

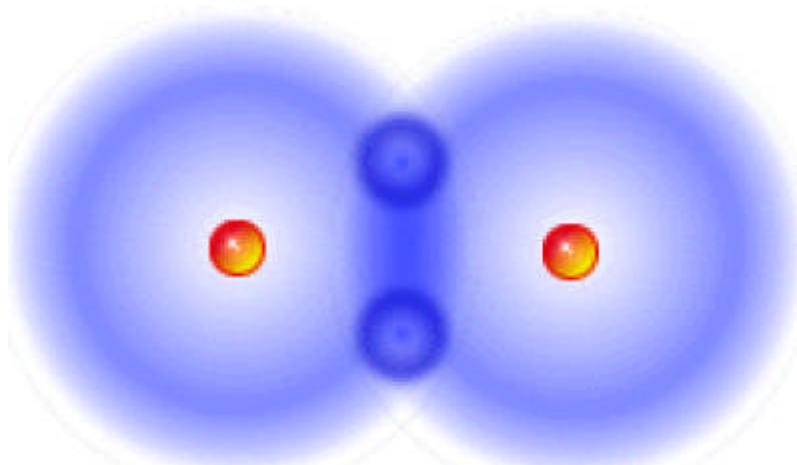
# L'IDROGENO

Ne *“L’isola misteriosa”* di Jules Verne, l’ingegnere Cyrus Smith afferma: *“Sì, amici, io credo che l’acqua sarà un giorno impiegata come combustibile, che l’idrogeno e l’ossigeno di cui è costituita, utilizzati isolatamente o simultaneamente, offriranno una sorgente di calore e di luce inesauribili e di un’intensità che il carbon fossile non può dare. L’acqua è il carbone dell’avvenire”*. Il giorno tanto auspicato da Cyrus Smith non è ancora arrivato, ma soprattutto non arriverà mai! L’acqua non sarà mai il carbone dell’avvenire perché, pur preziosissima per la vita, nella catena energetica è ad un livello infimo. Non può liberare energia! Però può accettarla fino a liberare l’idrogeno e l’ossigeno da cui è costituita, offrendo al mondo la sorgente di calore e di luce tanto invocata. Il sogno di estrarre energia dall’acqua è svanito, ma rimane lui, l’idrogeno, un vettore energetico pulito e flessibile come nessun altro mai!

## 1. LE PROPRIETA’ CHIMICO-FISICHE

L’idrogeno, simbolo H, è il primo elemento della tavola periodica. L’idrogeno elementare ha numero atomico 1 e massa atomica pari a 1,008 una.

Figura 1



## La molecola dell'idrogeno

In condizioni normali di temperatura e pressione ( $T=25^{\circ}\text{C}$  e  $p=1\text{ atm}$ ), se due atomi di idrogeno entrano in contatto si uniscono in una molecola biatomica, simbolo  $\text{H}_2$ , dando origine ad un gas incolore, inodore, insapore, insolubile in acqua, estremamente leggero e molto reattivo.

L'idrogeno molecolare è estremamente leggero: alla pressione di 1 atm (0,0103 Mpa) ed alla temperatura di  $20^{\circ}\text{C}$ , la densità dell'idrogeno molecolare è a pari a  $8,38 \text{ g/m}^3$ ; anche in fase liquida, l'idrogeno molecolare è estremamente leggero con una densità di  $70,8 \text{ kg/m}^3$  estremamente bassa se si considera che in un  $1 \text{ m}^3$  di acqua sono contenuti ben 111 kg di idrogeno atomico.

Tabella 1

Proprietà	Unità di misura	Misura
Peso molecolare	Uma	2,016
R	J/kgK	4.124
Densità gas ( $T=20^{\circ}\text{C}$ , $p=0,1013 \text{ Mpa}$ )	$\text{kg/m}^3$	0,00838
Densità liquido	$\text{kg/m}^3$	70,8
Temperatura di fusione	K	14,025
Temperatura di ebollizione	K	20,268
$T_{\text{critica}}$	K	32,94
$p_{\text{critica}}$	Mpa	1,55
Temperatura di autoignizione	K	858
Limiti di infiammabilità (in aria)	% volumetrica	4%-75%
Calore specifico	$\text{kJ/kgK}$	14,89

Proprietà fisiche  $\text{H}_2$  ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $p=1 \text{ atm}$ )

L'idrogeno molecolare è presente in atmosfera solo in ridottissime quantità (essendo 14,4 volte più leggero dell'aria, non viene trattenuto da questa, ma si disperde nello spazio); pur tuttavia, dall'analisi degli spettri solari e stellari risulta l'elemento più abbondante nell'universo. In ogni caso, è presente in grandi quantità anche sulla Terra, ma legato in diversi composti, tra i quali il più importante è l'acqua,  $H_2O$ . Inoltre è presente in tutti gli idrocarburi, in molte sostanze organiche ed in tutti gli acidi.

L'idrogeno è principalmente un combustibile, ma non è una fonte energetica. Infatti, esistendo in natura praticamente solo allo stato legato, per disporre di idrogeno molecolare occorre spendere più energia di quanto sia possibile ottenere con una reazione di combustione.

In tabella 7.1 sono riportate alcune delle principale proprietà fisiche dell'idrogeno molecolare.

## 2 GLI IMPIEGHI

L'idrogeno trova moltissimi impieghi in numerosi settori dell'industria e della ricerca.

Enormi quantità di idrogeno vengono usate nella produzione di ammoniaca o alcol metilico; o anche nei processi di idrogenazione degli oli (per ottenere grassi commestibili), del carbone (per produrre petrolio sintetico), del petrolio (per migliorare benzine ed altri derivati).

In metallurgia, l'idrogeno è anche un componente essenziale per alcuni trattamento dei metalli. Per esempio, è usato nelle fiamme ossidriche ad alta temperatura, per tagliare, fondere o saldare i metalli.

Essendo il più leggero fra tutti i gas, può essere utilizzato per il riempimento di mongolfiere e dirigibili. Per i meno giovani, per esempio, è ancora vivo il ricordo dei primi dirigibili tedeschi, i mitici Zeppelin, saliti alla ribalta per memorabili crociere transoceaniche. Oggi gli viene spesso preferito l'olio che ha circa il 92% del suo potere ascensionale, ma, essendo un gas nobile (dunque, non infiammabile) fornisce maggiori garanzie in termini di affidabilità.

In ogni caso, l'idrogeno è soprattutto un ottimo combustibile e può essere utilizzato per produrre energia in due modi:

- Mediante combustione diretta (anche in aggiunta ad altri combustibili);
- Attraverso ossidazione elettrochimica nelle celle a combustibile.

### 3 LA COMBUSTIONE DIRETTA

La reazione teorica di combustione dell'idrogeno molecolare è:



In tabella 7.2 sono riportate altre importanti proprietà dell'idrogeno molecolare.

Tabella 2

Proprietà	Unità di misura	Valore
PCS (rispetto alla massa)	MJ/kg	142,9
PCS (rispetto al volume)	KJ/Nm <sup>3</sup>	1197
PCI (rispetto alla massa)	MJ/kg	120,9
PCI (rispetto al volume)	KJ/Nm <sup>3</sup>	1013
Rapporto stechiometrico (in aria)		2,38
Rapporto stechiometrico (con O <sub>2</sub> )		0,5
Produzione specifica di CO <sub>2</sub>	g/kWh	0
Produzione specifica di H <sub>2</sub> O	g/kWh	45

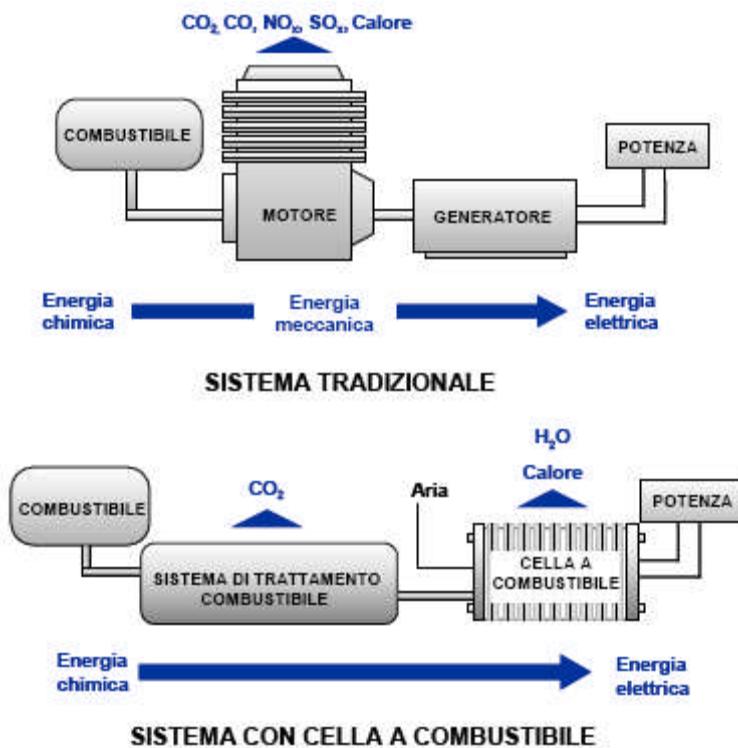
Proprietà combustive dell' H<sub>2</sub>

## 4 L'OSSIDAZIONE NELLE CELLE A COMBUSTIBILE

In alternativa alla combustione diretta, per produrre energia l'idrogeno può essere impiegato all'interno di celle a combustibile.

Le celle a combustibile sono sistemi elettrochimici capaci di convertire l'energia chimica di un combustibile (in genere idrogeno) direttamente in energia elettrica, senza l'intervento intermedio di un ciclo termico, ottenendo pertanto rendimenti di conversione più elevati rispetto a quelli delle macchine termiche convenzionali.

Figura YYY



Una cella a combustibile funziona in modo analogo ad una batteria, in quanto produce energia elettrica attraverso un processo elettrochimico; tuttavia, a differenza di quest'ultima,

consuma sostanze provenienti dall'esterno ed è quindi in grado di funzionare senza interruzioni, finché al sistema viene fornito combustibile (idrogeno) ed ossidante (ossigeno o aria).

La cella è composta da due elettrodi in materiale poroso, separati da un elettrolita. Gli elettrodi fungono da siti catalitici per le reazioni di cella che consumano fondamentalmente idrogeno ed ossigeno, con produzione di acqua e passaggio di corrente elettrica nel circuito esterno. 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 trasformazione elettrochimica è accompagnata da produzione di calore, che è necessario estrarre per mantenere costante la temperatura di funzionamento della cella.

Una singola cella produce normalmente una tensione di circa 0,7 V e correnti comprese tra 300 e 800 mA/cm<sup>2</sup>, quindi per ottenere la potenza ed il voltaggio desiderato più celle sono disposte in serie, a mezzo di piatti bipolar, a formare il cosiddetto “stack”. Gli stack a loro volta sono assemblati in moduli, per ottenere generatori della potenza richiesta.

Le celle a combustibile rivestono un notevole interesse al fine della produzione di energia elettrica, in quanto presentano caratteristiche energetiche ed ambientali tali da renderne potenzialmente vantaggiosa l'adozione.

Sono caratterizzate da:

- rendimento elettrico elevato, con valori che vanno dal 40-48% (riferito al potere calorico inferiore del combustibile) per gli impianti con celle a bassa temperatura, fino a raggiungere oltre il 60% per quelli con celle ad alta temperatura utilizzate in cicli combinati;
- possibilità di utilizzo di un'ampia gamma di combustibili come metano, metanolo, gas naturale, gas di sintesi (prodotto da combustibili liquidi, gassificazione del carbone, biomasse);

- modularità, che permette di accrescere la potenza installata via via che cresce la domanda di energia elettrica, con notevoli risparmi sul piano economico e con tempi di costruzione che possono risultare notevolmente ridotti;
- flessibilità di impiego poiché l'efficienza è sostanzialmente indipendente dal carico istantaneo e dalla taglia dell'impianto;
- ridottissimo impatto ambientale, sia dal punto di vista delle emissioni gassose che di quelle acustiche, il che consente di collocare gli impianti anche in aree residenziali, rendendo il sistema particolarmente adatto alla produzione di energia elettrica distribuita;
- possibilità di cogenerazione, particolarmente nel caso di celle che operano ad alta temperatura.

Normalmente le celle vengono classificate sulla base dell'elettrolita utilizzato. L'elettrolita determina o condiziona fortemente:

- il campo di temperatura operativo;
- il tipo di ioni e la direzione in cui diffondono attraverso la cella;
- la natura dei materiali costruttivi;
- la composizione dei gas reagenti;
- le modalità di smaltimento dei prodotti di reazione;
- le caratteristiche di resistenza meccanica e di utilizzo;
- la vita della cella.

Le celle a combustibile sono convenzionalmente classificate in base al tipo di elettrolita.

Distinguiamo celle:

- polimeriche o PFCF (Polymer Electrolytic Fuel Cell);
- alcaline o AFC (Alkaline Fuel Cell);
- ad acido fosforico o PEFC (Phosphoric Acid Fuel Cell);
- a carbonati fusi o MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell),
- ad ossidi solidi (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)
- a metanolo diretto (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC).

Il campo d'impiego di un tipo di FC è determinato dalle sue caratteristiche di funzionamento ed in particolare dalla temperatura di lavoro e dal tipo di combustibile utilizzato. In tabella ZZZ sono riportate in forma schematiche le caratteristiche tecniche delle principali celle a combustibile.

TIPI DI FC	ELETTRROLITA (IONI SCAMBIATI)	TEMP. (°C)	CATALIZZATORI	COMBUSTIBILE	OSSIDANTE	EFFICIENZA ELETTRICA (%)	STATUS
PEFC	Membrana polimerica ( $H^+$ )	70-100	Pt	$H_2$ , Gas riformati	$O_2$ , aria	40-60	Sistemi 5-250kW
AFC	KOH ( $OH^-$ )	60-120	Pt/Pd, Ni	$H_2$ puro	$O_2$ , aria	60	Sistemi 5-80kW
PAFC	Acido Fosforico ( $H^+$ )	160-200	Pt	$H_2$ , Gas riformati	$O_2$ , aria	40-50	Impianti dimostrativi fino 11 MW
MCFC	Carbonati Li e K ( $CO^{3-}$ )	600-700	Ni	$H_2$ , Gas riformati	$O_2$ , aria	45-55	Impianti dimostrativi fino 2 MW
SOFC	Ossidi di zirconio ( $O^-$ )	800-1000	-	$H_2$ , Gas riformati	$O_2$ , aria	45-60	Sistemi 25 kW Impianto 100 kW
DMFC	Membrana polimerica ( $H^+$ )	90-130	Pt lega Pt-Ru	Metanolo	$O_2$ , aria	40-60	Laboratorio

## 5 L'IMPATTO AMBIENTALE

L'idrogeno è un combustibile intrinsecamente pulito. Infatti, essendo completamente privo di carbonio, può essere bruciato senza produrre CO, CO<sub>2</sub> e particolato; è facilmente infiammabile per cui sostanzialmente non produce incombusti ed in ogni caso, allorquando la combustione non fosse completa, in ambiente sarebbe rilasciato solo idrogeno elementare o molecolare, completamente atossico; inoltre, trattandosi di un combustibile prodotto per via industriale, possiamo ritenerlo sostanzialmente privo di impurezze e, dunque, sono praticamente nulle le emissioni di composti solforati e/o diossine. Di fatto, l'unica possibile emissione inquinante derivante da impieghi diretti dell'idrogeno sono gli NO<sub>x</sub> termici che si generano bruciando in aria.

Tutto quanto detto nell'ambito della combustione diretta vale anche nel caso di consumo in celle a combustibile. Addirittura qui, usando l'aria come comburente, è praticamente assente la produzione di NO<sub>x</sub> termici che sono legati alla persistenza dell'azoto molecolare a temperature ben superiori ai 1.000 °C; si tratta, invero, di una condizione che nelle celle a combustibile non si raggiunge praticamente mai.

Naturalmente, sia nella combustione diretta che nell'impiego in celle a combustibile, la valutazione corretta dell'impatto ambientale dell'idrogeno non può prescindere dalle emissioni inquinanti del processo di produzione. Pertanto, solo se è stato prodotto mediante fonti rinnovabili, l'idrogeno può essere considerato un combustibile pulito.

## 6 LA PRODUZIONE DI IDROGENO

L'idrogeno non è una fonte primaria di energia, bensì un vettore energetico. Esso cioè non è disponibile liberamente in natura, se non in quantità molto ridotte, deve essere prodotto a partire da altri composti ed ogni processo di produzione richiede energia

L'idrogeno può essere generato facilmente impiegando energia chimica o elettrica; in tutto il mondo, però, sono in corso studi per al fine di individuare soluzioni ottimali per la produzione con energia termica.

Oggi nel mondo sono prodotti più di 500 Gm<sup>3</sup> di H<sub>2</sub>. Di questi il 96-96% deriva da combustibili fossili (ovvero impiegando energia chimica) ed il restante 3-4% dall'elettrolisi dell'acqua (impiegando energia elettrica). Da un punto di vista meramente energetico, però, i più convenienti sono l'elettrolisi (se l'apporto energetico avviene attraverso corrente elettrica) e lo steam reforming del metano (se l'apporto energetico avviene attraverso combustibili).

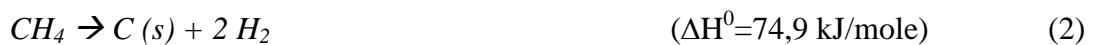
## 6.1 Lo steam reforming del metano

La produzione di idrogeno mediante uso di combustibili fossili può avvenire secondo differenti modalità. Attualmente il processo dello “steam reforming” del gas naturale (Steam Methane Reforming – SMR) è sicuramente il più efficiente e ampiamente utilizzato, oltre che il più economico. Attraverso lo steam reforming si produce circa il 47% dell'idrogeno mondiale.

La reazione principale di steam reforming del metano è:



Trattandosi di reazione fortemente esotermica, essa è favorita alle alte temperature. D'altronde per una corretta analisi termodinamica è necessario considerare almeno altre due reazioni.



La (2) è ancora una reazione endotermica ovvero favorita alle alte temperature; diversamente, la (3) è debolmente esotermica ovvero è favorita a bassa temperatura. Nel complesso ad alta temperatura sono favorite sia la (1) che la (2); quest'ultima, però, è indesiderata perché non solo determina una minore produzione di idrogeno, ma anche perché genera residui carboniosi solidi. Non potendo intervenire sulle temperature, per privilegiare la (1) non rimane che utilizzare rapporto di alimentazione acqua/metano ben più elevati del valore stechiometrico.

Figura 3



Reformer di medie dimensioni alimentato da gas naturale

Negli impianti di steam reforming solitamente esistono due reattori. Nel primo si opera a temperatura più bassa per consentire che il calore inizialmente possa essere trasferita mediante scambio termico superficiale. Nel secondo reattore, invece, si sale ulteriormente di temperatura(ben al disopra dei 1.000°C); iniettando ossigeno in opportuna quantità, incrementare i livelli termici a spese di una combustione endogena che consuma parte dell'idrogeno generato nel primo reattore. Può sembrare strano che si bruci idrogeno per generare idrogeno, ma in questo modo è possibile spostare a destra l'equilibrio della (1): il beneficio della maggiore conversione di CH<sub>4</sub> è più che

sufficiente per compensare il consumo di idrogeno; diversamente, ci sarebbero significative percentuali di CH<sub>4</sub> in uscita dal processo.

Successivamente, previa separazione della CO presente all'uscita dello steam reformer, è possibile aumentare la quantità di idrogeno prodotto favorendo la (3) ovvero operando a temperature considerevolmente più basse. La (3) è usualmente chiamata reazione di “*shift*”.

Nel processo tradizionale gli idrocarburi stessi rappresentano contemporaneamente il materiale di processo e la fonte energetica. In questa configurazione, il rendimento di conversione è circa il 65%, mentre negli impianti che impiegano cascami termici di altra natura (per esempio cogenerativi) sono stati raggiunti rendimenti fino all'80%.

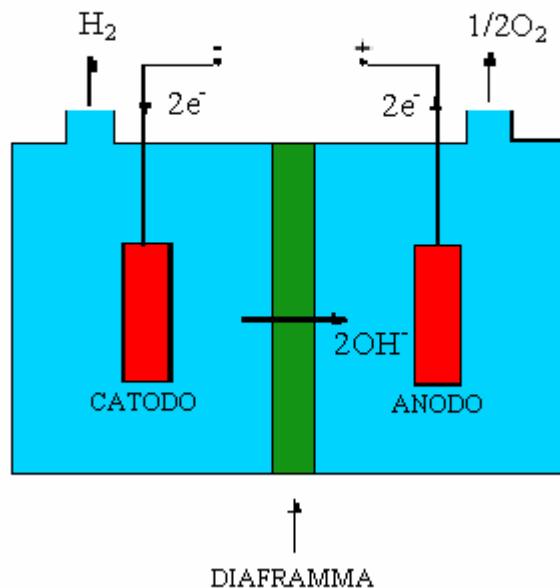
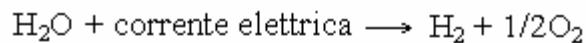
I costi dello SMR sono notevolmente inferiori a quelli dell'elettrolisi e competitivi con quelli delle altre tecnologie. Esso comporta inoltre un ridotto impatto ambientale. Il principale limite dello steam reforming è legato alla non rinnovabilità della materia prima, in quanto il metano, pur abbondante, è comunque un combustibile fossile potenzialmente destinato ad esaurirsi. Inoltre, c'è comunque una minima produzione di sostanze inquinanti, cosa che non avviene nel caso di elettrolisi con energia rinnovabile. In ultimo occorre anche considerare che il livello di purezza non è paragonabile a quello dell'elettrolisi: l'idrogeno prodotto mediante steam reforming contiene un certo tasso d'impurità che lo rende inadatto ad alcuni tipi di applicazioni.

## 6.2 L'elettrolisi dell'acqua

L'elettrolisi dell'acqua è un processo eletrolitico nel quale il passaggio di corrente elettrica causa la decomposizione dell'acqua in ossigeno ed idrogeno gassosi.

La cella eletrolitica è in genere composta da due elettrodi di un metallo inerte immersi in una soluzione eletrolitica e connessi ad una sorgente di corrente.

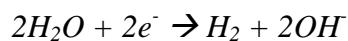
Figura 2



Schema dell'elettrolisi dell'acqua

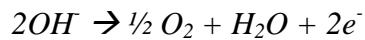
La corrente elettrica dissocia la molecola d'acqua negli ioni  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ . Sotto l'effetto del campo elettrico esterno, gli ioni  $\text{H}^+$  tenderanno ad accumularsi presso l'elettrodo negativo, il catodo, gli ioni  $\text{OH}^-$  presso l'elettrodo positivo, l'anodo.

L'eccesso di cariche positive in prossimità del catodo è eliminato da una reazione di semireazione di riduzione.



(reazione catodica)

Ugualmente l'eccesso di cariche negative in prossimità dell'anodo è eliminato da una semireazione di ossidazione.



(reazione anodica)

In definitiva, sotto l'effetto del campo elettrico avviene la seguente reazione di ossido-riduzione:



L'energia elettrica necessaria per la dissociazione elettrolitica dipende dalle prestazioni dell'elettrolizzatore, ma in generale, per produrre 1 kg di H<sub>2</sub> occorrono circa 180 MJ ovvero 5 kWh.

Nonostante sia la tecnologia più conosciuta, attualmente, solo il 4% dell'idrogeno prodotto a livello mondiale viene ottenuto grazie alla reazione di elettrolisi e solo per soddisfare richieste limitate di idrogeno estremamente puro. Il principale ostacolo che questa tecnologia incontra sono i costi, che a causa di un grande dispendio energetico, sono ancora troppo elevati. Inoltre, quanto più velocemente avviene la generazione dell'idrogeno, tanto maggiore è la potenza richiesta per chilogrammo prodotto. Così gli elettrolizzatori risultano molto più efficienti quando operano a bassa densità di corrente e, quindi, a bassi tassi di produzione. Attualmente si tende ad operare con voltaggi intorno a 1.85÷2.05 V e densità di corrente di 2000 A/m<sup>2</sup>, con rendimenti intorno al 72÷80%. Per aumentare il rendimento e diminuire i costi, si prevede l'applicazione dell'elettrolisi con vapore ad alta temperatura (900-1000 °C). Infatti, l'alta temperatura del sistema accelera le reazioni, riduce le perdite d'energia dovute alla polarizzazione degli elettrodi ed accresce l'efficienza complessiva.

### 6.3. La produzione per via termica

La dissociazione spontanea dell'acqua o termolisi è una reazione fortemente endotermica. Ad elevata temperatura, avviene in maniera spontanea, benché solo oltre i 1.700°C sono evidenti percentuali apprezzabili di dissociazione; addirittura per la completa dissociazione della molecola di

acqua in idrogeno e ossigeno, a pressione atmosferica, sono richieste temperature superiori ai 3200°C.

Gli elevati livelli termici richiesti dalla termolisi possono essere raggiunti grazie all'energia solare: infatti, mediante specchi convergenti, è possibile portare ad elevata temperatura l'acqua presente nel reattore termico verso cui è riflessa, in forma concentrata, l'energia radiante

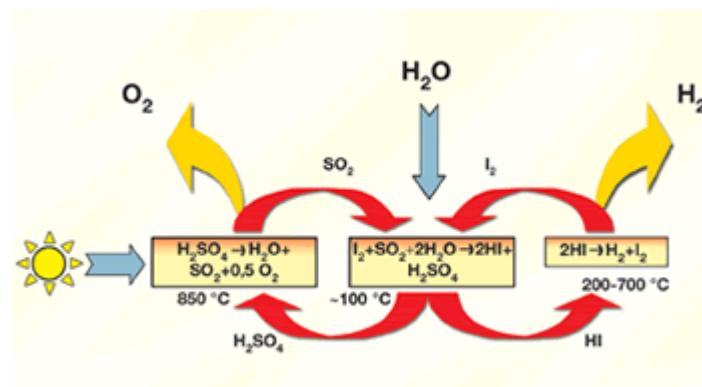
I problemi principali con gli impianti di termolisi sono i bassi tassi di efficienza di conversione, le grosse perdite di calore e la difficoltà di procedere alla separazione ad alta temperatura dell'idrogeno prodotto.

Diversamente, al fine di abbassare le temperature operative, è possibile procedere per via termochimica. In ENEA l'argomento è ritenuto di grande interesse ed è oggetto di studio.

Il programma ENEA di ricerca e sviluppo dei processi per la produzione di idrogeno con sistemi solari a concentrazione è orientato sui seguenti obiettivi:

- elevata efficienza nella conversione da energia solare a idrogeno;
- ciclo chimico che possa essere realizzato in impianti relativamente semplici e con processi affidabili;
- uso di sostanze chimiche a basso impatto ambientale, disponibili in abbondanza e a basso costo.

Figura VVV



Schema della separazione di idrogeno mediante ciclo zolfo-iodio

Tra i processi che sono ad uno stadio di ricerca più avanzato nei laboratori ENEA va evidenziato il processo zolfo-iodio. Inizialmente il processo zolfo-iodio fu proposto per essere alimentato dal calore prodotto da un reattore nucleare a gas; in seguito è stata sviluppata una versione solare.

Esso è basato sulle seguenti reazioni:



Il ciclo zolfo-iodio si basa su tre reazioni fondamentali:

- la produzione degli acidi solforico e iodidrico (reazione esotermica a bassa temperatura);
- la dissociazione dell'acido solforico con produzione di vapore acqueo, ossigeno ed anidride solforosa, quest'ultima riciclata alla fase di produzione degli acidi;
- la dissociazione catalitica dell'acido iodidrico con produzione di idrogeno e iodio, che viene riciclato alla reazione di produzione degli acidi (reazione debolmente endotermica con temperature variabili in funzione dei catalizzatori e delle condizioni operative).

La concentrazione dell'acido solforico e le successive operazioni fino ad arrivare ai prodotti della sua dissociazione, rappresentano le fasi in cui è richiesta la maggior parte del calore di processo ad alta temperatura.

Sono stati già realizzati nel mondo alcuni impianti sperimentali che hanno dimostrato la fattibilità della produzione continua di idrogeno.

## 7 L'ACCUMULO DELL'IDROGENO

Gli odierni impieghi dell'idrogeno prevedono che esso venga utilizzato nei pressi del luogo di produzione e in tempi rapidi, per cui l'efficienza dei sistemi di accumulo è attualmente di scarso interesse. Al contrario, il problema dell'accumulo è particolarmente critico quando si utilizza l'idrogeno come vettore energetico: quando produzione e consumo sono separati nel tempo, infatti, occorre giocoforza prevedere un idoneo sistema di accumulo.

I problemi tecnici connessi con l'accumulo dell'idrogeno derivano dalle sue caratteristiche chimico fisiche: esso è il combustibile con la massima densità energetica riferita alla massa, ma è anche quello con la minima densità energetica riferita al volume, sia allo stato gassoso che liquido.

Al di là di tecniche ancora in fase di sperimentazione e studio, esistono sostanzialmente tre tecnologie ampiamente consolidate. L'idrogeno, infatti, può essere accumulato:

- in forma gassosa all'interno di serbatoi in pressione;
- in forma liquida;
- mediante idruri metallici.

Prima di entrare nello specifico delle singole tecniche sono opportune due precisazioni.

Quando occorre scegliere come accumulare l'idrogeno, il principale vincolo è spesso costituito dagli spazi a disposizione. La valutazione degli ingombri, dunque, è quasi sempre il primo parametro da considerare per la scelta del sistema più idoneo. I volumi esterni, però, non dipendono solo dalla quantità di idrogeno stoccati, ma, spesso, sono pesantemente condizionati dalle strutture di contenimento: dunque, quando occorre confrontare più sistemi in termini di densità energetica occorre anche considerare gli ingombri dei serbatoi.

Tabella XXX

Combustibile	Densità di energia [kWh/kg]	Densità di energia [kWh/litro]
Benzina	33,3	8,6
Metano liquefatto	13,9	5,8
Idrogeno liquefatto	33,3	< 3

Densità energetica di benzina, metano liquefatto ed idrogeno liquefatto

L'idrogeno è il combustibile con la massima densità energetica riferita alla massa, ma è anche quello con la minima densità energetica riferita al volume, sia allo stato gassoso che liquido. In tabella XXX, per esempio, sono riportate le densità di energia in massa ed in volume di benzina, metano liquefatto ed idrogeno liquefatto.

## 7.1 L'accumulo in forma gassosa

E' il metodo più semplice e più utilizzato. Consiste nella compressione in bombola, a temperatura ambiente ed a pressione di 200 bar (20 MPa) ed oltre.

Sulla base dei serbatoi attualmente disponibili in commercio e facendo riferimento all'intero sistema combustibile/serbatoio, la densità minima è pari a 0,5 kWh/kg ed è relativa a recipienti in pressione in acciaio capaci di operare a 200 bar (20 MPa), mentre la massima raggiunge i 2,15 kWh/kg e si riferisce a serbatoi in materiale composito che possono resistere fino a 250 bar (25 MPa). Si noti che la densità energetica in massa dell'idrogeno è pari a 33,3 kWh/kg. Procedendo all'accumulo in forma gassosa, la densità energetica per unità di massa dell'intero sistema di accumulo scende di almeno un ordine di grandezza. E' evidente quale sia l'influenza in peso del sistema di accumulo.

Si può ulteriormente incrementare la densità energetica dell'idrogeno gassoso, salendo ancora di pressione, ma in questo caso sono richiesti serbatoi in materiale composito rinforzati con

fibre di carbonio. Gli sviluppi più recenti hanno permesso di raggiungere pressioni fino a 700 bar (700 MPa): in questo si arriva ad una densità di energia di circa 1,3 kWh/litro ovvero circa la metà della densità dell'idrogeno liquido.

## 7.2 L'accumulo in forma gassosa

Per incrementare la densità di energia, l'idrogeno è liquefatto a  $-253^{\circ}\text{C}$ , ma anche in queste condizioni la densità di energia è circa un 1/3 di quella della benzina. Oltre a questa limitazione, occorre anche considerare gli ulteriori svantaggi di una progressiva perdita di idrogeno liquido per evaporazione (1-2% al giorno) e del dispendio energetico necessario per il mantenimento di condizioni criogeniche (si tratta di circa il 30% dell'energia contenuta nell'idrogeno liquefatto).

## 7.3 L'accumulo mediante idruri metallici

Gli idruri metallici sono leghe di magnesio, alluminio, ferro o lantanio, che contengono all'interno della struttura cristallina composti di nichel, vanadio, titanio, cromo, terre rare, tutti in grado di assorbire idrogeno nello spazio interatomico.

Il processo di carica-scarica è reversibile e si ottiene attraverso processi di assorbimento esotermico e desorbimento endotermico. Inoltre, usando leghe con differenti composizioni, è possibile ottenere sistemi in grado di rilasciare l'idrogeno a differenti pressioni. Ponendo l'idruro metallico in polvere all'interno di contenitori, dunque, è possibile accumulare idrogeno allo stato “solido”.

Gli idruri sono suddivisi in funzione della temperatura di assorbimento/desorbimento: quelli a bassa temperatura operano tra i  $20$  ed i  $90^{\circ}\text{C}$ , quelli ad alta temperatura possono spingersi fino a  $300^{\circ}\text{C}$ . Gli idruri ad alta temperatura sono quelli con la maggior capacità di accumulo; la pressione

di assorbimento è compresa tra 33 e 55 bar (3,3 e 5,5 MPa), mentre quella di rilascio varia 0,7 e 10 bar (0,07 e 1 MPa).

Con gli idruri metallici è possibile raggiungere densità di energia comprese tra 2,7 e 3,4 kWh/litro ovvero anche migliori dell'accumulo in forma liquida. Un ulteriore vantaggio è costituito dall'elevato livello di sicurezza che il sistema permette di raggiungere, essendo il rischio di perdite di idrogeno, anche a seguito di collisioni, quasi nullo.

Pur tuttavia, gli alti costi di gestione, il peso elevato, la limitata capacità di immagazzinamento in termini massici, la progressiva riduzione della capacità di accumulo nel tempo, ne limitano fortemente la convenienza.

## 8 L'INTEGRAZIONE DELL'IDROGENO NEI SISTEMI ENERGETICI

In generale, l'integrazione dell'idrogeno nei sistemi energetici è interessante per:

- servire le utenze isolate
- recuperare energia altrimenti dispersa;
- per ragioni di carattere ambientale.

La prima finalità ha già valenze applicative perché consente di risolvere il problema dell'autonomia energetica delle utenze isolate.

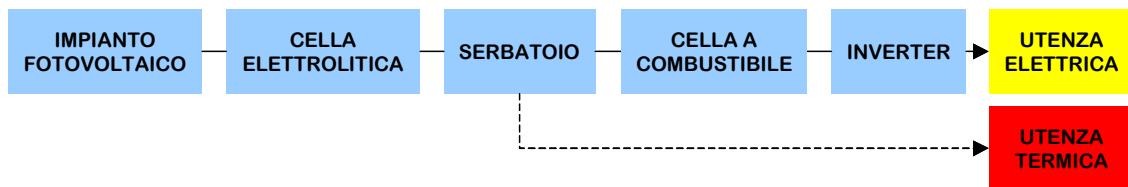
La seconda finalità è tecnicamente possibile laddove sia rivolta all'ottimizzazione dei sistemi di generazione distribuita, ma è spesso poco competitiva dal punto di vista economico.

L'ultima finalità, infine, deve essere inquadrata in un'ottica di medio/lungo periodo perché necessita di massicci investimenti infrastrutturali ed è, per lo meno, subordinata alla creazione di un'idonea rete territoriale di distribuzione dell'idrogeno.

## 8.1 L'idrogeno al servizio delle utenze isolate

Nei luoghi non serviti da reti di distribuzione territoriale l'idrogeno consente di raggiungere l'autonomia energetica con un'affidabilità senza pari. Pensiamo, per esempio, ad una baita di montagna non servita dalla rete elettrica ed impossibilitata ad essere raggiunta da autocisterne per il trasporto di GPL; in questa ipotesi non è possibile ricorrere ad un gruppo elettrogeno. Ovviamente, tutto l'input energetico non può che provenire da fonte rinnovabile. Nel caso in questione, ipotizziamo che la baita abbia integrato nel tetto un impianto fotovoltaico.

Figura ZZZ



Possibile configurazione di impianto di un'utenza isolata

Con la configurazione di impianto riportata in figura ZZZ, il problema dell'autonomia energetica è completamente superabile a patto che il serbatoio sia opportunamente dimensionato e che le utenze termiche possano impiegare idrogeno.

Nell'impianto sopra descritto (che peraltro può essere ulteriormente integrato con pannelli solari termici) il ruolo dell'idrogeno è fondamentale in quanto funge da sistema di accumulo a medio termine ovvero consente di poter superare anche fasi di perdurante assenza del Sole. In nessun altro modo sarebbe possibile l'accumulo, si badi bene, a tempo indeterminato: infatti, l'accumulo elettrico mediante batterie è limitato nel tempo e, comunque, comportando la necessità

di procedere alla periodica sostituzione degli accumulatori elettrici, offre minori garanzie in termini di affidabilità.

## **8.2 Le finalità di recupero energetico**

L'idrogeno non è una fonte energetica e la sua integrazione nella generazione di potenza in linea di massima non determina benefici di tipo energetico. Nel momento in cui l'idrogeno dovesse consentire di immagazzinare energia altrimenti dispersa, si determinerebbe un evidente recupero energetico ed, in questo caso, l'idrogeno potrebbe essere considerato anche una fonte energetica.

Invero, si tratta di uno scenario piuttosto remoto che, però, potrebbe divenire realistico nel momento in cui la ricerca tecnica e scientifica dovesse rendere disponibile una valida tecnologia per produrre idrogeno per via termica a temperatura non troppo alta. In questo caso, infatti, l'idrogeno potrebbe essere prodotto attraverso il solare a concentrazione, divenendo a tutti gli effetti una fonte energetica flessibile e pulita.

Inoltre, sarebbe finalmente possibile l'accumulo di energia termica ovvero per la cogenerazione si aprirebbero nuovi scenari. Particolarmenre favorita potrebbe essere la micro-cogenerazione, che usualmente non consente di avere rendimenti di generazione elettrica elevati e genera cascami termici percentualmente più rilevanti.

## **8.3 I vantaggi ambientali dell'idrogeno**

L'integrazione dell'idrogeno nei sistemi energetici di città e zone ad elevata densità abitativa è sicuramente auspicabile per ragioni ambientali. L'idrogeno non è necessariamente un vettore energetico pulito perché il suo impatto ambientale dipende dalla fonte energetica impiegata per la produzione. In ogni caso, però, l'idrogeno consente di delocalizzare l'inquinamento. Infatti, eventuali emissioni inquinanti sono generate all'atto della produzione e non del consumo (a meno di

eventuali NOx termici); diversamente, ogni altro combustibile genera il grosso dell'inquinamento all'atto dell'impiego. Così laddove esiste una domanda di energia fortemente concentrata nello spazio, come nelle città, impiegando combustibili tradizionali è necessario dover convivere con forti concentrazioni di agenti inquinanti; diversamente, con l'idrogeno è possibile consumare energia, anche in forma massiccia, con un impatto ambientale su scala locale addirittura risibile.

D'altronde, la produzione centralizzata di idrogeno teoricamente consente di generare energia con minore impatto ambientale perché su operando su larga scala è possibile adottare accorgimenti non proponibili procedendo nell'ambito di una produzione distribuita.

Per meglio capire quanto detto si pensi al problema del particolato solido che rappresenta una grave minaccia per la salute in molte città. La formazione del particolato è, comunque, riconducibile all'impiego di idrocarburi carboniosi: il particolato non è generato solamente dai veicoli a motore, ma è prodotto da caldaie, scaldini, fornelli, centrali termiche e quanto altro immette in atmosfera residui da combustione. Orbene, nelle città a causa di consumi intensivi, le concentrazioni di particolato superano di sovente i limiti di legge e ben poco è possibile fare senza la collaborazione della cittadinanza ovvero senza limitare i consumi. L'idrogeno è una soluzione al problema: in primo luogo, perché in genere i grossi impianti industriali sono situati in zone industriali solitamente non a diretto contatto con la popolazione e, comunque, con sufficienti spazi aperti che agevolano la dispersione in ambiente delle immissioni inquinanti; in secondo luogo, perché negli impianti di grossa taglia è possibile controllare meglio la combustione (ovvero intervenire direttamente sul meccanismo di formazione del particolato), nonché ricorrere a sistemi e tecniche di filtrazione generalmente più efficienti di quelle adottabili nel caso di generazione distribuita.

Perché allora gli autoveicoli e le caldaie non funzionano ad idrogeno. Al di là di considerazioni di carattere economico che potrebbero rientrare grazie ad economie di scala, l'integrazione dell'idrogeno nei sistemi energetici non avviene a causa della mancanza della materia prima. Infatti, manca sul territorio una rete distributiva per approvvigionare le utenze domestiche;

così come non esistono stazioni di rifornimento che possano rifornire i veicoli a motore alla pari di benzina e gasolio. Attualmente c'è una situazione di stallo: costruttori e produttori attendono che sia costruite le reti così da poter immettere sul mercato i propri prodotti; d'altronde, nessuno costruisce le reti perché non c'è una domanda di idrogeno da soddisfare.

La realtà è che la presunta economia all'idrogeno tanto invocata è per ora un'utopia. Ed in assenza di interventi di carattere pubblico (anche solo in termini direttivi) tale rimarrà per lungo tempo. Solo una novità dirompente potrebbe cambiare le cose: potrebbe essere una nuova tecnologia in grado di generare idrogeno per via termica in maniera competitiva; oppure un sistema di accumulo in grado di stoccare l'idrogeno con densità paragonabili a quella della benzina.

In ogni caso, l'idrogeno sarebbe uno strumento formidabile per sviluppare piani di mobilità sostenibile: infatti, se i veicoli a motore oggi consumassero idrogeno ci sarebbero vantaggi ambientali senza sostanziali penalizzazioni di carattere energetico. In generale, infatti, i motori a combustione interna hanno rendimenti del 25÷35% se alimentati a benzina, del 30÷40% se alimentati a gasolio. Adottando celle a combustibile con rendimento pari al 40÷60% ed ipotizzando che l'idrogeno provenga da un processo di steam reforming (ovvero con rendimento del 65%), si ottiene che il rendimento complessivo del sistema integrato produzione/consumo oscillerebbe tra il 26% ed il 39%. In termini di energia primaria consumata, non cambierebbe molto, ma in termini ambientali le cose sarebbero completamente diverse e l'aria nelle nostre città migliorerebbe non poco. Diversamente, impiegando l'idrogeno direttamente in un motore ad accensione comandata (scelta caldeggiata dalla BMW) l'impiego dell'energia primaria sarebbe sicuramente meno efficiente a causa dell'incidenza dei costi energetici di produzione dell'idrogeno.

*Estratto dalla Tesi di Dottorato in Ingegneria dei Sistemi Termomeccanici  
dell'Ing. Claudio Laterza*