



**UNIMORE**  
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI  
MODENA E REGGIO EMILIA

# Produzione ed utilizzo dell'idrogeno

Marcello Romagnoli

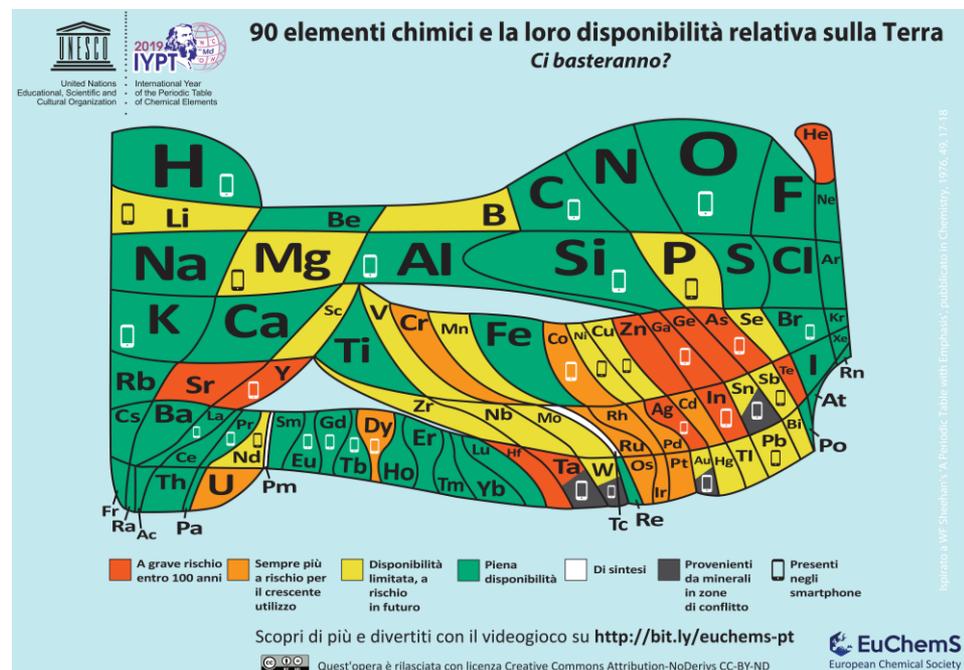
Coord. Laboratorio Interdipartimentale Fuel Cells

<http://www.lifc.unimore.it/site/home.html>

Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia - Dip. di Ingegneria "Enzo Ferrari"

# Idrogeno- Vettore energetico

- L'idrogeno è l'elemento più leggero dell'universo, ha il numero atomico 1 e il simbolo H.
- L'idrogeno è l'elemento più abbondante dell'universo osservabile. Sulla Terra è sempre legato ad altri elementi
- È presente nell'acqua (11,19%) e in tutti i composti organici e gli organismi viventi.
- In condizioni normali è un gas incolore, inodore molto leggero (densità a 273,15K -1atm = 0,0899 kg/m<sup>3</sup> 14,39 volte meno denso dell'aria)
- Non è una fonte di energia ma un vettore di energia
- È altamente infiammabile nell'intervallo 4-75% ed esplosivo nel range 15-59%



<https://www.euchems.eu/euchems-periodic-table/>

# Principali caratteristiche

- In condizioni normali è un gas incolore, molto leggero, inodore (densità a 273,15K -1atm=0,0899 kg/m<sup>3</sup> 14,39 volte meno denso dell'aria)
- Quando è liquido, è incolore, limpido.
- Il punto di ebollizione è a - 252,7 °C a pressione atmosferica e si scioglie a 259,1 °C.
- La molecola è molto stabile. Il legame covalente è forte (104 kcal/mole).
- È poco reattivo a meno che non sia presente un catalizzatore (Pt, Pd, Ni)
- L'idrogeno è il costituente di un gran numero di composti: la maggior parte delle sostanze organiche, idrocarburi, acidi e basi, acqua, ammoniaca e idruri.
- Con quasi tutti gli elementi idrogeno forma composti. Le loro proprietà variano notevolmente da elemento a elemento.

# Le preoccupazioni sull'Idrogeno

- A livello di opinione pubblica, l'idrogeno non è ben considerato. Purtroppo, alcuni eventi estremi sono impressi nell'immaginario delle persone dimenticando che ogni anno più di 100 milioni di tonnellate di H<sub>2</sub> vengono prodotte e utilizzate in modo sicuro. Vediamo alcune delle immagini distorte che le persone hanno dell'idrogeno.
- La bomba all'idrogeno o bomba H (più propriamente una bomba a fusione termonucleare incontrollata) è un dispositivo nucleare in cui ci sono processi di fissione-fusione innescati da una normale bomba a fissione atomica, collocata all'interno di un contenitore di materiale fissile insieme ad atomi di leggeri (di solito le reazioni di fissione corrispondono a 2/3 della potenza totale, mentre quella di fusione a 1/3).



Esplosione della prima bomba termonucleare della storia: la Ivy Mike test November 1, 1952

[https://en.wikipedia.org/wiki/File:%22Ivy\\_Mike%22\\_atmospheric\\_nuclear\\_test\\_-\\_November\\_1952\\_-\\_Flickr\\_-\\_The\\_Official\\_CTBTOT\\_Photostream.jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/File:%22Ivy_Mike%22_atmospheric_nuclear_test_-_November_1952_-_Flickr_-_The_Official_CTBTOT_Photostream.jpg)

# Usi dell'Idrogeno

- Nell'industria chimica:
  - Sintesi di ammoniaca
  - Sintesi di metanolo e alcoli superiori
  - Produzione di idrocarburi con il processo Fischer-Tropsch
  - Produzione di glicoli aldolici, esteri alcoli (in particolare gliceridi), ammine nitrili, cicloparaffine da idrocarburi aromatici (di particolare importanza è la produzione di cicloesano da benzene),
  - Per l'idrogenazione di oli e grassi vegetali e animali per la produzione di margarine (e altri prodotti alimentari) e anche saponi, lubrificanti, vernici, medicazioni per l'industria tessile.
  - Nell'industria petrolifera viene utilizzato per i trattamenti di idrocracking e idroraffinazione.
- Nell'industria metallurgica
  - Riduzione diretta di alcuni ossidi metallici (tungsteno e molibdeno)
  - Saldatura con fiamma ossidrica

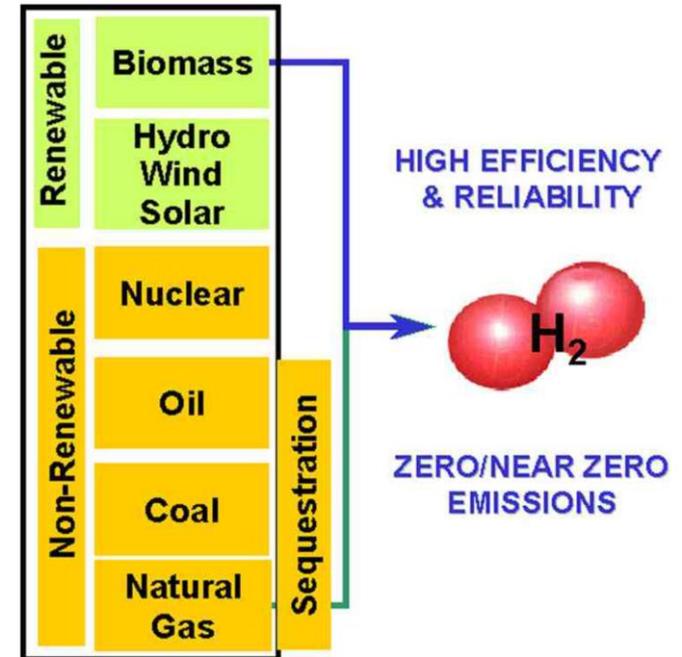


Viene prodotto e utilizzato direttamente o trasportato in forma liquefatta o gassosa



# Produzione di H<sub>2</sub>

- **Idrogeno nero**, da combustibili fossili, senza cattura delle emissioni di CO<sub>2</sub> dal processo
- **Idrogeno grigio**, prodotto dal sequestro parziale delle emissioni di CO<sub>2</sub>
- **Idrogeno blu**, ottenuto da fonti energetiche non rinnovabili, in cui tuttavia il CO<sub>2</sub> totale prodotto è catturato a valle, o ottenuto per elettrolisi dell'acqua da elettricità ottenuta da energia nucleare (detto anche **Idrogeno rosa**);
- **Idrogeno verde**, prodotto interamente da energie rinnovabili senza emissioni di CO<sub>2</sub>.

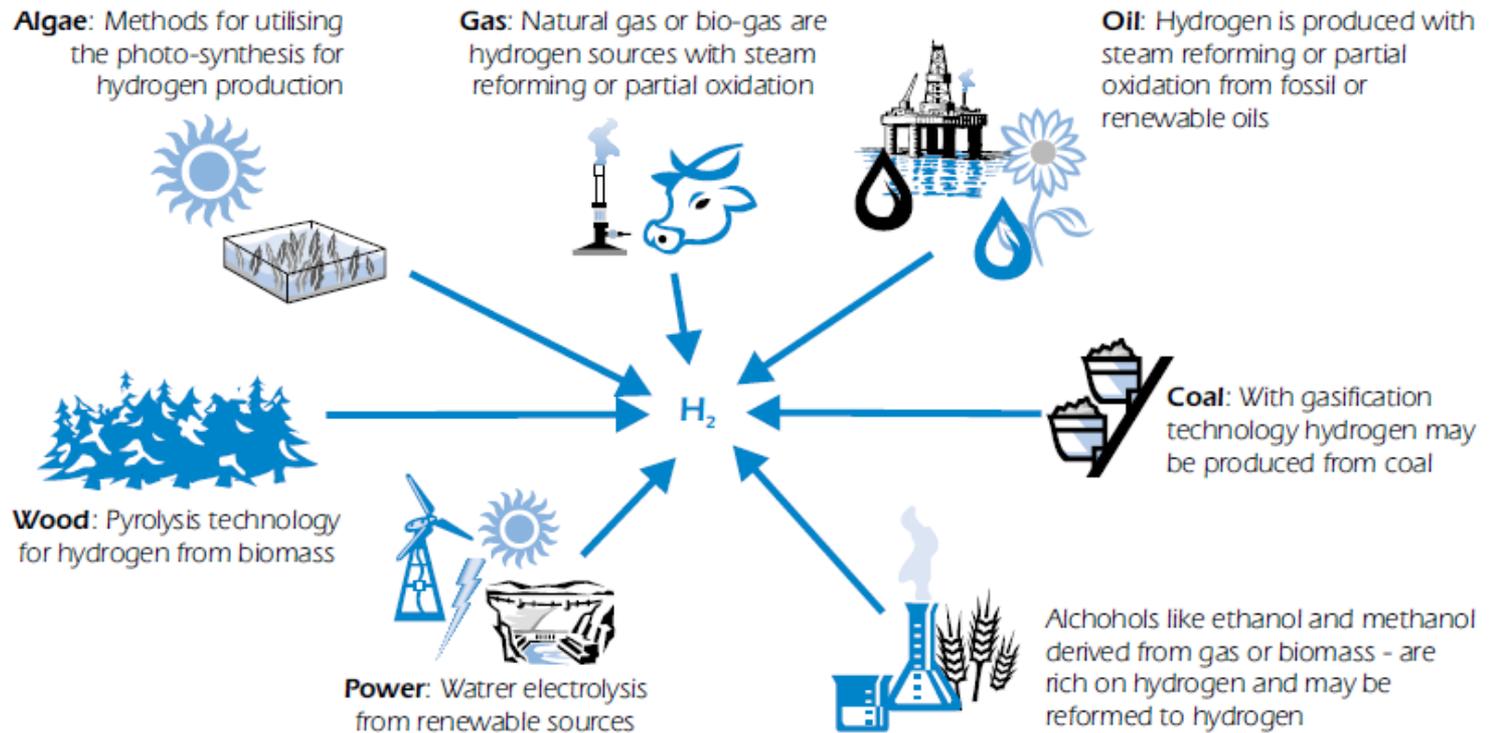


Hydrogen, fuel cells and infrastructure technologies program, 2002 Annual Progress Report

# Produzione di H<sub>2</sub>

**Figure 1**

## Some feedstock and process alternatives

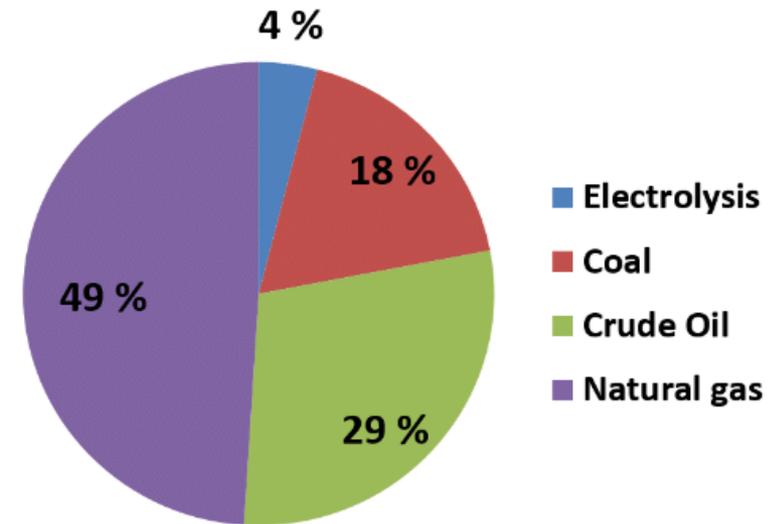


Source: Hydro.



# H<sub>2</sub> nel mondo

- Le tecniche di produzione e utilizzo dell'H<sub>2</sub> hanno un grado di maturità che le rende commercializzabili
- Produzione annuale di H<sub>2</sub> = 70 milioni di tonnellate (2019)
- Gli spazi di ricerca e miglioramento sono però ancora notevoli



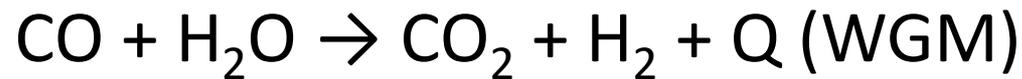
# H2 da gas naturale

- Steam reforming (steam methane reforming – SMR).
- Partial oxidation (POX).
- Autothermal reforming (ATR).

# H2 da gas naturale

Steam reforming (steam methane reforming – SMR)

- At 850–900 °C and 2.6 MPa (SMR+WGS)



# H2 da gas naturale

Steam reforming (steam methane reforming – SMR)

- Sorption-Enhanced Reforming



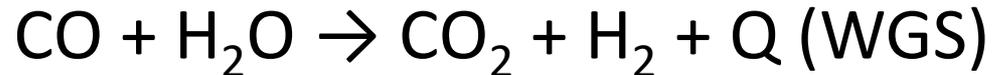
- Hydrogen Membrane Reactor- Pressure Swing Adsorption (PSA)

Pressure Swing Adsorption Animation PSA Animation

<https://www.youtube.com/watch?v=lhA2JfHXSKY>

# H2 da gas naturale

- Partial oxidation (POX).
  - Parziale ossidazione del metano con ossigeno.



Catalizzatori: Ni e a base di metalli nobili  
(e.g., Rh, Pt, Pd, Ir, Ru, and Re)

# H2 da gas naturale

- Autothermal reforming (ATR).
  - Utilizza ossigeno e CO<sub>2</sub> o vapore d'acqua in reazione con il metano per formare syngas.
  - $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow 3\text{H}_2 + 3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
  - Usando il vapore
  - $4\text{CH}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 10\text{H}_2 + 4\text{CO}$
  - Il syngas esce a 950-1100 C e pressione 100 bar.

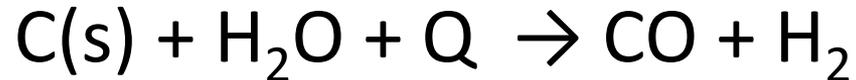
# H2 da gas naturale

## Comparison of technologies for H2 production from natural gas

Technology	SMR	ATR or POX
Benefits	High efficiency Emissions Costs for large units	Smaller size Costs for small units Simple system
Challenges	Complex system Sensitive to natural gas qualities	Lower efficiency H <sub>2</sub> purification Emissions/flaring

# H<sub>2</sub> da carbone

- Trattamento del carbone con vapore acqueo (processo del gas d'acqua):



- Il metodo è commercialmente maturo, ma più complesso che la produzione di H<sub>2</sub> da gas naturale. Il costo è più alto, ma la disponibilità di carbone nel mondo è molto alta..

# Bio-Idrogeno

- Idrogeno molecolare prodotto per via biologica
- La produzione di bio-H<sub>2</sub> avviene principalmente nei bioreattori e si basa sulla produzione da parte di alcune alghe o batteri.
  - Biofotolisi diretta e indiretta,
  - Foto e «dark fermentation»

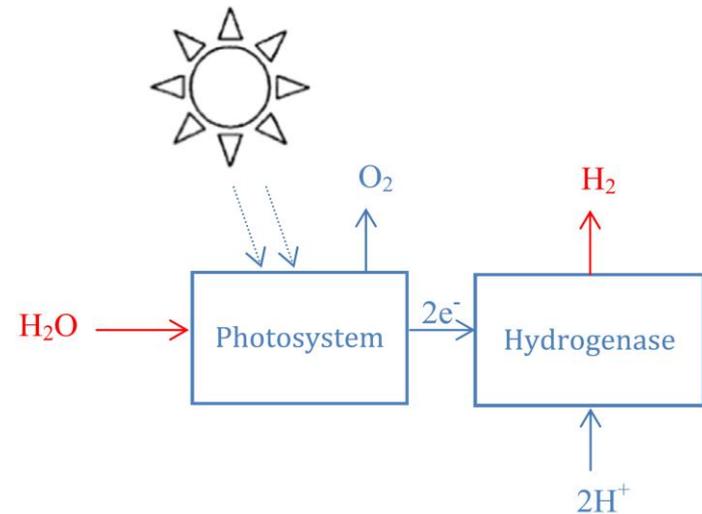


Fig. 13. Flow diagram of the direct bio-photolysis process.

P.Nikolaidis, A.Poullikkas/ Renewable and Sustainable Energy Reviews 67(2017), 597–611

# Bio-Idrogeno

- **Dark fermentation** utilizza principalmente batteri anaerobici su un substrato ricco di carboidrati senza presenza di ossigeno.
- Il glucosio è la fonte preferita per questo processo
- Può essere ottenuto da rifiuti agricoli
- $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 4H_2 + 2CO_2$   
(acetate fermentation)
- $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2H_2 + 2CO_2$   
(butyrate fermentation)

# Bio-Idrogeno

- La foto-fermentazione utilizza energia solare e acidi organici.
- I batteri fotosintetici convertono gli acidi organici come l'acido acetico, lattico e butirrico, in H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>  
$$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{energia luminosa} \rightarrow 4\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$$

- È possibile ottenere rendimenti di produzione di H<sub>2</sub> più elevati e riduzione della domanda di energia luminosa utilizzando sistemi ibridi: batteri non fotosintetici o anaerobici e fotosintetici

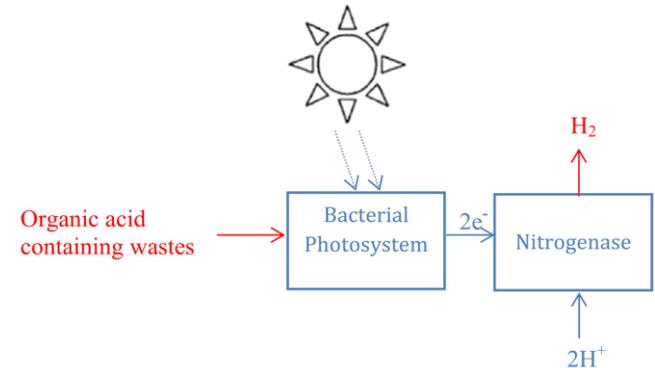


Fig. 16. Flow diagram of the photofermentation process.

P.Nikolaidis, A.Poullikkas/ Renewable and Sustainable Energy Reviews 67(2017), 597–611

# Carbon Capture, Utilization and Storage (CCUS) di CO<sub>2</sub>

- La cattura del carbonio utilizzo e/o immagazzinamento (Carbon Capture, Utilization and Storage-CCUS) ) è il processo di cattura, utilizzo o stoccaggio della CO<sub>2</sub> atmosferica. È un metodo per ridurre la quantità di tale gas nell'atmosfera con l'obiettivo di ridurre il cambiamento climatico globale.
- Due sono i principali tipi di sequestro del carbonio:
  - geologico e biologico

<https://youtu.be/3z6I9cS1btE>

# Carbon Capture, Utilization and Storage (CCUS) di CO<sub>2</sub>

- Sequestro geologico del carbonio: stoccaggio di CO<sub>2</sub> in formazioni geologiche sotterranee.
- La CO<sub>2</sub> è di solito pressurizzata fino a diventare un liquida, e poi viene iniettata in formazioni rocciose porose in bacini geologici.
- Sequestro biologico del carbonio: stoccaggio di CO<sub>2</sub> in vegetazione, suolo, prodotti legnosi e ambienti acquatici.

<https://www.youtube.com/watch?v=lrXuyQA4dtg>

<https://www.youtube.com/watch?v=eUBZHpSMICs>

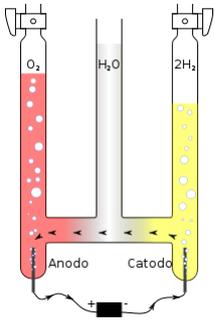
# Elettrolisi della H<sub>2</sub>O

- Processo che utilizza l'energia elettrica per dividere l'acqua in idrogeno e ossigeno



- Questa reazione avviene in un'unità chiamata elettrolizzatore.
- Gli elettrolitori possono variare in dimensioni da piccole a grandi dimensioni

<https://www.youtube.com/watch?v=T-OwWOYHhMI>



# Elettrolisi dell'acqua

[https://youtu.be/JO\\_ZKBI10As](https://youtu.be/JO_ZKBI10As)



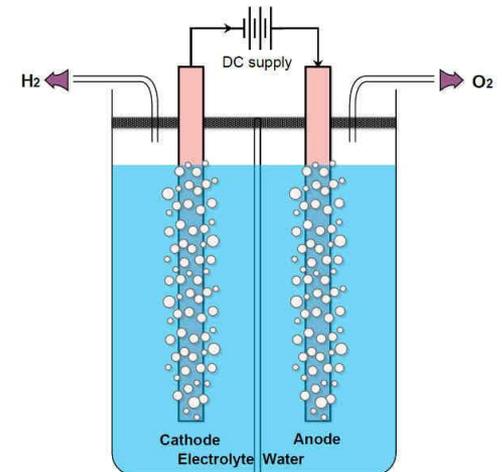
Voltmetro di Hofmann, impiegato per realizzare l'elettrolisi dell'acqua.

# Elettrolisi della H<sub>2</sub>O

- Gli elettrolizzatori sono costituiti da un anodo e un catodo separati da un elettrolita.
- Diversi elettrolizzatori funzionano in modi leggermente diversi, principalmente a causa del diverso tipo di materiale elettrolita coinvolto.

- ELETTROLIZZATORI A MEMBRANA POLIMERICA
- ELETTROLIZZATORI ALCALINI
- ELETTROLIZZATORI AD OSSIDO SOLIDO

<https://youtu.be/WfkNf7kMZPA>



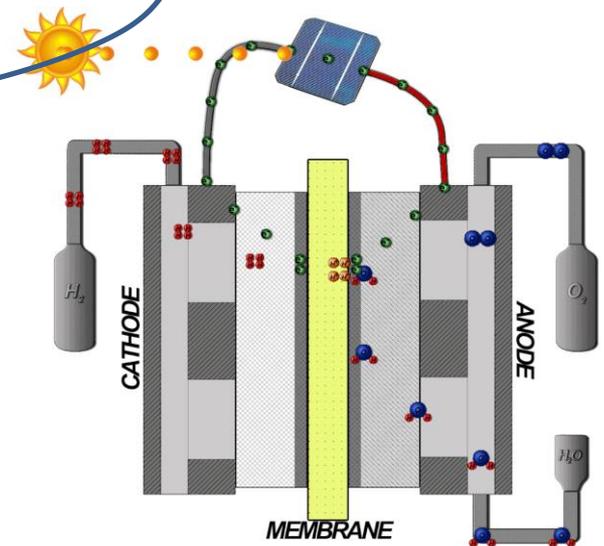
[https://www.researchgate.net/figure/The-fundamental-of-water-electrolysis-process\\_fig1\\_273125977](https://www.researchgate.net/figure/The-fundamental-of-water-electrolysis-process_fig1_273125977)

# Elettrolisi della H<sub>2</sub>O

- POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE ELECTROLYZERS

- Reazione all'Anodo:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

- Reazione Catodo:  $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2$



# Elettrolisi della H<sub>2</sub>O

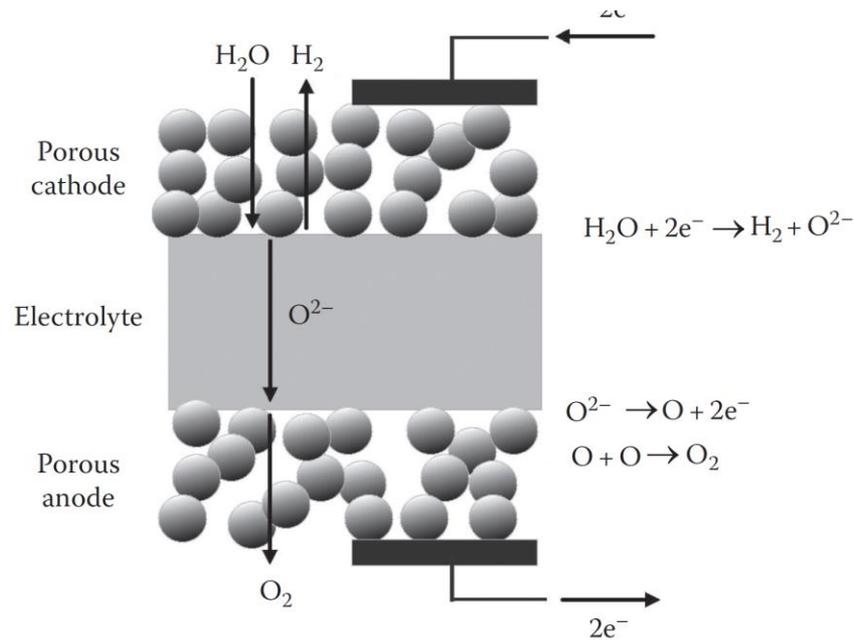
- Elettrolizzatori alcalini
  - Gli elettrodi sono separate da un elettrolita alcalino
    - Di solito una soluzione (25–30% KOH o NaOH)
  - Reazione al Catodo:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$
  - Reazione all'Anodo:  $2\text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
  - Reazione totale:  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$
-

# Elettrolisi della H<sub>2</sub>O

- Negli elettrolizzatori alcalini, H<sub>2</sub> si ottiene al catodo con una purezza di circa 98% vol
  - O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O vapore come uniche impurità.
- Per ottenere un'ulteriore purificazione a quasi il 100%, si rimuove O<sub>2</sub> in un deossidante catalitico e si rimuove H<sub>2</sub>O in un essiccatore.
  - 5-10% del prodotto H<sub>2</sub> può essere perso
- Più di 100 celle possono essere montate insieme per formare un elettrolizzatore.
- Le celle sono collegate elettricamente in serie e idraulicamente in parallelo.

# Elettrolisi della H<sub>2</sub>O

- SOLID OXIDE ELECTROLYZERS (ELETTROLIZZATORI A OSSIDI SOLIDI)



**FIGURE 7.1**  
Schematics of SOSE hydrogen production.

# Elettrolisi della H<sub>2</sub>O

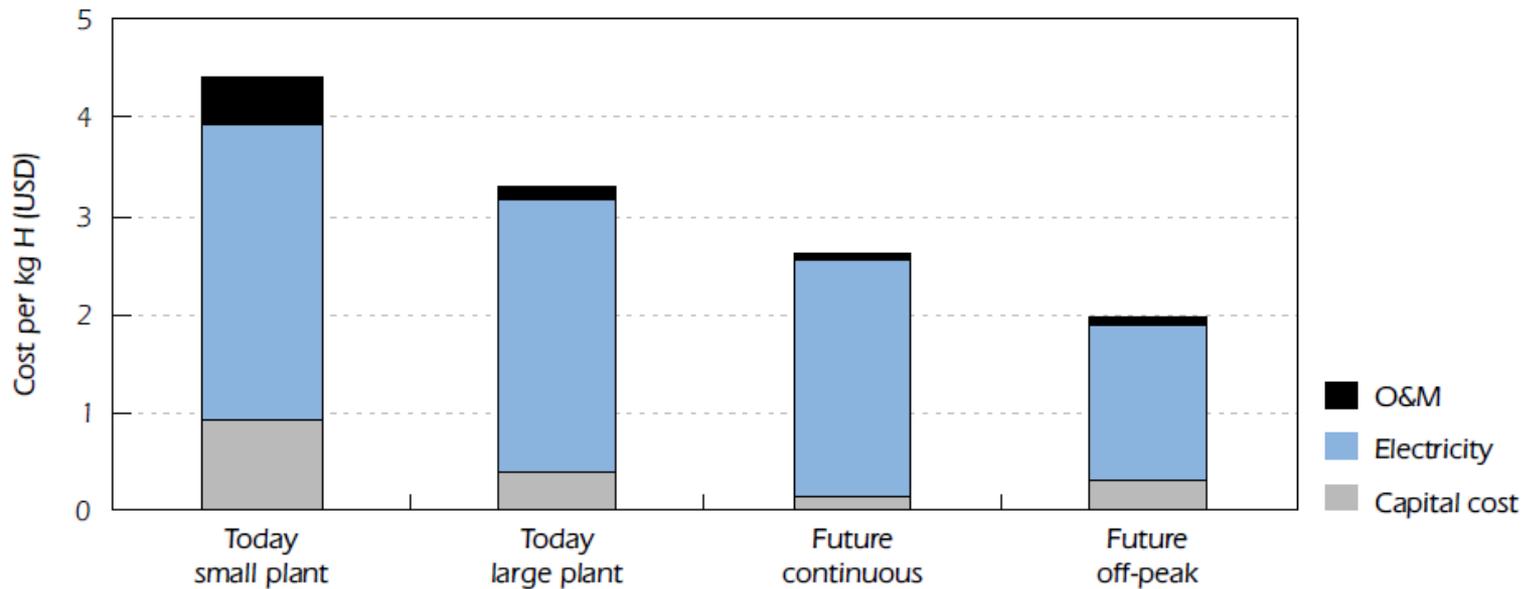
- Efficienza

TABLE 3.1 The Current Status of Different Electrolysis Technologies

Technology		Development status	<i>T</i> (°C)	<i>P</i> (bar)	SEC (kWh/kg H <sub>2</sub> )
Alkaline	Large-scale	Commercial	70–90	1–25	48–60
	High-pressure	Commercial	70–90	Up to 690	56–60
	Advanced	Pre-commercial	80–140	Up to 120	42–48
PEM		Commercial	80–150	Up to 400	40–60
SOEC		Prototype	900–1000	Up to 30	28–39

# Evoluzione dei costi

## Future potential costs of electrolytic hydrogen



Source: US DoE.

# Fotoelettrolisi dell'acqua

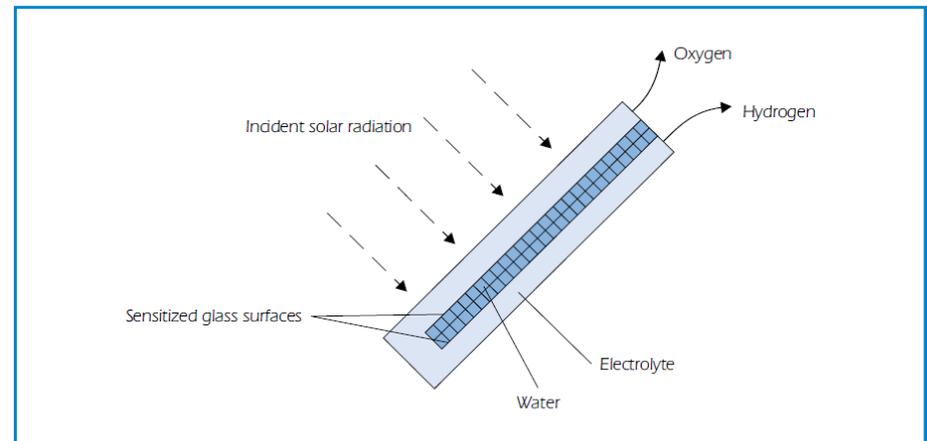
Fotoelettrolisi, anche nota come water splitting, avviene in celle fotoelettrochimiche.

La luce entra nella cella e produce la dissociazione della  $H_2O$  per dare  $H_2$ .

[https://youtu.be/C54hct2\\_Ny8](https://youtu.be/C54hct2_Ny8)



Principle of photo-electrolytic cell

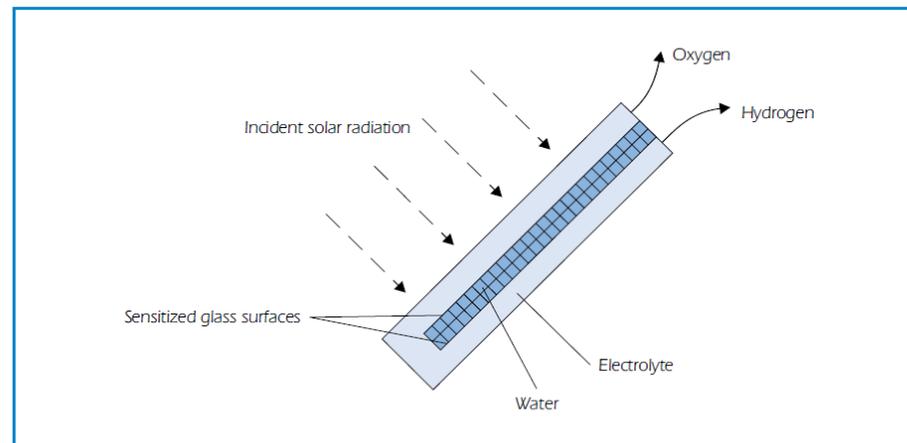


Source: Hydrogen Solar Production Company Inc.

# Fotoelettrolisi dell'acqua

- Una cella fotoelettrochimica assorbe l'energia solare e genera la tensione necessaria per dividere le molecole d'acqua.
- La fotoelettrolisi integra la raccolta di energia solare e l'elettrolisi dell'acqua in un singolo fotoelettrodo

Principle of photo-electrolytic cell



# Fotoelettrolisi dell'acqua

- Punti di forza
  - Elevata efficienza di conversione a basse temperature di esercizio
  - Materiali a film sottile e/o semiconduttori economici.
- Punti deboli
  - Migliora l'assorbimento della luce solare e migliora la catalisi superficiale.
  - Durata sono in fase di miglioramento
  - Riduzione dei costi di produzione dell'idrogeno

# Thermochemical Water Splitting

- Thermochemical water splitting utilizza temperature elevate (500-2.000°C), ottenute utilizzando energia solare concentrata o calore residuo delle reazioni di energia nucleare, per produrre idrogeno e ossigeno dall'acqua.



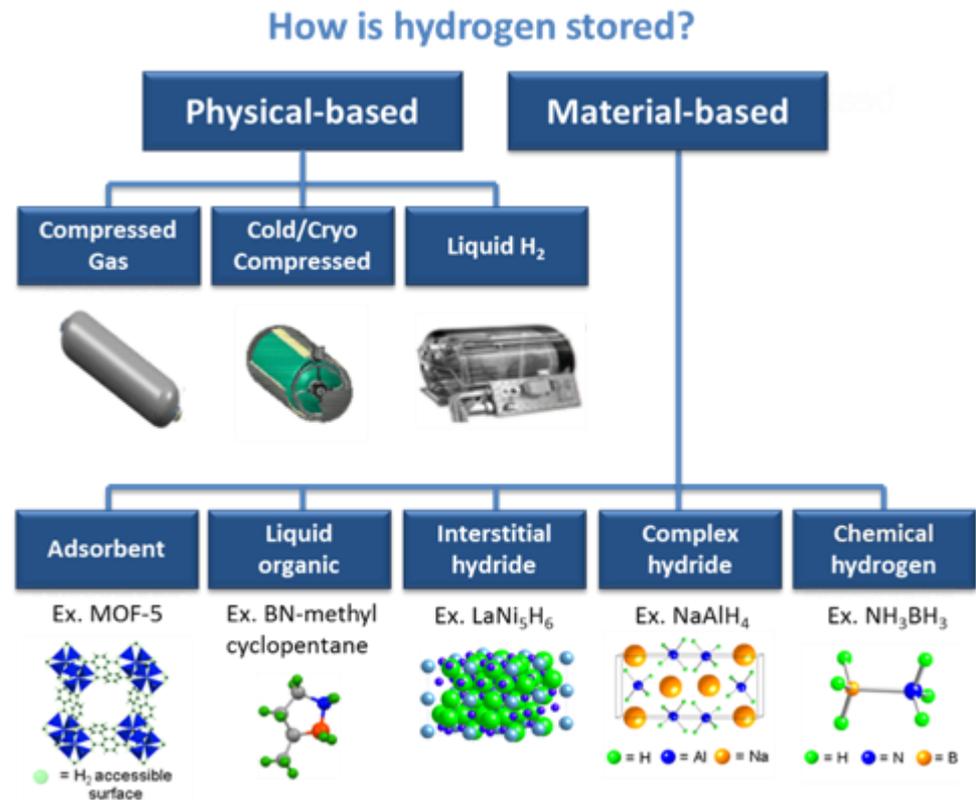
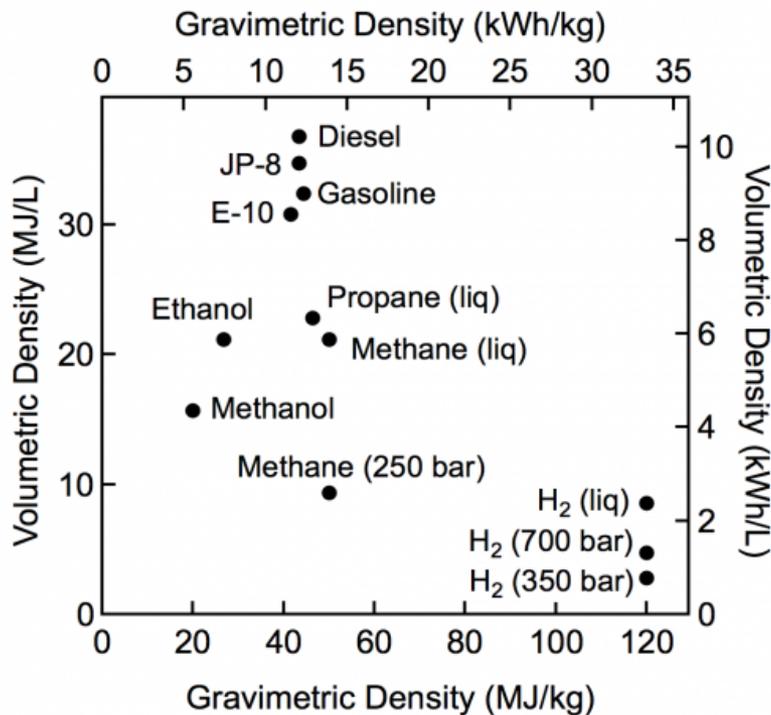
La DLR ha presentato il più grande reattore solare sperimentale al mondo nel 2017

[https://www.youtube.com/watch?time\\_continue=164&v=c3jYWIqTYN0&feature=emb\\_logo](https://www.youtube.com/watch?time_continue=164&v=c3jYWIqTYN0&feature=emb_logo)

# Thermochemical Water Splitting

- Punti di forza
  - Emissioni di gas ad effetto serra potenzialmente basse o nulle.
- Punti deboli
  - L'efficienza e la durata dei materiali devono essere migliorate.
  - Occorre sviluppare progetti di reattori efficienti e robusti compatibili con le alte temperature e i cicli di riscaldamento-raffreddamento.
  - Per i sistemi termochimici solari, il costo dei sistemi di specchi a concentrazione deve essere ridotto.

# Stoccaggio e trasporto dell'idrogeno



# Stoccaggio dell'idrogeno

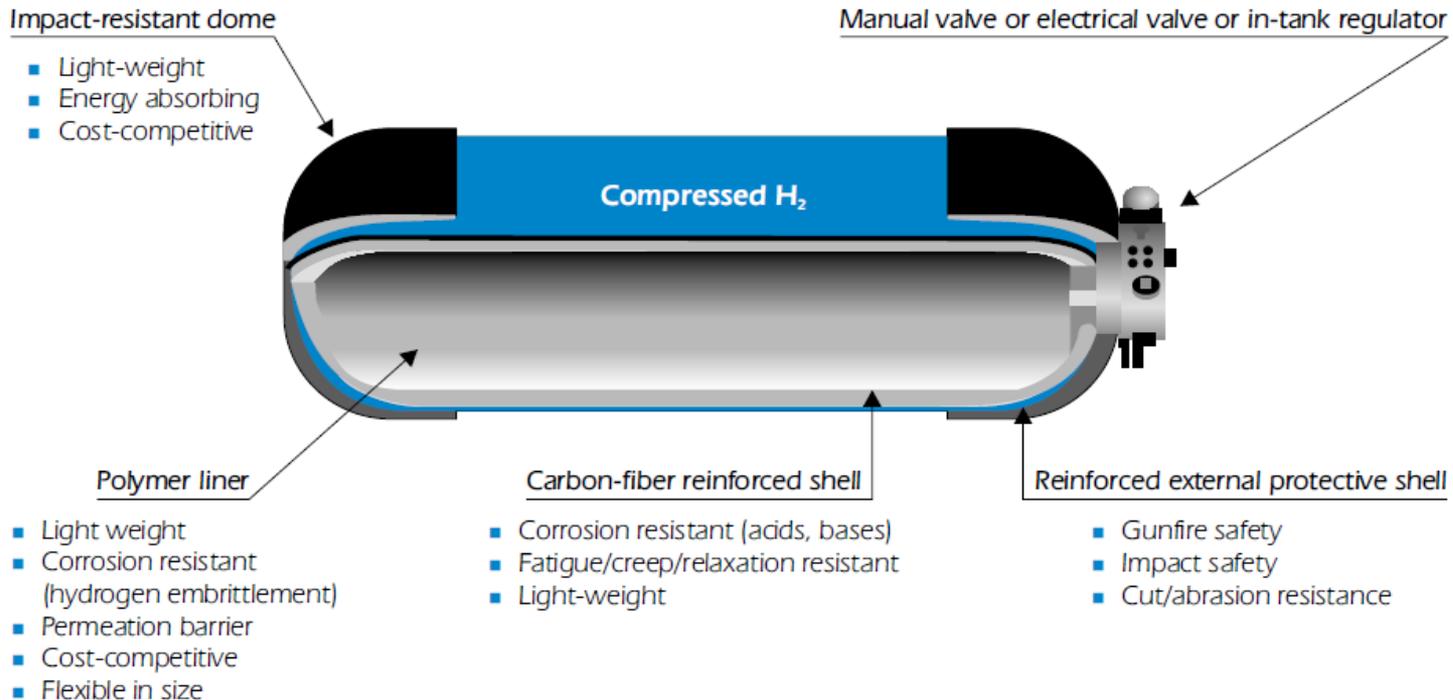
- L'idrogeno può essere immagazzinato in tre modi:
  - Come un gas compresso in serbatoi ad alta pressione.
  - Come liquido in Dewars o serbatoi (immagazzinato a -253 p.m.C).
  - Come solido assorbendo o reagendo con metalli o composti chimici o immagazzinando in una forma chimica alternativa.

# Stoccaggio dell'idrogeno

- Problemi di stoccaggio di idrogeno
  - pressione e temperatura di esercizio;
  - durata di vita del materiale di stoccaggio (stabilità);
  - purezza dell'idrogeno imposta dalla cella a combustibile;
  - reversibilità dell'assorbimento e del rilascio di idrogeno;
  - condizioni di rifornimento della tariffa e tempo;
  - pressione di mandata dell'idrogeno;
  - sicurezza dell'idrogeno, tossicità ed efficienza del sistema;
  - Costo dello stoccaggio dell'idrogeno.
- Nessun materiale disponibile oggi si avvicina a soddisfare tutti i requisiti per lo stoccaggio a bordo di idrogeno per l'alimentazione di una cella a combustibile/ veicolo elettrico.

# Stoccaggio dell'idrogeno

## Schematic of a typical compressed H<sub>2</sub> gas composite tank (Quantum Technologies) [2]



<https://youtu.be/Y2k-Z8cy2dE>

<https://youtu.be/jVeagFmmwA0>



# Stoccaggio dell'idrogeno

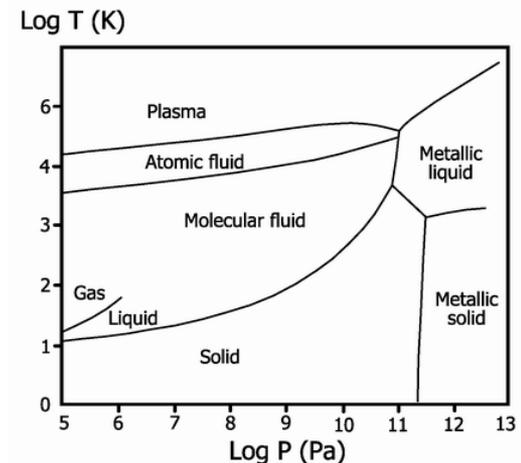
- L'idrogeno liquido è di solito immagazzinato in serbatoi cilindrici orizzontali o verticali. Serbatoi sferici sono a volte utilizzati per grandi volumi.
- I serbatoi sono isolati sottovuoto e contengono dispositivi ridondanti di decompressione come precauzione di sicurezza per prevenire la sovrappressione.
- Testato secondo lo standard ASME BPVC o API 620 (Progettazione e costruzione di serbatoi di stoccaggio grandi, saldati e a bassa pressione).
- I supporti in acciaio di altezza > 18 pollici devono essere protetti con un rivestimento con una resistenza al fuoco di due ore.

<https://h2tools.org/bestpractices/storage-vessels-0#:~:text=Liquid%20hydrogen%20is%20usually%20stored,precaution%20to%20prevent%20over%20pressurization.>



## Liquid Hydrogen

[https://en.wikipedia.org/wiki/Liquid\\_hydrogen](https://en.wikipedia.org/wiki/Liquid_hydrogen)



## Hydrogen phase diagram

[https://en.wikipedia.org/wiki/Talk:Iron%E2%80%9393hydrogen\\_alloy](https://en.wikipedia.org/wiki/Talk:Iron%E2%80%9393hydrogen_alloy)

# Stoccaggio dell'idrogeno

- Le autocisterne sono dotate di valvole di chiusura automatiche.
- I serbatoi a idrogeno liquido devono essere progettati con adeguati sistemi di isolamento termico per ridurre al minimo le perdite dovute all'evaporazione.
- Il controllo della pressione è richiesto sia per il recipiente interno che per la camicia sottovuoto.
- La grande differenza di temperatura tra ambiente e condizioni criogeniche interne provoca una significativa contrazione termica della maggior parte dei materiali.



Contenitore sferico di H<sub>2</sub> liquido

<https://energyresearch.ucf.edu/research/hydrogen/liquid-hydrogen-storage/>



Liquid Hydrogen tank on truck

[https://www.researchgate.net/figure/Liquid-hydrogen-tanker-Courtesy-of-Air-Products\\_fig2\\_327234817](https://www.researchgate.net/figure/Liquid-hydrogen-tanker-Courtesy-of-Air-Products_fig2_327234817)

<https://h2tools.org/bestpractices/storage-vessels-0#:~:text=Liquid%20hydrogen%20is%20usually%20stored,precaution%20to%20prevent%20over%20pressurization.>

# Stoccaggio in materiali solidi

- Tecniche che comportano meccanismi di assorbimento o adsorbimento dell'idrogeno da parte di un materiale.
- Le molecole  $H_2$  sono immagazzinate nei materiali mesoporosi
- La capacità di stoccaggio di  $H_2$  di un materiale è proporzionale alla sua superficie specifica.
- I vincoli volumetrici e criogenici sono superati.
- Sono stati sviluppati e studiati molti tipi di materiali in grado di immagazzinare  $H_2$  : leghe, nitruri metallici e immidati, ammoniacali, ecc.

# Stoccaggio in materiali solidi

- La maggior parte di questi metodi di stoccaggio sono ancora in fase di sviluppo
- Le densità di stoccaggio raggiunte non sono ancora adeguate
- I costi e i tempi di ricarica e scarico dell'idrogeno sono troppo elevati e/o i costi di processo sono troppo elevati.

Table 5 Overview of solid hydrogen storage options

<b>Carbon &amp; other HSA* materials</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Activated charcoals</li><li>• Nanotubes</li><li>• Graphite nanofibers</li><li>• MOFs, Zeolites, etc.</li><li>• Clathrate hydrates</li></ul>	<b>Chemical hydrides (H<sub>2</sub>O-reactive)</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Encapsulated NaH</li><li>• LiH &amp; MgH<sub>2</sub> slurries</li><li>• CaH<sub>2</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, etc</li></ul>
<b>Rechargeable hydrides</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Alloys &amp; intermetallics</li><li>• Nanocrystalline</li><li>• Complex</li></ul>	<b>Chemical hydrides (thermal)</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Ammonia borozane</li><li>• Aluminum hydride</li></ul>

\* HSA = high surface area

Trygve Riis, Gary Sandrock, Øystein Ulleberg, Preben, J.S. Vie, Hydrogen Storage – Gaps and Priorities, *HIA HCG Storage paper*

# Stoccaggio in materiali solidi

## Idruri metallici

Formare idruri metallici solidi attraverso la reazione di H<sub>2</sub> con alcune leghe metalliche. I materiali più promettenti sono composti da magnesio e alanati [M(AlH<sub>4</sub>)<sub>n</sub>].

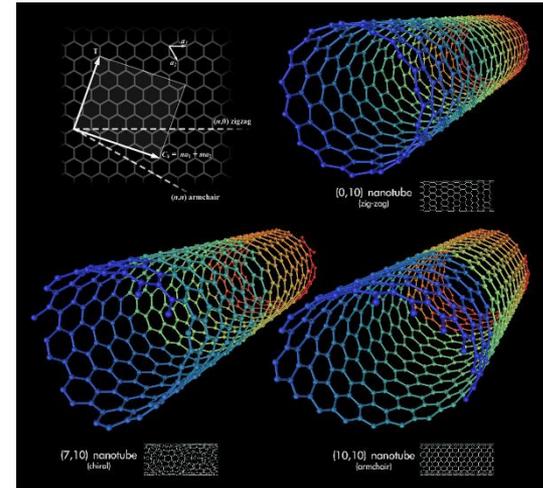


Solo una piccola massa di idrogeno può essere immagazzinata. I migliori materiali attualmente generano un rapporto di peso dell'idrogeno al peso totale del serbatoio non superiore al 2-3%.

# Stoccaggio in materiali solidi

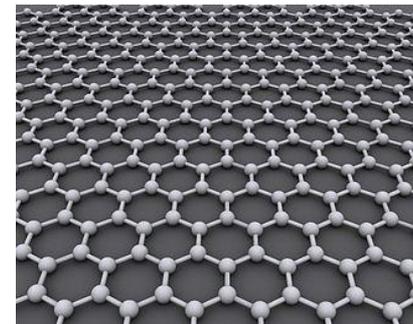
## Materiali a base di carbonio

- Nanotubi e nanofibre di grafite
- $H_2$  come molecole pure è fisioassorbito solo a temperature criogeniche (fino a ca. 6 % in peso di  $H_2$ ) e con materiali a base di carbonio con superficie estremamente elevata
- La chimica dell'H puro come atomo è stata dimostrata a ca. 8 % in peso di  $H_2$ , ma è liberato solo ad alte temperature (sopra ca. 400 C).
- L'interazione tra  $H_2$  e grafene può essere regolata regolando la distanza tra gli strati adiacenti
- Rilascio di  $H_2$  se riscaldato ad una temperatura di circa 450 °C.
- È più efficiente dei nanotubi di carbonio



A diagram showing the types of carbon nanotubes. (Created by Michael Ströck (mstroeck) on February 1, 2006. Released under the GFDL)

[https://it.wikipedia.org/wiki/Nanotubo\\_di\\_carboni\\_o](https://it.wikipedia.org/wiki/Nanotubo_di_carboni_o)

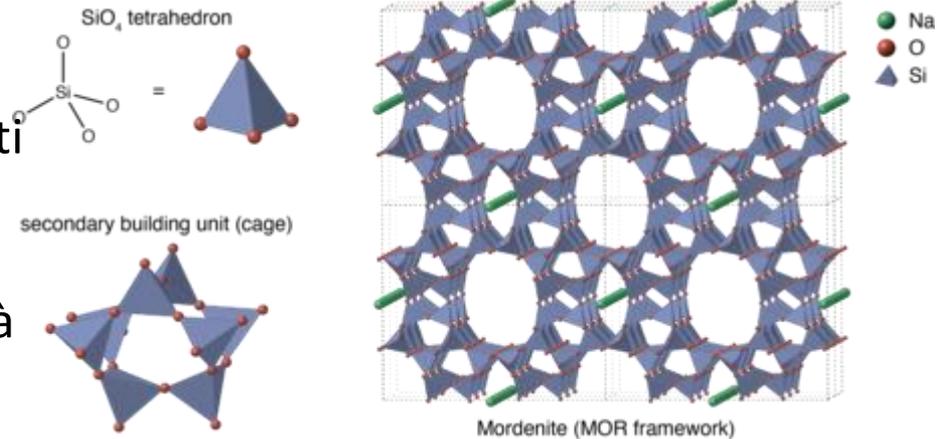


Graphene <https://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>

# Stoccaggio in materiali solidi

## Zeoliti

- Le zeoliti sono minerali microporosi, alluminosilicati comunemente utilizzati come adsorbenti e catalizzatori commerciali
- L' $H_2$  è costretto a muoversi nelle cavità a temperature e pressione elevate
- Riportando la zeolite a temperatura e pressione ambientale, il gas rimane intrappolato.
- L' $H_2$  viene rilasciato aumentando la temperatura della zeolite.
- Le zeoliti hanno elevata stabilità termica, basso costo e composizione regolabile.



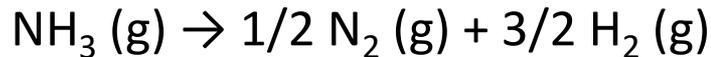
A diagram showing the types of carbon nanotubes.  
(Created by Michael Ströck (mstroeck) on February 1, 2006. Released under the GFDL)  
[https://it.wikipedia.org/wiki/Nanotubo\\_di\\_carboni\\_o](https://it.wikipedia.org/wiki/Nanotubo_di_carboni_o)

# Stoccaggio in materiali solidi

## Ammoniaca NH<sub>3</sub>

L'ammoniaca è la seconda sostanza chimica più comunemente prodotta al mondo.

Le infrastrutture coinvolte nella sua realizzazione, trasporto e distribuzione sono abbastanza grandi e sviluppate



$$\Delta H = +46 \text{ kJ/mol}$$

Efficienza teorica 85%

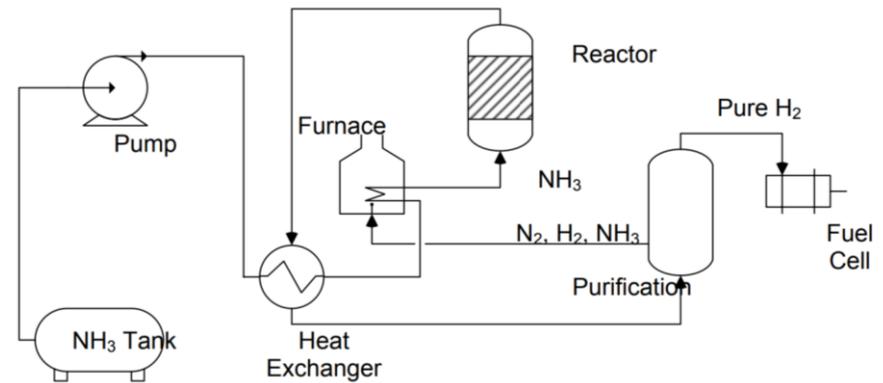


Figure 4.1 Conceptual NH<sub>3</sub> Fuel Processing System

[https://www.energy.gov/sites/prod/files/2015/01/f19/fcto\\_nh3\\_h2\\_storage\\_white\\_paper\\_2006.pdf](https://www.energy.gov/sites/prod/files/2015/01/f19/fcto_nh3_h2_storage_white_paper_2006.pdf)

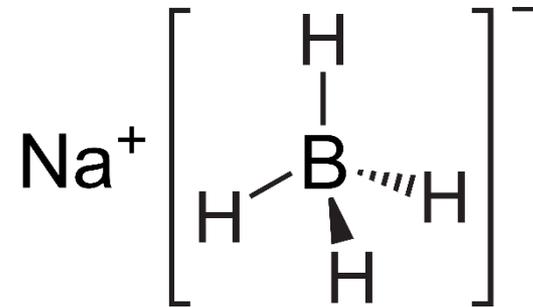
# Stoccaggio in materiali solidi

## Soluzioni di NaBH<sub>4</sub>

- Le soluzioni di boroidruro (NaBH<sub>4</sub>) possono essere utilizzate come mezzo di stoccaggio liquido per l'idrogeno



- Densità massima teorica di accumulo di energia idrogeno = 10,9% in peso H<sub>2</sub>
- Le soluzioni NaBH<sub>4</sub> possono essere utilizzabili in applicazioni portatili e fisse di alto valore.
- Vantaggi
  - Generazione di H<sub>2</sub> a bordo sicura e controllabile
- Svantaggi
  - NaBO<sub>2</sub> deve essere rigenerato per tornare a bordo NaBH<sub>4</sub>
  - Il costo della rigenerazione del NaBH<sub>4</sub> deve essere ridotto
  - La riduzione dei costi richiesta è difficile a causa della termodinamica sfavorevole



By Kemikungen - Own work, Public Domain,  
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=8897910>

# Stoccaggio in materiali solidi

- **Idruri chimici (H<sub>2</sub>O-reattivi)**
  - Idruri chimici in forma semiliquida (ad es. fanghi di oli minerali)
  - Gli idruri possono essere pompati e maneggiati in modo sicuro.
  - Iniezione controllata di H<sub>2</sub>O
  - Reazione esotermica
  - MgH<sub>2</sub> offre le migliori prestazioni
  - Riduzione del costo di trasformazione dell'idrossido esaurito nell'idruro di partenza.
  - Processo ad alta intensità energetica

Reazione	Densità wt.% H <sub>2</sub> Massimo teorico
$\text{LiH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{LiOH}$	7.8
$\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{NaOH}$	4.8
$\text{MgH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$	6.5
$\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$	5.2

# Confronto stoccaggio

	LH <sub>2</sub>	NaBH <sub>4</sub>	O.L.
Temperatura	-	+	-
Pressione	+	+	+
Energy density	+	+	+
Safety	-	?	-
Cost	-	-	-

Liquidi

Gas

	Gas	Glass MicroP.
Temperature	+	-
Pressure	-	+
Energy density	-	+
Robustness	+	-
Safety	+	+
Cost	-	?

# Trasporto dell'H2 in idrogenodotti

- L'idrogeno gassoso può essere trasportato attraverso condutture
- Attualmente negli Stati Uniti sono in funzione circa 2500 km di idrogenodotti, 4500 km in tutto il mondo
- Il trasporto tramite condotte esistenti è un'opzione a basso costo per la fornitura di grandi volumi di idrogeno.
- Problemi tecnici relativi alla trasmissione delle condotte, tra cui:
  - La possibilità per l'idrogeno di infragilire l'acciaio e le saldature utilizzate per fabbricare le condutture
  - La necessità di controllare la permeazione e le perdite di idrogeno
  - La necessità di una tecnologia di compressione dell'idrogeno più economica, affidabile e durevole.



Idrogenodotto

[https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen\\_pipeline\\_transport](https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_pipeline_transport)

<https://youtu.be/kjWXfwDyCFM>

<https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-pipelines>



# Trasporto dell'H<sub>2</sub> in idrogenodotti

- La miscelazione dell' H<sub>2</sub> nelle reti di gasdotti è stata proposta anche come mezzo per fornirlo puro ai mercati, utilizzando tecnologie di separazione e purificazione a valle per estrarre H<sub>2</sub> dalla miscela di gas naturale vicino al punto di utilizzo finale
- Per gli Stati Uniti, sarebbe possibile introdurre quantità dal 5% al 15% vol di H<sub>2</sub> senza un impatto negativo sostanziale sugli utenti finali o sulle infrastrutture dei gasdotti.
- Aggiunte più grandi di H<sub>2</sub> in alcuni casi richiederebbero costose conversioni di apparati
- Snam è stata la prima azienda energetica in Europa ad introdurre un mix di H<sub>2</sub> per il 10% in volume e gas naturale nella propria rete di trasporto. Attualmente circa il 70% dei metanodotti di Snam è compatibile con l' H<sub>2</sub>



Hydrogen pipelines

[https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen\\_pipeline\\_transport](https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_pipeline_transport)

# Trasporto dell'H<sub>2</sub> in idrogenodotti

- La maggior parte dell'H<sub>2</sub> prodotto oggi per uso commerciale viene trasferito a brevi distanze attraverso tubi di diametro relativamente stretto e a pressioni di poche decine di atm.
- L'acciaio al carbonio con rivestimenti protettivi anticorrosione è stato il principale materiale di scelta per la costruzione di condutture
- Ghisa, rame, varie materie plastiche, ad esempio, cloruro di polivinile (PVC) e polietilene ad alta densità (HDPE), sono stati utilizzati anche, in particolare per trasferire il gas su brevi distanze.

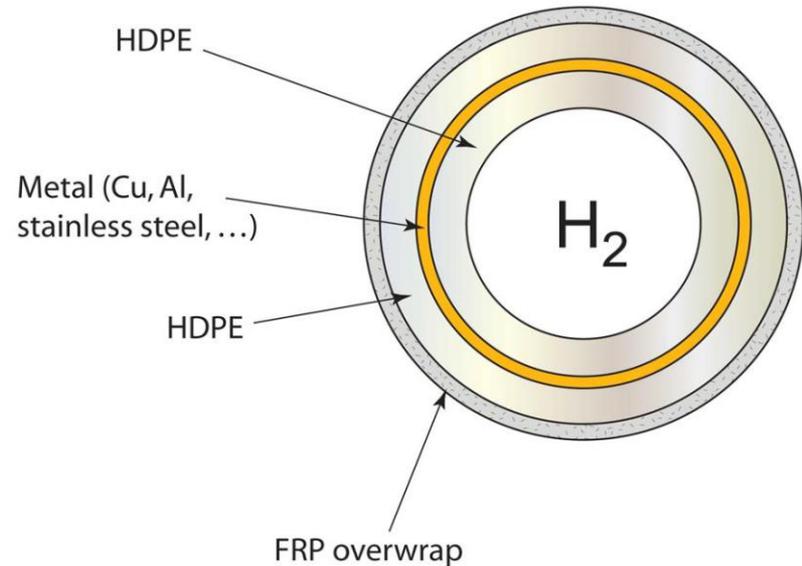


Figure 1. Transverse cross-section of a multi-layered polymer/metal pipe. HDPE = high-density polyethylene, FRP = fiber-reinforced polymer. For purposes of illustration, the thicknesses of the individual interlayers are greatly exaggerated.

James G. Biencoe, Simon L. Marshall, and Michael I. Naney,  
NEW, COMPOSITE POLYMERIC/METALLIC MATERIALS  
AND DESIGNS FOR HYDROGEN PIPELINES

# Trasporto dell'H2 in idrogenodotti

- Condotte in polimero rinforzato con fibra (Fiber reinforced polymer - FRP) per la distribuzione dell'idrogeno.
- I costi di installazione delle tubazioni FRP sono di circa il 20% inferiori a quelli delle tubazioni in acciaio perché il FRP può essere ottenuto in sezioni molto più lunghe dell'acciaio, minimizzando i requisiti di saldatura
- Può richiedere solo modifiche modeste al gasdotto
- La conversione dei gasdotti di gas naturale esistenti per fornire idrogeno puro può richiedere modifiche più sostanziali



[https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/09/f37/fcto\\_webinarslides\\_lowering\\_costs\\_h2\\_pipelines\\_097217.pdf](https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/09/f37/fcto_webinarslides_lowering_costs_h2_pipelines_097217.pdf)

[https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress06/iii\\_a\\_2\\_smith.pdf](https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress06/iii_a_2_smith.pdf)

# Infragilimento dell'H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub> embrittlement HE)

- Noto anche **hydrogen assisted cracking (HAC)** e **hydrogen-induced cracking (HIC)**
- Infragilimento del metallo dopo essere stato esposto all'idrogeno. È un processo complesso che non è oggi ancora completamente compreso
- Meccanismi che sono stati proposti:
  - formazione di idruri fragili,
  - creazione di vuoti che possono portare a bolle e aumento della pressione all'interno di un materiale e una maggiore decoesione o plasticità localizzata che aiutano nella propagazione delle crepe.



Hydrogen-Induced Cracks (HIC)

"Photo by CEphoto, Uwe Aranas"

<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Steel-with-Hydrogen-Induced-Cracks-01.jpg>

HE produce fratture superficiali, propagazione delle crepe, diminuzioni della resistenza alla trazione, perdita di duttilità della tubazione e riduzione della pressione di scoppio.

Questa degradazione può portare al guasto prematuro di uno o più segmenti di un gasdotto, con conseguente perdita di gas o, in circostanze estreme, allo scoppio di un tubo.

# Perdite di idrogeno

- Le perdite gassose di idrogeno sono impossibili da rilevare dai sensi umani poiché l'idrogeno è incolore, inodore e insapore.
- In uno spazio ristretto, H<sub>2</sub> è un asfissiante
- Le perdite di idrogeno liquido sono caratterizzate da gelo o cristalli di ghiaccio vicino alla perdita
- Allarmi acustici o visivi.

<https://youtu.be/G6APjKvYN6E>



<https://www.nasa.gov/offices/oct/feature/nasa-makes-leaks-easy-to-spot-on-tape>

# Le preoccupazioni sull'Idrogeno

- I motori principali degli Shuttle funzionano per combustione tra ossigeno e idrogeno.
- Il disastro dello Space Shuttle Challenger è stato un incidente fatale nel programma spaziale degli Stati Uniti che si è verificato il 28 gennaio 1986, quando lo Space Shuttle Challenger si distrusse 73 secondi dopo il suo volo, uccidendo tutti e sette i membri dell'equipaggio a bordo.



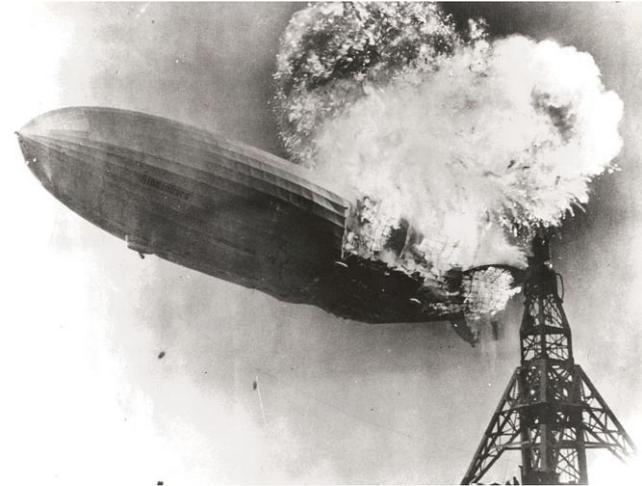
[https://en.wikipedia.org/wiki/Space\\_Shuttle](https://en.wikipedia.org/wiki/Space_Shuttle)

[https://en.wikipedia.org/wiki/Space\\_Shuttle\\_Challenger\\_disaster](https://en.wikipedia.org/wiki/Space_Shuttle_Challenger_disaster)

# Le preoccupazioni sull'Idrogeno

- “The Hindenburg disaster occurred on May 6, 1937, in Manchester Township, New Jersey, United States. The German passenger airship LZ 129 Hindenburg caught fire and was destroyed during its attempt to dock with its mooring mast at Naval Air Station Lakehurst. There were 35 fatalities (13 passengers and 22 crewmen) from the 97 people on board (36 passengers and 61 crewmen), and an additional fatality on the ground.”

[https://en.wikipedia.org/wiki/Hindenburg\\_disaster](https://en.wikipedia.org/wiki/Hindenburg_disaster)



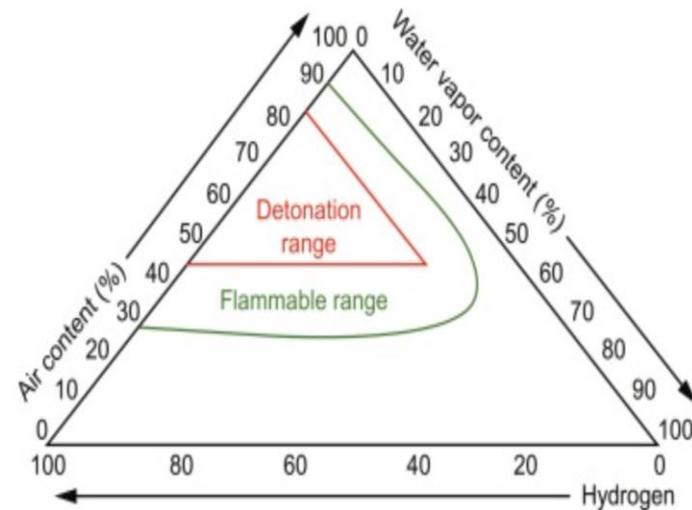
The Hindenburg on fire in 1937

<https://en.wikipedia.org/wiki/Zeppelin>

<https://www.youtube.com/watch?v=rWeO1q0gHJE>

# Le preoccupazioni sull'Idrogeno

- L'idrogeno è altamente infiammabile in un ampio intervallo di temperatura e concentrazione
- Quando reagisce con l'ossigeno, l'idrogeno rilascia energia in modo esplosivo.
- In aria, l'idrogeno è infiammabile in concentrazioni tra 4-75% (che è molto più ampio di quello della benzina, 1-7,6%) ed è esplosivo in un intervallo di concentrazione del 15-59



[Sign in to download full-size image](#)

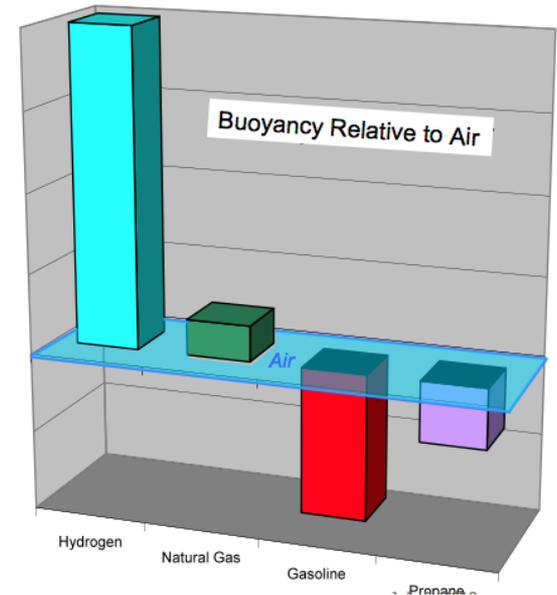
Fig. 1.17. Flammability and detonability limits of the three components system hydrogen-air-water vapor [21].

Hydrogen properties  
Ali KeçebaşMuhammet Kayfeci, in Solar Hydrogen  
Production, 2019

# Sicurezza Idrogeno

- L'idrogeno può essere sicuro come altri combustibili, o anche più sicuro, con una corretta manipolazione e controlli.
- Galleggiabilità. L'idrogeno è molto più leggero dell'aria (14 volte più leggero dell'aria)
- Le fiamme emettono una bassa energia radiante, il che significa che è meno probabile che si spostino nelle aree circostanti e diffondano il fuoco
- La sua potenza esplosiva è molto più debole di quella del vapore di benzina
- H<sub>2</sub> può infiammarsi più facilmente della benzina o del gas naturale
- Ha una vasta gamma di concentrazioni infiammabili nell'aria.
- Sono necessari una ventilazione adeguata e un rilevamento delle perdite.

Hydrogen is the lightest element known to mankind!



<https://blog.ballard.com/hydrogen-safety-myths>

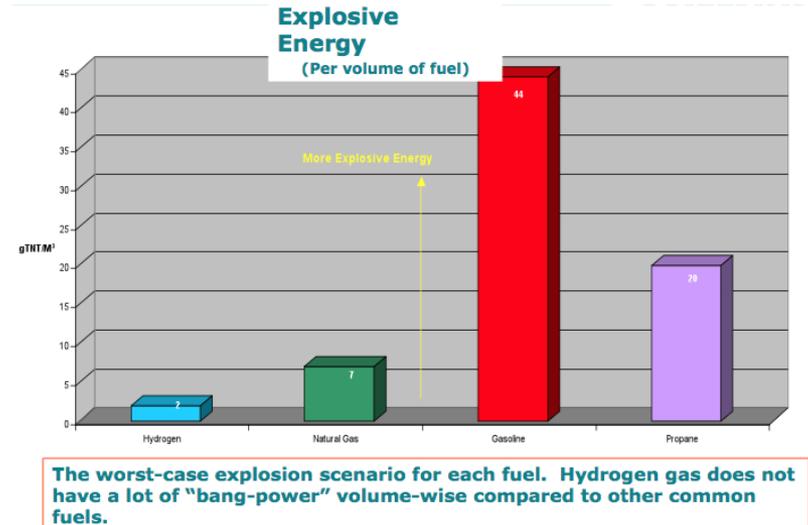
<https://youtu.be/lknzEAs34r0>

<https://youtu.be/Ulfd4BfuSM>



# Sicurezza Idrogeno

- Non è tossico
- Ampia intervallo di esplosività 4-75%
- H<sub>2</sub> brucia con una fiamma invisibile
- Incolore, inodore e insapore
- È meno combustibile della benzina nell'aria
- Le miscele infiammabili di idrogeno hanno una densità di energia relativamente bassa rispetto ad altri combustibili.



<https://blog.ballard.com/hydrogen-safety-myths>