

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria dell' Energia

***Relazione per la prova finale  
«Idrogeno come vettore energetico e  
tecnologie per lo stoccaggio»***

Tutor universitario: Prof. Anna Stoppato

Laureando: Pietro Poletto

Padova, 17/11/2023

- Fonti rinnovabili principali come solare ed eolico non sono modulabili.
- È indispensabile disaccoppiare produzione e consumo.
- È necessario un sistema di accumulo “green”, a tale proposito l’idrogeno presenta una possibile soluzione. I processi che lo coinvolgono nella produzione di energia non danno origine a prodotti inquinanti.



- L'idrogeno non è una fonte energetica ma un vettore energetico.
- È l'elemento più abbondante nell'universo ma in natura non si presenta nella sua forma molecolare H<sub>2</sub>.
- Attualmente per produrre idrogeno si utilizzano principalmente processi che sfruttano idrocarburi come lo steam reforming e la gassificazione del carbone. Una soluzione ad "impatto zero" è l'elettrolisi dell'acqua.

## STEAM REFORMING

Reazione tra metano (CH<sub>4</sub>) e vapore acqueo:  $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 - 200$   
*kJ/mol*

Shifting:  $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 + 41$  *kJ/mol*

## GASSIFICAZIONE DEL CARBONE

Reazione di combustione tramite calore ad un ossidante con apporto di acqua per ottenere H<sub>2</sub>:  $C + H_2O \rightarrow H_2 + CO - 131$  *kJ/mol*

Shifting:  $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 + 41$  *kJ/mol*

## ELETTROLISI DELL'ACQUA

Prevede la scomposizione di H<sub>2</sub>O tramite il passaggio di corrente, con accumulo di O<sub>2</sub> sull'anodo e H<sub>2</sub> sul catodo.

Classificazione a colori:

IDROGENO VERDE	prodotto con elettrolisi da fonti rinnovabili
IDROGENO VIOLA	prodotto con elettrolisi da energia di centrali nucleari a fissione
IDROGENO GIALLO	prodotto con elettrolisi da energia elettrica della rete
IDROGENO NERO	prodotto con elettrolisi da fonti fossili
IDROGENO GRIGIO	prodotto con steam reforming e da altri processi con idrocarburi. (rappresenta circa il 90% dell'idrogeno prodotto)
IDROGENO BLU	prodotto da idrocarburi con cattura della CO <sub>2</sub>

## CARATTERISTICHE CRITICHE:

- Infiammabilità: il campo di infiammabilità dell'idrogeno è maggiore di ogni altro combustibile comune, 4-75% ( metano 5-15%).
- Velocità di diffusione: pari a  $0.6 \text{ cm}^2/\text{s}$ .
- Rilevabilità: è incolore ed inodore, inoltre la fiamma bluastra è praticamente invisibile di giorno.
- Infragilimento: alcuni metalli assorbono atomi di idrogeno che portano ad indebolirne la struttura (hydrogen embrittlement).

Il metodo più semplice per ridurre la bassa densità dell' idrogeno è comprimerlo e stoccarlo in serbatoi pressurizzati.

Questi ultimi devono garantire:

- Resistenza ad elevate pressioni rimanendo invariati durante l'arco di vita.
- Una buona tenuta per lo stoccaggio in lunghi periodi.

Non è richiesta energia durante lo stoccaggio dato che avviene a temperatura ambiente.

Metodo più utilizzato nella mobilità per semplicità, costi e durata di stoccaggio.

I serbatoi vengono suddivisi in classi :

n.	caratteristiche
Classe 0	P=35/70 bar
Classe I	P=175/200 bar, acciaio/alluminio
Classe II	P=260/300 bar, metallo avvolto in materiale composito
Classe III	P=300/435 bar, materiale composito con liner in alluminio
Classe IV	P=700 bar, materiale composito e liner plastico per evitare embrittlement

Prestazioni Classe IV: 1.8 kWh/kg, 0.6 kWh/l, 5.5% del peso in idrogeno.

L'idrogeno condensa a 20.27 K (-252.88 °C), a tale temperatura la densità è pari a 70 g/l, per un rapido confronto, a 700 bar la densità dell'idrogeno è pari a 58 g/l.

## PROBLEMATICHE:

- Mantenere 20 K richiede grosse quantità di energia.
- Dati gli inevitabili scambi termici tra serbatoio e ambiente si ha evaporazione di idrogeno, con perdite giornaliere del 2/3%.

Per ovviare al problema dell'evaporazione:

- Utilizzo dell'idrogeno in eccesso in celle a combustibile, adatto per veicoli con alto tasso di utilizzazione (es. autotrasporti).
- Stoccaggio di idrogeno crio-compresso, che prevede di pressurizzare il serbatoio con l'idrogeno evaporato. Questa soluzione raggiunge le migliori prestazioni.

Prestazioni crio-compresso: 1.1 kWh/l, 5.5% del peso in idrogeno.

L'idrogeno essendo molto elettronegativo è in grado di legarsi con quasi tutti gli elementi, è quindi possibile immagazzinare idrogeno all'interno di composti. L'idrogeno viene assorbito principalmente in 2 modi:

- Fisiosorbimento: è un fenomeno superficiale che sfrutta le forze di Van der Waals, perciò i legami che si formano sono deboli.
- Chemisorbimento: in questo processo la molecola di idrogeno si scompone in singoli atomi che si diffondono in tutto il materiale, formando legami più forti che richiederanno però più energia per essere sciolti.

## IDRURI METALLICI

Prevedono legami tra idrogeno e metalli:  $2M + xH_2 \rightarrow 2MH_2 + Q$  *Endotermica*  
 $Q + 2MH_2 \rightarrow 2M + xH_2$  *Esotermica*

Solo alcuni metalli forniscono prestazioni accettabili, tra le caratteristiche principali troviamo:

- Alta densità energetica
- Poca energia per carica e scarica
- Stabilità chimica
- Moderate temperatura e pressione di dissociazione

## IDRURI METALLICI

Le tre famiglie principali di idruri metallici sono:

- **ELEMENTARI**: si presentano nella forma  $AH_x$ , buone prestazioni sono raggiunte dall'idruro di magnesio  $MgH_2$  con una capacità teorica di 7.6% del peso in idrogeno, tuttavia, il legame è molto forte e seve energia per dissociare l'idrogeno ( T. di deidrogenazione 570K).
- **INTERMETALLICI**: si presentano nella forma  $A_xB_yH_z...$ , lo scopo è quello di legare metalli con diverse caratteristiche per ottenere un idruro con prestazioni intermedie.
- **COMPLESSI**: presentano le migliori prestazioni teoriche ma è una tecnologia non ancora matura, un esempio è il boroidruro  $LiBH_4$  che ha una capacità teorica del 18.5% del peso in idrogeno.

## IDRURI CHIMICI

Sfruttano lo stesso concetto alla base degli idruri metallici, con la differenza che si formano composti allo stato liquido in condizioni standard.

Tra i più diffusi troviamo etanolo ( $C_2H_6O$ ), metanolo ( $CH_3OH$ ) e ammoniaca ( $NH_3$ ), quest'ultima contiene il 17% di idrogeno, estrarlo produce solamente  $N_2$  e le infrastrutture per il trasporto e lo stoccaggio sono largamente utilizzate e collaudate.

Però dato che produrre ammoniaca è un processo estremamente energivoro si preferisce usarla come tale anziché il puro utilizzo per lo stoccaggio di idrogeno.

## NANOTUBI DI CARBONIO

Si tratta di una tecnologia giovane, si basa sul creare strutture formate da atomi di carbonio disposte a reticoli cilindrici o circolari dal diametro di 10/20 nm in grado di assorbire idrogeno.

Ci sono due configurazioni principali: a parete singola (SWNT) e multipla (MWNT).

Il miglior risultato ottenuto dal NREL (National Renewable Energy Laboratory) è del 3% in massa di idrogeno, a 77 K e 20 bar. Date le basse temperature si può riscontrare il problema dell'evaporazione.

Ci sono diversi metodi di stoccaggio, tra i quali i più promettenti sono gli idruri metallici e i nanotubi, ma sono ancora in fase di sviluppo.

Data la grossa richiesta energetica per produrre e stoccare idrogeno risulta necessaria un'evoluzione di tutto il sistema energetico per poter implementare in modo efficiente l'idrogeno.