

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale
Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali

Pericoli e proprietà delle miscele idrogeno-metano

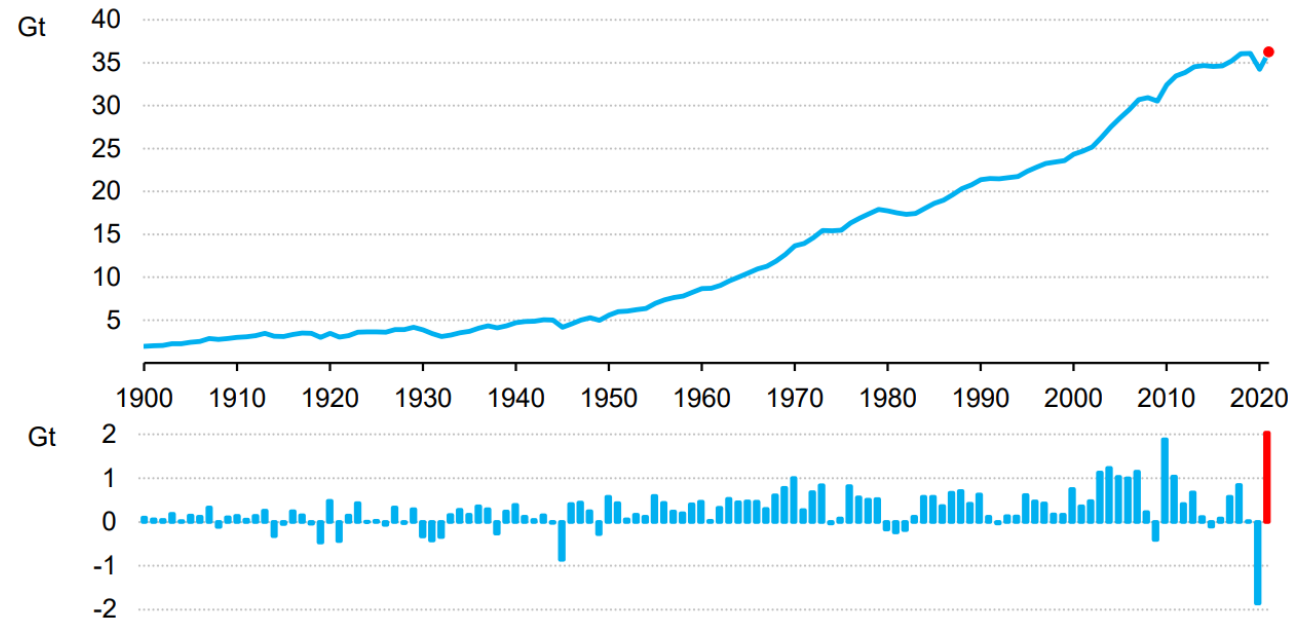
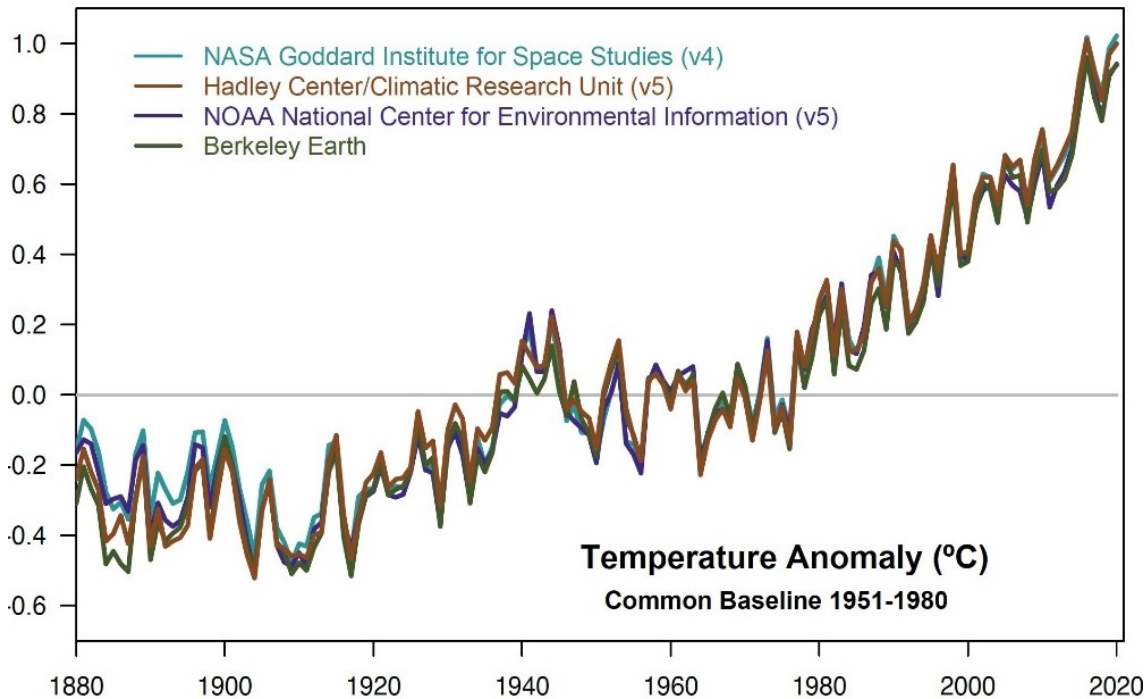
Tutor universitario: Paolo Mocellin

Laureanda: Emma De Liberali

Padova, 17/11/2022

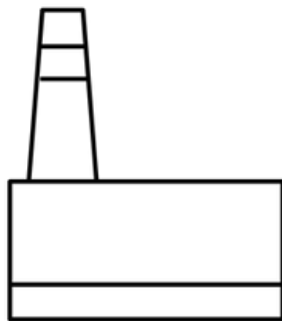
- Indagine sugli effetti dell'aggiunta di idrogeno nelle infrastrutture di trasporto del metano esistenti, al fine di ridurre le emissioni di GHG
- Analisi e confronto delle proprietà di idrogeno, metano e delle miscele idrogeno-metano
- Analisi dei principali pericoli e rischi correlati alla miscelazione di idrogeno-metano:
 - limiti di infiammabilità
 - visibilità della fiamma
 - infragilimento da idrogeno

- Dal 1880 la temperatura media globale è aumentata di 1,02°C rispetto al periodo 1951-1980. Il 2020 è stato il secondo anno più caldo dopo il 2016.
- Le emissioni di CO₂ hanno registrato nel 2021 un nuovo massimo storico di 36,3 Gt.
- L'obiettivo primario delle Istituzioni è raggiungere la Carbon Neutrality entro il 2050. L'Accordo di Parigi è il primo accordo universale giuridicamente vincolante sul clima a livello mondiale.



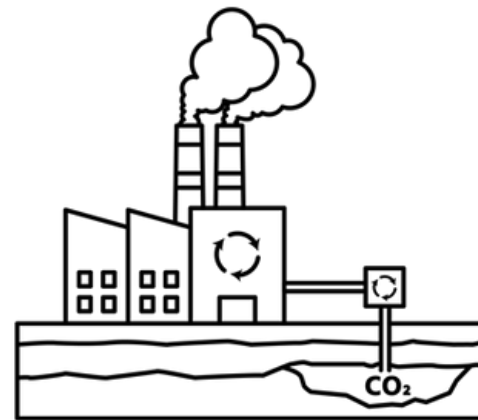
[1] Cole S., Jacobs P., NASA, 2020

[2] Global Energy Review: CO2 Emissions in 2021, IEA, 2022



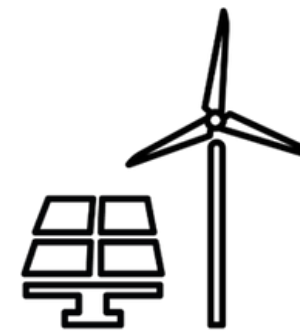
Idrogeno grigio

Idrogeno prodotto dai combustibili fossili, in particolare tramite SMR



Idrogeno blu

Idrogeno prodotto tramite processi convenzionali (SMR), ai quali sono associati sistemi di cattura della CO₂



Idrogeno verde

Idrogeno prodotto tramite elettrolisi dell'acqua, utilizzando energia proveniente da fonti rinnovabili

- Il vettore energetico a cui si fa riferimento quando si parla di transizione energetica è l'idrogeno verde.
- Uno dei principali ostacoli alla diffusione dell'H₂ è costituito dall'assenza di infrastrutture di distribuzione dedicate.

Direttiva 2009/73/CE

Regolamenti CE n.
713-714-715/2009

Definiscono procedure chiare riguardo l'autorizzazione per la trasmissione e distribuzione di gas naturale e per consentire l'iniezione di idrogeno nella rete.

L'iniezione idrogeno nella rete gas può avvenire a due livelli:

- TSO (Transmission System Operator)
- DSO (Distribution System Operator)

Ad oggi

Non è possibile iniettare H₂ nella rete del gas.

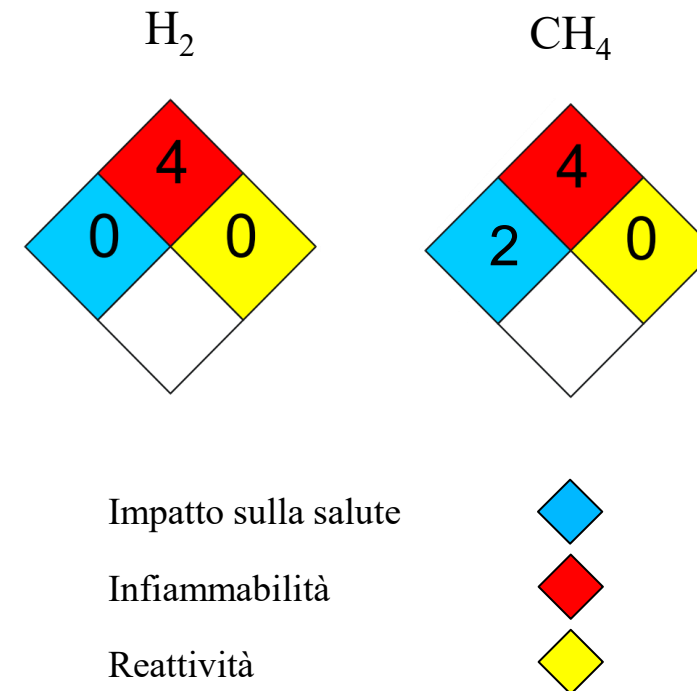
L'iniezione del 100% di idrogeno non è ammessa.

Gas Grid Code di SNAM: concentrazione massima consentita di H₂ è **0.5% vol.** con riferimento al bio-metano immesso in rete.

- La **SICUREZZA** è un aspetto critico per la gestione del trasporto del gas, in particolare di H₂ e miscele di H₂ + CH₄.
- L'autorità responsabile dell'interpretazione e del monitoraggio delle misure di sicurezza è il Corpo Nazionale dei VVF.

D.M. 23 ottobre 2018

	H ₂	CH ₄
Peso molecolare [g/mole]	2.016	16.05
Densità relativa gas (aria = 1)	0.07	0.56÷0.59
Coefficiente di diffusione in aria [cm ² /s]	0.61	0.16
Temperatura di autoaccensione [°C]	585	537
Energia di ignizione in aria [mJ]	0.02	0.29
Limiti di infiammabilità [% vol.]	LFL 4.0	LFL 5.0
	UFL 75.0	UFL 14.0
Limiti di esplosività in aria [% vol.]	LEL 15.0	LEL 5.0
	UEL 59.0	UEL 15.0
Temperatura di fiamma [°C]	2045	1875



- L'idrogeno ha limiti di infiammabilità molto più ampi del metano, inoltre ha un'energia minima di innesco molto più bassa (comparabile a quella dell'acetilene).

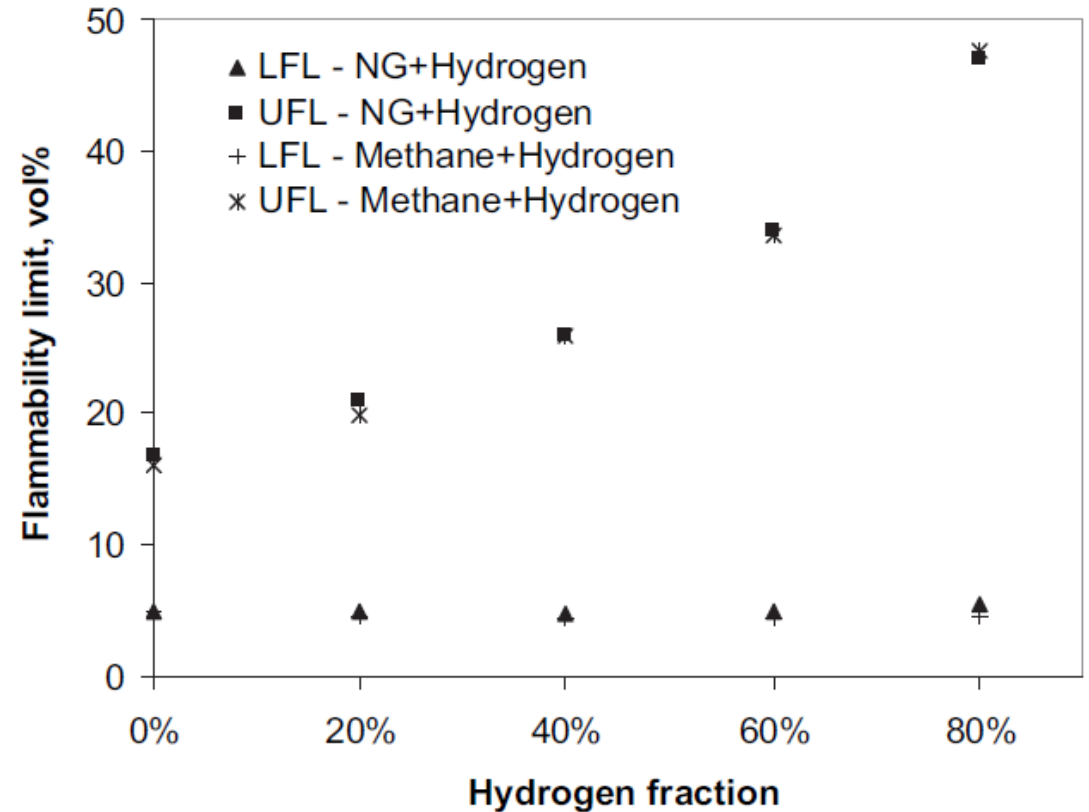
[3] Safety Data Sheet, Airgas, 2020

- Le miscele di idrogeno-metano sono costituite da CH_4 e da una certa percentuale di H_2 , che solitamente varia tra 0-50%.
- La miscela ottimale, denominata idrometano o Hythane, è costituita da una percentuale di idrogeno pari al 20%.
- Attualmente, la quantità consentita di H_2 nella rete del gas è inferiore a 2% vol. e si sta valutando l'aggiunta fino al 10% vol.
- Le proprietà dell'idrogeno chimico-fisiche dell'idrogeno lo rendono un combustibile attraente da combinare con altri combustibili per migliorarne le proprietà di combustione.

Combustibile	NO_x [g/kWh]	CH_4 [g/kWh]	CO [g/kWh]
Gas naturale puro	4.76	4.0	2.45
Miscela 20% H_2 -GN	2.31	2.1	1.54

Tuttavia, l'aggiunta di H_2 a metano comporta **problematiche di sicurezza**

- All'aumentare della frazione di idrogeno, il LFL rimane pressoché costante ma l'UFL aumenta.
- La correlazione positiva tra la frazione di idrogeno e UFL non è lineare.
- Già con $H_2 > 0.2$, UFL è superiore al 20 %.



Hydrogen fraction	0%	20%	40%	60%	80%	100%
LFL (vol. %)	5.0	4.6	4.4	4.4	4.6	5.0
UFL (vol. %)	16.0	19.9	26.0	33.5	47.6	75.0

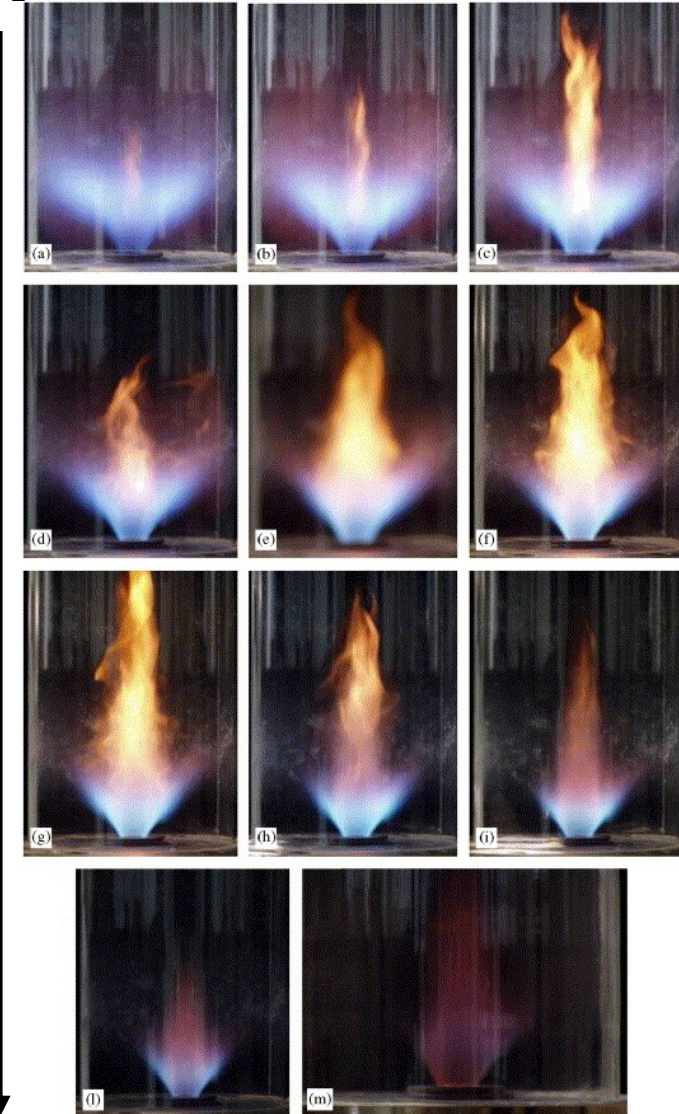
**L'aggiunta di H_2 a metano
amplia i limiti di
infiammabilità della miscela**

[5] Haiyan Miao, et al., International Journal of Hydrogen Energy, 2011

- All'aumentare del contenuto di H_2 , la dimensione della fiamma blu visibile diminuisce.

Con H_2 la visibilità della fiamma diminuisce (problemi di rilevabilità).

% vol. H_2 →



- L'infragilimento da idrogeno interessa diversi metalli e causa una perdita di duttilità, rendendoli fragili e soggetti a frattura.
- L'aggiunta di una certa percentuale di H₂ (5-50%) all'interno di una tubazione costituita da acciaio X80 comporta una diminuzione della *notch tensile strength*.
- In presenza di H₂:

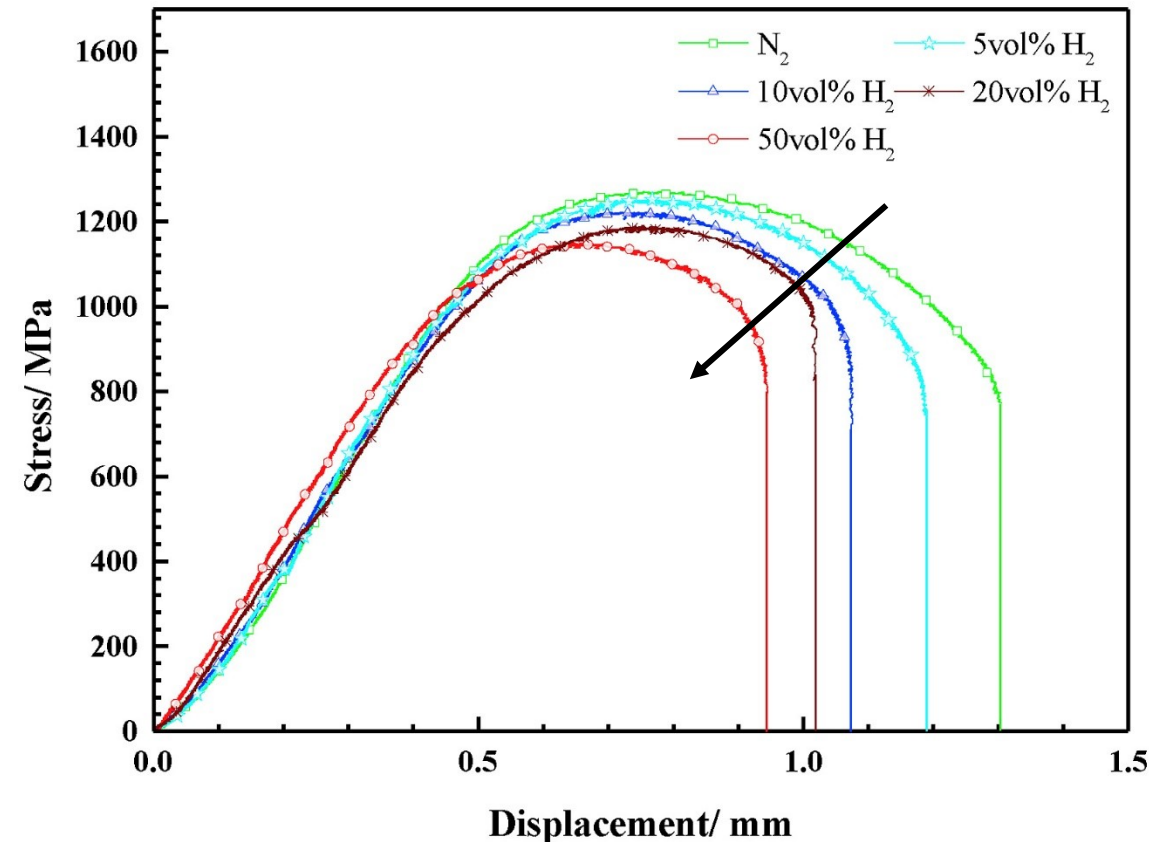


Alluminio puro e leghe di alluminio
Titanio e leghe di titanio



Leghe con presenza di molto nichel
(Inconel e 18Ni-250)

L'aggiunta di H₂ comporta
**maggiore tendenza
all'infragilimento**



Effetti legati all'aggiunta di H₂ al CH₄

Aumentare la pericolosità intrinseca dei sistemi

Ampliare i limiti di infiammabilità

Rendere meno rilevabile la fiamma

Incremento dei fenomeni di degradazione dei materiali

- Tuttavia, il tema è ancora oggetto di studio, pertanto non esistono conclusioni definitive.
- In ogni caso, aggiungere H₂ al CH₄ determina un incremento della pericolosità del sistema, dunque un'accurata **analisi del rischio** è propedeutica all'introduzione di H₂ nelle reti esistenti (anche in ridotte quantità).

Grazie per l'attenzione