

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, CHIMICA, AMBIENTALE E DEI MATERIALI

CORSO DI LAUREA:

LM-22 INGEGNERIA CHIMICA E DI PROCESSO

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

Hydrogen's Journey: storia, progresso e futura sostenibilità

Produzione, trasporto e stoccaggio secondo stato fisico, materiali qualificanti e gestione delle sfide operative - i pilastri della rivoluzione energetica globale

CANDIDATO

Angelo Venditto

RELATORE:

Chir.mo Prof. Piero Morelli

Sessione I

Anno Accademico 2023/2024

*“Dicono che si vive una volta sola, ma non è così, si muore una volta sola.
La vita è bella perché dura poco ... circa 24 ore alla volta.”*

INDICE

UN CAPITOLO DI CONOSCENZA PREGRESSA	7
L'INDUSTRIA 5.0.....	7
GRIGIO, BLU, VIOLA O VERDE?.....	8
IDROGENO BIANCO – UN VALIDO SUPPORTO ALLA TRANSIZIONE ENERGETICA	9
LA CHIMICA DELL'IDROGENO - ANTICO E PROBLEMATICO QUANTO RIVOLUZIONARIO	11
I PROBLEMI LOGISTICI DELL'IDROGENO – A PRESCINDERE DAL COLORE	13
PROPRIETA' DELL'IDROGENO COME COMBUSTIBILE	14
I PERICOLI DELL'IDROGENO – LA SICUREZZA IN PRIMIS	15
IDROGENO GRIGIO E BLU – IL PASSATO, IL PRESENTE	18
<i>STEAM REFORMING DEL METANO</i>	18
<i>CARBON CAPTURE, STORAGE & UTILIZATION [CCSU]</i>	23
IDROGENO VERDE	25
DOVE SIAMO ARRIVATI CON L'IDROGENO VERDE	25
LA TRANSIZIONE ENERGETICA	27
IL PROBLEMA DELL'IDROGENO NELLA TRANSIZIONE ENERGETICA ITALIANA.....	30
<i>I PRIMI PICCOLI PASSI AVANTI IN ITALIA</i>	33
LE ATTUALI TECNOLOGIE VERDI.....	34
<i>ELETTROLISI DELL'ACQUA</i>	34
ELETTROLIZZATORI ALCALINI (AEL)	35
ELETTROLIZZATORI A MEMBRANA ELETTROLITICA POLIMERICA (PEM)	36
ELETTROLIZZATORI A OSSIDO SOLIDO (SOE).....	36
<i>LA FOTOSINTESI ARTIFICIALE – ATTUALITA' E SVILUPPI INNOVATIVI</i>	37
SVILUPPI INNOVATIVI PER FOTOSINTESI ARTIFICIALE.....	40
SELEZIONE DEL MATERIALE.....	40
INNESCO DELLA REAZIONE TRAMITE FOTOREATTORE.....	41
SISTEMI INNOVATIVI DI PRODUZIONE DI IDROGENO DA ENERGIE RINNOVABILI	45
<i>PROGETTO FISR VETTORE IDROGENO</i>	45
<i>IMPIEGO DELL'ALGA VERDE CHLAMYDOMONAS REINHARDTII PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO</i>	45
TRATTAMENTO IDROGENO GAS	47
PURIFICAZIONE DELL'IDROGENO –	47
<i>SEPARAZIONE A MEMBRANA</i>	48
<i>ASSORBIMENTO</i>	48
<i>ADSORBIMENTO</i>	48
<i>FORMAZIONE DI IDRATI</i>	49
TRASPORTO DI IDROGENO GAS	50
<i>IL LEGAME DELL'IDROGENO GAS AD UN CARRIER</i>	51
<i>MATERIALI UTILIZZATI PER IDROGENODOTTI – INTRODUZIONE AL MONDO DELL'INFRAGILIMENTO DA H2</i>	52
<i>IDROGENODOTTI IN ITALIA</i>	55
STOCCAGGIO DI IDROGENO GAS	57
<i>LA PROBLEMATICA DELLO STOCCAGGIO DI IDROGENO</i>	59
<i>SVILUPPI INNOVATIVI STOCCAGGIO IDROGENO GAS - IL FUTURO AD UN PASSO DA NOI</i>	61
TRATTAMENTO IDROGENO LIQUIDO	63
INTRODUZIONE AL MONDO LIQUIDO	63
SINTESI IDROGENO LIQUIDO – VERSO UNA NUOVA VIA PER LA SOSTITUZIONE DEI COMBUSTIBILI FOSSILI	65
TRASPORTO DI IDROGENO LIQUIDO.....	66
<i>TRASPORTO VIA TERRA O VIA GASDOTTI ?</i>	67
STOCCAGGIO DI IDROGENO LIQUIDO.....	69
<i>STOCCAGGIO MAGNETICO DI IDROGENO LIQUIDO ALTAMENTE EFFICIENTE</i>	73

LOHC - LO STOCCAGGIO DI IDROGENO IN TRASPORTATORI LIQUIDI ORGANICI	77
TRATTAMENTO IDROGENO SOLIDO.....	79
OTTENIMENTO IDROGENO IN SOLIDI	79
ACCUMULO IDROGENO TRAMITE IDRURI METALLICI.....	81
ACCUMULO IDROGENO TRAMITE STRUTTURE ORGANO-METALLICHE (MOF).....	86
ACCUMULO IDROGENO IN MATERIALI A BASE DI CARBONIO.....	87
ACCUMULO IDROGENO IN ZEOLITI.....	88
CONCLUSIONI SUL TRATTAMENTO IDROGENO	89
SPILLOVER IDROGENO.....	90
ASSORBIMENTO IDROGENO IN LEGHE AD ALTA ENTROPIA (HEAs)	92
INTERAZIONI IDROGENO CON I METALLI	95
INTRODUZIONE AI FENOMENI PRINCIPALI	95
ELEMENTI CHE PROMUOVONO L'INGRESSO DELL'IDROGENO NEI METALLI	97
INTERAZIONE IDROGENO CON I DIFETTI.....	98
DIFETTI PUNTUALI.....	98
DISLOCAZIONI	99
BORDI INTERNI.....	100
SOLUTI E COMPLESSI DI SOLUTO-DIFETTO	100
DANNEGGIAMENTI DA IDROGENO – NON SOLO INFRAGILIMENTO	101
ATTACCO DA IDROGENO.....	102
BLISTERING.....	104
FORMAZIONE DI IDRURI METALLICI.....	105
SHATTER CRACKS, FLAKES, FISHEYES	105
MICROPERFORAZIONE DA IDROGENO.....	106
DEGRADAZIONE DELLE PROPRIETÀ DI FLUSSO	106
CRICCHE INDOTTE DA IDROGENO.....	106
HYDROGEN EMBRITTELMENT	107
HYDROGEN ENHANCED DECOHESION MECHANISM (HEDE)	109
HYDROGEN ENHANCED LOCAL PLASTICITY MODEL (HELP)	109
ADSORPTION-INDUCED DISLOCATION EMISSION (AIDE).....	109
HYDROGEN ENHANCED MACROSCOPIC DUCTILITY (HEMP)	110
HYDROGEN CHANGED MICRO-FRACTURE MODE (HAM).....	110
HYDROGEN ASSISTED MICRO VOID COALESCENCE (HDMC).....	110
PREVENZIONE.....	111
LE NORMATIVE – VERSO LA MIGLIOR SELEZIONE DEI MATERIALI.....	112
MATERIALI IN SERVIZIO IDROGENO VERDE	114
ZONA PRODUZIONE – ELETTROLIZZATORI.....	114
ELEMENTI COSTITUTIVI DEGLI IMPIANTI ELETTROLITICI – ITALIA.....	117
NORMATIVA ISO 11114-4 PER LA QUALIFICA DI MATERIALI.....	119
TEST DEL DISCO [METODO A].....	119
TEST FRATTURA MECCANICA [METODO B].....	121
METODO DI PROVA PER DETERMINARE LA RESISTENZA A ROTTURA DA IDROGENO DI CILINDRI IN ACCIAIO [METODO C].....	123
ZONA TRASPORTO – IDROGENODOTTI	125
ASME B31.12-2019 “Hydrogen Piping and Pipelines”.....	128
ASTM G142-98 “Standard Test Method for Determination of Susceptibility of Metals to Embrittlement in Hydrogen Containing Environments at High Pressure, High Temperature or Both”.....	128
CONDOTTI IN X42 o X52? – COSA SONO GLI STANDARD API.....	130
PROVA IDRAULICA.....	132
ZONA STOCCAGGIO – RECIPIENTI IN PRESSIONE	133

ASME BPVC – SEZIONE VIII – DIV.3	133
GERMAN AD 2000 CODE ON PRESSURE VESSELS – 2018.....	136
LINEE GUIDA FKM PER COMPONENTI SECONDARI	137
CONCLUSIONI QUALIFICA E REGOLAMENTAZIONE	139
ECONOMIA IDROGENO VERDE	140
CONCLUSIONI E CONSIDERAZIONI FINALI	144
LE IDEE DEL FUTURO	144
I PRIMI PASSI VERSO LA RIVOLUZIONE – LA MOTIVAZIONE	145
LA CRISI È QUI ED ORA	146
LE SOLUZIONI POSSONO ESSERE QUI ED ORA.....	147
LE CARATTERISTICHE DI UN APPROCCIO VINCENTE	149
UN MOTIVO IN PIU’: UNA RIVOLUZIONE GIA’ INIZIATA	150
PERCHE’ L’IDROGENO DOVREBBE ESSERE ACCETTATO	150
LA COLLABORAZIONE MOLECOLE-ELETTRONI	151
I VANTAGGI DI UNA COLLABORAZIONE MONDIALE	152
I PROBLEMI	153
IL PIANO IN 10 STEP AMBIZIOSO E CONCRETO DI ALVERA’ PER IL MONDO	153
RINGRAZIAMENTI	ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.
RIFERIMENTI.....	2

INTRODUZIONE

LA COLLABORAZIONE TRA CHIMICA E MECCANICA

Lo scopo di questa relazione è di fornire una visione panoramica sulla produzione, trasporto, stoccaggio e impiego dell'idrogeno nei suoi diversi stati fisici fino ad oggi, per poi applicare queste conoscenze all'ambito meccanico, in particolare valutando i problemi rispetto allo stato dell'arte al fine di selezionare i migliori materiali resistenti ai fenomeni di danneggiamento da idrogeno.

Una particolare nota di attenzione verrà data anche a sviluppi innovativi che potrebbero risolvere alla base i problemi che vedremo, seppur ancora non in grado di subire uno scale-up a livello industriale.

Infine, in ambito meno tecnico, un piano innovativo e concreto per riuscire a portare sul mercato l'utilizzo della molecola, attraverso collaborazioni mondiali e sinergia tra molecole ed elettroni.

UN CAPITOLO DI CONOSCENZA PREGRESSA

L'IMPLICAZIONE PRIMA DELLO SVILUPPO

L'INDUSTRIA 5.0

Può essere utile contestualizzare il periodo storico che stiamo vivendo, in vista dell'ormai imminente *Industria 5.0*.

Questo concetto offre una visione differente dall'era del 4.0 basata sulla digitalizzazione, sottolinea l'importanza della ricerca e dell'innovazione per supportare un'industria che sia al servizio dell'umanità nel lungo termine e che rispetti i limiti del pianeta.

Si cerca dunque un equilibrio tra lo sviluppo economico e la soluzione dei problemi sociali e ambientali, mettendo alla luce tre elementi fondamentali: la centralità dell'uomo, la sostenibilità e la resilienza.



Figura 1 - Industria 5.0

Perché quindi si parla di idrogeno?

“Si parla sempre più di idrogeno come vettore energetico, non solo nei paesi più avanzati dal punto di vista delle strategie (vedi Germania, Giappone, parte degli USA, ecc.) ma adesso anche in Italia. Recentemente il Ministero dell'Università e della Ricerca italiano ha pubblicato le prime linee guida per la strategia nazionale sull'idrogeno. Citando dal sito del Ministero, il documento mette in rilievo “la produzione e l'impiego dell'idrogeno come risorsa energetica nel prossimo decennio e il ruolo

dell'Italia nell'ambito del Green Deal europeo e del programma quadro per la ricerca e l'innovazione”.

- Prof. Alessandro Abbotto, direttore del dipartimento di scienza dei materiali dell'UniMi (2020)

È evidente dunque come, da più di due anni, si sia resa nota la disciplina che si vuole avere nell'approcciarsi alla "molecola del futuro". L'idrogeno rappresenta un anello chiave per la sostenibilità e la funzionalità dei futuri sistemi energetici decarbonizzati. È inderogabile però, distinguere quelli che vengono definiti **i colori dell'idrogeno**.

GRIGIO, BLU, VIOLA O VERDE?

Per *idrogeno grigio*, si intende una molecola prodotta da combustibili fossili, in particolare dal metano tramite la nota reazione di steam reforming, che produce CO₂.

Se la stessa reazione viene associata alla cattura della CO₂ prodotta, si parla invece di *idrogeno blu*.

Il migliore e l'unico veramente pulito corrisponde all'*idrogeno verde*, che assicura due importanti vantaggi che lo rendono un vettore energetico promettente:

- L'utilizzo primario di fonti di tipo rinnovabile: si garantisce flessibilità e resilienza al sistema energetico
- Emissioni pari a zero (rilascio di vapore acqueo): viene favorita la decarbonizzazione

Le tecnologie verdi ad oggi sono già più mature e vengono utilizzate in molti ambiti, anche se ancora di nicchia. Purtroppo, al momento, è l'idrogeno grigio a coprire la maggior parte della produzione.

Nelle argomentazioni successive ci si soffermerà proprio su metodi di produzione e sviluppi innovativi che l'idrogeno verde potrà apportare alla società mondiale.

Una piccola fetta della torta va anche all'*idrogeno viola*, di cui non tratteremo, ma ideale alternativa alla produzione in verde. La molecola, infatti, viene estratta dall'acqua usando la corrente prodotta da una centrale nucleare, cioè anche qui a zero emissioni di CO₂ con prodotto 100% de-carbonizzato.

In questo capitolo invece, si vuole descrivere la chimica della molecola, utile successivamente a comprendere le problematiche relative al caso in studio e tutto ciò che fino ad oggi è stato sviluppato in merito alla sua produzione, dal punto di vista, per intendersi, *grigio e blu e verde*.

IDROGENO BIANCO – UN VALIDO SUPPORTO ALLA TRANSIZIONE ENERGETICA

È noto che l'idrogeno sia la molecola più abbondante nell'universo. Ma, tradizionalmente, si è pensato che l'idrogeno fosse presente in natura solo come componente di altri gas, cioè non allo stato puro, o solo in piccola parte.

Questa posizione è in discussione da qualche anno, soprattutto dopo che, da qualche mese a questa parte, la *Française d'Énergie* (FDE) ha scoperto un grande giacimento di idrogeno naturale, durante i lavori di verifica del rischio di sacche di grisù nelle miniere abbandonate della regione della Lorena, in Francia.

Si ritiene che il bacino della Lorena contenga 46 milioni di tonnellate di idrogeno naturale, o bianco, pari alla metà dell'attuale produzione mondiale annuale di idrogeno.

Si parla di una risorsa che si ricava da un processo geochimico naturale nelle profondità della crosta terrestre, tramite reazioni chimiche tra l'acqua ed i minerali ricchi di ferro, o derivante dall'azione della radioattività naturale della crosta, in grado di separare le molecole d'acqua. Anche l'attrito lungo le faglie può essere fattore generante, così come l'attività di alcuni batteri.

Ciò che si riteneva impossibile ha fatto un passo avanti verso la realtà, l'idrogeno può trovarsi naturalmente presente nella crosta e nel mantello terrestre, e ancora più importante, in grandi quantità.

E come accade spesso con le scoperte innovative, il ritrovamento è stato accidentale, mentre geologi della zona stavano valutando le potenzialità di un giacimento di metano.

La Lorena, infatti, ospita grandi giacimenti di carbone, che in passato veniva estratto in numerose miniere. Uno dei siti estrattivi più importanti si trova presso la cittadina di Folschviller.



Figura 2 - Una miniera di carbone abbandonata a Forbach, nella Lorena, nel territorio in cui è stato trovato l'idrogeno naturale

Qui il sottosuolo contiene notevoli quantità di metano. I ricercatori hanno calato una sonda fino a 1200 metri di profondità per analizzare i gas disciolti nelle acque presenti tra le rocce dell'area. L'obiettivo era valutare se fosse redditizio un eventuale sfruttamento del metano contenuto al loro interno. Le analisi hanno rivelato percentuali elevate di idrogeno libero, che aumentavano con la profondità fino a toccare il 20% nel punto più profondo raggiunto dalla sonda. Questi valori hanno portato i ricercatori a ipotizzare che a 3000 metri di profondità la percentuale di idrogeno potrebbe superare il 90%.

Ad oggi, l'unico deposito di idrogeno bianco sfruttato al mondo è quello di Bourakèbougou, nel Mali occidentale, dove si producono 5 tonnellate l'anno.

Toccherà ora ai geologi francesi dimostrare che le loro ipotesi sul giacimento siano esatte, cioè che la concentrazione di idrogeno continui a crescere con la profondità. Per farlo sarà necessario realizzare numerosi pozzi che raggiungano i 3000 metri di profondità in cui calare le sonde.

L'idrogeno libero è stato trascurato fino a qualche anno fa, perché si pensava che si trovasse in quantità ridotte e a profondità troppo elevate. Con questa scoperta potremmo avere accesso ad una quantità di idrogeno sufficiente a soddisfare la richiesta globale, con un enorme contributo alla transizione energetica.

E sui costi? Secondo un documento pubblicato a febbraio su richiesta della *Commissione europea* dall'iniziativa *Earth2*, un organismo francese che riunisce industria e gruppi di ricerca, il prezzo potrebbe aggirarsi attorno ad **1 euro al chilo**, a differenza dell'H₂ verde che raggiunge al momento i 6 euro.

Di base, l'idrogeno è il più diffuso elemento nell'universo, ma sulla terra è combinato con altri elementi. È infatti presente nell'atmosfera solo in piccolissima concentrazione perché, data la sua leggerezza, tende a sfuggire al campo gravitazionale e a disperdersi nello spazio.

Il suo peso specifico corrisponde di fatto a 0.0899 g/L (ben 14.4 volte più leggero dell'aria!).

Risulta essere relativamente abbondante in forma combinata, soprattutto come acqua (H₂O) e come composti organici (idrocarburi, biomasse).

È possibile ricavare idrogeno in forma atomica da queste sorgenti mediante processi chimici che richiedono apporto di energia. Uno dei grandi vantaggi dell'idrogeno è la sua flessibilità: può essere prodotto utilizzando diverse materie prime, risorse energetiche e processi produttivi.

Nelle possibili materie prime sono incluse le fonti fossili, come gas naturale, petrolio e carbone, così come le risorse rinnovabili, come le biomasse e l'acqua.

L'energia necessaria alla produzione può essere termica, proveniente dalla combustione di combustibili fossili, elettrica, derivante dalla rete o da fonti rinnovabili, o fotosintetica derivante direttamente dalla radiazione solare.

Infine, i processi di produzione effettivi sono quelli termochimici, come la gassificazione o il reforming, quelli elettrochimici, come l'elettrolisi, e quelli biochimici come la biofotolisi e la fermentazione.

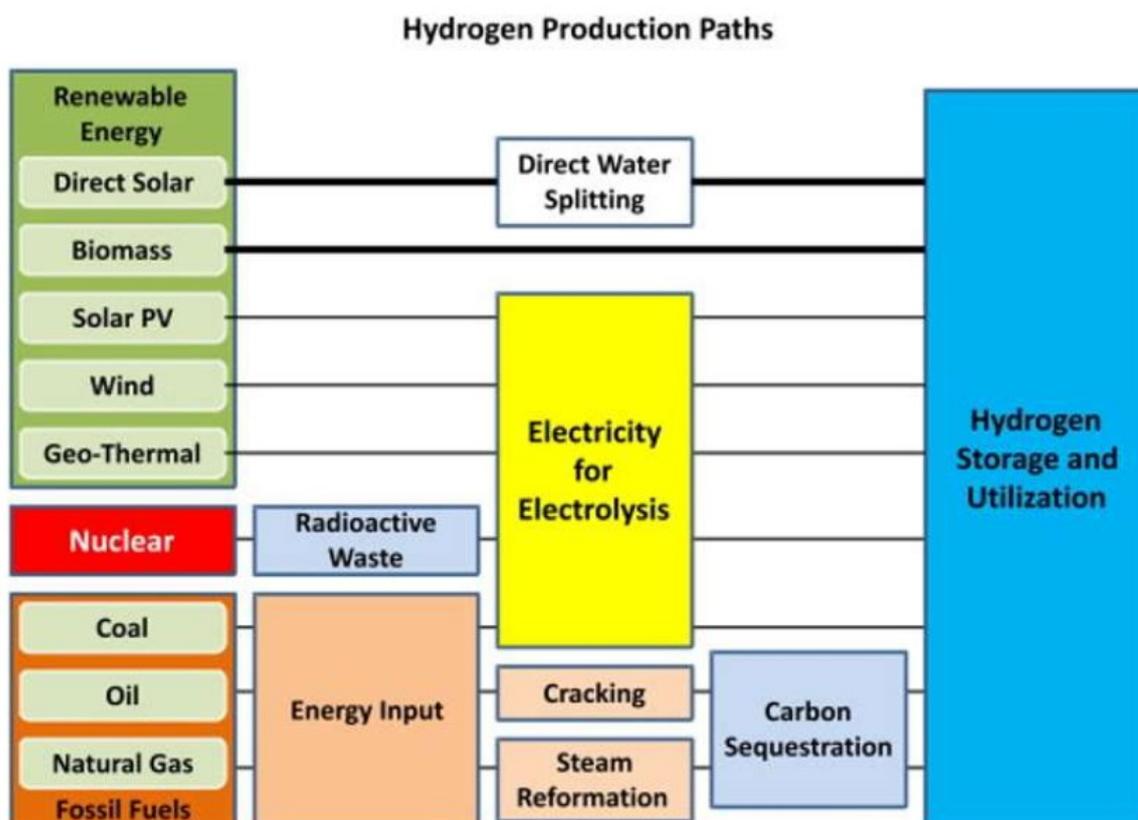


Figura 3- Rappresentazione grafica delle risorse energetiche, dei processi produttivi e dell'utilizzo di idrogeno

L'idrogeno alle condizioni ambiente è un gas incolore, inodore e insapore, completamente atossico, se rilasciato in ambienti confinati però, può dar luogo ad atmosfere sotto ossigenate con conseguente rischio di asfissia per l'essere umano.

È noto il suo ruolo come vettore energetico per lo stoccaggio. Può essere immagazzinato su scala industriale per lunghi periodi di tempo, l'energia prodotta non viene persa, ma anzi recuperata come fonte di energia di riserva quando necessario. Ad esempio, nei processi che richiedono elevata temperatura, come quelli adottati dall'industria siderurgica, nelle raffinerie o nella produzione di fertilizzanti.

In generale, ecco perché viene definito **un energy carrier ideale**:

- Può essere convertito in energia elettrica (e viceversa) con efficienza elevata, tramite le *Fuel Cell*, batterie che lavorano in continuo.
- È compatibile con l'ambiente, in quanto la sua produzione, trasporto, stoccaggio e utilizzo finale possono essere condotti senza produrre inquinanti, esclusa la piccola produzione di ossidi di azoto. L'unico prodotto della combustione dell'idrogeno è acqua, la quale per elettrolisi può essere riconvertita in idrogeno e ossigeno puro: **è un ciclo potenzialmente infinito senza scarti dannosi per l'ambiente** (*discuteremo delle problematiche a riguardo*)
- Essendo un combustibile non organico, porterebbe contributi importanti alla riduzione dell'effetto serra, problemi di salute pubblica per gli incombusti e assenza di sostanze organiche ad alto peso molecolare

I PROBLEMI LOGISTICI DELL'IDROGENO – A PRESCINDERE DAL COLORE

L'idrogeno, tuttavia, presenta anche molteplici complicazioni che concernono il suo utilizzo, soprattutto in riferimento alla condizione di stoccaggio.

Sicuramente è l'elemento ad oggi conosciuto più leggero sulla tavola periodica, con peso atomico unitario, e varie forme isotopiche.

La sua forma molecolare presenta interessanti proprietà magnetiche conferitegli dallo spin.

Esistono a questo proposito due differenti isomeri per lo spin: *orto* e *para*, rispettivamente con spin paralleli prevalenti a temperatura ambiente (**normal-idrogeno**) e antiparalleli prevalenti a temperature prossime allo zero assoluto (**idrogeno liquido**).

A pressione e temperatura ambiente l' H_2 contiene il 75% di orto e 25% di para, *quale è quindi il problema?* La forma *orto* è a più alta energia rispetto a quella *para*, di conseguenza **la conversione da orto-idrogeno a para-idrogeno è accompagnata da liberazione di energia** (703 J/g a 20 K; NASA, 1997). Tale caratteristica pone dei limiti in quanto, se molecole di orto-idrogeno sono presenti dopo il processo di liquefazione, tale energia (sottoforma di calore) è rilasciata durante lo stoccaggio ed essendo superiore al calore di evaporazione, ne consegue **un'evaporazione parziale (*boil off*) dell'idrogeno stoccato che può arrivare fino al 50% del liquido totale.**

Un problema fondamentale riguarda quindi il trasporto di idrogeno in forma liquida, a meno di scegliere di utilizzare pressioni molto elevate (700 bar). La forma liquida sarebbe di gran lunga preferibile a quello gas per semplificare il sistema di trasporto e stoccaggio e diminuire i costi capitali e operativi, ottenendo sistemi *piping* più semplici da gestire e volumi drasticamente ridotti.

PROPRIETA' DELL'IDROGENO COME COMBUSTIBILE

Tra le peculiarità di questa sostanza, è importante tenere conto della sua fase di combustione, per questo motivo verranno adesso indicati i più importanti parametri a cui fare riferimento:

- *Limiti di infiammabilità*

Sono dati dalle concentrazioni minime e massime di un combustibile in miscela con un ossidante, alle quali la combustione, una volta iniziata in qualsiasi punto della miscela, si propaga a tutta la massa in determinate condizioni di temperatura e pressione.

L'idrogeno è altamente infiammabile, alle condizioni ambiente possiede dei limiti molto ampi

Limite inferiore e superiore in ambiente anossico: 4% - 75%

Limite inferiore e superiore in presenza di ossigeno: 4% - 94%

Questa gamma più ampia di intervalli segnala una necessaria maggior attenzione alle questioni di salute e sicurezza.

- *Temperatura di fiamma*

La temperatura adiabatica di fiamma è la temperatura massima teorica che può essere raggiunta in una combustione completa per un dato rapporto stechiometrico in un sistema idealmente chiuso che non può scambiare calore con l'ambiente circostante. Alle condizioni ambiente ($P = 1 \text{ bar}$, $T = 298,15 \text{ K}$) la suddetta temperatura per l'idrogeno è pari a 2400 K.

Un valore così elevato impatta sulle emissioni e sulla selezione del materiale più idoneo.

- *Densità*

L'idrogeno è un gas poco denso e molto leggero. In condizioni ambiente, un metro cubo pesa quasi 90 grammi, che lo rende dunque molto più leggero dell'aria. Allo stato liquefatto la sua densità media è di 71 kg/m³.

Se raffreddato alle condizioni ambiente, l'idrogeno liquefa a -253°C e solidifica a -259°C.

- *Condizioni critiche*

Si deduce che l'idrogeno reagisce con tutti gli agenti ossidanti (ossigeno, cloro, protossido di azoto, ecc...) ed in tutti i casi le reazioni sono accompagnate da un elevato sviluppo di calore.

L'accensione spontanea dipende anche da temperatura e pressione critica, che hanno forte dipendenza dalla geometria del materiale

I PERICOLI DELL'IDROGENO – LA SICUREZZA IN PRIMIS

Di seguito si riporta la sezione “*Identificazione dei pericoli*” nella scheda dati di sicurezza per l'idrogeno.

SEZIONE 2. Identificazione dei pericoli

2.1. Classificazione della sostanza o della miscela

Classe di pericolo e Codice di Categoria secondo il Regolamento CE 1272/2008 (CLP)

- Pericoli fisici : Gas infiammabili - Categoria 1 - Pericolo - (CLP : Flam. Gas 1) - H220
Gas sotto pressione - Gas compressi - Attenzione - (CLP : Press. Gas Comp.) - H280

2.2. Elementi dell'etichetta

Etichettatura secondo il Regolamento CE 1272/2008 (CLP)

- Pittogrammi di pericolo



- Codici dei pittogrammi di pericolo : GHS02 - GHS04
- Avvertenza : Pericolo
- Indicazioni di pericolo : H220 - Gas altamente infiammabile.
H280 - Contiene gas sotto pressione; può esplodere se riscaldato.
- Consigli di prudenza
 - Prevenzione : P210 - Tenere lontano da fonti di calore, superfici calde, scintille, fiamme libere o altre fonti di accensione. Non fumare.
 - Reazione : P377 - In caso d'incendio dovuto a perdita di gas: non estinguere a meno che non sia possibile bloccare la perdita senza pericolo.
P381 - Eliminare ogni fonte di accensione se non c'è pericolo.
 - Conservazione : P403 - Conservare in luogo ben ventilato.

In presenza di una fonte d'innesco, dunque, le reazioni possono diventare esplosive soprattutto se avvengono in ambienti chiusi.

Esistono altre problematiche legate all'utilizzo dell'idrogeno?

Sicuramente sì, vedremo poi anche come questa molecola gas sciolta nei metalli possa portare a delle propagazioni di difetti nei materiali.

Di seguito si riportano acronimi e definizioni delle più importanti problematiche:

- *Hydrogen Embrittlement [HE]*

L'idrogeno non è un gas corrosivo e, pertanto, non richiede materiali speciali, tuttavia, ad elevate temperature e pressioni alcuni acciai subiscono il processo di *infragilimento da idrogeno* [HE]. Alcuni materiali possono subire questo fenomeno addirittura a temperature prossime a quella ambiente.

Tale fenomeno è conosciuto e sono già disponibili norme internazionali (ASME e API) che trattano l'argomento.

In fase di progettazione è dunque fondamentale considerare questo e valutare le condizioni di esercizio previste, *al fine di individuare i materiali più idonei per garantire la massima affidabilità e sicurezza.*

- *Fiamma*

Le fiamme generate dalla combustione di idrogeno in aria non sono visibili ad occhio nudo in quanto emettono nello spettro dell'ultravioletto.

- *Odorizzazione*

L'obiettivo primario dell'odorizzazione dei gas è la sicurezza. L'odorizzazione consente di rilevare il gas nell'aria prima che raggiunga livelli combustibili, fungendo pertanto da avvertimento.

Naturalmente, l'odorizzazione fa parte della gestione del rischio per i gasdotti. L'aggiunta di odoranti che oggi vengono addizionati al gas naturale distribuito offre un migliore livello di sicurezza, ma il loro uso soffre di alcune limitazioni e svantaggi.

In primo luogo, affinché venga rilevato un odore, è necessaria la presenza nelle vicinanze della perdita. In secondo luogo, non tutti gli individui sono in grado di rilevare gli odori allo stesso livello obbligatorio. La cosa più pericolosa è che alcuni individui non sono in grado di rilevare affatto l'odore. Alcuni composti organici di zolfo sono utilizzati per l'odorizzazione a causa del loro intrinseco odore penetrante già a concentrazioni molto basse.

Nel caso dell'idrogeno, che di base è totalmente inodore, va verificata l'interferenza delle sostanze a base di zolfo di solito utilizzate con il gas naturale.

Abbiamo già distinto i colori, ma quali sono i processi a cui si fa riferimento quando si parla di idrogeno grigio e blu?

STEAM REFORMING DEL METANO

Nel settore della chimica, l'idrogeno è prodotto principalmente da *Steam Methane Reforming* (SMR), ed è in gran parte utilizzato per produrre l'ammoniaca.

Generalmente, la CO₂ emessa dal processo di SMR viene in parte utilizzata nel medesimo processo produttivo o in alternativa viene utilizzata per la realizzazione di altri prodotti finali, come la produzione di urea, di ghiaccio secco, di miscele di gas, etc.

Nel settore chimico e petrolchimico al 2018 si sono prodotte e consumate 153 kton di idrogeno, di queste circa il 25% (37 kton) provengono da processi di produzione dell'etilene e dello stirene. La restante parte nella quota di 108 kton è prodotta mediante il processo di *Steam Methane Reforming* ed è destinata al processo di produzione dell'ammoniaca e dei suoi derivati, infine circa 8 kton vengono prodotti mediante la tecnologia dell'elettrolisi cloro-soda.

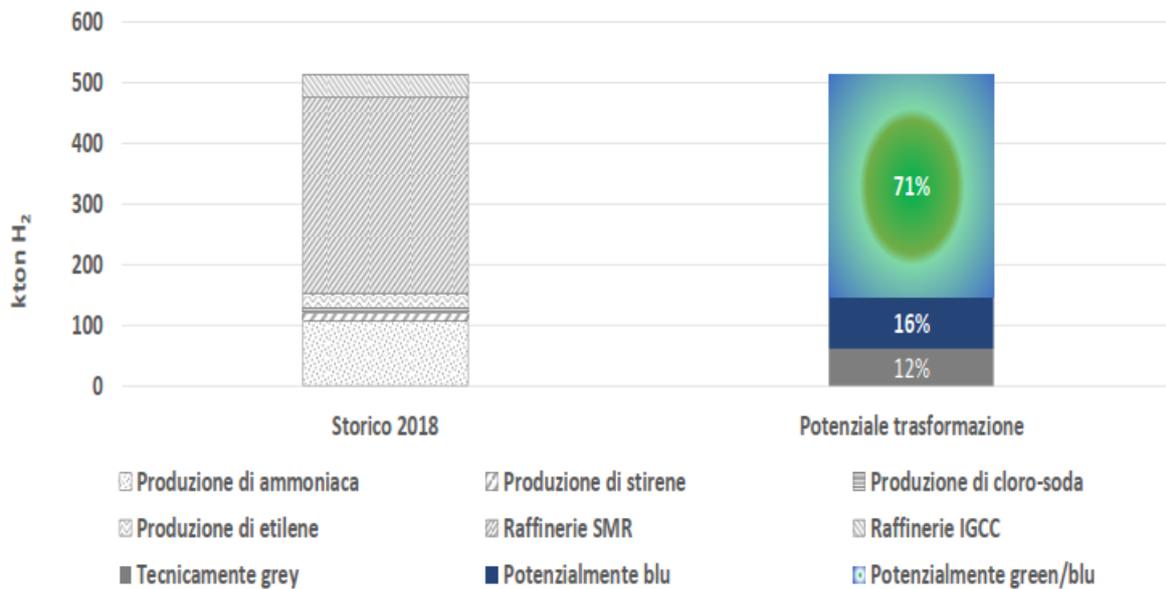


Figura 4 - Produzione di idrogeno nel settore petrolchimico e della raffinazione al 2018 e potenziale di trasformazione

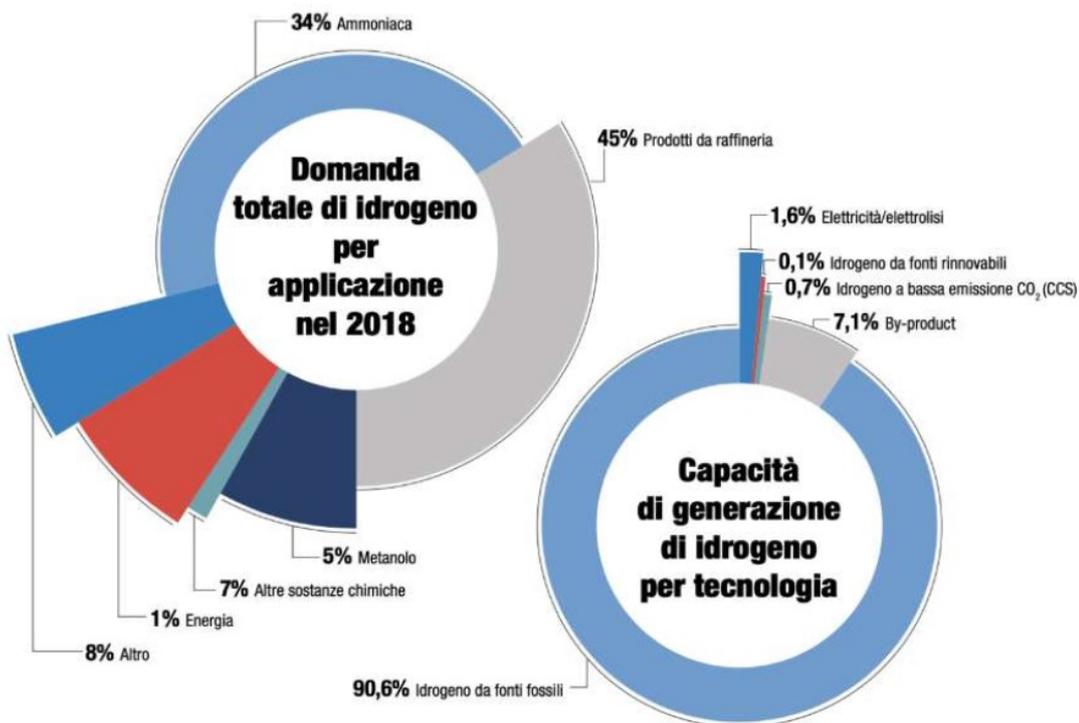
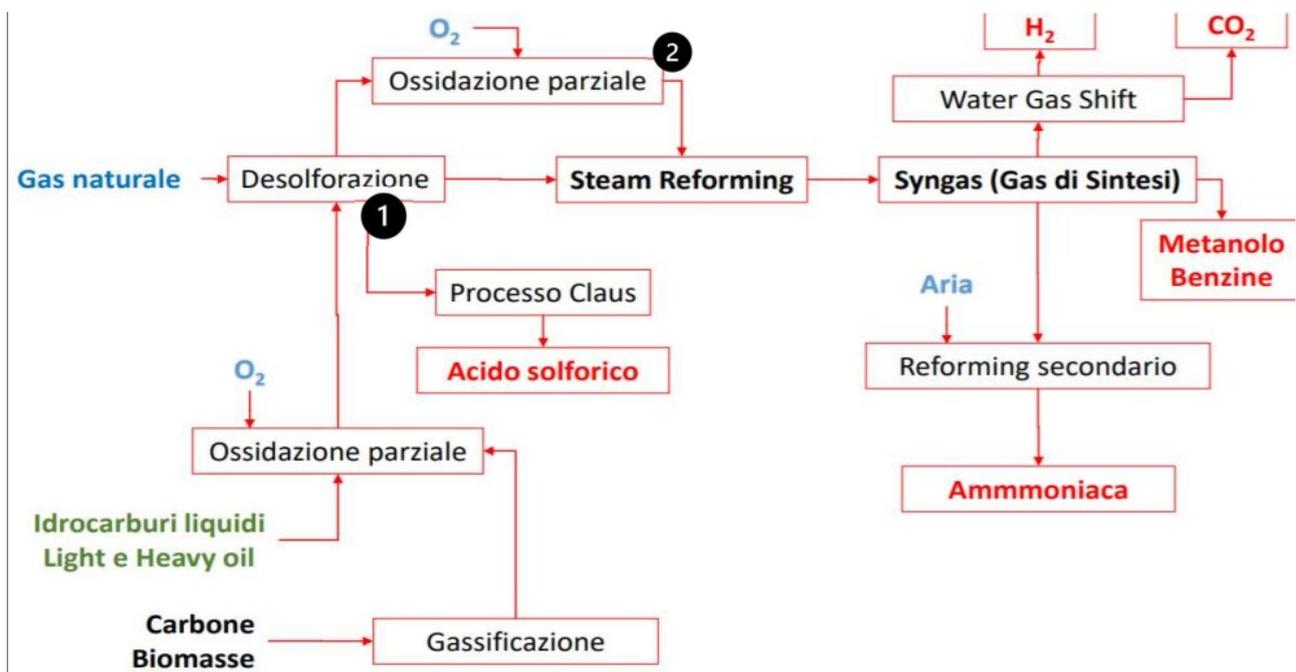


Figura 5 - Rappresentazione della domanda e offerta di idrogeno fino al 2018

Lo steam reforming è un processo “antico” (anni '30) che può essere applicato a qualsiasi composto di carbonio e idrogeno (carbone, nafta, idrocarburi, etc..) e volto alla produzione di syngas ($H_2 + CO$) con reagenti in fase vapore e vapore acqueo (o liquidi ma comunque ad alte T e P) utilizzando degli opportuni catalizzatori.

Si può fare quindi steam reforming a partire da molteplici materie prime (opportunitamente trattate) principalmente composte da carbonio e idrogeno.

Qui di seguito è riportato lo schema logico secondo il quale tutte le materie prime vengono riportate al processo di steam reforming ed i trattamenti che subiscono per essere utilizzate in questo processo:



Sperimentalmente si è constatato che per avere alte rese nel processo di steam reforming occorre operare con molecole a basso peso molecolare in fase vapore. Allora molte materie prime necessiteranno di trattamenti per ridurre il peso atomico e per vaporizzarle.

[1 in figura] - **Desolforazione**: tutte le materie prime una volta vaporizzate vengono sottoposte ad un trattamento di idro-desolforazione.

Passaggio fondamentale, poiché lo zolfo è responsabile di corrosione delle apparecchiature ed avvelenamento dei catalizzatori. Lo zolfo estratto sottoforma di acido solfidrico (H_2S) viene inviato al “*processo Claus*”, dove viene trasformato in acido solforico e zolfo elementare.

[2 in figura] - Il processo di steam reforming non è un processo spontaneo e quindi è necessario fornire energia dall'esterno (*processo allotermico*) oppure produrre energia in situ tramite ossidazioni parziali (*processo autotermico*).

Le ossidazioni parziali per fornire energia vengono effettuate successivamente al trattamento di desolforazione.

PERCORSO GAS NATURALE

Il gas naturale si trova già in forma gassosa, quindi non sono necessari trattamenti preliminari per ridurre il peso atomico e per vaporizzarli. Il gas naturale viene direttamente desolforato, subisce una eventuale ossidazione parziale (se il processo è autotermico) e viene poi attuato lo steam reforming da cui si produce syngas.

PERCORSO IDROCARBURI LIQUIDI

Sia gli idrocarburi pesanti che quelli leggeri sono sottoposti ad un processo di ossidazione parziale, per indurre cracking delle molecole e per sfruttare l'energia prodotta dall'ossidazione per la loro vaporizzazione.

PERCORSO CARBONE E BIOMASSE (SOLIDE)

Il carbone o le biomasse prima di essere sottoposti ad una preliminare ossidazione parziale devono essere gassificati, poiché altrimenti si avrebbero dei residui solidi di carbone indesiderati.

La gassificazione è un processo di ossidazione parziale ad alte T che permette il cracking delle molecole e la loro vaporizzazione. Nel caso del carbone si avrà un residuo di coke, invece, nel caso delle biomasse si avrà un piccolo residuo di ceneri e presenza di vapore acqueo nel gas ottenuto.

NB: Al termine della gassificazione e ossidazione parziale si ottiene già una miscela contenente syngas, il quale viene desolfurato e successivamente o segue il percorso standard per la produzione di ammoniaca, oppure la miscela di gas viene direttamente utilizzata per altri impieghi (sintesi benzine o inviati a impianti turbogas come “combustibile pulito”).

Una volta attuato lo steam reforming si ottiene come prodotto il syngas, il quale può prendere diverse vie:

- *SEPARATO CON WATER GAS SHIFT [WGS]*

Il *water gas shift* è un trattamento in cui si ossida la CO in CO₂ così da renderla maggiormente separabile da H₂. Successivamente si ottengono H₂ e CO₂ puri separati.

- *TRASFORMATO IN METANOLO*

Il syngas alternativamente può essere trasformato in CH₃OH poiché è più facile da trasportare e non è troppo costoso da riconvertire in syngas.

- *REFORMING SECONDARIO*

Il syngas può essere inviato ad un reforming secondario insieme ad aria per la produzione di ammoniaca.

SMR e gassificazione sono dunque i due metodi principali per arrivare all’ottenimento di idrogeno, tuttavia, queste **generano significative emissioni di CO₂** e per questo rientrano in quello che è stato prima definito come **idrogeno grigio**.

CARBON CAPTURE, STORAGE & UTILIZATION [CCSU]

La CCSU è una tecnologia che prevede l'immissione di un sistema di cattura dell'anidride carbonica da fonti puntuali o dall'aria, per poi riutilizzarla o stoccarla permanentemente in concavità sotterranee. Può essere associato al processo di SMR mediante il reforming.

Nonostante una buona parte di strutture commerciali applicano la CCSU ai processi industriali, negli ultimi anni lo slancio è cresciuto notevolmente, con una previsione per il 2030 di arrivare ad oltre 1250 MtCO₂ /anno (contro i poco più di 100 attuali) secondo le disposizioni per il raggiungimento dell'obiettivo Net Zero.



Figura 6- Capacità su larga scala di applicare la CCSU attuale e futura

Anche l'ENI attualmente sta investendo in ricerca e innovazione su tutta la filiera della CCSU. In relazione alla cattura, si starebbe cercando di sviluppare un'alternativa alle tecnologie convenzionali basate sull'impiego di solventi amminici (cioè, soluzioni acquose di ammine specifiche, di diversa natura). I tratti distintivi di questa innovazione sono: l'alta flessibilità nel trattare gas di diversa composizione, l'elevata stabilità del solvente, un principio di cattura che sfrutta sia la chimica che le caratteristiche fisiche della CO₂ e la bassa tossicità.



Gli obiettivi di Eni nella CCS

La Carbon Capture and Storage è uno strumento importante per supportare le industrie hard to abate nell'abbattimento delle loro emissioni. Ecco i traguardi che abbiamo fissato da qui al 2050.

>1 Mton/a

obiettivo di stoccaggio di CO₂ nel
2022 ^(a)

~10 Mton/a

obiettivo di stoccaggio di CO₂ nel
2030 ^(a)

~35 Mton/a

obiettivo di stoccaggio di CO₂ nel
2040 ^(a)

~50 Mton/a

obiettivo di stoccaggio di CO₂ nel
2050 ^(a)

Nonostante questa tecnologia negli ultimi anni abbia permesso a molte grandi aziende di ridurre drasticamente le emissioni in tempi brevi, rimane sempre meno sostenibile dell'idrogeno verde, in quanto la maggior differenza è insita nella **fase iniziale del processo, da dove tutto inizia, ovvero a quali fonti si fa riferimento**, dunque rimane catalogato come [idrogeno blu](#).

Per questo motivo l'avanguardia si ottiene con un'ottimizzazione di processo tale ad andare incontro a nuove esigenze, che in parte sono state risolte, sulla produzione di un vettore energetico con potenzialità infinite.

IDROGENO VERDE

IL FUTURO PIU' SOSTENIBILE

DOVE SIAMO ARRIVATI CON L'IDROGENO VERDE

È sempre stato il verde ad evocare nella storia il rapporto tra psiche e natura. Rappresenta inoltre il colore della vita che continua e si rinnova, segno di equilibrio e di crescita, di fatto, il migliore e l'unico veramente pulito è *l'idrogeno verde*.

I vantaggi sono chiari:

- Utilizzo primario di fonti rinnovabili
- Emissioni zero

È sull'idrogeno verde, prima o poi, meglio prima, che anche i grandi produttori dovranno focalizzare la loro attenzione.

Al momento vi sono due strategie per produrlo. La prima implica in realtà un doppio passaggio. È la produzione di elettricità *green* da fonti rinnovabili accoppiata all'uso di un elettrolizzatore, che scinde l'acqua nelle sue componenti, idrogeno e ossigeno molecolari.

Si tratta della tecnologia ad oggi più matura, già utilizzata in molti ambiti (ad esempio nell'unica stazione italiana di rifornimento di idrogeno nell'Autobrennero a Bolzano costruita da *H₂ South Tyrol*, in cui viene utilizzata energia da idroelettrica come fonte primaria rinnovabile).



Figura 7 - Produzione di idrogeno verde per elettrolisi, impianto H₂ South Tyrol

Si può anche citare ad esempio il progetto della città futuristica NEOM (Arabia Saudita), nel deserto vicino al Mar Rosso, ovvero uno dei centri mondiali del petrolio. Qui tutta la città, ospitante di milioni di persone, utilizzerà esclusivamente idrogeno verde, per cui è prevista la costruzione del più grande impianto al mondo di produzione di idrogeno verde (4 GW) a partire esclusivamente da eolico e fotovoltaico.



Figura 8 - Progetto NEOM in Arabia Saudita

Questa però non è l'unica tecnologia verde. Ne esiste un'altra che salta il doppio passaggio e parte direttamente da sole e acqua: *la fotosintesi artificiale.*

In un processo di fotosintesi artificiale, che mima la fotosintesi naturale, dei composti chiamati fotosensibilizzatori (o antenne molecolari), in combinazione con alcuni catalizzatori, catturano efficacemente la luce solare promuovendo la reazione di scissione dell'acqua in idrogeno e ossigeno.

Basta immaginare una cella elettrochimica dove un elettrodo fotoattivo cattura, grazie alle antenne molecolari sintetiche, la luce del sole ed innesca un processo di trasferimento di elettroni, esattamente come fanno le clorofille nelle piante, ma in maniera estremamente più efficiente. Tramite l'intervento di opportuni catalizzatori, si scinde l'acqua in idrogeno e ossigeno.

Quest'ultima tecnologia non è ancora matura per il mercato, a causa della bassa efficienza ed alti costi, ma a livello di ricerca è ormai molto sviluppata, tanto che ha incontrato l'interesse recente della Commissione Europea, ad esempio la partnership europea SYNERGY, in cui l'Italia riveste un ruolo chiave.

Secondo il piano della Commissione Europea, le proiezioni al 2050 prevedono la totalità di idrogeno prodotto in larga scala in forma "blu" e "verde".

LA TRANSIZIONE ENERGETICA

Cosa intendiamo per transizione energetica? Perché è così importante per contrastare i cambiamenti climatici? Cosa aiuta ad accelerarla? E qual è il ruolo dell'elettrificazione in questo processo?

È ormai nota l'informazione che la Terra si stia surriscaldando. Secondo i dati della Nasa, nel 2020 la temperatura media è stata superiore di 1.02 gradi rispetto a quella del periodo 1950-1980. Il riscaldamento globale, oltre a causare la fusione dei ghiacciai e l'innalzamento del livello del mare, innesca altri cambiamenti climatici come la desertificazione e l'aumento di fenomeni estremi, fra cui uragani, inondazioni e incendi: lo stravolgimento del clima rischia di provocare danni incalcolabili.

La comunità scientifica è compatta nell'attribuire la causa alle emissioni antropiche di gas a effetto serra in atmosfera, in particolare a partire dall'epoca della "Rivoluzione Industriale". Il principale fra questi gas, l'anidride carbonica, proviene in gran parte dal settore energetico.

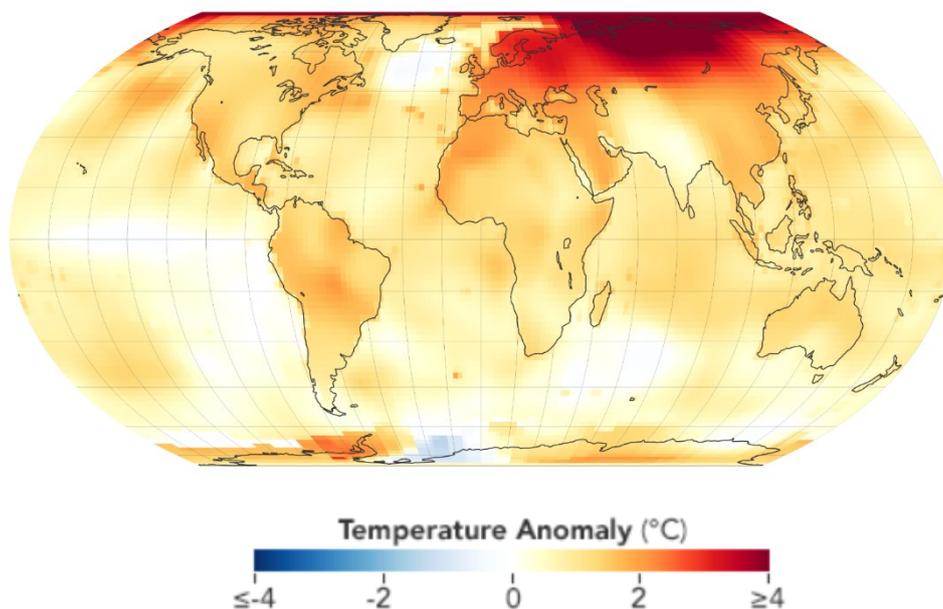
Nel dicembre 2015, alla COP21 di Parigi, è stato firmato un accordo internazionale che fissa l'obiettivo di mantenere il riscaldamento globale entro la fine di questo secolo al di sotto di 2 gradi rispetto ai livelli preindustriali, e possibilmente limitarlo a 1.5 gradi. La COP26 di Glasgow, che si è tenuta nel novembre 2021, ha sancito l'impegno a raggiungere entro il 2050 la cosiddetta **Carbon Neutrality**.

Per raggiungere questo obiettivo lo strumento principale è la transizione energetica, cioè il passaggio da un mix energetico centrato sui combustibili fossili a uno a basse o a zero emissioni di carbonio, basato sulle fonti rinnovabili. Un grande contributo alla decarbonizzazione arriva dall'elettrificazione dei consumi, rimpiazzando l'elettricità prodotta da fonti fossili con quella generata da fonti rinnovabili, che rende più puliti anche altri settori, come i trasporti, e dalla digitalizzazione delle reti, che migliora l'efficienza energetica.

Il processo di transizione energetica non è nuovo nella storia. In passato abbiamo assistito ad altri grandi passaggi epocali come quello dal legno al carbone del XIX secolo o dal carbone al petrolio nel XX secolo. Ciò che contraddistingue questa transizione rispetto alla precedente è l'urgenza di proteggere il pianeta dalla più grande minaccia che abbia dovuto affrontare fino a oggi, e di farlo nella maniera più veloce possibile. Questa spinta ha accelerato i cambiamenti nel settore energetico: in un decennio (2010-2019) i costi delle tecnologie rinnovabili sono diminuiti dell'80% nel caso del solare fotovoltaico e del 60% dell'eolico onshore.

La transizione energetica, però, non si limita alla chiusura progressiva delle centrali a carbone e allo sviluppo di energie pulite: **è un cambiamento di paradigma dell'intero sistema.**

Tutto questo si risolve in un vantaggio non solo per il clima ma anche per l'economia e la società. La digitalizzazione delle reti abilita le *smart grid* e apre la strada a nuovi servizi per i consumatori. Dal punto di vista ambientale le fonti rinnovabili e la mobilità elettrica riducono l'inquinamento, mentre le centrali a carbone possono essere riconvertite in un'ottica di economia circolare. E per quanto riguarda la sostenibilità sociale, i nuovi posti di lavoro possono assorbire le persone finora impiegate nel settore termoelettrico.



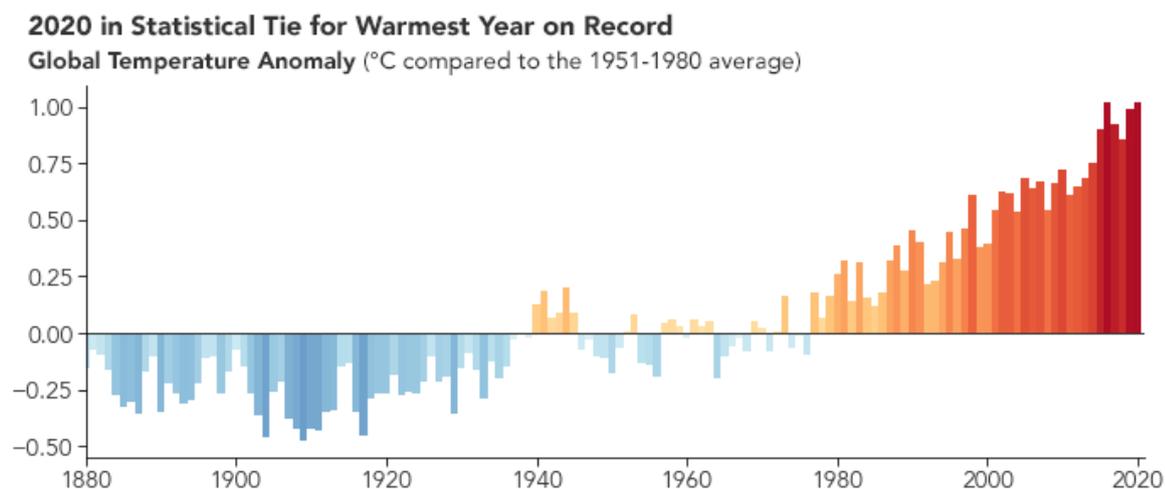


Figura 9 - Riproduzione delle anomalie di temperatura negli ultimi 140 anni

Lo sviluppo delle energie rinnovabili rappresenta il cuore della transizione energetica. Negli ultimi anni il fotovoltaico e l'eolico si sono aggiunti a tecnologie mature come l'idroelettrico e il geotermico e si sono imposti come i grandi protagonisti della transizione in atto. Alla transizione potrebbe presto contribuire anche lo sviluppo di settori nuovi, come l'energia marina e l'idrogeno verde, mentre saranno decisive le tecnologie di stoccaggio, cioè i sistemi di accumulo dell'energia in grado di supplire all'intermittenza di fonti come il sole e il vento.

Solo l'idrogeno può essere considerato il vero alleato per la decarbonizzazione, in particolare solo quello prodotto da fonti rinnovabili può davvero accelerare la transizione energetica dove l'elettrificazione non è possibile.

Nello scenario sviluppato da *"Hydrogen Roadmap Europe: Un percorso sostenibile per la transizione energetica europea"*, l'idrogeno verde potrebbe coprire entro il 2050 fino al 24% della domanda finale di energia e creare 5.4 milioni di posti di lavoro, oltre a contribuire alla totale riduzione di 560 milioni di tonnellate di CO₂.

Con la pubblicazione della strategia sull'idrogeno da parte della Commissione Europea (CE), la produzione sostenibile di H₂ è diventata una priorità di investimento. Di conseguenza, l'Italia ha recentemente predisposto un Piano Nazionale per la Ripresa e la Resilienza (PNRR), in cui vengono stanziati 3.2 miliardi di euro per la ricerca, la sperimentazione, la produzione e l'utilizzo di H₂.

Il governo italiano assegna quindi all'idrogeno un ruolo importante nei piani di transizione ecologica, e ha fissato obiettivi ambiziosi per lo sviluppo e l'applicazione di questo vettore energetico entro il 2030.

Occorre guardare con realismo al possibile ruolo dell'idrogeno nell'economia italiana entro il 2030, e si pensa che considerazioni simili possano essere applicate ad altri paesi industrializzati.

Si prevede che l'idrogeno verde diventerà competitivo sul mercato in circa un decennio, ma anche in questo scenario è importante valutare quanta elettricità, superfici e acqua richiede.

Parlando dell'Italia, si assume per semplicità che l'energia per produrre idrogeno verde provenga solo dal fotovoltaico (PV), la tecnologia rinnovabile predominante. Questo breve studio porterà a risultati interessanti (*vedi Nota metodologica alla fine del paragrafo*).

Il passo più razionale verso un'economia sostenibile dell'idrogeno sarebbe sostituire con idrogeno verde tutto l'idrogeno grigio attualmente prodotto negli impianti petrolchimici. In Italia questo ammonta a 480 kton l'anno.

Un altro obiettivo spesso citato sarebbe quello di convertire all'idrogeno verde l'industria siderurgica (tipico caso di settore cosiddetto *hard-to-abate*). In Italia, l'unica acciaieria ad altoforno, nella quale l'idrogeno potrebbe sostituire il carbone, si trova a Taranto e ha con una capacità di circa 6 Mton/a. Produrre 1 tonnellata di acciaio verde richiede 50 kg di H₂, il che si tradurrebbe in una domanda di circa 300 kton l'anno di idrogeno verde.

Poi verrebbe l'idrogeno per il settore energetico (es. trasporti, riscaldamento). Il governo italiano ha come obiettivo una penetrazione dell'idrogeno negli usi finali dell'energia del 2% entro il 2030 (e fino al 20% entro il 2050). Sulla base dei dati statistici nazionali sull'energia, questo corrisponde ad ulteriori 850 kton l'anno di idrogeno verde.

Riassumendo: per consentire solo i tre usi sopra citati, che sono tra quelli previsti dalla strategia del governo sull'idrogeno, sono necessarie 1.6 Mton per anno di idrogeno verde. Questo richiede 85 TWh/a di elettricità, corrispondenti a circa il 30% della produzione italiana nel 2019. Generarlo esclusivamente da fotovoltaico significherebbe l'installazione di 75 GW (e oltre 10 GW di capacità di elettrolizzatori), insieme a un'adeguata capacità di stoccaggio che richiederebbe una specifica valutazione.

Il fabbisogno di superficie di 600-750 km² (quasi il doppio della superficie del lago di Garda) non sarebbe di per sé un problema. Corrisponde a meno dell'1% dei terreni inutilizzati o abbandonati in Italia. Anche il consumo di acqua dolce non sarebbe un fattore limitante. I quasi 30 milioni di metri cubi necessari corrispondono allo 0,4% dell'uso totale di acqua industriale in Italia.

Il vero problema è il tasso di diffusione dell'elettricità rinnovabile. Nel decennio 2006-2016, sono stati installati in Italia quasi 20 GW di fotovoltaico, con un record di circa 7 GW nel 2011 (Figura 9). Quindi, l'aggiunta di ulteriori 75 GW in meno di 10 anni è un'impresa enorme che richiederebbe un forte impegno politico. Inoltre, i tre usi dell'idrogeno di cui sopra richiederebbero per l'Italia quasi 11 GW di capacità di elettrolizzatori entro il 2030. Considerando che 40 GW è l'obiettivo per l'intera UE entro il 2030, la prospettiva appare molto ottimistica.

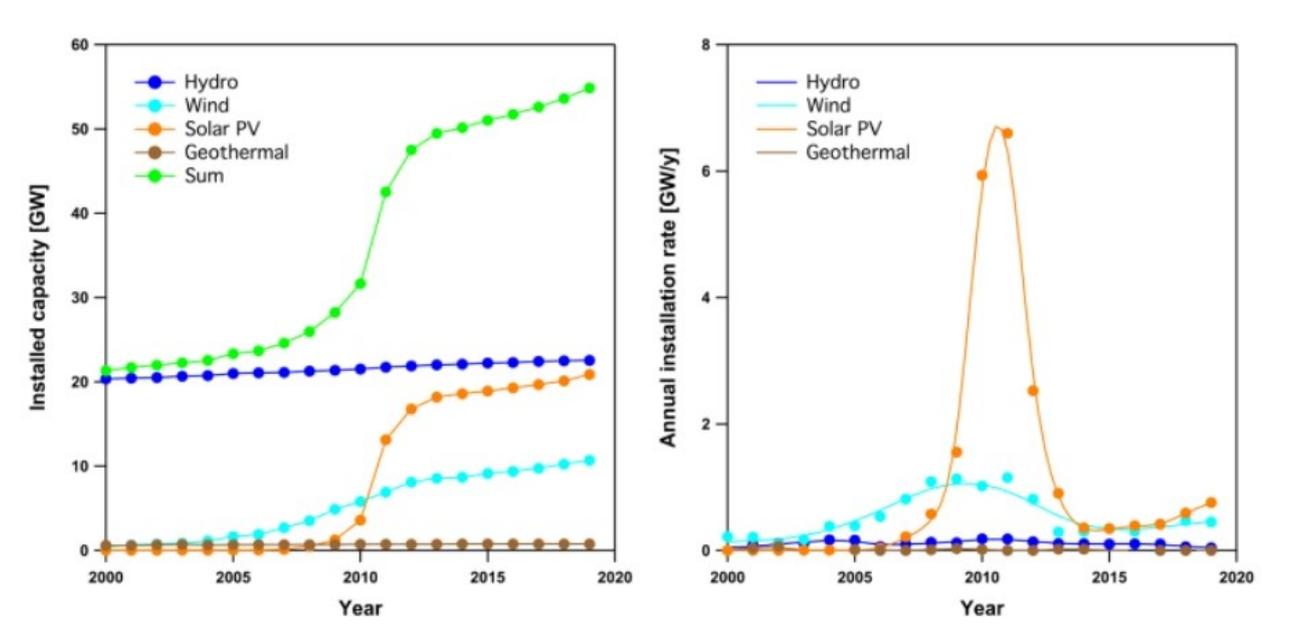


Figura 10 - Serie temporale della capacità di generazione elettrica installata da fonti rinnovabili selezionate (sinistra) e il loro tasso di installazione (destra) in Italia.

Nel frattempo, a prescindere da qualsiasi piano per l'idrogeno verde, è necessario un aumento sostanziale della produzione di elettricità rinnovabile per decarbonizzare il sistema elettrico italiano, ora fortemente basato sul gas naturale. L'attuale quota di produzione elettrica rinnovabile in Italia (circa il 40%, 120 TWh/a) deve essere aumentata a circa il 70% (cioè, oltre 200 TWh/a) entro il 2030 per raggiungere gli obiettivi dell'UE.

È interessante notare che questo significa generare almeno 80 TWh/a di elettricità verde, cioè una quantità paragonabile a quella calcolata per i tre obiettivi dell'idrogeno verde discussi sopra. La somma complessiva è più del 50% dell'attuale consumo nazionale di elettricità e non è oggettivamente realistico generare ex-novo una produzione così grande in meno di un decennio.

L'idrogeno, in altre parole, pone un dilemma per il futuro del sistema energetico, in Italia e in altri paesi. Finché non avremo grandi surplus di elettricità rinnovabile, cosa che difficilmente avverrà prima del 2030, usare l'elettricità per produrre idrogeno e poi utilizzarlo per alimentare le auto o riscaldare gli edifici è in netto contrasto con l'obiettivo di aumentare l'efficienza energetica dell'UE entro il 2030.

Se da un lato la ricerca sull'idrogeno e la diffusione delle rinnovabili debbono continuare, dall'altro è arrivato il momento - non solo per l'Italia ma per tutta l'Unione Europea - di prendere decisioni politiche sulle priorità per il prossimo decennio, e si deve fare una scelta chiara tra puntare principalmente sull'elettrificazione diretta o sulla produzione di idrogeno o, come vedremo, ragionare su una collaborazione tra molecole ed elettroni, oltre che ad una collaborazione mondiale.

Nota metodologica

I calcoli presentati nell'articolo citato si basano sulle seguenti ipotesi, derivate dalla letteratura:

Il consumo di energia degli elettrolizzatori di grandi dimensioni è tra 55 e 60 kWh per kg di idrogeno prodotto;

I moderni elettrolizzatori a membrana a scambio protonico (PEM) e alcalini (AEL) hanno una produzione media di idrogeno di circa 150 tonnellate/anno per MW di potenza installata;

I pannelli fotovoltaici coprono 8-10 m² per kW installato;

Occorrono 9 litri di acqua dolce per produrre 1 kg di idrogeno, il doppio se si considera la demineralizzazione dell'acqua e la gestione del calore.

I PRIMI PICCOLI PASSI AVANTI IN ITALIA

Nonostante lo scenario difficile, in Italia cominciano a compiersi i primi passi in avanti verso la produzione di idrogeno verde mediante elettrolisi.

Nell'estate 2023 infatti, un bando della regione Emilia-Romagna, finanziato con 20 milioni di euro, ha premiato il progetto **IdrogeMO** presentato da HERA e SNAM per la *Hydrogen Valley* di Modena. Un parco fotovoltaico di 6MW alimenterà l'elettrolizzatore che permetterà di ottenere idrogeno verde fino a 400 tonnellate di idrogeno l'anno. L'impianto sarà realizzato all'interno di una discarica dismessa per evitare consumo di suolo.

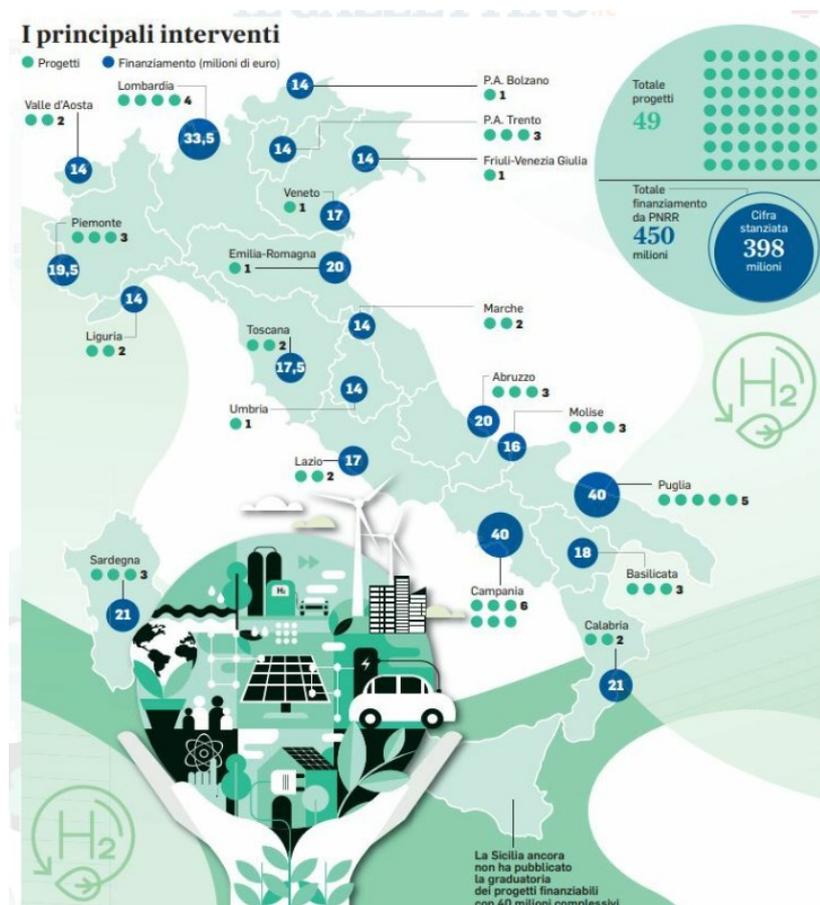


Figura 11 - Principali interventi in Italia, in blu il finanziamento ed in verde i progetti confermati

Questo è solo un piccolo esempio, il *Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza (PNRR)* dedica una misura all'idrogeno da rinnovabili e l'investimento del ministero dell'Ambiente e della Sicurezza energetica sulle *Hydrogen Valley* è il primo, tangibile assaggio di svolta: un bando da 500 milioni per realizzare dei distretti dell'idrogeno, nei quali l'oro verde viene prodotto a partire da fonti rinnovabili e utilizzato localmente.

ELETTROLISI DELL'ACQUA

Nel nostro interesse, per produrre idrogeno, l'elettrolisi converte energia elettrica in energia chimica immagazzinando elettroni in legami chimici stabili. Come le celle a combustibile, gli elettrolizzatori sono composti da un anodo e un catodo separati da un elettrolita acquoso secondo il tipo di materiale elettrolitico coinvolto e le specie ioniche che conduce.

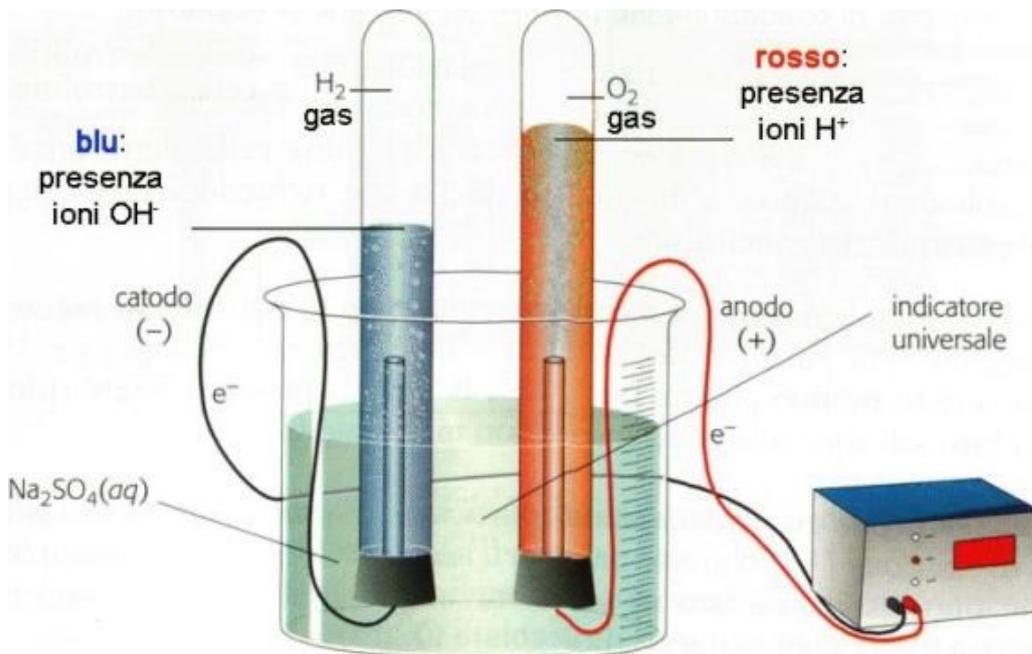
In particolare, l'elettrolisi dell'acqua comporta la rottura della molecola dell'acqua per formare due moli di idrogeno e una di ossigeno allo stato gassoso.



L'acqua in ingresso viene demineralizzata a monte del sistema di elettrolisi.

Il principio fisico di una cella elettrolitica è uguale per qualsiasi sua variante:

- L'acqua viene pompata sulla superficie di un elettrodo
- Grazie all'apporto di energia elettrica la molecola viene divisa in ioni ed elettroni
- Gli elettroni fluiscono attraverso un circuito esterno, mentre gli ioni attraverso l'elettrolita
- Sull'elettrodo opposto avviene una nuova reazione per la formazione della sostanza riducente



L'elettrolita è una parte obbligatoria, poiché l'acqua pura non ha la capacità di trasportare abbastanza carica perché manca di ioni. All'anodo, l'acqua viene ossidata in ossigeno gassoso e ioni di idrogeno. Mentre al catodo, l'acqua viene ridotta a idrogeno gassoso e ioni idrossido.

Si prevede l'applicazione dell'elettrolisi con vapore ad alta temperatura (900-1000 °C). L'alta temperatura del sistema accelera le reazioni, riduce le perdite d'energia dovute alla polarizzazione degli elettrodi ed accresce l'efficienza complessiva del sistema.

Questa tecnologia offre l'opportunità di ridurre il consumo di elettricità al 35% di quella utilizzata dagli attuali elettrolizzatori in commercio. Questa notevole riduzione dei costi, e l'elevata efficienza di conversione stimata (circa il 90%), consentirebbe all'elettrolisi di essere competitiva anche con lo steam reforming, che richiede notevoli investimenti strutturali (*Hydrogen R&D Program, 1999*).

In ogni caso, prima che le nuove tecnologie vengano perfezionate e divengano completamente operative, il costo per la produzione dell'idrogeno dall'elettrolisi è il più alto rispetto a qualsiasi altra tecnologia. I costi maggiori sono rappresentati dai sistemi fotovoltaici ed eolici i quali, nonostante i miglioramenti tecnologici previsti per i prossimi anni, richiedono ancora costi elevatissimi per la produzione di energia da impiegare nell'elettrolisi.

Un altro aspetto da valutare è che l'idrogeno attualmente viene prodotto in sito e su domanda, vengono quindi trascurati i costi di magazzinaggio e trasporto che renderebbero il prezzo dell'idrogeno "consegnato", anche se in quantità ridotte, ancor meno competitivo.

Attualmente ci sono tre tipi di tecnologie di elettrolisi:

ELETTROLIZZATORI ALCALINI (AEL)

Gli elettrolizzatori alcalini funzionano tramite il trasporto di ioni idrossido (OH^-) attraverso l'elettrolita dal catodo all'anodo, con la generazione di idrogeno sul lato catodico. Funzionando a 100°-150°C, gli elettrolizzatori utilizzano come elettrolita una soluzione alcalina liquida di idrossido di sodio o di potassio (KOH). In questo processo, l'anodo e il catodo sono separati da un diaframma che impedisce il rimescolamento. Al catodo, l'acqua viene scissa per formare H_2 e rilascia anioni idrossido che passano attraverso il diaframma per ricombinarsi all'anodo dove viene prodotto ossigeno. Trattandosi di una tecnologia consolidata, il costo di produzione è relativamente basso e garantisce una lunga stabilità. Tuttavia, presenta un incrocio di gas che potrebbe compromettere il suo grado di purezza e richiede l'uso di un elettrolita liquido corrosivo.

ELETTROLIZZATORI A MEMBRANA ELETTROLITICA POLIMERICA (PEM)

La membrana elettrolitica polimerica è l'ultima tecnologia ad essere usata commercialmente per produrre idrogeno. In un elettrolizzatore PEM, l'elettrolita è un materiale plastico solido speciale. Gli elettrolizzatori PEM funzionano a 70°-90°C. In questo processo l'acqua reagisce all'anodo per formare ossigeno e ioni di idrogeno caricati positivamente (protoni). Gli elettroni fluiscono attraverso un circuito esterno e gli ioni di idrogeno si muovono selettivamente attraverso il PEM verso il catodo. Al catodo, gli ioni di idrogeno si combinano con gli elettroni del circuito esterno per formare idrogeno gassoso. Rispetto all'AEL ci sono diversi vantaggi: la purezza del gas prodotto è alta in un funzionamento a carico parziale, il design del sistema è compatto e ha una rapida risposta del sistema. Tuttavia, il costo dei componenti è alto e la durata è bassa.

ELETTROLIZZATORI A OSSIDO SOLIDO (SOE)

Gli elettrolizzatori AEL e PEM sono noti come elettrolizzatori a bassa temperatura (LTE). L'elettrolizzatore a ossidi solidi (SOE) è invece noto come elettrolizzatore ad alta temperatura (HTE). Questa tecnologia è ancora in fase di sviluppo. Nell'SOE, il materiale ceramico solido viene utilizzato come elettrolita che conduce ioni di ossigeno caricati negativamente (O_2^-) a temperature elevate, generando idrogeno in modo leggermente diverso. A una temperatura di circa 700°-800°C il vapore al catodo si combina con gli elettroni del circuito esterno per formare idrogeno gassoso e ioni di ossigeno caricati negativamente. Gli ioni di ossigeno passano attraverso la membrana ceramica solida e reagiscono all'anodo per formare ossigeno gassoso e generare elettroni per il circuito esterno. I vantaggi di questa tecnologia sono la combinazione di un'elevata efficienza termica ed energetica e la produzione di basse emissioni a un costo relativamente basso. Tuttavia, a causa dell'elevato calore e della potenza richiesta, i tempi di avviamento sono più lunghi.

Come spesso accade, la natura è fonte di ispirazione e imitarne i meccanismi può essere la chiave di volta per la risoluzione di molte problematiche, come ad esempio quella dell'inquinamento.

La fotosintesi artificiale ha come scopo la conversione dell'energia solare in combustibili chimici mediante trasformazione, in reazioni endoergoniche fotoindotte, di substrati ad alta disponibilità. Fra varie reazioni possibili, quella di maggiore interesse è certamente la scissione fotocatalitica dell'acqua in idrogeno e ossigeno molecolari.

Prendendo infatti esempio dai principi di funzionamento dei sistemi fotosintetici naturali, la ricerca è occupata nello sviluppare unità funzionali artificiali per la raccolta dell'energia luminosa incidente (antenne), per separazione di carica fotoindotta (centri di reazione), per l'accumulo e utilizzo delle cariche separate (catalizzatori multi-elettronici).

Tra non molto tempo la fotosintesi artificiale potrebbe entrare a far parte delle tecnologie di produzione energetica della transizione ecologica.

Attualmente il processo più vicino alla fotosintesi artificiale di cui gli esseri umani dispongono è il fotovoltaico, dove una cella solare converte la luce in elettricità con un'efficienza del 20%.

Uno dei limiti più evidenti per l'avanzamento dello sviluppo di questa tecnologia a livello industriale è la corrosione dei materiali in acqua. In maniera ambiziosa, l'efficienza del sistema al suo massimo grado di evoluzione potrebbe oscillare tra il 60 e l'80 %.

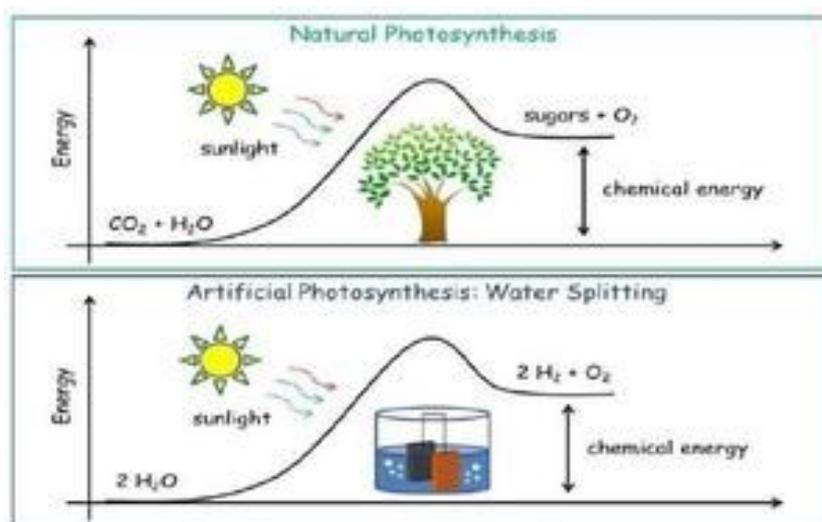


Figura 12 - Paragone semplificato tra fotosintesi naturale ed artificiale

Da una ricerca recente finanziata dalla *National Science Foundation*, pubblicata su *Chem Catalysis*, si è riusciti a realizzare una foglia artificiale che raccoglie la luce e divide le molecole d'acqua per generare idrogeno. Il prossimo passo è sperimentare proteine del fotosistema e combinazioni diverse di catalizzatori sintetici.

Nella fotosintesi artificiale la luce solare viene in particolare utilizzata per alimentare un dispositivo (la cella foto elettrochimica) dove vengono prodotte cariche elettriche positive e negative che sono in grado di scindere la molecola di acqua nei due elementi che la compongono e cioè l'idrogeno e l'ossigeno. La scissione completa avviene "staccando" un atomo di idrogeno alla volta e quindi attraverso anche la formazione dell'elemento O-H. I due atomi di idrogeno alla fine formeranno la molecola H₂.

L'idrogeno è un combustibile privo di carbonio e il cui utilizzo per produrre energia elettrica e calore restituisce alla fine del processo acqua calda. In questo modo l'acqua che viene inizialmente spezzata ritorna ad esser ricomposta. Ecco allora che il sole e l'acqua insieme costituiscono una fonte di energia rinnovabile che può essere conservata e quindi utilizzabile anche quando il sole non c'è.

Torniamo ora indietro e ricordiamoci della formazione di O-H. Questo composto, in particolari condizioni, è in grado di attaccare virus, batteri o contaminanti che siano presenti nell'acqua, distruggendoli. Vengono infatti spezzati i legami che tengono uniti gli atomi che costituiscono i contaminanti e in tal modo l'acqua, ma anche l'aria, possono essere purificati.

Non basta tuttavia avere a disposizione un materiale che assorbe la luce del sole rendendo disponibili cariche elettriche. Occorre anche avere una superficie ampia che comunichi con l'ambiente per ricevere la luce del sole e per interagire con l'acqua. Anche qui la natura ci suggerisce come fare attraverso, ad esempio, le strutture a riccio:



Figura 13 - Ricci di mare

In laboratorio si è in grado di produrre strutture simili a quello che la natura ci mostra come si può notare dalla seguente immagine:

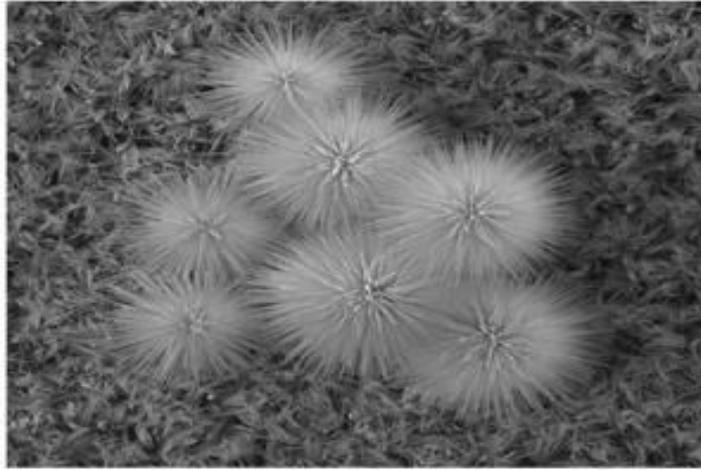


Figura 14 - "Riccio" da laboratorio

La struttura presentata sopra è in grado di purificare l'acqua (ad esempio acque reflue industriali) con una efficienza molto superiore a quanto si potrebbe ottenere con una superficie piana dello stesso materiale.

SELEZIONE DEL MATERIALE

Su questa tecnologia, borderline tra attuale e innovativa, è di importante funzione la selezione del materiale più affidabile ed efficiente.

Il mondo scientifico e accademico è impegnato da anni nello studio di meccanismi di fotosintesi, ma finora si è scontrato con la difficoltà di trovare i giusti materiali sintetici che consentissero di attivare il processo. Per innescare la reazione chimica servono materiali in grado di assorbire l'intero spettro visibile luminoso, e non soltanto i raggi ultravioletti che hanno energia sufficiente per provocare il meccanismo di trasformazione della CO₂ costituendo solo uno scarso 4% della luce che la terra riceve dal sole.

Gli unici materiali che fino ad ora si sono rivelati efficienti, come platino, renio e iridio, non potevano rappresentare un punto di svolta, essendo rari e costosi.

L'intuizione è arrivata dal professor Uribe-Romo, che ha sintetizzato particolari strutture metallo-organiche (*metal-organic framework – MOF*) unendo il titanio, un comune metallo a-tossico, a delle molecole organiche, chiamate N-alchil-2-aminotereftalati, che fungono da antenne per la raccolta della luce. La particolarità di queste molecole è che possono essere progettate per assorbire dei colori specifici dello spettro luminoso quando sono incorporate nel MOF.

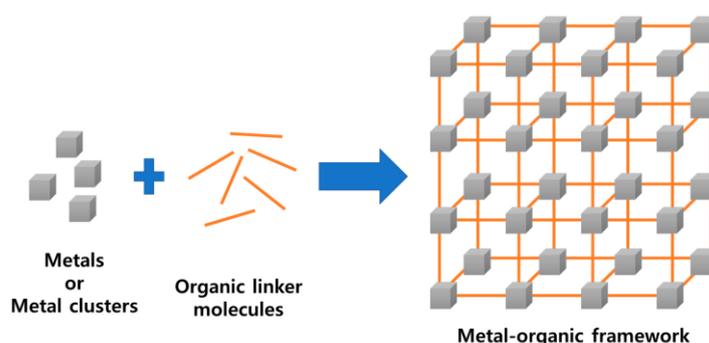


Figura 15 - Schematizzazione sintesi MOF

INNESCO DELLA REAZIONE TRAMITE FOTOREATTORE

Per testare il processo è stato assemblato un *blue LED photoreactor*, ovvero un fotoreattore a led dalla forma cilindrica e molto simile ad un lettino abbronzante, all'interno del quale è stata immessa gradualmente dell'anidride carbonica. La reazione che si è innescata ha previsto il lento distacco della luce blu all'interno della camera cilindrica, imitando la lunghezza d'onda blu solare. Il risultato è simile a quello della fotosintesi clorofilliana. Se nel processo naturale l'anidride carbonica e i raggi solari vengono trasformati in sostanze nutrienti, in questo caso è stato prodotto del combustibile solare (formiato e formammidi). E in più, si è attivato un processo di purificazione dell'aria.

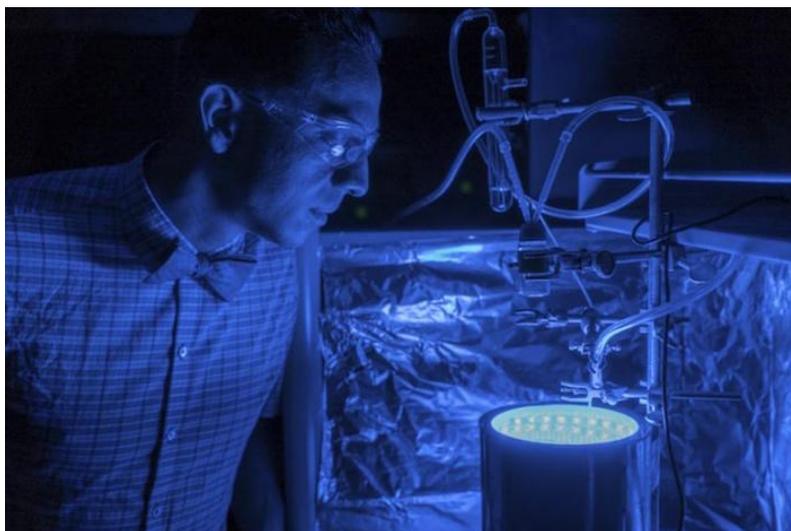


Figura 16 - Blue LED Photoreactor

L'idea alla base del progetto è quella di riuscire a realizzare delle stazioni di cattura di CO₂ da posizionare nelle vicinanze di centrali elettriche e che assolvano al duplice obiettivo di ripulire l'aria inquinata e di produrre energia pulita utile alla centrale stessa.

Un'altra innovazione a riguardo è stata la ricerca condotta dagli ingegneri dell'EPFL (Ecole Polytechnique Federale de Lausanne). Il team è riuscito a scovare un nuovo approccio che permette di aggirare alcuni ostacoli. Questo consiste nel foto-ossidare l'acqua con il tetratriafulvalene (TTF), una semplice molecola organica, capace di auto-assemblarsi in microbarre capaci di fungere da antenne per la cattura della luce visibile, e in pompe di elettroni per ossidare l'acqua in ossigeno.

Essendo il TTF composto solo da carbonio, zolfo e idrogeno, è garante di una maggiore economia e sostenibilità, evitando l'impiego di atomi di metallo.

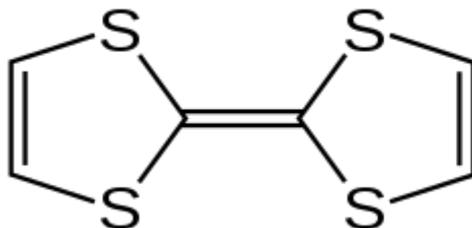
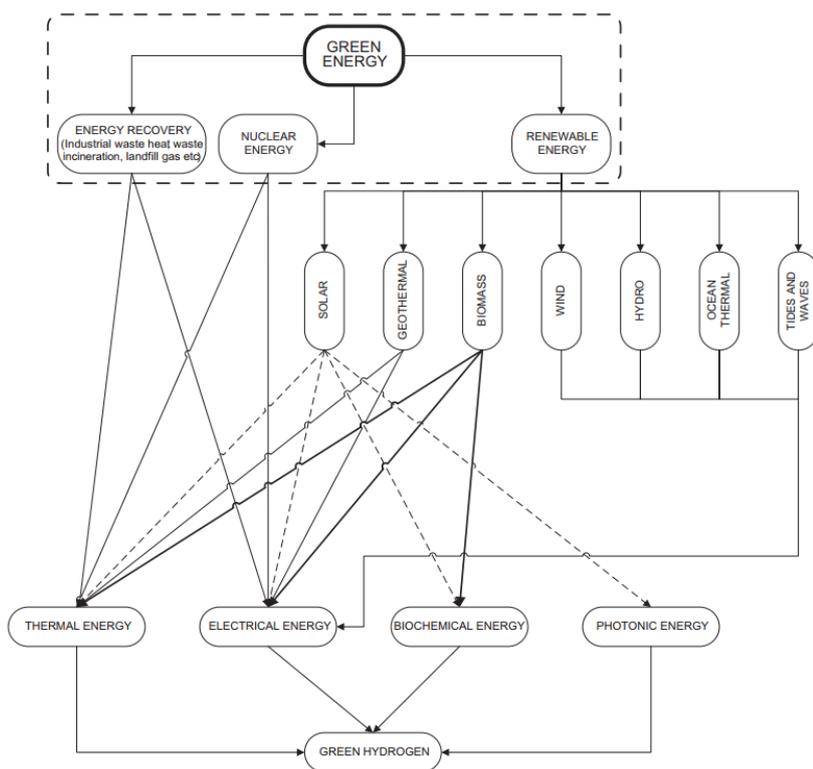


Figura 17 - Tetrathiafulvalene [TTF]

Al netto di questi due principali metodi, attualmente esistono molte altre vie per riuscire ad ottenere idrogeno verde, anche se con efficienze ancora abbastanza limitate, un interessante recente articolo dell'*International Journal Of Hydrogen Energy* ha riportato in una tabella una classificazione dei metodi di produzione, e schematizzato le vie sostenibili per produrre idrogeno in base alle fonti



potenziali, tra cui ad esempio quelle elettriche, termiche, biochimiche, fotoniche, elettrotermiche, fototermiche, fotoelettriche, fotobiochimiche e termobiochimiche.

Tali fonti possono essere ricavate da fonti rinnovabili, ma anche dall'energia nucleare e dal recupero energetico di processi industriali, tutti appartenenti alla classe di "energia verde".

Figura 18 – Schema delle vie sostenibili per produzione idrogeno in base alle fonti

Tipologia di processo	Metodi di produzione idrogeno	Risorsa materiale	Breve descrizione
Energia elettrica	<ul style="list-style-type: none"> Elettrolisi Decomposizione al plasma 	<ul style="list-style-type: none"> Acqua Gas naturale 	<ul style="list-style-type: none"> Decomposizione acqua in O₂ e H₂ Passaggio metano attraverso un arco al plasma per generare idrogeno e carbonio.
Energia termica	<ul style="list-style-type: none"> Termolisi Termocatalisi [cracking H₂S] Processo termochimici [conversione biomassa] 	<ul style="list-style-type: none"> Acqua Solfuro di H₂ Biomassa 	<ul style="list-style-type: none"> Decomposizione termica del vapore. Cracking termocatalitico di H₂S. Conversione termocatalitica della biomassa.
Energia fotonica	<ul style="list-style-type: none"> PV-elettrolisi Fotocatalisi Biofotolisi 	<ul style="list-style-type: none"> Acqua Acqua Acqua 	<ul style="list-style-type: none"> Elettrolisi tramite pannelli PV. Complessi catalizzatori omogenei Sistema biologico basato su cianobatteri.
Energia biochimica	<ul style="list-style-type: none"> Fermentazione in assenza di luce 	<ul style="list-style-type: none"> Biomassa 	<ul style="list-style-type: none"> Fermentazione anaerobica in assenza di luce.
Elettrica + Termica	<ul style="list-style-type: none"> Elettrolisi ad alte temperature Cicli ibridi termochimici Gassificazione del carbone Reforming di fonti fossili 	<ul style="list-style-type: none"> Acqua Acqua Acqua Fonti fossili 	<ul style="list-style-type: none"> Energia termica in aggiunta a quella Reazioni chimiche in ciclo guidate da energia Sintesi di syngas.
Elettrica + Fotonica	<ul style="list-style-type: none"> Fotoelettrolisi 	<ul style="list-style-type: none"> Acqua 	<ul style="list-style-type: none"> Foto-elettrodi + fonte esterna di elettricità.
Biochimica + Termica	<ul style="list-style-type: none"> Digestione termofila 	<ul style="list-style-type: none"> Biomassa 	<ul style="list-style-type: none"> Processo biologico in aggiunta di energia termica.
Fotonica + Biochimica	<ul style="list-style-type: none"> Biofotolisi Fotofermentazione Fotosintesi artificiale 	<ul style="list-style-type: none"> Biomassa, acqua Biomassa Biomassa, acqua 	<ul style="list-style-type: none"> Batteri e microbi per fotogenerare idrogeno. Fermentazione in un ambiente esposto alla Molecole chimiche associate a sistemi di fotosintesi artificiale.

Ciò che viene identificato dalla ricerca è che le risorse più importanti dal quale si cerca di ricavare idrogeno puro, sono l'acqua dolce, di mare, il solfuro di idrogeno, biomassa ed idrocarburi fossili.

Ovviamente quando idrocarburi fossili o carbone vengono utilizzati nel processo, è necessario adottare precauzioni per estrarre e sequestrare il biossido di carbonio risultante, in modo che il processo di produzione sia ecologico.

Naturalmente ogni metodo di produzione ha vantaggi e svantaggi, la selezione di questi richiede valutazione di vari criteri, come impatto ambientale, efficienza, economicità, risorse, disponibilità, sostenibilità commerciale e opzioni di reintegrazione nel sistema.

Non sarà oggetto di questa tesi l'approfondimento su tali criteri, ma è importante tenerli a mente anche in vista della selezione dei materiali da utilizzare che verrà nei prossimi capitoli esaminata.

PROGETTO FISR VETTORE IDROGENO

IMPIEGO DELL'ALGA VERDE CHLAMYDOMONAS REINHARDTII PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO

Da una ricerca scientifica condotta nell'agosto 2008 è emersa la possibilità di ottenere idrogeno mediante produzione fotobiologica dell'alga verde *Chlamydomonas Reinhardtii*.

La quantità di idrogeno prodotto da quest'alga dipende da vari fattori quali la composizione del terreno di coltura, l'esposizione alla luce solare, la presenza di ossigeno, etc.

L'obiettivo dello studio è stato quello di individuare le migliori condizioni di coltura dell'alga, al fine di ottenere una produzione ottimale.

La sperimentazione relativa alla coltivazione di *C. reinhardtii* in terreni con diversa composizione chimica ha dimostrato che, in accordo con la letteratura specifica, la più elevata produzione di idrogeno si ottiene in terreno Tris-acetate phosphate (TAP) privo di zolfo e solfati. Sono stati condotti due esperimenti per analizzare il ruolo delle radiazioni luminose sulla produzione di idrogeno.

- Nel primo esperimento sono stati utilizzati due tipi di lampade fluorescenti a vapori di mercurio con diverse temperature di colore (rispettivamente 5.600 e 2.700 K), e una lampada allo xeno con una temperatura di colore di 6.800 K.
- Nel secondo esperimento sono state impiegate due delle lampade già utilizzate nel primo esperimento (una lampada fluorescente a vapori di mercurio con una temperatura di colore di 2.700 K e una lampada allo xeno con una temperatura di colore di 6.800 K).

Allo stato attuale delle conoscenze, gli studi indicano per tale processo un livello di efficienza di conversione energetica (rapporto tra energia prodotta dall'idrogeno ottenuto ed energia impiegata) compreso tra il 5% e il 10%. Nonostante il rendimento energetico sia troppo basso per un'applicazione su larga scala in termini economicamente vantaggiosi, tale tecnologia rappresenta un'interessante alternativa ai sistemi di conversione che impiegano fonti energetiche tradizionali, anche in considerazione dei notevoli margini di miglioramento offerti dai sistemi biologici.



Figura 20 - Postazioni di prova sperimentali

Ogni postazione è stata allestita con pareti riflettenti in alluminio, all'interno delle quali le bottiglie in vetro borosilicato contenenti le colture sono state posizionate.



Figura 19 - Bottiglia graduata in tappo PBT e guarnizione PTFE

È stato selezionato come materiale il vetro borosilicato (Pyrex) in quanto risulta essere un materiale robusto, resistente agli sbalzi termici e con un basso coefficiente di dilatazione.

I dati relativi alla sperimentazione svolta hanno finora dimostrato che, oltre all'utilizzo dell'alga *C.reinhardtii* per una migliore produzione di idrogeno, sia preferibile un terreno composto da TAP privo di zolfo e solfati.

Inoltre, che l'esposizione delle colture alla luce artificiale è associata ad una maggiore produzione di idrogeno rispetto all'esposizione a luce solare.

TRATTAMENTO IDROGENO GAS

PURIFICAZIONE, TRASPORTO E STOCCAGGIO

In questi successivi capitoli di sviluppo verranno trattate informazioni a riguardo dei sistemi di trasporto e stoccaggio dell'idrogeno così come li conosciamo oggi e innovativi. Verranno anche accennate le migliori tecniche conosciute per favorire il passaggio di stato di questo elemento.

L'idrogeno, avendo un punto di ebollizione a circa -253°C , viene ottenuto principalmente nel suo stato standard in cui si trova alle temperature ambiente, quello gas.

La liquefazione o solidificazione sono passaggi di stato eventualmente ottenuti solo successivamente, al fine di migliorare le condizioni di trasporto e stoccaggio.

Si ricorda inoltre che nonostante sia l'elemento più abbondante in natura, non vi sono "sorgenti" di idrogeno molecolare puro, almeno in grandi quantità, a causa della sua elevata reattività esso si trova principalmente legato ad altri elementi, è necessario quindi, produrre idrogeno attraverso i processi chimici e fisici che richiedono il consumo di energia e che sono stati approfonditi nei capitoli iniziali, innovativi e non.

Parliamo infatti dello *steam reforming da metano*, *ossidazione parziale non catalica di idrocarburi*, *gassificazione del carbone o delle biomasse*, *elettrolisi dell'acqua*, *fotosintesi artificiale* e altri.

PURIFICAZIONE DELL'IDROGENO

L'idrogeno gas, dunque, per la maggior parte dei metodi tradizionali visti, viene ottenuto in combinazione con anidride carbonica, monossido di carbonio e piccole tracce di metano. È necessario estrarre questa miscela di gas non desiderati attraverso diverse tecniche, come la separazione a membrana, assorbimento, adsorbimento e formazione di idrati.

SEPARAZIONE A MEMBRANA

La tecnologia di separazione a membrana opera sulla base della separazione selettiva delle molecole attraverso i pori nella disposizione molecolare di una struttura continua. Questo metodo ha un'elevata efficienza energetica perché non richiede processi chimici specifici o strumentazione complessa e non comporta cambiamenti di fase durante il processo di separazione, inoltre, ha bassi costi di manutenzione. Tuttavia, soffre di problemi tra cui una bassa efficienza di purificazione.

ASSORBIMENTO

L'assorbimento prevede la reazione tra CO₂ e un solvente chimico come una soluzione acquosa di monoetanolammide (MEA), dietanolamina (DEA), di-isopropanolamina (DIPA) e metildietanolamina (MDEA). Durante questo processo, la CO₂ gassosa passa attraverso una soluzione amminica fino al raggiungimento dell'equilibrio.

La condizione di equilibrio varia per i diversi solventi ed è determinata in base alla capacità di assorbimento del solvente, definita come la quantità molare massima di inquinante assorbita per mole di solvente. Anche se gli studi hanno dimostrato che il metodo di assorbimento chimico gode di un'elevata efficienza di purificazione, presenta alcune problematiche, tra cui:

- la degradazione del solvente;
- la corrosione e una bassa efficienza di rigenerazione del solvente (che possono influenzare l'efficienza di purificazione nel tempo).

ADSORBIMENTO

L'adsorbimento è un'altra tecnologia di separazione utilizzata per la purificazione dell'H₂. La separazione si ottiene attraverso le significative forze intermolecolari esercitate sulle molecole di gas da una superficie solida. L'efficacia di questo metodo dipende da vari parametri, tra cui temperatura, pressione parziale, forza superficiale e dimensioni dei pori adsorbenti. Zeoliti, silicati mesoporosi, allumina, ossido di metallo, carboni attivi (AC) e strutture metallo-organiche (MOF) sono materiali comuni che sono stati utilizzati per la purificazione basata sull'adsorbimento.

Questa tecnica presenta diversi vantaggi: non produce alcun sottoprodotto come acque reflue e richiede meno energia per la rigenerazione rispetto ai processi ad assorbimento. Tuttavia, gli svantaggi includono una bassa capacità di adsorbimento degli adsorbenti disponibili, una minore

efficienza di purificazione rispetto al processo di assorbimento e una limitata riutilizzabilità dell'adsorbente.

FORMAZIONE DI IDRATI

L'altra tecnica di separazione è l'applicazione della formazione di idrati. Questo metodo funziona in base all'intrappolamento delle molecole di CO₂ del flusso di gas nel reticolo di un materiale cristallino composto da acqua. A causa dell'elevata capacità di immagazzinamento delle molecole di gas nelle strutture idrate, questo approccio porta a un'efficiente rimozione di CO₂. Tuttavia, le pressioni estremamente elevate e le basse temperature richieste per formare la struttura dell'idrato di anidride carbonica rappresentano una sfida per l'applicazione della formazione dell'idrato come tecnologia di separazione. Inoltre, la velocità di formazione degli idrati è tipicamente bassa, il che si traduce in una barriera economica per l'attuazione di questo metodo. Va notato che, sebbene sia possibile ottenere la formazione di idrati a pressioni e temperature moderate attraverso l'aggiunta di una seconda molecola ospite alla soluzione acquosa, questo approccio diminuisce l'efficienza di purificazione

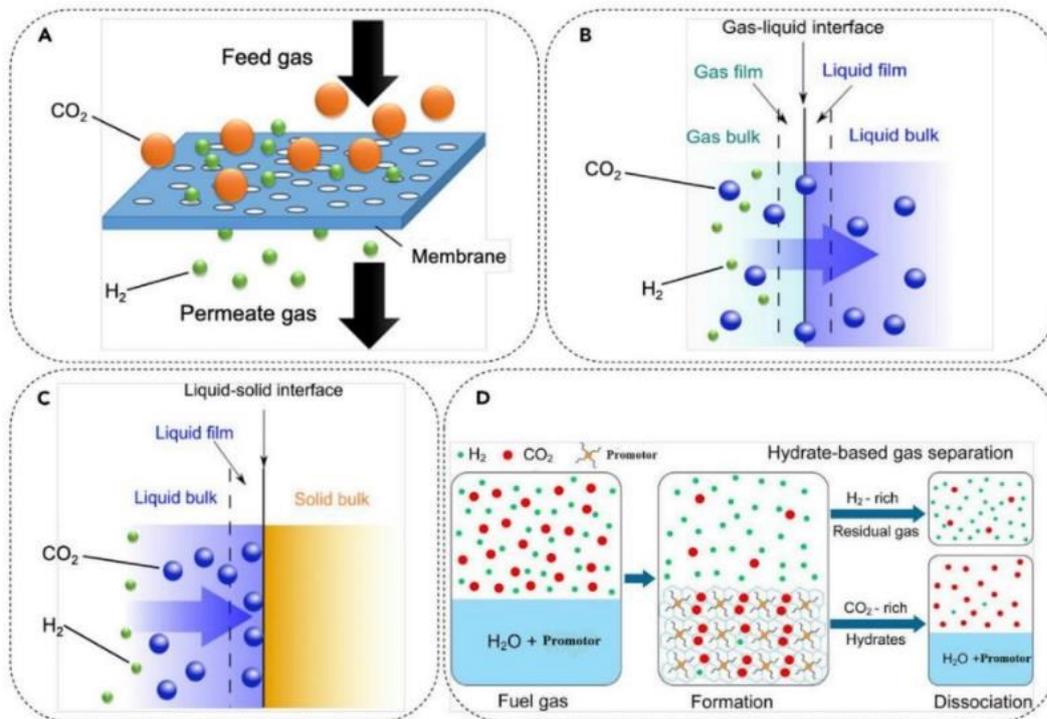


Figura 21 - Principali metodi di purificazione dell'idrogeno: (A) Separazione a membrana; (B) assorbimento; (C) adsorbimento; (D) formazione idrati

L'idrogeno gas puro ottenuto deve essere successivamente trasportato e poi stoccato.

Essendo gli sviluppi innovativi basati sul pensiero comune di riuscire a liquefare e solidificare in strutture nei prossimi anni futuri l'idrogeno, lo stato gas negli ultimi anni non ha subito sostanziali modifiche nel suo trattamento.

È importante però conoscere le tecniche attuali, al fine poi di poter valutare le interazioni tra l'idrogeno gas e i materiali con il quale si trova in contatto durante queste fondamentali fasi.

TRASPORTO DI IDROGENO GAS

L'idrogeno è un combustibile e, al pari di tutti i combustibili, porta con sé un enorme vantaggio: può *essere conservato per quanto si vuole* ed essere utilizzato quando e dove si vuole. L'energia elettrica, al contrario, non è facile da conservare. Soprattutto per periodi lunghi (basta vedere cosa succede alla batteria di uno smartphone se non lo si utilizza per settimane o mesi; ma anche alla batteria di un'auto elettrica).

Ma se parliamo di trasporto allora la questione è semplice: l'elettricità è imbattibile.

Poiché l'idrogeno è un gas, la prima soluzione, ovvia, è quella di **usare dei gasdotti**. O, meglio, degli "idrogenodotti", che consentono il trasporto di gas su lunghe distanze a livello di interi continenti. Qui si hanno due alternative: in **miscela con gas naturale** usando la rete esistente o tramite la **costruzione una rete dedicata**.

Nel primo caso sarà necessario sviluppare sistemi a basso costo di separazione dei due gas al punto di utilizzo finale, nel secondo caso sviluppare nuove reti.

Se si ha la necessità di trasportare l'idrogeno, oggigiorno si ricorre solitamente agli autocarri per il trasporto su strada anche per quantità elevate, soprattutto se devono essere percorse brevi distanze, poiché in questo caso il trasporto su gomma offre dei chiari vantaggi sui costi.

Gli autocarri hanno una capacità fino a circa 1100 kg per il trasporto di idrogeno gassoso, che può essere trasportato con una pressione fino a 500 bar.

Tuttavia, i problemi principali sono relativi agli alti standard di sicurezza che i container per l'idrogeno devono soddisfare e agli enormi pericoli che, ad esempio, possono presentarsi durante il trasporto, come gli incidenti, nei quali possono essere coinvolti altri veicoli carichi di idrogeno.

Inoltre, altri esempi di problematiche, per immagazzinare grandi quantità in un volume limitato, il gas idrogeno deve essere compresso ad alta pressione, oppure l'idrogeno gassoso può facilmente fuoriuscire attraverso le fessure.

Infine, ma non di minore importanza, i serbatoi di idrogeno devono in ogni caso essere progettati per essere sicuri e durevoli, poiché un guasto del serbatoio, generazione di cricche e simili, comporterebbero un elevato rischio di esplosione.

Anticipando lo stato liquido, l'immagazzinamento di idrogeno liquefatto consente una maggiore densità di stoccaggio a una pressione notevolmente ridotta, il problema è che questo richiede un raffreddamento costante a -253°C , altrimenti l'idrogeno può evaporare (*boil off*).

Si tratta quindi di trovare delle possibilità di trasporto senza che l'idrogeno sia sottoposto alla pressione estremamente alta o alle basse temperature.

IL LEGAME DELL'IDROGENO GAS AD UN CARRIER

Attualmente si tenta in maniera promettente di legare chimicamente l'idrogeno ad un carrier organico per facilitarne il trasporto.

Il vantaggio in questo caso è che il prodotto finale non risulta essere né altamente esplosivo, né facilmente infiammabile, avendo naturalmente anche minori pericoli durante il trasporto.

Inoltre, non si ha nemmeno necessità di norme di sicurezza estremamente alte. Nel caso in cui l'idrogeno debba essere impiegato nella sua forma originaria una volta giunto a destinazione, è facile poterlo estrarre e usare.

L'idrogeno legato ad un carrier non necessita né di un'alta pressione, né di temperature di stoccaggio estremamente basse, in quanto viene caricato come i tradizionali carburanti in autocarri o in navi e trasportato facilmente. Le infrastrutture già disponibili potrebbero essere utilizzate per il trasporto dell'idrogeno legato chimicamente al carrier.



In confronto alle consuete spese di trasporto per l'idrogeno nel caso migliore questa spesa è solo relativamente modesta, per cui questa procedura rappresenta già un'alternativa interessante al trasporto dell'idrogeno in forma originaria.

MATERIALI UTILIZZATI PER IDROGENODOTTI – INTRODUZIONE AL MONDO DELL'INFRAGILIMENTO DA H₂

L'idrogeno può essere gassoso, liquido e solido, a seconda dello stato in cui viene trasportato; tra questi, l'idrogeno gassoso ad alta pressione è attualmente la modalità di trasporto più utilizzata ed ecologica. Il trasporto tramite condotta è il modo più efficiente per un'ampia portata e per le occasioni di distanza, può essere una condotta a lunga distanza, ma anche una condotta di distribuzione a breve distanza. Il gasdotto di trasmissione a lunga distanza ha un'alta pressione e un grande diametro, ed è utilizzato principalmente per il trasporto di idrogeno ad alta pressione tra l'unità di produzione di idrogeno e la stazione di idrogeno. La seconda condotta, a bassa pressione e di piccolo diametro, è utilizzata principalmente per la distribuzione di idrogeno a media e bassa pressione tra la stazione di idrogeno e l'utente finale.

Il costo attuale dei gasdotti per l'idrogeno a lunga distanza è di circa \$630.000 / km, rispetto a \$250.000 / km dei gasdotti per il gas naturale, **2,5 volte il costo dei gasdotti per il gas naturale.**

Rispetto al gas naturale, i materiali metallici che lavorano in un ambiente a idrogeno per lungo tempo causano il deterioramento delle proprietà meccaniche, chiamato infragilimento ambientale da idrogeno. La valutazione delle proprietà di danneggiamento da idrogeno ad alta pressione dei metalli è condotta principalmente attraverso prove in situ in ambiente di idrogeno, in cui i materiali sono posti direttamente in un ambiente di idrogeno.

I tipi di prove comprendono principalmente la *prova di trazione a bassa velocità di deformazione*, la *prova di tenacità alla frattura*, la *prova del tasso di crescita delle cricche*, la *prova di durata a fatica* e la *prova di pressione del disco*.

L'infragilimento da idrogeno può essere determinato in base alla norma NASA8-30744 e la resistenza dei materiali all'infragilimento da idrogeno può essere valutata in base alla norma ASTM G142-98 che confronta i risultati dei test di sensibilità.

Rispetto ai gasdotti per il gas naturale, i gasdotti per l'idrogeno si differenziano per elementi di lega, grado di acciaio, forma del tubo e pressione di esercizio, a causa della limitazione dell'infragilimento nell'ambiente.

I materiali disponibili per i gasdotti di gas naturale specificati nella norma ASME B31.8-2018 comprendono tutti i tubi in acciaio della norma API SPEC 5L (approfondiremo nei capitoli successivi).

Tuttavia, nell'ingegneria pratica, per ridurre lo spessore delle pareti delle condutture, si preferiscono generalmente i tubi in acciaio ad alta resistenza e i tipi di tubo comunemente utilizzati includono SAWL, SAWH, HFW e SMLS.

Per i gasdotti a idrogeno, un ambiente di idrogeno indotto da infragilimento, a sua volta, può portare a guasti della conduttura, che dipende ad esempio dal processo di stampaggio del tubo di acciaio, la qualità della saldatura, i fattori di difetto (dimensioni, resistenza dell'acciaio). L'acciaio della conduttura specificato nella norma può essere utilizzato nel tubo di idrogeno e alla pressione massima consentita, come mostrato nella tabella seguente.

API 5L	X42	X52	X56	X60	X65	X70	X80
Resistenza allo snervamento /Mpa	289.6	358.5	386.1	413.7	488.2	482.7	551.6
Resistenza alla trazione /Mpa	413.7	455.1	489.5	517.1	530.9	565.4	620.6
Pressione ammissibile, Max	20.68	20.68	20.68	20.68	10.34	10.34	10.34

Elementi di lega come Mn, S, P e Cr possono aumentare la sensibilità all'infragilimento da idrogeno degli acciai basso legati. Allo stesso tempo, più alta è la pressione dell'idrogeno e più alta è la resistenza del materiale, più evidenti saranno l'infragilimento e le cricche indotte dall'idrogeno. Pertanto, i tubi in acciaio a bassa lega sono da preferire per le condutture di idrogeno.

La norma ASME B31.12-2014 raccomanda l'uso di tubi in acciaio X42 e X52 e stabilisce che devono essere considerati l'infragilimento da idrogeno, la transizione delle prestazioni a bassa temperatura, la transizione delle prestazioni a bassissima temperatura e altri aspetti.

I gasdotti per l'idrogeno sono per lo più costituiti da tubi in acciaio senza saldatura. La pressione dell'idrogeno è generalmente di 2~10MPa, il diametro dei tubi è di 0.3~1.5m e i materiali delle condutture sono principalmente X42, X52, X56, X60, X65, X70, X80 e altri acciai per condutture a bassa resistenza. La vita utile prevista è di 15-30 anni.

La maggior parte dell'idrogeno prodotto oggi per uso commerciale viene trasferito a brevi distanze attraverso tubi di diametro relativamente stretto e a pressioni di poche decine di atm.

L'acciaio al carbonio con rivestimenti protettivi anticorrosione è stato il principale materiale di scelta per la costruzione di condutture.

Ghisa, rame, varie materie plastiche, ad esempio polietilene ad alta densità (HDPE) sono anche stati utilizzati per trasferire il gas.

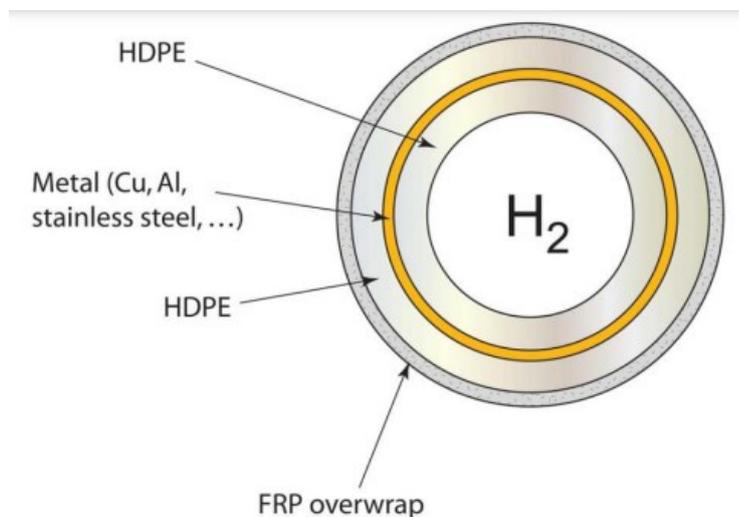


Figura 22 - Sezione trasversale di una tubazione multi-strato caratterizzata da HDPE e FRP (Fibra polimerica rinforzata)

IDROGENODOTTI IN ITALIA

Al 2018, la rete nazionale di gasdotti **in Italia si estendeva per oltre 30mila chilometri**. Tale sistema di condotte è gestito da **Snam**, società nazionale dei metanodotti. Per la prima volta, nel 2019, Snam ha immesso **una miscela di idrogeno al 5 per cento in volume e gas naturale** nella rete di metanodotti italiana.

La sperimentazione, prima di questo genere in Europa, ha avuto luogo a Contursi Terme, in provincia di Salerno, e prevedeva la fornitura di miscela di **idrogeno e gas a due imprese** industriali della zona, un pastificio e un'azienda di imbottigliamento di acque minerali. L'anno successivo l'idrogeno nella miscela è passato al 10 per cento.

Nel suo piano 2020-2024, del valore di 7.4 miliardi di euro, Snam investirà 150 milioni di euro nel settore dell'idrogeno e tra le attività ci sarà anche la modernizzazione della rete del gas in ottica "*hydrogen ready*". Rete che peraltro è stata di recente certificata come **compatibile con il trasporto** dell'idrogeno da Rina, ente certificatore che opera a livello mondiale nei settori delle infrastrutture.

Se da una parte le sostituzioni annunciate riguardano **1200 km di condotte**, dall'altra, come spiega Snam, **più del 70 per cento dei tubi dei metanodotti sono già pronti** a trasportare idrogeno. Tra gli investimenti, spazio anche agli impianti di compressione di idrogeno: dopo la sperimentazione della prima turbina ibrida gas con idrogeno al volume del 10 per cento, sono in corso nuovi test per verificare la quantità massima di idrogeno che può essere immessa in turbine e compressori.

Sono allo studio dispositivi basati su membrane selettive che permettano, quando necessario, di **separare l'idrogeno dal gas naturale una volta raggiunto il luogo di utilizzo** (un'alternativa è quella di utilizzare direttamente la miscela di gas naturale e idrogeno come combustibile). Eppure, **raggiungere il 100% di idrogeno** nelle condotte nate per trasportare il gas non sarà semplice.

È noto che l'idrogeno può avere alcuni effetti sul materiale, potendo in alcuni casi alterarne le prestazioni, in particolare la duttilità e la tenacità. Sarà dunque di estrema importanza una corretta valutazione di materiali esistenti in uso e selezione di nuovi se necessari.

C'è un'altra scuola di pensiero, per la quale è **più utile produrre e utilizzare l'idrogeno localmente**, evitando di trasportarlo sulle lunghe distanze, come nel caso dei metanodotti. Questa soluzione comporta la costruzione di un gran numero di piccoli impianti e idrogenodotti dedicati. Pioniere in questo senso è stato l'idrogenodotto inaugurato nel 2008 **ad Arezzo**: si tratta di 3.5 km di rete urbana, creata per **portare idrogeno al distretto Orafo della zona**.

Tra gli sviluppi futuri, il progetto di Arezzo prevede la possibilità di estendere la rete per usi civili.

Europea Hydrogen Backbone ha recentemente aggiornato la mappa relativa alle future **infrastrutture** dedicate al **trasporto di idrogeno**, e altri gas verdi, in condotta. Dall'ultimo aggiornamento, datato settembre 2022, vi sono diverse importanti **novità** che coinvolgeranno nei prossimi anni vari paesi europei, tra cui l'**Italia**.

Saranno infatti realizzati due nuovi collegamenti entro il 2030: uno con la **Svizzera**, l'altro nei pressi di **Roma**. Si tratta del progetto **HyBRIDS**, annunciato nel giugno 2021 e guidato dalla collaborazione tra **Società Gasdotti Italia (SGI)**, **Società Chimica Bussi (SCB)** e **Techfem**. Il progetto ha come obiettivo quello di testare attraverso la rete di SGI l'idrogeno verde prodotto da SCB attraverso processi elettrolitici alimentati da energia idroelettrica (fino a 72 tonnellate all'anno). SGI realizzerà le infrastrutture di connessione agli impianti SCB e un **idrogenodotto del diametro di 8 pollici** (pari a circa 20 cm) che avrà anche una funzione di accumulo al pari di un impianto di stoccaggio con possibilità di reverse flow, ovvero di restituzione dell'idrogeno a SCB in caso di necessità da parte dei propri processi produttivi.

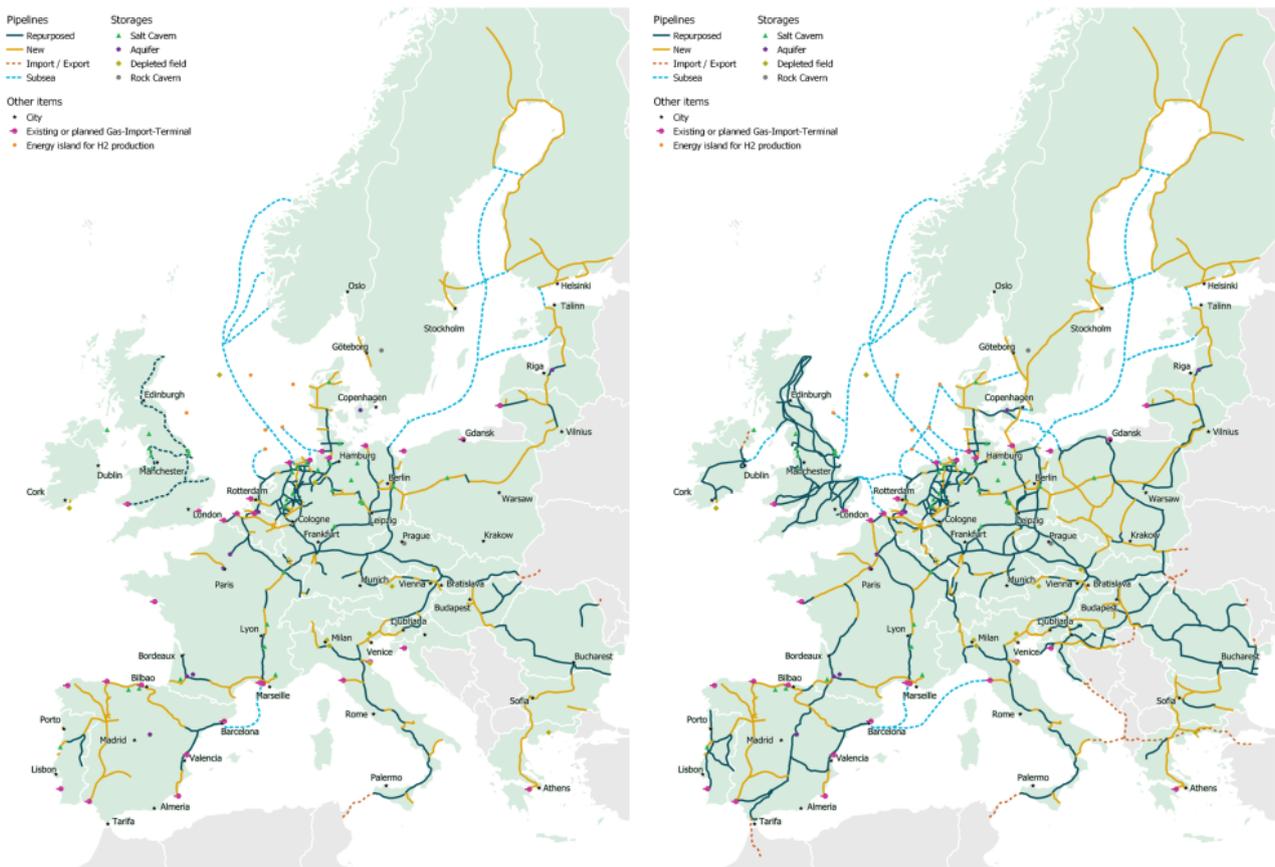


Figura 23 - Future infrastrutture dedicate al trasporto di idrogeno

STOCCAGGIO DI IDROGENO GAS

È ormai risaputo che lo stoccaggio di idrogeno gas risulti essere uno degli step nella catena di produzione più difficile da gestire, l'idrogeno infatti ha una temperatura di ebollizione pari a, per essere precisi, -252.9°C , molto minore della temperatura ambiente, per questo motivo si parla di *sostanza bassobollente*.

Queste tipologie di sostanze in condizioni ambiente, quindi, sono dei gas e generalmente vengono stoccate come:

a) **Gas liquefatti:**

- In pressione [$P=P^*(T_{\text{amb}})$, $T=T_{\text{amb}}$]
- Criogenici [$P=P_{\text{atm}}$ $T=T^*(P_{\text{atm}})<T_{\text{amb}}$]
- Altro [$P>P_{\text{atm}}$, $T<T_{\text{amb}}$]

La differenza di densità tra liquido e gas è di tre ordini di grandezza. Significa che, se si stoccassero le sostanze bassobollenti come gas, non si andrebbe ad utilizzare la massima capacità dei serbatoi. Infatti, se 1 m^3 si riempisse con aria, peserebbe 1kg, se si riempisse con acqua, peserebbe 1000 kg!

Nella maggior parte dei casi è più economicamente conveniente liquefare in pressione, perché una volta raggiunta la pressione, il sistema permane, mentre una volta raggiunta la bassa temperatura, per quanto possa essere il tutto ben isolato, c'è il bisogno di mantenerla tale. Conviene solo all'interno di poli chimici, aree industriali con diversi stabilimenti chimici. Qui c'è una gestione centralizzata dei servizi e delle utilities termiche, per cui i fluidi refrigeranti sono prodotti per tutti.

Dal punto di vista della sicurezza invece è conveniente liquefare criogenicamente perché banalmente non è in pressione.

Per questo, quando si riesce, **si preferisce stoccare come gas liquefatto.**

b) **Gas** [$P \gg P_{\text{atm}}$, $T = T_{\text{amb}}$ oppure $P = P_{\text{atm}}$, $T = T_{\text{amb}}$]

L'idrogeno viene compresso a circa 20.7 MPa ed immagazzinato in serbatoi cilindrici adibiti per il gas, a pressione standard. L'accumulo sotto forma di gas compresso nei serbatoi ad alta pressione è generalmente limitato a sistemi inferiori ai 14.000 Nm^3 , a causa del loro costo elevato.

Perché dovremmo stoccare le sostanze bassobollenti come gas se ciò può portare a delle perdite?

Sostanze con temperatura critica T_c inferiore alla temperatura ambiente non possono essere liquefatte in pressione a temperatura ambiente. Sono pertanto liquefatte criogenicamente a pressione atmosferica.

Quindi qualora non dovesse esserci spazio per il ciclo frigorifero o comunque risorse economiche, si effettua stoccaggio sottoforma di gas.

Per aumentare la densità si aumenta la pressione, per cui si stocca gas ad alta pressione.

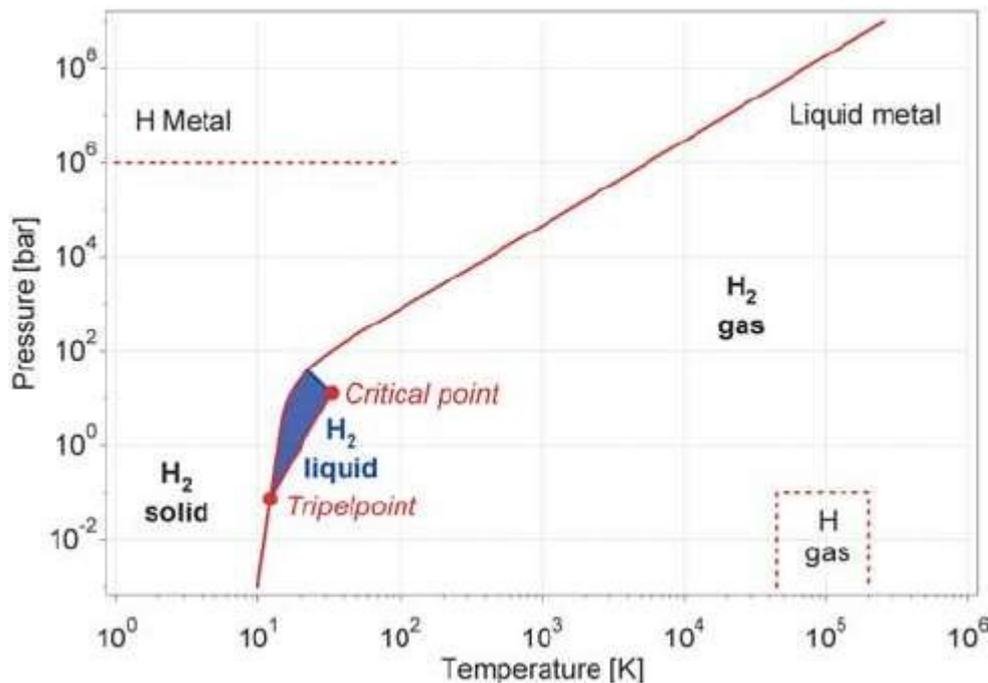


Figura 24 - Diagramma di fase dell'idrogeno

La densità non raggiungerà mai valori tipici dei liquidi ma sempre inferiore!

Infine, per il caso di stoccaggio a pressione atmosferica e temperatura ambiente, di solito un buon esempio è lo stoccaggio per produzione di biogas (metano prodotto da microorganismi), stoccato direttamente come viene prodotto.

LA PROBLEMATICHE DELLO STOCCAGGIO DI IDROGENO

Abbiamo già parlato dei problemi logistici a riguardo di questo vettore energetico, indipendentemente dal tipo di colore di cui si parla.

Il principale ostacolo alla commercializzazione è esattamente ciò su cui la ricerca si sta concentrando negli ultimi tempi: crescita della densità energetica gravimetrica e volumetrica dei sistemi di stoccaggio dell'idrogeno, oltre ovviamente alla riduzione dei costi.

Gli svantaggi sono ancora significativi, i serbatoi compressi sono costosi da riempire e le perdite di energia si verificano durante la fase di rifornimento, mentre usando idrogeno liquido, questo risulterebbe allo stesso modo costoso da produrre e soggetto a perdite di energia dovute alla sensibilità termica.

Di conseguenza, il mondo si orienta verso materiali ad alta superficie, capaci di immagazzinare l'idrogeno a densità volumetriche superiori. Ad esempio, si può menzionare il lavoro su materiali come i metallo-idruri, anche se si evidenziano per adesso problemi legati al peso.

Un'interessante alternativa è una "slurry" di idruro metallico, che è una sospensione liquida di idruro metallico in dispersanti e olio. Questa tecnologia è sviluppata da *Safe Hydrogen* e consente di generare idrogeno aggiungendo acqua alla slurry, tuttavia anche in questo caso, la sfida principale è il riciclaggio del prodotto chimico residuo.

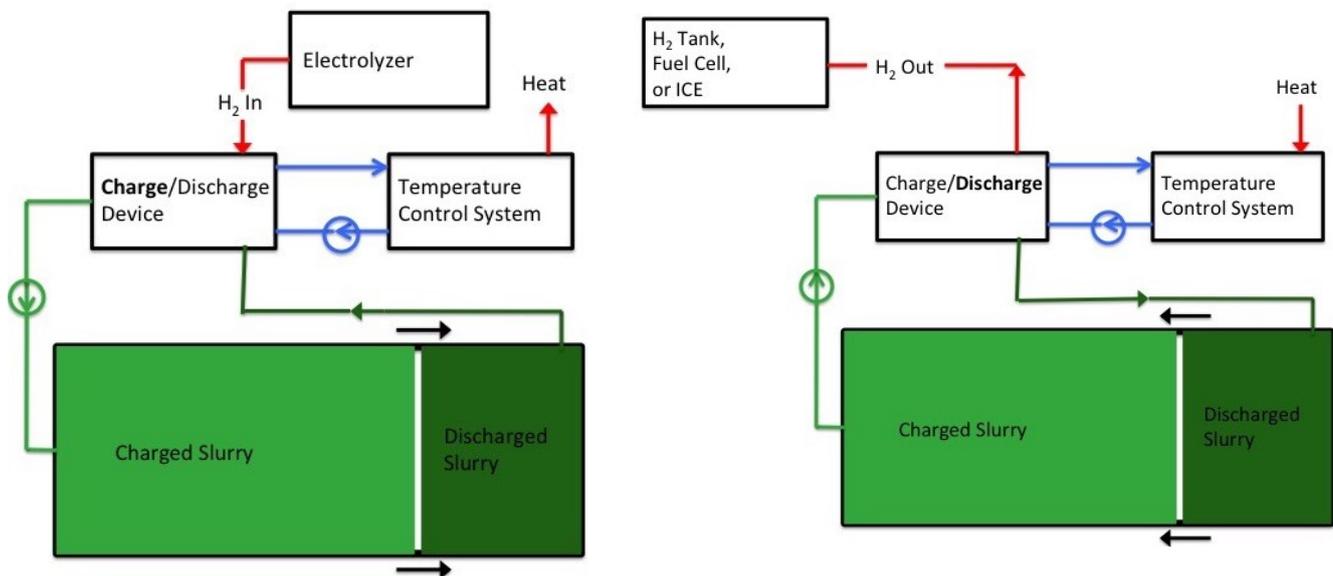


Figura 25 - Processo semplificato ideato da *Safe Hydrogen* per la generazione di idrogeno con slurry

Safe Hydrogen utilizza una miscela di particelle di magnesio/magnesio idruro in un olio minerale leggero come mezzo ricaricabile. Quando la miscela viene scaricata, le particelle sono di magnesio, mentre quando la miscela viene caricata, le particelle diventano magnesio idruro.

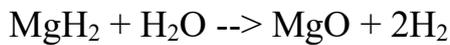
L'equazione chimica è: $Mg + H_2 \leftrightarrow MgH_2$

La doppia freccia indica che la reazione è reversibile, il che rende la miscela ricaricabile.

Questo composto contiene un metallo che è stato convertito in un metallo idruro durante il processo di immagazzinamento dell'idrogeno. Il metallo idruro rilascia l'idrogeno in una reazione controllata con l'acqua quando necessario. Questa reazione genera anche calore e trasforma il metallo idruro in un metallo idrossido.

La "slurry di metallo idrossido" viene quindi completamente riciclata, incluso il ripristino del metallo idruro. Il riciclaggio e la conversione avvengono in un processo specializzato su larga scala prima che la slurry possa essere riutilizzata.

L'equazione chimica per questa reazione è:



La freccia indica che la reazione è irreversibile.



Figura 26 - Slurry del processo Safe Hydrogen

SVILUPPI INNOVATIVI STOCCAGGIO IDROGENO GAS - IL FUTURO AD UN PASSO DA NOI

Negli ultimi due anni, un team di ricerca australiano ha sviluppato una tecnica che consente di immagazzinare gas a temperatura ambiente, in modo sicuro e con bassissimo utilizzo di energia, utilizzando una specie di mulino a sfere d'acciaio.

Lo studio ha portato ad un metodo innovativo e potenzialmente rivoluzionario per la separazione di gas e il loro stoccaggio, applicabile anche all'immagazzinamento dell'idrogeno. La tecnica si basa sull'utilizzo di una polvere a base di nitrato di boro e un processo interamente meccanico, per separare diversi gas e immagazzinarli all'interno delle molecole della polvere stessa, a temperatura e pressione ambiente.

Il sistema messo a punto impiega un mulino composto da un cilindro in cui vengono inseriti la polvere di nitrato di boro, delle sfere di acciaio e la miscela da cui devono essere separati i gas. A questo punto il cilindro viene fatto ruotare e le sfere d'acciaio muovendosi sulla parete interna del cilindro, inizieranno ad applicare una forza meccanica sulla miscela di gas e sulla polvere.

Applicando la giusta combinazione di velocità di rotazione e di pressione all'interno della camera del cilindro, le sfere innescano una reazione meccanico-chimica che porta i gas a separarsi e a venire assorbiti dalla polvere. Poiché almeno un gas della miscela viene sempre assorbito prima degli altri, ripetendo il processo per stadi è possibile separare in modo efficace i diversi elementi, rimuovendoli di volta in volta dal cilindro e senza sprechi.

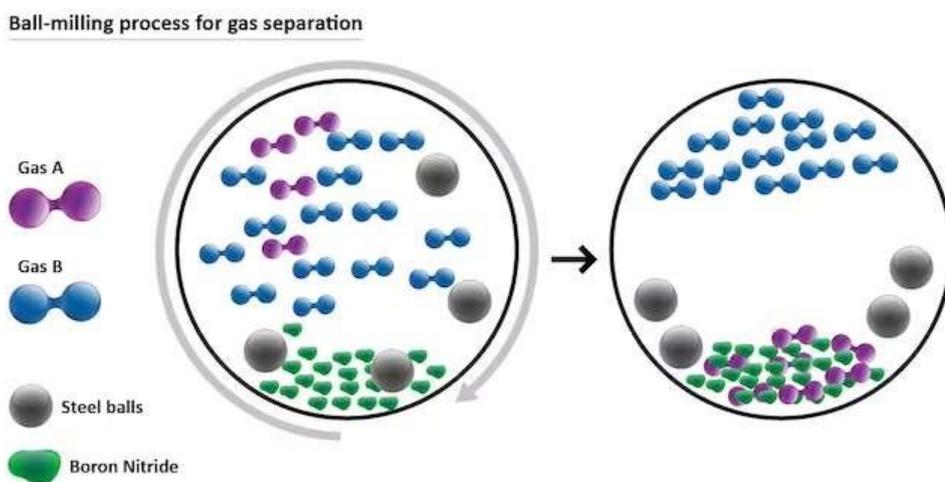


Figura 27 - Sezione del cilindro con sfere di acciaio all'interno per la separazione di elementi in fase gas in polvere di nitrato di boro

Una volta immagazzinato nella polvere, il gas può essere trasportato in un normale contenitore, senza dover ricorrere a pressurizzazione o cautele particolari per il trasporto, con evidente riduzione dei costi e miglioramenti della sicurezza. Per liberare e utilizzare il gas così immagazzinato, basta riscaldare la polvere di nitrato di boro in condizioni di vuoto.

Poiché la reazione è interamente meccanica, l'intero processo richiede il 90% di energia in meno rispetto alla distillazione criogenica utilizzata dall'industria petrolifera.

Il nitrato di boro è un composto chimico di livello-0, qualcosa che è quindi ritenuto perfettamente sicuro anche da tenere in casa. Ciò significherebbe riuscire a immagazzinare idrogeno ovunque e utilizzarlo ogni volta che serve.

TRATTAMENTO IDROGENO LIQUIDO PRODUZIONE, TRASPORTO E STOCCAGGIO

INTRODUZIONE AL MONDO LIQUIDO

È stato più volte dimostrato nel corso di questa tesi come l'idrogeno liquido abbia netti vantaggi logistici rispetto al suo corrispettivo stato fisico gas.

Nonostante questo, i problemi relativi alla perdita dovuta alla sensibilità termica e ai costi di produzione **non possono essere trascurati**.

In questo capitolo verranno trattate strategie di ottenimento, trasporto e stoccaggio di nuova generazione, in vista di future applicazioni dell'idrogeno liquido e soprattutto alla sua interazione con i materiali.



Figura 28 - Idrogeno liquido

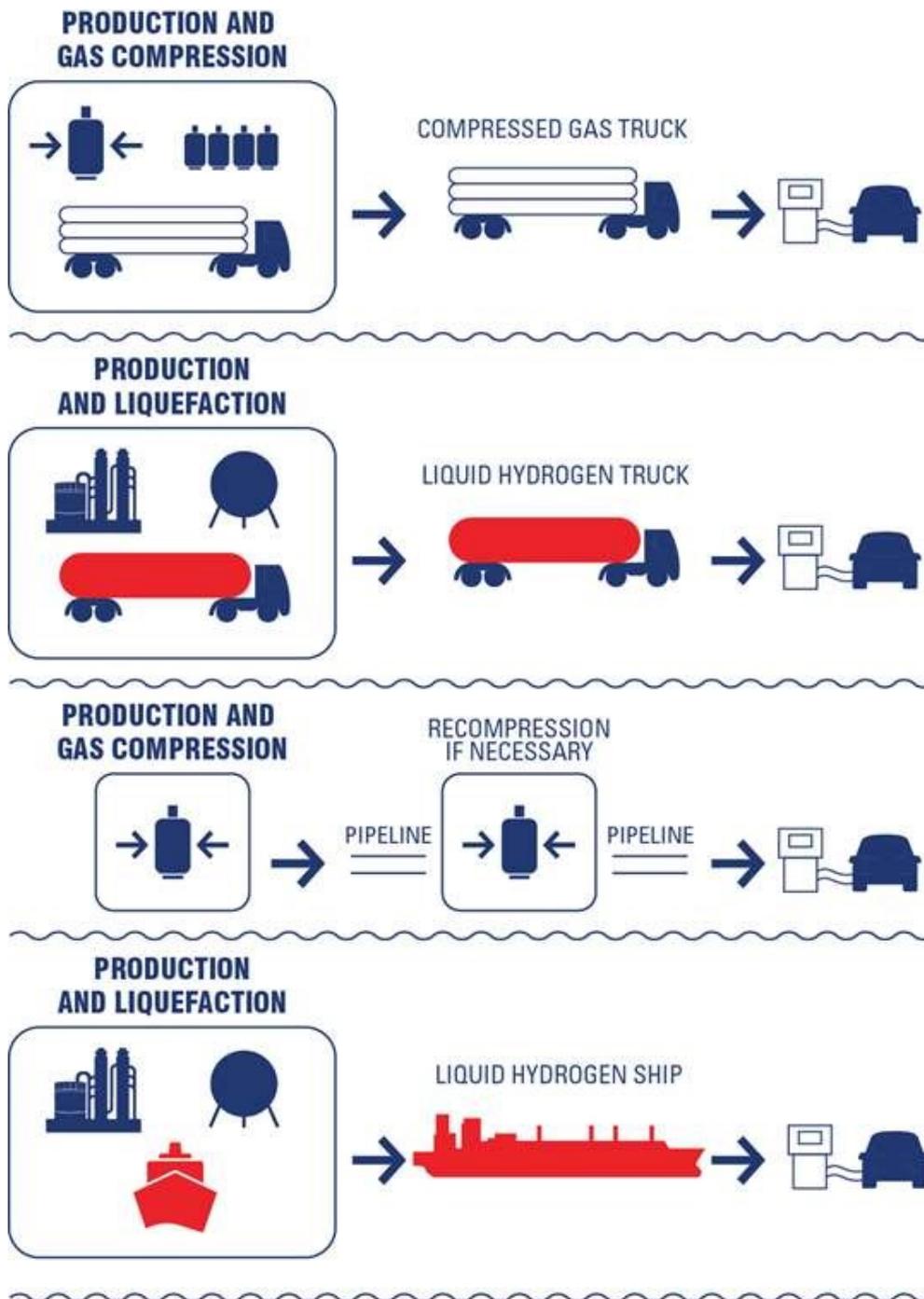


Figura 29 - Principali metodi attuali utilizzati per il trasporto di idrogeno liquido e/o gassoso

SINTESI IDROGENO LIQUIDO – VERSO UNA NUOVA VIA PER LA SOSTITUZIONE DEI COMBUSTIBILI FOSSILI

Come riuscire a liquefare idrogeno mantenendo bassi i costi?

Negli ultimi anni qualche novità arriva direttamente dal Giappone.



Figura 30 - Vista frontale del veliero innovativo

Un team locale ha esaminato la fattibilità di utilizzare una nave a vela oceanica come dispositivo di raccolta di energia mobile e massivo.

L'idea è quella di permettere il supporto di multiple vele rigide retrattili, azionare turbine ad acqua a grande diametro e un generatore di energia elettrica dotato di un impianto di elettrolisi dell'acqua per generare idrogeno.

Successivamente questo viene immagazzinato in una fase liquida condensata più stabile, reagendo con il toluene per formare il metilcicloesano (MCH) in un reattore a bordo.

Dai risultati sperimentali la nave potrebbe generare e trasportare energia a base di idrogeno a basso costo.

L'unico scopo del veliero è quindi quello di **raccogliere energia eolica in mare e convertirla in carburanti a base di idrogeno**. Per migliorare la sicurezza e l'efficienza del trasporto, l'idrogeno viene convertito in un vettore energetico secondario, ovvero un idruro organico liquido (MCH).

Poiché il MCH è liquido a temperatura ambiente e pressione atmosferica, è più facile da conservare e trasportare rispetto all'idrogeno gassoso, o ancor di più rispetto a quello liquido puro.

Dai serbatoi della nave, toluene e MCH vengono trasportati in un impianto di separazione dell'idrogeno e di rigenerazione del substrato di toluene, in modo che possa essere riutilizzato nel ciclo successivo.

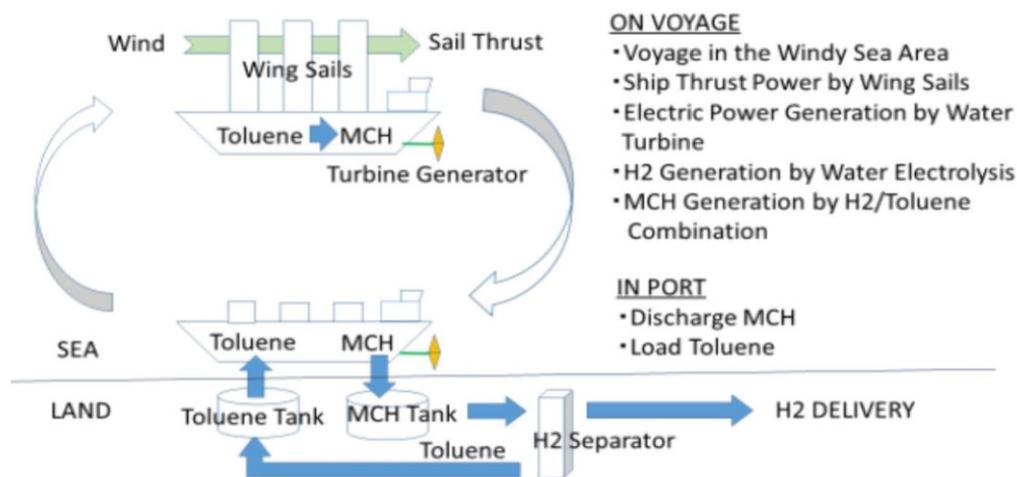


Figura 31 - Sistema di produzione idrogeno e MCH

TRASPORTO DI IDROGENO LIQUIDO

Nonostante la liquefazione dell'idrogeno sia un processo ad estrema intensità energetica, il mantenimento della bassa temperatura richiesta per il trasporto e stoccaggio a lunga distanza comporta ulteriori perdite di energia e costi di accompagnamento.

Negli ultimi anni quindi abbiamo visto sempre di più in crescita l'utilizzo di idrogeno **come vettore secondario**, a maggiore densità di energia e maggiore capacità di trasporto, potenzialmente più economici. Tra le sostanze attualmente identificate troviamo l'ammoniaca liquida, MCH e metanolo.

Nessuno di essi però è impeccabile o possiede le caratteristiche di una perfetta soluzione.

Dopo aver confrontato il gas di evaporazione e le perdite di conversione lungo l'intera catena del valore per ciascuno dei vettori H₂ analizzati, l'ammoniaca liquida è risultata la sostanza più efficace per fornire idrogeno su distanze transoceaniche. Infatti, se l'idrogeno viene convertito in NH₃ che viene poi liquefatto, la nave da trasporto sarà in grado di erogare quasi il doppio di H₂ rispetto a se trasportasse essa stessa idrogeno liquido.

Se si considera l'efficacia della somministrazione di idrogeno solo da questa prospettiva, il metanolo sarà quindi la seconda scelta, poiché è potenzialmente in grado di trasportare una quantità leggermente inferiore di H₂ rispetto all'ammoniaca liquida, ma quasi il doppio dell'MCH, che alla fine emergerà come il vettore meno efficace.

Allo stesso tempo, quando si tratta di confrontare i costi, molto probabilmente metanolo e MCH rappresenteranno le alternative più economiche. Ciò è dovuto principalmente ai loro costi di produzione relativamente bassi e non necessitano di liquefazione.

Paradossalmente, è probabile che lo stesso idrogeno liquido sia il vettore di idrogeno più costoso.

TRASPORTO VIA TERRA O VIA GASDOTTI ?

Il trasporto dell'idrogeno comprende due processi, ovvero **la trasmissione e la distribuzione**. La trasmissione dell'idrogeno indica il trasporto dell'idrogeno dalle centrali di produzione a una singola località, di solito su lunghe distanze, mentre la distribuzione si riferisce alla consegna dell'idrogeno da una centrale di produzione a una rete di stazioni di rifornimento o sistemi di stoccaggio all'interno di una città o di un luogo.

Sono presenti diversi fattori che influenzano la scelta del metodo di trasporto dell'idrogeno. Questi includono il contesto geografico della posizione, la domanda di mercato, la capacità di trasporto, le emissioni di gas serra rilasciate, i costi iniziali di sviluppo e i costi operativi, la sicurezza e la distanza di trasporto.

Per promuovere e utilizzare l'idrogeno verde, si tiene conto anche delle emissioni di gas serra associate al metodo di trasporto. In generale, *minori emissioni di gas serra possono essere associate a costi operativi più elevati*.

Per quanto riguarda il trasporto via terra, sicuramente l'idrogeno liquido trova i suoi vantaggi rispetto alla concorrenza gassosa.

All'interno dei camion, l'idrogeno liquido può essere trasportato senza gravi rischi.

La densità volumetrica dell'idrogeno può essere significativamente aumentata attraverso la liquefazione, consentendo ai camion di trasportare dieci volte più idrogeno liquido rispetto all'idrogeno gassoso.

Di conseguenza, il numero di viaggi di trasporto necessari per sostenere stazioni di rifornimento di idrogeno o strutture ad alta domanda di idrogeno sarà apparentemente ridotto.

Tuttavia, i costi energetici e di capitale necessari per mantenere l'operazione di liquefazione e il trasporto delle migliaia di kg di idrogeno sono significativamente più elevati rispetto all'operazione di compressione. È infatti importante ricordare che questi camion devono operare ad una temperatura di -252,9°C.

Nonostante questo, se parliamo di idrogeno gassoso le problematiche aumentano.

Quando l'idrogeno viene trasportato in forma gassosa utilizzando camion, deve essere compresso e immagazzinato in recipienti cilindrici ad elevata pressione (circa 200 bar).

Il trasporto di idrogeno gassoso su camion è soggetto anche a regolamenti federali per il limite di peso e questioni di sicurezza stradale. Pertanto, **il trasporto di idrogeno gassoso su camion è economicamente sostenibile ed efficiente solo a brevi distanze e con una piccola domanda di volumi di idrogeno.**

Possiamo dire lo stesso a riguardo del trasporto tramite gasdotti?

I principali costi di capitale del trasporto di idrogeno tramite condotte includono la costruzione iniziale e gli investimenti, i costi operativi come le strutture di compressione, lo stoccaggio e la manutenzione delle condotte.

Pertanto, è economicamente competente convertire le condotte esistenti per la consegna di idrogeno.

Tuttavia, la compatibilità degli acciai delle condotte con l'ambiente di idrogeno gassoso ad alta pressione dovrebbe essere ulteriormente investigata per determinare la suscettibilità degli acciai all'infragilimento dell'idrogeno (HE).

Inoltre, le condotte esistenti, dopo un lungo periodo di servizio sul campo, contengono di solito varie imperfezioni come ammaccature, corrosione e graffi, che possono fungere da efficaci trappole per accumulare atomi di idrogeno, causando danneggiamento locale e l'innescare delle crepe.

Rispetto alla consegna di idrogeno gassoso e liquido tramite camion, le condotte emettono la quantità più bassa di kWh/kg.

Di conseguenza in questo caso non esiste una risposta definitiva, la valutazione deve essere quanto meno locale possibile ma comunque non può essere di certo globale.



Figura 32 - Contenitore sferico di LH2

L'idrogeno liquido viene immagazzinato in serbatoi criogenici a 21.2 K a pressione ambiente. A causa della bassa temperatura critica dell'idrogeno (33 K), l'idrogeno liquido può essere immagazzinato solo in sistemi aperti, poiché non esiste una fase liquida al di sopra della temperatura critica.

Dal diagramma di fase dell'idrogeno, si nota che esiste una zona che ha inizio nel punto triplo e termina in corrispondenza del punto critico in cui l'idrogeno esiste sotto forma liquida con densità pari a $70,8 \text{ kg/m}^3$ a temperatura pari a 20 K.

I processi di liquefazione usano una combinazione di compressori, scambiatori di calore, motori di espansione e valvole a farfalla per ottenere il raffreddamento desiderato.

Il processo di liquefazione più semplice è il *processo Linde modificato*, basato sull'effetto Joule-Thompson (espansione isoentalpica in assenza di lavoro), tale processo non è direttamente utilizzabile per l'idrogeno e occorre apporre ulteriori modifiche e considerazioni.

A temperatura ambiente l'idrogeno presenta un coefficiente di Joule-Thomson minore di zero.

$$\mu_{JT} = (\partial T / \partial P)_H < 0 \text{ (a temperatura ambiente)}$$

Ciò significa che ad un'espansione corrisponde un riscaldamento, occorre dunque preraffreddare l'idrogeno per superare la sua temperatura di inversione pari a 202 K.

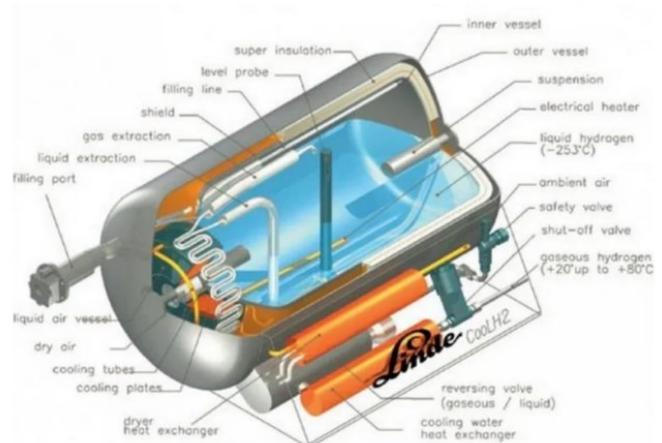
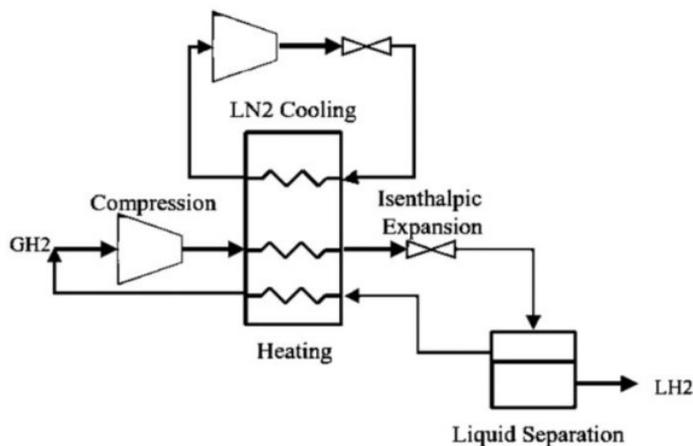


Figura 34 - Ciclo Linde-Hampson modificato per l'idrogeno

Figura 33 - Serbatoio Linde per idrogeno liquido

Il ciclo si compone di vari step: il gas viene prima compresso e poi raffreddato in uno scambiatore di calore, per poi passare attraverso una valvola a farfalla dove subisce un'espansione isoentropica di Joule-Thomson, producendo del liquido. Il gas raffreddato viene separato dal liquido e restituito al compressore tramite lo scambiatore di calore. Il ciclo Joule-Thomson funziona per i gas, come l'azoto, con una temperatura di inversione superiore alla temperatura ambiente, l'azoto in seguito viene recuperato nel ciclo continuo di refrigerazione.

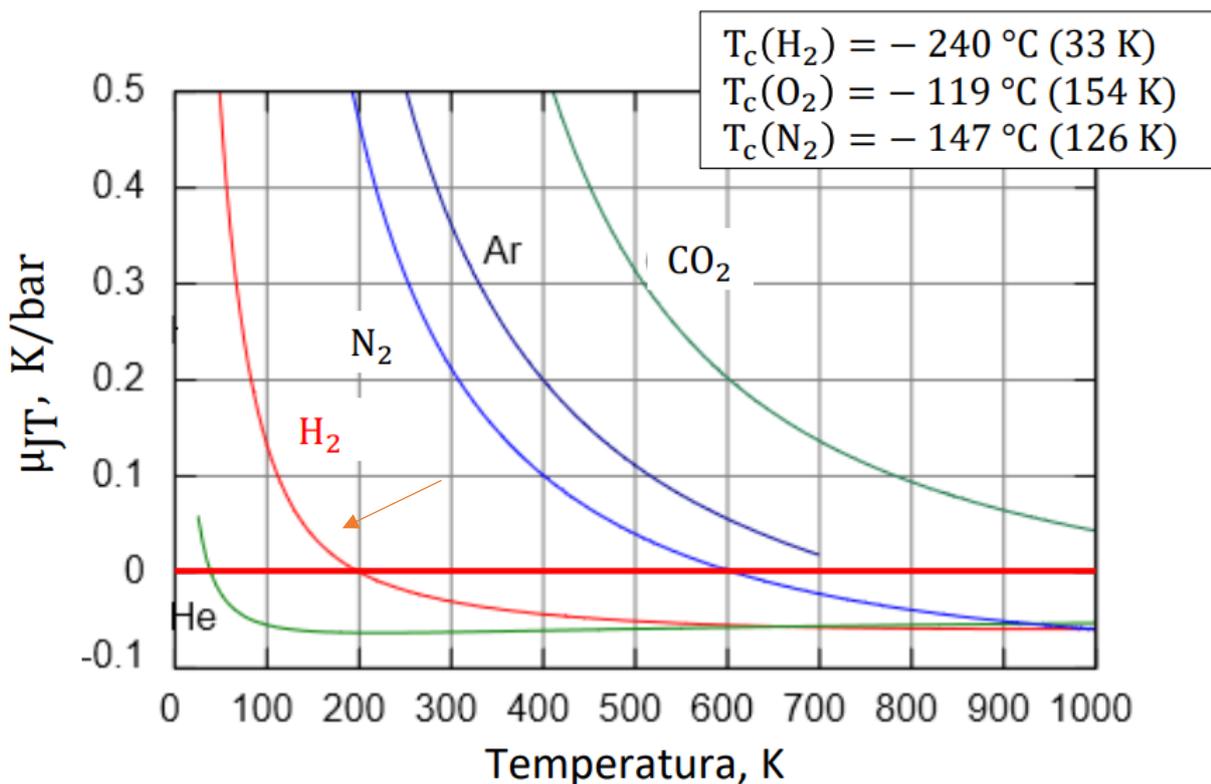


Figura 35 - Variazione coefficiente di Joule-Thompson in funzione di T per vari gas

Nel grafico viene mostrato come varia il coefficiente di Joule-Thompson in funzione della temperatura, sia per l'idrogeno che per l'azoto. Si evidenzia in particolare come il coefficiente sia positivo per l'azoto a temperatura ambiente e negativo per l'idrogeno.

Le problematiche relative allo stoccaggio di idrogeno liquido riguardano principalmente l'efficienza del processo di liquefazione dal punto di vista energetico e l'isolamento termico del recipiente di stoccaggio criogenico al fine di ridurre l'evaporazione di idrogeno. Questo perché l'idrogeno molecolare è composto da due protoni e due elettroni. La combinazione dei due spin dell'elettrone porta a uno stato di legame solo se gli spin dell'elettrone sono antiparalleli. La funzione d'onda della molecola deve essere antisimmetrica in vista dello scambio delle coordinate spaziali di due fermioni ($\text{spin}=1/2$).

Pertanto, esistono due gruppi di molecole di idrogeno in base allo spin nucleare totale ($I=0$, spin nucleare antiparallelo e $I=1$, spin nucleare parallelo). Il primo gruppo con $I=0$ è detto *para-idrogeno* e il secondo gruppo con $I=1$ è detto *orto-idrogeno*.

L'idrogeno normale a temperatura ambiente contiene il 25% della *paraforma* e il 75% della *ortoforma*. A basse temperature (in particolare allo stato liquido) l'idrogeno esiste nella configurazione para, meno energetica dell'orto.

Se avviene una compressione dell'idrogeno liquido a temperatura ambiente vi sarà una conversione orto-para attraverso una reazione esotermica, il problema dunque, è che l'energia di conversione orto-para ($\Delta H = -706 \text{ J g}$) è maggiore del calore latente di evaporazione ($\Delta H_{ev} = 445.6 \text{ J g}$) quindi se l'idrogeno normale non convertito viene posto in un recipiente di stoccaggio, l'entalpia di conversione verrà rilasciata nel recipiente, il che porta all'evaporazione dell'idrogeno liquido, tale fenomeno prende il nome di “*boil-off*” e produce una perdita dell' 1-3% di idrogeno al giorno.

La trasformazione orto-para avviene in presenza di catalizzatori a base di ossidi di ferro o carboni attivi, che hanno costi ridotti, ma si possono utilizzare anche platino e altri metalli (ne è un esempio il nickel).

La velocità di ebollizione dell'idrogeno da un recipiente di stoccaggio dell'idrogeno liquido a causa di perdite di calore è una funzione delle dimensioni, della forma e dell'isolamento termico del recipiente. Teoricamente la forma del serbatoio più consona è quella sferica poiché possiede il minor rapporto superficie/volume, inoltre le deformazioni e le sollecitazioni sono distribuite uniformemente.

L'aspetto teorico non incontra la pratica in quanto i serbatoi sferici di grandi dimensioni hanno un costo elevato dovuto alla difficoltà di fabbricazione. Poiché le perdite di evaporazione dovute a perdite di calore sono proporzionali al rapporto superficie/volume, la velocità di evaporazione diminuisce drasticamente all'aumentare delle dimensioni del serbatoio di accumulo.

La quantità elevata di energia necessaria per la liquefazione e il continuo evaporare dell'idrogeno limitano le possibili applicazioni dei sistemi di stoccaggio dell'idrogeno liquido agli utilizzi in cui il costo dell'idrogeno non è un problema importante e l'idrogeno viene consumato in un tempo relativamente breve, per esempio applicazioni aeree e spaziali.

STOCCAGGIO MAGNETICO DI IDROGENO LIQUIDO ALTAMENTE EFFICIENTE

Il refrigeratore magnetico si basa sull'effetto magneto-calorico dei solidi che comporterebbe una maggiore efficienza termica durante il processo di liquefazione in cui l'idrogeno viene portato a una temperatura di 20K. Il refrigeratore magnetico esegue due cicli durante il raffreddamento: il refrigeratore magnetico di Carnot e rigenerazione magnetica attiva.

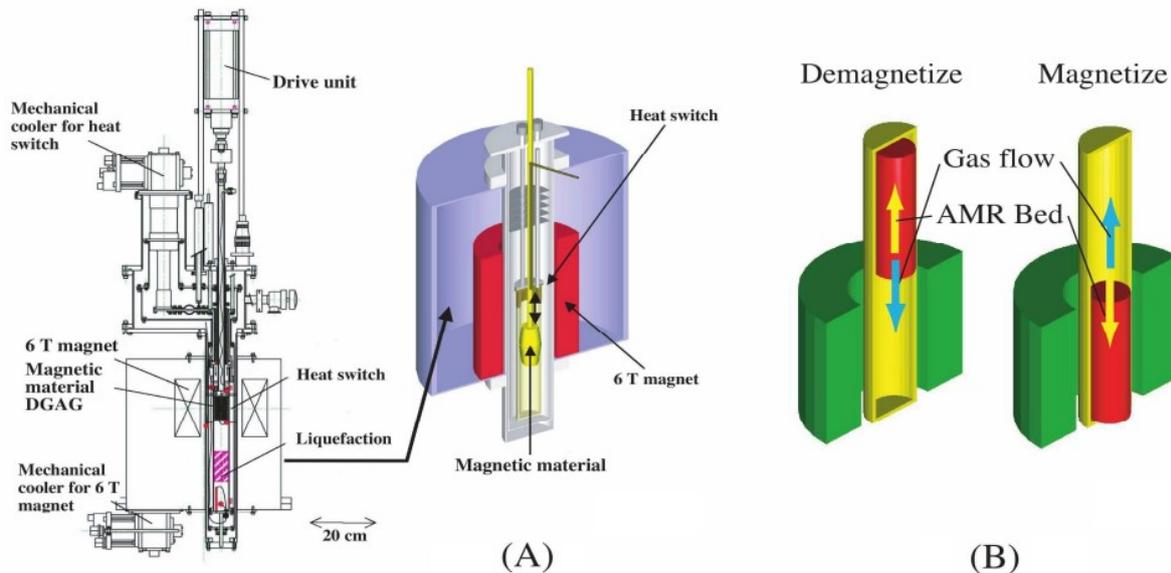


Figura 36 - (A) Refrigerazione magnetica di Carnot (B) Rigenerazione magnetica attiva

La refrigerazione magnetica di Carnot si basa sul principio di liquefazione del termosifone in cui l'idrogeno gassoso, dopo essere stato raffreddato fino a temperature di poco superiori a quella di ebollizione, entra in contatto con il magnete e di conseguenza si condensa. Vengono usate delle lamiere granate di $Dy_{2,4}Gd_{0,6}Al_{50}O_{12}$ che offrono un'efficienza del 90% durante il processo di condensazione. L'efficienza termica di questa fase è di 50-60%. Ad alte temperature il ciclo di Carnot non è conveniente a causa degli alti calori specifici dei materiali magnetici. È necessario quindi un ciclo rigenerativo.

Un sistema a rigenerazione magnetica attiva viene riempito con materiale magnetico e la matrice di rigenerazione svolge il ciclo di refrigerazione cambiando periodicamente il campo magnetico e il flusso del fluido. È essenziale che il flusso del fluido venga sincronizzato con la magnetizzazione e demagnetizzazione della matrice di rigenerazione.

Al principale fine di ridurre le perdite di idrogeno per via della sua parziale vaporizzazione, un sistema di stoccaggio per l'idrogeno liquido è stato studiato utilizzando la levitazione magnetica tramite bobine super-conduttrici ad alta temperatura (HTS).

Il sistema prodotto offrirebbe anche un'elevata sicurezza in caso di emergenza, come un terremoto, grazie ad un sistema di isolamento sismico che assorbe le vibrazioni fornite dalle bobine HTS.

Essendo che in queste situazioni la temperatura degli avvolgimenti possa salire portando ad una interruzione della superconduttività, nello studio seguente riportato sono stati utilizzati anche sistemi di tubi di calore di tipo auto-oscillante (OHP), le cui proprietà di trasporto termico sono molto superiori rispetto a quelle della conduzione termica solida, per raffreddare le bobine.

Di conseguenza, è possibile realizzare una bobina HTS dotata di un sistema di raffreddamento OHP, che supporta sia basse perdite di calore durante il normale funzionamento che elevate perdite di calore in caso di emergenza.

Il dispositivo di stoccaggio che sopprime la quantità di evaporazione del liquido criogenico ogni giorno al 0.05% o meno può essere progettato facendo un uso adeguato di tecnologie di isolamento termico.

Tuttavia, l'installazione di uno schermo radiante strutturale complesso che riduce l'input di calore, insieme alla struttura di supporto isolata nello spazio vuoto, è difficile da conciliare con la sicurezza, poiché richiede una struttura meccanicamente delicata.

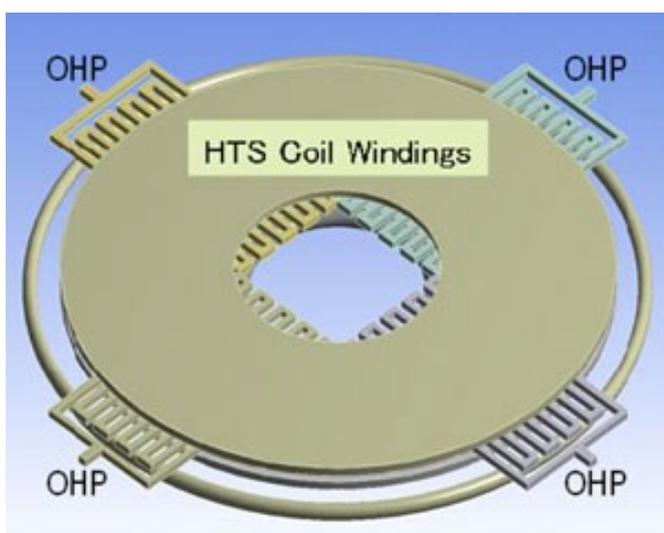


Figura 37 - Bobina HTS con elemento OHP integrato

La bobina HTS può generare un campo magnetico alla temperatura criogenica dell'idrogeno liquido, e può essere sintetizzata utilizzando ad esempio strisce commercialmente disponibili Bi2223.

Una singola bobina è a doppia torta, formata su sei strati di nastri HTS, il calore da essa generato non verrà rimosso facilmente se si basa tutto solo sulla conduzione solida, per via della diffusività termica dei materiali che la compongono. Pertanto, potrebbe verificarsi la generazione di un punto caldo con il conseguente rischio di danneggiare la bobina.

Di conseguenza, si fa riferimento all'Oscillating Heat Pipe (OHP) ovvero un elemento di trasporto del calore che sfrutta l'oscillazione autoindotta generata nel tubo di calore. Viene riempito con un fluido di lavoro in fase liquida e vapore.

L'oscillazione autoindotta è generata dalle variazioni di temperatura sui lati di riscaldamento e raffreddamento, in questo modo, il fluido di lavoro si muove ripetutamente in un modello a strisce e il calore può essere trasportato in modo rapido ed efficiente da un lato all'altro.

Per inserirlo negli avvolgimenti, era necessaria una forma di piastra piatta con elevata resistenza meccanica, per cui quattro lastre in acciaio inossidabile sono state inserite con una struttura tridimensionale.

Per immagazzinare una grande quantità di idrogeno liquido, è necessario un sistema di sospensione magnetica su larga scala che utilizzi due o più bobine HTS.

La Figura 38 mostra un esempio di levitazione magnetica di un serbatoio sferico da 40 metri di diametro, ampiamente utilizzato per le navi cisterna per LNG. La capacità di un tale serbatoio è di 33.500 m³, dove possono essere stoccati 2.000 tonnellate di idrogeno liquido. Dato che il peso vuoto del serbatoio è di 1.000 tonnellate, il peso lordo che deve essere supportato dalla levitazione magnetica è di 3.000 tonnellate.

In questo caso, quattro coppie di bobine HTS per la levitazione magnetica sono posizionate nella parte inferiore, e ulteriori bobine HTS per la prevenzione del rollio sono posizionate sul piano equatoriale. Il serbatoio di stoccaggio di idrogeno liquido è coperto nella parte superiore con uno schermo radiante in uno spazio vuoto isolato. Si ritiene quindi che l'input di calore per radiazione sia uniforme su tutta la superficie del serbatoio, consentendo di mantenere una bassa temperatura anche nella parte superiore del serbatoio.

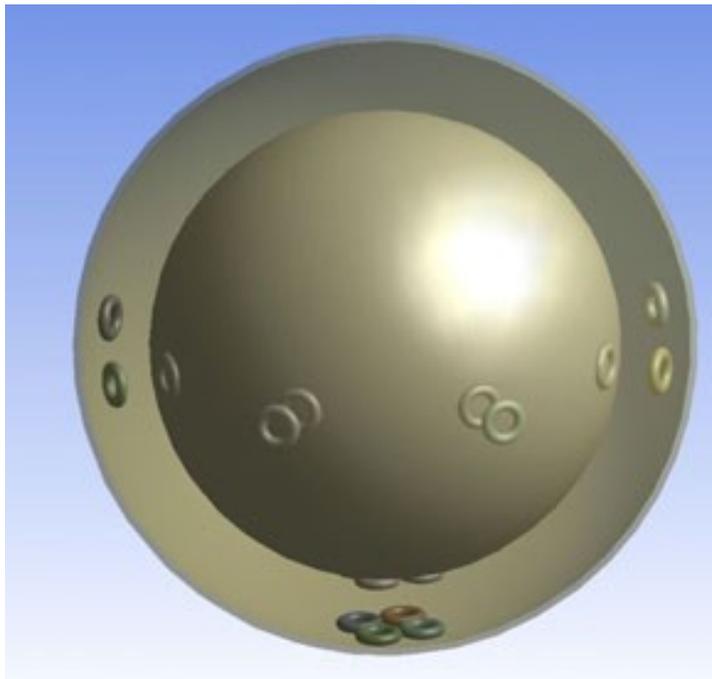


Figura 38 - Levitazione magnetica di un serbatoio di stoccaggio LH2

In breve, questa soluzione di refrigerazione con OHP consente di gestire in modo efficiente il calore generato nelle bobine HTS, contribuendo così a garantire la sicurezza del sistema di levitazione magnetica del contenitore di idrogeno liquido.

Questa opzione, già anticipata qualche paragrafo fa, rappresenta un'alternativa attraente alla compressione o alla liquefazione a basse temperature. I trasportatori liquidi possono essere stoccati in modo conveniente e il trasporto e distribuzione possono essere integrati nelle infrastrutture esistenti.

A seguito dell'aumento degli impianti di potenza da fonti rinnovabili, è stato necessario prendere dei provvedimenti per rendere più affidabile il funzionamento della rete elettrica. Per far fronte all'imprevedibilità di queste fonti è utile sfruttare dei metodi per accumulare l'energia prodotta in eccesso durante i periodi di *off-peak* (cioè, quando l'energia prodotta dalla fonte è maggiore di quella richiesta dalla rete) per poi poterla utilizzare nei momenti di *peak load* (quando la domanda in rete è maggiore della produzione).

Un metodo che permette di stoccare energia per lunghi periodi è il Power-to-Gas: l'energia elettrica in eccesso viene sfruttata per formare idrogeno attraverso una reazione di elettrolisi dell'acqua. A questo punto si presenta però il problema della gestione di questo gas.

Possono così intervenire i LOHC, ovvero liquidi organici utilizzati come vettori di idrogeno. L'uso di questi liquidi permette di trasportare e stoccare l'idrogeno sottoforma di liquido in condizioni ambiente. Per fare ciò, è necessario legare chimicamente le molecole di idrogeno a quelle del LOHC scelto attraverso una reazione esotermica di idrogenazione del liquido, che avviene in un reattore catalitico ad elevate temperature e pressioni.

Il liquido idrogenato in uscita è pronto per essere trasportato e stoccato, senza il bisogno di utilizzare speciali materiali di contenimento, come avviene ad esempio nel caso di idrogeno liquido o idrogeno compresso.

Una volta a destinazione, il liquido viene de-idrogenato in un apposito reattore catalitico ad elevate temperature ma a pressioni circa ambiente. Questa seconda reazione è ovviamente endotermica e necessita quindi di calore proveniente dall'esterno. In caso non fossero presenti processi da cui poter recuperare questa potenza termica sarà necessario utilizzare parte dell'idrogeno trasportato per far avvenire la reazione e quindi il suo rilascio.

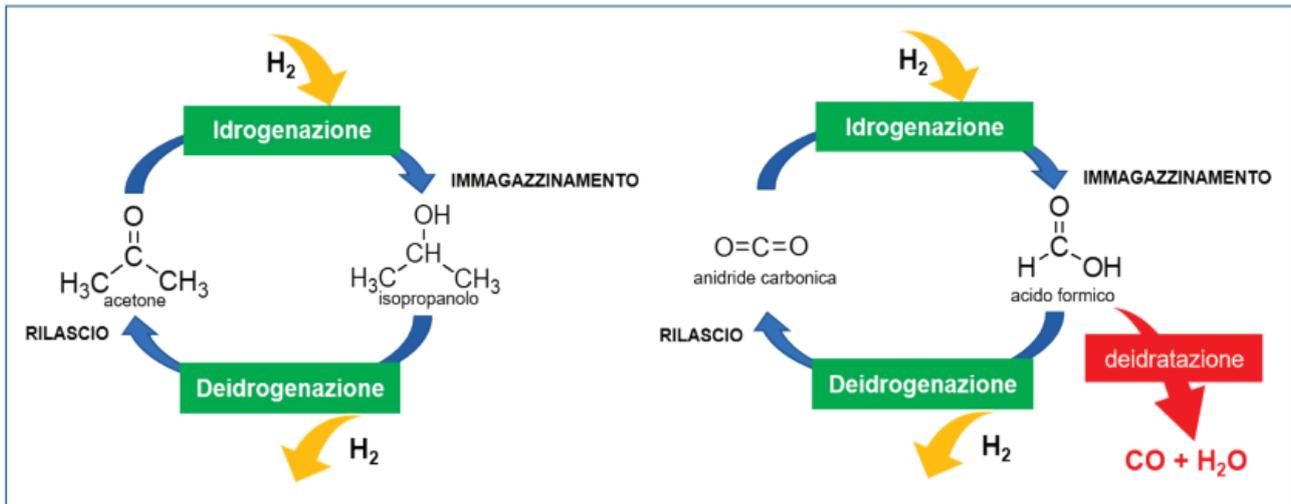


Figura 39 - Esempi di sistemi LOHC

Non esistono LOHC migliori di altri in assoluto, la scelta è legata anche all'utilizzo specifico finale che si sceglie.

La spesa energetica è equiparabile a quella della liquefazione dell'idrogeno, nonostante la quantità di idrogeno trasportata sia minore, questa alternativa diventa interessante quando la reazione di deidrogenazione è accoppiata ad una fonte di calore da cui recupera quanto necessario per il rilascio del gas.

MA QUANTO IDROGENO LIQUIDO SI PERDE DURANTE LO STOCCAGGIO?

Un'interessante ricerca resa nota all'*International Conference on Technological Advancements in Power and Energy* ha dedotto da 5 elettrolizzatori commerciali e con l'ausilio del calcolatore *MatLab*, quelle che potrebbero essere in percentuale le perdite di idrogeno liquido stoccato dopo una fase di trasporto lunga 500 km.

Stimata infatti la quantità di idrogeno prodotto dall'elettrolisi, l'efficienza degli elettrolizzatori e la distanza percorsa, le percentuali di perdite al giorno per serbatoi rispettivamente da 50 m^3 , 100 m^3 e 20.000 m^3 sono di 0.4%, 0.2%, 0.06 %.

Si è poi anche stimata la quantità di idrogeno residuo dopo sei mesi, un anno e due anni, per la stessa distanza, per un serbatoio da 20.000 m^3 .

Utilizzando i calcoli *MatLab*, la percentuale corrisponde rispettivamente a 89.59%, 80.33% e 64.9%.

TRATTAMENTO IDROGENO SOLIDO

PRODUZIONE, TRASPORTO E STOCCAGGIO

OTTENIMENTO IDROGENO IN SOLIDI

Negli ultimi anni è stata dedicata particolare attenzione alle varie tecniche di immagazzinamento dell'idrogeno mediante sostanze chimiche, così come è stato visto per lo stato fisico liquido, anche per il solido.

Sono stati sviluppati e studiati molti tipi di materiali in grado immagazzinare idrogeno, come leghe, nitruri metallici e imidi, ammoniacca, etc. La maggiore parte di questi metodi di stoccaggio sono ancora in fase di sviluppo, questo perché ad esempio le densità di stoccaggio raggiunte non sono ancora adeguate, o perché i costi e i tempi di ricarica e scarico sono troppo elevati.

Ovviamente, è sottinteso che dopo le fasi viste di sintesi di questi sistemi di accumulo, il trasporto del solido non avrà problematiche e risulterà anzi essere una delle fasi più semplici da gestire, anche in maniera sicura.

Inoltre, in questo specifico caso, parlare di “sintesi di sistemi di accumulo” e di “stoccaggio idrogeno in solidi” può essere considerata una similitudine, essendo che l'idrogeno accumulato potrà rimanere lì (e quindi stoccato) finché non necessario.

I metodi di ottenimento si dividono in.

a. Fisisorbimento

b. Chemisorbimento

Nel processo di *fisisorbimento*, una molecola di gas interagisce con diversi atomi sulla superficie del solido (importante ricordare che la molecola di idrogeno non si dissocia). Responsabili di questa interazione sono le forze di Van der Waals (forze interattive deboli) che si creano tra le molecole del gas e gli atomi sulla superficie del solido, questo implica che soltanto i materiali porosi con alta area superficiale sono utilizzabili per l'accumulo molecolare di idrogeno.

Trattandosi di forze deboli, inoltre, occorrono basse temperature ed elevate pressioni per raggiungere densità di stoccaggio sufficienti. Nonostante la reversibilità del processo e l'elevata cinetica di reazione rendano questa tecnica una valida opzione per l'accumulo dell'idrogeno, le temperature estremamente basse richieste per raggiungere buone capacità di stoccaggio pongono pesanti vincoli per l'utilizzo di questi materiali nelle applicazioni pratiche.

Questa tecnologia di stoccaggio richiede l'utilizzo di particolari materiali, in particolare quelli maggiormente studiati sono: reticoli metallorganici (MOFs), carboni attivi ed altre forme allotropiche del carbonio, nanotubi in carbonio.

Nel caso del *chemisorbimento* invece, si ha una vera e propria dissociazione delle molecole di idrogeno sulla struttura del materiale, si crea dunque un legame tra gli atomi di idrogeno e questi materiali (spesso si tratta di metalli o leghe), la forza di legame in questo caso sarà maggiore rispetto al caso analizzato precedentemente, ciò rende possibile il raggiungimento di elevate densità energetiche anche in condizioni standard, ma d'altro canto il rilascio dell'idrogeno richiederà un maggior quantitativo di energia.

A tal proposito è bene approfondire l'aspetto dell'immagazzinamento dell'idrogeno negli idruri e il suo successivo rilascio che può avvenire sia tramite riscaldamento (termolisi) che tramite reazione con l'acqua (idrolisi), il primo è un processo reversibile che richiede temperature elevate (anche superiori ai 200°C), il secondo è un processo irreversibile, esotermico e che può avvenire spontaneamente anche a temperatura ambiente.

Gli idruri maggiormente sviluppati e studiati sono al giorno d'oggi basati sullo stoccaggio e il successivo rilascio tramite termolisi.

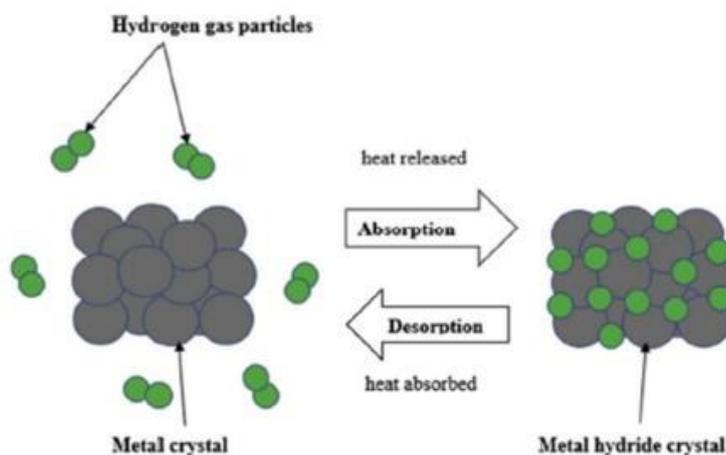


Figura 40 - Accumulo e rilascio di idrogeno tramite stoccaggio con idruri metallici

ACCUMULO IDROGENO TRAMITE IDRURI METALLICI

Il classico sistema di **accumulo chimico** dell'idrogeno è rappresentato dagli idruri. Facendo reagire reversibilmente metalli o determinate leghe con l'idrogeno è possibile ottenere vari tipi di idruri.

Attraverso la pressurizzazione dell'idrogeno si libera calore, mentre cedono calore quando l'idrogeno viene rilasciato.



Per un accumulo ottimale, il metallo dovrebbe avere le seguenti proprietà:

- alto contenuto di idrogeno per unità di massa e volume;
- bassa temperatura di dissociazione;
- moderata pressione di dissociazione;
- basso calore di formazione per minimizzare l'energia di rilascio dell'idrogeno e una bassa dissipazione durante un processo esotermico di idruro;
- basse perdite energetiche durante processi reversibili come la carica e la scarica dell'idrogeno;
- alta velocità di trasferimento;
- mantenimento della stabilità anche dopo un lungo periodo di esposizione a O₂ e umidità;
- ciclicità del sistema;
- basso costo di riciclaggio e ricarica delle strutture;
- alta sicurezza

Durante il processo di carica la temperatura non deve superare i 100 °C mentre durante la scarica non si deve andare al di sotto dei 10 °C. Esiste un valore minimo di pressione che deve essere fornito (2.7 MPa) durante la carica mentre si avrà una pressione poco superiori a 0.2 MPa durante la scarica.

Per comprendere questo comportamento bisogna considerare la curva PCI (*Pressure-Composition-Isotherm*) dell'idruro.

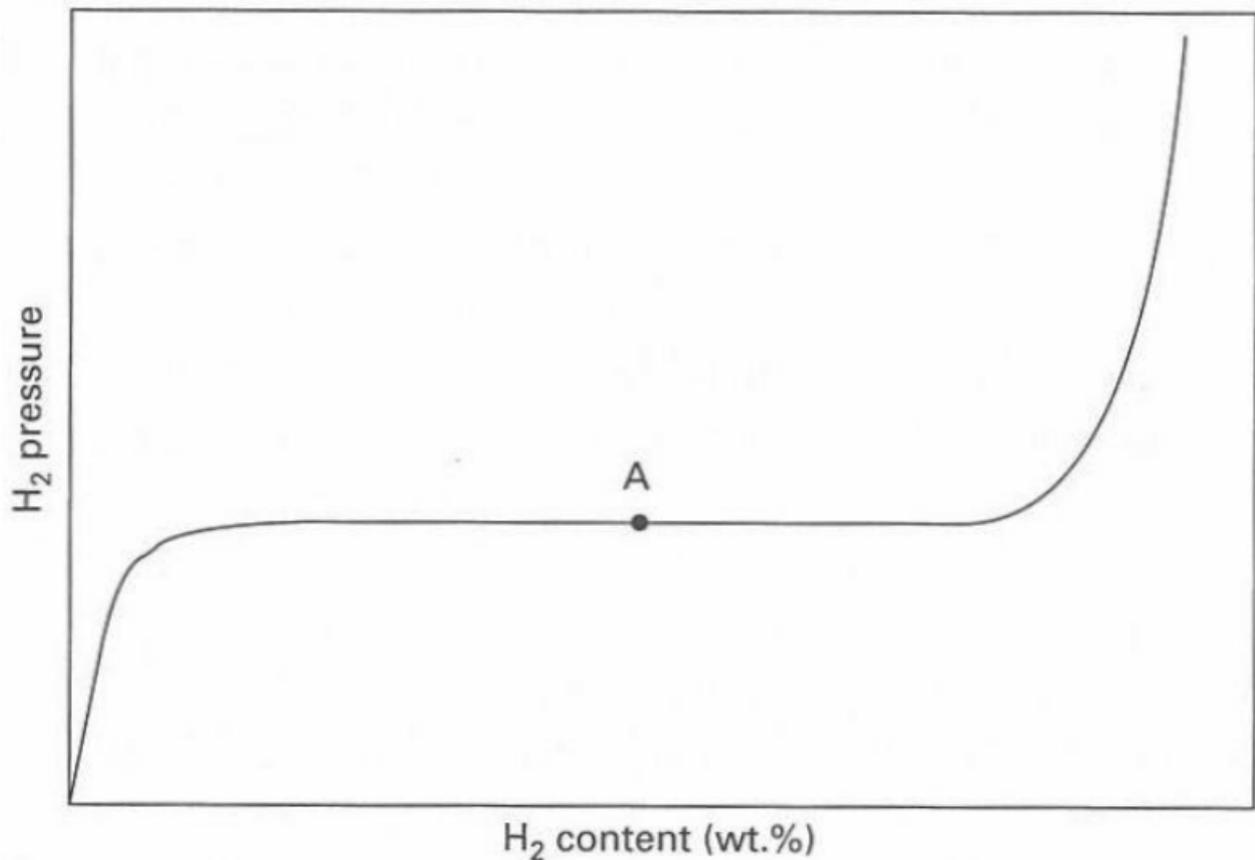


Figura 41 - PCI (Pressure-Composition-Isotherm)

La figura 41 mostra come con l'aumento della pressione abbiamo un aumento della quantità di idrogeno.

La termodinamica ci insegna che $T(1\text{bar}) = \Delta H/\Delta S$, dove il ΔH e il ΔS indicano la variazione di entalpia e di entropia per la deidrogenazione. Se vengono utilizzati agenti destabilizzanti è possibile diminuire l'entalpia di deidrogenazione. Il calore di idrogenazione (carica) e di deidrogenazione (scarica) varia tra 30 e 70 kJ/mole_{H2}.

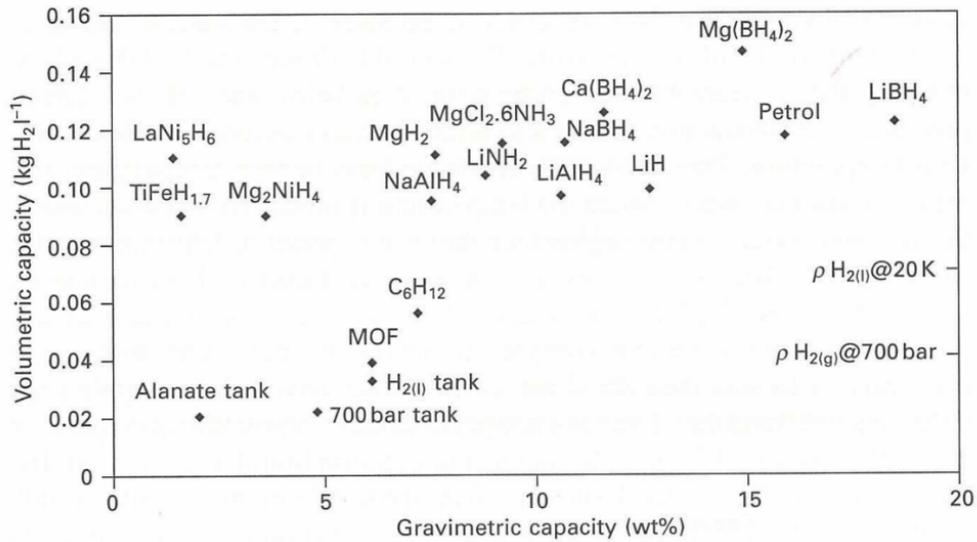


Figura 42 - Caratteristiche di diversi idruri

Tipo	Materiale	Idruro	Capienza H ₂ wt%	Densità energetica (kJ/kg Idruro)	Entalpia dell'idrogenazione (kJ/mole H ₂)
AB ₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	1,3	1850	30,1
AB	FeTi	FeTiH _{1,95}	1,7	2560	28,1
AB ₂	ZrMn ₂	ZrMn ₂ H ₄	1,7	2419	53,2
A ₂ B	Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	7,0	10000	64,5
Metallo	Mg	MgH ₂	7,0	11000	74,2

Figura 43 - Valori capacitivi ed energetici di idruri

Gli idruri metallici trattengono idrogeno grazie a una reazione reversibile con il metallo. Essi si formano e agiscono attraverso due fasi:

1. L'assorbimento

2. Il rilascio di H₂.

La molecola d'idrogeno si dissocia sulla superficie del metallo e l'idrogeno atomico si diffonde nel metallo formando una soluzione solida (*fase a*). All'aumentare della concentrazione dell'idrogeno nel metallo (*CH*) cominciano la nucleazione e la crescita della fase idruro (*fase b*).

Mentre le due fasi coesistono, le isoterme mostrano una zona piatta, di lunghezza proporzionale alla quantità di idrogeno che è possibile immagazzinare reversibilmente. Quando il metallo è tutto nella *fase b* (idruro), l'ulteriore aggiunta di idrogeno va ad aumentare la pressione, che sale rapidamente. A causa della transizione di fase durante l'assorbimento di idrogeno, gli idruri metallici hanno l'utilissima proprietà di assorbire grandi quantità di idrogeno a pressione costante, cioè la pressione non aumenta con la quantità di idrogeno assorbita finché avviene la transizione di fase.

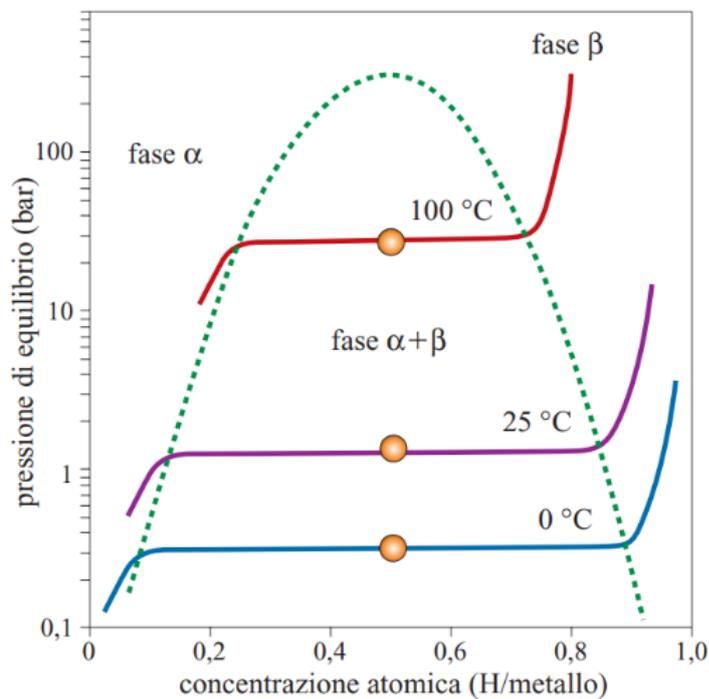


Figura 44 - Esempio diagramma di fase per idruro a base di LaNi₅

L'idrogenazione è un processo esotermico mentre il rilascio è endotermico. Quando la pressione aumenta, ha luogo l'assorbimento dell'idrogeno che si lega con il metallo, mentre la pressione rimane costante fino al raggiungimento del 90% della capacità di stoccaggio. Per raggiungere il 100% della capacità è necessario aumentare la pressione. Il calore che si sviluppa durante la formazione dell'idruro deve essere rimosso di continuo. Nella fase di rilascio, invece, si rompe il legame tra metallo e idrogeno, la pressione diminuisce e ciò rende più sicuro il trasporto dell'idrogeno.

Tra gli idruri metallici semplici i più promettenti per un impiego su larga scala sembrano essere gli idruri di magnesio (MgH_2) e di alluminio (AlH_3).

Il primo ha come vantaggi l'elevata capacità di immagazzinamento dell'idrogeno, che raggiunge un limite teorico del 7.6% in peso e l'alta disponibilità di questo materiale a prezzi ridotti; tuttavia, le principali limitazioni sono dovute al forte legame che si instaura tra l'idrogeno e il magnesio e alle cinetiche di idrogenazione e deidrogenazione molto lente, per questo sono necessarie temperature che superano i 300°C per il rilascio dell'idrogeno accumulato.

La situazione degli idruri di alluminio è prettamente diversa, in quanto il legame che si instaura tra l'alluminio e l'idrogeno è relativamente debole (7 kJ/mol) ciò consente il rilascio dell'idrogeno a temperature inferiori che sfiorano i 100°C, anche la capacità teorica di immagazzinamento dell'idrogeno è superiore, raggiunge il 10.1% in peso. L'aspetto che limita, per ora, l'utilizzo di questi materiali è l'irreversibilità della reazione, non risulta possibile la formazione dell'idruro partendo dal metallo e dall'idrogeno gassoso.

ACCUMULO IDROGENO TRAMITE STRUTTURE ORGANO-METALLICHE (MOF)

Le strutture metallo-organiche (MOF) rappresentano una nuova classe di materiali porosi. Hanno una struttura modulare, che offre un'enorme diversità strutturale e ampie possibilità per la creazione di materiali con specifiche proprietà. Sono cristallini porosi di molecole organiche («linker»), che collegano i raggruppamenti di ioni metallici per formare strutture tridimensionali. Tali piccole strutture, con dimensioni fino a circa cento micrometri, sono ordinate e altamente modulari.

Nelle strutture metallorganiche sviluppate, i nodi metallici forniscono l'impalcatura, garantendo integrità e longevità strutturale dei MOF, mentre i linker assicurano i siti per i catalizzatori che guidano le reazioni chimiche desiderate.

Le aree superficiali interne di ognuno di questi materiali possono raggiungere l'incredibile valore di $5000\text{m}^2/\text{g}$, valore nettamente maggiore se confrontato con quello dei materiali polimerici del carbonio come, ad esempio, i nanotubi o le zeoliti.

A partire dai molteplici mattoni elementari che sono alla base della costruzione del MOF e dei connettori organici, la varietà di reticoli 3D ottenibili è pressoché infinita.

Misure di adsorbimento di idrogeno in questi materiali, eseguite alla temperatura dell'azoto liquido (-195°C), hanno rivelato che la quantità di gas immagazzinato può raggiungere il 7.5% in peso, un valore che, se realizzato a temperatura ambiente, renderebbe il MOF già appetibile per l'industria automobilistica.

L'adsorbimento della molecola H_2 all'interno delle cavità porose del MOF è di natura fisica, e si basa sull'esistenza di interazioni deboli (caratterizzate quindi da un'energia di legame molto più bassa di quella che si ha nel caso dell'adsorbimento chimico) tra l'idrogeno e le varie componenti del reticolo metallorganico.

Negli ultimi anni sono state costruite serie di strutture metalliche organiche isoreticolari, Zn_4O , ad elevata porosità. È stato possibile formare il MOF-177 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{BTB})_2$) collegando dei cluster specifici con un carbossilato trigonale. Il MOF-177 ha un'area superficiale di Langmuir elevata di $5640\text{m}^2/\text{g}$ e alta capacità di accumulare l'idrogeno raggiungendo il 7.5% in peso di H_2 a 77 K e 70 bar.

Ultimamente è stato segnalato un materiale nanoporoso a base di cromo tereftalato con la più alta superficie di Langmuir ($4500-5900 \text{ m}^2/\text{g}$) tra tutti i MOF, le capacità di stoccaggio dell'idrogeno in questo materiale a 8 MPa raggiungono il 6.1% in peso a 77 K e il 0.43% in peso a 298 K. Sebbene questi MOF abbiano notevoli capacità a 77 K, non sono state ottenute capacità di stoccaggio dell'idrogeno significative a temperatura ambiente

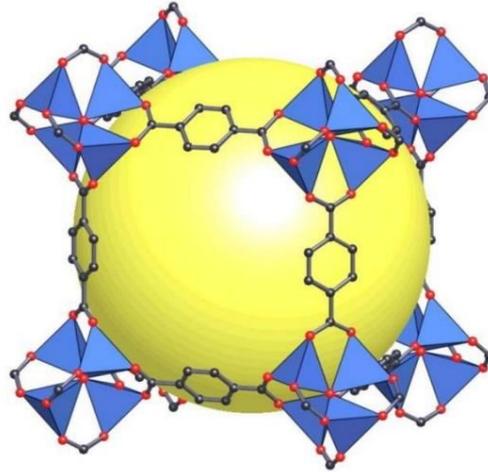


Figura 45 - Otto unità circondano il poro (la pallina gialla rappresenta lo spazio disponibile nel poro) nella struttura metallorganica chiamata MOF-5. Ogni unità contiene quattro tetraedri di ZnO_4 (blu) ed è collegata all'unità vicina da un gruppo acido carbossilico

ACCUMULO IDROGENO IN MATERIALI A BASE DI CARBONIO

I sistemi a base di carbonio sono leggeri, stabili e ad elevata area superficiale. A causa dell'esclusiva struttura tubolare cava, dell'ampia superficie e della desiderabile stabilità chimica e termica, i nanotubi di carbonio (CNT) sono considerati un candidato promettente per l'adsorbimento di gas. Seppur inizialmente questi materiali fossero stati presentati come capaci di immagazzinare fino al 10% in peso di idrogeno i dati sperimentali non sono risultati altrettanto ottimistici, in particolare hanno mostrato che la capacità di stoccaggio a temperatura ambiente sfiorava l'1% in peso di idrogeno.

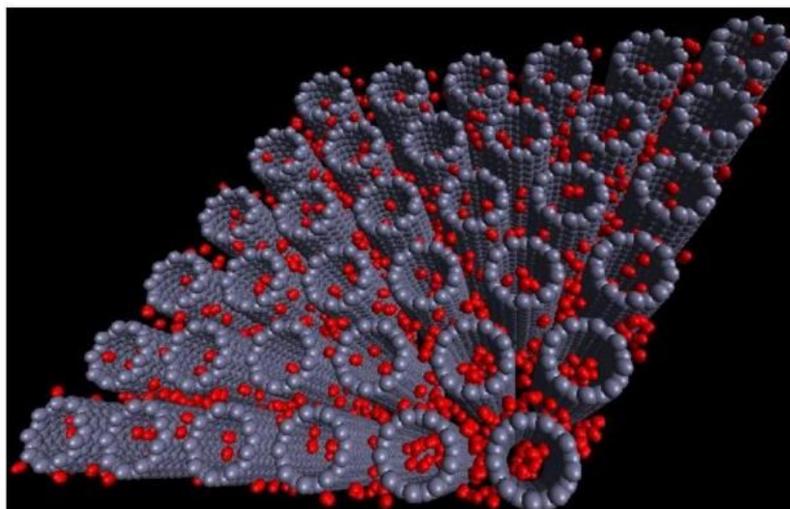


Figura 46 - Gas idrogeno (rosso) adsorbito in una matrice di nanotubi di carbonio (grigio)

Seppur il meccanismo di immagazzinamento dell'idrogeno sia tutt'oggi poco chiaro, è importante sottolineare che la capacità affidabile di stoccaggio dell'idrogeno è inferiore all'1.7% in peso ad una pressione di circa 12 MPa e a temperatura ambiente, il che indica che i nanotubi di carbonio non possono soddisfare il set di riferimento per i sistemi di stoccaggio dell'idrogeno.

Tutti questi risultati suggeriscono che tali materiali non sono i migliori per studiare l'assorbimento di idrogeno, tuttavia, possono essere un additivo efficace per alcuni altri materiali di stoccaggio.

Ad esempio, la capacità di stoccaggio dell'idrogeno nei nanotubi può aumentare per effetto del **drogaggio** con l'idrossido di potassio (KOH) passando dal 0.71 al 4.47% in peso, a pressione ambiente.

ACCUMULO IDROGENO IN ZEOLITI

Le zeoliti sono minerali microporosi, alluminosilicati comunemente utilizzati come adsorbenti e catalizzatori commerciali.

L'idrogeno in questo caso è costretto a muoversi nelle cavità a temperature e pressioni elevate, riportando poi la zeolite a temperatura e pressione ambiente, il gas rimane intrappolato.

Infine, l'idrogeno viene rilasciato aumentando la temperatura nella zeolite.

CONCLUSIONI SUL TRATTAMENTO IDROGENO

È possibile, dunque, ora riassumere le principali tecniche di stoccaggio dell'idrogeno, come illustrato in figura.

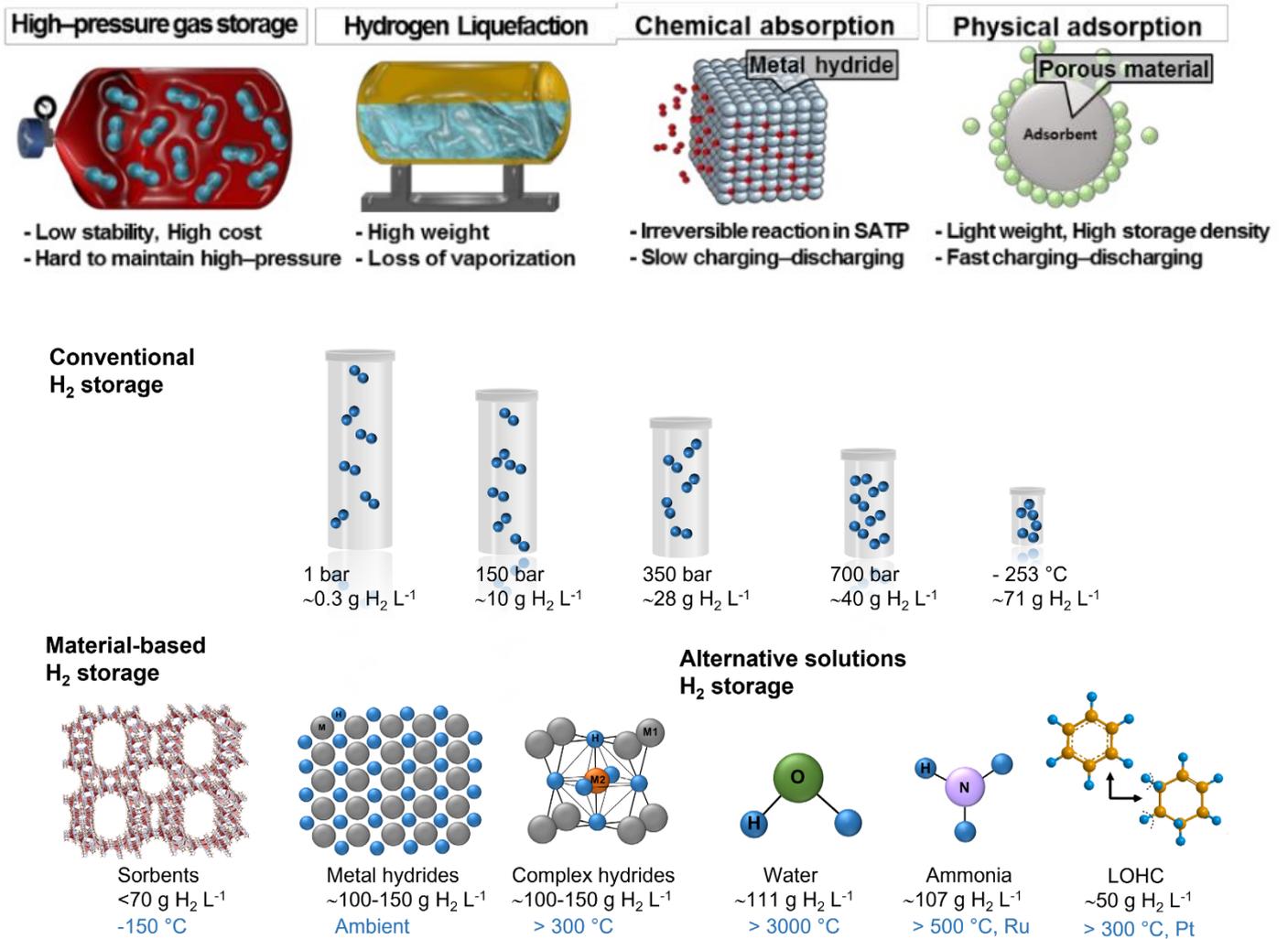


Figura 47 - Principali tecniche di stoccaggio per H₂ secondo stato fisico

Un **punto chiave** importante per la progettazione dei materiali adsorbenti per l'idrogeno è stato recentemente individuato: si parla infatti degli effetti di *spillover* delle molecole di idrogeno.

SPILOVER IDROGENO

Comprendere i comportamenti dell'adsorbimento dell'idrogeno è importante per migliorare la capacità di stoccaggio. La densità specifica nell'adsorbimento fisico dei materiali carboniosi è estremamente bassa; pertanto, è necessaria una strategia progressiva per creare maggiore attrazione tra il vettore energetico e gli adsorbenti.

L'effetto di spillover dell'idrogeno aiuta ad ottenere una capacità di stoccaggio altamente efficiente introducendo un componente di metallo di transizione sulla superficie di materiali porosi.

Il fenomeno può essere spiegato come la dissociazione chimica delle molecole di idrogeno in atomi sul metallo (*spillover primario*) e la migrazione di idrogeno atomico sulla superficie dei supporti (*spillover secondario*).

Lo spillover degli atomi di idrogeno direttamente sui supporti è energeticamente sfavorevole.

A venire incontro al problema, è stata proposta in una ricerca recente coreana, una connessione tra le particelle di metallo e i supporti per consentire la diffusione superficiale degli atomi di idrogeno.

Le barriere energetiche vengono quindi superate tramite l'ausilio di ponti fisici con contatti ravvicinati per la fase di spillover secondario.

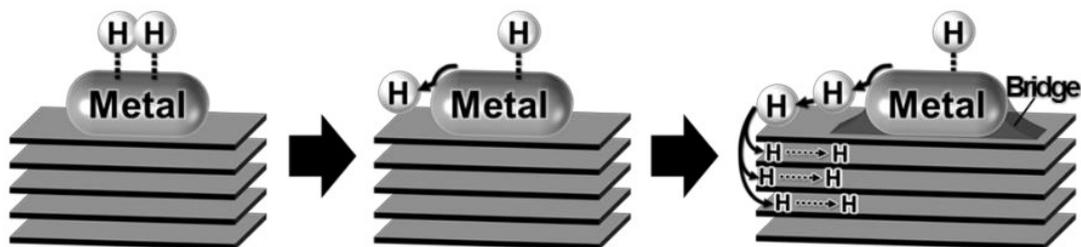
Per riuscire a colmare il divario tra il reale miglioramento del sistema e gli effetti dello spillover, le molecole di idrogeno adiacenti agli adsorbenti sono classificate **attraverso tre strati** in questo modello.

Le molecole di idrogeno del primo strato sono adsorbite in modo dissociativo sulle superfici metalliche tramite *l'interazione di Kubas* a causa dell'alta potenza ossidante del metallo.

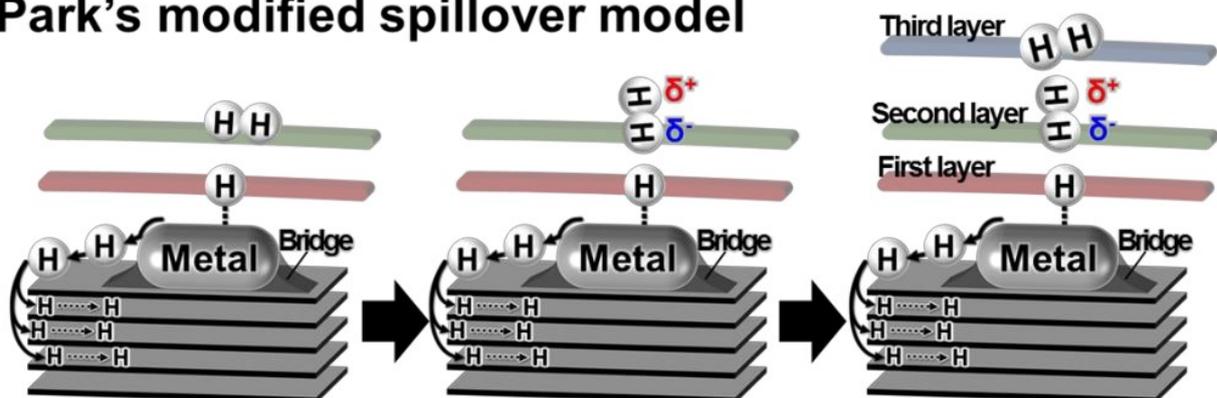
Il secondo strato di idrogeno, adsorbito fisicamente su un adsorbente, è parzialmente indotto da dipolo a causa delle forti caratteristiche di accettazione degli elettroni del metallo.

Le altre molecole di idrogeno sono vicine all'adsorbente adsorbito fisicamente, ma l'equilibrio del terzo strato viene interrotto dall'attrazione delle superfici carbonio parzialmente acide.

Yang's spillover model



Park's modified spillover model



- Metal hydride bonds
- 1st physisorbed H₂ : strongly dipole-induced
- 2nd physisorbed H₂ : weakly dipole-induced

$d_1 : < 0.2 \text{ nm}, d_1 < d_2 < d_3, d_3 : 0.3-0.5 \text{ nm}$

$BE_{d1} : < 85 \text{ kJ/mol}, BE_{d1} < BE_{d2} < BE_{d3},$

$BE_{d3} : < 55 \text{ kJ/mol}$

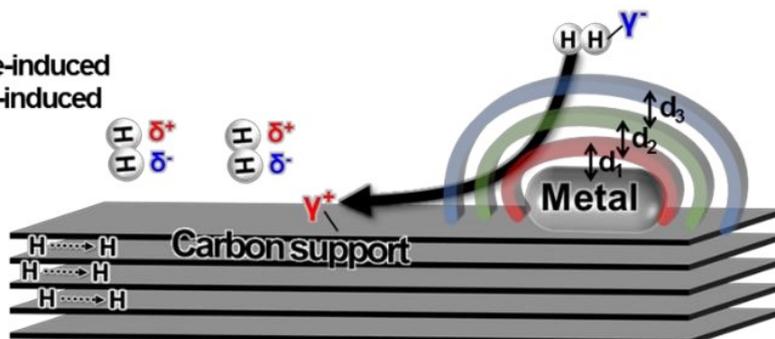


Figura 48 - Il modello spillover di Yang e il modello spillover modificato di Park nello stock di H₂ (d_n : distanza tra il metallo e il numero di strati di idrogeno; BE_{dn} : energia di legame tra due dns)

ASSORBIMENTO IDROGENO IN LEGHE AD ALTA ENTROPIA (HEAs)

Tra i sistemi formatori di idruri, quelli più performanti sono i composti intermetallici della tipologia AB, AB₂, e AB₅ (dove A rappresenta un elemento affine e B un elemento non affine all'idrogeno) e le leghe con struttura BCC (cubica a corpo centrato).

Negli anni recenti, le leghe ad alta entropia (HEAs) con struttura BCC sono state proposte come materiali per l'assorbimento di idrogeno. Il termine HEAs, proposto da *Yeh et al.* nel 2004, indica leghe costituite da cinque o più elementi con un rapporto equimolare o che vari dal 5 al 35%.

In generale, una lega può essere considerata ad alta entropia se l'entropia configurazionale supera il valore di 1.5 volte R, dove R è la costante dei gas.

Questa tipologia di materiali presenta delle caratteristiche meccaniche peculiari (elevato sforzo a rottura, elevata tenacità, elevata resistenza alla corrosione), che ne hanno incentivato lo studio negli anni recenti.

Le HEAs hanno dimostrato qualità interessanti per l'assorbimento di idrogeno, in quanto la distorsione del reticolo, intrinseco in questa tipologia di leghe aventi elementi di diversa dimensione, incrementa la capacità di immagazzinamento rispetto agli elementi puri

Di recente è stata individuata una nuova formulazione: TiV_{0.6}Cr_{0.3}Zr_{0.3}NbMo. Essa contiene sia elementi affini all'idrogeno, che formano quindi degli idruri stabili (Ti, V, Zr e Nb), sia elementi poco affini all'idrogeno (Cr e Mo). Questa combinazione di elementi può portare ad un buon compromesso tra la necessità di immagazzinare una elevata quantità di idrogeno, mantenendo al tempo stesso una temperatura di assorbimento e desorbimento prossima all'ambiente.

Prima di eseguire i test per l'assorbimento di idrogeno, il materiale richiede un processo di attivazione e un altro di ciclabilità tra raffreddamento e riscaldamento, per capire i migliori range di temperatura per la fase di desorbimento di H₂.

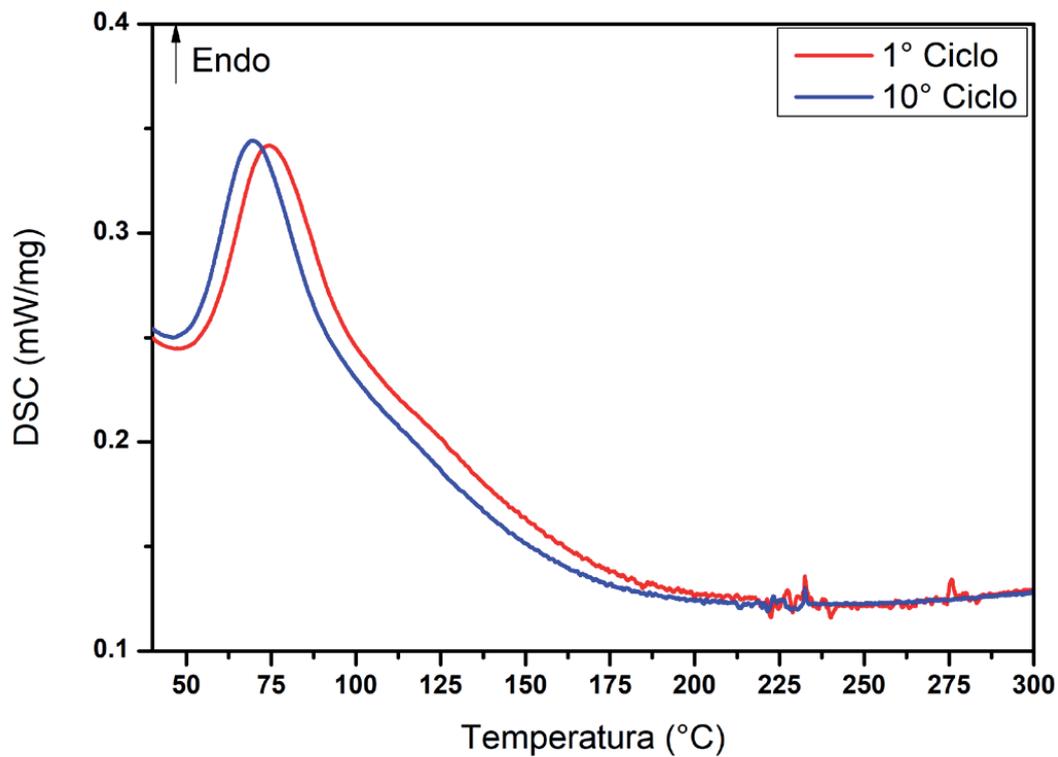


Figura 49 - Analisi HP-DSC del desorbimento d'idrogeno dalla lega di interesse (velocità max a 75°C circa)

È stata inoltre effettuata una analisi PCI per poter verificare la quantità di idrogeno immagazzinabile nella lega in funzione della pressione di H₂.

L'analisi è stata condotta a 300 °C, poiché dalla curva HPDSC si è osservato che a quella temperatura l'idrogeno risulta completamente desorbito dal materiale, garantendo così la reversibilità del processo.

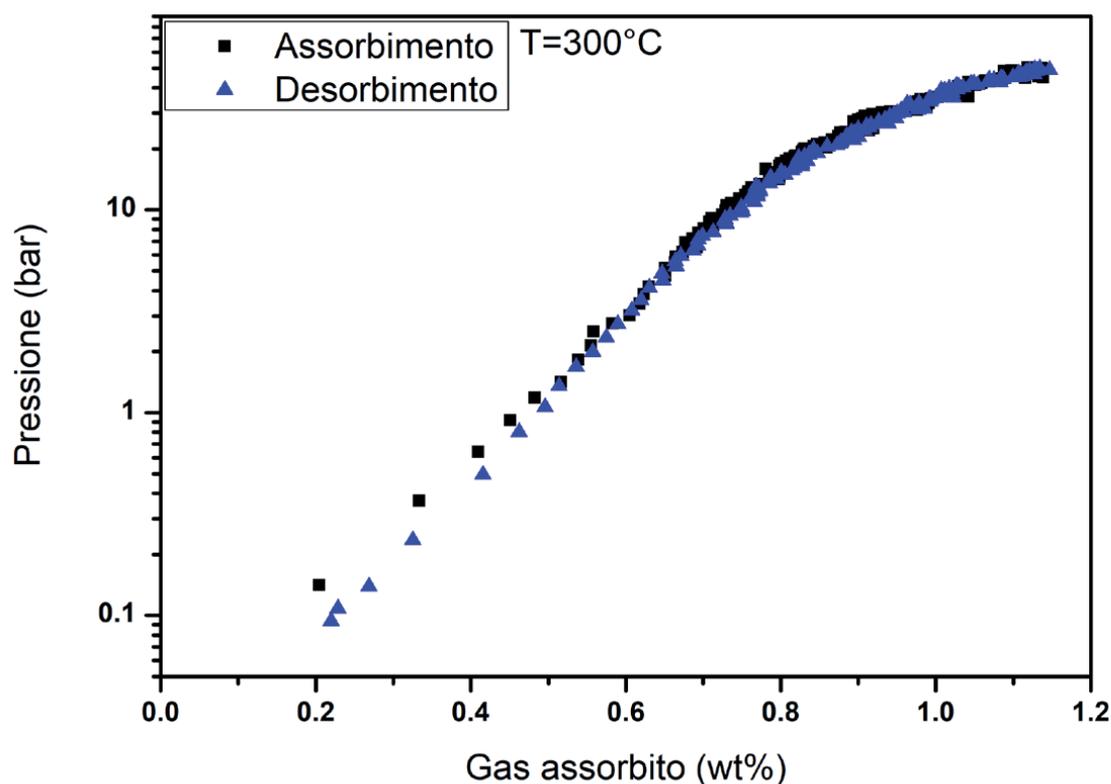


Figura 50 - Analisi PCI a 300°C della lega di interesse

Dai risultati, mostrati in Figura 50, si può osservare che il materiale riesce ad immagazzinare circa l'1.2% in peso di idrogeno a 300 °C corrispondente alla pressione di idrogeno pari a 50 bar. Un aspetto interessante è che circa i 2/3 della massima quantità di idrogeno immagazzinabile sono assorbiti con soli 10 bar di pressione.

Si deduce che il materiale solubilizza l'idrogeno nella soluzione solida senza trasformazione metallo-idruro che potrebbe avvenire a pressioni più elevate. In particolare, facendo assorbire idrogeno a 10 bar si può arrivare ad una espansione della cella elementare simile a quella che si ottiene sottoponendo il campione ad una pressione pari a 50 bar. A questa pressione il materiale inizia la trasformazione metallo-idruro.

Ci si può attendere che per pressioni di idrogeno più elevate di 50 bar sia possibile ottenere una completa trasformazione metallo-idruro e quindi incrementare la quantità di idrogeno immagazzinabile ma la quantificazione e la determinazione delle condizioni necessarie per la completa reversibilità delle reazioni di assorbimento e desorbimento di idrogeno necessitano di ulteriori studi.

INTERAZIONI IDROGENO CON I METALLI

LA MIGLIOR SELEZIONE DI MATERIALI

INTRODUZIONE AI FENOMENI PRINCIPALI

Lo scopo di questo capitolo è comprendere gli effetti che l'idrogeno può causare a contatto con materiali metallici. Questo studio permetterà di valutare i sistemi attuali di trasporto e stoccaggio, se non addirittura aiutare a gestire al meglio sistemi futuri.

Molti degli sviluppi innovativi recenti che sono stati citati e descritti nei capitoli precedenti nascondono una fase di ricerca specifica a riguardo del miglior materiale da utilizzare.

È stata già fatta un'introduzione a riguardo del fenomeno di fragilimento da idrogeno e le norme utilizzate da seguire, si entrerà dunque nel cuore dell'argomento al fine di dedurre i migliori materiali che possono e potranno andare incontro a richieste attuali e future nella gestione di uno dei migliori vettori energetici mai individuati nella storia.

L'idrogeno è in generale un gas non corrosivo. Alcuni materiali metallici però, quando entrano in contatto con idrogeno in certe condizioni, possono essere soggetti a fragilimento e/o corrosione da stress.

L'effetto in entrambi i casi è la riduzione della duttilità e della resistenza alla trazione del materiale.

I fattori da tenere in considerazione sono i seguenti:

- Temperatura, pressione e contaminanti dell'idrogeno;
- Tipo di materiale metallico e sua struttura (discontinuità, porosità, ...);
- Distribuzione degli sforzi sul materiale.

Il contatto tra idrogeno e materiale metallico con la conseguente introduzione di questa molecola nella matrice metallica può accadere in svariate occasioni, l'assorbimento può avvenire sia a freddo che a caldo e principalmente: in fase di colata, in fase di saldatura, in fase di riscaldamento e mantenimento in forni o ambienti con atmosfere speciali, in presenza di processi elettrochimici quali decapaggio e lucidatura.

Bisogna considerare, dunque, che l'introduzione anche di piccole quantità di idrogeno in alcuni acciai può portare a significative modifiche nella struttura di questi ultimi causandone deterioramento rendendoli duttili e più deboli.

Il meccanismo si innesca quando atomi isolati di idrogeno diffondono nel metallo. Ad alte temperature, l'elevata solubilità dell'idrogeno consente allo stesso elemento di diffondere nel metallo; lo stesso processo può avvenire anche a basse temperature in presenza di un gradiente di concentrazione.

Quando questi atomi di idrogeno si ricombinano in minuscole cavità della struttura metallica per formare molecole biatomiche di idrogeno, generano una pressione dall'interno della cavità. Questa pressione può aumentare fino a conferire al metallo una ridotta duttilità e resistenza a trazione, fino al punto in cui si origina una cricca (criccamento da idrogeno, o HIC).

Gli acciai ad alta resistenza e quelli bassolegati, le leghe di nichel e di titanio sono i metalli più colpiti dal fenomeno. Il ferro austemperato è pure soggetto all'infragilimento da idrogeno.

Penetrazione, diffusione e intrappolamento sono quindi le parole chiave che vanno ad indicare i principali step che, uno dopo l'altro, portano al deterioramento dell'acciaio preso in considerazione.

L'infragilimento da idrogeno (HE), noto anche come *Hydrogen Assisted Cracking* (HAC) e *Hydrogen-Induced Cracking* (HIC) è quindi un processo complesso, ad oggi non ancora completamente compreso.

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

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

Le perdite di idrogeno sono impossibili naturalmente da rilevare dai sensi umani poiché l'idrogeno è incolore, inodore e insapore. In uno spazio ristretto, così come tutti i gas, la perdita può generare un ambiente asfissiante.

Se l'idrogeno in perdita è allo stato liquido, è possibile notare gelo o cristalli di ghiaccio accanto alla frattura.

ELEMENTI CHE PROMUOVONO L'INGRESSO DELL'IDROGENO NEI METALLI

La velocità di ingresso dell'idrogeno è influenzata da diversi fattori quali:

- Il potenziale del metallo all'interfaccia metallo/elettrolita;
- Presenza di impurità nell'elettrolita;
- Natura della soluzione.

Vi sono elementi che prendono il nome di **veleni** che facilitano notevolmente l'ingresso dell'idrogeno nei metalli, in particolare sono gli elementi dei gruppi V-A e VI-A della tavola periodica

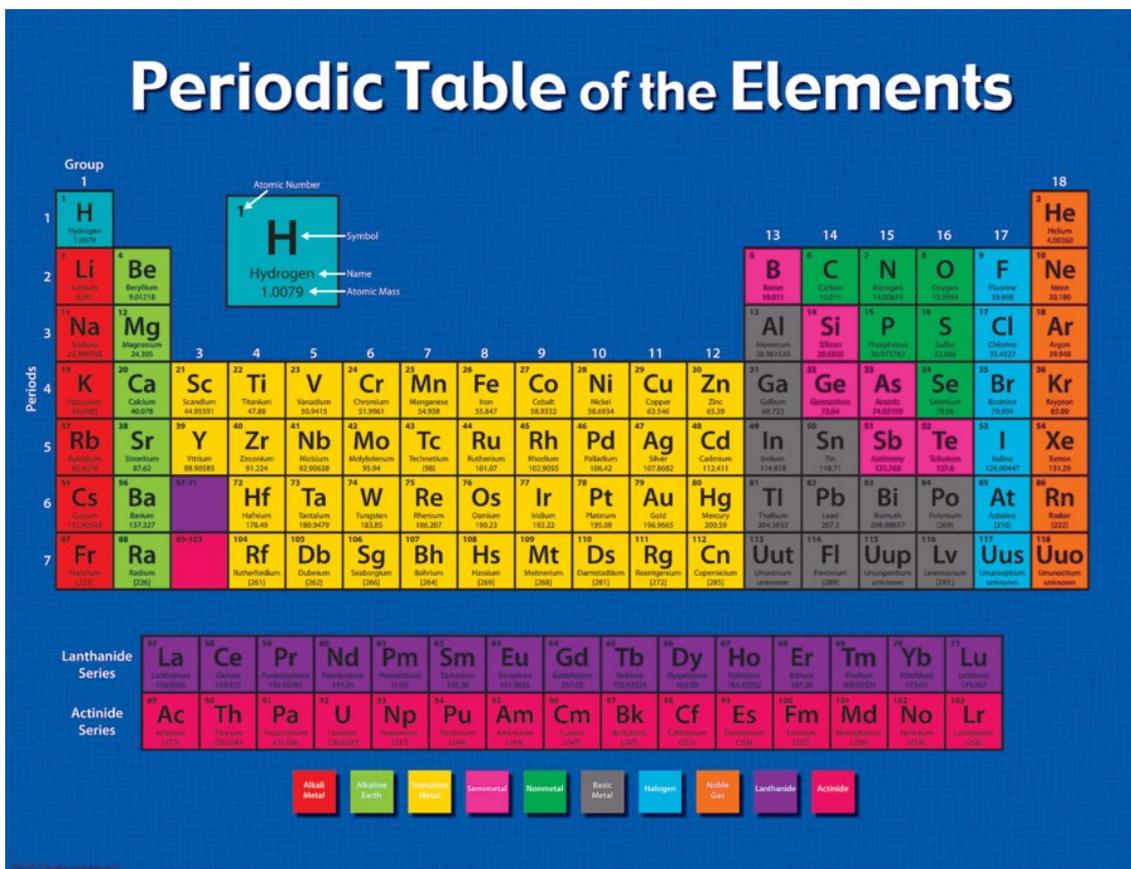


Figura 51 - Tavola Periodica

Inoltre, sono stati individuati specie chimiche che facilitano l'ingresso dell'idrogeno nei metalli in ambienti liquidi e gassosi, tra questi troviamo:

- Alcuni composti formati da elementi che appartengono al gruppo V-A quali: fosforo, antimonio e arsenico, e composti di elementi appartenenti al gruppo VI-A: selenio, tellurio e zolfo;
- Anioni: CN⁻ (cianuro), I⁻ (ioduro), CNS⁻ (rhodanide);
- Alcuni composti del carbonio: CO (anidride carboniosa), CON₂H₄ (urea), CSN₂H₄ (tiourea), CS₂ (solfo di carbonio)

INTERAZIONE IDROGENO CON I DIFETTI

È di fondamentale importanza considerare le imperfezioni all'interno della struttura cristallina del metallo per comprendere il processo di fragilizzazione da idrogeno. Tuttavia, la nostra comprensione di come l'idrogeno interagisca con questi difetti è meno chiara rispetto alle interazioni con una struttura cristallina perfetta. Questa mancanza di chiarezza è attribuibile alla diversità e alla complessità delle imperfezioni presenti, nonché alle sfide incontrate nella conduzione di studi sperimentali e teorici su questo fenomeno.

DIFETTI PUNTUALI

I difetti puntuali, che siano vacanze o difetti interstiziali, sono sicuramente i più comuni nei metalli. L'idrogeno può facilmente interagire con questo tipo di difetto, l'esistenza di tale interazione può essere dedotta dal carattere del *open-volume*. L'idrogeno entra nel vuoto quando il chemisorbimento superficiale dell'idrogeno è favorito energeticamente rispetto alla soluzione interstiziale, l'energia di legame che creerà l'idrogeno sarà equiparabile a quella dell'idrogeno nello stato chemisorbito, in quanto in genere i vuoti essendo più grandi dell'atomo di idrogeno appariranno a quest'ultimo come una superficie vuota.

La presenza dell'idrogeno nel reticolo e il legame che si crea tra l'idrogeno e il vuoto, ritardano lo stadio di recupero del metallo, ovvero lo stadio che prevede la scomparsa dei difetti puntuali generati a bassa temperatura attraverso l'aumento controllato della temperatura.

Recentemente è stato ipotizzato che l'idrogeno potrebbe indurre formazione di vuoti sovrabbondanti in alcuni metalli. Alcuni esperimenti hanno dimostrato che l'idrogeno migrerebbe dalle posizioni

interstiziali ai vuoti con elevata energia di legame. Come detto, considerata le ridotte dimensioni dell'atomo di idrogeno un vuoto potrebbe contenere dai tre ai sei atomi di idrogeno.

DISLOCAZIONI

È importante la comprensione delle interazioni tra l'idrogeno e le dislocazioni nei metalli poiché questa influenza sia il flusso plastico che la mobilità dell'idrogeno.

“Il formalismo descrive un'energia elastica causata dall'interazione tra il campo dello sforzo della dislocazione e il campo della deformazione attorno all'atomo dell'idrogeno interstizialmente disciolto”.

Nelle zone lontane dal nucleo delle dislocazioni, l'energia dell'idrogeno è trattabile nella meccanica del continuo, la situazione cambia quando ci avviciniamo al nucleo, qui è necessario un trattamento atomistico. L'energia di interazione cambia in funzione del tipo di metallo, CFC o CCC, nel primo caso la deformazione attorno agli atomi di idrogeno ha simmetria cubica, nel secondo caso le distorsioni sono tetragonali, quest'ultima si è dimostrata assente a seguito di prove sperimentali.

L'energia di interazione è esprimibile come:

$$E = (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)_{\text{VH}} / 3 = \sigma_{\text{isobara}} \text{VH}$$

Posto:

- VH: volume molare parziale dell'idrogeno;
- $\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3$: sollecitazioni principali.

Per dislocazione a spigolo, l'equazione diviene: $E = (A/r) \sin\theta$

Posto:

- r: distanza dal nucleo della dislocazione;
- θ : angolo tra il piano di slittamento e vettore posizione r;
- A: costante.

Si può trascurare l'energia di interazione con l'idrogeno nella dislocazione a vite, poiché le sollecitazioni principali sono zero.

A causa delle interazioni con il nucleo la mobilità dell'idrogeno può ridursi notevolmente. La caratterizzazione sperimentale delle interazioni tra idrogeno e dislocazioni è complessa poiché vi è una piccola porzione volumetrica del metallo deturpata dal difetto. Anche con le più alte densità di dislocazione di 10² cm, i nuclei sono tipicamente saturi a concentrazioni medie superiori a 1 ppm atomico circa.

In tale regime di concentrazione è possibile utilizzare misure elettrochimiche dell'assorbimento e del rilascio di idrogeno, queste, infatti, sono state largamente utilizzate per comprendere l'influenza che hanno le dislocazioni sulla solubilità e sulla diffusività dell'idrogeno.

BORDI INTERNI

La comprensione di questo fenomeno non è precisa e accurata sia perché le informazioni sulle configurazioni atomiche sono incomplete (non consentendo di trattare quantitativamente l'energia dell'idrogeno), sia perché nei bordi grano dei metalli vi è la presenza di specie non metalliche, ciò introduce ulteriori complicazioni nel trattamento.

Sperimentalmente però, si sono ottenuti risultati soddisfacenti, si sono ottenuti svariati dati sulle energie di legame dell'idrogeno. Oltre all'intrappolamento dell'idrogeno, si ritiene che i bordi interni forniscano i percorsi per una diffusione accelerata. Tuttavia, sia la comprensione meccanicistica che i dati sperimentali sono molto limitati in quest'area.

SOLUTI E COMPLESSI DI SOLUTO-DIFETTO

I fattori che maggiormente influenzano l'interazione tra il soluto e l'idrogeno sono:

- Distorsione elastica della struttura reticolare del soluto;
- Differenze elettroniche tra il legame che l'idrogeno crea con le impurità.

Questi due fattori rendono più complicata la comprensione del comportamento dell'idrogeno in presenza di soluti.

Tenendo in considerazione i due fenomeni descritti in precedenza attraverso stime semi-empiriche, risulta che il legame, nel caso di soluti interstiziali come *azoto e ossigeno*, è dovuto prevalentemente alla distorsione elastica.

Nel caso di soluti sostituzionali di *metallo di transizione* esiste un contributo paragonabile dagli effetti elettronici, con il grado dell'attrazione che aumenta con la dimensione del soluto e il suo numero degli elettroni.

È importante tenere in considerazione le interazioni tra idrogeno e soluto in quanto i problemi di infragilimento da idrogeno e lo stoccaggio dell'idrogeno avvengono **principalmente in leghe**.

DANNEGGIAMENTI DA IDROGENO – NON SOLO INFRAGILIMENTO

Nel corso degli anni ci si è riferito ai vari fenomeni di modifica causati dall'idrogeno con il termine “infragilimento da idrogeno”, questo termine, tutt'oggi utilizzato anche se impropriamente, descrive svariate tipologie di fenomeni che l'idrogeno determina nei metalli.

L'idrogeno può penetrare nei metalli sia durante la produzione del metallo che durante il suo utilizzo, quando il materiale è in contatto diretto con l'atomo o la molecola di idrogeno.

Esistono dunque due tipologie di fenomeni:

- “infragilimento” da idrogeno presente all'interno del componente;
- “infragilimento” da idrogeno presente nell'ambiente in cui è posto il materiale metallico

Per determinare come la presenza dell'idrogeno influenza il materiale bisogna tenere in considerazione lo stato tensionale, l'ambiente esterno e la tipologia del materiale.

I danneggiamenti da idrogeno si possono classificare secondo il seguente schema:

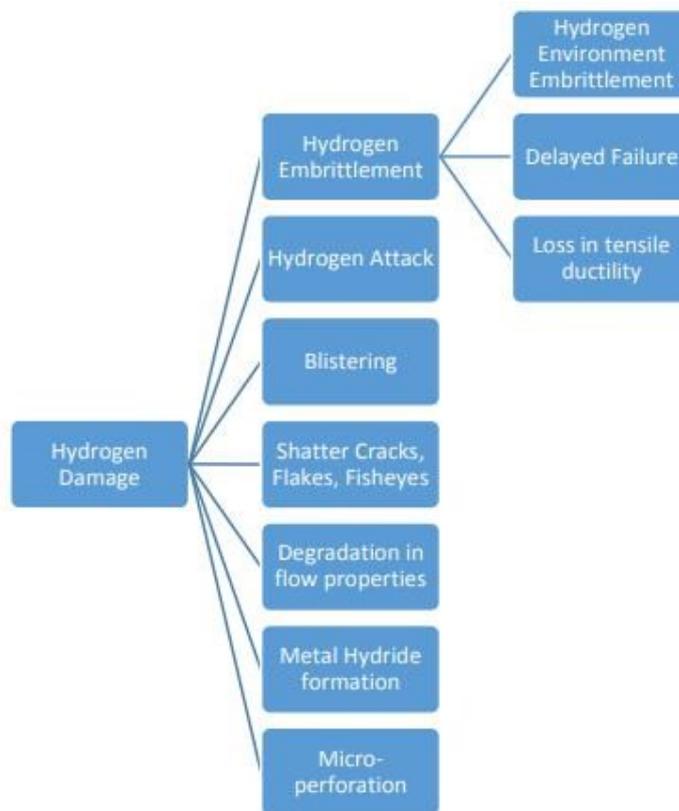


Figura 52 - Danneggiamenti da H₂

ATTACCO DA IDROGENO

È un fenomeno che avviene in caso di esposizione all'idrogeno ad elevata temperatura e pressione (valori approssimativamente vicini a 100 MPa e 200°C). Si tratta di un episodio di decarburazione in cui si nota la nucleazione, la crescita e la coalescenza delle bolle di metano nei pressi dei bordi grano. Il fenomeno è irreversibile poiché si ha la perdita di carbonio nel materiale che provoca una riduzione della duttilità e della resistenza.

Il meccanismo è relativamente semplice, si ha la dissociazione dell'idrogeno sulla superficie del materiale, seguito dall'adsorbimento con successiva diffusione degli atomi di idrogeno all'interno del materiale. Dopo queste fasi l'idrogeno interagisce con il carbonio, generando idrocarburi. È più semplice che questo fenomeno avvenga con il carbonio "libero" e non con i carburi, poiché questi sono considerati composti stabili.

Le reazioni sono le seguenti:

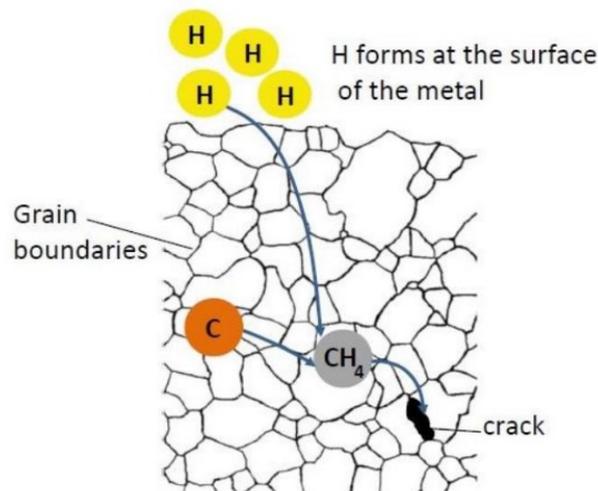
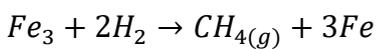
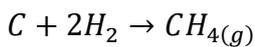


Figura 53 - Attacco da H₂

È possibile aumentare la resistenza dei materiali aggiungendo cromo o molibdeno, ciò si evince dalle curve di Nelson, si può anche creare un rivestimento in acciaio inox austenitico, che presenta un basso tenore di carbonio.

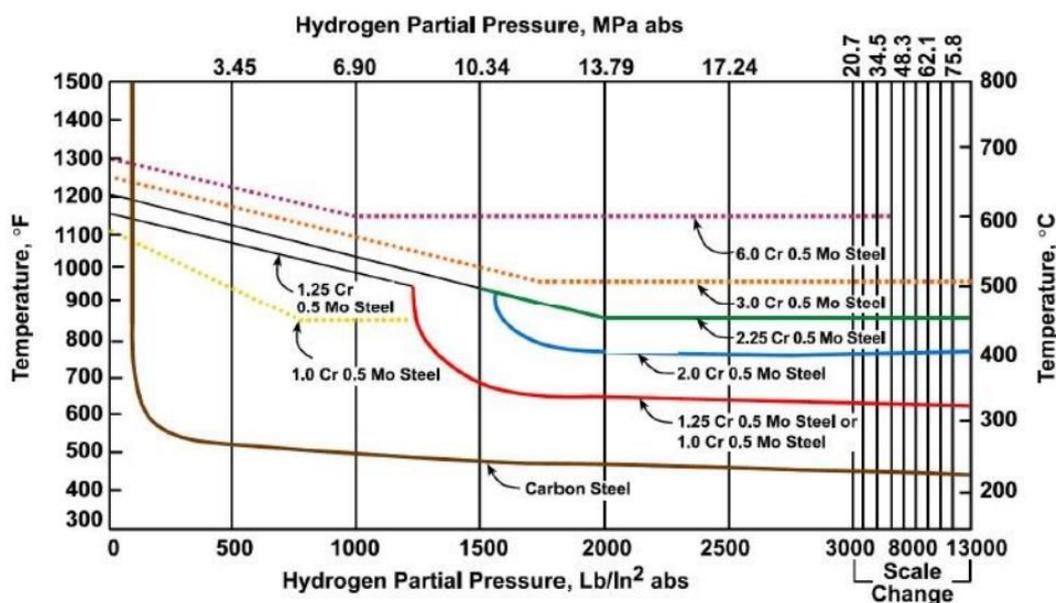


Figura 54 - Curve di Nelson

BLISTERING

Quando l'idrogeno gassoso si accumula nei pressi dei microvuoti, delle microfessure, delle interfacce con inclusioni o in altri difetti si creano bolle che determinano discontinuità o "blister" nel materiale. L'idrogeno atomico adsorbito, quando incontra le trappole si combina con un altro atomo di idrogeno generando idrogeno molecolare (H_2). Questo fenomeno non determina di per sé l'infragilimento del materiale, e avviene generalmente in materiali con bassa resistenza, aventi tensione di snervamento inferiori a 480-550 Mpa, e bassa durezza.

Le sole bolle non causano un problema e non portano a difetti, le fessure possono propagarsi proprio a partire dai bordi delle bolle, questi agiscono come intagli e determinano una concentrazione delle tensioni. **Questo tipo di danneggiamento è permanente.**

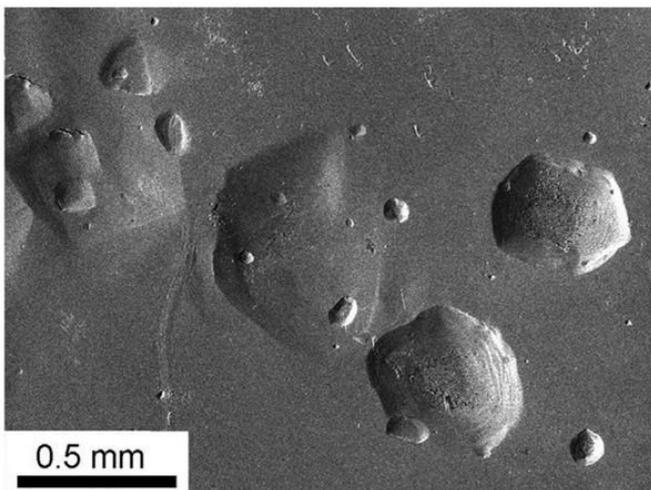


Figura 56 - Blisters su superficie ferro rilevati da microscopio elettronico a scansione

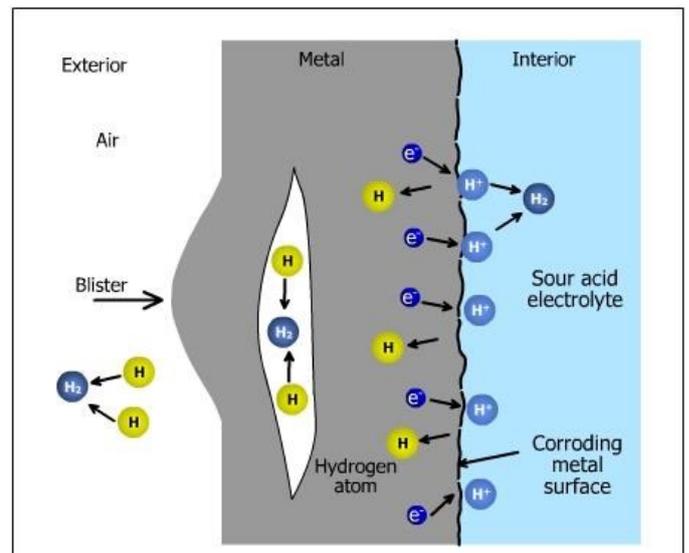


Figura 55 - Fenomeno blistering

FORMAZIONE DI IDRURI METALLICI

La formazione di idruri induce infragilimento in svariati metalli e leghe quali ad esempio magnesio, titanio, zirconio, vanadio, etc. La precipitazione degli idruri causa una degradazione delle proprietà meccaniche dei suddetti metalli e in casi estremi può portare a rottura. In alcune leghe metalliche si evince la propagazione fragile della cricca per ripetuta precipitazione di idruri all'apice della cricca stessa.

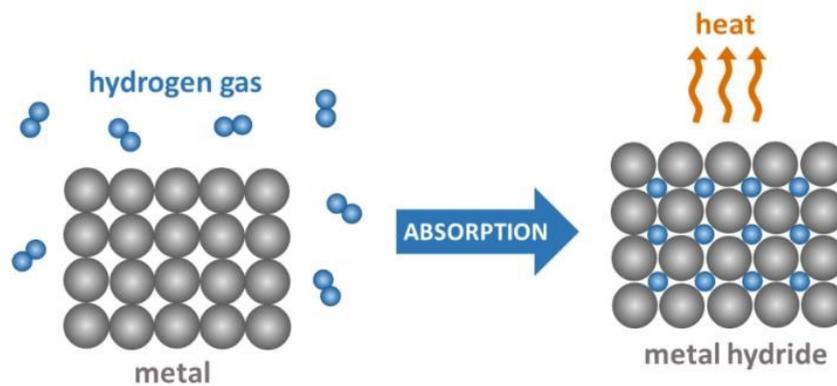


Figura 57 - Produzione di idruri

SHATTER CRACKS, FLAKES, FISHEYES

Questi danneggiamenti si verificano comunemente in componenti saldati, forgiati e ottenuti per fusione. Sono fenomeni che si verificano nel momento della fusione quando il metallo ha una solubilità maggiore per l'idrogeno e causa una raccolta di quest'ultimo. Nella fase di raffreddamento l'idrogeno diffonde e conseguentemente precipita in vuoti e discontinuità. Questi fenomeni sono molto simili al blistering e si possono considerare come un "sottoinsieme" di questa classe.

MICROPERFORAZIONE DA IDROGENO

Questo fenomeno avviene tipicamente a pressioni elevate ed a temperatura ambiente, coinvolge maggiormente gli acciai e si manifesta come una rete di piccole fessure che consente il passaggio di gas e liquidi nelle leghe.

DEGRADAZIONE DELLE PROPRIETÀ DI FLUSSO

Questo fenomeno può avvenire sia a temperatura ambiente che ad alta temperatura, nel primo caso coinvolge ferro e acciaio, nel secondo ad essere coinvolte sono alcune leghe; in alcune di esse è stato possibile osservare che la velocità di *creep* in condizioni di quasi stazionario aumenta in presenza di idrogeno. Questo effetto è maggiormente osservabile in condizioni di bassa velocità di deformazione.

CRICCHE INDOTTE DA IDROGENO

Questo fenomeno è causato dalla precipitazione dell'idrogeno molecolare in prossimità dei vuoti o delle microfessure del materiale. Tali microfessure aumentano linearmente con l'idrogeno originando in tal modo cricche. Il cracking indotto da idrogeno (HIC) si manifesta sotto forma di bolle superficiali e/o cricche interne in assenza di sollecitazioni applicate.

L'HIC si sviluppa mediante un processo di corrosione da solfuro sulla superficie dell'acciaio in presenza di idrogeno solforato nella soluzione.

La suscettibilità degli acciai all'HIC è strettamente correlata ai parametri metallurgici, in particolare alla distribuzione di difetti quali inclusioni non metalliche e fasi secondarie. Un altro importante parametro che influenza l'HIC è l'ambiente a cui sono esposti gli acciai.

HYDROGEN EMBRITTELMENT

L'hydrogen embrittlement è definito come il processo mediante il quale la forza di un materiale può essere ridotta in modo significativo mediante l'introduzione di un atomo di idrogeno.

Contemporaneamente la duttilità di un materiale si riduce divenendo fragile. Il trasporto dell'idrogeno, i sistemi di stoccaggio e i componenti del veicolo a celle a combustibile sono direttamente esposti all'ambiente di idrogeno ad alta pressione, quindi, il problema dell'infragilimento sorge su questi sistemi.

HE è un fenomeno ampiamente noto nei materiali ad alta resistenza, è responsabile della crescita subcritica delle cricche nel materiale, dell'inizio della frattura e del cedimento catastrofico con conseguente perdita di proprietà meccaniche quali duttilità, tenacità e resistenza.

I materiali sensibili all'HE sono acciai ad alta resistenza, acciaio ad alto contenuto di Mn, leghe di alluminio, titanio, magnesio e leghe di magnesio, etc.

Gli acciai la cui resistenza è superiore a 1000 MPa sono suscettibili all'HE. Questi acciai ad alta resistenza sono utilizzati in molti luoghi come applicazioni aerospaziali, industrie nucleari, serbatoi di stoccaggio di idrogeno ad alta pressione, industrie dei trasporti, applicazioni automobilistiche etc.

I fattori responsabili della suscettibilità dei materiali per HE sono:

- Resistenza e tensione residua del materiale;
- Pressione, temperatura e tempo di esposizione;
- Velocità di deformazione applicata e tempo di esposizione;
- Concentrazione di idrogeno;
- Soluzione che interagisce con i metalli (soluzione acida)
- Microstruttura di un materiale;
- Trattamento termico di un materiale.

L'*hydrogen embrittlement* può essere classificato in due diverse categorie:

1. Crescita della cricca sotto l'effetto di una sollecitazione di soglia, con valore inferiore alla sollecitazione di snervamento: avviene quando la concentrazione di idrogeno è molto alta all'apice della cricca, l'idrogeno viene assorbito, ha inizio l'HE con conseguente crescita della cricca.

2. Inizio della frattura ad una sollecitazione compresa tra la sollecitazione di snervamento e l'UTS, in questo caso la frattura può iniziare per coalescenza dei microvuoti, oppure si può verificare una frattura più fragile che inizia in superficie: in questo caso la cricca è cresciuta in lunghezza raggiungendo la lunghezza critica della cricca, tale valore è fornito dall'equazione di Griffith:

$$a_c = 2E \gamma / \pi \sigma_{\max}^2$$

Posto:

- E: modulo elastico del materiale;
- γ : energia superficiale del materiale;
- σ_{\max} : sollecitazione massima nel materiale.

La formula base per i meccanismi di frattura è: $K = Y\sigma\sqrt{\pi a}$

Posto:

- K: fattore di intensità della sollecitazione;
- Y: fattore geometrico;
- σ : sollecitazione
- a: lunghezza della fessura.

Sono disponibili vari meccanismi responsabili dell'HE, molto spesso l'infragilimento del materiale è causato dalla combinazione di questi meccanismi:

HYDROGEN ENHANCED DECOHESION MECHANISM (HEDE)

Questo meccanismo fu introdotto nel 1959 ed è il più semplice dei meccanismi. Si basa sulla diminuzione della forza coesiva di un materiale nella regione dell'apice della cricca per induzione di un atomo di idrogeno. Il legame interatomico tra gli atomi del materiale si indebolisce a causa dell'idrogeno, in particolare la causa è attribuibile all'elettrone 1s dell'idrogeno che entra nella cella 3d dell'atomo di ferro. La diminuzione della forza coesiva nel materiale causa una riduzione dell'energia superficiale e ciò induce una riduzione nello sforzo di frattura causando una frattura che si verifichi al di sotto del valore consentito.

HYDROGEN ENHANCED LOCAL PLASTICITY MODEL (HELP)

Questo meccanismo è stato presentato per la prima volta nell'anno 1972 ed è stato ampiamente accettato. In questo modello, l'idrogeno accumulato vicino all'apice della cricca diminuisce la resistenza al movimento della dislocazione causando un aumento della mobilità della dislocazione, in tal modo quest'ultima sarà portatrice di deformazione plastica in un reticolo metallico. Tuttavia, si è anche riscontrato che non esiste un collegamento diretto tra il modello HELP proposto e l'effettivo meccanismo di infragilimento.

ADSORPTION-INDUCED DISLOCATION EMISSION (AIDE)

Fondamentalmente, questo meccanismo è una combinazione di HEDE e HELP. Gli atomi di idrogeno vengono adsorbiti sulla superficie nella regione in cui si concentrano le sollecitazioni, ad esempio le punte delle cricche. L'adsorbimento di idrogeno all'apice della fessura si traduce nell'indebolimento del legame interatomico o della forza coesiva del materiale mediante il meccanismo HEDE, ciò facilita la comparsa della dislocazione all'estremità della cricca, ne consegue la crescita di quest'ultima mediante scivolamento e la formazione di microvuoti attraverso il meccanismo HELP. Si ha quindi la nucleazione e la crescita della cricca a causa della decoesione e dell'emissione di dislocazione all'apice della cricca. La quantità di idrogeno adsorbito sulla superficie di Fe, Ni e Ti sono una prova a supporto del meccanismo AIDE.

HYDROGEN ENHANCED MACROSCOPIC DUCTILITY (HEMP)

È anche chiamato modello di plasticità macroscopica potenziata dall'idrogeno. L'idrogeno, se presente in grandi quantità, influenza le proprietà meccaniche dell'acciaio. In tal caso, l'intero volume del campione interagisce con l'idrogeno e a causa della diffusione dell'idrogeno e dell'ammorbidimento della soluzione solida, la resistenza allo snervamento del materiale si riduce.

HYDROGEN CHANGED MICRO-FRACTURE MODE (HAM)

L'idrogeno modifica la modalità di microfrattura del materiale, facendo sì che passi da una modalità di rottura duttile ad una rottura fragile. Si riduce la duttilità del materiale a causa dell'alta concentrazione di idrogeno. Questo cambiamento della modalità di microfrattura dovuto all'effetto dell'idrogeno prende il nome di microfrattura assistita da idrogeno (HAM)

HYDROGEN ASSISTED MICRO VOID COALESCENCE (HDMC)

La coalescenza di microvuoti (MVC) è fondamentalmente un meccanismo di frattura duttile. A causa dell'effetto dell'idrogeno, il materiale possiede un movimento di dislocazione e si verificano deformazioni plastiche localizzate. La crescita della cricca avviene a zig-zag attraverso l'unione dei vuoti presenti nella direzione di propagazione della cricca. La frattura finale si verifica a causa della sollecitazione di taglio, sul bordo del campione si osserva una frattura fragile intergranulare dovuta all'effetto dell'idrogeno.

PREVENZIONE

Dalla prima scoperta e successiva denominazione di questo fenomeno chimico, nel corso degli anni è stato possibile arrivare a delle soluzioni per provare a prevenire l'insorgere di questa problematica negli acciai ad alta resistenza.

L'infragilimento da idrogeno di tipo ambientale, dovuto alla corrosione, può essere evitato utilizzando un trattamento superficiale adeguato che non sviluppi l'introduzione dell'idrogeno nel processo di rivestimento, seguendo particolari accortezze dalla tipologia di materiale da trattare alla durata e modalità del processo di decapaggio.

Il processo di deidrogenazione è regolamentato da **specifiche normative ISO**.

Le tempistiche e modalità del trattamento di deidrogenazione, sono di fondamentale importanza perché ha l'obiettivo di eliminare la maggior parte di idrogeno possibile ridistribuendo quello restante su tutta la superficie dell'elemento di collegamento. Riducendo gli atomi di idrogeno, si ridurrà anche la possibilità che si verifichi il conseguente danneggiamento.

Per la prevenzione dei materiali alto resistenziali dal HE, è necessario conoscere il meccanismo che ne è responsabile e l'effettiva fonte di idrogeno. Il materiale a contatto con l'idrogeno dovrebbe essere una lega basso resistenziale e avente alta resistenza per HE, anche il design deve essere appropriato, in tal senso devono essere evitate, variazioni brusche e devono essere rimosse sollecitazioni residue prima della lavorazione.

La prevenzione dell'HE può essere effettuata aggiungendo alcune leghe metalliche al materiale di base e applicando un rivestimento protettivo al sopra di esso.

Note tecniche di rivestimento sono: il rivestimento depositato sottovuoto, il rivestimento organico e alcune placcature meccaniche.

Anche l'uso di inibitori efficaci svolge un ruolo importante. Il titanio, se presente in grandi quantità può ridurre la suscettibilità HE di un acciaio al boro formando carburo di titanio nel materiale, lo stesso effetto è osservabile utilizzando leghe di alluminio, così come i rivestimenti di niobio, grafene e nichel che forniscono una barriera protettiva contro la diffusione dell'idrogeno nell'acciaio.

Notevole importanza rivestono anche i vari tipi di rivestimenti come TiC, TiN, TiO₂, allumina, BN, Cr₂O₃ e WC, così come i rivestimenti di Pt, Cu, Cd, Ag, Al e Au.

L'effettivo funzionamento del rivestimento dipende dall'affidabilità strutturale, dai difetti del rivestimento e dalle condizioni di servizio. Se si verifica uno stress localizzato nel rivestimento, è possibile che si usuri il rivestimento e che l'idrogeno possa diffondersi sul metallo di base. Se vengono forniti un'adesione adeguata, un giusto spessore del rivestimento e un rivestimento privo di difetti le possibilità che si verifichi l'HE sono ridotte.

Jewett et al. riportano i risultati di prove di durezza su diversi metalli strutturali in presenza di idrogeno molecolare ad alta pressione. Queste prove mostrano che gli acciai inossidabili austenitici, l'alluminio e le sue leghe, il rame e le sue leghe (ad esempio il berillio rame) sono immuni da infragilimento all'idrogeno insieme con pochi altri metalli.

LE NORMATIVE – VERSO LA MIGLIOR SELEZIONE DEI MATERIALI

Ci sono diverse norme ASTM per verificare l'infragilimento da idrogeno gassoso.

La norma **ASTM F1459-06** usa un diaframma caricato con una differenza di pressione.

La norma **ASTM G142-98** usa un provino cilindrico sottoposto a trazione in un ambiente con idrogeno o elio ad alta pressione.

La norma **ASTM F519** descrive il Test di Carico Sostenuto (SLT) degli acciai ad alta resistenza per valutare la possibilità di infragilimento da idrogeno. Il test determina l'effetto che i processi di placcatura e post-placcatura hanno sulla duttilità del materiale.

Un'altra norma ASTM, la **F1624**, è usata per misurare quantitativamente il valore limite di infragilimento da idrogeno per innescare il criccamento sia per infragilimento interno (IHE) proveniente da lavorazioni meccaniche ed elettrochimiche sia per infragilimento esterno (EHE) dovuto all'esposizione a idrogeno in pressione.

Anche la norma **ASTM G146-01** che si concentra sulla valutazione della compatibilità dei materiali in presenza di idrogeno ad alta pressione e alta temperatura.

Ancora sulla resistenza a questi fenomeni troviamo la **NACE TM0284-2003** mentre per metodi di prova per valutare la compatibilità di materiali non metallici, come ad esempio le guarnizioni, i sigillanti, le vernici e le resine, con l'idrogeno gassoso troviamo la **ISO 11114-4:2005**.

Infine, si citano la **ASTM F1940-07** (metodo di prova standard per la verifica del controllo del processo per prevenire HE negli elementi di fissaggio placcati o rivestiti) e la **ASTM F519-06** (metodo di prova per la valutazione di HE meccanico dei processi di rivestimento e degli ambienti di servizio)

Inoltre, *l'American Society of Mechanical Engineers* (ASME) ha pubblicato il codice **ASME BPVC Section VIII Division 3**, che fornisce le regole per la progettazione di recipienti a pressione per idrogeno. Questo codice contiene anche le specifiche per i materiali utilizzati nei recipienti a pressione per l'idrogeno.

MATERIALI IN SERVIZIO IDROGENO VERDE

QUALIFICA E REGOLAMENTAZIONE

Il percorso di produzione di idrogeno verde, schematizzato successivamente tra zona produzione, zona trasporto e zona stoccaggio, prevede di superare l'ostacolo di qualifica dei rispettivi materiali, in vista dei già descritti problemi che possono esserci tramite l'interazione della molecola con la microstruttura degli stessi.

Supponendo quindi di aver già attuato tutte le metodologie viste per la prevenzione al danneggiamento da idrogeno, si vuole ora percorrere e riassumere le scelte attuali che vengono messe in atto per gestire al meglio questo potenziale futuro vettore energetico.

ZONA PRODUZIONE – ELETTROLIZZATORI

Gli elettrolizzatori sono dotati di uno o più moduli a seconda del loro utilizzo e della purezza che si vuole raggiungere.

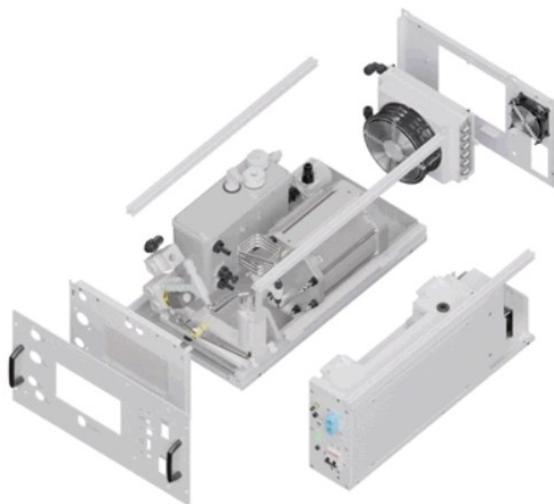


Figura 58 - Visione moduli di un elettrolizzatore AEM

Solitamente vengono forniti in moduli espandibili per personalizzare la capacità di idrogeno da produrre a seconda delle esigenze.

Per quanto concerne la sezione operativa della macchina, è stato già detto quanto si cerchi di evitare l'utilizzo del titanio in quanto costoso. In realtà in casi particolari, come ad esempio nella reazione di elettrolisi della salamoia, l'anodo viene rivestito proprio di titanio per resistere alla corrosione, mentre al catodo, essendo meno sensibile, viene rivestito uno strato di nichel o acciaio inossidabile.

I rivestimenti promuovono elettroliticamente l'evoluzione delle molecole da elettrolisi, fornendo resistenza anche all'avvelenamento da impurità e alle correnti inverse allo spegnimento.

Lo standard più recente che viene spesso preso in considerazione per la fase di progettazione di elettrolizzatori è la **ISO 22734:2019** (che a breve verrà sostituita dalla ISO/CD 22734-1) che cita "*Hydrogen generators using water electrolysis*".

Lo scopo, come viene indicato nella sezione iniziale della normativa, è quello di definire i requisiti di costruzione, sicurezza e prestazione degli apparecchi per la generazione di gas idrogeno che utilizzano reazioni elettrochimiche per elettrolizzare l'acqua, per usi industriali, commerciali e residenziali.

Lo standard è verificato per i seguenti mezzi di trasporti ionici:

- Gruppo di basi acquose
- Gruppo di acidi acquosi
- Materiali polimerici solidi con gruppi funzionali aggiunti (esempio AEM)

I generatori di idrogeno che possono essere utilizzati anche per generare elettricità, come ad esempio le celle a combustibile reversibili, sono esclusi dal campo di applicazione del documento.

Facendo riferimento alla sezione 4.3 "*Mechanical equipment*" vengono riportate le caratteristiche generali e necessarie per i vari moduli fisici presenti nell'apparecchiatura.

Tutte le parti e tutte le sostanze utilizzate dovranno necessariamente essere:

- Adatte all'intervallo di pressione e temperatura operative
- Resistenti alle reazioni, processi e altre condizioni a cui è sottoposta l'apparecchiatura

La progettazione deve prevedere la resistenza alle sollecitazioni da urti e vibrazioni previste durante la fase operativa, la prevenzione da regolazioni o attivazioni manuali involontarie, così come dalle condizioni climatiche ed ambientali, classificazione sismica, neve, pioggia e carico del vento.

In generale, è importante adottare precauzioni lì dove potrebbero esserci pericoli, dagli spigoli vivi alla fuoriuscita di liquidi pericolosi.

Infine, sul lato meccanico, la valutazione del rischio del produttore deve affrontare le possibili modalità di guasto e devono essere condotte valutazioni per ciascuna parte critica per la sicurezza.

I requisiti di resistenza meccanica dei materiali vengono riportati invece alla norma **IEC 60204-1**.

Nello specifico i materiali dovranno:

- Mantenere la stabilità meccanica in termini di proprietà di fatica, limite di resistenza alla fatica e alla deformazione quando esposte a tutta la gamma di condizioni operative
- Resistere all'azione chimica e fisica dei fluidi
- Essere compatibili con qualsiasi altro materiale utilizzato in combinazione in modo da non avere un effetto sinergico indesiderato

Nella selezione dei materiali quindi, si deve prestare adeguata attenzione ai seguenti aspetti:

- Fragilizzazione da idrogeno e corrosione assistita dall'idrogeno
- Compatibilità con l'ossigeno
- Resistenza alla corrosione
- Conducibilità ed isolamento elettrico
- Resistenza agli urti e all'invecchiamento
- Resistenza a corrosione, erosione, abrasione, radiazioni UV o altri attacchi di tipo chimico

La temperatura di auto-ignizione di tutti i materiali che potrebbero entrare in contatto con l'ossigeno deve essere superiore di almeno 50°C alla temperatura massima operativa e alla pressione massima operativa.

I metodi di test sull'apparecchiatura riportati dalla normativa, garantiscono il rispetto dei limiti critici in riferimento a temperatura, pressione, stress meccanico, stabilità, suono e loro derivati.

Secondo quanto individuato dal **D.M. 7 luglio 2023** “Regola tecnica di prevenzione incendi per l’individuazione delle metodologie per l’analisi del rischio e delle misure di sicurezza antincendio da adottare per la progettazione, la realizzazione e l’esercizio di impianti di produzione di idrogeno mediante elettrolisi e relativi sistemi di stoccaggio” in Italia si fa riferimento a tali disposizioni tecniche, entrate in vigore il 20 agosto 2023.

Gli impianti di produzione e stoccaggio di idrogeno sono costituiti, tipicamente, dai seguenti elementi:

- elettrolizzatore;
- serbatoio tampone;
- sistema di compressione;
- stoccaggio di idrogeno;
- gruppo di riduzione e stabilizzazione della pressione;
- stazione di caricamento (baie di carico);
- tubazioni di collegamento;
- area di sosta per i carri bombolai;
- locali destinati a servizi accessori.

Si riporta in calce uno schema, a mero titolo esemplificativo, di un impianto tipo.

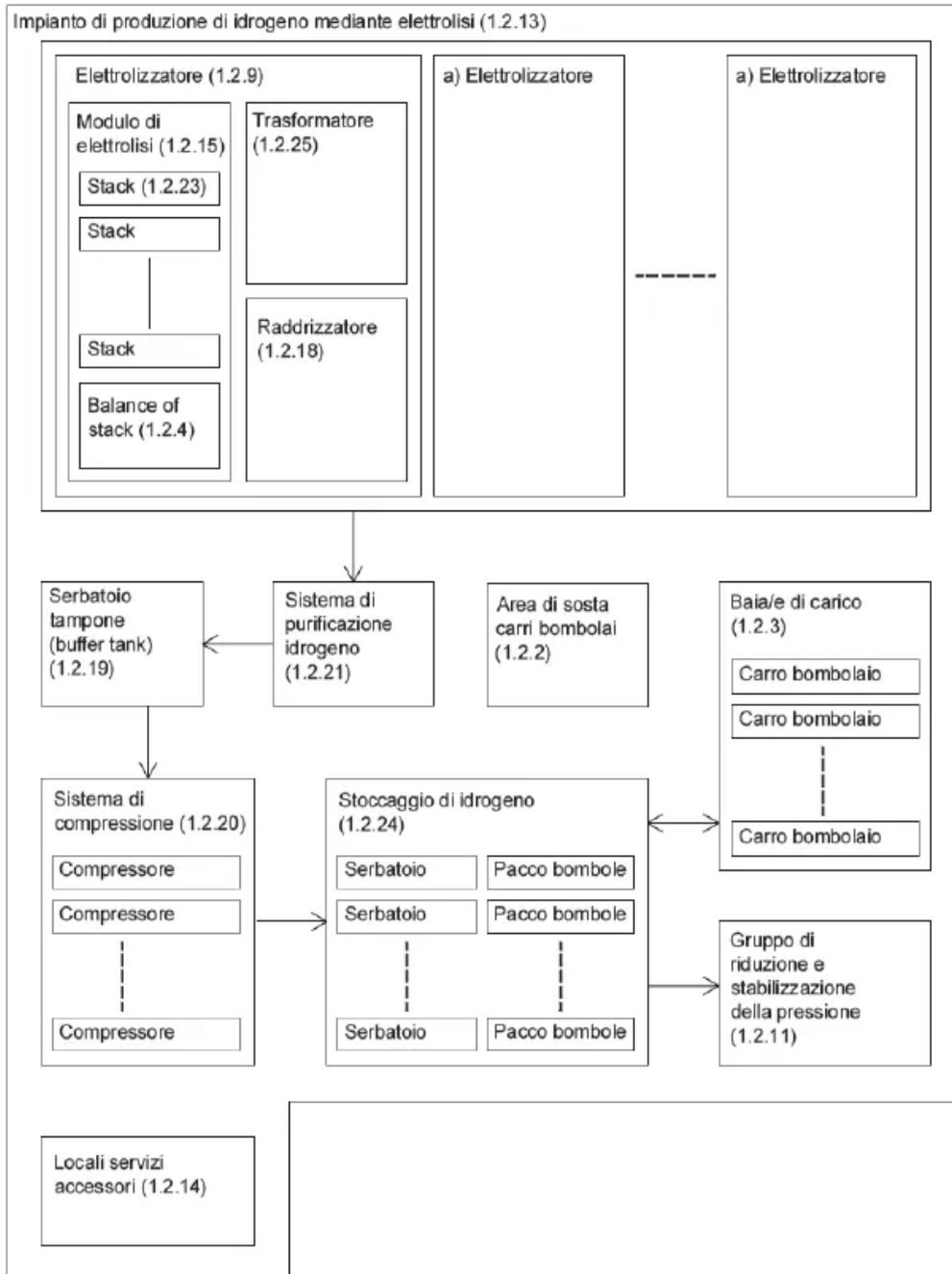


Figura 59 - Impianto tipo per elettrolisi

I materiali sono scelti anche tenendo conto delle problematiche specifiche derivanti da fenomeni di infragilimento da idrogeno. Al fine di operare la corretta scelta si può fare riferimento anche a quanto previsto dalla **norma ISO 11114-4**.

NORMATIVA ISO 11114-4 PER LA QUALIFICA DI MATERIALI

La normativa specifica i metodi di prova e la valutazione dei risultati di questi test al fine di qualificare gli acciai adatti all'uso nella produzione di bombole di gas per idrogeno e miscele contenenti idrogeno che, se abbinati ai requisiti specificati nella norma ISO 9809 (che fa riferimento a sollecitazione applicata ed imperfezioni della superficie interna che determinano concentrazioni locali di stress), daranno come risultato cilindri adatti all'uso in servizio del gas.

Il campo di applicabilità è limitato all'assenza di saldature, in quanto negli ultimi anni si crede che la loro presenza possa in qualche modo peggiorare il rischio relativo dell'ambiente, anche se, nel periodo più recente, stanno incominciando a nascere incongruenze a riguardo nel mondo della ricerca sperimentale.

Inoltre, condizione necessaria è una pressione di esercizio del gas inferiore del 20% rispetto a quella di prova della bombola.

La raccomandazione di base è di limitare la resistenza a trazione degli acciai applicando in primis la normativa ISO 11114-1 ed eliminare i difetti di fabbricazione.

Di seguito si riportano i principi da eseguire nei tre metodi di test citati dalla normativa.

TEST DEL DISCO [METODO A]

Un provino montato a forma di disco è sottoposto ad una pressione del gas crescente a velocità costante fino a scoppio o rottura.

L'effetto infragilente dell'idrogeno è evidenziato confrontando le pressioni di rottura dell'idrogeno (P_{H_2}) con le pressioni di rottura dell'elio (P_{He}) preso come gas di riferimento.

Il punto di arrivo è quindi la determinazione del rapporto tra le due pressioni, più basso è il rapporto, meno l'acciaio sarà suscettibile all'infragilimento.

Per un risultato soddisfacente delle prestazioni del test, è necessario eseguire le operazioni in sequenza, in particolare:

- Evacuazione della cella mediante pompaggio per eliminare tracce d'aria o di umidità assorbite
- Controllare la purezza del gas prima del test
- Isolamento della cella prima dell'aumento di pressione
-

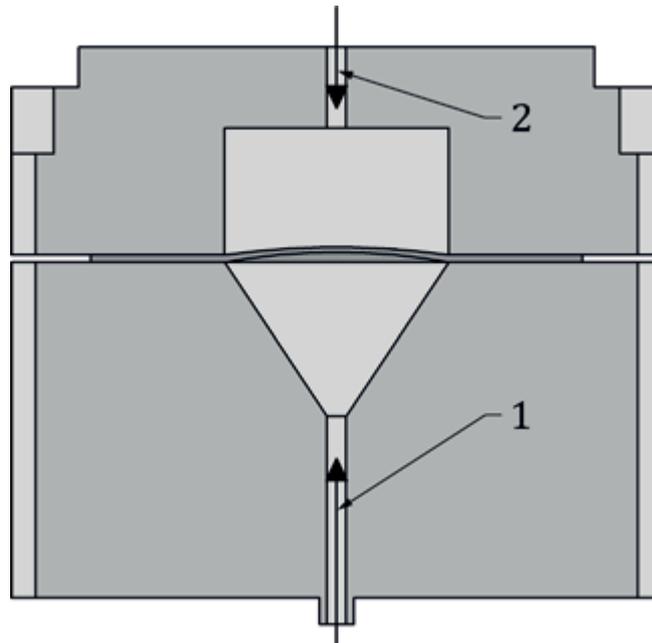


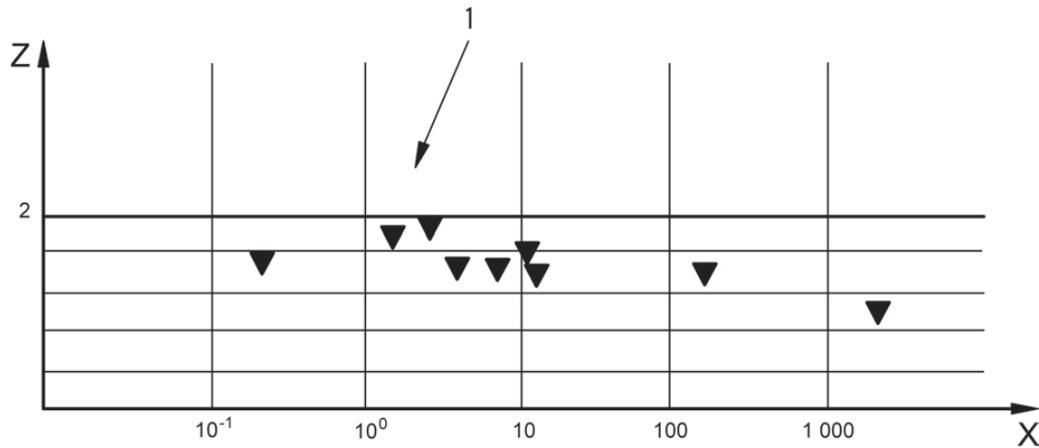
Figura 60 - Disco sottoposto alla P_{H_2} nella zona 1 e P_{N_2} nella zona 2 (il disco è caricato con un differenziale tra le due pressioni)

La pressione di rottura individuata dovrebbe essere corretta mediante la seguente formula:

$$P'_r = \frac{P_r * 0.75}{e_m}$$

dove e_m è lo spessore del disco.

Calcolato quindi il rapporto P'_{rHE}/P'_{rH2} ne si traccia il grafico rispetto all'aumento di pressione.



*Figura 61 - Esempio rapporto pressioni in funzione della pressione
(ASSE X Pressione in bar/min – ASSE Z rapporto tra pressioni elio e idrogeno)
1 – Indice di presenza in fragilimento idrogeno*

TEST FRATTURA MECCANICA [METODO B]

Si tratta di un metodo per la determinazione del fattore di soglia di intensità dello stress (K_{IH}) per suscettibilità alla rottura di materiali metallici nell'idrogeno gassoso.

La procedura prevede l'uso di provette di tensione compatte lavorate, per calcolare il fattore di soglia dello sforzo come descritto nella norma complementare ISO 7539-1.

Il test coinvolge un provino contenente una tacca lavorata che viene estesa e quindi sottoposta ad un carico di trazione incrementale durante l'esposizione ad un ambiente gassoso idrogeno pressurizzato.

L'obiettivo è ovviamente quantificare le condizioni in cui può verificarsi la propagazione di cricche.

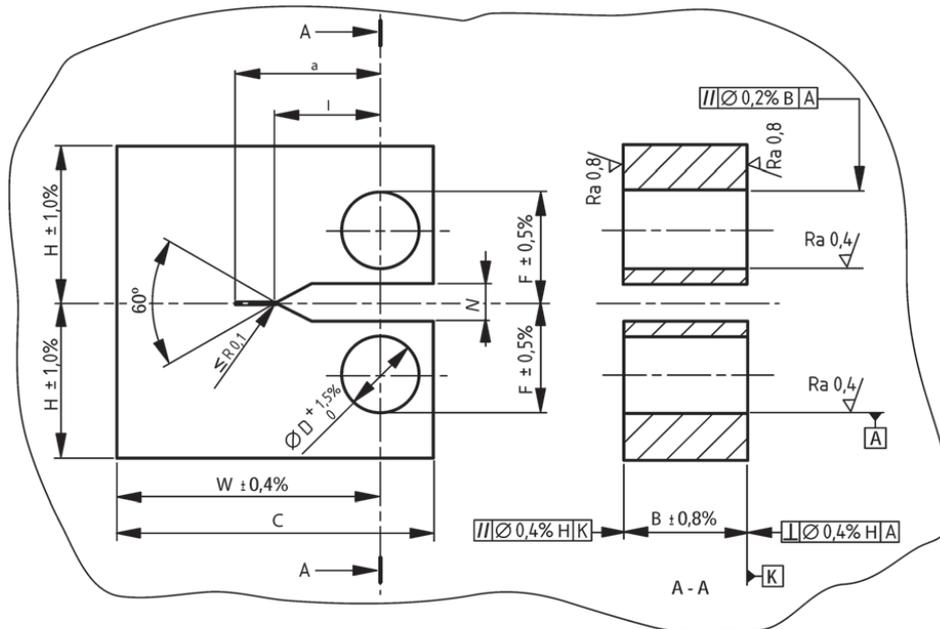


Figura 62 - Visione d'assieme con dimensioni proporzionali e tolleranze per le provette [mm]

- W larghezza netta
- C larghezza totale ($1.25 \cdot W$ minimo)
- B spessore ($0.5 \cdot W$)
- H mezza altezza ($0.6 \cdot W$)
- D diametro del foro ($0.25 \cdot W$)
- F metà distanza tra i bordi esterni del foro ($1.6 \cdot D$)
- N larghezza tacca ($0.065 \cdot W$)
- l lunghezza effettiva della tacca ($0.4 \cdot W$)
- a lunghezza effettiva della fessura (da $0.45 \cdot W$ a $0.55 \cdot W$)

Il calcolo dei risultati sono riportati nella norma ISO 7539-6, attraverso una relazione data dalla formula:

$$K_{1H} = Y * P / BW^{0.5}$$

con Y coefficiente del fattore di intensità della sollecitazione (derivato dall'analisi di sollecitazione di una particolare geometria del provino).

Il carico P utilizzato invece è quello applicato al provino prima dell'incremento finale che ha causato fallimento.

A condizione che i valori di K_{1H} siano maggiori o uguali a $\left(\frac{60}{950}\right) * R_m$ il materiale è qualificato per un carico di rottura massimo R_m appena calcolato.

METODO DI PROVA PER DETERMINARE LA RESISTENZA A ROTTURA DA IDROGENO DI CILINDRI IN ACCIAIO [METODO C]

Un provino pre-forato a fatica viene caricato con un metodo di spostamento costante fino ad una sollecitazione K_{1APP} (fattore di intensità dello sforzo elastico applicato) in ambiente gas idrogeno.

Dopo la prova, il campione viene esaminato per valutare se la cricca generata inizialmente in maniera intenzionale si è sviluppata o meno.

Per determinare l'entità della propagazione, si calcola il valore K in condizioni di arresto e viene paragonato ad un valore K_{arrest} inferiore a quello di soglia accettabile. Se il valore è minore o uguale, allora il materiale si caratterizza come adatto e qualificante.

Individuata la tensione R_m dal caricamento, si calcola K_{1APP} secondo la seguente formula:

$$K_{1APP} = 1.5 * (60) * \frac{R_m}{950}$$

L'avanzamento della cricca a questo punto può essere valutato seguendo uno dei tre metodi riportati:

- Trattamento termico a circa 300°C per 30 minuti
- Ciclo di fatica con fattore di intensità a sollecitazione massimo non superiore a $0.6 \cdot K_{IAPP}$
- Frattura del campione a temperatura molto bassa come quella dell'azoto liquido (circa -200°C)

A questo punto si misura la crescita della crepa utilizzando un microscopio elettronico a scansione in punti perpendicolari alla pre-fessurazione al 25%, 50% e 75% della lunghezza B.

Se la crescita media della fessura non supera 0.25 mm, il campione supera la prova di test. Se il valore è superiore, si calcola a questo punto il nuovo fattore K nelle condizioni attuali, se questo valore risulterà maggiore o uguale a $(60 \cdot R_m / 950)$, il test potrà comunque essere considerato valido.

ZONA TRASPORTO – IDROGENODOTTI

Come accennato in precedenza, i gasdotti per l'idrogeno presentano delle differenze rispetto ai gasdotti per il gas naturale, che includono variazioni nei materiali utilizzati, nella classe di acciaio impiegata, nella configurazione del tubo e nella pressione operativa. Queste differenze sono dovute alla necessità di prevenire l'infragilimento causato dall'idrogeno nell'ambiente.

Nel contesto delle specifiche per i gasdotti di gas naturale stabilite dalla norma ASME B31.8-2018 ("*Gas Transmission and Distribution Piping System*"), sono inclusi tutti i tubi in acciaio conformi alla norma API SPEC 5L.

Tuttavia, nell'ambito dell'ingegneria pratica, per ridurre lo spessore delle pareti delle condutture, si tende generalmente a preferire l'utilizzo di tubi in acciaio ad alta resistenza. Tra i tipi di tubi comunemente utilizzati rientrano SAWL, SAWH, HFW e SMLS.

Per quanto concerne i gasdotti destinati al trasporto di idrogeno, è importante notare che la presenza di idrogeno può causare l'infragilimento del materiale, il quale può portare a possibili guasti della conduttura. Questi guasti dipendono da vari fattori, tra cui il processo di fabbricazione del tubo di acciaio, la qualità delle saldature e i potenziali difetti, come dimensioni e resistenza dell'acciaio. La specifica per l'acciaio utilizzato nei gasdotti per l'idrogeno è definita dalla normativa e deve essere compatibile con la pressione massima ammessa, come indicato nella tabella seguente.

API 5L	X42	X52	X56	X60	X65	X70	X80
Resistenza allo snervamento /Mpa	289.6	358.5	386.1	413.7	488.2	482.7	551.6
Resistenza alla trazione /Mpa	413.7	455.1	489.5	517.1	530.9	565.4	620.6
Pressione ammissibile, Max	20.68	20.68	20.68	20.68	10.34	10.34	10.34

Dedicandoci agli idrogenodotti invece, la norma **ASME B31.12-2019** ("*Hydrogen Piping and Pipelines*") **raccomanda l'utilizzo di tubi in acciaio dei gradi X42 e X52.**

Il trasporto attraverso condutture rappresenta il metodo più efficiente per gestire flussi ad alta capacità e per coprire distanze considerevoli. Questo sistema può essere implementato sia per il trasporto a lunga distanza, con condotte di grandi dimensioni e pressione elevata, principalmente utilizzato per spostare idrogeno ad alta pressione tra l'unità di produzione di idrogeno e la stazione di idrogeno, sia per la distribuzione a breve distanza, con condotte di dimensioni più ridotte e pressione più bassa, destinato principalmente a distribuire idrogeno a pressioni medie e basse tra la stazione di idrogeno e l'utente finale.

È importante notare che l'aggiunta di elementi di lega come *Mn*, *S*, *P* e *Cr* agli acciai a bassa lega può aumentare la loro sensibilità all'infragilimento da idrogeno. Inoltre, all'aumentare della pressione dell'idrogeno e della resistenza del materiale, diventano più evidenti i fenomeni di infragilimento e di formazione di cricche indotte dall'idrogeno.

Di conseguenza, per le condutture di idrogeno, si preferisce l'uso di tubi in acciaio a bassa lega.

L'analisi delle proprietà di danneggiamento da idrogeno ad alta pressione sui metalli viene condotta principalmente attraverso prove in situ in ambienti contenenti idrogeno, come descritto nella norma ISO-11114-4, illustrata nella sezione "*zona produzione – materiali per elettrolizzatori*".

La resistenza dei materiali all'infragilimento da idrogeno in questo caso può essere valutata utilizzando la norma **ASTM G142-98** ("*Standard Test Method for Determination of Susceptibility of Metals to Embrittlement in Hydrogen Containing Environments at High Pressure, High Temperature or Both*"), la quale confronta i risultati dei test di sensibilità.

I gasdotti per l'idrogeno sono, per concludere, principalmente costituiti da tubi in acciaio senza saldatura, con una pressione dell'idrogeno generalmente compresa tra 2 e 10 MPa, un diametro dei tubi di 0.3-1.5 metri e l'utilizzo prevalente di materiali come X42, X52, X56, X60, X65, X70, X80 e altri tipi di acciaio a bassa resistenza. La durata prevista di tali gasdotti è di 15-30 anni.

Per la costruzione di tali condutture, l'acciaio al carbonio con rivestimenti protettivi anticorrosione è stato la scelta predominante. Tuttavia, sono stati utilizzati anche altri materiali come ghisa, rame e varie materie plastiche, inclusi il polietilene ad alta densità (HDPE), per il trasporto di gas idrogeno.

L'Iron Mains Replacement Programme, lanciato nel 2002, ha portato alla sostituzione di gran parte delle tubazioni in ferro con il polietilene, un materiale quindi idoneo al trasporto dell'idrogeno con una concentrazione del 100%.

A dare il buon esempio potrebbe essere Leeds, grazie al H21 Leeds City Gate Project, uno studio lanciato dalla società Northern Gas Networks insieme a una serie di altri partner. La città ha dimensioni gestibili ed è al tempo stesso sufficientemente grande per offrire un esempio realistico di cosa occorra fare per sviluppare una rete a idrogeno. Leeds è anche vicina all'infrastruttura per l'idrogeno di Teesside e ha siti geologici adatti allo stoccaggio. Lo studio mostra anche che il passaggio della rete al 100% di idrogeno comporterebbe disagi minimi per le utenze private e commerciali e non richiederebbe modifiche rilevanti degli immobili.

I costi del progetto sono di circa 2 miliardi di sterline per le infrastrutture e la modifica delle apparecchiature, e 130 milioni di sterline l'anno per la gestione. Resta il tema di chi dovrebbe accollarsi i costi di questo eventuale intervento, che riguarda il tema cruciale per la transizione energetica nel suo complesso.

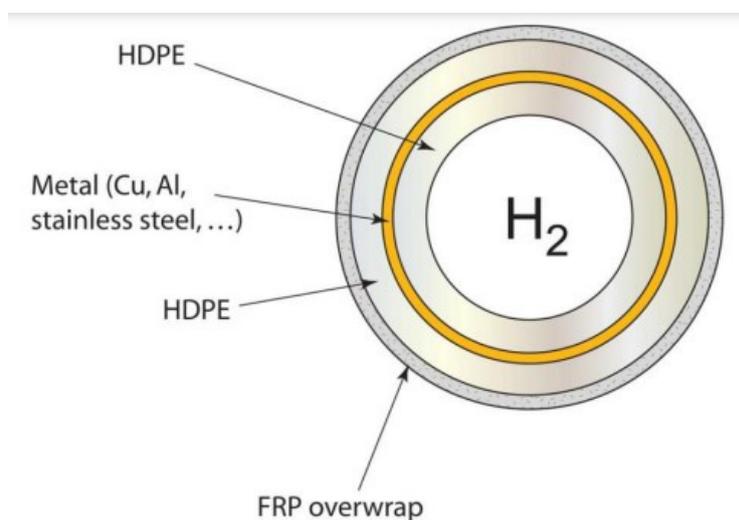


Figura 63 - Sezione trasversale di una tubazione multi-strato caratterizzata da HDPE e FRP (Fibra polimerica rinforzata) come riportato nella Figura 22

ASME B31.12-2019 “Hydrogen Piping and Pipelines”

Questo standard comprende i requisiti per le condutture destinate al servizio idrogeno gassoso e liquido, comprese miscele con almeno il 10% molare di idrogeno presente, una pressione massima di 21 MPa ed una temperatura minima limitata a -62°C.

È applicabile fino al giunto che collega le condutture a recipienti e attrezzature sotto pressione associati, ma non si applica ai recipienti e alle attrezzature stesse.

La suddivisione della norma può essere così distinta:

1. *Parte GR – Requisiti generali.* Definizioni e requisiti per materiali, saldatura, brasatura, trattamento termico, formatura, test, ispezione, esame, operazioni e manutenzione
2. *Parte IP – Condotture industriali.* Requisiti per componenti, progettazione, fabbricazione, assemblaggio, montaggio, ispezione, esame e test delle condutture.
3. *Parte PL – Gasdotti.* Requisiti per componenti, progettazione, installazione e test di gasdotti per l'idrogeno

Viene spesso utilizzato affiancato alla norma ISO 11114-4 e alla ASTM G142-98, per armonizzare le dettagliate condizioni di prova con altri standard di prove esistenti.

ASTM G142-98 “Standard Test Method for Determination of Susceptibility of Metals to Embrittlement in Hydrogen Containing Environments at High Pressure, High Temperature or Both”

Questo metodo di test fornisce una previsione affidabile della resistenza o suscettibilità del materiale scelto a seguito dell'esposizione ad ambienti gassosi contenenti idrogeno sotto trazione.

Il range di pressioni e temperatura per la sperimentazione è molto ampio, anche se viene sconsigliato per prove ad altissime temperature, a meno che non sia stata effettuata un'adeguata esposizione alle condizioni di prova prima dell'inizio del test di trazione, per consentire lo sviluppo di cricche interne.

Diversamente dai test di trazione standard, qui si specifica un tasso di estensione costante di 0.0002 mm/s per i provini lisci e 0.02 mm/s per i provini scanalati.

Questo requisito è definito in vista del calcolo della deformazione nominale nel tempo $d\varepsilon/dt$, dove gli effetti massimi dell'idrogeno vengono rilevati a tassi di deformazione in questi range.

È una norma puramente di test, ossia specifica le condizioni di prova rilevanti ma non fornisce indicazioni su come utilizzare i risultati del test per la progettazione di componenti a contatto con l'idrogeno. Nonostante questo, **suggerisce una valutazione della suscettibilità dei materiali sottoforma di rapporti di proprietà meccaniche**. Rapporti vicini ad uno indicano tipicamente una resistenza elevata ad HE e valori più bassi invece indicano una certa suscettibilità.

Si sottolinea che una classificazione dei materiali basata su test di trazione non deve essere generalizzata, ossia quando un materiale viene classificato come "trascurabile incrudimento" nei test di trazione, ciò non significa automaticamente che tale materiale verrebbe categorizzato di conseguenza nei test di durata a fatica, nei test di propagazione di cricca da fatica o nei test di tenacità alla frattura.

Un esempio è mostrato nella *Figura 13*, dove la tenacità alla frattura relativa è rappresentata come funzione della corrispondente riduzione relativa dell'area (RRA) dei provini lisci di trazione. La tendenza di questa revisione dei dati della letteratura mostra che i valori RRA sono generalmente più elevati rispetto ai rispettivi valori di tenacità alla frattura relativa.

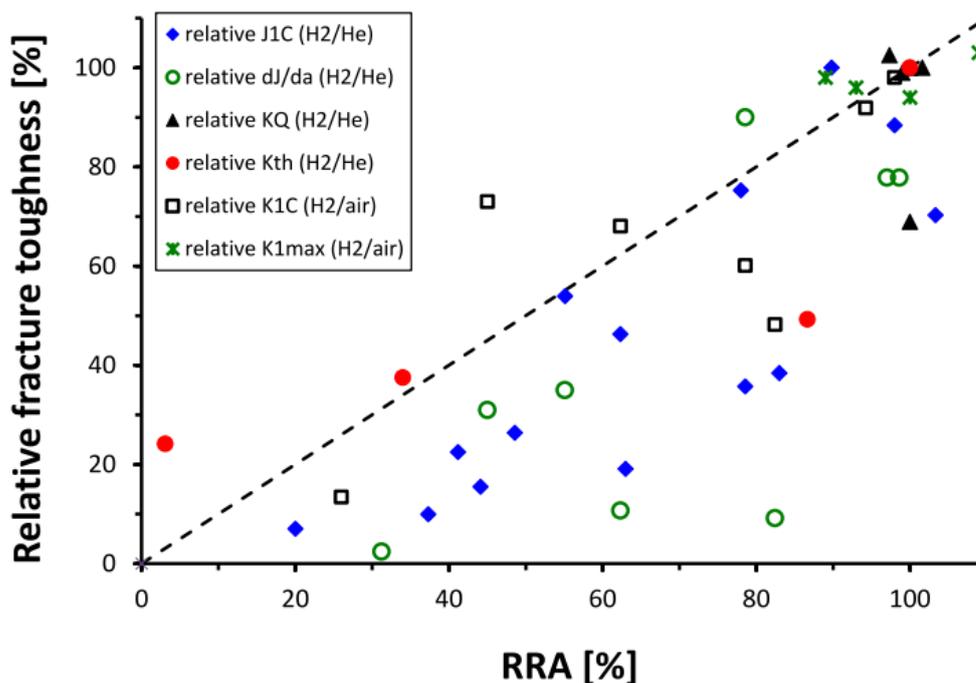


Figura 64 - Valori relativi della tenacità alla frattura in funzione della riduzione relativa dell'area (RRA) dei test di trazione sui provini lisci. La linea tratteggiata rappresenta il rapporto uno a uno.

CONDOTTI IN X42 o X52? – COSA SONO GLI STANDARD API

Dall'applicazione di normative, tra i più diffusi, **si tiene conto di utilizzare per le condutture gli acciai coperti dagli standard API 5L, in particolare gli X42 e X52.**

Gli standard API sono progettati per qualificare l'industria petrolifera e del gas naturale in base alla legislazione e ai requisiti ambientali.

Di questi esistono specifiche subordinate, come proprio l'API 5L, che copre tubi in acciaio senza saldatura e saldati. Fornisce le specifiche per i tubi utilizzati dai gradi anche delle classi X. Il numero a due cifre che segue la "X" indica la resa minima di snervamento (in migliaia di psi) della tubazione prodotta in questo grado.

X42 ha il limite di snervamento minimo di 42 kilopound/pollice quadrato e X52 ha 52 ksi.

Secondo quanto previsto dalla normativa, infine, si evidenziano due diverse tipologie di prodotti contraddistinti con la sigla PSL1 e PSL2 (*Product specification level*) che identificano due diverse qualità di prodotto, la PSL2 comprende requisiti tecnici di livello superiore.

Di fatto, non si può dare una risposta precisa su quale sia il miglior materiale tra X42 e X52, ma la scelta dipende essenzialmente dalle condizioni specifiche di ambiente, operative e di costo permesso.

Si riporta di seguito uno studio proiettato a comparare le caratteristiche delle due classi di materiali citate, sottoforma di tabella.

Tabella 1 - Comparazione caratteristiche chimiche e fisiche di tubi di linea X42 vs. X52 nelle due qualità PSL1 e PSL2

Proprietà chimiche

Grado		C max	Mn max	P max	S max	Si max
X42	PSL1	0.26	1.20	0,030	0,030	/
	PSL2	0.22	1.30	0,025	0,015	0.45
X52	PSL1	0.26	1.40	0,030	0,030	/
	PSL2	0.22	1.40	0,025	0,015	0.45

Requisiti meccanici

Grado		Y. S (ksi) min	T. S (ksi) min	Allungamento min
X42	PSL1	60	42	28%
	PSL2	60-100	42-72	/
X52	PSL1	66	52	21%
	PSL2	66-110	52-77	/

Si parla quindi di valutare la composizione chimica tra livello contenuto di carbonio, magnesio, fosforo e zolfo, e le prestazioni meccaniche basate invece sulla forza di snervamento e sulla resistenza alla trazione.

PROVA IDRAULICA

Secondo quanto previsto dalle normative API in vigore la prova idraulica deve essere seguita su ciascun tubo e, per diametri inferiori a 18" deve essere mantenuta per un tempo non inferiore a 5 secondi. Per tubi di diametro superiore a 20" la durata della prova idraulica deve essere non meno di 20 secondi. Per calcolare il valore della pressione di prova la norma suggerisce l'applicazione della seguente formula :

$$P = \frac{20 * Y * S * T}{D}$$

Dove:

- P = pressione di prova idraulica (bar)
- T = spessore nominale (mm)
- D = diametro esterno del tubo (mm)
- S = Carico di snervamento minimo (MPa)
- Y = Percentuale dello snervamento minimo (Tabella 2)

Tabella 2 - Valori di Y in funzione del grado delle condutture

GRADO	DIMENSIONI	VALORE Y
A	$\Phi \geq 60,3$ mm	0,60
B	$\Phi \geq 60,3$ mm	0,60
X42 - X80	$\Phi \leq 141,3$ mm	0,60
X42 - X80	$141,3 < \Phi \leq 219,1$ mm	0,75
X42 - X80	$219,1 < \Phi \leq 508$ mm	0,85
X42 - X80	$\Phi > 508$ mm	0,90

ZONA STOCCAGGIO – RECIPIENTI IN PRESSIONE

L'attuale riferimento *ASME B31-12* viene spesso combinato col codice *ASME – Sezione VIII – DIV.3*, che specifica la progettazione di recipienti a pressione per l'idrogeno basati su un approccio della meccanica della frattura.

A causa di questo approccio, l'applicazione di tale codice è difficile da trasferire ad altri componenti con spessori sottili. Sfortunatamente, infatti, le norme disponibili su questo effetto su altri componenti (valvole, raccordi, compressore, ecc...) sono attualmente largamente assenti o in fase di sviluppo iniziale, il che costituisce un ostacolo grave per una rapida espansione dell'infrastruttura per la molecola H₂.

Si andrà adesso ad analizzare il codice ASME citato, proponendo opzioni per ridurre l'effetto conservativo implicito nella normativa.

Per quanto riguarda la progettazione di componenti secondari, si può con base solida affidarsi al **codice tedesco AD 2000 e le linee guida tedesche FKM**.

ASME BPVC – SEZIONE VIII – DIV.3

Il codice riguarda le regole di costruzione di recipienti ad alta pressione ($P > 70$ MPa).

L'articolo correlato *KD-10* tratta in particolare di recipienti in pressione in applicazioni idrogeno. Sono previsti requisiti speciali da soddisfare se la temperatura operativa del sistema è inferiore ai 95°C e la pressione superiore a 41 MPa, per recipienti non saldati, e a 17 MPa per recipienti saldati.

Per materiali ad alta resistenza, l'articolo *KD-10* si applica senza vincoli. Per acciaio a bassa lega di carbonio, su cui ci si soffermerà, i requisiti diventano obbligatori.

In generale, le regole di questo articolo si applicano ai materiali elencati nelle tabelle KM-400 (acciai al carbonio basso legati) e KM-400-2 (acciai alto legati), e solo alle leghe di alluminio 6061-T6 e 6061-T651.

Le temperature massime di progettazione vengono classificate a seconda del tipo di materiale, limiti individuati dalle tabelle KM e figure di riferimento API che riportano i limiti operativi in servizio ad idrogeno.

Il primo passo è quello di reperire sperimentalmente il valore del fattore di intensità di stress soglia in idrogeno K_{IH} , sfruttando la ASTM E-1681 e delle regole aggiuntive, scegliendo quello più basso per tenere conto di un riferimento conservativo nella successiva valutazione della meccanica della frattura.

I valori possono essere ottenuti mediante misurazioni nelle condizioni di trattamenti termici finali, sia per il materiale base, sia per il materiale di saldatura, se presente, sia per la zona termicamente influenzata (HAZ).

Per l'analisi vengono poi utilizzati i tassi di crescita delle crepe più elevati misurati, ottenuti applicando le stesse condizioni di prova e di orientazione dei campioni, pertanto questi vengono preforati in ambiente aria mediante carichi di fatica ciclici. Successivamente, i campioni sono testati in ambiente idrogeno gassoso pressurizzato e a temperatura ambiente, con presenza di impurità, come specificato nell'articolo *KD-1046*, tipicamente garantiti utilizzando idrogeno con qualità 6.0 (ovvero puro al 99.9999%).

Questo test viene applicato mediante il metodo del carico costante, con uno stress $K_{IAPP} > K_{IH}$.

Dal punto di vista sperimentale questo metodo è conveniente in configurazioni di test in autoclave e, inoltre, consente di testare contemporaneamente un maggior numero di campioni. Per acciai ferritici a bassa lega, la durata minima del test arriva a 1000 ore.

La procedura di test prevede il posizionamento dei provini in una camera ad alta pressione con gas di test idrogeno, che rispetti i limiti indicati di impurità nella sua composizione finale.

Passando all'articolo *KD-1047*, i campioni devono essere analizzati in sua conformità per la crescita subcritica delle crepe.

Se l'incremento è inferiore a 0.25 mm, il materiale caratterizzato risulterà essere idoneo per l'applicazione, altrimenti sarà necessario abbassare il carico K_{IAPP} regolandolo fino ad arresto della crepa e crescita di quella subcritica.

Essendo che per ASME B31-12 il valore minimo richiesto per l'intensità di stress soglia è $K_{IH} > 55 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, spesso si sceglie $K_{IAPP} = 110 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$.

Una procedura alternativa è attuare il metodo B visto nella ISO 11114-4.

Infine, per poter definire lo spessore del materiale, si determina la resistenza allo snervamento come valore medio da tre campioni sottoposti a trazione, estratti dal campione principale con orientamento trasversale e testati alla temperatura ambiente. Elevati valori di tenacità in combinazione con basse resistenze allo snervamento comportano spessori più elevati.

Di conseguenza, l'articolo *KD-10* consente anche test di campioni con uno spessore superiore all'85% dello spessore di progettazione della parete. Il valore determinato di K_{1H} sarà valido solo per lo spessore della parete di riferimento, non sarà possibile adottare un trasferimento di informazioni per geometria su serbatoi di stoccaggio diverse e per materiali simili.

Successivamente, si va a considerare l'articolo *KM-250* per determinare la tenacità a frattura ad una piana deformazione K_{Ic} . A differenza dei test per K_{1H} , i campioni vengono caricati in modo monotono con una velocità costante, fino al raggiungimento di una massima forza prima della rottura del campione.

I materiali comunemente utilizzati per condotte e serbatoi di stoccaggio mostrano spesso un comportamento a deformazione duttile e i campioni vengono estratti da sezioni sottili, in modo che i valori ottenuti per K_{Ic} non siano validi come richiesto dalle norme di contorno di verifica. Tuttavia, da una di queste norme di contorno, in particolare la *ASTM E1820 – 2001*, è possibile ottenere risultati equivalenti mediante le equazioni fornite dalla *API 579-1*.

I principali vantaggi di applicare questa analogia sono nella determinazione di una proprietà del materiale rappresentativa e la significativa riduzione dei tempi di prova rispetto alla normale fase di caratterizzazione, ricordando, di 1000 ore.

I dati misurati dalla crescita della crepa, vengono utilizzati per l'analisi della meccanica della frattura in conformità, per terminare, all'articolo del codice *KD-4*, oppure seguendo l'*ASME B31-12*.

Il codice tedesco sui recipienti a pressione contiene tutti i requisiti essenziali di sicurezza per essere conformi alla *Direttiva Europea sugli apparecchi in pressione* (2014/68/UE). La serie di norme EN-13445 (2021), che coprono i recipienti a pressione non sottoposti a calore, si basa anch'essa sul codice AD 2000. A differenza degli standard ASME B31-21 e ASME BPVC-VIII-3, la valutazione della durata è basata sull'inizio della crepa sulle *curve sforzo-vita (S-N)*, cioè senza l'assunzione di difetti iniziali.

Il focus è sempre posto sui materiali in acciaio ferritico.

Per i componenti saldati, è necessaria un'analisi degli sforzi strutturali, che può essere eseguita sia attraverso test sperimentali sia mediante il metodo degli elementi finiti, che fornisce la distribuzione degli sforzi strutturali (o equivalenti) dominanti. L'influenza delle scanalature è trattata separatamente nelle *curve S-N* per le giunture saldate.

La determinazione degli sforzi nelle strutture non saldate è ottenuta mediante un'analisi degli sforzi di intaglio, che viene condotta ad esempio con estensimetri posizionati nell'intaglio o anche tramite calcoli agli elementi finiti.

Successivamente vengono calcolate le variazioni termiche uniassiali e multi-assiali e, in presenza di saldature, anche lo sforzo medio equivalente.

Sono previste due opzioni strategiche per la valutazione della fatica dei componenti sottoposti a pressione nei recipienti a pressione. La prima opzione consiste nel determinare l'escursione massima accettabile dello sforzo principale per l'applicazione in caso di un numero previsto di cicli di carico.

La seconda opzione determina la vita utile ammissibile per un'escursione dello sforzo definita ottenuta dall'analisi degli sforzi strutturali o di intaglio.

Entrambi i metodi si distinguono in particolare per i casi in presenza di saldature e casi in assenza di quest'ultime.

Per terminare quindi, si riesce a stimare la vita utile per i recipienti a pressione in acciaio ferritico sfruttando anche un coefficiente di resistenza del materiale.

LINEE GUIDA FKM PER COMPONENTI SECONDARI

Le linee guida *FKM tedesche* sono state pubblicate dall'Associazione tedesca di ricerca ingegneristica (FKM) e dall'Associazione tedesca di ingegneria meccanica e dell'industria delle macchine (VDMA) 1994.

Il loro sviluppo e ulteriore estensione sono in continuo progresso. Le linee guida *FKM* rappresentano schemi dimensionali analitici per una vasta varietà di componenti strutturali e hanno ottenuto una significativa accettazione, specialmente per le piccole e medie imprese (PMI) in Germania.

Grazie alla loro traduzione in inglese, le linee guida *FKM* sono state adottate anche in altri paesi europei. Sono applicabili a una vasta gamma di materiali (acciaio, acciaio inossidabile, ghisa, alluminio, alluminio fuso) e temperature (ad esempio da -40 °C a 500 °C per gli acciai), nonché per strutture saldate.

La prima linea guida "*Giustificazione della resistenza analitica per componenti di ingegneria*" è stata pubblicata per la prima volta nel 1994 e fornisce uno schema dimensionale applicabile al carico statico e alla fatica utilizzando tensioni nominali o locali, ad esempio da simulazioni agli elementi finiti. I parametri come le proprietà dei materiali sono disponibili in forma tabulare per diverse classi di materiali, consentendo un processo dimensionale completo di un componente senza la necessità di misurare le proprietà dei materiali in esperimenti.

Inoltre, la linea guida offre la possibilità di stimare proprietà sconosciute basate su correlazioni stabilite, ad esempio la derivazione della resistenza a fatica dalla resistenza a trazione o dalla durezza. La linea guida può essere completata dalla linea guida "*Giustificazione della resistenza analitica con esplicita considerazione del comportamento non lineare dei materiali*", che spesso può contribuire in modo significativo ad aumentare i margini di carico.

Considerando il comportamento non lineare della deformazione, lo schema di giustificazione diventa spesso meno conservativo. In ogni caso, la giustificazione rimane valida, ma può essere sostituita da per aumentare le prestazioni della parte se ciò comporta margini di carico significativamente superiori.

Infine, la linea guida *FKM* "*Valutazione della resistenza basata sulla meccanica delle fratture per componenti di ingegneria*" si basa sulla meccanica delle fratture ed è applicabile a componenti che contengono già difetti o crepe all'inizio della loro vita operativa.

Negli ultimi anni, sono state implementate o sono attualmente in fase di discussione diverse estensioni delle linee guida *FKM* che ne aumentano il campo di applicazione, ad esempio riguardo a ulteriori classi di materiali come gli acciai ad alta resistenza o le leghe di rame.

Gli effetti dell'idrogeno non sono affrontati in modo specifico nelle linee guida *FKM* nella loro forma attuale. Tuttavia, una futura estensione delle linee guida esistenti per gli effetti dell'idrogeno sarebbe un modo promettente per fornire schemi dimensionali di facile utilizzo per componenti di ingegneria generali in atmosfera di idrogeno.

A causa del ruolo importante e della forte rilevanza delle linee guida, specialmente per le PMI, sono state avviate recentemente le prime attività di ricerca. In casi semplici, gli schemi dimensionali delle linee guida esistenti potrebbero già essere applicati, anche se le condizioni dell'idrogeno non rientrano nel loro campo di applicazione e specifici meccanismi di danneggiamento correlati all'idrogeno non sono presi in considerazione.

Nonostante l'utilizzo ormai comune di queste normative, si ricorda che i meccanismi proposti di interazione dell'idrogeno con i materiali sono molto complessi e spesso operano a livello microscopico o addirittura atomico. Pertanto, sembra improbabile che tali meccanismi possano essere implementati nei codici di progettazione ingegneristica nei tempi brevi. Una transizione verso il successo è in atto, ma saranno necessari codici di progettazione robusti che permettano la progettazione sicura ed affidabile dei componenti a contatto con l'idrogeno.

Per la valutazione di condotte esistenti che devono essere riqualficate per il trasporto di idrogeno da gas naturale, l'approccio di progettazione basato sulla meccanica della frattura *dell'ASME B31.12* è l'unico approccio attualmente esistente. Sono proposte diverse opzioni per ridurre il conservatorismo della versione attuale del codice ASME B31.12, ad esempio attraverso un'analisi accurata del rapporto tra le dimensioni iniziali della crepa e della sua profondità iniziale, nonché selezionando la soluzione appropriata del fattore di intensità dello sforzo e della legge di crescita delle crepe da fatica.

Per la progettazione di nuovi serbatoi di stoccaggio e di altri componenti, dovrebbe essere considerato anche l'approccio basato sulla fatica per valutare l'influenza dell'idrogeno gassoso. Il *codice AD 2000* tedesco propone una metodologia basata su un approccio basato sulla durata di vita a fatica. Tuttavia, la versione attuale del codice AD 2000 fornisce anche diverse opzioni per ridurre il conservatorismo, ovvero tenendo conto dell'influenza della pressione del gas di idrogeno, dell'influenza della frequenza dei cicli di carico e del rapporto di carico, dell'influenza della morfologia della microstruttura in termini di cordone di saldatura con materiale base, materiale per saldatura e zone interessate dal calore e dell'influenza della temperatura. Inoltre, le *linee guida FKM* tedesche forniscono un quadro per ulteriori opzioni di progettazione, che sono soggette a sviluppo attuale.

Tutti i metodi di prova dei materiali rilevanti sono specificati in *ANSI/CSA CHMC 1*. Tuttavia, le condizioni di prova dettagliate non sono armonizzate con altri standard di prova esistenti, ad esempio ASTM G142 o ISO 11114-4. Si suggerisce che ciò potrebbe essere armonizzato nelle prossime revisioni degli standard rispettivi al fine di evitare confusione.

ECONOMIA IDROGENO VERDE

UNA BARRIERA NON PIU' INSORMONTABILE

L'idrogeno è un combustibile poco inquinante e con un imponente potere calorifico che lo rende incredibilmente efficiente. Al contrario degli altri combustibili che hanno un deciso impatto sul nostro pianeta, l'idrogeno non provoca piogge acide, non riduce l'ozono e non genera emissioni pericolose.

L'unico prodotto della combustione dell'idrogeno è l'acqua, non presentando, quindi, sostanze che incidono direttamente sull'inquinamento dell'atmosfera. Inoltre, va constatata, l'assenza, come prodotto della combustione, del diossido di carbonio, che ad oggi viene considerato come il maggior responsabile del progressivo aumento della temperatura sulla Terra. Tuttavia, va considerato l'ampio intervallo di infiammabilità in aria, motivo per il quale viene considerato pericoloso da gestire, visto che può raggiungere velocemente le condizioni di esplosività. In ogni modo l'idrogeno tendenzialmente è portato a diffondersi molto rapidamente e, quindi, a non accumularsi, diminuendo drasticamente la soglia di rischio di esplosività.

Analizzando la realtà dei fatti, la sfida primaria per lo sviluppo di un'economia dell'idrogeno pulita rimane non solo lo *scaling-up* della produzione di idrogeno, ma anche e soprattutto la transizione da una produzione di idrogeno ad alta intensità di carbonio a una a bassa intensità di carbonio. Per avere un'idea più chiara, osservando il seguente grafico, al fine di raggiungere i livelli di produzione di idrogeno a basso contenuto di carbonio, necessari per soddisfare lo *Scenario di Sviluppo Sostenibile*, la strada è ancora lunga, ma non impercorribile.

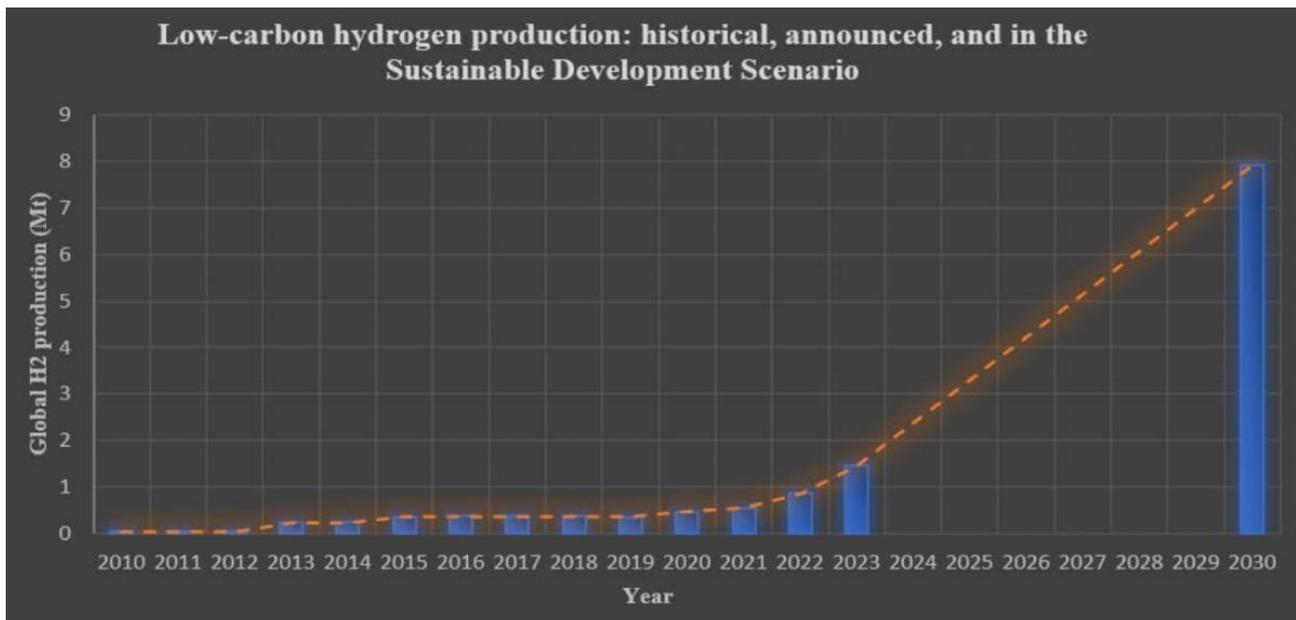


Figura 65 - Storico produzione H₂ a basso contenuto di carbonio

In merito ad i costi dell'idrogeno possono essere fatte delle stime, le quali sono molto suscettibili ai luoghi e alle condizioni di produzione.

Stando a quanto riportato dall'articolo di Stefano Agnoli, *“Idrogeno, la nuova frontiera dell'economia «green»: che cos'è, a cosa serve, come si può impiegare”*, Corriere della Sera, 20/12/2020, partendo dall'idrogeno grigio, il suo costo di produzione è fortemente correlato al prezzo del metano. Osservando il prezzo del metano europeo pre-pandemia, il costo di produzione dell'idrogeno era circa 1 euro al chilogrammo. Constatato il deciso aumento del prezzo del metano durante l'emergenza covid-19 del metano (25 euro al Megawatt/ora), il costo dell'idrogeno grigio, ad oggi, si aggira intorno ai 1.5 euro al chilogrammo.

Passando dall'idrogeno grigio a quello blu, bisogna tener conto dei costi per la cattura ed il sequestro dell'anidride carbonica, che, inevitabilmente, portano ad un aumento del costo complessivo dell'impianto. Valutando i costi di impianto attuali, il costo di produzione dell'idrogeno blu è pari a quello dell'idrogeno grigio maggiorato di 0.5 euro al chilogrammo (circa 2 euro al chilogrammo). Nel lungo periodo, il plus dell'idrogeno blu potrebbe scendere a 0.25 euro al chilogrammo, considerando l'incremento di economie di scala in questo settore.

Chiaramente più complesso il calcolo del costo di produzione dell'idrogeno verde, che dipende principalmente dal costo dell'energia elettrica rinnovabile che li alimenta e dal costo degli elettrolizzatori, i quali ad oggi sono ancora costruiti artigianalmente, e non in scala industriale.

In Italia, ad esempio, ipotizzando che l'impianto sia alimentato ad energia solare in un'area caratterizzata da un massiccio irraggiamento, l'idrogeno verde costerebbe oggi da 6 a 8.7 euro al chilogrammo, a seconda della grandezza dell'elettrolizzatore.

Entro il 2030, si stima che l'idrogeno verde potrebbe costare da 3.7 a 5.9 euro al chilogrammo e nel lungo periodo tra 2.1 e 4.4 euro al chilogrammo.

Facendo un confronto, che ci permette di comprendere le oscillazioni dei prezzi dell'idrogeno in base alla fonte di produzione e al costo di alimentazione, se l'elettrolizzatore fosse alimentato da un parco eolico offshore come avviene oggi nel mar del Nord, l'idrogeno potrebbe costare tra i 4 e i 5.2 euro al chilogrammo; entro il 2030 da 3 a 3.9 euro al chilogrammo e sul lungo periodo tra i 2 e i 2.8 euro al chilogrammo.

Il settore sicuramente più interessante per cui l'idrogeno può fare davvero la differenza è il trasporto pesante; ci si riferisce ad autobus, camion, treni, settori nei quali è possibile implementare l'utilizzo di idrogeno verde senza eccessivi costi aggiuntivi. È evidente che vanno considerati i non trascurabili costi di una nuova infrastruttura, ma anche i costi dei nuovi veicoli dotati di motori elettrici con celle a combustibile che producono elettricità utilizzando come fonte l'idrogeno. Ma l'efficienza di questi nuovi veicoli sarebbe molto maggiore rispetto a quella dagli attuali motori a combustione, il che porterebbe ad una compensazione di quell'extra costo dato dalle nuove dotazioni facilmente ammortizzabile durante la vita del veicolo.

Altri settori importanti per rimanere nell'area del trasporto pesante sono quelli delle navi e degli aerei. Nel lungo periodo, non vi è alternativa migliore dell'idrogeno per avviare la procedura di de-carbonizzazione. Per la precisione nel settore navale, l'idrogeno viene sfruttato sotto forma di ammoniaca; per il settore del trasporto aereo troviamo l'idrogeno sotto forma di cherosene sintetico per i voli di lunga distanza, mentre per i voli breve-media distanza, di 500-800 km, potrebbe essere congeniale l'idrogeno in celle a combustibile.

La sfida in questi settori è molto ambiziosa essendo segmenti costosi da de-carbonizzare, poiché bisogna generare idrogeno verde, e poi farlo reagire con gli altri elementi sopracitati (anidride carbonica proveniente dalla combustione del bio-metano, o cattura dell'aria per il cherosene sintetico, e azoto con l'ammonica).

In ogni caso stando alle stime proposte da *Bloomberg NEF*, le prospettive di mercato nei diversi settori dell'idrogeno, sono molto incoraggianti, e la domanda si prevede in esponenziale crescita nei prossimi anni. Di seguito viene riportato il grafico delle previsioni di crescita della domanda di idrogeno nei diversi settori entro il 2050.

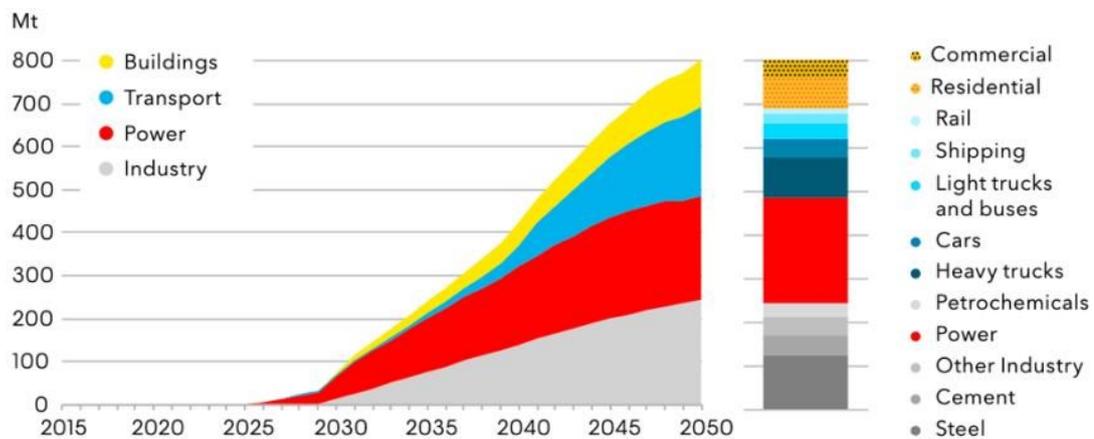


Figura 66 - Previsioni crescita richiesta H2 nei diversi settori entro il 2050

L'economia dell'idrogeno avrà un impatto sulle relazioni tra i paesi sviluppati e il Sud del mondo. Questo impatto dipenderà dalla volontà di costruire un sistema energetico diverso, basato su una partnership equa. La lotta contro il cambiamento climatico ha spinto molte nazioni a riconsiderare l'economia basata sul petrolio e a ripensare il rapporto tra gli esseri umani e l'ambiente. Tuttavia, questa nuova mentalità non dovrebbe limitarsi alla promozione dello sviluppo sostenibile per l'ambiente, ma dovrebbe anche promuovere uno sviluppo sostenibile per le persone. In particolare, i paesi sviluppati dovrebbero adottare un approccio più inclusivo verso il Sud del mondo.

La rivoluzione verde, compresa la transizione all'uso dell'idrogeno, porta con sé il rischio di colonialismo verde, ovvero il pericolo di considerare i paesi in via di sviluppo solo come fornitori di materie prime, in questo caso idrogeno verde. Con il cambiamento climatico al centro dell'attenzione internazionale, c'è il rischio che i paesi sviluppati spostino le loro attività ad alta intensità di carbonio nel Sud del mondo, riducendo le emissioni all'interno dei propri confini ma sfruttando le risorse e la manodopera dei paesi in via di sviluppo.

Mentre la società affronta l'emergenza climatica, è cruciale evitare l'internalizzazione di principi coloniali e invece promuovere una partnership paritaria e lo sviluppo sostenibile per tutti gli esseri umani, indipendentemente dal loro luogo di residenza.

L'ultima delle libertà umane, sarebbe poter scegliere la propria strada.

CONCLUSIONI E CONSIDERAZIONI FINALI

LE IDEE DEL FUTURO

L'idrogeno è l'internet dell'energia.

Potenzialmente infinito, emette solo vapore che torna in circolo con la pioggia.

Oggi però, gran parte di quello che viene prodotto è frutto dell'impiego di combustibili fossili. E non va bene. Spesso nell'energia il cane si morde la coda, come l'auto ecologica che consuma l'elettricità prodotta bruciando carbone, per esempio.

Verranno presentate di seguito delle importanti nozioni individuate nel recente libro *“Rivoluzione idrogeno. La piccola molecola che può salvare il mondo”* di Marco Alverà, attuale amministratore delegato di Tree Energy Solution (TES).

L'idea di fondo dell'ex CEO di SNAM (*Società Nazionale Metanodotti*) Marco Alverà, sarebbe quella di una partnership con Paesi come l'Africa. Se soltanto si impiegasse lo 0.8% della superficie del Sahara con parchi solari, per trasformare l'energia prodotta in idrogeno e trasportarla, si potrebbe soddisfare l'intero fabbisogno energetico europeo.

L'idrogeno è al momento l'unica soluzione possibile per stoccare le rinnovabili per lunghi periodi e gestire le differenze stagionali tra consumi e produzione.

La ricerca, infatti, sotto i nostri occhi, fa passi da gigante, il punto di svolta si avrà quando verrà raggiunto il costo di due dollari al chilo. Secondo alcune previsioni, fra cinque anni, in termini energetici quindi, domattina.

È opportuno parlare quindi di futuro prossimo, di stimolare l'economia attraverso la scelta delle infrastrutture giuste, sceglierle *future-proof*: opere utili al raggiungimento degli obiettivi climatici e che resistono alla prova del tempo senza diventare obsolete. L'Europa vuole fare esattamente questo col *Green New Deal*, che prevede investimenti di 1000 miliardi di euro in dieci anni per attuare la

transizione energetica. Gran parte di questo sforzo sarà incentrato sulle energie rinnovabili, sullo sviluppo di infrastrutture elettriche e sull'idrogeno.

Quest'ultimo è quindi essenziale per vincere la lotta ai cambiamenti climatici garantendo al contempo tutta l'energia della quale abbiamo bisogno, dove e quando serve, a costi ragionevoli.

Appare come il più efficace strumento per eliminare completamente le emissioni da camion, treni, navi, aerei e in certe industrie non elettrificabili. Questi settori "critici" (*Hard to Abate*) non possono utilizzare direttamente l'energia solare ed eolica per limiti legati al trasporto, stoccaggio o apparecchiature per gli usi finali. Possono essere però decarbonizzati con l'idrogeno, che contiene grandi quantità di energia in molecole leggere, e che si trasporta, si usa e si stocca come un combustibile tradizionale emettendo, al posto della CO₂ e delle polveri inquinanti, solo acqua pura (da cui il nome idrogeno che in greco vuol dire "generatore d'acqua").

L'idrogeno verde pulito si può produrre dall'acqua, utilizzando elettricità rinnovabile (dal sole o dal vento) per scindere la molecola H₂O in H₂ e O₂, il che lo rende pressoché infinito.

Oltre a generare un grande sviluppo industriale, offrirà una seconda chance ai Paesi che oggi lo producono e a quelli che non hanno vinto la lotteria delle risorse naturali ma dispongono di sole e vento, come l'intero Nord Africa, tra l'altro già collegato all'Europa con importanti gasdotti idonei per il trasporto di idrogeno.

I PRIMI PASSI VERSO LA RIVOLUZIONE – LA MOTIVAZIONE

La rivoluzione è imminente, come attestato da prestigiose fonti come il "New York Times", il "Washington Post" e il "Wall Street Journal". Un esempio tangibile è l'investimento di 7 miliardi di dollari annunciato dal Portogallo per la produzione di idrogeno solare. Inoltre, l'Australia ha dichiarato il suo obiettivo di diventare leader mondiale dell'idrogeno entro il 2030, mentre l'Agenzia Internazionale dell'Energia (IEA) ha sottolineato che la tecnologia è pronta per decollare e ha incoraggiato i governi a impegnarsi con determinazione.

Paesi come la Germania, l'Olanda, il Regno Unito e il Giappone hanno sviluppato strategie nazionali sull'idrogeno, con investimenti significativi come il piano tedesco da 10 miliardi di dollari. Anche

l'Italia sta assumendo un ruolo di primo piano, con prospettive ambiziose: si prevede che l'idrogeno pulito possa coprire il 25% dei fabbisogni energetici nel Paese entro il 2050.

“La sfida contro il cambiamento del clima è la versione contemporanea dell’atterraggio sulla luna. Il 2020 segna un momento di svolta, e nei prossimi dieci anni si definirà la nostra capacità di salvare il pianeta. Si tratta del progetto Apollo del nostro secolo”.

Johan Rockström, gennaio 2020

LA CRISI È QUI ED ORA

Il cambiamento climatico non è più un rischio futuro, ma una realtà concreta che già si manifesta. Questo fenomeno, autoalimentato, si evidenzia in modo più rapido e visibile nelle regioni artiche, dove le temperature aumentano in modo accelerato. Tra le preoccupazioni scientifiche, il disgelo del permafrost, noto come "il gigante dormiente", rappresenta una minaccia significativa. All'interno di questo suolo ghiacciato, si trova una vasta quantità di materiale organico ricco di carbonio, derivante da antiche foreste e animali, che, se liberato nell'atmosfera sotto forma di CO₂ e metano, potrebbe innescare un pericoloso circolo vizioso e intensificare il riscaldamento globale, provocando ulteriori scioglimenti di permafrost.

Contemporaneamente, le aree secche diventano sempre più aride, rendendo il mondo instabile e pericoloso sia dal punto di vista meteorologico che geopolitico. Città come Venezia sperimentano un aumento frequente dell'acqua alta, evidenziato dai danni alle colonne della basilica di San Marco.

Questi eventi non sono isolati ma interconnessi in una catena di conseguenze. Il peggior scenario possibile comporterebbe un cambiamento irreversibile della Terra, con conseguenze imprevedibili e minacce alla nostra sopravvivenza.

La soluzione risiede nell'affrontare il cambiamento climatico con urgenza, considerandolo una certezza. Il costo di procrastinare potrebbe essere catastrofico, poiché ritardare le azioni necessarie renderà gli interventi futuri più drastici e potenzialmente inefficaci. Attività come il riscaldamento, i trasporti, l'industria, la deforestazione per l'allevamento del bestiame e la produzione di cemento hanno già rilasciato nell'atmosfera enormi quantità di gas serra, causando effetti nocivi a livello climatico e sanitario.

Nuove politiche sui gas serra non solo avrebbero impatti positivi sul clima ma anche sulla salute pubblica. Per evitare il superamento della soglia critica di 2°C, considerata il punto di non ritorno, è essenziale rispettare un "budget" di emissioni di CO₂. Con le attuali emissioni di circa 42 miliardi di tonnellate all'anno, di cui 33 a scopo energetico, abbiamo un limitato "budget" di circa 16-17 anni. Invertire la rotta e iniziare a ridurre le emissioni è una priorità assoluta per preservare il nostro pianeta.

“Se esistesse anche una sola possibilità che quanto affermano i sostenitori dei cambiamenti climatici sia vero, correremmo tutti rischi troppo grandi da accettare. Per questo non occorre essere dei fanatici ambientalisti per iniziare a fare qualcosa.”

Gabrielle Walker

LE SOLUZIONI POSSONO ESSERE QUI ED ORA

Esistono soluzioni tecnologiche in grado di attenuare queste prospettive negative, contribuendo a preservare il nostro "budget" di carbonio. Tra queste, la cattura e il sequestro della CO₂ (Carbon Capture and Storage - CCS) emerge come la prima opzione. Questa tecnologia consente di catturare flussi concentrati di CO₂ direttamente da impianti industriali e centrali termoelettriche, per poi immagazzinarla in modo permanente sottoterra. Se sviluppiamo ulteriormente queste tecnologie, potremmo un giorno essere in grado di catturare la CO₂ direttamente dall'aria, compensando così le emissioni passate.

La tutela dei nostri alberi è fondamentale per l'equilibrio dell'ecosistema del pianeta, e la piantumazione di nuovi alberi è essenziale per compensare ciò che è stato distrutto. La piantumazione rappresenta uno dei metodi più accessibili e economici per rimuovere la CO₂ dall'atmosfera. Tuttavia, si tratta di un processo a lungo termine, i cui risultati saranno evidenti solo nel corso degli anni, quando i nuovi alberi raggiungeranno la maturità necessaria per assorbire quantità significative di anidride carbonica.

Fino ad ora, una sorta di "guerra fredda" ha caratterizzato la relazione tra il mondo degli elettroni e quello delle molecole, rendendo complesso per i diversi settori energetici trovare una risposta coordinata. La distinzione tra obiettivi commerciali, unità di misura e linguaggi specifici ha contribuito a questa difficoltà.

Le società elettriche operano in megawattora (MWh), quelle petrolifere in barili-equivalenti-petrolio (boe), le aziende del gas utilizzano metri cubi (mc) o piedi cubi, le società minerarie si basano sulle tonnellate-carbone-equivalenti (TCE), mentre i climatologi tracciano grafici in giga-tonnellate di emissioni equivalenti CO₂ (GtCO₂e). Per misurare la capacità complessiva, il flusso orario, giornaliero o annuo, nonché il costo totale in valuta, come dollari, euro o yuan, è necessario superare questa frammentazione e adottare un approccio integrato.

Tabella 3 - Conversione unità energetiche

Energia (MWh)	Petrolio (boe)	Gas naturale (cm)	Gas naturale (MMBtu)	Carbone (TCE)	Idrogeno (kg)
1	0,61	94,79	3,41	0,12	25

L'impegno c'è, ma non riusciamo a essere efficaci perché abbiamo scelto di occuparci solo di una parte del sistema energetico, e perché stiamo cercando di risolvere un problema globale con soluzioni locali.

Un altro aspetto da evidenziare è che l'elettricità verde è più cara di quello che possa sembrare anche perché non è facile da trasportare da dove c'è il sole a dove ci sono i consumi. Questo rende difficile contare su una soluzione unicamente basata sulle rinnovabili elettriche per garantire l'accesso all'energia a chi oggi non ce l'ha, per far fronte alla crescita demografica e per favorire lo sviluppo economico.

LE CARATTERISTICHE DI UN APPROCCIO VINCENTE

Il percorso finora intrapreso ha ottenuto risultati positivi, in particolare con la significativa crescita dell'energia rinnovabile. Tuttavia, per affrontare in modo efficace il problema dei cambiamenti climatici, è essenziale sviluppare un piano caratterizzato da tre elementi chiave:

- **RISOLUTIVO** In passato, si ha affrontato il cambiamento climatico con l'idea che "ogni piccolo passo è utile". Ora, data la scarsità di tempo, è necessario un piano in grado di rispettare concretamente i limiti fissati per le emissioni di CO₂, utilizzando tecnologie già disponibili, anche se migliorabili in termini di costi ed efficacia.
- **COMPETITIVO** Per garantire un impegno sostenibile, è essenziale che la soluzione proposta non sia eccessivamente costosa, preservi i posti di lavoro esistenti e addirittura ne generi di nuovi, soprattutto nelle aree con maggiore povertà.
- **GLOBALE** Non ha senso che l'Europa raggiunga la neutralità carbonica nel 2050 se le emissioni continuano ad aumentare nei Paesi in via di sviluppo. Pertanto, è fondamentale coinvolgere l'intero pianeta, specialmente nazioni chiave come Cina e India, sviluppando un mercato globale.

L'idrogeno verde emerge come una soluzione che soddisfa tutte queste esigenze e potrebbe essere la risposta che stiamo cercando. Situato al confine tra il mondo delle molecole e quello degli elettroni, l'idrogeno favorisce il dialogo tra diverse componenti del sistema energetico. Potrebbe contribuire a stabilizzare i prezzi dell'energia su scala globale, sfruttando le risorse e le tecnologie rinnovabili più convenienti. In questo modo, potrebbe svolgere un ruolo chiave nella costruzione di un'economia globale più equa.

“Credo fermamente che un giorno l’acqua sarà usata come combustibile, che l’idrogeno e l’ossigeno che la compongono, usati isolatamente o insieme, forniranno una fonte di luce e calore inesauribile e di un’intensità che dal carbone fossile non si potrebbe mai ottenere”.

Jules Verne, 1874

UN MOTIVO IN PIU': UNA RIVOLUZIONE GIA' INIZIATA

L'esplorazione dell'idrogeno come fonte di energia ha radici che risalgono a tre secoli fa. Nel XVIII secolo, era già noto il potenziale combustibile dell'"aria infiammabile". Nel 1798, l'idrogeno fu sintetizzato per la prima volta attraverso elettrolisi. Pochi anni dopo, nel 1804, la pila di Alessandro Volta fu impiegata per produrre idrogeno, con Volta stesso che costruì una lampada alimentata da questo elemento. Isaac de Rivaz realizzò il primo motore a combustione interna nel 1804, alimentato anch'esso ad idrogeno. Le celle a combustibile iniziarono a svilupparsi nella metà del XIX secolo. Negli anni '30, in Germania e in Inghilterra, Rudolf Erren convertì i motori di autobus e camion all'utilizzo di idrogeno. Purtroppo, le preoccupazioni sulla sicurezza e soprattutto il basso costo del petrolio limitarono l'adozione diffusa dell'idrogeno come fonte di energia in quegli anni.

PERCHE' L'IDROGENO DOVREBBE ESSERE ACCETTATO

L'idrogeno rappresenta una soluzione chiave per affrontare i cambiamenti climatici, con diversi motivi a sostegno della sua adozione diffusa:

Emissioni Zero: La ricerca delle emissioni nette zero fornisce un forte incentivo per lo sviluppo dell'idrogeno, spingendo verso la creazione di un sistema energetico pulito a lungo termine.

Costi in Diminuzione: Nel tempo, i costi legati all'idrogeno sono notevolmente diminuiti, grazie alla riduzione dei prezzi dell'energia rinnovabile e dei costi degli elettrolizzatori.

Consensus: L'idrogeno gode di sostegno trasversale, dall'industria delle energie rinnovabili agli ambientalisti, dall'industria degli idrocarburi ai governi. La sua flessibilità e la possibilità di utilizzare infrastrutture esistenti lo rendono attraente a livello globale.

Tabella 4 - Emissioni in kg di CO₂ per MWh prodotto delle diverse fonti energetiche

	Contenuto in carbonio	Contenuto in idrogeno	Emissioni in kg CO ₂ per MWh prodotto
Carbone	Fino al 90%	5%	900
Petrolio	84-87%	11-13%	565
Gas naturale	75%	25%	365
Idrogeno	0	100%	0

LA COLLABORAZIONE MOLECOLE-ELETTRONI

La rete di trasmissione del gas può mitigare le sfide della rete elettrica in diversi modi. Inizialmente, ha una capacità notevolmente superiore e maggiore flessibilità rispetto a quella elettrica, permettendo di bilanciare la generazione e i consumi in modo più agevole. A differenza della rete elettrica, la rete del gas può funzionare con una vasta variabilità di pressione, consentendo l'accumulo di grandi quantità di energia. Inoltre, è più efficiente nel trasporto a lunga distanza senza dispersioni.

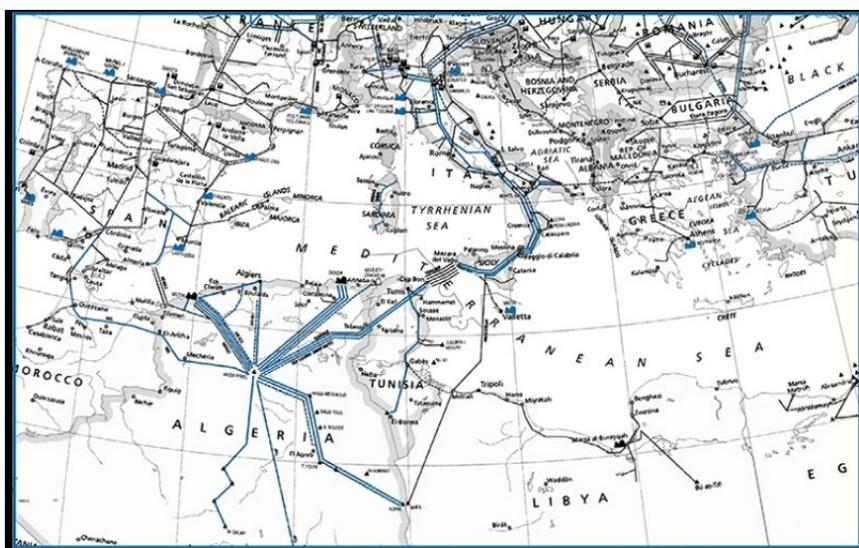
Le batterie, infatti, sono utili, ma hanno diversi vincoli:

- Sono pesanti, non adatte quindi all'elettrificazione di trasporti, per l'appunto, pesanti
- Il loro funzionamento, così come nei nostri smartphone, diminuisce nel tempo
- L'estrazione di litio per ottenerle non avviene tramite un sistema di economia circolare, contamina di fatto suoli e fiumi, e i costi di smaltimento non sono irrilevanti
- Pensare di utilizzarle come soluzione totale, anche nel campo residenziale, porterebbe ad eccessivi costi di potenziamento della rete elettrica che verrebbe riflesso nel costo dell'elettricità stesso nel tempo

Di fatto, possono essere considerate soluzioni parziali, e nel trasporto, per brevi raggi.

L'idrogeno verde emerge come elemento chiave che collega le reti del gas ed elettrica, essendo prodotto da elettricità da fonti rinnovabili. Può essere miscelato al gas, come mostrato da Snam in un esperimento che ha coinvolto due aziende del Sud Italia, di cui un pastificio, che ha prodotto la **“prima pasta al mondo ad idrogeno”** grazie al blending ottenuto al 10% di idrogeno insieme a metano, o utilizzato in forma pura, bruciato per generare energia elettrica senza emissioni di CO₂, e applicato in settori difficili da elettrificare.

I VANTAGGI DI UNA COLLABORAZIONE MONDIALE



Il progetto proposto offre tre benefici principali. In primo luogo, sfruttando i vasti spazi e l'abbondante irraggiamento solare del Sahara, la produzione di energia solare potrebbe superare dell'80% quella in Germania. Questo potrebbe soddisfare i fabbisogni energetici europei trasformando l'elettricità in idrogeno, occupando solo lo 0,8% del deserto. In secondo luogo, l'idrogeno prodotto consentirebbe l'esportazione di gas naturale in Europa, aumentando l'efficienza delle centrali elettriche. In terzo luogo, tutto ciò sarebbe possibile sfruttando la capacità inutilizzata della rete del Mediterraneo, evitando costosi investimenti in nuove infrastrutture. Un progetto correlato di Snam prevede centrali ibride, aggiungendo flessibilità al sistema utilizzando sia elettricità che gas in stazioni di compressione. Infine, l'approccio power-to-gas trasformerebbe l'energia rinnovabile in eccesso in idrogeno, trasportato attraverso la rete del gas e stoccato a seconda delle necessità.

I PROBLEMI

Passare dalla teoria alla pratica non è però immediato. Oltre alla geopolitica, ci sono questioni legate alla disponibilità di acqua, agli imprevisti o ai limiti nel processo produttivo degli elettrolizzatori; ragioni di logistica e di condizioni climatiche, non ultime le frequenti tempeste di polvere e sabbia. Nonostante tutti questi ostacoli, l'opportunità rimane straordinaria.

Questo modello è replicabile ovunque ci sia del potenziale per la produzione di energia rinnovabile.

“L'età della pietra non è finita perché sono finite le pietre. Allo stesso modo, la fine dell'era del petrolio non sarà causata dalla fine del petrolio”.

Frase attribuita a Don Huberts, direttore di Shell Hydrogen alla fine del secolo scorso

IL PIANO IN 10 STEP AMBIZIOSO E CONCRETO DI ALVERA' PER IL MONDO

1. Avere un piano

I piani sono composti da obiettivi, e da percorsi. Un obiettivo è sfidante ma realizzabile: far scendere il costo dell'idrogeno verde fino a raggiungere la parità con i combustibili fossili in molte applicazioni in cinque anni. Questo vuol dire raggiungere un costo tra i 2-3 dollari al chilo. Questo è il *moonshot* – l'atterraggio sulla luna. Da quel momento si apriranno mercati da svariate centinaia di miliardi di dollari all'anno, ampie praterie in cui l'idrogeno può correre con le sue gambe – senza tasse, sussidi o altri supporti – fino a raggiungere una quota di mercato intorno al 25% dei consumi energetici primari nel mondo. Fissato l'obiettivo, diventa chiaro anche il percorso. Applicando un *learning rate* del 15% al costo degli elettrolizzatori, con 20 gigawatt di capacità in cinque anni si arriverà a un costo dell'idrogeno tra i 2-3 dollari al chilo in molte aree del mondo (tra cui il nostro Paese) e perfino al di sotto del *tipping point* di 2 dollari al chilo nelle aree più soleggiate e ventose, tra le quali i Paesi nostri vicini in Nord Africa.

2. Coalizione

Chi potrebbe realizzare le iniziative che servono per stimolare il mercato? In teoria, un accordo internazionale che fissi un prezzo globale della CO₂ a livelli sufficienti basterebbe a far crescere l'idrogeno, che è un'opzione di decarbonizzazione relativamente competitiva. Purtroppo, si tratta di una soluzione troppo ambiziosa in una fase in cui è difficile trovare un consenso globale sui temi del *climate change*, anche in considerazione della riluttanza di molti Paesi emergenti a stabilire impegni vincolanti sui costi dell'energia. Ma il fatto di non poter coinvolgere tutti non vuol dire che non si possa coinvolgere qualcuno. E sull'idrogeno, i Paesi più avanzati nel settore potrebbero formare una "coalizione dei volenterosi". Potrebbero farne parte i Paesi europei, l'Australia, la Cina, il Giappone, la Corea del Sud e stati americani come la California e New York, tanto per iniziare. Oltre ai governi, è importante includere agenzie e istituzioni con potere reale nei confronti di alcune filiere a livello globale, per esempio l'*International maritime organization* per le navi, o la *IATA* (International air transport authority) per gli aerei, o associazioni degli autotrasportatori e filiere industriali (acciaio, cemento ecc).

I membri della coalizione dovrebbero sostenere i modesti esborsi richiesti da qui al 2030. Naturalmente, alcune politiche attuate da questo ipotetico club dell'idrogeno potrebbero essere strutturate in modo tale da incoraggiare altri Paesi a imitarle. L'Europa, per esempio, ha una forza di mercato significativa e potrebbe tassare l'importazione di prodotti a elevata CO₂ emessa altrove per accelerare la transizione energetica proteggendo le proprie industrie virtuose.

3. Idrogeno e metano in coesistenza

Miscelare l'idrogeno con il gas naturale nelle reti di trasmissione esistenti, e fornire una percentuale di idrogeno agli attuali consumatori di gas naturale, è un modo per farne crescere la produzione senza bisogno di aspettare che si sviluppino i consumi specifici. Sono in corso in tutto il mondo studi ed esperimenti per determinare quanto idrogeno possa essere miscelato nelle reti del gas, oltre che per verificare se il *blending* possa essere applicabile anche agli stoccaggi sotterranei. Ci sono buoni motivi per ritenere che una gran parte della rete possa veicolare una percentuale compresa tra il 5 e il 10 % di idrogeno. Dovrebbe essere possibile creare una domanda significativa di idrogeno verde da un giorno all'altro.

4. *Scegliere bene i cavalli su cui puntare*

Una strada, complementare o alternativa a quella della miscelazione, è di imporre quote di penetrazione di H₂ verde in alcuni mercati, ma bisogna scegliere quelli giusti, in base alla rapidità con la quale possono adottare l'idrogeno, all'extra costo nei primi tempi.

Sarebbe più facile partire dai settori di idrogeno grigio, che risulterebbe essere poco costoso poiché le infrastrutture esistono già.

Il secondo passo sarebbe sul trasporto pesante (camion, autobus e treni), sarebbe necessaria una nuova infrastruttura, oltre a dei nuovi mezzi dotati di motori elettrici con celle a combustibile che generino l'elettricità a partire da idrogeno. Ma l'efficienza sarebbe di gran lunga superiore, contribuendo a compensare l'extra costo durante la vita del mezzo.

Ultimi, navi e aerei, nel lungo periodo, non c'è alternativa all'idrogeno per decarbonizzarli (sotto forma di ammoniaca per le navi o cherosene sintetico per i voli di lungo raggio, mentre per voli di breve raggio, potrebbe essere adatto l'idrogeno in celle a combustibile). Nei primi anni, visti i costi alti per produrre idrogeno verde e farlo reagire con CO₂ dalla combustione di biometano, o con aria per ottenere cherosene sintetico verde e azoto per l'ammoniaca, concentrarsi solo sul far partire il mercato e non su una penetrazione profonda.

Il piano non contempla al momento le automobili, che rimangono in coda, il primo motivo è che per rifornire servono molti distributori strategicamente posizionati e una rete capillare di questi con costi infrastrutturali molto alti. Inoltre la sicurezza dell'idrogeno è più facile da garantire in una fase iniziale se viene utilizzato da operatori specializzati, almeno in prima battuta, evitando il fai da te. Per lo stesso motivo dal piano esce l'uso di idrogeno verde nel settore residenziale.

5. *I grandi giganti*

Per alcune grandi aziende, come Ikea, Microsoft, Apple, Google ecc, le enormi spese energetiche tra data center e trasporto, rappresentano una piccola parte del prezzo che il consumatore paga per i loro servizi. L'idrogeno può già oggi competere per data center verdi, camion a impatto zero e altre applicazioni.

6. *Distretti ad idrogeno*

Il modo più efficiente per sviluppare infrastrutture è aggregare tutto in *hydrogen valley*, scegliere quindi consumatori potenziali, e localizzare il distributore. I distretti industriali sono spesso già vicini ai porti, e quindi nella stessa zona l'idrogeno potrebbe anche alimentare i consumi marittimi. Aggregando così la domanda, si può ottenere ottimizzazione per trasporto, distribuzione e stoccaggio.

7. *Ricerca e sviluppo*

L'idrogeno ha bisogno della stessa spinta che ha garantito la rivoluzione dell'energia solare nella prima decade del nuovo secolo, migliorare efficienza di elettrolizzatori (al momento in produzione estremamente artigianale) e delle celle a combustibile, ridurrebbe ulteriormente i tempi e i costi per arrivare alla parità con i combustibili fossili.

Per non parlare delle membrane, se fosse possibile utilizzarle per grandi volumi di gas miscelato, si renderebbe il *blending* di idrogeno e metano più conveniente .

8. *Centralizzare la produzione di apparecchiature*

Costruire un'unica mega fabbrica in Europa di elettrolizzatori, per scalare la produzione e ridurre i costi creando nuovi posti di lavoro.

9. *Collaborazione blu – verde*

La soluzione potrebbe essere nel lasciar competere i due colori, nelle regioni più ventose o assolate, l'idrogeno verde avrà vantaggio, altre regioni con disponibilità di fonti fossili e spazio, potrebbero optare per idrogeno blu, come in Russia.

10. *Obiettivo comune*

Nel costruire il futuro, dobbiamo tenere a mente ogni passo, stiamo dando il via ad un mercato che deva andare a braccetto con lo sviluppo dell'elettricità rinnovabile, molecole ed elettroni devono essere visti come due modi complementare per trasportare, stoccare e rendere fruibile l'energia del sole e del vento. Serve a livello nazionale un piano per l'idrogeno che ne promuova lo sviluppo in sinergia con la rete elettrica.

A livello internazionale servono regole che facilitano lo scambio, garanzie d'origine e standard comuni.

Stiamo riprendendo le fila di una rivoluzione incominciata molto tempo fa, sospesa a tradimento dall'avvento del petrolio, che abbiamo scialacquato nella falsa illusione che costasse poco. Al petrolio dobbiamo molto, ma abbiamo speso il sole che la terra ha accumulato in milioni di anni, in pochissime decadi.

Abbinando la rapida riduzione dei costi delle rinnovabili, con lo sviluppo di una maggiore capacità produttiva dagli elettrolizzatori, lo scenario in cui un prezzo di 2 dollari per chilo rappresenterebbe un punto di svolta per l'idrogeno verde, diventando competitivo sul mercato energetico.

Naturalmente, mentre l'idrogeno attraverserà nuovi mercati, incontreremo una nuova serie di inevitabili sfide operative da superare, come i vincoli sulle risorse idriche, sui materiali usati per gli elettrolizzatori e così via. Non sarà un compito facile, Ma non lo è neppure trasformare il sistema energetico per portare a zero le emissioni di CO₂. L'idrogeno offre un percorso che concilia l'urgenza di ridurre le emissioni con la creazione di nuovi posti lavoro e la possibilità di essere liberi di continuare a vivere, lavorare e viaggiare.

Per questo vale la pena svilupparlo. Per ottenere ciò che il pianeta si merita.

ONE DAY OR DAY ONE

Grazie per aver dedicato del vostro tempo a questa lettura.

ANGOLO DI SPAZIO, DI ME, DA ME, PER ME

Adesso sono in pace,
ho trovato un filo.

Sono stato *sconfitto*,
battuto,
schiacciato,
sgominato,
sbaragliato,
sopraffatto,
annientato.
Sono stato *agitato*,
malvagio,
perfido,
perverso,
scellerato,
pericoloso,
di scarso valore.
Sono stato *dimenticato*,
perso,
confuso,
impaurito,
spaventato,
disorientato,
timoroso.
Sono stato *estenuato*,
scialbo,
sfibrato,
dappoco,
egro,
bolso,
vulnerabile.

Sono stato *sconfitto* dalle supposizioni della mia mente,
sono stato *agitato* dalle pulsazioni del mio cuore,
sono stato *dimenticato* da me stesso
ed *estenuato* dal mio eccesso.

Grazie al tempo che mi è stato concesso,
alle difficoltà fortificanti, per sentir più felicità,
ai problemi su cui riflettere, per possedere più saggezza,
ai pericoli da superare, per aver più coraggio,
alle persone incontrate, per essere più amore.

Grazie Bologna, alle tue penetranti ramificazioni,
perdona di averci messo così tanto, a notarti.

Grazie Famiglia, per i riflessi di luce che mi hanno irradiato e,
cresciuto.

Ho trovato un filo, rosso, per caso,
nell'atrio destro del mio cuore
un giorno di un paio d'anni fa,
l'ho inseguito per così tanto,
un viaggio così lungo,
per poi scoprire che quell'altro lato
era sempre stato nell'adiacente cavità.

Adesso sono in pace.

Alle migliori *manorath*, al mio *cynefin*, al *vorfreude* della mia vita.

Diventa, attrai, manifesta.

Non preoccuparti di essere felice, lo sei.

Non preoccuparti di essere sano, lo sei.

Non preoccuparti di amare, sai ricomporti.

Non preoccuparti di vivere, sai farlo.

Non ti fermare, continua.

Riferimenti

Alverà, M. (2020). *Rivoluzione idrogeno - La piccola molecola che può salvare il mondo* . Mondadori Electra.

API X42 E API X52. (s.d.). Tratto da worldironsteel.com: <http://it.worldironsteel.com/news/what-s-the-difference-between-api-x42-and-x52-15149119.html>

ASTM G142-98. (s.d.). Tratto da astm.org: <https://www.astm.org/g0142-98r22.html>

BSI. (s.d.). *BS EN ISO 11114-4* .

dati nasa surriscaldamento globale 2020. (s.d.). Tratto da earthobservatory.nasa.gov: <https://earthobservatory.nasa.gov/images/147794/2020-tied-for-warmest-year-on-record>

Deposito idrogeno bianco francia Lorena. (s.d.). Tratto da geopop.it: <https://www.geopop.it/in-francia-potrebbe-trovarsi-il-deposito-di-idrogeno-bianco-piu-grande-del-mondo/>

due parole sulla produzione di H2 verde. (s.d.). Tratto da vaelettrico.it: <https://www.vaelettrico.it/che-colore-ha-lidrogeno-due-parole-sulla-produzione/>

EHB Aggiornamento recente mappa dei futuri idrogenodotti in Italia. (s.d.). Tratto da hydrogen-news.it: <https://hydrogen-news.it/european-hydrogen-backbone-aggiorna-la-mappa-dei-futuri-idrogenodotti/>

Elettrolisi dell'idrogeno e diverse tecnologie. (s.d.). Tratto da crowcon.com: <https://www.crowcon.com/it/blog/hydrogen-electrolysis/>

elettrolisi immagine. (s.d.). Tratto da energoclub.org: <https://www.energoclub.org/page/elettrolisi>

Foto struttura MOF. (s.d.). Tratto da MDPI.COM: <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/9/2061>

Fotosintesi artificiale - TTF. (s.d.). Tratto da lindipendente.online: <https://www.lindipendente.online/2022/01/25/la-fotosintesi-artificiale-per-la-produzione-di-idrogeno-non-e-piu-un-miraggio/>

Fotosintesi artificiale . (s.d.). Tratto da rinnovabili.it: <https://www.rinnovabili.it/energia/efficienza-energetica/fotosintesi-artificiale-meglio-fotovoltaico/>

Fotosintesi artificiale per purificazione dell'acqua. (s.d.). Tratto da cultura.trentino.it: <https://www.cultura.trentino.it/Approfondimenti/Fotosintesi-artificiale-per-la-produzione-di-idrogeno-e-la-purificazione-dell-acqua>

Fotosintesi artificiale sviluppi innovativi. (s.d.). Tratto da green.it: <https://www.green.it/fotosintesi-artificiale/#:~:text=Un%20fotoreattore%20a%20led%20per%20innescare%20la%20reazione%20chimica&text=La%20reazione%20che%20si%20C3%A8,a%20quello%20della%20fotosintesi%20clorofilliana.>

Highly Efficient Liquid Hydrogen Storage System by. (s.d.). Tratto da ieee.org: www.ieee.org

Hydrogen Valley in Italia - Finanziamento PNRR. (s.d.). Tratto da ilgazzettino.it: https://www.ilgazzettino.it/tecnologia/moltofuturo/idrogeno_verde_transizione_green_hydrogen_valley_energia_pulita-7407349.html

Idrogenodotti in Italia - SNAM. (s.d.). Tratto da lifegate.it: <https://www.lifegate.it/cosa-sono-idrogenodotti>

il colore dell'idrogeno (verde). (s.d.). Tratto da mater.unimib.it:
<https://www.mater.unimib.it/it/news/colore-dellidrogeno#:~:text=Grigio%2C%20blu%20o%20verde%3A%20questi,reforming%2C%20che%20produce%20CO2>.

il dilemma della transizione energetica italiana. (s.d.). Tratto da nature.com:
<https://www.nature.com/articles/d43978-021-00110-w>

Ines, M., Naida, C., Margherita, G., Federico, R., Elio, C., & Antonella, M. (s.d.). Progetto FISR VETTORE .
Impiego alga verde C.R. per la produzione di idrogeno .

infragilimento da idrogeno. (s.d.). Tratto da wikipedia.org:
https://it.wikipedia.org/wiki/Infragilimento_da_idrogeno

INTRODUZIONE PROBLEMA TRASPROTO IDROGENO LIQUIDO energiaoltre.it. (s.d.). Tratto da energiaoltre.it:
<https://energiaoltre.it/lidrogeno-e-la-questione-di-come-trasportarlo-su-lunghe-distanze/>

K. Ouchi and J. Henzie, "Hydrogen generation sailing ship: Conceptual design and feasibility study," OCEANS 2017 - Aberdeen, Aberdeen, UK, 2017, pp. 1-5, doi: 10.1109/OCEANSE.2017.8084808. (s.d.).

Liquefazione magnetica idrogeno. (s.d.). Tratto da core.ac.uk:
<https://core.ac.uk/download/pdf/11653831.pdf>

LOCH SISTEMI . (s.d.). Tratto da www.soc.chim.it:
https://www.soc.chim.it/sites/default/files/chimind/pdf/2021_4_12_ca.pdf

LOHC : un metodo per il trasporto e lo stoccaggio di idrogeno attraverso liquidi organici. (s.d.). Tratto da politesi.polimi.it: <https://hdl.handle.net/10589/153244>

Materiale d'acciaio per idrogenodotti. (s.d.). Tratto da wldsteel.com: <https://www.wldsteel.com/it/qual-e-il-materiale-dacciaio-per-loleodotto/#:~:text=I%20gasdotti%20per%20l'idrogeno%20sono%20per%20lo%20pi%C3%B9%20costituiti,per%20condutture%20a%20bassa%20resistenza>.

Materiali per elettrolizzatori - sezione produttiva. (s.d.). Tratto da www.ineos.com:
<https://www.ineos.com/it/businesses/ineos-electrochemical-solutions/elettrolizzatori/elettrolizzatori-modulari-a-celle-a-membrana/#:~:text=I%20moderni%20elettrolizzatori%20sono%20dotati,possibile%20utilizzare%20l'acciaio%20inossidabile>.

Metodi green per la produzione di idrogeno classificazione. (s.d.). International Journal Of Hydrogen Energy .

Normative ISO BSI - Disponibilità UNIBO. (s.d.). Tratto da <https://almastart.unibo.it/primo-explore/>

norme prevenzioni incendi - elettrolizzatori decreto ministeriale italia 2023. (s.d.). Tratto da mauromalizia.it:
<https://mauromalizia.it/norme-di-prevenzione-incendi/dm-7-luglio-2023/>

Riduzione peso H2 LIQUIDO in differenti serbatoi di stoccaggio . (s.d.). IEEE International Conference on Technological Advancements in Power and Energy .

S. Agnoli, “ . I. (s.d.).

- Scoperta Giacimento Francia idrogeno libero.* (s.d.). Tratto da qualenergia.it:
<https://www.qualenergia.it/articoli/idrogeno-naturale-promesse-e-limiti-della-scoperta-di-un-grande-giacimento-in-francia/>
- Scoperto deposito naturale idrogeno bianco in Francia.* (s.d.). Tratto da energiaitalia.news:
<https://www.energiaitalia.news/news/idrogeno/idrogeno-naturale-scoperto-un-grande-giacimento-in-francia-circa-46-milioni-di-tonnellate/17473/>
- Seul-Yi Lee 1, J.-H. L.-H.-W.-J.-J. (s.d.). Recent Progress Using Solid-State Materials for Hydrogen. *MDPI*.
sviluppo innovativo immagazzinare H2 in polvere con mulino a sfere d'acciaio. (s.d.). Tratto da dday.it:
www.dday.it/redazione/43258/immagazzinare-idrogeno-a-temperatura-ambiente-e-in-modo-sicuro-scoperta-tecnica-rivoluzionaria
- tecnologia stoccaggio H2 safehydrogen.* (s.d.). Tratto da safehydrogen:
<https://www.safehydrogen.com/technology.html>
- transizione energetica.* (s.d.). Tratto da enelgreenpower: <https://www.enelgreenpower.com/it/learning-hub/transizione-energetica>
- Trasporto idrogeno con autocarri e idrogenodotti .* (s.d.). Tratto da iris-display.com: <https://www.iris-display.com/info/il-trasporto-dellidrogeno.html>
- Trasporto idrogeno gassoso-liquido-nanospugne-mascherato.* (s.d.). Tratto da vaielettrico.it:
<https://www.vaielettrico.it/trasporto-dellidrogeno-gassoso-liquido-in-nanospugne-o-mascherato/>
- Trasporto idrogeno in idrogenodotti.* (s.d.). Tratto da confindustriaemilia.it:
<https://www.confindustriaemilia.it/flex/files/1/9/d/D.d7aed07e2577d2d18ac8/Idrogeno.pdf>
- U. Spaliviero, M. P. (s.d.). Assorbimento di idrogeno nella lega ad alta entropia .

Figura 1 - Industria 5.0-----	7
Figura 2 - Una miniera di carbone abbandonata a Forbach, nella Lorena, nel territorio in cui è stato trovato l'idrogeno naturale -----	9
Figura 3- Rappresentazione grafica delle risorse energetiche, dei processi produttivi e dell'utilizzo di idrogeno -----	12
Figura 4 - Produzione di idrogeno nel settore petrolchimico e della raffinazione al 2018 e potenziale di trasformazione -----	19
Figura 5 - Rappresentazione della domanda e offerta di idrogeno fino al 2018 -----	19
Figura 6- Capacità su larga scala di applicare la CCSU attuale e futura-----	23
Figura 7 - Produzione di idrogeno verde per elettrolisi, impianto H2 South Tyrol -----	25
Figura 8 - Progetto NEOM in Arabia Saudita-----	26
Figura 9 - Riproduzione delle anomalie di temperatura negli ultimi 140 anni -----	29
Figura 10 - Serie temporale della capacità di generazione elettrica installata da fonti rinnovabili selezionate (sinistra) e il loro tasso di installazione (destra) in Italia. -----	31
Figura 11 - Principali interventi in Italia, in blu il finanziamento ed in verde i progetti confermati-----	33
Figura 12 - Paragone semplificato tra fotosintesi naturale ed artificiale-----	37
Figura 13 - Ricci di mare-----	38
Figura 14 - "Riccio" da laboratorio -----	39

Figura 15 - Schematizzazione sintesi MOF-----	40
Figura 16 - Blue LED Photoreactor -----	41
Figura 17 - Tetratriafulvalene [TTF]-----	42
Figura 18 – Schema delle vie sostenibili per produzione idrogeno in base alle fonti -----	42
Figura 19 - Bottiglia graduata in tappo PBT e guarnizione PTFE-----	46
Figura 20 - Postazioni di prova sperimentali -----	46
Figura 21 - Principali metodi di purificazione dell'idrogeno: (A) Separazione a membrana; (B) assorbimento; (C) adsorbimento; (D) formazione idrati-----	49
Figura 22 - Sezione trasversale di una tubazione multi-strato caratterizzata da HDPE e FRP (Fibra polimerica rinforzata)-----	54
Figura 23 - Future infrastrutture dedicate al trasporto di idrogeno-----	57
Figura 24 - Diagramma di fase dell'idrogeno -----	59
Figura 25 - Processo semplificato ideato da Safe Hydrogen per la generazione di idrogeno con slurry-----	60
Figura 26 - Slurry del processo Safe Hydrogen -----	61
Figura 27 - Sezione del cilindro con sfere di acciaio all'interno per la separazione di elementi in fase gas in polvere di nitrato di boro-----	62
Figura 28 - Idrogeno liquido -----	63
Figura 29 - Principali metodi attuali utilizzati per il trasporto di idrogeno liquido e/o gassoso -----	64
Figura 30 - Vista frontale del veliero innovativo-----	65
Figura 31 - Sistema di produzione idrogeno e MCH-----	66
Figura 32 - Contenitore sferico di LH2-----	69
Figura 33 - Serbatoio Linde per idrogeno liquido-----	70
Figura 34 - Ciclo Linde-Hampson modificato per l'idrogeno -----	70
Figura 35 - Variazione coefficiente di Joule-Thompson in funzione di T per vari gas-----	71
Figura 36 - (A) Refrigerazione magnetica di Carnot (B) Rigenerazione magnetica attiva-----	73
Figura 37 - Bobina HTS con elemento OHP integrato-----	74
Figura 38 - Levitazione magnetica di un serbatoio di stoccaggio LH2 -----	76
Figura 39 - Esempi di sistemi LOHC -----	78
Figura 40 - Accumulo e rilascio di idrogeno tramite stoccaggio con idruri metallici -----	80
Figura 41 - PCI (Pressure-Composition-Isotherm) -----	82
Figura 42 - Caratteristiche di diversi idruri -----	83
Figura 43 - Valori capacitivi ed energetici di idruri -----	83
Figura 44 - Esempio diagramma di fase per idruro a base di LaNi5-----	84
Figura 45 - Otto unità circondano il poro (la pallina gialla rappresenta lo spazio disponibile nel poro) nella struttura metallorganica chiamata MOF-5. Ogni unità contiene quattro tetraedri di ZnO4 (blu) ed è collegata all'unità vicina da un gruppo acido carbossilico-----	87
Figura 46 - Gas idrogeno (rosso) adsorbito in una matrice di nanotubi di carbonio (grigio) -----	88
Figura 47 - Principali tecniche di stoccaggio per H2 secondo stato fisico -----	89
Figura 48 - Il modello spillover di Yang e il modello spillover modificato di Park nello stock di H2 (dn: distanza tra il metallo e il numero di strati di idrogeno; BE _{dn} : energia di legame tra due dns)-----	91
Figura 49 - Analisi HP-DSC del desorbimento d'idrogeno dalla lega di interesse (velocità max a 75°C circa) -----	93
Figura 50 - Analisi PCI a 300°C della lega di interesse -----	94
Figura 51 - Tavola Periodica-----	97
Figura 52 - Danneggiamenti da H2-----	102
Figura 53 - Attacco da H2 -----	103
Figura 54 - Curve di Nelson-----	103
Figura 55 - Fenomeno blistering -----	104

Figura 56 - Blisters su superficie ferro rilevati da microscopio elettronico a scansione -----	104
Figura 57 - Produzione di idruri -----	105
Figura 58 - Visione moduli di un elettrolizzatore AEM -----	114
Figura 59 - Impianto tipo per elettrolisi -----	118
Figura 60 - Disco sottoposto alla P_{H_2} nella zona 1 e P_{N_2} nella zona 2 (il disco è caricato con un differenziale tra le due pressioni) -----	120
Figura 61 - Esempio rapporto pressioni in funzione della pressione (ASSE X Pressione in bar/min – ASSE Z rapporto tra pressioni elio e idrogeno) 1 – Indice di presenza infragilimento idrogeno -----	121
Figura 62 - Visione d'assieme con dimensioni proporzionali e tolleranze per le provette [mm] -----	122
Figura 63 - Sezione trasversale di una tubazione multi-strato caratterizzata da HDPE e FRP (Fibra polimerica rinforzata) come riportato nella Figura 22 -----	127
Figura 64 - Valori relativi della tenacità alla frattura in funzione della riduzione relativa dell'area (RRA) dei test di trazione sui provini lisci. La linea tratteggiata rappresenta il rapporto uno a uno. -----	130
Figura 65 - Storico produzione H_2 a basso contenuto di carbonio -----	141
Figura 66 - Previsioni crescita richiesta H_2 nei diversi settori entro il 2050 -----	143