[36] Baboo P. Ammonia storage tank pre-commissioning. Int J Eng Res Technol 2019;8:612e24.

[37] FY 2018 hydrogen transportation and storage workshop report. Engineering Society of Japan, Underground Development and Utilization Research Center; August 2019.

[38] G. Jeerh, M. Zhang, S. Tao, Recent progress in ammonia fuel cells and their potential applications, J. Mater. Chem. A 9 (2021) 727–752. D0TA08810B

[39] Andersson J, Gronkvist A. Large-scale storage of hydrogen. Int J Hydrogen Energy May 2019;44(23):11901e19. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319919310195?via%3Dihub

[40] Aziz M, Wijayanta AT, Nandiyanto ABD. Ammonia as effective hydrogen storage: a review on production, storage and utilization. Energies Jan. 2020;13(12).

[41] Wang Q, Guo J, Chen P. Recent progress towards mild- condition ammonia synthesis. J Energy Chem Sep. 2019;36:25e36. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2095495618312427?via%3Dihub

[42] The Royal Society,"*Ammonia: zero-carbon fertiliser, fuel and energy store",* February 2020 DES5711. https://royalsociety.org/-/media/policy/projects/green-ammonia/green-ammonia-policy-briefing.pdf

[43] S&P Global Platts (2021), "Global ammonia prices surge on European natural gas cost push", https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/market-insights/latest-news/energy-transition/121621-global-ammonia-prices-surge-on-european-natural-gas-cost-push

[44] The global Ammonia market size was accounted at USD 78.26 billion in 2022 and it is expected to reach around USD 129.63 billion by 2030.https://www.precedenceresearch.com/ammonia-market

[45] Green Ammonia Market (By Technology: Alkaline Water Electrolysis, Proton Exchange, Membrane, Solid Oxide Electrolysis; By End User: Transportation, Power Generation, Industrial Feedstock, Others; By Sales Channel: Direct Sale, Indirect Sale) - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, Regional Outlook, and Forecast 2022-2030. https://www.precedenceresearch.com/green-ammonia-market

[46] Green ammonia market to reach $54.3 B by 2032, https://h2-tech.com/news/2022/10-2022/green-ammonia-market-to-reach-54-3-b-by-2032/

[47] Kroposki, B.; Levene, J.; Harrison, K.; Sen, P.; Novachek, F. Electrolysis: Information and Opportunities for Electric Power Utilities; Technical Report NREL/TP-581-40605; NREL: Golden, CO, USA, 2006. http://doi.org/10.2172/892998

[48] Andersson, J.; Grönkvist, S. Large-scale storage of hydrogen. Int. J. Hydrogen Energy 2019, 44, 11901–11919. http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.063

[49] Jeerh, G.; Zhang, M.; Tao, S. Recent progress in ammonia fuel cells and their potential applications. J. Mater. Chem. A **2021**, 9,727–752. http://doi.org/10.1039/D0TA08810B

[50] Edwards, P.P.; Kuznetsov, V.L.; David, W.I.F. Hydrogen energy. Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 2007, 365, 1043–1056. http://doi.org/10.1098/rsta.2006.1965

[51] Uddin, M.N.; Nageshkar, V.V.; Asmatulu, R. Improving water-splitting efficiency of water electrolysis process via highly conductive nanomaterials at lower voltages. Energy, Ecol. Environ. 2020, 5, 108–117. http://doi.org/10.1007/s40974-020-00147-5

[52] Ji, M.; Wang, J. Review and comparison of various hydrogen production methods based on costs and life cycle impact assessment indicators. Int. J. Hydrogen Energy 2021, 46, 38612–38635. http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.142

[53] Oni, A.; Anaya, K.; Giwa, T.; Di Lullo, G.; Kumar, A. Comparative assessment of blue hydrogen from steam methane reforming, autothermal reforming, and natural gas decomposition technologies for natural

gas-producing regions. Energy Convers. Manag. 2022, 254, 115245. http://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115245

[54] Cha, J.; Park, Y.; Brigljevic´, B.; Lee, B.; Lim, D.; Lee, T.; Jeong, H.; Kim, Y.; Sohn, H.; Mikulc˘ic´, H.; et al. An efficient process for sustainable and scalable hydrogen production from green ammonia. Renew. Sustain. Energy Rev. 2021, 152, 111562. http://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111562

[55] Cechetto V, Di Felice L, Medrano JA, Makhloufi C, Zuniga J, Gallucci F. H2 production via ammonia decomposition in a catalytic membrane reactor. Fuel Process Technol Jun. 2021;216:106772. https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2021.106772

[56] Di Carlo A, Vecchione L, Del Prete Z. Ammonia decomposition over commercial Ru/Al2O3 catalyst: an experimental evaluation at different operative pressures and temperatures. Int J Hydrogen Energy Nov. 2013. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.110

[57] Park Y, et al. A catalytic composite membrane reactor system for hydrogen production from ammonia using steam as a sweep gas. J Membr Sci 2020;614:118483. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118483

[58] Zhang Z, Liguori S, Fuerst TF, Way JD, Wolden CA. Efficient ammonia decomposition in a catalytic membrane reactor to enable hydrogen storage and utilization. ACS Sustainable Chem Eng 2019;7(6):5975e85. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06065

[59] Collins JP, Way JD. Catalytic decomposition of ammonia in a membrane reactor. J Membr Sci 1994;96(3):259e74. https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00138-3

[60] Itoh N, Kikuchi Y, Furusawa T, Sato T. Tube-wall catalytic membrane reactor for hydrogen production by low- temperature ammonia decomposition. Int J Hydrogen Energy 2020. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.162

[61] Arratibel Plazaola A, Pacheco Tanaka DA, Van Sint Annaland M, Gallucci F. Recent advances in Pd-based membranes for membrane reactors. Molecules 2017;22(1). https://doi.org/10.3390/molecules22010051

[62] Science 24 Nov 2022,Vol 378, Issue 6622, pp. 889-89. https://www.science.org/doi/10.1126/science.abn5636

[63] Digital day.it, di Sergio Donato - 29/11/2022 "Produrre idrogeno dall'ammoniaca con un fascio di luce: sviluppato catalizzatore rivoluzionario".https://www.dday.it/redazione/44402/produrre-idrogeno-dallammoniaca-con-un-fascio-di-luce-sviluppato-catalizzatore-rivoluzionari

[64] Chiuta, S., Everson, R.C., Neomagus, H.W.J.P., van der Gryp, P., and Bessarabov, D.G. (2013). Reactor technology options for distributed hydrogen generation via ammonia. http://refhub.elsevier.com/S2542-4351(20)30495-5/sref12

[65] Modisha, P., and Bessarabov, D. (2016). Electrocatalytic process for ammonia electrolysis: a remediation technique with hydrogen co-generation. Int. J. Electrochem. Sci. 11, 6627–6635. http://refhub.elsevier.com/S2542-4351(20)30495-5/sref15

[66] Vitse, F., Cooper, M., and Botte, G.G. (2005). On the use of ammonia electrolysis for hydrogen production. J. Power Sources 142, 18–26.http://refhub.elsevier.com/S2542-4351(20)30495-5/sref16

[67] Dae-Kwang Lim, Austin B. Plymill, Haemin Paik, Strahinja Zecevic, Calum R.I. Chisholm, Sossina M. Haile, “Solid Acid Electrochemical Cell for the Production of Hydrogen from Ammonia”, Report,volume 4, issue 11, P2338-2347, november 18,2020 https://www.cell.com/joule/pdfExtended/S2542-4351(20)30495-5

[68] Jaewon Lee, Seongbin Ga, Dongha Lim, Seongchan Lee, Hyungtae Cho, Junghwan Kim “ Chemical Engineering Journal 457 (2023) 141203 ”, 1385-8947/© 2022 The Authors. Published by Elsevier B.V. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894722066840?via%3Dihub

[69] Tagliazucca, V.; Schlichte, K.; Schüth, F.; Weidenthaler, C. J. Catal. 2013, 305, 277−289. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002195171300184X?via%3Dihub

[70] Li, X. K.; Ji, W. J.; Zhao, J.; Wang, S. J.; Au, C. T. J. Catal. 2005, 236, 181−189.https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951705003830?via%3Dihub

[71] Yin, S. F.; Xu, B. Q.; Zhou, X. P.; Au, C. T. Appl. Catal., A 2004, 277, 1−9.https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X04007975?via%3Dihub

[72] Yin, S. F.; Zhang, Q. H.; Xu, B. Q.; Zhu, W. X.; Ng, C. F.; Au, C. T. J. Catal. 2004, 224, 384−396. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951704001137?via%3Dihub

[73] Boisen, A.; Dahl, S.; Nørskov, J. K.; Christensen, C. H. J. Catal. 2005, 230, 309−312. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951704006013?via%3Dihub

[74] Obata, K.; Kishishita, K.; Okemoto, A.; Taniya, K.; Ichihashi, Y.; Nishiyama, S. Appl. Catal., B 2014, 160−161, 200−203. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337314003099?via%3Dihub

[75] Karim, A. M.; Prasad, V.; Mpourmpakis, G.; Lonergan, W. W.; Frenkel, A. I.; Chen, J. G.; Vlachos, D. G. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 12230−12239. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja902587k

[76] Hansgen, D. A.; Vlachos, D. G.; Chen, J. G. Nat. Chem. 2010, 2, 484−489.https://www.nature.com/articles/nchem.626

[77] Huang, D. C.; Jiang, C. H.; Liu, F. J.; Cheng, Y. C.; Chen, Y. C.; Hsueh, K. L. Int. J. Hydrogen Energy 2013, 38, 3233−3240. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319912024317?via%3Dihub

[78] Li, Y. X.; Yao, L. H.; Song, Y. Y.; Liu, S. Q.; Zhao, J.; Ji, W. J.; Au, C. T. Chem. Commun. 2010, 46, 5298−5300. https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/CC/c0cc00430h

[79] Raroǵ-Pilecka,W.;Szmigiel,D.;Kowalczyk,Z.;Jodzis,S.; Zielinski, J. J. Catal. 2003, 218, 465−469. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951703000587?via%3Dihub

[80] García-García, F. R.; Guerrero-Ruiz, A.; Rodríguez-Ramos, I. Top. Catal. 2009, 52, 758−764. https://link.springer.com/article/10.1007/s11244-009-9203-7

[81] Li, L.; Wang, Y. H.; Xu, Z. P.; Zhu, Z. H. Appl. Catal., A 2013, 467, 246−252.https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X13004018?via%3Dihub

[82] Marco,Y.;Roldań,L.;Armenise,S.;García-Bordeje,́E. ChemCatChem 2013, 5, 3829−3834. https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cctc.201300455

[83] Li, G.; Nagasawa, H.; Kanezashi, M.; Yoshioka, T.; Tsuru, T. J. Mater. Chem. A 2014, 2, 9185−9192. https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/TA/C4TA01193G

[84] Schüth, F.; Palkovits, R.; Schlögl, R.; Su, D. S. Energy Environ. Sci. 2012, 5, 6278−6289. https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/EE/C2EE02865D

[85] Liu, H. C.; Wang, H.; Shen, J. H.; Sun, Y. Z.; Liu, M. Appl. Catal., A 2008, 337, 138−147. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X07007077?via%3Dihub

[86] Donald, J.; Xu, C. B.; Hashimoto, H.; Byambajav, E.; Ohtsuka, Y. Appl. Catal., A 2010, 375, 124−133. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X09008734?via%3Dihub

[87] Wang, L.; Zhao, Y.; Liu, C. Y.; Gong, W. M.; Guo, H. C. Chem. Commun. 2013, 49, 3787−3789. https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/CC/c3cc41301b

[88] Li Wang, Yanhui Yi, Yue Zhao, Rui Zhang, Jialiang Zhang, and Hongchen Guo. DOI: 10.1021/acscatal.5b00728 ACS Catal. 2015, 5, 4167−4174. https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acscatal.5b00728

[89] Li Wang, Yanhui Yi, Yue Zhao, Rui Zhang, Jialiang Zhang, and Hongchen Guo. DOI: 10.1021/acscatal.5b00728 ACS Catal. 2015, 5, 4167−4174.https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acscatal.5b00728/suppl_file/cs5b00728_si_001.pdf

Ringraziamenti

In questo momento di gioia e soddisfazione, vorrei esprimere la mia profonda gratitudine a tutte le persone che hanno contribuito al completamento di questo percorso universitario. Anche se questo ultimo anno è stato pieno di sfide, ostacoli e momenti difficili da superare, sono felice di poter dire che, nel bene e nel male, sono riuscita a portare a termine questo capitolo della mia vita nel migliore modo possibile.

Prima di tutto, desidero ringraziare la mia famiglia che senza il loro costante supporto non sarei riuscita a raggiungere questo traguardo. Perchè il desiderio di rendervi orgogliosi ha sempre prevalso su qualsiasi difficoltà. La mia Laurea è il coronamento degli insegnamenti che ho ricevuto da loro.

Un grazie sincero a tutti i miei amici qui presenti e non: Naomi, Alessandra, Francesco, Giacomo, Vincenzo, Francesca, Donatella, Ludovica, Gicomo, Alice, Lorenzo, Doris, Daniela, Alessia, Giovanni, Giorgia. Siete stati la mia roccia in questo anno turbolento. Avete condiviso con me gioie e dolori, sostenendomi nei momenti difficili e celebrando con me i momenti felici. La vostra presenza costante nella mia vita è un tesoro inestimabile, e sono grata di avere amici così straordinari al mio fianco.

Infine, vorrei ringraziare me stessa, quella bambina che ero, timida e insicura, quella bambina delicata e sensibile. Alla donna che sono diventata, testarda e imperfetta, ma sempre sincera , che cerca sempre di migliorarsi e non smette mai di sognare. Alla donna che sono, per tutto l'amore che ho dentro, alle mie vittorie e alle mie sconfitte, a tutte le volte che sono caduta e mi sono rialzata e infine alla bambina che sarà sempre parte della mia vita, con favole nel cuore e mille sogni dentro gli occhi.Sono grata per la mia determinazione, la mia resilienza e il mio coraggio.

In sintesi, questo traguardo per quanto arduo e difficile non sarebbe stato possibile senza l'amore, il supporto e l'amicizia delle persone che mi circondano. Grazie a tutti voi ho maturato e realizzato il mio sogno accademico. Il vostro affetto e il vostro sostegno rimarranno per sempre nel mio cuore.

Grazie di cuore, vi voglio bene.