



Ricerca di Sistema elettrico

# Analisi tecnico-economica preliminare di un processo di produzione di idrogeno mediante un ciclo termochimico della famiglia dello zolfo modificato

Raffaele Liberatore, Michela Lanchi

Report RdS/PTR(2021)/303

## ANALISI TECNICO-ECONOMICA PRELIMINARE DI UN PROCESSO DI PRODUZIONE DI IDROGENO MEDIANTE UN CICLO TERMOCHIMICO DELLA FAMIGLIA DELLO ZOLFO MODIFICATO

Raffaele Liberatore, Michela Lanchi (ENEA)

Dicembre 2021

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.2 Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico, power to gas, e relative interfacce con le reti

Work package: WP3 Power to gas

Linea di attività: 3.53 Validazione su scala di laboratorio del processo di produzione di idrogeno da cicli termochimici della famiglia dello zolfo con reagenti solidi

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Luca Turchetti. ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
1.1 REAZIONI CHIMICHE DEL CICLO SI MODIFICATO.....	5
2 SCHEMA DELL'IMPIANTO.....	7
3 BILANCI DI MATERIA E DI CALORE.....	10
4 CONFRONTO CON COSTI DI ALTRE TECNOLOGIE DI PRODUZIONE DI IDROGENO.....	15
5 CONCLUSIONI.....	16
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	17

## Sommario

Il presente lavoro si propone di fornire un'analisi tecnico-economica preliminare di un innovativo processo di produzione di idrogeno verde basato sull'utilizzo di intermedi metallici (Stagno (Sn) e Ferro (Fe)) all'interno del ciclo termochimico Zolfo-Iodio, allo scopo di semplificare le operazioni di separazione, limitarne i consumi termici e rendere lo step di generazione dell'idrogeno più accessibile da un punto di vista tecnologico. Nella nuova configurazione del ciclo si propone infatti di produrre idrogeno attraverso il contatto diretto tra vapore d'acqua e stagno metallico, diversamente dal ciclo originario che prevede la dissociazione catalitica ad alta temperatura dell'acido iodidrico. Ciò consente non solo di semplificare la gestione dello step di produzione dell'idrogeno e lavorare con materiali da costruzione più convenzionali, ma anche di accumulare l'idrogeno sotto forma di stagno metallico, in una soluzione di stoccaggio compatta, a pressione atmosferica, facilmente trasportabile.

Sulla base dei risultati ottenuti dalle analisi sperimentali effettuate nell'ambito della presente linea di attività e della LA3.42, è stato elaborato e analizzato lo schema di processo di un impianto industriale per la produzione di 1.2 mol/s di idrogeno dall'acqua, che lavori in continuo e che utilizzi, per quanto possibile, apparecchiature commerciali.

In particolare, è stata effettuata la simulazione di processo dell'intero ciclo, dettagliando le portate e le composizioni delle correnti, le temperature e i consumi termici di ciascuna operazione unitaria/reazione, arrivando a definire il rendimento termico globale del ciclo, inteso come rapporto tra il potere calorifico dell'idrogeno prodotto e il calore netto richiesto dal processo, pari a 17.4%. Successivamente sono state dimensionate le singole apparecchiature del processo per valutarne preliminarmente il costo di investimento. Inoltre, attraverso il calcolo dei costi di investimento ed operativi (fattore di sconto, costi di ingegneria, installazione, strumentazione e controllo, opere civili, costruzioni elettriche e meccaniche, costo del calore consumato nelle reazioni endotermiche e nelle operazioni di separazione) è stato calcolato il costo specifico di produzione dell'idrogeno, pari a 9.6 €/kg, che può scendere a 8.1 €/kg ipotizzando una capacità di impianto maggiore (100 mol/s). Tale costo è conveniente rispetto a quello del ciclo Zolfo-Iodio tradizionale (10-14 €/kg) ed anche del cosiddetto ciclo Zolfo-Ibrido, in cui la sezione iodidrica viene sostituita con una cella elettrochimica, ma, ad oggi, non è competitivo con quello dell'idrogeno verde prodotto da elettrolisi (4.7 €/kg). In particolare, i costi operativi associati all'energia termica richiesta dal processo, nonostante i numerosi recuperi interni di calore, rappresentano la voce prevalente nel costo specifico di produzione dell'idrogeno dal ciclo SI modificato. Tuttavia, nel caso in cui si disponesse di calore di recupero a media e alta temperatura (ad es. nei cicli produttivi del settore metallurgico o dei cementi) o a basso costo, questa tipologia di processi basati sul termochimico ciclo Zolfo-Iodio modificato, che utilizzano materiali facilmente reperibili e a bassa pericolosità, può rappresentare una soluzione complementare all'elettrolisi dell'acqua per la generazione di idrogeno verde.

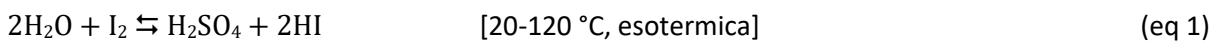
## 1 Introduzione

Il presente documento si pone come completamento della linea di attività LA3.42, che riguarda lo screening sperimentale e la selezione di intermedi metallici per la produzione di idrogeno dall'acqua mediante cicli termochimici modificati della famiglia dello zolfo. Tali cicli modificati sono basati sul cosiddetto processo "Zolfo – Iodio" (SI), che attraverso reazioni intermedie dell'acqua con SO<sub>2</sub> e I<sub>2</sub>, genera H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> in due fasi diverse del ciclo e a temperature molto più contenute (massimo 850 °C) di quelle necessarie per la termolisi diretta dell'acqua. La modifica del ciclo SI con l'aggiunta di intermedi metallici è finalizzata a semplificare le operazioni di separazione dei prodotti di reazione, grazie alla limitata solubilità delle specie solide nelle soluzioni acide generate dal processo (acido solforico e acido iodidrico), e a ridurre i consumi termici. Inoltre, l'utilizzo di intermedi metallici consente di disaccoppiare lo step di generazione dell'idrogeno, che si riduce alla reazione tra un metallo e l'acqua, e lo step di rilascio dell'ossigeno, che si svolge ad alta temperatura: il metallo nel suo stato ridotto, che a contatto con il vapore d'acqua genera idrogeno, può infatti essere facilmente stoccato e trasportato, e può essere considerato a tutti gli effetti una soluzione di accumulo a basso costo dell'idrogeno. Un ulteriore vantaggio del ciclo modificato risiede nella possibilità di lavorare a pressione atmosferica. Dallo screening condotto nell'ambito della LA3.42 è emerso che gli intermedi metallici più promettenti sono quelli basati sul ferro e sullo stagno, che sono facilmente reperibili sul mercato e ad alta compatibilità ambientale. A questo riguardo, nel report Report RdS/PTR(2020)/205 [1], viene descritto lo studio della cinetica delle reazioni coinvolte nel ciclo proposto, mentre nel report Report RdS/PTR(2021)/302 [2] viene documentata la realizzazione di un set-up sperimentale semi-batch per la verifica del processo. Considerando i risultati descritti nei Report 2020/205 e 2021/302, nell'ambito del presente lavoro è stato ideato e analizzato lo schema di processo relativo ad un ipotetico impianto di generazione di idrogeno verde su scala commerciale (1.2 mol/s), che funzioni in continuo e che sia basato sul ciclo SI modificato. L'impianto ipotizzato è di taglia limitata, ma rappresentativo di componenti e apparecchiature reperibili sul mercato; riguardo ai materiali da costruzione, in prima istanza si considerano acciai convenzionali, mentre, in presenza di acidi diluiti ad alta temperatura, si considerano leghe metalliche a base di Nichel.

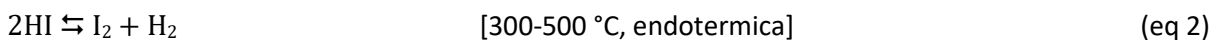
### 1.1 Reazioni chimiche del ciclo SI modificato

Il ciclo termochimico SI originario, rappresentato schematicamente in Figura 1, è costituito dalle seguenti reazioni:

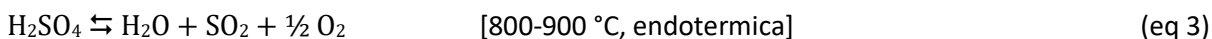
-Reazione di produzione acidi, detta anche reazione di Bunsen (in eccesso di acqua e I<sub>2</sub>):



-Reazione di decomposizione dell'acido iodidrico:



-Reazione di decomposizione dell'acido solforico:



Il ciclo SI è costituito da fasi liquide e vapore, che, a causa di reazioni non quantitative, risultano piuttosto diluite e con eccessi di reagenti: la concentrazione e la separazione dei prodotti di reazione richiede, pertanto, operazioni unitarie energivore e costose. In particolare la concentrazione dell'acido iodidrico in uscita dalla reazione di Bunsen richiede una colonna di distillazione molto energivora (1348 kJ/s per mole di idrogeno prodotta [3]), realizzata con leghe speciali per l'alta corrosività della soluzione acida diluita[4], oltre alla difficoltà di gestire l'acido iodidrico all'azeotropo (57 wt%) [5].

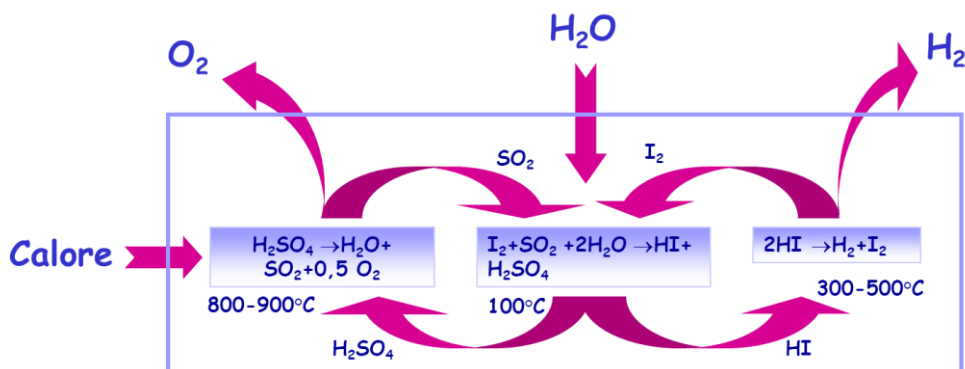


Figura 1- Schema semplificato del ciclo SI

L'introduzione di reagenti solidi intermedi non solubili nelle soluzioni acide (iodidrica e solforica) può facilitare la separazione dei prodotti e agevolare l'accumulo e il trasporto dell'idrogeno, che può essere generato on-demand a partire dal metallo nel suo stato ridotto. In particolare, nei lavori delle precedenti annualità, è stato individuato lo SnO<sub>2</sub> come reagente solido aggiuntivo per la fase iodidrica, e gli ossidi di ferro per la fase solforica, come rappresentato nello schema concettuale di Figura 1. Occorre sottolineare che entrambe le categorie di materiali sono ad elevato profilo ambientale e non tossici. In particolare, l'aggiunta degli ossidi di ferro nella sezione solforica consente di rendere meno severe le condizioni della reazione n. 3, che nell'originario ciclo SI coinvolge l'acido solforico ad alta temperatura e richiede pertanto l'adozione di leghe speciali (tipo Saramet) per problemi di alta corrosività. Riguardo alla sezione iodidrica, l'aggiunta dell'ossido di stagno consente di produrre idrogeno attraverso il contatto diretto tra vapor d'acqua e il metallo, diversamente dal ciclo originario che prevede la dissociazione catalitica ad alta temperatura dell'acido iodidrico (reazione n. 2), e pertanto il ricorso a leghe speciali e costose (tipo Inconel e Hastelloy).

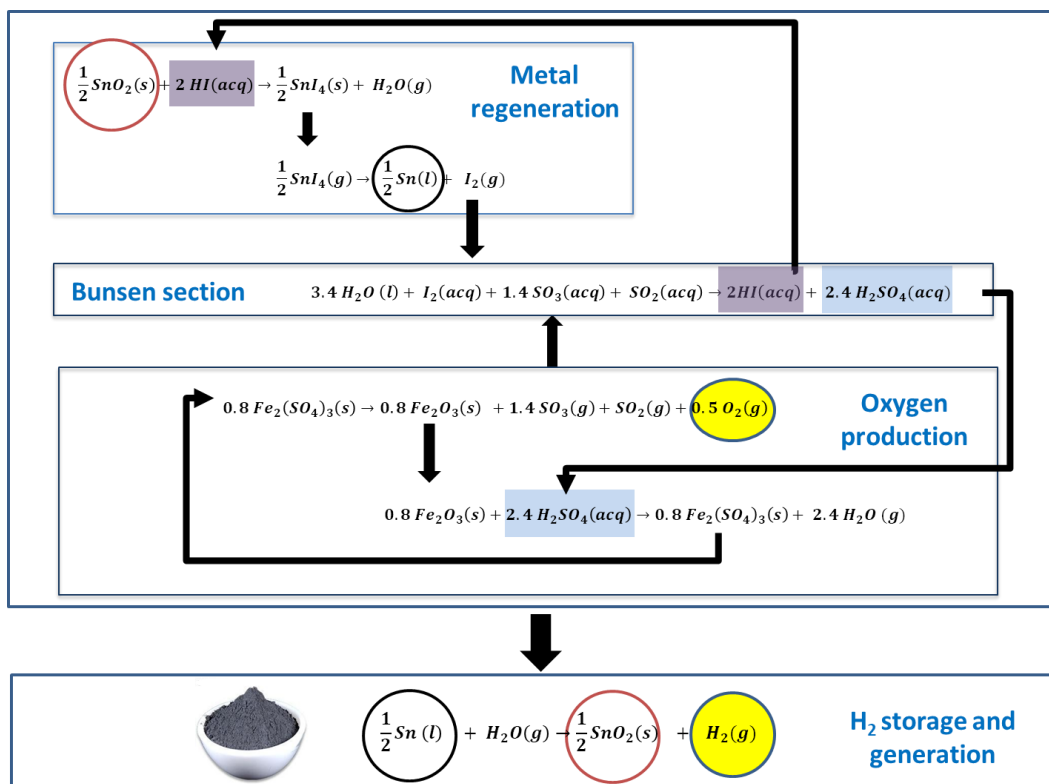
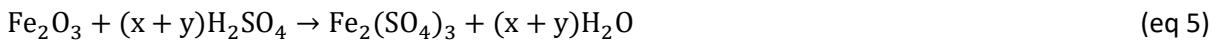
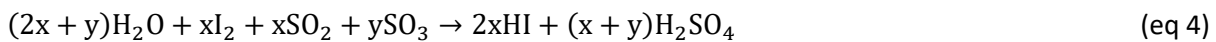


Figura 2- Schema concettuale del ciclo SI modificato con lo stagno

In maggior dettaglio l'introduzione di tali intermedi metallici nel ciclo SI comporta la seguente modifica del processo, che risulta costituito da 6 reazioni:



In esse si può notare che:

- la (eq 4) corrisponde alla reazione di Bunsen ma rispetto alla (eq 1) sono stati riportati gli indici stechiometrici per evidenziare gli eventuali eccessi di acqua e iodio;
- la (eq 2) di decomposizione dell'acido solforico è sostituita dalle reazioni endotermiche (eq 5) a 250 °C e (eq 6) a 750 °C;
- la (eq 3) di decomposizione dell'acido iodidrico è invece qui sostituita dalle (eq 7), (eq 8) ed (eq 9), delle quali la prima avviene a 100 °C ed è esotermica, la seconda, a 800 °C, è endotermica, mentre l'ultima produce idrogeno in maniera debolmente esotermica a 550 °C (lo stagno è in fase fusa).

Le reazioni di Bunsen (eq 4) e di produzione di idrogeno (eq 9) sono le uniche a svolgersi in fase liquida (o fusa).

## 2 Schema dell'impianto

La Figura 3 illustra lo schema di processo ideato per la sezione solforica del ciclo, da cui si produce ossigeno, e la Figura 4 lo schema della sezione iodidrica, da cui si genera idrogeno. Le portate indicate nelle Figure sono riferite ad una capacità di impianto di 1.2 mol/s di H<sub>2</sub> e 0.6 mol/s di O<sub>2</sub>. La progettazione di processo effettuata nell'ambito del presente lavoro si configura come un'analisi di primo tentativo di un sistema innovativo proposto da ENEA, il cui attuale TRL è compreso tra 2 e 3, e va considerato come uno studio preliminare volto a identificare i potenziali limiti e vantaggi della tecnologia. L'analisi è essenzialmente basata sulle proprietà termofisiche e sulle cinetiche di reazione rilevate nell'ambito dell'attività sperimentale documentata nel Report RdS/PTR(2020)/205 e riportate rispettivamente in Tabella 1 e Tabella 2. Le proprietà delle specie meno note (SnI<sub>4</sub>, SnO<sub>2</sub>, Sn) sono state ricavate dai seguenti riferimenti bibliografici: SnI<sub>4</sub> - vapore [6] e solido [7]; Sn - viscosità [8]; capacità termica [9]; conducibilità termica, estrapolato da [10]); SnO<sub>2</sub> – conducibilità termica estrapolata da [11], capacità termica [12]. Di seguito si riporta inoltre la descrizione dello schema di processo, con i dettagli dell'analisi per il dimensionamento delle apparecchiature.

**Tabella 1 –Proprietà fisiche dei composti utilizzati nel ciclo termodinamico proposto**

Proprietà	Simbolo	Unità di misura	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 57wt%	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 90wt%	H <sub>2</sub> O 100°C	H <sub>2</sub> O 250 °C
Conducibilità termica	k	W/(m·K)	29	12	0.474	0.28	0.021	0.0384
Capacità termica	cp	J/kg·K		643.75	761.700	1074.9	2461.8	1976.8
Viscosità	μ	Pa·s			0.001079	0.00476	1.620E-05	1.832E-05
Densità*	ρ	kg/m <sup>3</sup>	1700	1200	1370	1723.4	1.501	0.421

Proprietà	Simbolo	Unità di misura	SO <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> ** 120 °C	HI-I <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O 80wt% HI	HI-I <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O 88wt% HI	I <sub>2</sub> 800 °C	I <sub>2</sub> 400 °C	I <sub>2</sub> 100 °C
Conduttività termica	k	W/(m·K)	0.0184	0.0287	0.1060	0.0118	0.0079	0.1162
Capacità termica	cp	J/(kg·K)	686.9	423.4	477.7	149.9	149.2	264.8
Viscosità	μ	Pa·s	1.859E-05	6.607E-04	1.288E-03	4.623E-05	3.225E-05	2.659E-03
Densità*	ρ	kg/m <sup>3</sup>	2.079	3152.9	3608.9	0.0028	4.239	3953.1

Proprietà	Simbolo	Unità di misura	Aria	H <sub>2</sub>	Sn (liq)	SnI <sub>4</sub> (V)	SnO <sub>2</sub>
Conduttività termica	k	W/(m·K)	0.0260	0.30	24.00	0.02	2.45
Capacità termica	cp	J/(kg·K)	1107.0	14.5	520.0	686.9	813.3
Viscosità	μ	Pa·s	3.300E-05	8.400E-06	1.132E-03	1.859E-05	0.00113
Densità*	ρ	kg/m <sup>3</sup>	0.500	0.090	490.708	7.113	5023.62

\*nel caso dei solidi è stata considerata la densità apparente.

**Tabella 2 – Temperature, tempi e calore di reazione**

Reattore	Tempo di reazione [sec]	Calore di reazione [kJ/s]	Temperatura [°C]
Bunsen	2.5	-400	100
SULF-DEC	1800	782	650-750
R-SULF	1093.8	38	250
HI-REAC	300	-254	100
SnI4-REA	1188	128	800
H2-REAC	1080	-24.5	550

Nella sezione solforica si prevede principalmente la presenza di 3 reattori:

- Reattore di Bunsen, nel quale avviene la reazione esotermica (eq 4) a 100 °C, che rilascia quasi 400 kJ/s; le caratteristiche di tale reattore sono state definite in precedenti sperimentazioni e analisi tecnico-economiche ([3], [13]–[15]). Di fatto il reattore è un reattore a colonna nel quale si formano due fasi liquide ben distinte: la prima nella parte superiore, composta da acqua e acido solforico, la seconda, nella parte inferiore, composta da acido iodidrico e acqua. La smiscelazione di queste due fasi è indotta da un eccesso di iodio; in particolare nel reattore confluiscono le seguenti correnti:
  - o acqua a 100 °C (5), che è la somma di quella recuperata dall'essiccatore EXCH1A del Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e da quella in uscita dal condensatore della colonna di distillazione;
  - o SO<sub>2</sub> ed SO<sub>3</sub> (6) a 120 °C proveniente dal reattore di decomposizione del Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> a 750 °C, dopo raffreddamento nel sistema di scambio termico EXCH1, costituito alla parte tubolare EXCH1B, ove fluisce SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> ed O<sub>2</sub> e dalla EXCH1A, dove l'Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> si libera del vapore d'acqua;
  - o acqua, iodio ed acido iodidrico in fase liquida a 100 °C proveniente dall'HI-REAC della sezione iodidrica;
  - o Iodio in fase vapore a 100 °C proveniente dal SnI4-REA dopo raffreddamento negli scambiatori EXCH4 ed EXCH8 (Figura 4).

Nello spazio di testa del reattore di Bunsen avviene anche la separazione dell'ossigeno gassoso contenuto nella corrente 6.

- Reattore di formazione del solfato di ferro  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , denominato RSULF, nel quale avviene la reazione debolmente endotermica (circa 38 kJ/s) tra acido solforico e ossido di ferro (eq 5) a 250 °C. Il reattore è un sistema continuo, del tipo a contatto diretto liquido-solido e a riscaldamento indiretto, che permette la reazione tra l'ematite e l'acido solforico. In particolare, nel reattore confluisce dall'alto una corrente solida contenente  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  non decomposto, proveniente da SULFDEC, dopo il raffreddamento nel serbatoio EXCH2B-EXCH3, in cui viene recuperato il calore per il preriscaldamento di altre utenze interne al processo. La corrente solida ha una portata totale di 2.5 mol/s (1 mol/s di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e 1.5 mol/s di  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ). La corrente liquida di acido solforico, concentrata al 90% in peso, ha invece una portata totale di 4.74 mol/s (3 mol/s di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 1.74 mol/s di acqua). Per il dimensionamento del reattore, assumendo il tempo di reazione rilevato sperimentalmente (18 minuti), e ipotizzando la conversione totale dell'ematite in ingresso (1 mol/s di  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  prodotta, corrispondente a 400 g/s), il reattore deve contenere almeno 175 kg di ematite. Considerando le 1.5 moli di  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  in ingresso, che non partecipano alla reazione, il reattore deve includere ulteriori 685 kg di quest'ultima; assumendo un 20% di volume aggiuntivo per sicurezza e considerando l'ingombro di uno scambiatore tubolare interno ad aria, necessario per mantenere costante la temperatura del reattore, si ottiene un volume totale del reattore di circa 1.32 m<sup>3</sup>. Per tali calcoli è stata ovviamente considerata la densità apparente del reattore. La corrente in uscita dal reattore contiene 2.5 mol/s di  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  imbevute di acqua, successivamente inviate all'essiccatore.
- Reattore di decomposizione del  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , denominato SULF-DEC, è un sistema continuo, a riscaldamento indiretto nel quale il solido scende verso il basso liberando una corrente gassosa di  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  e  $\text{O}_2$  che va verso l'alto. Nel reattore avviene la reazione endotermica (eq 6) a 750 °C, con assorbimento di circa 782 kJ/s; questi riceve  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  dal recipiente sovrastante, in cui il materiale si riscalda da 392°C a 647°C. Detto reattore SULF-DEC è integrato con uno scambiatore tubolare a spirali concentriche che utilizza aria come mezzo di trasferimento termico (temperatura dell'aria in ingresso: 800°C; temperatura dell'aria in uscita: 680 °C). Il tempo di reazione è di circa 30 minuti. Nelle condizioni qui ipotizzate, il reattore è alimentato con 2.5 mol/s di  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  e in 30 minuti viene prodotta 1 mol di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (pari a 160 g/s). Il reattore deve pertanto contenere almeno 1800 kg di  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , cui corrisponde un volume apparente di circa 1 m<sup>3</sup>; tuttavia, considerando l'ingombro dello scambiatore interno (pari a circa 1.2 m<sup>3</sup>) e assumendo uno spazio di vuoto di sicurezza del 20%, il volume totale del reattore è pari a 2.7 m<sup>3</sup>. Dalla testa del reattore si ottiene come già menzionato, una corrente gassosa di  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$  ed  $\text{SO}_3$ , che viene alimentata al reattore di Bunsen dopo aver ceduto calore ad EXCH1 e allo scambiatore ad aria EXCH10.

Inoltre, nella sezione solforica è presente una colonna di distillazione a riempimento per concentrare l'acido solforico fino al 90 wt%. Detta colonna richiede un ribollitore particolarmente energivoro (1067 kJ/s a 268 °C), che solo in parte viene alimentato con il calore di recupero trasferito da aria calda (85 kJ/kg), ed è dotata di un condensatore che rilascia 817 kJ/s a 100 °C.

Anche nella sezione iodidrica sono principalmente previsti 3 reattori:

- Reattore di produzione di idrogeno (H<sub>2</sub>-REAC), del tipo a contatto diretto liquido/vapore, dove avviene la reazione debolmente esotermica (circa 24 kJ/s) tra stagno fuso e vapore d'acqua (eq 9) a 550 °C, con un tempo di reazione di circa 18 minuti, ricavato da estrapolazioni di dati di letteratura ([16], [17]). In particolare, il reattore è alimentato dalle seguenti correnti:
  - o stagno fuso a 550 °C, proveniente dal reattore di decomposizione del  $\text{SnI}_4$  a 800 °C, e opportunamente raffreddato nello scambiatore EXCH4 per mezzo di aria, che consente il recupero di calore prodotto in diverse apparecchiature di questa sezione;
  - o vapore d'acqua alimentato dall'esterno.

In uscita dal reattore si ottiene una corrente di idrogeno ad alta temperatura (550°C) e una corrente di SnO<sub>2</sub> solido/liquido; quest'ultima viene raffreddata e solidificata in uno scambiatore ad aria, e viene successivamente alimentata nel reattore di decomposizione dell'acido iodidrico.

- Reattore di decomposizione dell'acido iodidrico (HI-REAC, del tipo a contatto diretto liquido/solido). In esso avviene la reazione esotermica (circa 254 kJ/s) tra ossido di stagno e acido iodidrico in soluzione acquosa (eq 7) a 100°C, e con un tempo di reazione di circa 5 minuti. Questo reattore riceve l'SnO<sub>2</sub> solido dall'alto e viene messo a contatto con la miscela H<sub>2</sub>O-HI-I<sub>2</sub>, proveniente dal reattore di Bunsen per formare SnI<sub>4</sub> solido. Il reattore presenta un volume di 1.47 m<sup>3</sup>, di cui il 22% è occupato dai tubi dello scambiatore.
- Reattore di decomposizione del SnI<sub>4</sub> (SnI<sub>4</sub>-REA, di tipo a flusso continuo), dove avviene la reazione (eq 8) ad 800 °C, endotermica (128.5 kJ/s), con un tempo di reazione di 33 minuti. La corrente in ingresso, contenente SnI<sub>4</sub> allo stato di vapore (800 °C), viene decomposta termicamente in iodio vapore e stagno liquido; quest'ultimo viene successivamente alimentato ad H<sub>2</sub>-REAC dopo raffreddamento fino a 550 °C. In questo caso, il significativo tempo di reazione richiesto e la consistente quantità di reagente immesso, pari a 0.105 m<sup>3</sup>/s, comportano un volume dell'apparecchiatura abbastanza elevato, pari a 210 m<sup>3</sup>; lo scambiatore interno ha un volume trascurabile rispetto al volume del serbatoio.

### 3 Bilanci di materia e di calore

In Tabella 3 sono riportati i risultati dei bilanci di materia e di calore relativi alle due sottosezioni del ciclo SI modificato, con l'indicazione della composizione, portata e temperatura delle correnti di processo, contraddistinte dalla numerazione mostrata in Figura 3 e in Figura 4.

**Tabella 3 – Bilancio di materia e temperatura delle principali correnti del ciclo termodinamico proposto**

Stream n.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	11	12	13
<b>Mole Flow [mol/sec]</b>													
H <sub>2</sub> O	16.2	13.8	0.0	15.0	19.2	0.0	0.0	1.7	4.7	0.0	0.0	0.0	0.0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
HI	0.0	2.5	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SO <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2	0.0
SO <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.8	0.0
I <sub>2</sub>	0.0	8.3	1.2	8.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Sn	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SnI <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SnI <sub>4</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SnO <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
O <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.0
H <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.5	2.5	1.5	1.5
<b>Total Flow [mol/sec]</b>	<b>19.2</b>	<b>24.8</b>	<b>1.2</b>	<b>23.4</b>	<b>19.2</b>	<b>3.6</b>	<b>0.6</b>	<b>4.7</b>	<b>4.7</b>	<b>2.5</b>	<b>2.5</b>	<b>6.1</b>	<b>2.5</b>
<b>Total Flow [kg/sec]</b>	<b>0.6</b>	<b>2.7</b>	<b>0.3</b>	<b>2.4</b>	<b>0.3</b>	<b>0.2</b>	<b>0.0</b>	<b>0.3</b>	<b>0.1</b>	<b>1.0</b>	<b>1.0</b>	<b>1.0</b>	<b>0.8</b>
<b>Total Flow [l/sec]</b>	<b>0</b>	<b>127</b>	<b>56</b>	<b>1</b>	<b>164</b>	<b>116</b>	<b>17</b>	<b>0</b>	<b>204</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>302</b>	<b>0</b>
<b>Temperature [°C]</b>	<b>95</b>	<b>95</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>120</b>	<b>80</b>	<b>131</b>	<b>250</b>	<b>393</b>	<b>647</b>	<b>750</b>	<b>300</b>

<b>Pressure [atm]</b>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
<b>Vapor Fraction</b>	0.0	0.2	1.0	0.0	0.3	1.0	1.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.6	0.0
<b>Liquido Fraction</b>	1.0	0.8	0.0	1.0	0.7	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
<b>Solido Fraction</b>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.4	1.0
<hr/>													
<b>Stream n.</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>26</b>
<hr/>													
<b>Mole Flow</b>													
<b>H<sub>2</sub>O</b>	4.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2	0.0	0.0	0	0
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0
<b>HI</b>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0
<b>SO<sub>2</sub></b>	0.0	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0
<b>SO<sub>3</sub></b>	0.0	1.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0
<b>I<sub>2</sub></b>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2	1.2
<b>Sn</b>	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.6	0.6	0.0	0.0	0.0	0	0
<b>SnI<sub>2</sub></b>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0
<b>SnI<sub>4</sub></b>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0
<b>SnO<sub>2</sub></b>	0.0	0.0	0.6	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0
<b>O<sub>2</sub></b>	0.0	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0
<b>H<sub>2</sub></b>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2	1.2	0	0
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0
<b>Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0
<b>Total Flow [mol/sec]</b>	7.2	3.6	0.8	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
<b>Total Flow [kg/sec]</b>	1.1	0.2	0.1	0.1	0.4	0.4	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.3	0.3
<b>Total Flow [l/sec]</b>	204	302	0.1	0.0	0.1	52.8	0.1	0.1	81.1	81.1	56.4	105.7	71.2
<b>Temperature [°C]</b>	250	750	550	100	100	800	800	550	550	550	300	800	450
<b>Pressure [atm]</b>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1	1
<b>Vapor Fraction</b>	0.7	1.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	1.0	1.0	1.0	1	1
<b>Liquid Fraction</b>	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0	0
<b>Solid Fraction</b>	0.3	0.0	0.8	1.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0

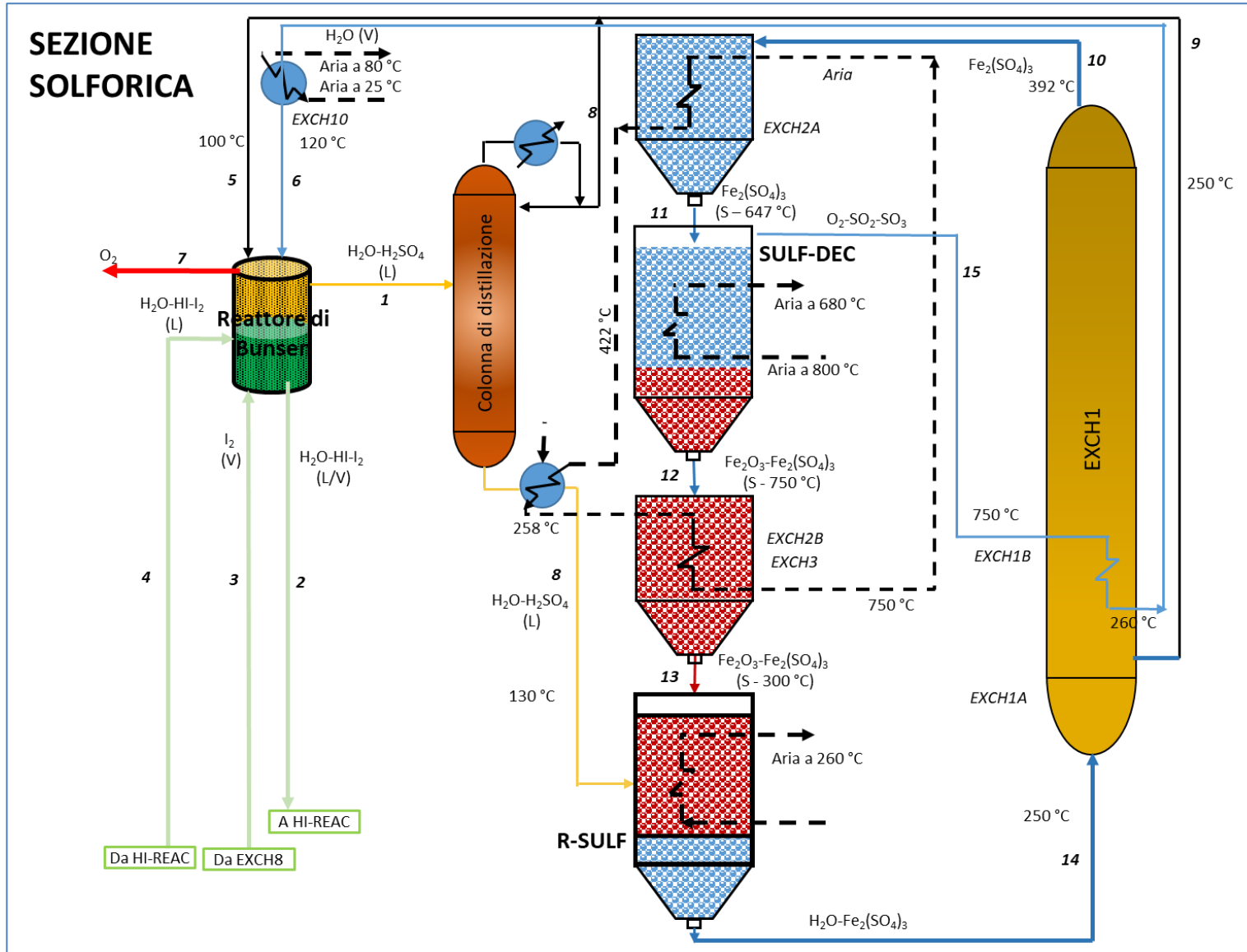


Figura 3- Schema semplificato della sezione solforica del processo

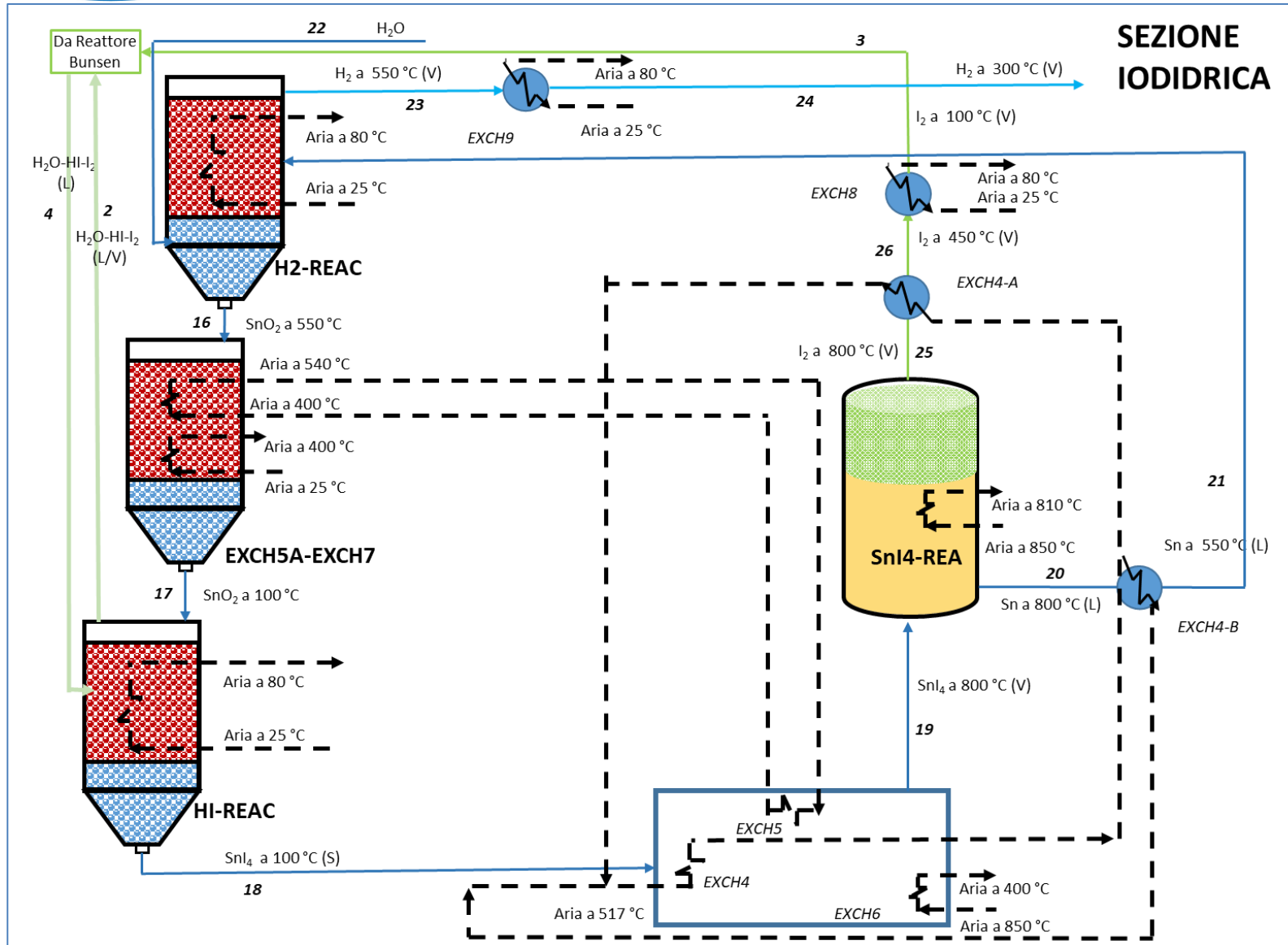


Figura 4 - Schema semplificato della sezione iodidrica del processo

La Tabella 4 riporta, per ogni apparecchiatura, le temperature di ingresso e uscita delle correnti di processo, il consumo o il rilascio di calore, la superficie di scambio e/o il volume e il costo; ogni apparecchiatura considerata è stata dimensionata con i tradizionali metodi ingegneristici presenti nei manuali tecnici specializzati ([18]–[20]) e già utilizzati in precedenti studi dagli stessi autori ([3], [15], [21]–[23]).

**Tabella 4 – Temperature, carichi termici (Q), dimensioni e costi delle apparecchiature.**

Apparecchiatura	T <sub>in</sub>	T <sub>out</sub>	Q	Superficie di scambio	Volume	Materiale	Costo
	°C	°C	kJ/s	m <sup>2</sup>	m <sup>3</sup>		k€
Reattore di Bunsen	100	100	-399.8	na	0.3	Ni-alloy	65
Colonna distillazione					0.49	Ni-alloy	71.8
Ribollitore colonna	258	258	<b>1067.0</b>	78.2		Ni-alloy	454
Condensatore colonna	99	99	-817.0	9.0		Ni-alloy	141
EXCH2A	393	647	249.0	31.78	1.43	Acciaio al C	31.65
SULF-DEC	647	750	<b>782.2</b>	178.99	2.70	AISI 304	152.10
EXCH2B-3	750	300	-249- <b>85.26</b>	213.92	2.36	Acciaio al C	46.48
R-SULF	250	250	<b>38.1</b>	6.32	1.32	Ni-Alloy	89.08
EXCH1 (A-B)	250	392	80.3	132.12	2.20	AISI 316	217.93
H2REAC	550	550	-24.5	0.11	1.27	AISI 304	148.38
EXCH5A-EXCH7	550	100	-19.4	34.75	1.55	Ni-Alloy	19.54
HI-REAC	100	100	-254.1	25.27	1.47	AISI 304	15.74
EXCH4	100	354	-8.0	104	3.37	AISI 304	85.91
EXCH5	354	354	7.1	6		Ni-Alloy	26
EXCH6	354	800	<b>41.8</b>	40		Ni-Alloy	150
EXCH4A	800	450	-15.9	3		AISI 316	4
EXCH4B	800	550	-8.0	3		AISI 316	4
SNI4-REA	800	800	<b>128.5</b>	178	210	Ni-Alloy	419.92
EXCH8	450	100	-70.2	8		AISI 316	5
EXCH9	550	300	-8.8	2		AISI 316	4

In Tabella 4, i carichi termici (Q) evidenziati in viola richiedono sorgenti esterne di calore, mentre gli altri sono soddisfatti da recuperi interni; il solo ribollitore, grazie alla limitata temperatura di esercizio, può essere parzialmente alimentato, per 85.26 kJ/s, dal calore proveniente da EXCH2-B3 (Figura 3).; la restante parte del calore proveniente da questo sistema di scambiatori è funzionale al preriscaldamento della corrente Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, alimentata a SULF-DEC.

L'efficienza termica del ciclo è calcolata come il rapporto tra il potere calorifico superiore dell'idrogeno prodotto e i consumi termici netti del ciclo, che in questo caso sono riferibili al funzionamento di SULF-DEC, R-SULF, EXCH6, SNI4-REA, ai quali viene sottratta la quota parte recuperata all'interno del ciclo (attraverso EXCH2B-3). Dal calcolo si ottiene per l'efficienza termica del ciclo un valore pari al 17.4%, che appare sicuramente più vantaggiosa rispetto a quella del ciclo SI classico, ove si attestava all'11% [3] nella versione che, come in questo caso, utilizzava solo energia primaria di tipo termico per alimentare il processo.

Per quanto riguarda il costo dell'idrogeno prodotto attraverso il ciclo SI modificato, nell'ambito del presente lavoro sono stati valutati in prima approssimazione sia i costi di investimento che i costi operativi associati ad un impianto su scala commerciale. In particolare, ai costi delle apparecchiature ("purchased equipment"), sono stati sommati i costi relativi a opere civili, tubazioni, terreno, opere di costruzione elettriche e meccaniche, ingegneria e supervisione, strumentazione e controllo, servizi locali e contingenza, che sono elencati in Tabella 5. Tali dati sono stati ricavati facendo riferimento a procedure riportate in manuali specializzati [18] e a preventivi disponibili in ENEA.

I costi così calcolati sono stati poi divisi per il fattore di annualità, la cui espressione è di seguito riportata:

$$FA = \sum_{j=1,n} \frac{1}{(1+r)^j} \quad (\text{eq 10})$$

dove:

- r è il tasso reale di sconto, cioè al netto dell'inflazione, adottato per l'ammortamento e qui ipotizzato al 3%;
- FA è il *fattore d'annualità*;
- n è la durata (in anni) del periodo d'esercizio.

Successivamente tale valore è stato sommato i) al costo dell'energia termica richiesta dal processo, ii) all'OPEX (assunto pari al 2% del CAPEX all'anno).

Riguardo al costo del calore, è stato assunto un valore pari a 2 c€/kWh, corrispondente al periodo precedente la crisi pandemica da Covid-19, come si può evincere dai rapporti mensili di TERNA [24], ipotizzando che nei prossimi anni si tornerà ad una condizione economica più stabile.

Sulla base delle assunzioni sopra menzionate e della procedura di calcolo descritta, si ottiene per l'idrogeno un costo di produzione pari a 9.6 €/kg (0.019 €/mol).

Vale la pena sottolineare che i costi globali di investimento, pari a 3.7 €/kg, rappresentano una quota non prevalente nel costo totale dell'idrogeno; la quota maggiore del costo è infatti ascrivibile al calore dall'esterno.

Il CAPEX potrebbe essere ridotto incrementando la scala di impianto (ad esempio considerando una capacità produttiva di 100 mol/s) e ipotizzando un fattore di scala pari a 0.6 [25]: in tal caso il CAPEX scenderebbe a 2.2 €/kg. In tale scenario, il costo di produzione dell'idrogeno si ridurrebbe a 8.1 €/kg.

Per quanto riguarda gli OPEX, il costo del calore potrebbe essere ridotto nel caso in cui si disponesse di cascami di energia termica ad alta temperatura (ad es. nelle lavorazioni industriali dei cementifici o degli impianti metallurgici e siderurgici).

**Tabella 5 – Voci del CAPEX non incluse nel “purchased equipment”**

Voce di costo	Costo [k€]	% CAPEX
<b>Opere civili</b>	510.3	12%
<b>Tubazioni</b>	221.9	5%
<b>Terreno</b>	66.6	2%
<b>Opere di costruzione elettriche e meccaniche</b>	798.8	18%
<b>Ingegneria e supervisione</b>	355.0	8%
<b>Strumentazione e controllo</b>	221.9	5%
<b>Servizi locali</b>	88.8	2%
<b>Contingenza</b>	399.4	9%

## 4 Confronto con costi di altre tecnologie di produzione di idrogeno

Ad oggi la tecnologia commercialmente disponibile per produrre idrogeno verde dalla scissione dell'acqua è l'elettrolisi alcalina [26].

L'elettrolizzatore è composto dal cosiddetto “stack” (dove avviene l'effettiva scissione dell'acqua in idrogeno e l'ossigeno) e il “Balance of Plant”, che comprende l'alimentazione elettrica, l'approvvigionamento dell'acqua e la sua purificazione, la compressione e il trattamento dell'idrogeno. Attualmente, il costo medio della produzione di idrogeno da elettrolisi è pari a circa 4.7 €/kg, considerando un investimento medio di 730 €/kW, un'efficienza del 65% (LHV), un prezzo dell'elettricità di circa 50 €/MWh, 3200 ore di funzionamento a pieno carico ed un costo del capitale (WACC) del 10% (rischio

relativamente alto). Al fine di ridurre ulteriormente il costo di produzione, la ricerca è attualmente indirizzata all'incremento delle prestazioni e della durata del sistema.

Il ciclo termochimico analizzato quindi, in prima analisi sembra avere costi superiori rispetto alla elettrolisi alcalina, ma in linea con il ciclo SI originario alimentato da solare: in uno studio del 2012, infatti, il costo di produzione dell'idrogeno risultava pari a 8.3 €/kg (10.8 €/kg rivalutato ad oggi secondo le tabelle CEPCI [27]) in una configurazione elettrica/solare (57% di consumi elettrici sui consumi totali), e pari a 11.1 €/kg (oggi: 14.45 €/kg) in una configurazione "full-solar" (solo 3% di consumi elettrici). Considerando il ciclo alimentato da energia nucleare [28], invece, il costo era pari a 8.7 €/kg nel 2010 (oggi: 12.2 €/kg).

Nel caso del cosiddetto ciclo Zolfo-Ibrido, che sostituisce la sezione iodidrica con una unità elettrochimica, il costo, nel 2018 risultava pari a 7.6 €/kg (oggi: 9.93 €/kg), utilizzando almeno il 50 % di energia rinnovabile, o pari a 9.3 €/kg (oggi: 12.7 €/kg) nella versione totalmente rinnovabile [23]. In quest'ultima analisi la percentuale di energia rinnovabile variabile era dovuta al fatto che l'unità elettrochimica poteva essere alimentata dall'energia elettrica della rete oppure prodotta con un impianto solare a concentrazione dotato di accumulo termico e/o, per le ore di irraggiamento solare, di tipo fotovoltaico.

## 5 Conclusioni

Il presente lavoro riporta l'analisi tecnico-economica preliminare svolta su un nuovo processo di produzione dell'idrogeno verde basato sul ciclo termochimico Zolfo-Iodio, ottimizzato attraverso l'aggiunta di intermedi metallici (Sn e Fe) per semplificare le operazioni di separazione dei reagenti in eccesso, limitare i consumi termici principalmente associati alla sezione iodidrica del ciclo originale, e rendere lo step di generazione dell'idrogeno più accessibile da un punto di vista tecnico. Nella nuova configurazione del ciclo si propone infatti di produrre idrogeno attraverso il contatto diretto tra vapore d'acqua e stagno metallico, diversamente dal ciclo originario che prevede la dissociazione catalitica ad alta temperatura dell'acido iodidrico. Ciò consente non solo di semplificare la gestione dello step di produzione dell'idrogeno e lavorare con materiali da costruzione più convenzionali, ma anche di accumulare l'idrogeno sotto forma del "precursore metallico" in una soluzione di stoccaggio compatta, a pressione atmosferica, facilmente trasportabile.

Sulla base dei risultati ottenuti dalle analisi sperimentali effettuate nell'ambito della presente linea di attività e della LA3.42, è stato elaborato e analizzato lo schema di processo di un impianto industriale per la produzione di 1.2 mol/s di idrogeno dall'acqua, che lavori in continuo e che utilizzi, per quanto possibile, apparecchiature commerciali. L'analisi svolta si configura come uno studio di primo tentativo del sistema innovativo proposto da ENEA, il cui attuale TRL è compreso tra 2 e 3, ed è finalizzato ad identificare i potenziali limiti e vantaggi della tecnologia. Attraverso i bilanci di materia e di calore dell'intero ciclo, ne è stato valutato il rendimento termico globale, inteso come rapporto tra il potere calorifico dell'idrogeno prodotto e il calore netto richiesto dal processo, risultato pari a 17.4%. Successivamente sono state dimensionate le singole apparecchiature del processo e sono stati calcolati i CAPEX e gli OPEX dell'impianto in esame. Il costo specifico di produzione dell'idrogeno è risultato pari a 9.6 €/kg (0.019 €/mol).

Tale costo è conveniente rispetto a quello del ciclo Zolfo-Iodio tradizionale ed anche del cosiddetto ciclo Zolfo-Ibrido, in cui la sezione iodidrica viene sostituita con una cella elettrochimica.

Vale la pena sottolineare che i costi globali di investimento, pari a 3.7 €/kg, rappresentano una quota non prevalente nel costo totale di produzione dell'idrogeno; la quota maggiore del costo è infatti ascrivibile al calore netto consumato.

Il CAPEX potrebbe essere ridotto incrementando la scala di impianto (ad esempio considerando una capacità produttiva di 100 mol/s) e ipotizzando un fattore di scala pari a 0.6 [25]: in tal caso il CAPEX scenderebbe a 2.2 €/kg, ed il costo di produzione dell'idrogeno si ridurrebbe a 8.1 €/kg.

Per quanto riguarda gli OPEX, il costo del calore potrebbe essere ridotto nel caso in cui si disponesse di cascami di energia termica ad alta temperatura (ad es. nelle lavorazioni industriali dei cementifici o degli impianti metallurgici e siderurgici).

Ad oggi, l'uso di elettrolizzatori risulta sicuramente più conveniente (4.7 €/kg), ma può subire fortemente le oscillazioni speculative del costo dell'energia elettrica; inoltre, l'elettrolisi alcalina dell'acqua fa uso di materiali strategici ed è caratterizzata da una vita utile piuttosto limitata dei componenti.

Pertanto, considerando la facile reperibilità dei materiali impiegati e la flessibilità operativa dello step di generazione dell'idrogeno, il ciclo SI modificato può rappresentare una soluzione complementare all'elettrolisi alcalina per la generazione di idrogeno verde qualora si disponga di calore di recupero o a basso costo.

## 6 Riferimenti bibliografici

- [1] E. M. Sau S., A.C. Tizzoni, T. Delise, A. Spadoni, N. Corsaro, G. Giorgi and L. T. M. Lanchi, "Studio della cinetica e dei calori di reazioni per gli step coinvolti nel processo di produzione di idrogeno mediante un ciclo termochimico della famiglia dello zolfo modificato.," 2020.
- [2] E. M. Sau S., A.C. Tizzoni, T. Delise, A. Spadoni, N. Corsaro and L. T. M. Lanchi, "Validazione su scala di laboratorio del processo di produzione di idrogeno da cicli termochimici della famiglia dello zolfo con reagenti solidi: allestimento di un set-up sperimentale per la verifica di un processo della famiglia dello zolfo modificato ed.," 2021.
- [3] R. Liberatore, M. Lanchi, A. Giaconia, and P. Tarquini, "Energy and economic assessment of an industrial plant for the hydrogen production by water-splitting through the sulfur-iodine thermochemical cycle powered by concentrated solar energy," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 12, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.03.088.
- [4] R. Liberatore, P. Favuzza, C. Felici, P. Tarquini, G. Narducci, and A. Borruto, "Materials resistance to corrosion by I<sub>2</sub>-HI-H<sub>2</sub>O mixtures for the realization of a sulfur-iodine plant," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 49, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.162.
- [5] R. Liberatore, A. Ceroli, M. Lanchi, A. Spadoni, and P. Tarquini, "Experimental vapour-liquid equilibrium data of HI-H<sub>2</sub>O-I<sub>2</sub> mixtures for hydrogen production by Sulphur-Iodine thermochemical cycle," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 16, 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.06.009.
- [6] H. Gamsjaeger, T. Gajda, J. Sangster, and S. K. Saxena, "Chemical Thermodynamics of Tin," *Chem. Thermodyn.*, vol. 12, 2013.
- [7] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, and J. P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, V edition. 2000.
- [8] T. Gancarz, Z. Moser, W. Gąsior, J. Pstruś, and H. Henein, "A comparison of surface tension, viscosity, and density of Sn and Sn-Ag alloys using different measurement techniques," *Int. J. Thermophys.*, vol. 32, no. 6, pp. 1210–1233, 2011, doi: 10.1007/s10765-011-1011-1.
- [9] A. V. Khvan *et al.*, "Thermodynamic properties of tin: Part I Experimental investigation, ab-initio modelling of  $\alpha$ -,  $\beta$ -phase and a thermodynamic description for pure metal in solid and liquid state from 0 K," *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 65, pp. 50–72, 2019, doi: 10.1016/j.calphad.2019.02.003.
- [10] B. Giordanengo, N. Benazzi, J. Vinckel, J. G. Gasser, and L. Roubi, "Thermal conductivity of liquid metals and metallic alloys," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 250 (I), no. August, pp. 377–383, 1999, doi: 10.1016/S0022-3093(99)00268-9.
- [11] C. Poulhier, D. S. Smith, and J. Absi, "Thermal conductivity of pressed powder compacts: tin oxide and alumina," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 2–3, pp. 475–478, 2007, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.068.
- [12] Gurevich, K. Gorbunov, V. Polyakov, Veniamin, and L. Golushina, "Thermodynamic properties of cassiterite SnO<sub>2</sub>(C) at 0-1500 K," *Geokhimiya*, vol. 42, pp. 1096–1105, 2004.
- [13] S. Sau *et al.*, "Techno-economic comparison between CSP plants presenting two different heat transfer fluids," *Appl. Energy*, vol. 168, pp. 96–109, Apr. 2016, doi: 10.1016/J.APENERGY.2016.01.066.
- [14] G. Caputo, C. Felici, A. Giaconia, M. Lanchi, R. Liberatore, and S. Sau, "Experimental study of the bunsen reaction for the S-I thermochemical cycle," in *AIChE Annual Meeting Conference Proceedings*, 2005, vol. 2005.

- [15] R. Liberatore *et al.*, “Hydrogen production by flue gas through sulfur-iodine thermochemical process: Economic and energy evaluation,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 11, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.02.163.
- [16] K. Otsuka, S. Murakoshi, and A. Morikawa, “Hydrogen production from water by reduced tin oxide,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 7, no. 3, pp. 213–223, 1983, doi: 10.1016/0378-3820(83)90003-6.
- [17] I. Vishnevetsky and M. Epstein, “Tin as a possible candidate for solar thermochemical redox process for hydrogen production,” *J. Sol. Energy Eng. Trans. ASME*, vol. 131, no. 2, pp. 0210071–0210078, 2009, doi: 10.1115/1.3090825.
- [18] M. S. Peters, K. D. Timmerhaus, and R. E. West, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers 5th edition*. 2003.
- [19] R. H. Perry and D. W. Green, *Perry’s chemical engineers’ handbook*. McGraw-Hill, 2008.
- [20] E. Sebastiani, *Impianti Chimici I*. Rome (Italy), 1993.
- [21] S. Sau *et al.*, “Techno-economic comparison between CSP plants presenting two different heat transfer fluids,” *Appl. Energy*, vol. 168, 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.01.066.
- [22] C. Varrone, R. Liberatore, T. Crescenzi, G. Izzo, and A. Wang, “The valorization of glycerol: Economic assessment of an innovative process for the bioconversion of crude glycerol into ethanol and hydrogen,” *Appl. Energy*, vol. 105, 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.01.015.
- [23] R. Liberatore, A. Bassi, L. Turchetti, and M. Venturin, “Multi-objective optimization of a hydrogen production through the HyS process powered by solar energy in different scenarios,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 18, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.03.109.
- [24] L. Pironi *et al.*, “Dicembre 2019,” vol. 11, no. 4, p. 2019, 2019.
- [25] M. Peters, K. Timmerhaus, and R. West, *Plant design and economics for chemical engineers*, 5th editio. 2003.
- [26] IRENA, *Green Hydrogen Cost Reduction*. 2020.
- [27] “Chemical Engineering,” *Access Intelligence*, 2021.
- [28] J. Leybros, T. Gilardi, A. Saturnin, C. Mansilla, and P. Carles, “Plant sizing and evaluation of hydrogen production costs from advanced processes coupled to a nuclear heat source. Part I: Sulphur-iodine cycle,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 3, pp. 1008–1018, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.11.054.