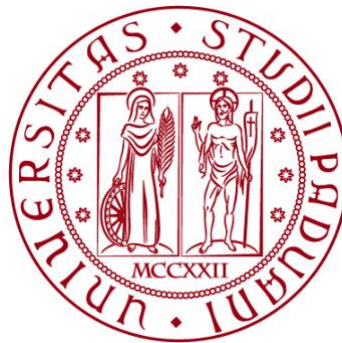


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, EDILE E AMBIENTALE
Department Of Civil, Environmental and Architectural Engineering

Corso di Laurea in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio



TESI DI LAUREA

Idrogeno: norme e processi per un futuro più verde

Relatore: Chiar.mo Prof. Roberto Raga

Laureanda: Beatrice Soro
Matricola: 1195676

ANNO ACCADEMICO 2021-2022

INDICE

Premessa.....	2
1. Introduzione	2
2. Energie rinnovabili	4
2.1 <i>Piano Idrogeno Europa</i>	7
2.2 <i>Problema rifiuti</i>	8
2.2.1 <i>Economia Circolare</i>	12
3. Idrogeno: cos'è?.....	15
3.1 <i>Produzione idrogeno</i>	16
3.1.1 <i>Processo di Steam Methane reforming</i>	18
3.1.2 <i>Ossidazione Parziale</i>	19
3.1.3 <i>Reforming Autotermico</i>	19
3.1.4 <i>Elettrolisi dell'acqua</i>	20
3.1.5 <i>Da Biomasse</i>	21
3.1.6 <i>H₂ da rifiuti</i>	22
3.2 <i>Stoccaggio idrogeno</i>	23
3.2.1 <i>Stoccaggio Fisico: Compressione</i>	23
3.2.2 <i>Stoccaggio fisico: Liquefazione</i>	24
3.2.3 <i>Stoccaggio chimico</i>	24
3.3 <i>Vari utilizzi dell'idrogeno</i>	25
3.3.2 <i>Celle Alcaline (AFC, Alkaline Fuel Cell)</i>	27
3.3.3 <i>Celle a membrana a scambio protonico</i>	28
3.3.4 <i>Celle alimentate da metanolo</i>	28
3.3.5 <i>Celle ad Ossidi solidi (SOFC)</i>	29
4. Confronto metanazione chimica con metanazione biologica	31
5. Realizzazione di un impianto ad alta efficienza per ottenere metano da idrogeno utilizzando plastiche in alimentazione	32
5.1 <i>Reattore pirolisi</i>	32
5.2 <i>Metanazione biologica e cavitazione idrodinamica</i>	34
5.2.1 <i>Sistema innovativo</i>	35
5.3 <i>Risorse per l'implementazione di un prototipo industriale</i>	36
6. Conclusioni	37
7. Bibliografia e sitografia.....	39

Premessa

La presente tesi descrive le attività che la società Cognito S.r.l., in cui ho svolto il mio tirocinio universitario, ha eseguito per lo sviluppo della costruzione, installazione e messa in marcia di un impianto prototipale di metanazione biologica.

Il progetto consta nella messa in pratica di due brevetti in corso di registrazione. Il primo per la pirolisi, nel caso specifico di materiali plastici, e il secondo sulla metanazione biologica comprensivo di una sezione per la cavitazione idrodinamica, in modo da aumentare la solubilità dell'idrogeno in acqua.

1. Introduzione

L'idea dell'idrogeno come “combustibile sostenibile” per i veicoli e gli impianti energetici si è diffusa a partire dagli anni Settanta; tuttavia già allora era emerso il problema dei costi di produzione e trasporto, che ne impediva l'utilizzo a grande scala.

Occorre, prima di tutto, fare una distinzione tra idrogeno “grigio”, “blu” e “verde”. Il primo rappresenta circa il 95% di idrogeno prodotto attualmente nel mondo; viene ricavato da fonti fossili, da gas naturale o dalla gassificazione del carbone ed emette grandi quantità di CO₂.

L'idrogeno blu viene prodotto da gas naturale tramite *Stream Methane Reforming*, ma è succeduto dalla cattura e dallo stoccaggio del carbonio; questo non evita totalmente le emissioni di anidride carbonica, ma le riduce.

Quello verde invece evita le emissioni di CO₂, in quanto non prevede l'utilizzo di fonti fossili. Viene, infatti, prodotto per elettrolisi dell'acqua. L'energia necessaria per questo processo può essere generata da impianti eolici o solari.

Attualmente in Italia stanno avvenendo diversi cambiamenti per condurre il Paese verso un futuro più pulito e florido, tramite il recepimento delle varie direttive europee e della loro attuazione nell'ordinamento italiano per mezzo dei decreti legislativi.

L'ultima Direttiva riguardante l'ambiente è stata recepita molto recentemente con il Decreto Legislativo 8 novembre 2021, ed è finalizzata ad accelerare la transizione dai combustibili fossili alle fonti rinnovabili.

Un approccio promettente per la risoluzione dei limiti legati alla non programmabilità delle fonti energetiche rinnovabili (FER), soprattutto dei parchi fotovoltaici ed eolici, è offerto dal cosiddetto '*power to gas*' (PTG).

Si tratta della possibilità di convertire la sovrapproduzione di energia elettrica da FER in gas combustibile (trasformando quindi l'energia elettrica in energia chimica) che può essere stoccato e trasportato.

La possibilità di combinare l'idrogeno verde con l'anidride carbonica per la produzione di metano "rinnovabile" offre l'opportunità, fintanto che l'economia dell'H₂ non sarà ampiamente sviluppata, di utilizzare sia le reti di distribuzione del gas naturale, sia la liquefazione (GNL), per stoccare e trasportare in forma chimica l'energia elettrica rinnovabile in eccesso nei momenti di sovrapproduzione.

2. Energie rinnovabili

La promessa di un futuro più equo e sostenibile può nascere solo da un radicale mutamento culturale nella società e nei modi di produzione e la via maestra è senza dubbio quella del risparmio energetico e dell'energia sostenibile, ovvero dello sviluppo e impiego su larga scala di energie rinnovabili.

L'economia odierna utilizza in modo consistente i combustibili fossili, cioè fonti energetiche del sottosuolo, formatesi milioni di anni fa a seguito della trasformazione, in assenza di ossigeno, di organismi animali e vegetali. Si tratta di risorse non rinnovabili che sono responsabili delle emissioni di gas serra, nonché di altre forme di inquinamento. Il loro ruolo è destinato a ridursi per ragioni obiettive. L'anidride carbonica (CO₂) è dimostrata ormai essere la fonte principale dei cambiamenti climatici, anche se altri gas serra e inquinanti atmosferici, quali il monossido di carbonio, gli ossidi di zolfo, gli ossidi di azoto ecc... contribuiscono a influenzare il clima. Attualmente, le emissioni antropiche (cioè derivanti dall'uomo) di CO₂ provengono, a grandi linee, da 3 grandi categorie di soggetti emettitori: il settore industriale, il settore dei trasporti e il settore residuale, all'interno del quale rientrano le emissioni provocate dal settore agricolo, dal settore edilizio, ecc.

Gli scienziati del Gruppo Intergovernativo sui Cambiamenti Climatici (IPCC)¹ evidenziano cambiamenti nel clima della terra in tutto il globo. Alcuni di questi, come il continuo aumento del livello del mare, sono in condizioni di irreversibilità. Quanto riporta l'ultimo rapporto dell'IPCC, pubblicato il 9 agosto 2021, limitare il riscaldamento globale a circa 1,5°C o addirittura 2°C sarà un obiettivo raggiungibile solo a fronte di riduzioni immediate e su larga scala delle emissioni di gas serra.

Su un piano normativo si è assistito, soprattutto nell'ultimo periodo, a una indubbia accelerazione di consapevolezza e azione normativa sul tema dell'emergenza climatica e dello sviluppo sostenibile. Da un lato è cresciuta la sensibilità collettiva sulla tematica, dall'altro si è imposto l'orizzonte sovranazionale della Transizione

¹ <https://ipccitalia.cmcc.it/climate-change-2021-le-basi-fisico-scientifiche-i-cambiamenti-climatici-sono-diffusi-rapidi-e-si-stanno-intensificando/>

Ecologica e i nuovi e concretissimi obblighi per le imprese che questa Transizione porta con sé.

È nel contesto delle norme legate alla Transizione che, nel 2018, è stata emanata la Direttiva Ue 2018/2001/Ue, relativa alla promozione dell'uso di energia da fonti rinnovabili, che sostituisce e abroga, con effetto dal 01/07/2021, la Direttiva 2009/28/CE del 23 aprile 2009 sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili, attuata nell'ordinamento italiano dal D.lgs. 03/03/2011, n. 28.²

La Direttiva Ue 2018/2001/Ue ridisciplina l'intera materia e stabilisce una serie di misure necessarie a ridurre le emissioni di gas a effetto serra e rispettare gli impegni dell'Unione nel quadro dell'Accordi di Parigi del 2015 sui cambiamenti climatici; fissa l'obiettivo di raggiungere almeno il 32% del consumo di energia finale europea tramite le risorse di energie rinnovabili entro il 2030 e un obiettivo più ambizioso per quanto riguarda la quota di energia rinnovabile nel settore dei trasporti entro il 2030.³

In sintesi, la Direttiva stabilisce norme relative:

- al sostegno finanziario per l'energia elettrica da fonti rinnovabili;
- all'autoconsumo di tale energia elettrica;
- all'uso di energia da fonti rinnovabili nel settore del riscaldamento e raffrescamento e nel settore dei trasporti;
- alla cooperazione regionale tra gli Stati membri e tra gli Stati membri e i paesi terzi;
- alle procedure amministrative;
- all'informazione e alla formazione.

Sono fissati, inoltre, i criteri di sostenibilità e di riduzione delle emissioni di gas a effetto serra per i biocarburanti, i bioliquidi e i combustibili da biomassa e sono previste ampie deroghe per l'utilizzo di rifiuti e residui.

Le nuove disposizioni della Direttiva sono state recepite in Italia con il D.lgs. 8 novembre 2021, n. 199 pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale il 30 novembre 2021 n.

² <https://www.legislazionetecnica.it/62769/normativa-edilizia-appalti-professioni-tecniche-sicurezza-ambiente/d-legvo-03-03-2011-n-28/recepimento-direttiva-fonti-rinnovabili>

³ Fonte: Parlamento Europeo, Direttiva Parlamento Europeo (EU) 2018/2001 del parlamento europeo e del consiglio del 11 December 2018 sulla promozione uso di energia da fonti rinnovabili (recast). Off. J. Eur. Union 2018, 2018, 82–207.)

285, redatto in coerenza con il Piano nazionale integrato per l'energia e il clima (PNIEC).

Il decreto è finalizzato ad accelerare la transizione dai combustibili tradizionali alle fonti rinnovabili. Interviene sulle autorizzazioni degli impianti con un approccio di semplificazione delle procedure e il coinvolgimento degli enti preposti al rilascio delle autorizzazioni tramite un percorso condiviso di individuazione di aree idonee. Sul fronte incentivi c'è la volontà di introdurre una forte semplificazione nell'accesso ai meccanismi e, al contempo, favorire gli investimenti nel settore, tramite l'introduzione di una programmazione quinquennale.

Una finanza “verde” che, anche attraverso gli ulteriori strumenti del *Next Generation* EU (noto come “*Recovery Fund*”), il “*Green Deal Investment Plan*” e il “*Just Transition Mechanism*”, mira a promuovere e sostenere una crescita economica che riduce le pressioni sull'ambiente, ovvero limita le emissioni nette di gas a effetto serra e l'inquinamento, e dunque si muove in senso inverso rispetto all'uso delle risorse, nel rispetto delle strategie del cd. *Green Deal*.

Con il *Green Deal* la commissione europea ha disegnato una nuova strategia di crescita mirata a trasformare l'Unione in una società giusta e prospera, dotata di un'economia moderna, efficiente, sotto il profilo delle risorse, e competitiva che nel 2050 non genererà emissioni nette di gas a effetto serra e in cui la crescita economica sarà dissociata dall'uso delle risorse⁴.

È da qui che nasce il Regolamento del Parlamento europeo e Consiglio Ue 2021/1119/Ue del 30 giugno 2021 per il conseguimento della neutralità climatica, che accoglie anche la proposta di introdurre l'ambizioso obiettivo di ridurre del 55% entro il 2030 le emissioni di gas serra (rispetto ai livelli del 1990) e di azzerarle entro il 2050.⁵

Il Regolamento è seguito a stretto giro dal Pacchetto “*Fit for 55*” del 14 luglio 2021, un pacchetto pensato per dare gli strumenti e le regole all'Unione per abbattere le proprie emissioni di CO₂ del 55% entro il 2030 e quindi avviare in maniera adeguata il percorso verso la neutralità climatica entro il 2050.

⁴ <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/?uri=CELEX:32021L1269>

⁵ Rivoluzione idrogeno, M. Alverà

Nel contesto di queste norme, l'idrogeno assume un ruolo di primissimo piano. La strategia di decarbonizzazione decisa dall'Ue al 2050 non può prescindere infatti dall'uso dell'idrogeno come energia pulita. L'idrogeno viene riconosciuto come il vettore energetico ideale per supportare e realizzare i percorsi di decarbonizzazione sia a livello europeo che internazionale, al punto che il suo sviluppo è inserito tra gli obiettivi della Commissione Europea e del *Green Deal* con riferimento non solo alla mobilità sostenibile (decarbonizzazione dei trasporti locali con treni e trasporto pubblico locale a idrogeno) ma anche come strumento che aiuterà ad aumentare la sostenibilità dei processi produttivi sostituendo progressivamente la matrice fossile. Si prevede che entro il 2050 l'idrogeno rappresenterà il 18% del consumo energetico mondiale. Questo consente un abbattimento di 6 miliardi di tonnellate di emissioni di CO₂ all'anno, creando contestualmente 30 milioni di posti di lavoro in un'industria che varrebbe 2500 miliardi di euro all'anno.⁶

2.1 Piano Idrogeno Europa

Nel dicembre del 2019 la Commissione Europea ha presentato il *Green Deal*, il quale stabilisce un'agenda per rendere l'Europa entro il 2050 il primo continente che non genererà emissioni nette di gas a effetto serra e in cui la crescita economica sarà dissociata dall'uso delle risorse.

La Commissione propone di aumentare al 40% l'obiettivo vincolante delle fonti rinnovabili nel mix energetico dell'UE con l'adozione di combustibili rinnovabili, come l'idrogeno nell'industria e nei trasporti, con obiettivi aggiuntivi.

L'Unione Europea sta investendo molto nel settore, con l'obiettivo di realizzare una rete di distribuzione dell'idrogeno verde. Il piano di Bruxelles, come si evince nel documento '*A Hydrogen strategy for a climate-neutral Europe*', è di installare almeno 6 GW di elettrolizzatori entro il 2024, rispetto agli appena 135 MW oggi presenti, per produrre un milione di tonnellate di idrogeno *green*, e arrivare a 40 GW installati al 2040, con una produzione di 10 milioni di tonnellate di idrogeno da rinnovabili. Inoltre, ci sono finanziamenti per nuovi impianti eolici e solari.⁷

⁶ Hydrogen Council, 2017

⁷ Commissione Europea (CE) ha pubblicato il 7 luglio 2020 il documento «A Hydrogen strategy for a climate-neutral Europe» .

Francia e Germania hanno investito sull'idrogeno verde rispettivamente 7 e 9 miliardi di euro. In Italia entro il 2050 si stima che il 25% del fabbisogno energetico sarà coperto dalla tecnologia dell'idrogeno.

Per quanto riguarda le auto, attualmente vengono preferite quelle elettriche e quelle tradizionali, rispetto a quelle a idrogeno. Infatti, queste ultime sono caratterizzate da costi elevati e minore efficienza. Si aggiunge, anche, il problema della mancanza di stazioni di rifornimento data la complessità di stoccaggio.

Uno svantaggio dell'idrogeno verde è la richiesta di un'enorme quantità di elettricità rinnovabile per la sua produzione, ma fortunatamente i prezzi delle energie pulite sono assai diminuiti negli ultimi anni.

Assieme ad un aumento dei prezzi del carbonio e ad un aumento della domanda di energie rinnovabili, si può assistere ad una riduzione significativa del prezzo dell'idrogeno nei prossimi decenni, con una sua crescente diffusione.⁸

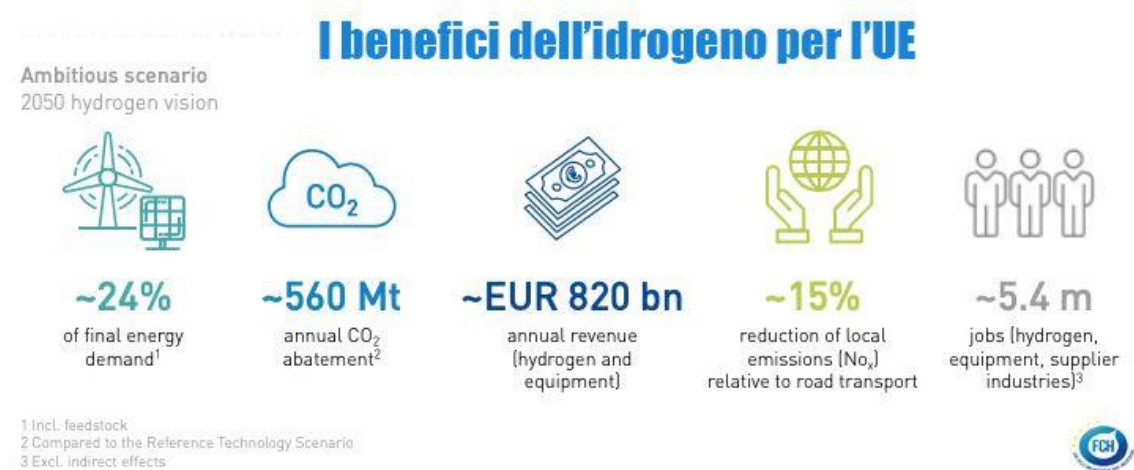


Figura 1. Piano idrogeno, Next Generation EU⁹

2.2 Problema rifiuti

Esiste un'importante emergenza ambientale relativamente ai rifiuti, essendo la loro produzione in continuo aumento a livello mondiale, che obbliga ad occuparsi del problema cercando contestualmente metodi alternativi al loro smaltimento in discarica. Questo incremento della produzione è dovuto a una costante crescita demografica e allo sviluppo economico.

⁸ IRENA 17 dicembre 2020 'Green Hydrogen Cost Reduction: scaling up electrolyzers to meet the 1.5 °C climate goal', <https://www.regioneambiente.it/idrogeno-rinnovabile-irena/>

⁹ <https://www.infobuildenergia.it/approfondimenti/idrogeno-green-europa/>

Attualmente vengono prodotti circa 2.01 miliardi di tonnellate di rifiuti solidi ogni anno, ma da quello che emerge dal rapporto del 2018 ‘*What a waste 2.0*’, se non si agisce in modo decisivo, entro il 2050 il mondo ne genererà quasi 3.40 miliardi di tonnellate all’anno. È chiaro come, con questi numeri, le implicazioni ambientali, sanitarie ed economiche siano drammaticamente insostenibili.¹⁰

In particolare, la gestione della plastica alla fine del suo ciclo di vita rappresenta la principale emergenza planetaria nel settore, basta vedere, infatti, la formazione di vaste discariche di rifiuti galleggianti accumulati negli oceani, composte maggiormente da materiali plastici.

Sono oggi evidenti gli impatti degli scarti plastici sull’ambiente e sullo stato di salute di interi ecosistemi: solo in Italia la percentuale di plastica prodotta nel 2019, come riporta ISPRA, costituisce l’8.3% dei rifiuti urbani totali prodotti, con un quantitativo complessivo pari a oltre 1,5 milioni di tonnellate; il 94% dei rifiuti plastici raccolti in modo differenziato è costituito da imballaggi.¹¹

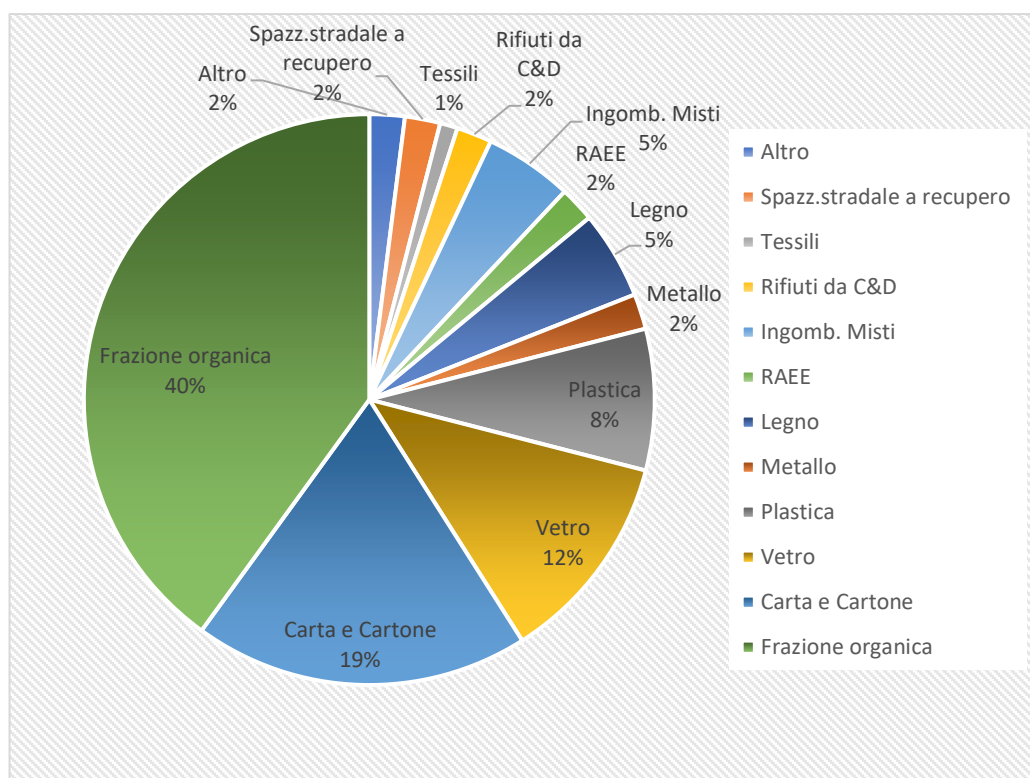


Figura 2. Ripartizione percentuale della raccolta differenziata anno 2019 ISPRA¹⁰

¹⁰ Rapporto del 2018 ‘*What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050*’

¹¹ Rapporto rifiuti urbani ISPRA, edizione 2020, isprambiente.gov.it

Il problema della plastica non è legato solo al consumo, ma anche alle criticità connesse alla gestione del loro fine vita (insieme di materiali spesso eterogeneo, livelli di riciclabilità estremamente diversificati, se dispersa nell'ambiente la plastica permane per decenni e anche per secoli, il preoccupante fenomeno del *marine litter*, ecc.).

Sebbene i tassi di raccolta differenziata dei rifiuti nel nostro paese siano ottimi, al punto che per le singole frazioni dei rifiuti di carta, vetro, organico e legno sono già stati raggiunti e superati gli obiettivi europei previsti al 2025 (attualmente l'Italia ricicla il 73% degli imballaggi), l'eccezione è rappresentata dalla plastica. Secondo un'indagine condotta da ISPRA, c'è una quota importante di plastica che finisce ancora nella frazione indifferenziata ed è conferita in discarica. Per incrementare i tassi di riciclo è necessario disporre di impianti di trattamento adeguati e l'Italia, su questo punto, soffre di un'importante carenza di impianti (soprattutto al centro-sud), ed ha come conseguenza che ogni giorno centinaia di migliaia di tonnellate di rifiuti viaggino lungo le strade italiane (con molteplici impatti negativi come inquinamento da emissioni di gas combustibili, spreco di risorse, etc.) o addirittura verso l'estero alla ricerca di un adeguato impianto di trattamento. Occorre attuare seri piani di riduzione, riciclo e recupero di tali rifiuti ed è più che mai urgente intervenire da un lato a favore della costruzione di impianti di recupero moderni ed efficienti, diffusi capillarmente su tutto il territorio, dall'altro inasprire le regole e i controlli che disincentivano il ricorso alle discariche. Il riciclo si pone come elemento cardine di un sistema economico che vuole intervenire sul reperimento delle risorse, trasformando il rifiuto in un bene, in una nuova risorsa da destinare a cicli produttivi in sostituzione delle materie prime.

Per questi motivi, il concetto di poter ricavare idrogeno dai rifiuti ha iniziato a svilupparsi e a crescere sempre più nel pensiero della comunità scientifica. La produzione di idrogeno da recupero rifiuti si pone come una fantastica opportunità per dipanare varie problematiche simultaneamente: risolvere la gestione dei rifiuti, produrre idrogeno da fonti rinnovabili e tramite nuove tecniche catturare la CO₂ emessa.

La principale normativa riguardante le misure volte a proteggere la salute umana e l'ambiente è la Direttiva 2008/98/CE; essa introduce importanti novità rispetto alle

priorità che la politica degli Stati membri dovrebbe sostenere in materia di sviluppo economico e prevenzione e gestione dei rifiuti. All'art. 11, comma 2, la Direttiva precisa chiaramente quale debba essere la ratio delle misure da prendere - *“Al fine di rispettare gli obiettivi della presente direttiva...e tendere verso una società europea del riciclaggio con un alto livello di efficienza delle risorse”* -. ¹²

In Italia il provvedimento di riferimento per l'ambiente è costituito dal Decreto Legislativo 3 aprile 2006 n.152, definito 'Testo Unico Ambientale', che nella parte IV dedicata alla “gestione dei rifiuti” recepisce la Direttiva 2008/98/CE, sostituendo lo storico Decreto Ronchi, D.lgs. 22/1997.

Tale disciplina può essere considerata una “disciplina-quadro” perché la gestione dei rifiuti è oggetto di numerose altre disposizioni che, comunque, per la condotta generale rinviano sempre al Testo Unico Ambientale.

La disciplina è animata da una serie di principi fondamentali che sottendono l'intero ciclo di gestione dei rifiuti.

Ai sensi dell'art. 178 *“La gestione dei rifiuti è effettuata conformemente ai principi di precauzione, di prevenzione, di sostenibilità, di proporzionalità, di responsabilizzazione e di cooperazione di tutti i soggetti coinvolti nella produzione ...”*¹³. Si ribadisce, dunque, il principio, vigente anche nel Decreto Ronchi, della responsabilizzazione e cooperazione di tutti i soggetti coinvolti, a qualsiasi titolo, non solo nel ciclo della gestione dei rifiuti, ma anche dei “beni da cui originano i rifiuti”.

Stabilisce un ordine di priorità delle operazioni di gestione dei rifiuti, perché – come precisato dal Legislatore comunitario nelle premesse al testo della Direttiva 2008/98/Ce – *“l'obiettivo principale di qualsiasi politica in materia di rifiuti dovrebbe essere di ridurre al minimo le conseguenze negative della produzione e della gestione dei rifiuti per la salute umana e l'ambiente. La politica in materia di rifiuti dovrebbe altresì puntare a ridurre l'uso di risorse e promuovere l'applicazione pratica della gerarchia dei rifiuti”*, aggiungendo che *“si dovrebbe favorire il recupero dei rifiuti e l'utilizzazione dei materiali di recupero per preservare le risorse naturali”*. Se l'obbiettivo è *“avvicinarci ad una «società del*

¹² Eur-lex.europa.eu, Direttiva 2008/98/CE

¹³ Gazzetta Ufficiale, www.gazzettaufficiale.it

riciclaggio» cercando di evitare la produzione di rifiuti e di utilizzare i rifiuti come risorse”, allora nella corretta gestione dei rifiuti al primo posto deve esserci la prevenzione (“riutilizzo”) e subito dopo il recupero di materia (“riciclaggio”), lasciando allo smaltimento l’ultimo posto in questa gerarchia.

A mente dei principi sopra richiamati, la normativa quadro sulla gestione rifiuti ha svolto un ruolo fondamentale nella spinta verso il recupero e il riciclaggio dei rifiuti, e della plastica in particolare, ma era ancora orientata a un modello “lineare” di economia. Occorreva un salto di qualità, politica e legislativa.

La Direttiva 2018/851/UE e la Direttiva 2018/852/UE sugli imballaggi, facenti parte del cosiddetto “Pacchetto economia circolare” sono state il primo concreto passo verso una circolarità economica nella gestione dei rifiuti.

2.2.1 Economia Circolare

Si sono gettate le basi e le premesse per un nuovo modello economico: l’Economia Circolare.

Con “economia circolare” si intende un modello economico nel quale i residui derivanti dalle attività di produzione e consumo sono reintegrati nel ciclo produttivo secondo una logica di piena rigenerazione delle risorse con lo scopo di ridurre l’impatto umano sull’ambiente.

Allo scopo di attuare tale modello economico, l’Unione Europea ha avviato nel 2015 un “Piano d’azione per l’economia circolare” che prevede l’adozione di iniziative in materia di:

- Stanziamento dei finanziamenti necessari;
- Progettazione ecocompatibile dei beni;
- Qualità di risorse e materie prime secondarie;
- Riutilizzo delle acque reflue;
- Spinta su prevenzione della produzione dei rifiuti e recupero di quelli generati.

Le nuove direttive pongono al centro della politica ambientale le operazioni di riciclaggio e del recupero dei materiali. Massimizzare il riciclo delle plastiche



Figura 3. Come funziona l'economia circolare, Europarl.europa.eu

rappresenta la via obbligatoria per combattere la loro dispersione nell'ambiente ed evitare fenomeni di inquinamento.

Tutto ciò fa sì che le norme contenute nelle direttive del pacchetto “*Circular Economy*” diano una spinta al riciclo dei rifiuti, stabilendo nuovi obiettivi di riciclo:

1. Entro il 31/12/2025 almeno il 65% degli imballaggi deve essere riciclato e per quelli in plastica l'obiettivo è fissato al 50%;
2. Entro il 31/12/2030 almeno il 70% degli imballaggi deve essere riciclato e per quelli in plastica l'obiettivo è fissato al 55%
3. A partire dal 2025 il divieto di collocare in discarica rifiuti “riciclabili”.¹⁴

In questo nuovo contesto normativo europeo una progettazione innovativa, prodotti migliori e più resistenti, processi produttivi più efficienti e sostenibili, modelli imprenditoriali lungimiranti e nuove tecnologie per trasformare i rifiuti in una risorsa attraverso il riciclo saranno fondamentali per le imprese e la competitività e sopravvivenza dei loro prodotti nel mercato.

Il Piano di azione per l'Economia Circolare rivolge grande attenzione proprio al settore della produzione e del consumo delle plastiche, ritenuto fondamentale per un passaggio a questo tipo di economia: prevedendo la definizione e l'attuazione di una strategia specifica, introducendo nuovi modelli di progettazione dei prodotti e il riciclo della plastica esistente.

Grazie al pacchetto direttive “Economia Circolare” e agli strumenti di finanza “verde” offerti dalle norme del *Green deal*, l'Italia ha un'occasione unica per colmare il distacco impiantistico nazionale della gestione rifiuti, utilizzando i fondi del piano *Next Generation* EU per sostenere, attraverso incentivi al mercato del recupero/riciclo, gli investimenti necessari. Si stima che tramite il piano *Next Generation* EU arrivino all'Italia oltre 200 miliardi di euro nei prossimi anni e una gestione efficiente del ciclo dei rifiuti rappresenta un candidato ideale per l'assegnazione di una significativa quota di questo budget.

¹⁴ Economia circolare: con le nuove norme l'UE si pone in prima linea a livello mondiale nella gestione e nel riciclaggio dei rifiuti, 22 maggio 2018.
https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/it/IP_18_3846

L'esigenza di una spinta che acceleri la transizione verso l'Economia Circolare è avvertita da tutto il settore industriale impegnato nella gestione dei rifiuti e la speranza è che la Transizione Ecologica sblocchi e potenzi le attività di recupero intervenendo su norme anacronistiche, non più adeguate alle esigenze operative e tecnologiche e alle sfide del presente.

3. Idrogeno: cos'è?

L'idrogeno è uno degli elementi più abbondanti sulla crosta terrestre e il più leggero e copioso dell'universo perché forma il 55% della materia cosmica e il 75% della materia stellare.

È raro trovarlo sulla crosta terrestre allo stato puro, ma è possibile trovarlo abbondantemente legato al carbonio e negli idrocarburi.

Venne scoperto nel 1766 da H. Cavendish, il quale fu il primo a riconoscere l'idrogeno molecolare gassoso H_2 come una sostanza discreta, identificandolo come "aria infiammabile".

Nel 1783 fu A. Lavoisier a dare il nome Idrogeno alla molecola quando provò, insieme a Laplace, che la combustione del gas generava acqua.

In condizioni normali è un gas incolore, inodore e insapore, praticamente insolubile in acqua, con densità molto bassa; infatti, a temperatura ambiente è pari a 0.0823 kg/m^3 .

L'energia di dissociazione del legame H-H nella molecola H_2 è molto elevata, ciò contribuisce alla notevole stabilità termica di questa molecola e alla sua scarsa reattività in condizioni ordinarie di temperatura a pressione.¹⁵

<i>Simbolo elemento</i>	H
<i>Numero atomico</i>	1
<i>Temperatura di ebollizione</i>	-252.87 °C
<i>Temperatura di fusione</i>	-259.14 °C
<i>Densità (a 20 °C)</i>	0.0823 kg/m^3
<i>Numero di ossidazione</i>	-1, 1
<i>Elettronegatività</i>	2.2
<i>Stato di aggregazione</i>	Gassoso

Tabella 1. Caratteristiche Idrogeno

¹⁵ Fondamenti di chimica, III Edizione, R. Michelin, A. Munari

L'idrogeno è un ottimo vettore energetico, ovvero permette di immagazzinare in sé energia che verrà rilasciata all'occorrenza; infatti, ricava energia attraverso un processo di reazione, poiché sulla crosta terrestre si trova in piccole quantità allo stato puro, mentre si presenta in abbondanza legato ad altri elementi chimici (come ad esempio acqua, idrocarburi etc.). Contiene tantissima energia rispetto al suo peso, infatti 1 kg di H₂ contiene 120 MJ, quasi tre volte di più della benzina.

Si parla dell'idrogeno come del combustibile del futuro, in particolare da usare per l'alimentazione dei veicoli, nei prodotti chimici e in siderurgia, dove risulta difficile ridurre l'emissione di CO₂.

Questo è suggerito dal fatto che l'unico prodotto della sua combustione è l'acqua. Infatti, il grande interesse verso questo elemento è dovuto all'assenza del diossido di carbonio; inoltre può essere prodotto in grandi quantità tramite l'uso delle fonti rinnovabili.

3.1 Produzione idrogeno

Sebbene sia molto diffuso sulla superficie terrestre, si trova solo in piccolissime quantità allo stato elementare: le molecole di H₂ sono, infatti, prodotte principalmente da combustibili fossili o utilizzando metodi elettrochimici.

Il 97% è prodotto da fonti fossili con processi termici, ma questo comporta emissione di gas inquinanti; solamente una piccola parte di idrogeno, circa il 3%, si ottiene dall'elettrolisi dell'acqua.

L'idrogeno può contribuire alla diminuzione dell'inquinamento globale dell'atmosfera, solo se viene prodotto con metodi 'puliti', come l'utilizzo di celle fotovoltaiche o di energia eolica.

La maggior parte della produzione mondiale di idrogeno è prodotta tramite un processo ad alte emissioni di CO₂, chiamato *Steam Methane Reforming* (SMR), però, si è ormai dimostrato da tempo, può anche essere prodotto mediante un processo che utilizza elettricità rinnovabile, avendo come risultato di tale produzione il cosiddetto idrogeno 'verde'.

L'idrogeno da fonti di energia rinnovabile è 2-3 volte più costoso dell'idrogeno blu, prodotto da combustibili fossili, poiché dipende da diversi parametri: dal prezzo

dell'elettricità rinnovabile, dal costo di investimento per gli elettrolizzatori e dalle ore di funzionamento.

	Petrolio	Gas naturale	Idrogeno grigio	Idrogeno verde	Idrogeno blu	Carbone
Costi equivalenti dell'energia (\$/MWh)	39	16	45	100	50	13

Figura 4. Prezzi dell'energia in Europa, 2019 (Brent, TTF, ARA)

Fortunatamente negli ultimi anni le energie rinnovabili sono diventate la fonte di energia elettrica più economica in gran parte del mondo, con aste aggiudicate a prezzi record, inferiori a 20 dollari per megawatt ora (MWh).¹⁶

«Se nel prossimo decennio si verificherà un rapido aumento di scala e una diffusione intensa degli elettrolizzatori, l'idrogeno verde potrebbe iniziare a competere nei costi con l'idrogeno blu entro il 2030 in molti paesi, rendendolo più economico rispetto ad altre alternative a basse emissioni di carbonio prima del 2040» secondo l'analisi di IRENA del 22 giugno 2021.¹⁷

Si prevede, infatti, che nell'immediato futuro ci sarà un aumento della domanda e di conseguenza un abbassamento del prezzo.

¹⁶ “Green Hydrogen Cost Reduction: scale up electrolyzers to meet the 1.5 C climate goal”, IRENA Dicembre 2020.

¹⁷ IRENA, rapporto dell'agenzia internazionale per le energie rinnovabili 22 giugno 2021, <https://www.irena.org>.

Costo di produzione dell'idrogeno
secondo le stime della Commissione Europea (colore pieno) e della IEA (a strisce)

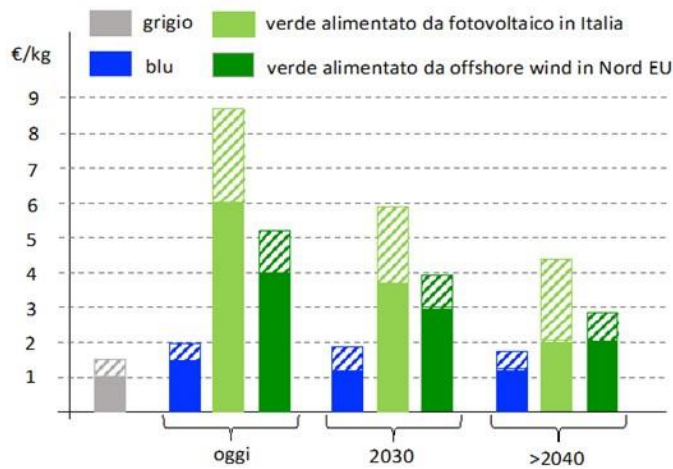


Figura 5. Stime costi di produzione idrogeno¹⁸

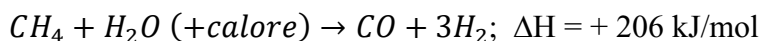
3.1.1 Processo di *Steam Methane reforming*

Il processo industriale di *Steam Methane reforming* di idrocarburi è il più usato per la produzione di idrogeno in grandi quantità, circa il 60-70 % dell'idrogeno mondiale.

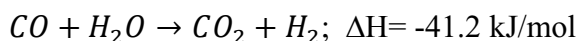
La reazione di *reforming* è altamente endotermica, ha bisogno di una grande quantità di calore e di alte temperature.

Consiste nel far passare un idrocarburo (solitamente gas naturale) e del vapore acqueo sopra un catalizzatore a base di nichel ad alte temperature (circa 800-1000 °C).

Reazione di *Steam Methane reforming*:



Il syngas prodotto viene raffreddato e trasferito al *water gas shift* (reazione di spostamento gas d'acqua), in cui il vapore reagisce con il monossido di carbonio per aumentare la produzione di idrogeno e ridurre la produzione di anidride carbonica:



¹⁸ Rapporto IEA "*The future of hydrogen*".

Il processo di water gas shift, al contrario, è esotermico e lavora a basse temperature (circa 200 °C). Si otterrà una conversione di metano molto spinta se all'interno del syngas ci sarà una quantità significativa di CO.

Il rendimento è di circa 65-70%, mentre per i grandi impianti può arrivare anche all'85% di efficienza.

3.1.2 Ossidazione Parziale

Il metano reagisce con una quantità minima di ossigeno, la quale non è sufficiente per ossidare completamente gli idrocarburi in anidride carbonica; ha una quantità inferiore del rapporto stechiometrico di ossigeno disponibile e lavora ad alte temperature tra 1300-1500 °C.

Il vantaggio di questo processo è dato dalla possibilità di utilizzare vari tipi di idrocarburi in ingresso, anche componenti più pesanti e meno costose, come ad esempio la nafta.

Reazione di ossidazione parziale del metano: $CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2 + \text{calore}$

Reazione di water-gas shift: $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 + \text{piccola quantità di calore}$

L'efficienza del processo (50%) è inferiore a quella dello SMR, ma aumenta se si utilizza ossigeno puro, poiché usando l'aria abbiamo anche le particelle di azoto; quindi, si ottiene un flusso di idrogeno contaminato da azoto.

3.1.3 Reforming Autotermico

Il *reforming* autotermico è un processo chimico industriale per produrre syngas, miscela di monossido di carbonio e idrogeno. È il metano stesso (reagente) in questo reattore a produrre energia: il 50% circa serve per fornire energia al sistema, l'altro 50% per produrre il gas di sintesi.

È un processo che si divide in tre parti:

1. Nella parte iniziale c'è un'ossidazione parziale con metano e ossigeno, e si ha una reazione esotermica che produce, ovviamente, calore;

2. Nella seconda parte del reattore avviene lo *steam reforming* del metano con l'aggiunta di vapore per aumentare la produzione di idrogeno. Questo è un processo endotermico, che non richiede energia termica esterna perché ricava l'energia necessaria dall'ossidazione parziale precedente;
3. Nell'ultima parte si ottiene gas di sintesi con una temperatura in uscita di 950-1100 °C e con una pressione del gas che arriva fino a 100 bar.

3.1.4 Elettrolisi dell'acqua

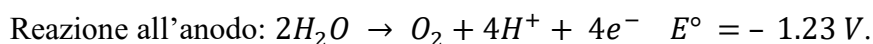
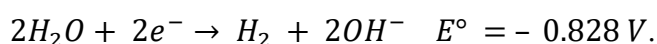
Idrogeno molto puro, ma molto costoso, si ottiene tramite l'elettrolisi dell'acqua. Questo processo scompone l'acqua in molecole di idrogeno e ossigeno tramite l'elettricità.

Si utilizza la cella elettrolitica composta da due elettrodi (anodo e catodo) di un metallo inerte, immersi in un liquido conduttore (soluzione acquosa più sali, acidi...).

Al catodo si sviluppa idrogeno gassoso, mentre all'anodo si sviluppa ossigeno gassoso.

Si verifica una doppia migrazione degli ioni presenti: gli ioni positivi vengono attratti al catodo dove acquistano elettroni riducendosi, mentre gli ioni negativi vengono attratti all'anodo dove cedono elettroni ossidandosi.¹⁹

Reazione al catodo:



La reazione complessiva risulta:

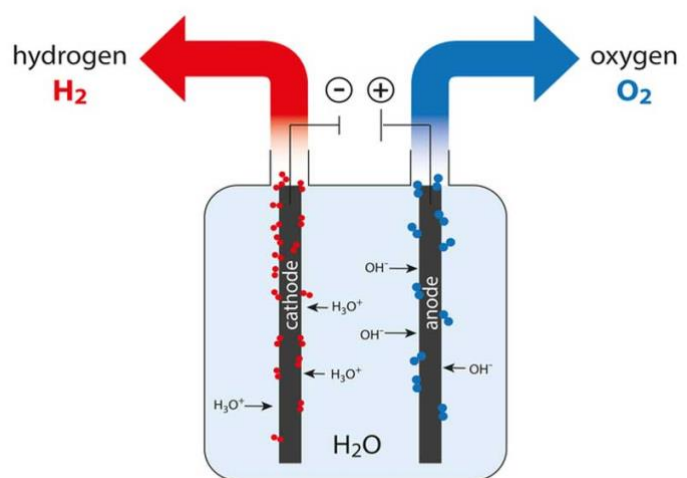
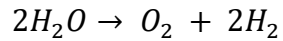


Figura 6. Cella di elettrolisi di acqua per produrre idrogeno e ossigeno

¹⁹ Elettrolisi dell'acqua - Chimicamo.org



Quindi dall'elettrolisi si ottiene un numero di moli di H₂ doppio rispetto a O₂, con un rapporto di 1:2.

Il vantaggio di questo processo è che si ottiene H₂ a elevata purezza, ottimo per le celle a combustibile, lo svantaggio è l'elevato apporto energetico.

3.1.5 Da Biomasse

Questo processo è molto vantaggioso poiché utilizza materiale biologico (risorse di biomassa, come scarti agricoli, forestali o industriali) usato in centrali termiche per la produzione di energia elettrica e idrogeno.

È classificato in due categorie per la produzione di idrogeno: termica e biologica.

I processi termici principali sono:

- Pirolisi: processo di degradazione termica della biomassa in assenza di agenti ossidanti; la temperatura di riscaldamento della biomassa varia da 376 °C a 530 °C e vengono prodotte tre frazioni: la frazione solida, la frazione liquida (bio-olio) e la frazione gassosa (dalla quale si ricava idrogeno, metano e vapore).

Le tecniche di pirolisi vengono classificate in:

- i. Pirolisi lenta: incrementa la frazione gassosa e solida;
- ii. Pirolisi veloce: incrementa la frazione liquida.

Uno dei vantaggi di questo processo è l'ottenimento del bio-olio, poiché può

essere stoccato e trasportato e il contenuto di idrogeno è nettamente maggiore rispetto alla biomassa di partenza.

Il contro, invece, è il prezzo elevato e poco competitivo rispetto ad altri processi.

- Gassificazione²⁰: permette di convertire un materiale ricco di carbonio in monossido di carbonio, idrogeno, anidride carbonica e metano.

Vengono utilizzati come materie prime sia il carbone che materiali derivanti da rifiuti solidi urbani, compresi i rifiuti plastici; il processo di

²⁰ www.enea.it, Tecniche di campionamento e rimozione tar e particolato contenuti nel syngas da gassificazione del carbone. P. De Filippis, M. Scarsella, B. De Caprariis, G. Belotti.

degradazione avviene a temperature molto elevate, oltre 727 °C, e consiste nella trasformazione di un combustibile solido o liquido in combustibile gassoso.

Il processo avviene quando il carbone reagisce col diossido di carbonio e il vapor d'acqua producendo CO e H₂:

- $C + CO_2 \rightarrow 2CO$
- $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$

3.1.6 H₂ da rifiuti

È un nuovo processo che si sta ampliando negli ultimi anni dal momento che dovrebbe avere un minore impatto ambientale, in termini di emissioni di sostanze inquinanti, e, ovviamente, può contribuire alla produzione di grandi quantità di idrogeno o miscele idrogeno/metano puliti.

Trattare i rifiuti per la produzione di idrogeno porta un duplice vantaggio: si produce idrogeno da fonti rinnovabili (non combustibili fossili) e si 'risolve' il problema dello smaltimento dei rifiuti di scarto.

I rifiuti devono essere idonei ad essere trattati con processi termo-chimici (alto potere calorifico, come le plastiche) o biochimici (ad esempio la fermentazione).

Lo smaltimento della frazione organica degli RSU (rifiuti solidi urbani) serve per la produzione di biogas, che a sua volta viene utilizzato per la produzione di energia elettrica.

La qualità e la resa dell'idrogeno finale dipendono dalle proprietà del materiale in ingresso.

Mentre per quanto riguarda la frazione secca residua è possibile utilizzare una tecnologia quale la termo-chimica: c'è un'elevata riduzione della massa del rifiuto, le ceneri di sottoprodotto vengono valorizzate o mandate in discarica. Da questo processo si ottiene sempre syngas.

Le temperature vanno da 500 °C a 1200 °C e la reazione avviene in presenza di ossigeno ma non in rapporto stechiometrico.

Il vantaggio è quello della riduzione di inquinanti come diossine e furani.

Il tipo di reattore usato è a letto trascinato, in cui le particelle di carbone e gas sono in equicorrente e il flusso è ad alta velocità e alte temperature, o a letto fluido; il

carbone è alimentato nella parte alta del reattore mentre il flusso di aria e vapore è rifornito dal basso, sempre ad alte temperature.

I parametri che rendono il processo efficiente sono: la temperatura costante e la resa dell'idrogeno che dipende dalla velocità di reazione (materiale in ingresso e O₂), infatti se la reazione è troppo veloce, diminuisce il prodotto processo.

Il materiale in ingresso non può essere eccessivamente secco, deve avere una percentuale di umidità di almeno il 15-20%.

Il syngas in uscita attraversa una stazione di purificazione, la quale abbatte il TAR prodotto, catalizzato con nichel e poi con dolomite e olivina, e successivamente attraversa una stazione di *water gas shift*.

3.2 Stoccaggio idrogeno

L'idrogeno oggi risulta relativamente semplice da conservare perché l'energia prodotta non si disperde nel tempo e può essere immagazzinata su scala industriale e recuperata quando necessaria, a differenza dell'elettricità, che può essere stoccata per poche ore o giorni solo in costose e pesanti batterie con una durata che decade velocemente nel tempo e con un periodo di ricarica lento.

Rimane però il problema della complessità di stoccaggio dell'idrogeno.

Può essere trasportato tramite gasdotti miscelato con il gas naturale, oppure in forma liquida o di gas compresso, veicolato all'interno di serbatoi.

In condizioni standard (0°C e 1 atm di pressione), la molecola di idrogeno ha una densità molto bassa, del valore di 0,0899 kg/m³, mentre quello della benzina è superiore ai 710 kg/m³.

Quindi l'idrogeno per essere utilizzato deve essere immagazzinato in modo tale da aumentare la sua densità, elevando la pressione o diminuendo la temperatura; esiste, anche, un terzo modo: l'assorbimento in materiali solidi.

A tal fine esistono due modi di stoccaggio: fisico e chimico.

3.2.1 Stoccaggio Fisico: Compressione

È il metodo più 'comune', consiste nel comprimere l'idrogeno gassoso in bombole di acciaio o tubi ad alta pressione da 350 atm a 900 atm.

Le caratteristiche del materiale ideale per recipienti ad alta pressione sono: elevata resistenza alla trazione, bassa densità, non reagisce con l'idrogeno né gli permette di diffondersi.

Uno svantaggio di questo metodo riguarda l'infragilimento dell'acciaio, che comporta il calo della capacità di deformarsi portando ad una frattura improvvisa; questo dipende dalla dissociazione dell'idrogeno molecolare che, successivamente, sotto forma di idrogeno atomico, si diffonde nell'acciaio.²¹

3.2.2 Stoccaggio fisico: Liquefazione

Una tecnica di stoccaggio convenzionale consiste nel comprimerlo ulteriormente e ottenere l'idrogeno liquido, che si trova a -253 °C; risulta difficile, però, mantenere questa temperatura e soprattutto risulta essere molto costoso, dato che devono essere utilizzati recipienti criogenici super isolati.

Questo processo richiede molta energia e tempo, e il contenuto energetico perso stimato è del 40% a differenza dell'energia persa per l'idrogeno compresso, che è circa il 10%.

I vantaggi dell'idrogeno liquefatto sono: l'elevata densità (circa 71 kg/m³) del liquido e l'efficienza di stoccaggio.

Per consentire una temperatura molto bassa ed impedire l'evaporazione, i recipienti devono essere isolati in modo efficiente. Anche il materiale dei serbatoi rappresenta un problema perché i metalli a basse temperature possono diventare molto fragili²¹ e fratturarsi.

3.2.3 Stoccaggio chimico

Molti studi hanno riscontrato la capacità dei metalli e leghe metalliche di assorbire idrogeno per formare idruri metallici.

Esistono tre tipi di materiali per lo stoccaggio chimico dell'idrogeno: quelli che utilizzano l'adsorbimento per immagazzinare l'idrogeno sulla superficie del materiale, quelli che usano l'assorbimento per immagazzinare l'idrogeno all'interno

²¹ Nuovi sviluppi: energia, trasporti, sostenibilità, Volume III, E. Scafè.

del materiale e, infine, quelli che utilizzano una combinazione di materiali solidi e liquidi, e sono quelli rappresentati dallo stoccaggio di idruri.²²

Il processo, a seconda del legame che si instaura, può essere reversibile o irreversibile. Gli idruri reversibili sono solitamente solidi e possono liberare l'idrogeno contenuto sotto forma di idrogeno molecolare H₂ a determinate condizioni.

L'assorbimento e il rilascio sono tipicamente controllati da temperatura e pressione, ed è diverso per i differenti idruri.

Solo alcuni atomi di idrogeno possono essere legati da ciascun atomo di metallo, infatti solo 1-3% in peso di questi idruri metallici è effettivamente idrogeno utilizzabile.

Lo stoccaggio chimico per eccellenza è svolto dall'idruro metallico (principalmente metalli di transizione). A seconda del metallo che si usa cambia la quantità di idrogeno.

A causa della forte interazione tra idruro metallico e idrogeno è necessaria una temperatura tra 120-200 °C per desorbire l'idrogeno.

3.3 Vari utilizzi dell'idrogeno

L'uso dell'idrogeno oggi è dominato dalle applicazioni industriali, infatti i quattro impieghi principali sono: raffinazione del petrolio (33%), produzione di ammoniaca (27%), produzione di metanolo (11%) e produzione dell'acciaio attraverso la riduzione diretta del minerale di ferro (3%). Quasi tutto è fornito usando combustibili fossili.

Può essere utilizzato ulteriormente per produrre altri composti oltre ad essere usato come combustibile per produrre energia.

La combustione dell'idrogeno non dà luogo a particolari problemi e le emissioni sono molto meno inquinanti rispetto ad altri combustibili. I prodotti della combustione con aria sono acqua, idrogeno incombusto e tracce di ammoniaca; evitano le emissioni di sostanze nocive.

²² Immagazzinamento e stoccaggio dell'idrogeno: verso un pianeta green, pubblicato in Idrogeno, Power Generation. <https://modofluido.hydac.it/immagazzinamento-stoccaggio-idrogeno>

L'utilizzazione energetica dell'idrogeno può riguardare due categorie: usi stazionari e mezzi di trasporto.

Nel primo caso può essere usato per la produzione di calore per usi industriali e/o domestici, in modo del tutto analogo a quanto avviene per il metano o il GPL, oppure per produrre energia elettrica. Nel secondo caso l'uso dell'idrogeno per l'alimentazione degli autoveicoli ormai è diventata una realtà, soprattutto per i mezzi di trasporto che funzionano grazie alle celle a combustibile; infatti, i veicoli a idrogeno possono essere considerati a "emissioni quasi zero", se l'idrogeno viene utilizzato direttamente come combustibile nei motori a combustione e a "emissioni zero", se l'idrogeno viene usato per produrre elettricità con un sistema di celle a combustibile.

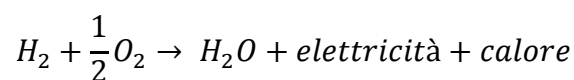
3.3.1 Cella a combustibile

È un dispositivo elettrochimico che permette di convertire l'energia chimica in energia elettrica tramite certe sostanze, tipicamente idrogeno e ossigeno, senza che avvenga alcun processo di combustione termica producendo solo vapore acqueo come residuo.

Una cella è composta da due elettrodi in materiale poroso: all'anodo si trova l'idrogeno mentre al catodo troviamo l'ossigeno/aria, separati da un elettrolita, che è il mezzo a conduzione di ioni.

L'elettrolita ha la funzione di condurre gli ioni prodotti da una reazione e consumati dall'altra, chiudendo il circuito elettrico all'interno della cella, la reazione è susseguita da produzione di calore, che è necessario estrarre per mantenere costante la temperatura di funzionamento della cella.

Si usano due reagenti: da una parte l'idrogeno, che funge da combustibile, e dall'altra un agente ossidante, ossigeno/aria, che funziona come comburente, e tramite una reazione di ossidoriduzione si genera energia elettrica da energia chimica. Gli elettrodi servono da siti catalitici per le reazioni che consumano idrogeno e ossigeno con produzione di acqua.²³



²³ Celle a combustibile, stato di sviluppo e prospettive della tecnologia, ENEA, M. Ronchetti
http://old.enea.it/produzione_scientifica/pdf_volumi/V2008_02CelleCombustibile.pdf

I catalizzatori più efficaci per il processo di ossidazione dell'idrogeno sono i metalli nobili, come il palladio, il platino e il rutenio, mentre per la riduzione di ossigeno si utilizza anche il nichel.

Le celle si differenziano a seconda della temperatura alla quale lavorano:

- Temperature comprese tra 60-200 °C sono dette a bassa temperatura e utilizzano il platino come catalizzatore;
- Temperature di 1000 °C sono dette ad alta temperatura e usano composti di nichel come catalizzatori.

Le celle a bassa temperatura presentano minori problemi tecnologici, ma hanno rendimenti inferiori, valori che vanno dal 40-48%, rispetto a quelle ad alta temperatura, oltre il 60%.

3.3.2 Celle Alcaline (AFC, *Alkaline Fuel Cell*)

Fanno parte delle celle a bassa temperatura poiché lavorano tra 60-120 °C e l'elettrolita, in questo caso, è una soluzione alcalina acquosa di idrossido di potassio.

Gli elettrodi sono a base di Nichel o Grafite e il catalizzatore è un metallo pregiato come Argento, Platino e Palladio.

Lo ione mobile è lo ione idrossido che reagisce all'anodo con idrogeno rilasciando elettroni e producendo acqua.

Come riporta il progetto ENEA, 'Celle a Combustibile, stato di sviluppo e prospettive della tecnologia'²⁴, le celle alcaline rispetto ad altre celle che lavorano a bassa temperatura, presentano una serie di vantaggi:

- Rendimenti elettrici che possono raggiungere il 65%;

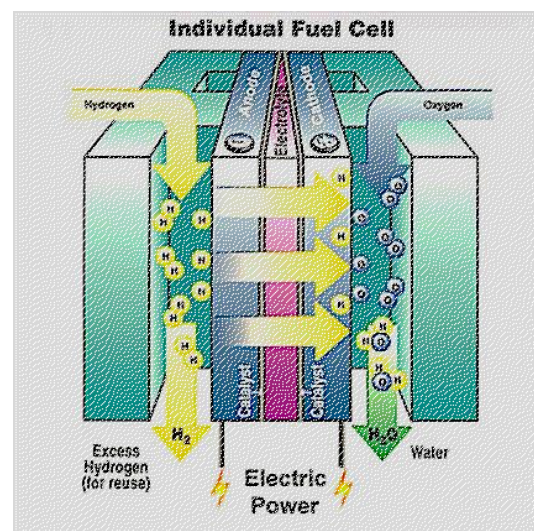


Figura 7. Struttura cella a combustibile, www.genitronsviluppo.com

²⁴ ENEA, 'Celle a combustibile, stato di sviluppo e prospettive della tecnologia', M. Ronchetti, 2008: http://old.enea.it/produzione_scientifica/pdf_volumi/V2008_02CelleCombustibile.pdf

- Costi ridotti dei componenti materiali della cella;
- Longevità dei materiali di cella.

Lo svantaggio più grande delle AFC è la bassa tolleranza alle impurezze presenti nei gas reagenti, poiché gli ioni OH^- reagiscono con i composti del carbonio e rendono problematico l'uso di gas di sintesi ricavato.

L'impiego delle AFC è limitato ad applicazioni di nicchia, principalmente in campo militare e spaziale. Fin dagli anni '60 sono state impiegate dalla NASA nelle missioni Apollo e Shuttle, ma attualmente le attività di ricerca in questo settore sono molto limitate.

3.3.3 Celle a membrana a scambio protonico

Note con l'acronimo PEM, funzionano a basse temperature tra 85 °C e 105 °C e utilizzano un elettrolita chimicamente inerte. Per questi motivi stanno assumendo un ruolo sempre più importante nei programmi che ne prevedono applicazione sui veicoli elettrici.

Gli elettrodi sono strutture porose a base di carbone che supportano il catalizzatore che può essere platino o sue leghe.

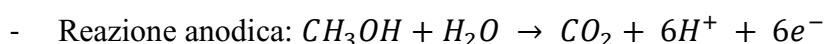
La bassa temperatura a cui lavorano è fonte di alcuni svantaggi, in uno di questi è la scarsa tolleranza alla presenza del monossido di carbonio nel combustibile.

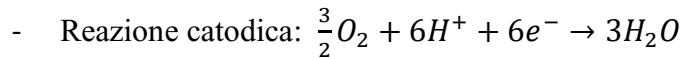
La membrana elettrolitica semipermeabile più utilizzata è il Nafion allo stato solido, la quale può condurre elettroni solo finché la membrana rimane umida, altrimenti si ha la "disidratazione della membrana", in cui l'acqua presente nella membrana evapora riducendo la conducibilità protonica.

3.3.4 Celle alimentate da metanolo

Il combustibile utilizzato è il metanolo liquido, il quale viene ossidato elettrochimicamente all'anodo; lavorano a temperature medio-basse (tra i 70-100 °C) e utilizzano come elettrolita una membrana polimerica ed elettrodi porosi con catalizzatore a base di platino o sue leghe.

Le reazioni che avvengono in una cella a metanolo sono:





Il metanolo e l'acqua reagiscono nella sezione anodica della cella per produrre anidride carbonica e ioni idrogeno, questi ultimi, poi, si diffondono nel comparto catodico dove reagiscono con l'ossigeno per produrre acqua. L'ossidazione del metanolo è più complessa di quella dell'idrogeno e può comportare la formazione di composti intermedi, come ad esempio l'ossido di carbonio, che possono determinare avvelenamento del catalizzatore. Una maggiore tolleranza al CO è stata dimostrata con catalizzatori a base di platino/rutenio.

Necessitano, quindi, un post trattamento per le CO₂ e CO formate e, ulteriore problema, il metanolo non viene utilizzato completamente all'anodo.

3.3.5 Celle ad Ossidi solidi (SOFC)

Sono le celle che lavorano alle temperature più elevate (tra 800-1000 °C) per assicurare sufficiente conducibilità all'elettrolita ceramico (ossido di zirconio stabilizzato con ossido di ittrio).

Grazie all'elevata temperatura, non sono richiesti requisiti particolari per il combustibile e, essendo tutti i componenti allo stato solido, presentano un ulteriore vantaggio: vengono eliminati i problemi di resistenza alla corrosione e di evaporazione tipici delle celle con elettrolita liquido.

I vantaggi nell'impiego delle SOFC sono quelli tipici delle celle ad alta temperatura: cinetiche di reazioni più veloci che eliminano il bisogno di metalli preziosi come catalizzatori, maggiore flessibilità nell'uso di combustibili, con possibilità di alimentare la cella direttamente con gas naturale tramite un *reforming* interno ed elevate efficienze

(>45% con possibilità di arrivare al 60-70% in cicli combinati con turbina). I problemi legati a questa tecnologia, invece, sono legati al degrado dei materiali e al loro assemblaggio, e si sta provando a risolvere il problema abbassando la temperatura da 1000 °C a circa 700-800 °C.

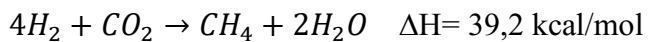
Caratteristiche	TIPOLOGIA DI CELLE				
	BASSA TEMPERATURA				ALTA TEMPERATURA
	AFC	PEFC	DMFC	PAFC	MCFC
Temperatura (°C)	90-100 °C	70-100 °C	70-100 °C	150-230 °C	600-650 °C
Pressione (bar)		1,5 - 4	1,5 - 4		
Elettrodi	PFTE e metalli nobili	grafite	grafite	PFTE	Nichel
Elettrolita	Iodrossido di potassio (KOH)	Membrana polimerica (acido perfluorosolfonico)	Membrana polimerica (acido perfluorosolfonico)	Acido fosforico (H ₃ PO ₄)	Carbonati di metalli alcalini
Catalizzatore	Palladio, nichel platino, argento	platino	platino	platino	nichel
Combustibile	H ₂ puro (99,99%)	H ₂ , gas riformati	CH ₃ OH	H ₂ , gas riformati	H ₂ , gas riformati
Portatore di carica	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻
Prodotti di reazione	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O, CO ₂	H ₂ O	H ₂ O
Rend. elettrico	60%	35-45%	30-40%	36-45%	45-55%
Tempo di avviam.	Minuti	Minuti	Minuti	1-4 h	5-10 h
Densità di potenza (mW/cm ²)	300-500	300-900	180-250	150-300	150
Stato tecnologia (disponibilità commerciale)	Sistemi 5-80 kW (applicazioni speciali)	Sistemi 5-250 kW in avanzata fase di sperimentaz. (2003-2005)	Ricerca Piccoli <i>stack</i> (1-3 kW) da laboratorio	Impianti di varia potenza Impianti dimostrativi fino a 11 MW (disponibile dal 1995)	Impianti dimostrativi fino a 2 MW (>2003)
Vantaggi	Densità di potenza elevata Elevata velocità di reazione	Elettrolita solido Alta densità di potenza Resistenza a CO ₂ Veloce <i>start-up</i>	come PEFC Alimentazione a Metanolo	Alti rendimenti in caso di cogenerazione H ₂ impuro come combustibile	Alte temperature Disponibilità di calore ad alta temperatura Possibilità di reforming interno
Svantaggi	Nessuna resistenza a CO ₂ scarsa al CO ₂ Estrema purezza gas di alimentazione	Problemi di gestione dell'acqua Bassa tolleranza a CO	Reattività elettrochimica metanolo bassa Effetti di trasporto del combustibile	Bassa tolleranza a CO Perdita di elettrolita Polarizzazione catodica	Problemi di vita e stabilità dei materiali Richiesto un ricircolo di CO ₂ Alto tempo di avvio
Applicazioni	Trazione Applicazioni spaziali e militari Generatori portatili	Trazione Generatori portatili Impianti di piccola potenza	Trazione Generatori portatili Impianti di piccola potenza	Piccoli generatori per usi residenziali e cogenerazione	Potenza distribuita Cogenerazione industriale

Figura 8. Caratteristiche delle diverse tipologie di celle a combustibili

4. Confronto metanazione chimica con metanazione biologica

A base dello studio che ha portato alla progettazione degli impianti oggetto di questo lavoro, vi è la metanazione biologica anziché la metanazione chimica.

Se si fosse utilizzato il processo chimico di Sabatier,



Che è un processo esotermico che lavora a elevate temperature, tra i 300-400 °C, e ad alte pressioni, il rendimento della reazione sarebbe pari al 90%, ma con una perdita di circa il 25% come calore di reazione; si potrebbe recuperare circa un 5% di calore utilizzando una turbina a vapore surriscaldato (a 400 °C).

Il metano ottenuto si può liquefare a -141 °C e 6 bar di pressione che facilita il suo trasporto e, tramite un processo di *reforming* catalitico da realizzarsi nell'immediate vicinanze dell'utilizzatore finale, si ottiene idrogeno con un utilizzo di energia di 143.000 kJ per kilogrammo di idrogeno, con un rendimento industriale di reazione del 90%.

Invece usufruendo del processo di metanazione biologica tramite digestione anaerobica la metanazione della CO₂ con l'idrogeno avviene spontaneamente tramite microorganismi metanogeni idrogenotrofi.

La digestione anaerobica è un complesso processo biologico nel quale, in assenza di ossigeno, la sostanza organica viene trasformata in biogas utilizzando diversi tipi di microorganismi specifici²⁵.

Un primo gruppo di batteri dà il via al processo di degradazione, trasformando la sostanza organica in composti intermedi, come idrogeno, acido acetico e anidride carbonica.

Un secondo gruppo di batteri, formato da microorganismi metanigeni, porta a termine il lavoro producendo il metano.

Il processo di produzione del biogas avviene all'interno di "digestori", nei quali la biomassa viene demolita e in funzione di cosa viene alimentato nel digestore i rendimenti variano tra il 40 % e il 60 %.

Un terzo sistema per ottenere metano partendo da rifiuti, quali plastiche anche non ulteriormente riciclabili, è un processo di pirogassificazione da cui viene prodotto

²⁵ <https://digestioneanaerobica.blogspot.com/2011/06/>

syngas o attraverso ulteriori trattamenti H₂ e CO₂. Sia il syngas che H₂ e CO₂ possono essere successivamente utilizzati nella reazione di metanazione biologica

5. Realizzazione di un impianto ad alta efficienza per ottenere metano da idrogeno utilizzando plastiche in alimentazione

Partendo dai presupposti riportati nell'ultimo paragrafo del capitolo precedente, il progetto a cui ho preso parte durante il tirocinio aveva come oggetto le fasi di progettazione, pianificazione, supporto all'acquisto, montaggio e avviamento di un impianto atto ad ottenere, in una prima sezione, idrogeno tramite pirolisi e, stante le difficoltà odierne nello stoccaggio e trasporto dell'idrogeno, nella seconda sezione, ad aumentare l'efficienza della metanazione biologica tramite un processo di cavitazione idrodinamica.

5.1 Reattore pirolisi

Lo studio prevede di utilizzare un dispositivo, sotto brevetto, di gassificazione per il trattamento e la valorizzazione di diverse tipologie di materiale contenenti materia organica. Il dispositivo è del tipo “*down draft*” o in equicorrente ovvero il processo avviene dall'alto verso il basso, sfruttando la forza di gravità.

Il reattore di gassificazione prevede due stadi in cui il materiale viene miscelato con specifici gas di reazione, per trasformare le molecole complesse in molecole semplici; nello specifico:

- nel primo stadio il materiale viene miscelato con O₂ e CO₂ ad una temperatura di ca. 650 °C, in questa prima fase si ha la decomposizione della materia organica presente nella frazione solida in molecole gassose complesse ed una prima scissione di quest'ultime in molecole più piccole;
- nel secondo stadio la frazione gassosa proveniente dal primo viene miscelata con O₂ e H₂O vapore ad una temperatura di ca. 900 °C per completare la scissione delle molecole complesse residue.

Il raggiungimento delle temperature di esercizio viene assicurato, nella fase di avvio, dal calore fornito da una caldaia che permette di raggiungere temperature tra i 700°C e i 900 °C all'interno del reattore, in un tempo minimo. La stessa caldaia verrà utilizzata, quando necessario, per la produzione di vapore che sarà immesso nel reattore al fine di regolarne la temperatura di esercizio. L'ossigeno

impiegato nel reattore viene prodotto da un apposito generatore e immesso attraverso un sistema di controllo che consente la misura e la gestione della giusta quantità da introdurre nel reattore.

La miscela di gas in uscita dal secondo stadio passa attraverso un sistema di purificazione situato nella parte bassa del reattore. Tale sistema comprende una serie di cicloni che consentono la separazione degli inerti dalla miscela gassosa ottenuta dal processo di scissione molecolare.

La miscela gassosa in uscita dalla stazione di scissione molecolare (composta da monossido di carbonio, anidride carbonica, idrogeno e acqua sotto forma di vapore) passa attraverso una sottostazione di trattamento o stazione di finitura che ha la funzione di completare i tempi di reazione per la scissione di molecole complesse residue (tar) eventualmente presenti.

La frazione gassosa in uscita dalla stazione di finitura viene inviata ad una stazione di equilibratura, in cui avviene il controllo del rapporto tra l'idrogeno e il monossido di carbonio contenuti nella miscela gassosa, al fine di ottenere attraverso la reazione di "water gas shift" o reazione di Dussan una miscela di H₂ e CO₂. In uscita dalla stazione di equilibratura, l'idrogeno e l'anidride carbonica vengono stoccate e separate.

L'innovazione del presente brevetto risiede in una serie di soluzioni tecnologiche, descritte di seguito:

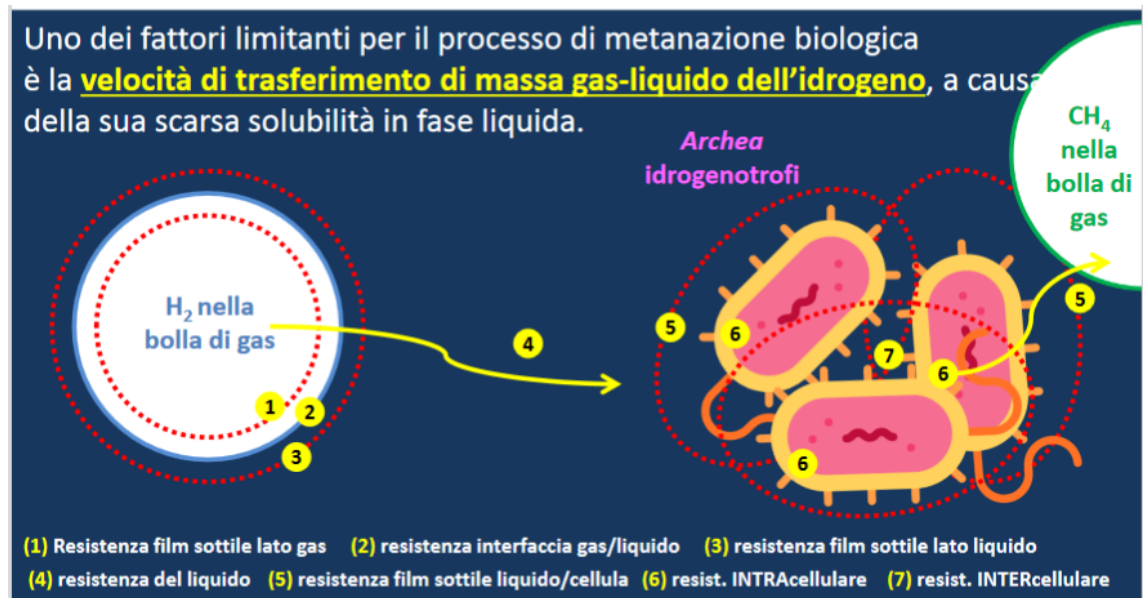
- il reattore di pirogassificazione viene alimentato in continuo evitando così eccessivi consumi energetici legati ad ogni ripartenza del ciclo lavorativo, che si avrebbero con un sistema batch;
- il sistema di distribuzione dell'ossigeno immesso in quantità sotto stechiometriche durante il processo permette una miscelazione omogenea con il materiale da trattare che accoppiato ad un efficiente controllo delle temperature riduce al minimo la formazione di idrocarburi ad elevato peso molecolare (tar) responsabili di una diminuzione dell'efficienza del processo negli attuali impianti;
- assenza di emissioni in atmosfera legate al processo di pirogassificazione; la formazione di composti indesiderati come diossine e furani è sfavorita dall'assenza di combustioni all'interno del primo stadio del reattore e

dall'ambiente riducente accoppiato alle elevate temperature (circa 900°C) nel secondo stadio.

5.2 Metanazione biologica e cavitazione idrodinamica

L'idrogeno ottenuto nello stadio precedente di pirolisi viene alimentato in un secondo reattore in cui avviene la metanazione biologica.

Uno dei fattori che hanno portato alla non piena fattibilità del processo di metanazione biologica è la difficoltà di rendere l'idrogeno facilmente utilizzabile dagli archeobatteri per i problemi relativi alla tensione superficiale delle bolle dell'H₂ miscelato al liquido.



Alcuni hanno pensato di utilizzare agitatori ad alta velocità detti *stirring*, oppure la cavitazione ad ultrasuoni per aumentare il rendimento dell'utilizzo dell'H₂ da parte degli archeobatteri.

Nel panorama industriale di realizzazione di impianti di metanazione non risultano impianti che soddisfino i parametri di efficacia ed efficienza.

L'obiettivo della ricerca è aumentare il rendimento di conversione dell'H₂ e CO₂ in metano e diminuire il consumo di energia nel processo di metanazione.

Pertanto, il complemento della ricerca proposta è quello di integrare la metanazione con un sistema innovativo che possa rendere le bolle di H₂ facilmente attaccabili dai batteri.

5.2.1 Sistema innovativo

Il sistema innovativo proposto è quello detto cavitazione idro-dinamica con tubo Venturi.

In sostanza si vuole sfruttare un fenomeno di natura fisico-chimico indotto da una variazione violenta di diminuzione della pressione del fluido, ottenuta per mezzo di un sistema idraulico (idoneo tubo venturi appositamente calcolato) che determina la crescita delle bolle di H₂ fino ad arrivare alla loro esplosione. Solitamente la cavitazione idrodinamica avviene all'interno di un circuito idraulico chiuso, il liquido viene forzato a passare attraverso una strozzatura di un condotto che gli impone una variazione di pressione capace di innescare la formazione delle bolle di cavitazione e la loro successiva implosione nella sezione del condotto che si allarga gradualmente fino a riprendere il diametro iniziale del tubo²⁶. Questo fenomeno aumenta la solubilità dell'idrogeno nella soluzione acquosa e conseguentemente il tempo di contatto con i microrganismi metanigeni aumentando il tasso di formazione del metano.

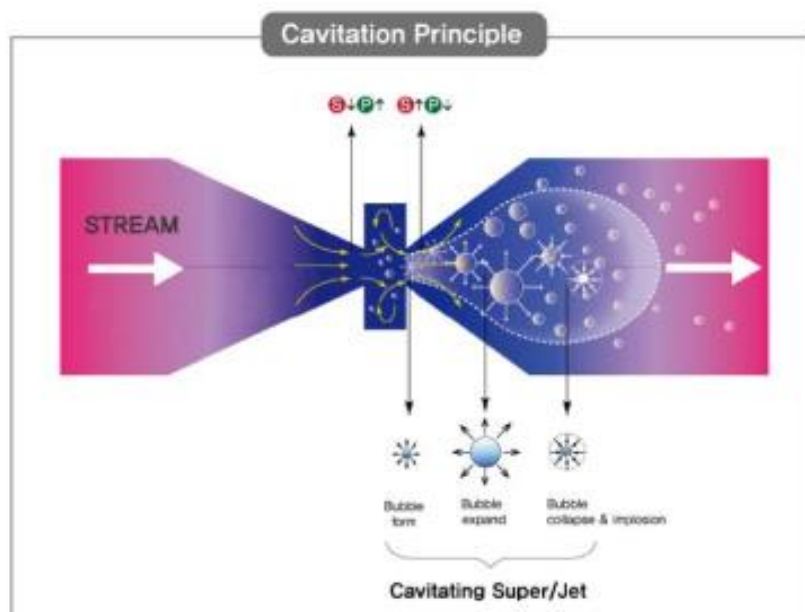


Figura 9. Principio di Cavitazione²⁷

²⁶ *Agri-food applications of controlled hydrodynamic cavitation:*
<http://het.fi.ibimet.cnr.it/index.php/cavitazione-idrodinamica/>

²⁷ www.manoxblog.com

È in fase di realizzazione un prototipo sulla metanazione biologica, che prevede una serie di soluzioni tecnologiche volte al superamento degli attuali problemi del processo. Nello specifico, il futuro impianto sarà alimentato con syngas proveniente dalla gassificazione di diverse tipologie di rifiuti, il quale verrà solubilizzato in una soluzione acquosa attraverso un cavitatore posto in linea. Il flusso in uscita dal cavitatore verrà inviato ad una vasca a biomassa adesa dove avverrà la metanazione.

5.3 Risorse per l'implementazione di un prototipo industriale

a. impianto di pirolisi

Ingegneria e sperimentazione	140.000 €
Realizzazione impianto	1.500.000 €

b. impianto di metanazione biologica con cavitazione

Ingegneria e sperimentazione	120.000 €
Realizzazione impianto	1.200.000 €

6. Conclusioni

Come descritto precedentemente, sia a livello europeo che a livello nazionale è previsto un progressivo aumento della produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili non programmabili. In questo contesto, le tecnologie di accumulo ricoprono un ruolo essenziale e, tra esse, il *Power to Gas* che sfrutta la conversione da energia elettrica in energia chimica sotto forma di idrogeno gassoso che, a sua volta, può essere trasformato in metano. Questa tecnica, integrando la rete elettrica e del gas, potrà garantire una maggiore sostenibilità del sistema energetico nazionale attraverso la decarbonizzazione dei settori di produzione e di uso finale dell'energia. In particolare, la catena di processo *Power to Gas* potrebbe svolgere un ruolo significativo nel futuro sistema energetico.

I Paesi che dispongono di un'infrastruttura di rete del gas ben sviluppata possono utilizzarla sia per immagazzinare che per trasportare l'idrogeno e il gas naturale sintetico prodotti nei processi PtG.

In relazione al ruolo centrale dato all'idrogeno nella politica di decarbonizzazione europea, va considerato l'importante problema di utilizzarlo direttamente nei consumi finali, legato ai limiti tecnologici sulle reti e sulle infrastrutture.

L'idrogeno si può mescolare con il gas tradizionale di origine fossile, ma in percentuali limitate.

Le miscele idrogeno-metano rappresentano una soluzione interessante nella fase di transizione tecnologica, dove è prevista il più possibile l'elettrificazione dei veicoli. Il possibile uso futuro dell'idrogeno nei trasporti con veicoli a celle a combustibile è infatti ancora lontano da una diffusione su vasta scala.

In alternativa è necessario un passaggio in più, in cui l'idrogeno verde, prodotto da elettrolisi alimentata da fonti rinnovabili, può essere trasformato in metano attraverso la reazione di metanazione ed essere restituito al momento dell'utilizzo con un processo di *reforming* del metano, risolvendo i problemi relativi allo stoccaggio e al trasporto dell'idrogeno.

La progettazione su cui verte questa tesi, invece, è un piccolo tassello sulla transizione da combustibili fossili a combustibili a basse emissioni, utilizzando come base carboniosa rifiuti altrimenti non riciclabili ed aumentando l'efficienza

del processo di conversione dell'idrogeno, ottenuto, in metano per ovviare gli odierni problemi nel trasporto dell'idrogeno stesso.

Il fatto innovativo di questo progetto è che si andrebbe a coprire un vuoto tecnologico, poiché utilizza plastiche non riciclabili, che ad oggi sono conferite in discariche o, nel migliore dei casi, in termovalorizzatori.

Infatti, nel 1,5 milioni di tonnellate di plastiche raccolte in Italia, solo il 50% va effettivamente al recupero.

7. Bibliografia e sitografia

M. Alverà, *Rivoluzione idrogeno*, 2020

A. Munari, F. Michelin, *Fondamenti di Chimica*, Milano, CAE, 2019, ed. 1

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890418303170?via%3Dihub>

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032120306535>

<https://www.qualenergia.it/articoli/idrogeno-verde-puo-competere-con-costi-fossili-entro-2030/>

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261918314314>

<https://www.hyschools.eu/it/HySchools%20-%20Produzione%20-%20Info%20extra%20docenti.pdf>

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544207002058>

<http://www.federica.unina.it/smf/tecnologie-energetiche/tecnologie-idrogeno/>

http://www.eniscuola.net/wp-content/uploads/2013/11/migrazione/assets/3274/pdf_idrogeno_3.pdf

<https://plschimica.unicam.it/sites/d7.unicam.it.plschimica/files/schede/NicolaColocciRicercaIdrogeno.pdf>

<https://plschimica.unicam.it/sites/d7.unicam.it.plschimica/files/schede/NicolaColocciRicercaIdrogeno.pdf>

<https://www.rivistaenergia.it/2020/11/lirresistibile-leggerezza-dellidrogeno-2-costi-di-produzione-e-indicazioni-per-litalia/>

http://old.enea.it/produzione_scientifica/pdf_volumi/V2008_02CelleCombustibile.pdf

<https://www.legislazionetecnica.it/62769/normativa-edilizia-appalti-professionisti-tecniche-sicurezza-ambiente/d-legvo-03-03-2011-n-28/recepimento-direttiva-fonti-rinnovabili/>

Fonte: Parlamento Europeo, Direttiva Parlamento Europeo (EU) 2018/2001 del parlamento europeo e del consiglio del 11 December 2018 sulla promozione uso di energia da fonti rinnovabili (recast). Off. J. Eur. Union 2018, 2018, 82–207.

http://www.giuristiambientali.it/documenti/20061114_AM.pdf

<https://www.osservatoriodiritti.it/2018/03/24/diritti-umani-ambiente-diritto-internazionale-onu/>

https://cuneo.confartigianato.it/wordpress-new/wp-content/uploads/2020/09/179_180.pdf

<https://www.reteambiente.it/normativa/32800/rapporto-banca-mondiale-settembre-2018/>

https://www.hylaw.eu/sites/default/files/2019-03/HyLAW_National%20policy%20Paper%20IT_ita.pdf

<https://www.recoverweb.it/approvato-il-decreto-sulle-energie-da-fonti-rinnovabili-red-ii/>

<https://www.enelgreenpower.com/it/learning-hub/energie-rinnovabili>

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/it/LSU/?uri=CELEX%3A32018L2001>

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/HTML/?uri=LEGISSUM:l21207>

https://ec.europa.eu/energy/topics/renewable-energy/directive-targets-and-rules/renewable-energy-directive_en

https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal/delivering-european-green-deal_en

<https://documenti.camera.it/Leg18/Dossier/Pdf/Am0141.Pdf>

<https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/30317>

<https://www.ohga.it/rifiuti-nel-mondo-senza-uninversione-di-tendenza-nel-2050-ne-produrremo-il-70-in-piu/>

<https://www.rinnovabili.it/ambiente/rifiuti/rifiuti-urbani-produzione-italia/>

<https://www.axpo.com/it/it/home/news-e-media/magazine.detail.html/magazine/Notizie-dal-mondo-energy-gas/Idrogeno-la-strategia-europea-e-i-piani-nazionali.html>

Nel quarto e quinto capitolo i dati e le informazioni sono desunti dai brevetti alla base della progettazione della società Cognito S.r.l. e EEMP S.r.l.