



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE - DIN

CORSO DI LAUREA IN
INGEGNERIA MECCANICA

**REALIZZAZIONE DI
UN IMPIANTO DI STOCCAGGIO E
DISTRIBUZIONE DI
IDROGENO PER IL LABORATORIO DEL DIN**

Relatore

Prof. Enrico Corti

Presentata da

Alessio Salaroli

Correlatore

Prof. Giacomo Silvagni

Sessione II Ottobre 2024

Anno Accademico 2023/2024

INDICE

INTRODUZIONE	pag. 4
CAP. 1 – TRANSIZIONE ENERGETICA: L’IDROGENO	pag. 6
CAP. 2 – PRODUZIONE DELL’IDROGENO	pag. 8
CAP. 3 – STOCCAGGIO E TRASPORTO DELL’IDROGENO	pag. 19
CAP. 4 – FUEL CELL	pag. 25
CAP. 5 – NORMATIVA DI RIFERIMENTO	pag. 30
CAP. 6 – PROGETTO ESEGUITO	pag. 37
CAP. 7 – CONCLUSIONI	pag. 45
BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA	pag. 46
FONTI FIGURE	pag. 48

Abstract

In questa tesi si presenterà l'idrogeno come fonte rinnovabile e le sue caratteristiche. Successivamente verranno trattati i vari metodi di produzione, di stoccaggio e di trasporto di questo gas. Infine, dopo aver brevemente descritto le varie normative che devono essere rispettate per il suo stoccaggio e la sua distribuzione, si passerà alla descrizione delle varie soluzioni prese in considerazione riguardo alla messa in opera dell'impianto.

L'obiettivo di questa tesi è valutare la fattibilità dell'implementazione di un impianto per lo stoccaggio e la distribuzione di idrogeno presso il laboratorio situato in via Cicognani 5/7, Forlì. Il progetto mira a condurre attività di ricerca, sviluppo e ottimizzazione delle prestazioni e dell'efficienza di celle a combustibile alimentate a idrogeno.

La realizzazione di tale impianto consentirà lo studio, lo sviluppo e la sperimentazione di soluzioni e componenti per sistemi di propulsione basati su fuel cell ad alta efficienza e a emissioni zero, al fine di migliorare l'efficienza energetica, la gestione dell'energia, le prestazioni, il controllo, la durata e l'affidabilità di componenti e sottosistemi meccanici ed elettrici in condizioni di dinamica reale, inclusa la carrozzeria dei veicoli.

INTRODUZIONE

Il consumo di energia elettrica e, più a monte, la sua produzione, comporta inevitabilmente l'utilizzo di combustibili fossili che, a causa della tossicità delle emissioni, generano un impatto ambientale significativo. Escludendo le fonti di energia rinnovabile, gli effetti negativi sul pianeta e sulla salute umana derivanti dal consumo di energia elettrica sono molteplici.

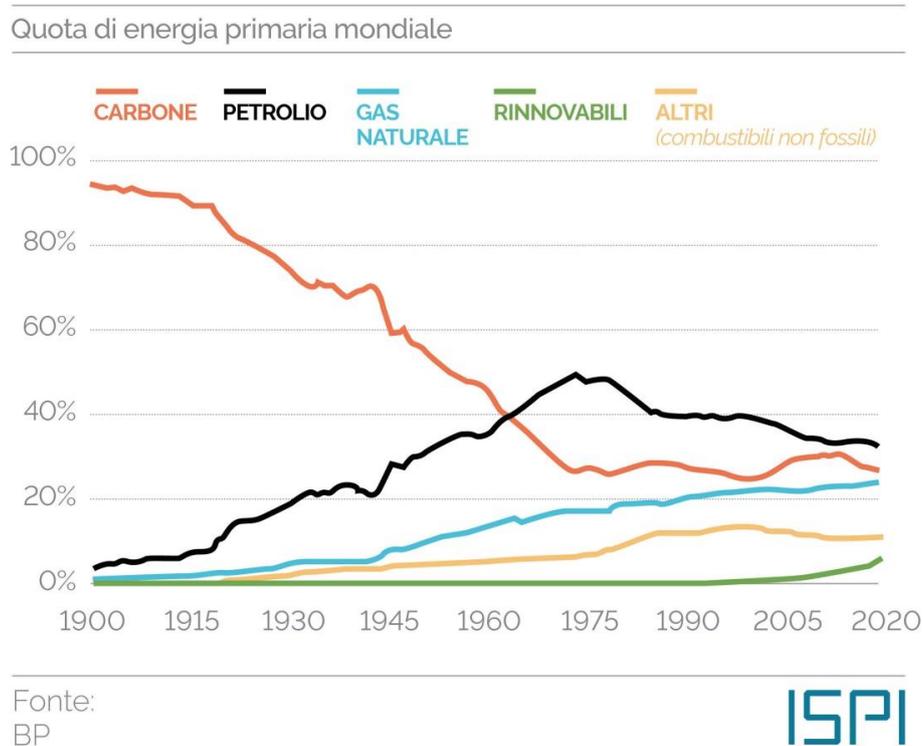


Figura 1: Energia primaria mondiale

La principale fonte di produzione di energia elettrica continua a essere quella derivante dai combustibili fossili, come carbone e petrolio (Figura 1). Questo comporta un impatto ambientale significativo, principalmente a causa delle elevate emissioni di CO₂ (anidride carbonica) nell'atmosfera, che rappresenta il principale sottoprodotto dei processi di combustione necessari al funzionamento delle centrali elettriche. Oltre alla CO₂, la generazione di energia elettrica da fonti non rinnovabili produce anche altri inquinanti: da un lato, ci sono tutti i prodotti della combustione, che contaminano pesantemente l'aria e causano gravi conseguenze per la salute umana.

Per quanto riguarda il nucleare, sebbene l'impatto immediato sull'ambiente sia relativamente ridotto, la persistenza delle scorie radioattive è fonte di seria preoccupazione, poiché questi rifiuti rappresentano un rischio elevato e richiedono un'attenta gestione per garantire la sicurezza. Le operazioni di stoccaggio, infatti, sono cruciali per ridurre la pericolosità delle scorie, ma i tempi necessari per rendere tali residui innocui possono estendersi per centinaia di migliaia di anni.

Venendo all'altro gruppo di emissioni che occorre considerare per valutare l'impatto ambientale del consumo di energia elettrica, il ricorso alle fonti non rinnovabili è in grado di produrre biossido di zolfo (SO₂), ossidi di azoto (NO_x) e monossido di carbonio (CO), oltre ai particolati, tutte sostanze molto nocive per la vita umana. In particolare, il biossido di zolfo deriva dalla combustione del carbone e del petrolio che ne contengono

in parte e produce conseguenze respiratorie importanti, quali faringiti e disturbi di vario genere agli occhi. Viceversa, gli ossidi di azoto, derivanti dal coinvolgimento dell'aria nel processo di combustione, determinano l'innalzamento dello smog fotochimico. Il monossido di carbonio, invece, è un gas estremamente nocivo, data la sua attitudine asfissiante sull'organismo ed è un normale prodotto della combustione parziale dei combustibili a base organica (quali appunto il carbone e il petrolio, che derivano da organismi viventi fossilizzati).

Oltre alle emissioni nocive, i processi di produzione di energia elettrica da fonti fossili possono liberare nell'atmosfera particelle fini e polveri, che variano per dimensione e pericolosità a seconda del tipo di combustibili e delle tecnologie impiegate. In particolare, le centrali alimentate a carbone e petrolio sono le maggiori responsabili della diffusione di queste specie, mentre l'uso del metano comporta livelli inferiori di emissioni, sia in termini di polveri che di gas serra e altri composti dannosi. Pertanto, tra le fonti non rinnovabili, le centrali elettriche a metano, insieme ai dispositivi che utilizzano questo combustibile per produrre energia (come caldaie domestiche e veicoli), risultano avere un impatto ambientale decisamente minore.

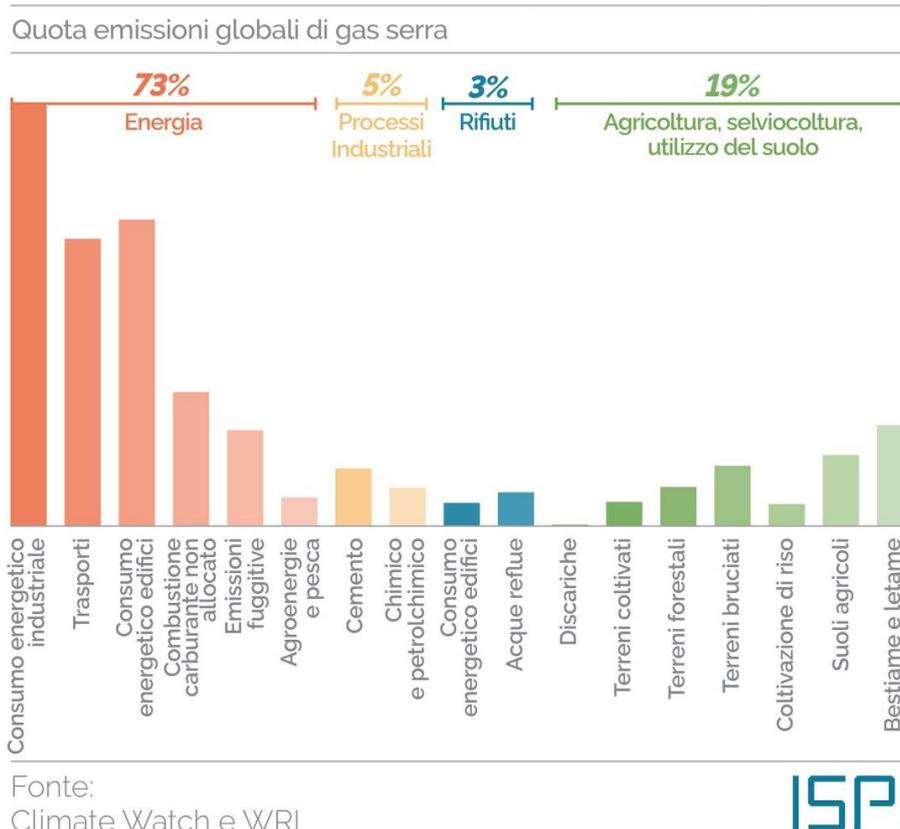


Figura 2: Emissioni globali gas serra

Il settore dei trasporti, responsabile di circa il 16% delle emissioni globali di CO₂ derivanti dalla combustione di carburanti, è uno dei principali inquinanti, ma non il più grande contributore all'emissione di gas serra (Figura 2). Ad esempio, il consumo energetico legato agli edifici commerciali e residenziali, come la produzione di elettricità per illuminazione, elettrodomestici e riscaldamento, ha un impatto maggiore.

CAPITOLO 1

TRANSIZIONE ENERGETICA: L'IDROGENO

Il termine "transizione energetica" si riferisce al processo di cambiamento dal tradizionale sistema basato sui combustibili fossili al nuovo approccio fondato sulle energie rinnovabili. In altre parole, è il passaggio da un modello di produzione energetica che fa uso di risorse come petrolio, gas naturale e carbone, a uno che si avvale di fonti rinnovabili come l'energia eolica e quella solare.

Questo cambiamento è motivato non solo dal fatto che le risorse fossili sono limitate, ma soprattutto dalla necessità di ridurre l'impatto ambientale e le emissioni di anidride carbonica (CO₂) generate dal loro impiego. L'aumento di questo gas nell'atmosfera è infatti la principale causa del riscaldamento globale, il quale contribuisce non solo alla fusione dei ghiacciai e all'innalzamento del livello del mare, ma anche alla desertificazione e all'incremento di eventi estremi come uragani e alluvioni. Per contrastare questi fenomeni e avviare una transizione energetica con l'obiettivo primario della riduzione delle emissioni di CO₂, l'Unione Europea ha stabilito una serie di fasi per trasformare l'Europa nel primo continente a impatto climatico zero, puntando a raggiungere la neutralità carbonica entro il 2050 (Fig. 3).

In questo contesto, cresce l'interesse verso l'idrogeno, che, secondo l'Agenzia Internazionale dell'Energia (IEA), può dare un contributo significativo per affrontare molte delle sfide energetiche e raggiungere gli obiettivi fissati per il 2050. L'idrogeno può supportare l'integrazione delle fonti rinnovabili e aiutare a ridurre le emissioni nei settori considerati difficili da decarbonizzare, come l'industria chimica, siderurgica e i trasporti pesanti, per i quali l'elettrificazione diretta e le tecnologie attualmente esistenti non risultano sufficienti a eliminare del tutto le emissioni.

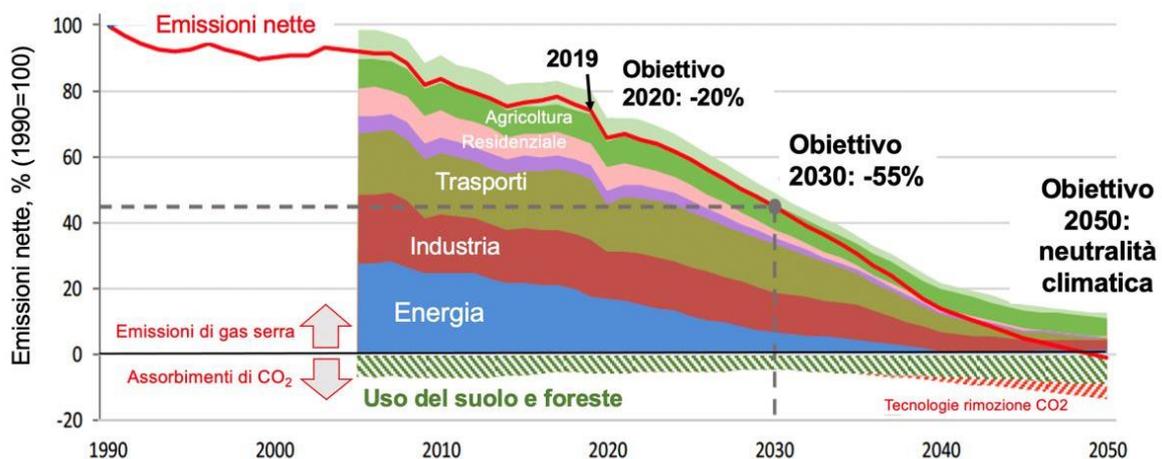


Figura 3: Obiettivi climatici dell'Unione Europea al 2020, 2030 e 2050

L'idrogeno è il primo elemento nella tavola periodica e il più diffuso nell'Universo. Rappresentato con il simbolo H, grazie alla sua posizione, è anche l'elemento più leggero tra tutti.

In condizioni normali di pressione atmosferica e temperatura ambiente (298 K), l'idrogeno si presenta come un gas biatomico, con formula H₂ (diidrogeno). È un gas

incolore, inodore, insapore e altamente infiammabile, con un punto di ebollizione di 20,27 K e un punto di fusione di 14,02 K. Legato chimicamente, lo si trova nell'acqua (11,19%) e in tutti i composti organici e organismi viventi; inoltre, è intrappolato in alcune rocce come il granito e forma composti con la maggior parte degli elementi, spesso anche attraverso sintesi diretta.

L'idrogeno è l'elemento più presente nell'universo osservabile. Si è quindi ipotizzato che, se fosse possibile sfruttarlo come fonte energetica, si potrebbero ottenere risorse quasi inesauribili. Nelle stelle, l'idrogeno si trova in forma gassosa, mentre sulla Terra è ampiamente diffuso nell'acqua, nei composti organici e negli organismi viventi. Tuttavia, non si trova naturalmente in forma di H_2 . Per questo motivo, non è considerato una fonte di energia, ma piuttosto un vettore energetico, ovvero una sostanza capace di trasferire energia da una forma all'altra.

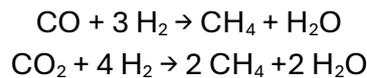
L'idrogeno è un combustibile a basso impatto ambientale e dotato di un elevato potere calorifico [120 MJ/Kg], il che lo rende estremamente efficiente. A differenza di altri combustibili che causano gravi danni all'ecosistema, l'idrogeno non contribuisce alla formazione di piogge acide, non riduce lo strato di ozono e non produce emissioni nocive. Per questo motivo, si stanno esplorando tutte le sue potenziali applicazioni come soluzione energetica alternativa.

Tra le principali applicazioni dell'idrogeno, una delle più promettenti è il suo utilizzo come fonte di energia per i trasporti. L'uso dell' H_2 permetterebbe di ricavare il gas direttamente da fonti fossili, come il metano. Utilizzato poi come combustibile nei veicoli, l'idrogeno, combinandosi con l'ossigeno (O_2), produrrebbe acqua come unico sottoprodotto, eliminando completamente le emissioni di CO_2 e i relativi problemi climatici. L'idrogeno offre diversi vantaggi: può bruciare nell'aria con una concentrazione tra il 4% e il 75% del suo volume, mentre il gas naturale brucia solo tra il 5,4% e il 15%. La temperatura alla quale brucia spontaneamente è di 585°C, leggermente superiore rispetto ai 540°C del gas naturale. L'idrogeno esplose solo a concentrazioni tra il 13% e il 64%, mentre il gas naturale lo fa tra il 6,3% e il 14%. Tuttavia, un possibile svantaggio è la densità energetica inferiore dell'idrogeno, sia in forma liquida che gassosa, rispetto ai combustibili tradizionali, richiedendo così una compressione maggiore per essere immagazzinato efficacemente.

Il biossido di carbonio viene poi eliminato tramite lavaggio alcalino. Il rendimento del processo si attesta tra il 90 e il 95%, e con due passaggi consecutivi si può rimuovere completamente il monossido di carbonio.

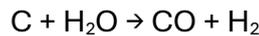
Il secondo metodo è particolarmente indicato per la purificazione dell'idrogeno a pressioni elevate (100-150 kg/cm²) e utilizza soluzioni di formiato ammonico rameoso.

Prima della distribuzione, il gas viene ulteriormente purificato dalle tracce rimanenti di monossido di carbonio attraverso un ultimo stadio di metanazione. In questa fase, sia il monossido di carbonio che il biossido di carbonio reagiscono con una piccola quantità di idrogeno secondo le reazioni:



- Gassificazione del carbone:

In generale, la gassificazione consiste nella parziale ossidazione, non catalitica, di una sostanza solida, liquida o gassosa, con lo scopo finale di ottenere un combustibile gassoso, composto principalmente da idrogeno, monossido di carbonio e idrocarburi leggeri come il metano.



Esistono principalmente tre tecniche di gassificazione: fixed-bed (letto fisso), fluidized-bed (letto fluidificato) e entrained-bed (letto trascinato). Tutti questi metodi impiegano vapore, ossigeno o aria per ossidare parzialmente il carbone e ottenere come risultato un gas (Fig. 5). I gassificatori a letto fisso operano a temperature relativamente basse (425-650 °C) e producono un gas contenente composti "devolatilizzati" come metano, etano e un flusso di idrocarburi liquidi che include nafta, catrame, oli e composti fenolici. Al contrario, i gassificatori a letto trascinato lavorano a temperature molto elevate (>1260 °C), eliminando quasi completamente i prodotti devolatilizzati dal gas e dagli idrocarburi liquidi. Questo processo permette di ottenere un gas costituito quasi interamente da idrogeno, monossido di carbonio e biossido di carbonio. I gassificatori a letto fluidificato, infine, producono un gas che rappresenta un compromesso tra i due precedenti, sia in termini di composizione sia di temperatura operativa (925-1040 °C).

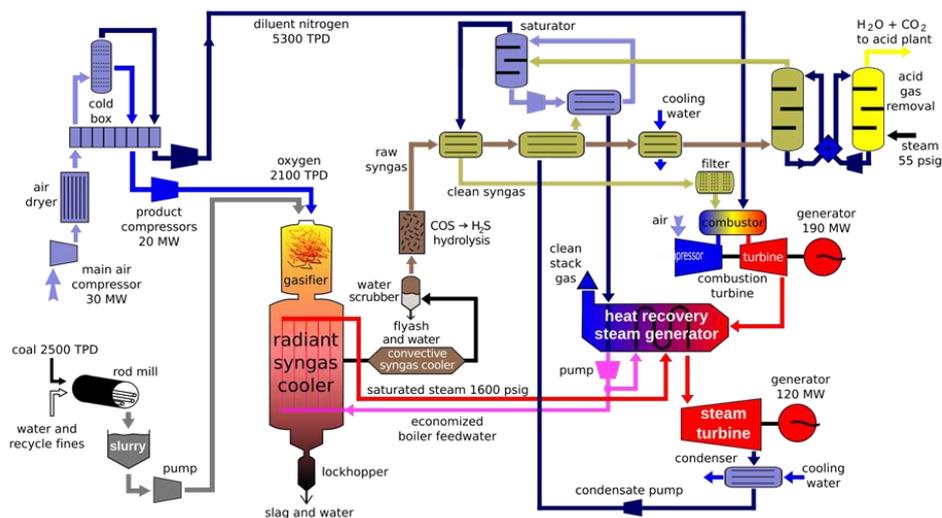


Figura 5: Impianto per la gassificazione del carbone

Il calore necessario alla gassificazione viene generato principalmente dall'ossidazione parziale del carbone. Le reazioni di gassificazione del carbone sono generalmente esotermiche, e spesso al gassificatore vengono abbinate caldaie per il riscaldamento dei residui da smaltire. La temperatura, e quindi la composizione del gas prodotto, variano in base alla quantità di agente ossidante e vapore utilizzati, nonché al tipo di reattore impiegato nell'impianto.

I gassificatori producono sostanze inquinanti come ceneri, ossidi di zolfo e ossidi di azoto, che devono essere rimosse prima che il gas prodotto possa essere utilizzato. Il livello di queste impurità dipende dal tipo di gassificatore e dalla composizione del combustibile. Ci sono due principali sistemi per la rimozione delle impurità: sistemi a caldo e sistemi a freddo. La tecnologia di separazione a freddo è utilizzata commercialmente e ha anni di sperimentazione alle spalle, mentre i sistemi a caldo sono ancora in fase di sviluppo. La pulizia dei gassificatori a letto trascinato richiede una serie di operazioni specifiche in base alla natura dei residui, con un impatto negativo su efficienza, affidabilità e costi operativi.

- Ossidazione parziale di idrocarburi (POX):

L'ossidazione parziale (POX) è un processo in cui il combustibile, come metano, olio residuo, carbone polverizzato o altri idrocarburi, reagisce in modo esotermico con una quantità limitata di ossigeno (Fig. 6). Poiché la combustione è volutamente incompleta, la POX genera un gas che contiene idrogeno e monossido di carbonio. Di seguito è riportata la reazione generale della POX, con il metano come materia prima:



Il gas di sintesi (syngas) che ne risulta contiene componenti utili. Ad esempio, l'idrogeno aggiunto alla miscela di aria e carburante in un motore diesel migliora la combustione, aumentando l'efficienza del carburante. L'idrogeno è anche utilizzato come combustibile. Il monossido di carbonio è essenziale nella produzione di metalli, materiali di base, prodotti chimici, petrolchimici, farmaci e semiconduttori.

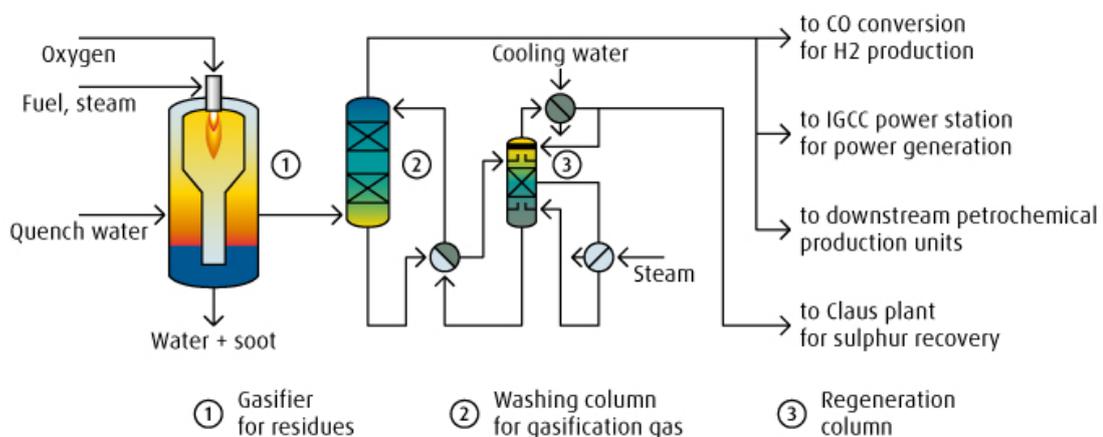


Figura 6: Impianto per l'ossidazione parziale di idrocarburi

Esistono due tipi di ossidazione parziale:

- L'ossidazione parziale termica (TPOX) richiede almeno 1200°C per la reazione.
- L'ossidazione parziale catalitica (CPOX) richiede solo 800-900°C perché un catalizzatore potenzia la reazione chimica.

Il tipo di POX utilizzato dipende in larga misura dalla quantità di zolfo presente nel combustibile. Se il contenuto di zolfo è superiore a 50 ppm (0,005%), avvelenerebbe il catalizzatore durante la CPOX. D'altra parte, le alte temperature richieste per la TPOX significano che le apparecchiature e gli strumenti di misura hanno in genere una durata di vita più breve.

Una parte del syngas caldo, proveniente dal generatore POX, viene prelevata per produrre il vapore ad alta pressione necessario per la reazione di scambio acqua-gas (WGSR – water-gas shift reaction), mentre la restante parte viene raffreddata in un bagno d'acqua e usata come materia prima per questa seconda fase. Durante la WGSR, il monossido di carbonio presente nel syngas raffreddato si combina con l'acqua, in presenza di un catalizzatore a base di rame, per generare anidride carbonica e ulteriore idrogeno.



Prima di poter utilizzare l'idrogeno e l'anidride carbonica prodotti, è necessario procedere con ulteriori operazioni di purificazione e separazione. Questi processi si basano sull'uso di membrane, setacci molecolari e lavaggi con soluzioni acido-gas.

- Processo Kvaerner:

La società norvegese Kvaerner Engineering S.A. sta sviluppando sin dagli anni '80 un metodo noto come processo Kvaerner, che utilizza un arco di plasma a temperature attorno ai 1600 °C. Questo arco ha la capacità di spezzare i legami presenti negli idrocarburi, separandoli in atomi di carbonio e idrogeno:



Il processo richiede un elevato consumo di energia elettrica e un sistema di raffreddamento efficiente. Un vantaggio significativo rispetto agli altri metodi di reforming tradizionali (steam reforming, ossidazione parziale, ecc.) è che, invece di produrre anidride carbonica, si ottiene carbonio puro, evitando così emissioni rilevanti.

Considerando tutti i prodotti che possono essere sfruttati, l'impianto raggiunge un'efficienza quasi totale. Il 48% dell'energia convertita si ritrova nell'idrogeno, circa il 10% nel vapore e il 40% nel carbone attivo. È pianificata la costruzione di un impianto industriale con una capacità di 100.000 Nm³/h di idrogeno.

- Termocracking:

La reazione è simile al processo precedentemente descritto, con la differenza che la decomposizione dell'idrocarburo avviene in un ambiente privo di ossigeno e con l'utilizzo di vapore acqueo a temperature elevate. Il calore necessario è generato dalla combustione del metano, ma è possibile impiegare l'idrogeno prodotto come combustibile, eliminando così il problema delle emissioni di CO₂.

Le principali sfide riguardano la scelta di catalizzatori idonei, che non vengano compromessi dai depositi di carbonio. L'efficienza del processo raggiunge solo il 70% rispetto allo steam reforming del metano, ma i costi dell'idrogeno prodotto sono leggermente superiori a quelli del processo tradizionale. Tuttavia, considerando la possibilità di vendere il carbonio ottenuto, il processo diventa economicamente vantaggioso.

2.2 Produzione da composti chimici intermedi

Un reformer a metanolo è un dispositivo di ingegneria chimica utilizzato, in particolare, nelle tecnologie delle celle a combustibile per produrre idrogeno puro da una miscela di metanolo (Fig. 7) e acqua (in forma di vapore), con rilascio di anidride carbonica. La reazione chimica si basa su un processo di reforming a vapore.



Il metanolo e il vapore d'acqua vengono convertiti in idrogeno e anidride carbonica grazie a un catalizzatore eterogeneo e all'apporto di calore.

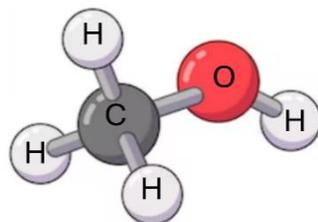


Figura 7: Molecola di metanolo

Una miscela di acqua e metanolo, con un rapporto molare compreso tra 1,3 e 1,5; viene compressa fino a 20 bar, vaporizzata e successivamente riscaldata a una temperatura compresa tra 250 e 280 °C. L'idrogeno prodotto viene poi separato dagli altri componenti tramite una membrana permeabile realizzata con una lega di palladio-argento (PdAg).

Esistono due approcci principali per la realizzazione tecnica di questo processo:

- Nel primo, il catalizzatore si trova all'interno di un reattore tubolare riscaldato, dove la miscela di vapore di acqua e metanolo viene introdotta all'ingresso. La separazione dell'idrogeno dai prodotti e dai reagenti avviene in un'unità separata. In questa fase, la membrana di PdAg viene esposta al materiale riformato, e gran parte dell'idrogeno attraversa la membrana.
- Nel secondo approccio, il reattore stesso è integrato con una membrana di separazione. In questo caso, la parete della camera di reazione è costituita da un cilindro di ceramica rivestito con PdAg, attraverso il quale l'idrogeno viene separato e esce direttamente dalla camera di reazione.

In entrambi i metodi, la parte solida trattenuta dalla membrana, chiamata retentato, contiene ancora una quantità rilevante (anche se ridotta) di idrogeno. Per questo motivo, la miscela rimanente viene spesso bruciata in un bruciatore catalitico con aria, e l'energia termica rilasciata viene impiegata per il riscaldamento.

I reformer a metanolo sono considerati come possibili componenti per i motori a idrogeno, poiché il loro impiego eviterebbe la necessità di immagazzinare idrogeno in serbatoi ad alta pressione. Un vantaggio del metanolo è che è disponibile in forma liquida. Tuttavia, come la benzina, anche il metanolo è tossico e facilmente infiammabile. Un'ulteriore criticità è rappresentata dal costo elevato della lega PdAg, che può essere danneggiata dagli sbalzi termici. Inoltre, il reforming del metanolo produce anche anidride carbonica come sottoprodotto, uno dei principali gas serra responsabili del riscaldamento globale. Questo aspetto potrebbe entrare in conflitto con gli attuali sforzi internazionali volti a ridurre le emissioni di gas inquinanti nell'atmosfera.

2.3 Produzione da fonti rinnovabili

- Produzione da biomasse (Fig. 8):

- *Gassificazione:* Questo processo avviene a temperature elevate (superiori a 700-800 °C). La biomassa viene trasformata in gas di sintesi (syngas) all'interno di un gassificatore attraverso una reazione parziale con ossigeno e l'apporto di calore. Successivamente, il gas viene raffreddato e depurato dai composti contenenti zolfo.

Il gas di sintesi è composto principalmente da idrogeno, metano, monossido di carbonio, biossido di carbonio e vapore acqueo. Questa miscela, con una percentuale di idrogeno che varia tra il 60 e il 62%, viene sottoposta a reazioni di reforming e successivamente alla reazione di shift.

- *Termovalorizzatori:* La biomassa viene bruciata, prestando attenzione all'ambiente e il calore prodotto viene convertito in energia elettrica tramite un sistema turbina-vapore. L'energia elettrica generata viene poi impiegata per produrre idrogeno tramite elettrolisi.
- *Pirolisi:* La parola "pirolisi" deriva dalla combinazione dei termini greci antichi "pyr" (fuoco) e "lysis" (scomposizione). Indica la decomposizione termochimica dei composti organici in assenza di ossigeno, quindi non si tratta di combustione. Questa tecnologia presenta molteplici possibilità applicative ed è interessante sia dal punto di vista ambientale che economico.

Il processo di pirolisi più noto riguarda il metano. Il metano (CH_4), principale componente del gas naturale, viene scomposto in idrogeno (H_2) e carbonio solido (C) in un reattore ad alta temperatura. Uno dei principali vantaggi di questa tecnologia è che durante il processo non vengono emessi gas serra, come la CO_2 . La pirolisi del metano offre diversi benefici aggiuntivi: a differenza dei processi tradizionali per la produzione di idrogeno da gas naturale tramite reforming con vapore, la pirolisi non genera emissioni di CO_2 . Inoltre, la pirolisi è significativamente più efficiente rispetto ad altri processi, con un fabbisogno energetico specifico di 37,8 kJ/mol H_2 , contro i 63,3 kJ/mol H_2 del reforming con vapore e i 285,9 kJ/mol H_2 della produzione di idrogeno tramite elettrolisi.

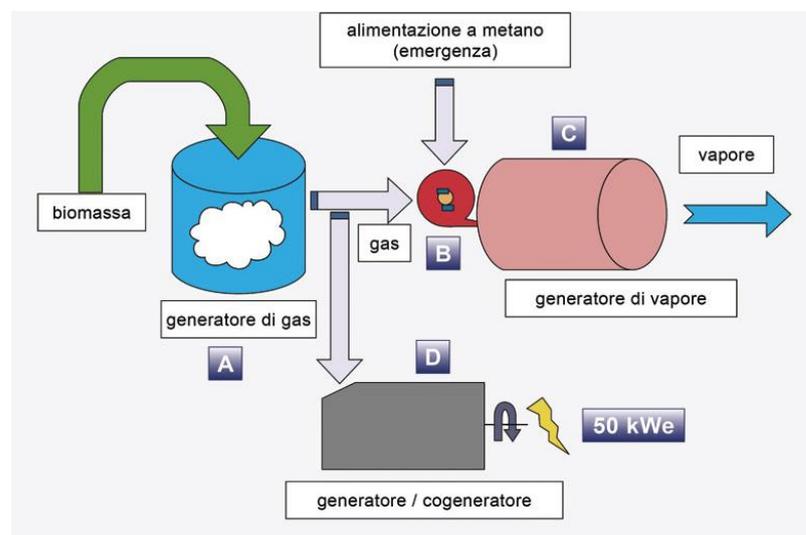


Figura 8: Impianto produzione da biomassa

- Processi bio-tecnologici:

la produzione biologica di idrogeno ha caratteristiche che potrebbero renderla più vantaggiosa rispetto alle tecniche termochimiche ed elettrochimiche attualmente utilizzate, poiché i microrganismi possono generare questo gas a partire da fonti di energia rinnovabili, attraverso processi a basso impatto ambientale, che operano a temperatura e pressione atmosferica, e che possono essere alimentati anche da rifiuti organici.

- *Bifotolisi dell'acqua:* questo metodo impiega microrganismi fotosintetici ossigenici, come i cianobatteri e le microalghe, per produrre idrogeno e ossigeno contemporaneamente attraverso la fotolisi dell'acqua, sfruttando il processo fotosintetico (Fig. 9). Si tratta di un procedimento che utilizza risorse ampiamente disponibili, come la luce solare e l'acqua, per generare H₂ in modo pulito e con un bilancio di carbonio neutro.

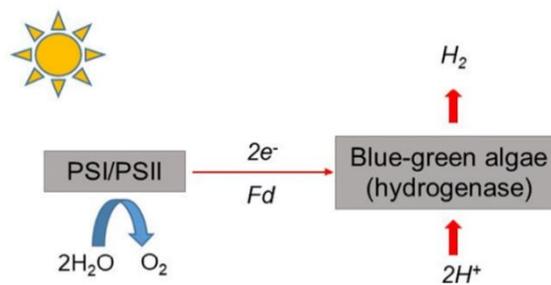


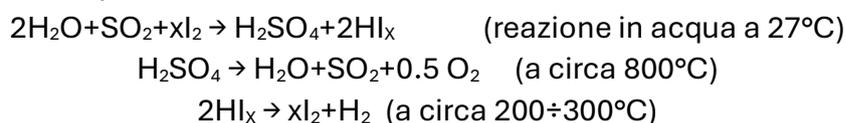
Figura 9: Processo di bifotolisi

- *Fermentazione al buio:* molti batteri sono capaci di produrre idrogeno in condizioni prive di ossigeno, degradando la materia organica attraverso processi fermentativi. La produzione di idrogeno durante la fermentazione avviene perché le cellule devono eliminare l'eccesso di potere riducente che si accumula durante l'ossidazione dei substrati organici.
- *Fotofermentazione:* in questo procedimento, batteri fotosintetici riducono gli ioni H⁺ in idrogeno gassoso, sfruttando il potere riducente generato dall'ossidazione di composti organici e l'energia derivante dalla luce solare. Questo processo è considerato molto promettente per via delle alte rese di conversione del substrato in idrogeno, della capacità dei batteri di utilizzare una vasta gamma di lunghezze d'onda della luce solare, dell'assenza di produzione di ossigeno, e della possibilità di combinare la produzione di idrogeno con lo smaltimento di rifiuti organici.

- Decomposizione termochimica dell'acqua:

Sono stati realizzati alcuni impianti sperimentali basati su cicli termochimici, in cui ossigeno e idrogeno vengono ottenuti dalla scissione dell'acqua tramite una serie di reazioni chimiche che portano alla formazione di composti intermedi.

Queste reazioni richiedono alte temperature (1270-1570°C), generate da concentratori solari suddivisi in più sezioni, capaci di fornire calore a vari livelli termici necessari per le diverse fasi della reazione:



Alcuni impianti riescono a dividere la molecola d'acqua nei suoi elementi solo tramite l'utilizzo di calore, mentre altri, detti cicli ibridi, sfruttano la combinazione di calore ed elettrolisi. Poiché l'intera energia richiesta per questi processi è fornita dal calore, questi sistemi possono risultare più efficienti rispetto all'elettrolisi ad alta temperatura. Tuttavia, ci sono sfide significative legate alla messa a punto di cicli chiusi e allo sviluppo di materiali che possano resistere a forti stress termici e chimici senza subire degrado.

2.4 Elettrolisi: Non sono necessari combustibili fossili per questo processo, ma serve una grande quantità di acqua dolce, consentendo così di produrre idrogeno utilizzando energia elettrica da qualsiasi fonte disponibile.

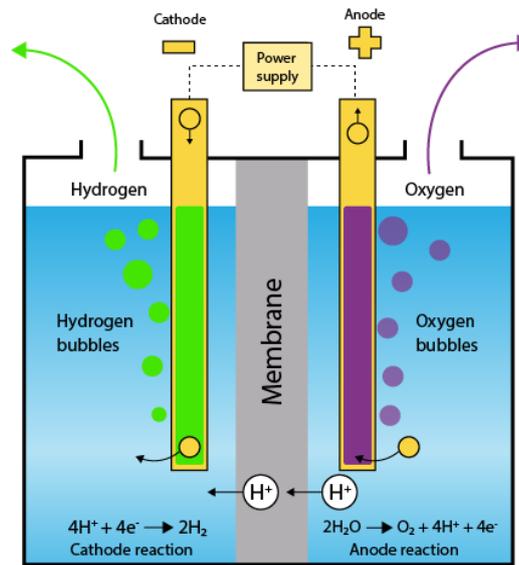


Figura 10: Processo di elettrolisi

- Elettrolisi dell'acqua:

L'elettrolisi dell'acqua è un procedimento in cui, grazie al passaggio di corrente elettrica, l'acqua viene scomposta in ossigeno e idrogeno sotto forma di gas (Fig. 10). La cella elettrolitica è composta da due elettrodi fatti di un metallo inerte, come il platino, che sono immersi in una soluzione elettrolitica e collegati a una fonte di corrente. Il passaggio di elettricità provoca la dissociazione delle molecole d'acqua in ioni H^+ e OH^- .

Al catodo, gli ioni H^+ catturano elettroni, subendo una reazione di riduzione che porta alla formazione di idrogeno gassoso (H_2), reazione al catodo:



All'anodo, gli ioni OH^- vengono ossidati, cedendo elettroni:



L'elettricità proveniente dall'alimentatore fluisce attraverso i due elettrodi grazie alla soluzione elettrolitica presente nel voltmetro di Hoffman. L'elettrolisi provoca la formazione di bolle di gas attorno agli elettrodi, visibili come effervescenza.

Il gas idrogeno si raccoglie al catodo (l'elettrodo caricato negativamente), mentre l'ossigeno si sviluppa all'anodo (l'elettrodo caricato positivamente); con i gas che si accumulano nella parte superiore dei cilindri, essendo leggeri.

Esistono quattro principali tecnologie di elettrolisi:

- Tecnologia alcalina: nell'elettrolisi con elettrolizzatori alcalini (Alkaline Electrolyser, AEL) l'elettrolita utilizzato è una soluzione acquosa di idrossido solitamente di potassio.
 - Tecnologia PEM: l'elettrolisi con elettrolizzatori a membrana a scambio protonico (PEM) utilizza al posto di un elettrolita una membrana polimerica.
 - Tecnologia AEM: l'elettrolisi con elettrolizzatori a membrana a scambio anionico (AEM) utilizza come elettrolita una soluzione acquosa di idrossido di potassio più una membrana polimerica.
 - Tecnologia SOEL: l'elettrolisi con elettrolizzatori ad ossidi solidi (SOEL) utilizza come elettrolita degli elettroliti ceramici solidi.
- Elettrolisi ad alta temperatura:

Quando la fonte di energia è principalmente calore, come nel caso di fonti termiche solari, nucleari o dalla cogenerazione dei rifiuti, si parla di elettrolisi ad alta temperatura. Questo metodo è più efficiente rispetto a quello a bassa temperatura, potenzialmente raddoppiando l'efficienza fino a circa il 50%. Parte dell'energia necessaria viene fornita sotto forma di calore, riducendo la quantità di energia elettrica da convertire in energia chimica, con una conseguente minore dispersione energetica. Sebbene promettente, l'elettrolisi ad alta temperatura è ancora in fase sperimentale e non è stata applicata su larga scala commerciale. Al momento, questa tecnologia è considerata praticabile soprattutto in combinazione con fonti di calore nucleari, dato che l'uso della concentrazione solare non è ancora abbastanza competitivo per abbassare i costi delle apparecchiature necessarie. La ricerca sull'elettrolisi ad alta temperatura (HTE) combinata al reattore nucleare VHTR potrebbe portare a forniture di idrogeno competitive economicamente con quelle prodotte per steam reforming del gas naturale.
 - Photoelectrochemical Water Splitting:

L'utilizzo di elettricità generata da impianti fotovoltaici rappresenta il metodo più ecologico per produrre idrogeno. In questo processo fotoelettrochimico, l'acqua viene scomposta in idrogeno e ossigeno tramite elettrolisi. Le ricerche attuali puntano a sviluppare tecnologie per celle solari multi-giunzione ad alta efficienza, con il supporto dell'industria fotovoltaica.

2.5 Metodi alternativi di produzione

- Sintesi e cracking dell'ammoniaca:

L'ammoniaca (NH_3) presenta diversi vantaggi rispetto all'idrogeno per le applicazioni nel settore dei trasporti, soprattutto grazie alla sua maggiore densità energetica, facilità di stoccaggio e trasporto. Può essere trasportata in forma liquida a temperatura ambiente con una pressione di 9,68 atm oppure raffreddata sotto il punto di ebollizione a 240 K in contenitori non pressurizzati.

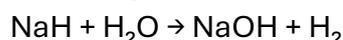
L'ammoniaca si ottiene dal metano, che reagisce con aria e vapore acqueo. Il gas prodotto è una miscela di idrogeno e azoto puri, separati dall'acqua e dagli ossidi di carbonio, e pronti per il processo di sintesi dell'ammoniaca. Successivamente, il gas

viene raffreddato per consentire la separazione dell'ammoniaca liquida. L'ammoniaca funge anche da efficace vettore di idrogeno, poiché può essere facilmente sottoposta a cracking:



- **PowerBall:**

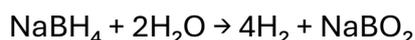
Si tratta di un sistema innovativo per la produzione di idrogeno, particolarmente interessante per le applicazioni nei trasporti terrestri. Le "PowerBall" sono sfere di polietilene dal diametro di 3,8 cm, riempite con idruro di sodio (NaH) in polvere, che vengono inserite in una macchina contenente acqua. Un sistema di controllo, collegato al serbatoio di stoccaggio dell'idrogeno, rompe le palline quando si rileva un calo di pressione, lasciando cadere il contenuto in acqua. L'idruro di sodio reagisce con l'acqua per produrre idrogeno secondo la reazione:



L'idrogeno prodotto viene immagazzinato, mentre l'idrossido di sodio (NaOH) viene recuperato e riconvertito in NaH negli impianti appositi. Per un'applicazione nei veicoli, durante il rifornimento si scaricherebbero i gusci e l'NaOH, mentre si caricherebbero nuove palline intatte. Le fonti ufficiali indicano che un litro di PowerBall può produrre circa 4940 litri di idrogeno. Considerando che una pallina genera circa 0,033 Nm³ di H₂ e che una fuel cell consuma 0,7 Nm³ di H₂ per produrre 1 kW di energia elettrica, una pallina PowerBall può fornire circa 0,05 kWh.

- **Sistema "Hydrogen on Demand":**

Questo sistema, sviluppato dalla società americana Millenium Cell, è in grado di fornire idrogeno su richiesta, simile alla tecnologia PowerBall. Utilizza boro idruro di sodio (NaBH₄) e acqua, che reagiscono in presenza di un catalizzatore metallico, secondo la reazione:



La reazione genera una notevole quantità di idrogeno gassoso, già umidificato e di purezza industriale, pronto per l'uso nelle celle a combustibile. Il sottoprodotto è il borato di sodio (NaBO₂), un composto non tossico che può essere riconvertito in NaBH₄. La soluzione non è infiammabile e può essere immagazzinata in un normale serbatoio. Con una pompa, la soluzione viene fatta passare attraverso il catalizzatore, avviando e mantenendo la reazione; la velocità della pompa regola la quantità di idrogeno prodotto.

Questo sistema è particolarmente adatto per i veicoli, poiché elimina la necessità di serbatoi per l'idrogeno compresso o liquido, o altri idruri metallici. L'azienda ha già sviluppato diversi prototipi di veicoli, tra cui modelli della Ford e Genesis, alimentati sia da motori a combustione di idrogeno che da motori elettrici con celle a combustibile.

2.6 Colori dell'idrogeno

Negli ultimi anni, le tecnologie per la produzione dell'idrogeno si sono differenziate, in maniera più o meno ufficiale, attraverso una sorta di "codice cromatico" (Fig. 11). Questa classificazione, oltre a essere utile per guidare gli investimenti nella nascente Hydrogen Economy, serve anche a rendere più comprensibile al grande pubblico l'origine dell'idrogeno e il suo impatto ambientale.

- **Idrogeno marrone:** prodotto dalla gassificazione di carbone minerale (lignite/carbone – idrogeno bruno, antracite – idrogeno nero) senza catturare, utilizzare o sequestrare l'anidride carbonica risultante dal processo.
- **Idrogeno grigio:** prodotto dal reforming del gas naturale o del carbone senza CCUS (cattura, uso e sequestro del carbonio).
- **Idrogeno blu:** prodotto da combustibili fossili e gas naturale (principalmente con il metodo del reforming), ma in questo caso avviene anche il metodo CCUS (carbon capture, use and sequestration). Il quale consiste nello stoccaggio del carbonio mediante liquidi con catalizzatori specifici che, dopo il riscaldamento, rilasciano il gas; oppure c'è semplicemente una cattura diretta di anidride carbonica (CO₂).
- **Idrogeno Turchese:** prodotto attraverso la pirolisi del metano dal gas naturale, a sua volta utilizzato come fonte di energia per il processo termico
- **Idrogeno rosa:** prodotto dall'elettrolisi dell'acqua utilizzando l'energia nucleare. Oggi solo la fissione nucleare è commercialmente applicabile, di solito utilizzando atomi di uranio radioattivo. Esistono ricerche avanzate per rendere la fusione nucleare commercialmente praticabile e nel 2022 è stata la prima volta nella storia che è stato possibile raggiungere un bilancio energetico positivo.
- **Idrogeno giallo:** prodotto dall'elettrolisi dell'acqua usando l'elettricità con un insieme di energie provenienti da varie fonti come rinnovabili e combustibili fossili.
- **Idrogeno verde:** prodotto dall'elettrolisi dell'acqua utilizzando l'elettricità, così come il rosa e il giallo. In questo caso, l'energia elettrica utilizzata nel processo deve necessariamente provenire da fonti rinnovabili che non emettono GHG (gas serra), principalmente idroelettrica, eolica e solare.
- **Idrogeno bianco:** questo tipo si trova nella sua forma naturale, come gas libero, sia negli strati della crosta continentale (sacche di gas), sul fondo della crosta oceanica, nei gas vulcanici, nei geysir o nei sistemi idrotermali.



Figura 11: Schema colori dell'idrogeno

CAPITOLO 3

STOCCAGGIO DELL'IDROGENO

L'idrogeno può essere immagazzinato sotto forma di gas, liquido o legato chimicamente per periodi prolungati. La scelta del metodo di stoccaggio e del tipo di serbatoio varia in base all'applicazione (mobile o fissa), alla stabilità dei materiali utilizzati, alla quantità di idrogeno da conservare e alle considerazioni di sicurezza.

A temperatura ambiente, l'idrogeno si presenta come un gas, essendo l'elemento più leggero in natura, con una densità energetica volumetrica molto bassa. Di conseguenza, sebbene ci siano molti vantaggi nei metodi di stoccaggio dell'idrogeno, sia convenzionali che alternativi, ci sono anche numerose sfide tecniche.

La densità energetica è un fattore cruciale nello stoccaggio, poiché rappresenta la quantità di energia contenuta in un sistema per unità di volume o massa. Maggiore è la densità energetica, maggiore è la quantità di energia che può essere conservata o trasportata a parità di volume o massa. Quando si parla di energia per unità di massa, si fa più precisamente riferimento all'energia specifica.

TIPO DI STOCCAGGIO	DENSITA DI ENERGIA PER MASSA (MJ/Kg)	DENSITA DI ENERGIA PER VOLUME (MJ/L)
GASSOSO A TEMPERATURA AMBIENTE	143	0,01079
GASSOSO COMPRESSO A 700 bar	143	5,6
LIQUEFATTO a -235 °C	143	10,1

3.1 Stoccaggio fisico

- Compressione dell'idrogeno:

Il metodo più comune per lo stoccaggio dell'idrogeno utilizza serbatoi composti pressurizzati (Fig. 12), composti da tre strati:

- uno interno polimerico,
- uno intermedio in fibra di carbonio capace di sopportare elevate trazioni,
- uno più esterno in acciaio in grado di proteggere il sistema da danni meccanici e corrosivi.

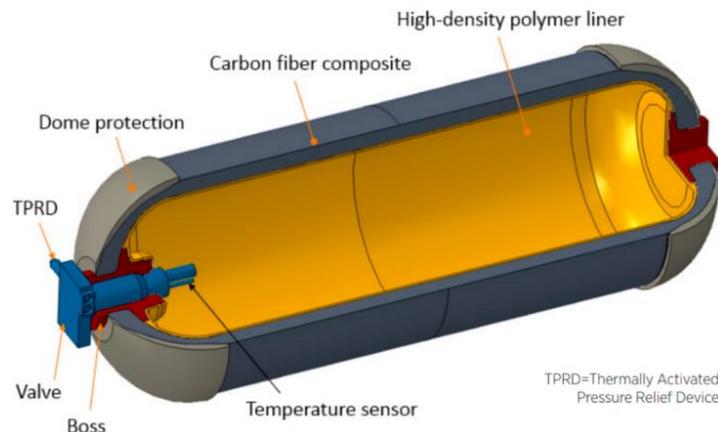


Figura 12: Bombola idrogeno gassoso

La densità dell'idrogeno è di soli 0,025 kg H₂/l, quindi l'aumento della pressione ne incrementa la densità. Tuttavia, il rifornimento a 700 bar può presentare problemi di sicurezza, motivo per cui molti veicoli utilizzano ancora serbatoi da 350 bar.

Le bombole di stoccaggio (storage-tank) sono spesso cilindriche, una forma non sempre ottimale per lo spazio limitato dei veicoli. Gli autobus superano questo problema utilizzando cilindri pressurizzati montati sul tetto.

In generale, lo stoccaggio di gas compresso può risultare ingombrante nei veicoli, mentre è una soluzione economica per le stazioni di servizio.

- Liquefazione dell'idrogeno:

Lo stoccaggio criogenico richiede temperature inferiori a 20 K (punto di ebollizione idrogeno) per liquefare l'idrogeno, ma sorgono difficoltà a causa delle radiazioni termiche dall'ambiente.

Per ridurre il trasferimento di calore, i serbatoi (Fig. 13) sono costruiti con un doppio rivestimento, in cui lo spazio tra le pareti è vuoto. Inoltre, vengono utilizzati pannelli protettivi a bassa emissione di calore, realizzati con plastica e alluminio.

Un sistema di sicurezza permette lo sfiato del gas se la pressione aumenta troppo a causa del riscaldamento ambientale.

Una progettazione ottimizzata minimizza la superficie di contatto del liquido, riducendo così la velocità di ebollizione. I serbatoi criogenici sono generalmente sferici o cilindrici, ma soffrono di inefficienze simili a quelli pressurizzati.

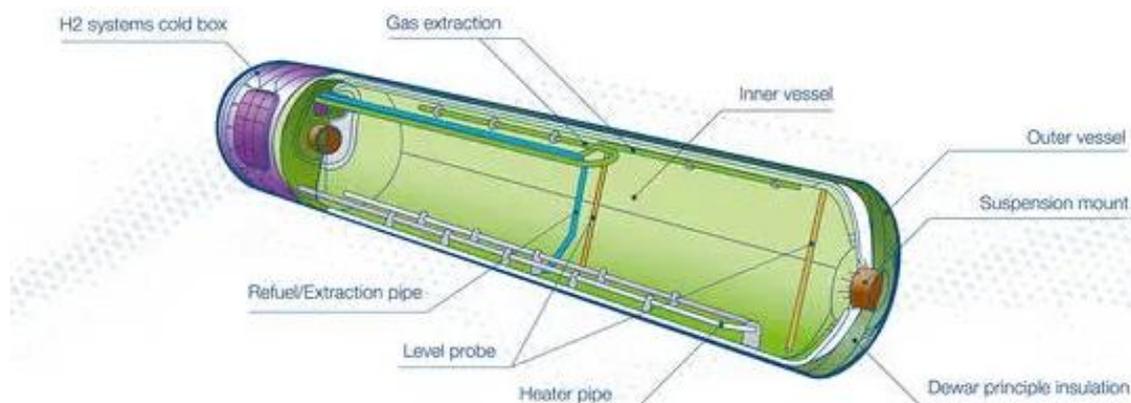


Figura 13: Bombola idrogeno liquido

- Microsfere di vetro:

Questo metodo sfrutta la permeabilità del vetro all'idrogeno ad alte temperature. L'idrogeno viene intrappolato riscaldando microsfere vuote (Fig. 14) in presenza di idrogeno, permettendo al gas di diffondersi attraverso le pareti di vetro a temperature tra i 100 e 400 °C, fino a raggiungere l'equilibrio di pressione tra l'interno e l'esterno delle sfere. Successivamente, si raffredda rapidamente e l'idrogeno rimane intrappolato.

Per liberare il gas, è sufficiente riscaldare le sfere. Le microsfere possono immagazzinare idrogeno a pressioni fino a 800 atm, sono trasportabili e riutilizzabili dopo lo svuotamento.

Questa tecnologia può essere integrata nelle fuel cell, con simulazioni che mostrano un recupero di idrogeno adatto per l'uso nei veicoli a circa 200°C. La quantità di energia necessaria per riscaldare le sfere è inferiore al 5% dell'idrogeno utilizzato nel

processo di combustione. La ricerca e sviluppo è necessaria per ridurre le temperature di liberazione di idrogeno a meno di 100 ° C.

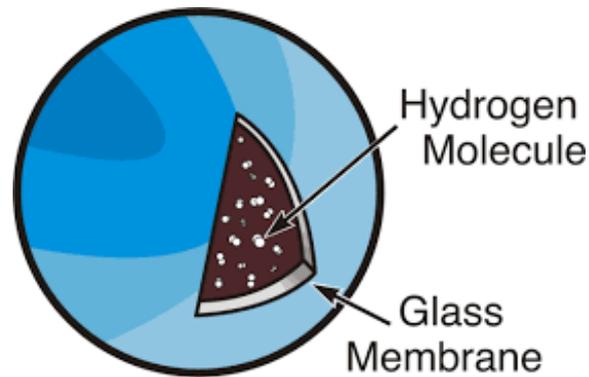


Figura 14: Microsfera di vetro

3.2 Stoccaggio chimico

- Idruri metallici:

Gli idruri metallici permettono di immagazzinare idrogeno tramite reazioni chimiche reversibili tra una lega metallica e l'idrogeno gassoso. In questo processo, l'idruro metallico solido agisce come una spugna, assorbendo e rilasciando idrogeno.

I sistemi di stoccaggio a idruri sfruttano la temperatura: l'azione di raffreddamento dell'acqua o dell'aria favorisce un più rapido e pieno assorbimento di idrogeno nella fase di carica e al contrario il calore favorisce il pieno scaricamento del volume di gas stoccato per l'alimentazione delle fuel-cell, il cui stesso calore in fase di erogazione di corrente può essere utilizzato per alimentare il ciclo per la massima efficienza possibile.

- Idruri chimici:

Questo sistema è particolarmente efficace per lo stoccaggio di lunga durata (100 giorni), poiché sfrutta una reazione reversibile di idrogenazione con composti liquidi a temperatura e pressione ambiente, rendendoli facilmente trasportabili e immagazzinabili. Tra i composti più utilizzati ci sono metanolo, ammoniaca e metilcicloesano.

3.4 Sistemi basati sul carbonio: Questi sistemi immagazzinano idrogeno sfruttando l'affinità tra atomi di carbonio e idrogeno, anche se il processo di immagazzinamento è simile a quello per gli idruri. Il gas viene assorbito nei pori delle superfici carboniose, rimanendo intrappolate nelle cavità del materiale e vengono rilasciate solo all'incremento di temperatura. e rilasciato quando la temperatura aumenta. Rispetto ai sistemi di compressione tradizionali, le nanostrutture di carbonio (Fig. 15) offrono una maggiore capacità di stoccaggio. La quantità di idrogeno immagazzinato può essere fino al 70% in peso, un valore dieci volte superiore rispetto ai sistemi convenzionali. Le nanostrutture di carbonio si possono dividere in nanofibre e in nanotubi.

- Nanofibre:

sono strutture fibrose composte da strati di grafite allineati in una direzione specifica. L'angolo tra il filamento e il piano degli strati di grafite determina la loro capacità di stoccaggio.

- Nanotubi:

Possono essere a parete singola (SWCNT) o multipla (MWCNT). I nanotubi a parete singola sono strutture cilindriche formate da uno strato di grafite arrotolato su se stesso, alle due estremità da due calotte emisferiche. Mentre quelli multipli consistono in più strati concentrici di nanotubi a parete singola.

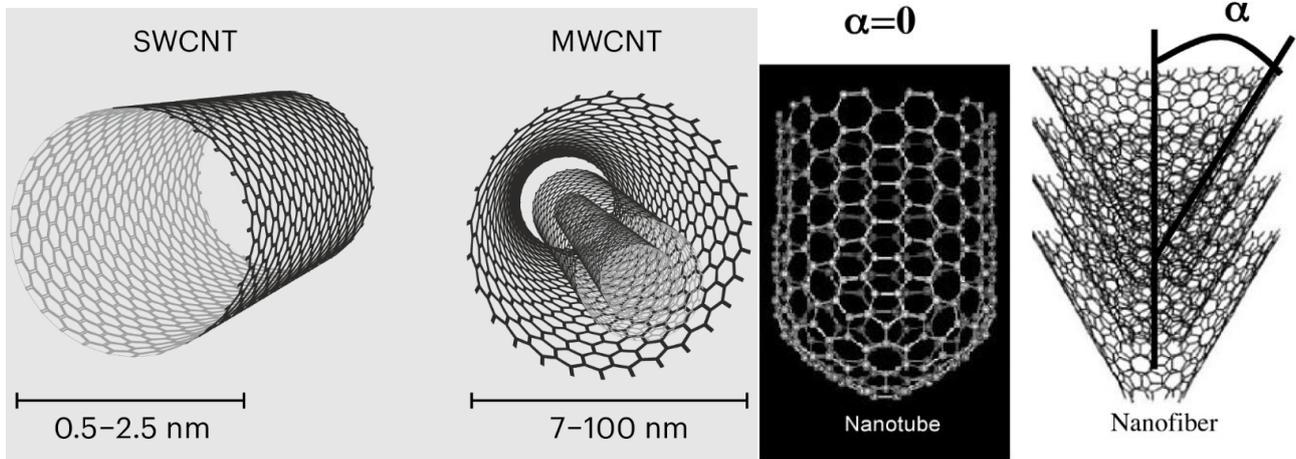


Figura 15: Nanotubi (SWCNT e MWCNT) e Nanofibre

TRASPORTO DELL'IDROGENO

L'idrogeno può essere trasportato e immagazzinato sia in forma liquida che gassosa. A seconda del metodo scelto, che si tratti di serbatoi di stoccaggio, condutture o stazioni di rifornimento, sorgono sfide specifiche. La bassa densità volumetrica dell'idrogeno rappresenta probabilmente il maggiore ostacolo al suo utilizzo come vettore energetico. Di conseguenza, deve essere compresso o liquefatto, operazioni che comportano vari rischi e potenziali pericoli.

4.1 Gasdotti per l'idrogeno (pipeline)

Esistono reti di distribuzione dell'idrogeno in tubazione sia in Europa (600 km) che negli Stati Uniti (1.000 km), generalmente utilizzate per collegare direttamente il produttore al consumatore o all'interno di distretti industriali. La realizzazione di una rete estesa per il trasporto di idrogeno richiede costi considerevoli, specialmente se si devono costruire nuovi condotti (Fig. 16). Un'alternativa per ridurre tali costi è l'utilizzo o la riconversione delle infrastrutture esistenti dei gasdotti, oppure miscelando l'idrogeno con il metano, però la quota di idrogeno da miscelare con il gas nelle attuali condotte, progettate appunto per il metano, non potrebbe superare il 10% del totale.

Il potere calorifico del metano, in condizioni normali, è circa tre volte maggiore rispetto a quello dell'idrogeno. Tuttavia, grazie alla minore densità dell'idrogeno, la sua velocità di flusso nelle tubazioni può essere fino a tre volte superiore rispetto al metano, permettendo allo stesso gasdotto di trasportare un volume maggiore di idrogeno alla medesima pressione, pur con una capacità energetica complessiva leggermente inferiore.

Un'ulteriore questione riguarda la resistenza dei tubi e dei raccordi in acciaio. L'esposizione all'idrogeno atomico potrebbe accelerare l'infragilimento del materiale, aumentando il rischio di crepe e riducendo la durata del gasdotto, a seconda della qualità dell'acciaio utilizzato.

Per ottimizzare il trasporto dell'idrogeno è necessario operare a pressioni di almeno 50-60 bar. Inoltre, per il trasporto di gas su lunghe distanze, è fondamentale utilizzare stazioni di ricompressione intermedie (per il gas naturale, circa ogni 150 km) per compensare le perdite di pressione lungo il tragitto (circa 15 bar). Nel caso del gas naturale, il consumo energetico di ciascuna stazione di ricompressione varia tra lo 0,15% e l'1,5% dell'energia del combustibile (valori calcolati per pressioni tra 10 e 100 bar; il consumo percentuale diminuisce all'aumentare della pressione nella condotta). Per quanto riguarda l'idrogeno, a causa del maggiore lavoro richiesto per la compressione (dovuto alle caratteristiche fisiche del gas), il consumo energetico delle stazioni di ricompressione varia tra lo 0,5% e il 4,6%. Pertanto, per linee di trasporto dell'idrogeno paragonabili alle attuali infrastrutture per il gas naturale (condotte da 48" operanti a circa 70 bar), il consumo per la ricompressione dell'idrogeno si attesterebbe intorno al 4,7% ogni 1000 km (rispetto all'1,3% per il gas naturale), rendendo queste soluzioni poco vantaggiose per distanze molto lunghe. Al contrario, il trasporto e la distribuzione dell'idrogeno su distanze relativamente brevi (come nel caso di infrastrutture interregionali) comporta consumi più contenuti e risulta fattibile, specialmente per collegare centrali di produzione alla rete di distribuzione o a condotte di gas naturale.



Figura 16: Gasdotto idrogeno

4.2 Trasporto su strada

Se si deve trasportare l'idrogeno, al giorno d'oggi si utilizzano principalmente autocarri (Fig. 17), anche per carichi elevati, soprattutto su distanze brevi, poiché in questi casi il trasporto su strada risulta più economico. Gli autocarri possono trasportare fino a circa 1100 kg di idrogeno gassoso, compresso fino a 500 bar di pressione.

In alternativa, l'idrogeno può essere trasportato allo stato liquido a temperature estremamente basse, permettendo di trasportare più di 1000 kg di idrogeno.

Nonostante ciò, il trasporto di idrogeno comporta diverse difficoltà, poiché i contenitori devono soddisfare specifici requisiti:

- Per immagazzinare quantità significative in spazi limitati, il gas deve essere compresso a elevate pressioni.
- L'idrogeno gassoso può fuoriuscire facilmente attraverso eventuali microfessure.
- Lo stoccaggio di idrogeno liquido consente una maggiore densità a pressioni molto inferiori, ma richiede un raffreddamento costante a $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ per evitare l'evaporazione (boil-off).
- I serbatoi per il trasporto devono essere progettati per garantire sicurezza e durata, poiché un guasto potrebbe comportare il rischio di esplosione.



Figura 17: *Camion per trasporto idrogeno*

CAPITOLO 4 FUEL CELL

Le celle a combustibile sono dispositivi elettrochimici in grado di trasformare direttamente l'energia chimica di un combustibile, generalmente l'idrogeno, in energia elettrica, senza passare attraverso un processo termico intermedio. Questo significa che non sono soggette alle limitazioni imposte dal ciclo di Carnot, permettendo così di ottenere un'efficienza di conversione superiore rispetto ai sistemi termici tradizionali. Una cella a combustibile opera in maniera simile a una batteria, poiché genera energia elettrica attraverso un processo elettrochimico. Tuttavia, diversamente dalla batteria, utilizza continuamente sostanze provenienti dall'esterno, permettendole di funzionare senza sosta finché il sistema riceve combustibile (idrogeno) e un ossidante (ossigeno o aria).

4.1 Caratteristiche

Una cella (Fig. 18) è formata da due elettrodi di materiale poroso, separati da un elettrolita. Gli elettrodi agiscono come catalizzatori per le reazioni che avvengono all'interno della cella, utilizzando principalmente idrogeno e ossigeno, con conseguente produzione di acqua e generazione di corrente elettrica nel circuito esterno. L'elettrolita ha il compito di condurre gli ioni generati da una reazione e consumati dall'altra, completando il circuito elettrico all'interno della cella. Il processo elettrochimico genera anche calore, che deve essere dissipato per mantenere la temperatura operativa della cella stabile.

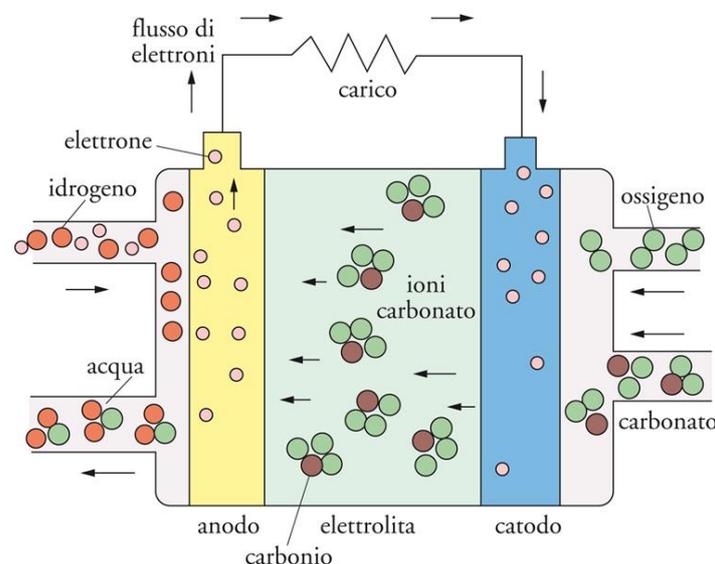


Figura 18: Schema fuel cell

Una singola cella genera tipicamente una tensione di circa 0,6-0,7V e correnti che variano tra 300 e 800mA/cm². Per raggiungere la potenza e il voltaggio desiderati, diverse celle vengono collegate in serie tramite piastre bipolari, formando quello che viene chiamato "stack". A loro volta, gli stack vengono combinati in moduli per creare generatori con la potenza necessaria.

Le celle a combustibile suscitano grande interesse per la generazione di energia elettrica, grazie alle loro proprietà energetiche e ambientali, che ne rendono l'uso potenzialmente vantaggioso.

Le celle a combustibile offrono diversi vantaggi:

- alto rendimento elettrico, con valori che variano dal 40 al 48% (riferito al potere calorifico inferiore del combustibile) per gli impianti a bassa temperatura, e possono superare il 60% per quelli ad alta temperatura utilizzati in cicli combinati;
- flessibilità nell'uso di combustibili, che include una vasta gamma come metano, metanolo, gas naturale e gas di sintesi (ottenuto da combustibili liquidi, dalla gassificazione del carbone o delle biomasse);
- modularità, che consente di aumentare la potenza installata gradualmente, in linea con la crescita della domanda di energia elettrica. Questo comporta notevoli vantaggi economici e una riduzione dei tempi di costruzione;
- efficienza costante, indipendentemente dal carico o dalla dimensione dell'impianto. Il rendimento delle celle a combustibile rimane elevato anche con variazioni del carico elettrico, a differenza degli impianti convenzionali. In pratica, una cella può operare tra il 30% e il 100% del carico senza significative perdite di efficienza. Inoltre, il rendimento non è influenzato dalla potenza installata entro un ampio intervallo di capacità, mentre negli impianti tradizionali il rendimento cala con la riduzione della dimensione;
- basso impatto ambientale, sia in termini di emissioni gassose che di rumore, rendendo possibile l'installazione degli impianti anche in aree residenziali, ideale per la produzione distribuita di energia elettrica;
- cogenerazione, che consente di recuperare il calore generato in diverse forme, come vapore o acqua calda, utilizzabile per riscaldamento, produzione di acqua calda sanitaria o climatizzazione.

4.2 Tipi di celle ed applicazioni

Esistono diverse tipologie di celle, ognuna con caratteristiche specifiche e differenti livelli di sviluppo. Solitamente, le celle vengono classificate in base all'elettrolita impiegato o alla temperatura operativa. L'elettrolita influisce in modo significativo su vari aspetti, tra cui il range di temperatura di funzionamento, il tipo di ioni coinvolti e la direzione della loro diffusione all'interno della cella, i materiali utilizzati per la costruzione, la composizione dei gas reagenti, il metodo di gestione dei prodotti di reazione, la resistenza meccanica, le modalità d'uso e, infine, la durata della cella stessa.

- CELLE A ELETTROLITA POLIMERICO (PEFC, Polymer Electrolyte Fuel Cell):
usano come elettrolita una membrana polimerica ad elevata conducibilità protonica e funzionano a temperature comprese tra 70 e 100°C.
Gli elettrodi sono strutture porose a base di carbone, su cui è disperso il catalizzatore costituito da platino o sue leghe. Rispetto ad altri tipi di celle presentano una serie di vantaggi: elevata densità di potenza dello stack, assenza di

problemi di corrosione, relativa semplicità costruttiva e rapidità di partenza a freddo (dell'ordine del minuto).

La bassa temperatura operativa è tuttavia fonte di alcuni svantaggi rispetto alle altre tipologie di cella, si ha: una scarsa tolleranza alla presenza del CO nel combustibile oltre a una più difficile integrazione termica fra sistema di trattamento del combustibile e stack.

- CELLE AD ACIDO FOSFORICO (PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell):

operano a temperature intorno ai 200°C e utilizzano come elettrolita una soluzione concentrata di acido fosforico; queste celle rappresentano la tecnologia più avanzata per applicazioni stazionarie, con una commercializzazione già avviata per la cogenerazione nei settori residenziale e terziario (100-200 kW).

I sistemi basati su questa tecnologia offrono un'efficienza elettrica compresa tra il 37% e il 42%, generando calore a una temperatura tale da poter essere utilizzato sia internamente all'impianto che per utenze esterne in applicazioni di cogenerazione. La temperatura operativa è sufficientemente alta da non richiedere l'uso di gas di alimentazione estremamente puri, ma non così elevata da creare problemi ai materiali, consentendo così di alimentare la cella con flussi gassosi derivati da processi di reforming di idrocarburi, senza necessità di complessi stadi di purificazione intermedi.

- CELLE A CARBONATI FUSI (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell):

utilizzano come elettrolita una soluzione di carbonati alcalini, che diventa liquida alla temperatura operativa di 650°C, contenuta in una matrice ceramica porosa. Gli elettrodi sono realizzati in nichel (nichel-cromo all'anodo e ossido di nichel-litio al catodo). Rispetto alle celle a bassa temperatura, le MCFC offrono alcuni vantaggi: cinetiche di reazione più rapide, eliminando la necessità di utilizzare metalli preziosi come catalizzatori; maggiore versatilità nell'impiego dei combustibili, potendo essere alimentate direttamente con gas naturale o distillati leggeri, senza bisogno di una fase di riforma esterna; e la possibilità di cogenerare calore a temperature utili per applicazioni industriali.

Le MCFC permettono di progettare impianti con efficienze superiori (già superiori al 45%, con prospettive di raggiungere il 60-70% in cicli combinati con turbine) rispetto alle celle a bassa temperatura. Tuttavia, le elevate temperature operative e la forte corrosività dell'elettrolita comportano problemi di stabilità strutturale dei componenti della cella, rendendo la tecnologia ancora in fase di sviluppo. Tra le principali criticità ci sono la dissoluzione del catodo in ossido di litio ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$), la sinterizzazione dell'anodo di nichel e la corrosione dei componenti metallici, come i piatti bipolari.

- CELLE A OSSIDI SOLIDI (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell):

operano a temperature elevate (circa 900-1000°C) per garantire una buona conducibilità dell'elettrolita, costituito da un materiale ceramico (ossido di zirconio arricchito con ossido di ittrio). Esistono diverse configurazioni per le SOFC, che variano per forma, dimensioni, spessore dei componenti e geometria dei canali di flusso dei gas reagenti. Le configurazioni più sviluppate attualmente sono la versione tubolare della Siemens Power Generation e quella planare.

I materiali utilizzati nei componenti delle celle e i requisiti richiesti sono generalmente simili, indipendentemente dalla configurazione adottata: l'elettrolita è un ceramico (ossido di zirconio stabilizzato con ossido di ittrio), l'anodo è un cermet di ossido di nichel e ossido di zirconio, mentre il catodo è una manganite di lantanio arricchita con stronzio. Essendo tutti i componenti allo stato solido, si eliminano i problemi di corrosione ed evaporazione tipici delle celle con elettrolita liquido. Grazie alla temperatura elevata, non sono necessari requisiti speciali per il combustibile, né è richiesto un sistema di pre-trattamento, poiché la conversione avviene all'interno dello stack. Questo permette di semplificare notevolmente l'impianto, poiché è possibile alimentare direttamente la cella con combustibili come gas naturale, biogas o gas derivato dal carbone, come accade nelle celle a carbonati.

Le principali sfide tecnologiche rimangono legate al degrado dei materiali e al loro assemblaggio. Si sta lavorando per ridurre le sollecitazioni sui materiali, cercando di abbassare la temperatura di funzionamento dalle attuali 1000°C a circa 700-800°C, senza compromettere significativamente le prestazioni.

- CELLE ALCALINE (AFC, Alkaline Fuel Cell):

funzionano a basse temperature, generalmente tra 70 e 120°C, utilizzando come elettrolita una soluzione acquosa di idrossido di potassio, che può essere fatta circolare all'interno della cella o trattenuta in una matrice di asbesto. Rispetto ad altre celle a bassa temperatura, le AFC offrono alcuni vantaggi: rendimenti elettrici che possono arrivare fino al 65%, componenti con costi contenuti e una lunga durata operativa (dimostrata tra 10.000 e 15.000 ore) grazie alla buona compatibilità dei materiali della cella.

La principale limitazione delle AFC è la scarsa tolleranza alle impurità presenti nei gas reagenti: gli ioni OH reagiscono con i composti del carbonio, anche in tracce minime, complicando l'uso di gas di sintesi ottenuti da processi di reforming e della stessa aria, che contiene tipicamente oltre 300 ppm di CO₂. Di conseguenza, è necessario utilizzare gas estremamente puri o, in alternativa, installare complessi e costosi sistemi di purificazione, rendendo questo tipo di celle meno conveniente per impianti di generazione di potenza stazionaria.

- CELLE A METANOLO DIRETTO (DMFC, Direct Methanol Fuel Cell):

operano a temperature comprese tra 70 e 100°C e utilizzano direttamente il metanolo come combustibile, che viene ossidato elettrochimicamente all'anodo. La possibilità di impiegare il combustibile direttamente all'interno della cella rende le DMFC particolarmente adatte per lo sviluppo di generatori portatili. Questo consente di creare sistemi semplici e compatti, eliminando la necessità di un sistema esterno di riforma del combustibile. Inoltre, la miscela di metanolo e acqua può fungere non solo da combustibile, ma anche da refrigerante per lo stack. Un ulteriore vantaggio è la maggiore semplicità di stoccaggio del metanolo rispetto all'idrogeno.

Attualmente, le celle DMFC raggiungono un'efficienza elettrica intorno al 35% e mostrano una densità di potenza relativamente bassa (200-400 mW/cm²), inferiore a quella delle celle PEFC, pur utilizzando una quantità di catalizzatore significativamente superiore. Tuttavia, l'efficienza potrebbe avvicinarsi ai valori teorici

del 45% operando a temperature più elevate, e miglioramenti nella cinetica dell'ossidazione del metanolo e nell'ottimizzazione degli elettrodi potrebbero incrementare le prestazioni delle celle. La tecnologia DMFC è ancora in fase di ricerca e sviluppo, con diversi problemi da risolvere prima di poter essere applicata su larga scala. I principali ostacoli riguardano la bassa reattività elettrochimica del metanolo, che limita la densità di potenza, e il fenomeno di trasporto del combustibile attraverso la membrana (crossover), che compromette le prestazioni della cella.

AREE DI APPLICAZIONE		
Segmento di mercato	Potenza	Tipo di cella
Applicazioni isolate	0,5 - 10 kW	PEFC, SOFC
Potenza residenziale	1 - 10 kW	PEFC, SOFC
Cogenerazione commerciale e residenziale	50 - 250 kW	PEFC, SOFC
Cogenerazione industriale	200kW - 2MW	MCFC, SOFC
Potenza distribuita	2 - 20 MW	PAFC, MCFC, SOFC
Generazione centralizzata	< 50 MW	MCFC, SOFC
Trasporto	5 - 200 kW	PEFC, SOFC
Generazione portatile e elettronica di consumo	< 100 W	DMFC, PEFC

CAPITOLO 5

NORMATIVA DI RIFERIMENTO

In questa tesi si analizza la possibilità della costruzione di un impianto per lo stoccaggio e la distribuzione di idrogeno presso il laboratorio situato in via Cicognani 5/7, Forlì. Questa tematica è di relativo interesse sia dal punto di vista ecologico che tecnologico, ma non si possono dimenticare anche importanti aspetti sulla sicurezza.

Dato la pericolosità del gas in esame il progetto ha dovuto rispettare diverse indicazioni: quelle del decreto ministeriale del 7 luglio 2023, oltre a quelle dei decreti del 23 novembre 2018 e del 3 febbraio 2016. In più il progetto delle strutture deve SEMPRE rispettare le NTC18, che richiedono una verifica in termini statici, sismici e, in questo specifico caso, anche in condizioni eccezionali quali l'esplosione.

Il primo decreto è il più rilevante, in quanto stabilisce le metodologie per l'analisi del rischio e le misure di sicurezza antincendio relative alla progettazione, realizzazione e gestione di impianti destinati allo stoccaggio e alla produzione di idrogeno.

Al fine di prevenire incendi e garantire la protezione delle persone e dei beni, gli impianti e le attrezzature utilizzate devono:

- ridurre al minimo le cause di rilascio accidentale di gas, nonché il rischio di incendi ed esplosioni;
- limitare, in caso di incendio, i danni a persone, strutture o ambienti;
- assicurare condizioni sicure per l'intervento delle squadre di soccorso.

Baia di carico

sistema responsabile del trasferimento dell'idrogeno attraverso dispositivi per l'erogazione del gas. La baia di carico è equipaggiata con un meccanismo di interruzione che blocca il flusso di idrogeno, sia dal lato dell'impianto che da quello del carro bombolaio, non appena viene attivato il pulsante di emergenza, posizionato vicino alla stazione di rifornimento.

Carro bombolaio

veicolo o vagoni composti da elementi collegati tramite un tubo collettore e fissati stabilmente a un'unità di trasporto. Tra questi elementi rientrano bombole, tubazioni, pacchi di bombole, fusti a pressione e cisterne utilizzate per il trasporto di gas con capacità superiore a 450 litri.

Durante le operazioni di carico e scarico dell'idrogeno gassoso, i tubi che collegano il carro bombolaio all'impianto sono considerati parte integrante dell'installazione.

Il percorso destinato al carro bombolaio, dall'ingresso dell'impianto al punto di carico e scarico, fino all'uscita, deve essere realizzato con pavimentazione adeguata e curve con raggi che permettano al veicolo di muoversi senza necessità di manovre. L'eventuale caricamento del carro bombolaio privo di motrice avviene solo per il tempo strettamente necessario; in tal caso, il carro bombolaio deve essere parcheggiato in modo tale che la motrice possa agganciarlo e trainarlo rapidamente, anche in situazioni di emergenza, verso l'uscita dell'impianto senza richiedere manovre aggiuntive.

Area di sosta del carro bombolaio

Zona designata per la sosta temporanea dei carri bombolai quando non sono in uso con l'impianto, delimitata da segnaletica orizzontale specifica, che corrisponde all'ingombro massimo del carro bombolaio visto in pianta.

Personale addetto

personale adeguatamente informato, formato e addestrato nonché autorizzato ad intervenire anche nella gestione dell'impianto, localmente o a distanza mediante sala controllo remota.

Box

spazio circoscritto da muri perimetrali in calcestruzzo armato o altro materiale con resistenza simile, progettato in modo che le strutture perimetrali siano in grado di mitigare gli effetti di eventuali rilasci, incendi o proiezione di materiali in caso di esplosione. Il box può avere uno o due lati completamente aperti, purché queste aperture non siano rivolte verso aree frequentate da persone non autorizzate o verso parti vulnerabili dell'impianto o delle sue pertinenze. L'altezza delle pareti deve superare di almeno un metro il punto più alto degli elementi pericolosi contenuti all'interno. La pavimentazione e, se presente, la copertura devono essere realizzate in materiali incombustibili, con la copertura leggera. All'interno sono adottate misure adeguate per prevenire la formazione e il ristagno di atmosfere esplosive.

Gruppo di riduzione e stabilizzazione della pressione

insieme di dispositivi progettati per ridurre e stabilizzare la pressione dell'idrogeno e, se necessario, dell'ossigeno destinato all'impianto utilizzatore.

Pacco bombole

insieme di bombole interconnesse, disposte orizzontalmente o verticalmente, supportate da una struttura in metallo e dotate di un unico collettore che raccoglie le uscite di ciascuna bombola. Nella definizione di pacco bombole rientrano anche i CGEM (Container per gas a elementi multipli), unità di trasporto composte da elementi collegati tramite un tubo collettore e montati su un telaio. Tra gli elementi di un CGEM si trovano bombole, tubi, fusti a pressione, pacchi di bombole e cisterne per gas con capacità superiore a 450 litri.

Classificazione degli impianti

Considerando le diverse applicazioni degli impianti di produzione di idrogeno, questi possono essere classificati in base alle pressioni operative dell'idrogeno, come indicato di seguito

$P \leq 0,5 \text{ bar}$
$0,5 \text{ bar} < P \leq 50 \text{ bar}$
$50 \text{ bar} < P \leq 100 \text{ bar}$
$100 \text{ bar} < P \leq 300 \text{ bar}$
$300 \text{ bar} < P \leq 500 \text{ bar}$
$500 \text{ bar} < P \leq 700 \text{ bar}$
$700 \text{ bar} < P \leq 1000 \text{ bar}$

Elementi costitutivi degli impianti.

Gli impianti di stoccaggio dell'idrogeno sono generalmente composti dai seguenti elementi:

- serbatoi per lo stoccaggio dell'idrogeno;
- sistema di regolazione e stabilizzazione della pressione;
- stazione di rifornimento (baie di carico);
- tubazioni di collegamento (elementi che connettono a, b, c per il trasferimento dell'idrogeno);
- area di sosta per i carri bombolai;
- locali destinati a servizi accessori.

Gli elementi a, b, c, d sono considerati critici per la determinazione delle distanze di sicurezza.

Materiali

I materiali utilizzati per la realizzazione degli elementi dell'impianto devono essere compatibili con l'idrogeno alle temperature e pressioni operative. In particolare, la scelta dei materiali deve considerare anche i problemi specifici legati al fenomeno di infragilimento da idrogeno. Per una selezione adeguata, si può fare riferimento alla norma ISO 11114-4.

Nella scelta dei materiali, vengono inoltre valutate le problematiche di permeabilità e porosità all'idrogeno, insieme ai rischi legati alla fatica e all'invecchiamento, considerando le condizioni di utilizzo e la durata prevista per l'impianto.

Accesso all'area

Per garantire l'intervento dei mezzi di soccorso dei vigili del fuoco, il sito deve essere dotato di almeno un accesso con i seguenti requisiti minimi:

- larghezza: 3,50 metri;
- altezza libera: 4 metri;
- raggio di volta: 13 metri;
- pendenza: non superiore al 10%;
- resistenza al carico: almeno 20 tonnellate (8 sull'asse anteriore, 12 sull'asse posteriore, passo 4 metri).

Le aree che ospitano gli elementi critici dell'impianto devono essere recintate con un'altezza minima di 1,8 metri, o comunque progettate in modo da impedire l'accesso non autorizzato e prevenire manomissioni.

Unità di stoccaggio di idrogeno compresso

L'accumulo di idrogeno gassoso, sia come fase intermedia del processo che per stoccaggio all'interno dell'impianto, può avvenire in unità di stoccaggio (collocate in appositi box), costituite anche da più recipienti, con pressione operativa variabile ma non superiore a 1000 bar.

Se il volume complessivo di stoccaggio supera i 6000 Nm³, il box deve essere suddiviso in sezioni (ciascuna contenente un volume non superiore a 6000 Nm³) separate da muri in calcestruzzo armato o altro materiale incombustibile.

Ogni unità di stoccaggio di idrogeno gassoso deve rispettare i seguenti requisiti di sicurezza:

- la struttura di supporto, se presente, deve essere incombustibile e avere una resistenza al fuoco di almeno R60, o essere protetta per garantire prestazioni equivalenti a R60;
- è dotata di dispositivi di sicurezza che impediscono alla pressione di superare il valore di progetto, indipendentemente dalla temperatura di stoccaggio. Questi dispositivi sono installati considerando la tipologia di stoccaggio utilizzata;
- è equipaggiata con un sistema di rilevazione di incendio, temperatura o fiamma, che attiva il sistema di raffreddamento esterno del recipiente;
- ciascuna unità di stoccaggio deve essere isolabile dal resto dell'impianto tramite valvole di emergenza;
- ogni unità è fornita di un sistema per la misurazione della pressione;
- le unità di stoccaggio devono essere disposte all'interno del box in modo da minimizzare il rischio di impatto diretto in caso di rilascio tra unità adiacenti;
- le unità devono essere posizionate a una distanza reciproca e dalle pareti del box tale da permettere agevolmente le operazioni di controllo e manutenzione.

Impianto gas

È il sistema costituito da tubazioni, valvole di intercettazione, scarico e sicurezza, oltre alle apparecchiature che compongono la rete per l'alimentazione, compressione, smorzamento, accumulo e distribuzione del gas, compreso il relativo sistema di emergenza. I materiali utilizzati devono soddisfare i requisiti di sicurezza previsti per le apparecchiature a pressione.

Le pressioni di progetto dell'impianto devono essere almeno del 10% superiori alle massime pressioni operative nominali e, in ogni caso, non inferiori alle pressioni di attivazione delle valvole di sicurezza.

Nella linea di alimentazione delle baie di carico con pressioni superiori a 300 bar, la sovrappressione non deve superare l'1% della pressione di erogazione, con variazioni di pressione non superiori al 4%.

Tubazioni

Le tubazioni rigide e flessibili sono progettate, realizzate e collaudate in conformità al decreto legislativo 15 febbraio 2016, n. 26.

Di norma, vengono installate a vista sopra il suolo; se ciò non fosse possibile, possono essere posizionate in appositi cunicoli carrabili oppure interrato, con una profondità di posa non inferiore a 0,50 metri. Devono essere facilmente ispezionabili e protette da fenomeni di corrosione esterna, urti e sollecitazioni interne al materiale.

Le tubazioni flessibili, utilizzate per i collegamenti tra compressori, carri bombolai e pacchi bombole, devono avere una pressione nominale non inferiore a quella del sistema di condotte in cui vengono inserite..

Valvola di intercettazione comandata a distanza

Si tratta di una valvola che rimane aperta durante il funzionamento normale, ma può essere azionata anche da un punto remoto rispetto alla sua posizione di installazione. Gli elementi del sistema di controllo sono progettati in modo tale da garantire la chiusura automatica della valvola in caso di guasto o rottura di uno di essi.

Valvola di sicurezza

Dispositivo di limitazione della pressione a funzionamento automatico, progettato per evitare che un impianto, o parte di esso contenente gas o vapori, venga sottoposto a una pressione superiore a quella prevista dal progetto.

Valvola di scarico per gli impianti di emergenza

Si tratta di una valvola che rimane chiusa durante il normale funzionamento e può essere azionata anche da una posizione remota rispetto al punto di installazione. Gli elementi del sistema di controllo sono progettati in modo tale da garantire l'apertura automatica della valvola in caso di guasto o rottura di uno di essi.

Costruzioni elettriche

Gli impianti elettrici devono essere realizzati in conformità alla legge 1° marzo 1968, n. 186, considerando la classificazione del rischio elettrico degli ambienti secondo le normative tecniche di riferimento e garantendo il raggiungimento dei seguenti obiettivi di sicurezza antincendio:

- ridurre al minimo il rischio di provocare incendi o esplosioni;
- limitare la diffusione di un incendio attraverso i componenti dell'impianto;
- assicurare che le persone presenti possano evacuare gli ambienti in sicurezza;
- garantire che le squadre di soccorso possano operare in condizioni di sicurezza.

Per raggiungere gli obiettivi precedentemente indicati:

- a) le installazioni dell'impianto sono protette contro il rischio di fulmini e contro la formazione di cariche elettrostatiche, in conformità con le norme tecniche di riferimento;
- b) gli impianti elettrici devono rispettare le seguenti misure di sicurezza:
 1. essere dotati di almeno un dispositivo di sezionamento di emergenza, posizionato in un luogo protetto, in grado di disattivare l'intero impianto. In alternativa, devono essere gestiti tramite procedure descritte nel piano di emergenza per evitare pericoli durante le operazioni di spegnimento;
 2. essere suddivisi in più circuiti terminali, garantendo l'indipendenza elettrica tra i circuiti di alimentazione dei servizi di sicurezza e quelli degli altri servizi;
 3. essere dotati di circuiti protetti dal fuoco per alimentare i servizi di sicurezza che devono funzionare in caso di incendio, secondo le norme tecniche applicabili, con un livello di protezione non inferiore a quanto indicato nella tabella seguente:

Tipo di impianto	Autonomia (min)	Tempi di comunicazione tra alimentazione ordinaria e di sicurezza (sec)
Impianto di illuminazione di sicurezza	60	0,5
Sistemi di controllo	60	15
Impianti di spegnimento e di raffreddamento	120	15

4. L'impianto è dotato di un sistema di messa a terra e di tutte le misure necessarie per proteggere dagli effetti diretti e indiretti delle scariche atmosferiche,

basandosi sul calcolo della probabilità di fulminazione, in conformità con le normative vigenti e le disposizioni tecniche applicabili.

Prevenzione di formazione di miscele esplosive

Per ridurre al minimo il rischio di formazione di miscele esplosive di idrogeno e aria, viene eseguita una valutazione dei rischi e si adottano le misure di protezione necessarie in conformità con quanto previsto dal capitolo V.2 del decreto del Ministro dell'Interno del 3 agosto 2015.

Inoltre, se la portata e la pressione dell'idrogeno gassoso deviano dai limiti di funzionamento normali dell'impianto, come indicato dal costruttore, viene installato un sistema di controllo del processo. Questo sistema interrompe l'alimentazione delle apparecchiature elettriche non classificate secondo la direttiva 2014/34/UE (ATEX) e avvia la ventilazione. Il sistema di ventilazione è progettato per mantenere la concentrazione media di idrogeno gassoso all'interno del locale dell'elettrolizzatore (e in qualsiasi contenitore con apparecchiature contenenti idrogeno) al di sotto dell'1% in volume.

Impianti di rilevazione e allarme.

Gli aspetti pericolosi dell'impianto sono monitorati attraverso l'installazione dei seguenti sistemi:

- sistema di rilevazione, controllo e monitoraggio della temperatura degli elementi pericolosi dell'impianto;
- sistema di rilevazione e controllo delle fughe di gas in tutte le aree dell'impianto dove potrebbe formarsi un'atmosfera esplosiva;
- sistema di rilevazione della fiamma installato in tutte le aree dell'impianto dove potrebbero verificarsi accensioni di eventuali perdite di idrogeno;
- impianto di rilevazione e allerta incendi (IRAI) a protezione dell'intera struttura, dotato di funzioni di controllo, segnalazione, allerta incendio, alimentazione di emergenza, segnalazione manuale e rilevazione automatica dell'incendio.

Spegnimento e raffreddamento

Gli elementi pericolosi dell'impianto sono protetti da una rete di idranti progettata, installata, testata e gestita secondo le migliori pratiche e in conformità con le direttive del decreto del Ministero dell'Interno del 20 dicembre 2012.

Gli stoccaggi di idrogeno compresso, ad eccezione dei pacchi di bombole con volume geometrico inferiore a 1 m^3 , sono protetti anche da impianti di raffreddamento a pioggia. Per garantire l'immediata estinzione di un principio di incendio, sono installati estintori con capacità minima di 27A 89B e carica minima di 6 kg o 6 litri, distribuiti in modo tale da garantire una distanza massima di 20 metri tra ciascun estintore. In base ai risultati della valutazione del rischio di incendio, sono installati anche estintori specifici per altri rischi, posizionati a una distanza non superiore a 15 metri dalle sorgenti di rischio.

Sistema di emergenza (ESS)

L'impianto di produzione è equipaggiato con un sistema di emergenza (Emergency Shutdown System, ESS) che arresta immediatamente l'alimentazione degli elementi pericolosi in caso di pericolo grave e imminente. Questo sistema non può essere disattivato solo tramite i normali sistemi di controllo del processo.

Il sistema può essere attivato automaticamente dai sistemi di rilevazione o dall'IRAI. Inoltre, sono presenti pulsanti di emergenza (Emergency Shutdown Device, ESD) con riarmo manuale, situati vicino agli elementi pericolosi dell'impianto.

Il sistema ESS include dispositivi di blocco per il riavvio che richiedono un intervento intenzionale per ripristinare la produzione di idrogeno. È progettato in modo da garantire che il ripristino non generi condizioni di pericolo.

Distanze di sicurezza

PRESSIONE IDROGENO (bar)	DISTANZE DI SICUREZZA ESTERNA (m)	DISTANZE DI SICUREZZA PROTEZIONE (m)	DISTANZE DI SICUREZZA INTERNA (m)
700 < P ≤ 1000	30	15	15
500 < P ≤ 700	25	15	15
300 < P ≤ 500	20	15	15
100 < P ≤ 300	17	12	12
50 < P ≤ 100	12	8	8
30 < P ≤ 50	8	6	6
10 < P ≤ 30	7	5	5
P ≤ 10	5	3	3

I tratti di tubazione (sia ad alta che bassa pressione) sono considerati elementi pericolosi e devono rispettare le distanze di sicurezza specificate nella tabella, in base al valore di pressione applicabile.

Per quanto riguarda gli edifici destinati alla collettività, le distanze di sicurezza esterne sono raddoppiate, mentre per le cabine di consegna dell'energia elettrica, la distanza di sicurezza è fissata a 22 metri.

CAPITOLO 6

PROGETTO ESEGUITO

6.1 Obiettivo

L'obiettivo del progetto è fornire l'alimentazione di idrogeno necessaria attraverso uno stoccaggio e il relativo sistema di tubazioni per la distribuzione, al fine di testare due celle a combustibile alimentate ad idrogeno nelle sale prova del laboratorio. Sono state esplorate e sviluppate alcune delle soluzioni possibili utilizzando il software SolidWorks, per avere una visione chiara e precisa della realizzazione dell'impianto.

6.2 Caratteristiche dell'impianto

La fornitura e l'installazione del sistema di stoccaggio di idrogeno (H₂) saranno realizzate con le seguenti specifiche:

- pacchi bombole verticali da 25 bombole da 40 litri ciascuna (in alternativa, pacchi verticali da 16 bombole da 40 litri ciascuna);
- pressione minima di imballo: 200 bar;
- numero di pacchi bombole disponibili: 2 pacchi (con volume complessivo di H₂ negli imballaggi a 200 bar = 400/256 Nm³);
- allarme di pressione per gestire il riordino automatico dei pacchi bombole;
- rampe di collegamento per i pacchi bombole.

L'impianto sarà alimentato con idrogeno automotive e verrà realizzata e installata una linea di distribuzione di H₂ con le seguenti caratteristiche:

- pressione massima di esercizio dell'H₂: 300 bar;
- portata massima dell'H₂: 60 kg/h;
- temperatura: 20-30°C;
- rilevatori di pressione in linea con funzioni operative e di sicurezza.

Inoltre, verrà realizzata la fornitura e l'installazione di una linea di gas azoto per:

- consentire all'operatore di depressurizzare la linea prima di scollegare i pacchi;
- permettere agli addetti alle manutenzioni di lavare le linee con gas inerte (azoto);
- garantire uno scarico convogliato del gas (H₂ o N₂) in zona sicura.

6.3 Layout 0

In uno studio precedente si era deciso di posizionare il sistema di stoccaggio all'interno di un box fuori terra, situato nel lato sud-ovest del perimetro del laboratorio (Fig. 19), adiacente a un'area verde di circa 720 m² di proprietà comunale. In questo modo, si sarebbero rispettate tutte le distanze minime di sicurezza, utilizzando pressioni di idrogeno comprese tra 100 bar e 300 bar:

Costruzioni	Distanza minima (m)	Distanza reale (m)
Cabina elettrica ad alta tensione	22	50
Istituto di Istruzione Superiore (ITAER)	34	57
Suolo stradale	17	> 17
Edifici privati	17	17

Con queste distanze l'area per l'installazione dell'impianto può estendersi sia all'interno del terreno (entro la recinzione) del laboratorio, sia sull'area verde comunale (Fig. 19).



Figura 19: Ubicazione box stoccaggio idrogeno layout 0

Per questo motivo, erano state considerate due opzioni (Fig. 20):

- posizionare il sistema di stoccaggio nel suolo pubblico, costruendo un muro di sicurezza tra il box e il laboratorio. In questo caso, la zona interdetta (indicata in giallo) si estenderebbe sia sull'area verde comunale che sul terreno del laboratorio;
- collocare il box all'interno della recinzione del laboratorio, senza occupare suolo pubblico, e aggiungere un secondo muro tra il box e l'area verde. In questa soluzione, la zona interdetta riguarderebbe solo l'area di interesse del laboratorio.

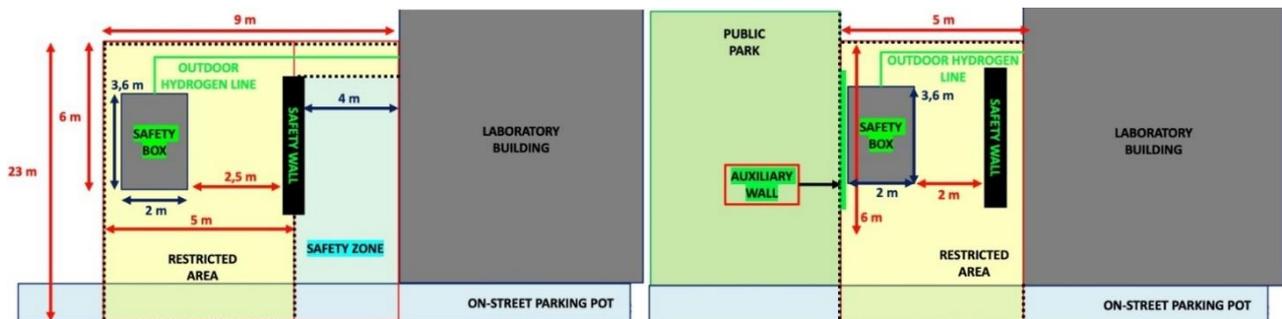


Figura 20: Opzione A vs Opzione B

L'avanzamento del progetto ha evidenziato alcune criticità nei layout che prevedono la costruzione di un box per lo stoccaggio dell'idrogeno fuori terra:

- necessità di utilizzare l'area verde, a causa della distanza insufficiente del box rispetto a una porta di servizio del laboratorio, rendendo quest'ultima accessibile solo a personale autorizzato ad entrare nella zona interdetta;
- posizione distante dalla strada, creando difficoltà nel trasporto e posizionamento dei rack di bombole all'interno del box;
- richiesta di permessi all'amministrazione comunale per costruire una struttura con una base di 3,56 x 1,96 metri e un'altezza di 2,5 metri, con pareti e tetto in cemento armato dello spessore di 16 centimetri.

6.4 Layout 1

A causa dei fattori sopra menzionati, si è deciso di posizionare lo stoccaggio sotterraneo (Fig. 21) in modo da rimanere all'interno della recinzione del laboratorio (con una distanza di 1,5 metri dal confine, come previsto dalla normativa), riducendo al minimo l'utilizzo dell'area verde.

Questa scelta facilita anche il posizionamento dell'idrogeno all'interno del box, poiché è stato creato un passo carraio di 5 metri, rimuovendo circa 3 posti auto, per consentire al carro bombolaio di trasferire i pacchi bombole direttamente nella buca.

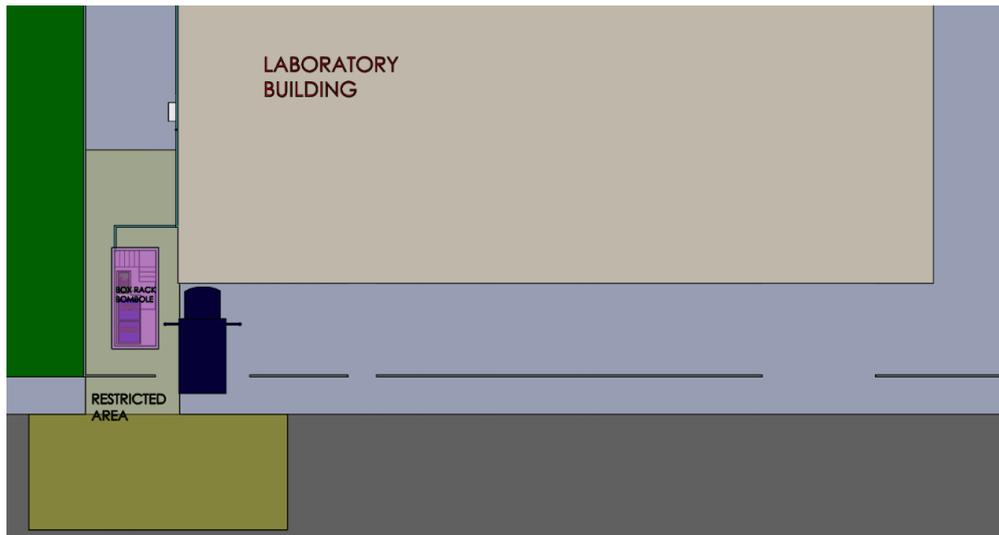


Figura 21: Ubicazione stoccaggio idrogeno layout 1

Gli ingombri del camion gru sono stati stimati in 9,5 metri di lunghezza e 4,1 metri di larghezza, inclusi i stabilizzatori, con un cassone di dimensioni 2,5 metri di larghezza per 9 metri di lunghezza.

Le dimensioni del box sono: lunghezza di 5,4 metri, larghezza di 2,48 metri e altezza di 2,5 metri, con uno spessore dei muri variabile tra 20 e 25 centimetri. All'interno del box sono collocati due pacchi di bombole per l'idrogeno, un pacco per il gas inerte, e sotto le scale è posizionato il gruppo di riduzione (Fig. 22).

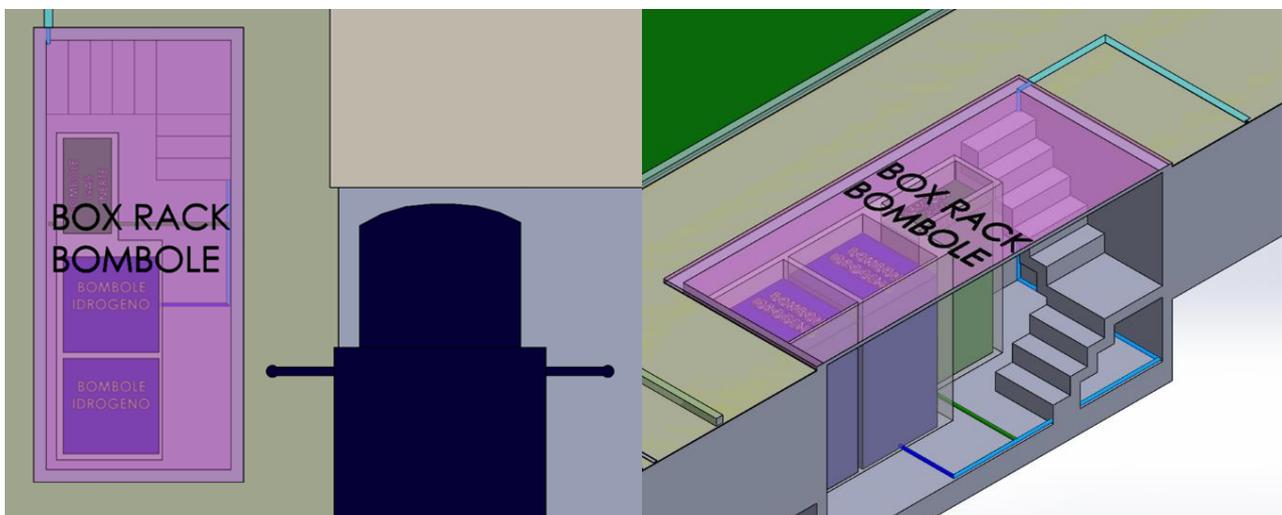


Figura 22: Rappresentazione stoccaggio layout 1

La tubazione del gas percorre tutto il perimetro esterno del laboratorio, seguendo la parte alta della parete (Fig. 23). Lungo tutta la sua estensione, è installata una tettoia per proteggere la tubazione dai raggi UV del sole e prevenire l'espansione dell'idrogeno.



Figura 23: Tubazione idrogeno layout 1

Questa soluzione potrebbe sembrare più fattibile e ragionevole, però a seguito di interlocuzioni avvenute con gli amministratori locali è nata la necessità di spostare lo stoccaggio interrato per evitare interferenze esterne indesiderate ed incontrollate.

6.5 Layout 2

La necessità di spostare lo stoccaggio ha trovato una soluzione nell'inserirlo di fronte all'edificio, tra l'ingresso carrabile e quello pedonale (Fig. 24), per evitare l'interferenza con il plinto dell'edificio, in modo da collocarlo a debita distanza dall'area verde.



Figura 24: Ubicazione stoccaggio idrogeno layout 2

Per gestire le operazioni di carico e scarico delle bombole, è possibile installare un cancello in corrispondenza della buca e richiedere l'attivazione di un passo carraio (Fig. 25). Per consentire al mezzo di scaricare, è necessario liberare almeno 5 posti auto (per

un totale di 12,5 metri di larghezza), dato che il camion è lungo 9,5 metri. La rimozione dei posti auto (e, se necessario, la costruzione di uno scivolo per facilitare l'accesso del camion) non impedirebbe l'accesso all'area, che rimarrebbe accessibile fino a 1,5 metri dalla buca.

Considerando l'alta probabilità di passaggio di persone non autorizzate vicino alla nuova posizione, si è deciso di costruire 3 muri perimetrali attorno al box per delimitare l'area classificata (Fig. 26), con uno spessore di circa 20-25 centimetri. I due muri adiacenti alla porta pedonale e al portone (lati corti) saranno alti 2 metri, mentre il muro rivolto verso la strada sarà alto 1,2 metri (più basso per facilitare il carico e scarico delle bombole).

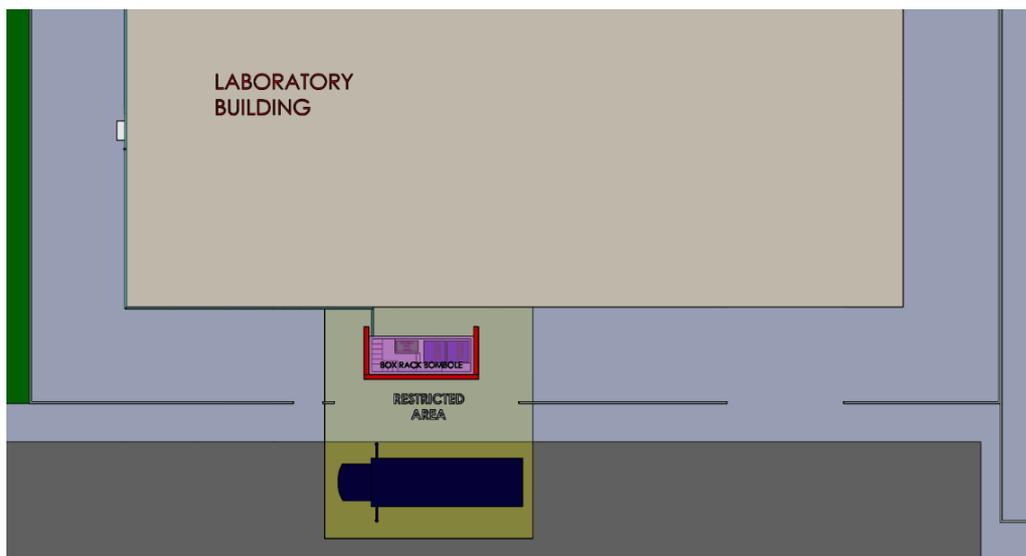


Figura 25: Rappresentazione dall'alto layout 2

Le dimensioni del box in questa configurazione sono leggermente modificate rispetto alla versione precedente per mantenere la distanza di 1,5 metri dal confine. Le nuove dimensioni sono: lunghezza di 5,4 metri, larghezza di 2,0 metri e altezza di 2,5 metri, con uno spessore dei muri compreso tra 20 e 25 centimetri.

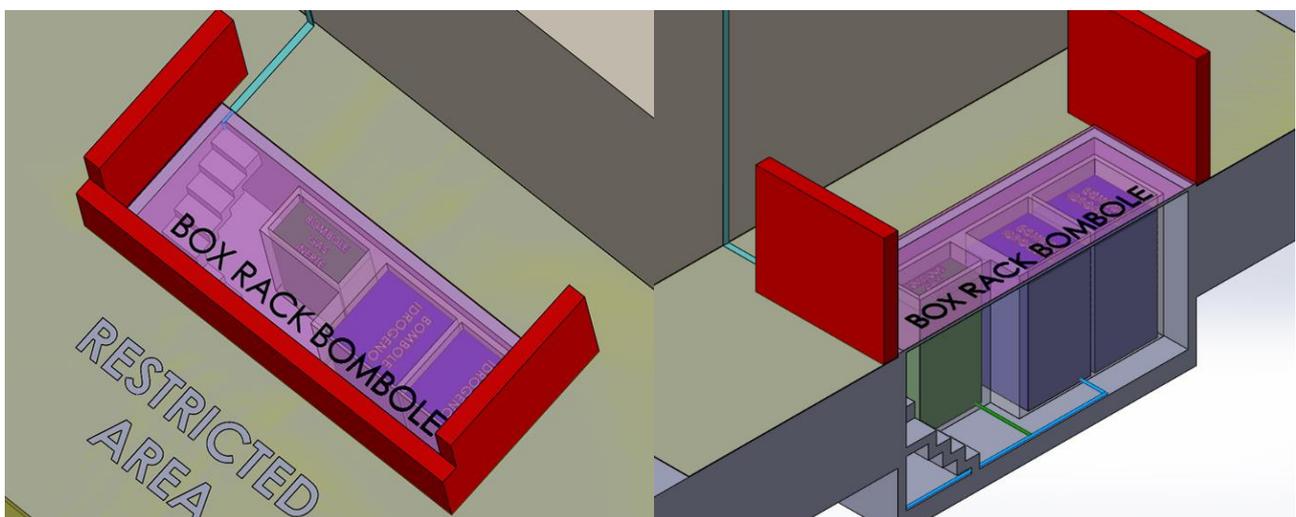


Figura 26: Rappresentazione stoccaggio layout 2

Come nella soluzione precedente, anche in questo caso la tubazione del gas segue tutto il perimetro esterno del laboratorio (Fig. 27), posizionata lungo la parte superiore della parete.



Figura 27: Tubazione idrogeno layout 2

6.6 Layout 3

Una ulteriore soluzione presa in considerazione prevede di collocare le bombole all'interno del laboratorio in armadi dedicati, situati vicino alla sala prove numero 2 (Fig. 28). Questa scelta consente di evitare lavori esterni e semplificare la burocrazia. Le bombole di idrogeno saranno sistemate in 4 armadi, ciascuno con dimensioni di circa 1,2 metri di larghezza, 0,6 metri di profondità e 2,05 metri di altezza.

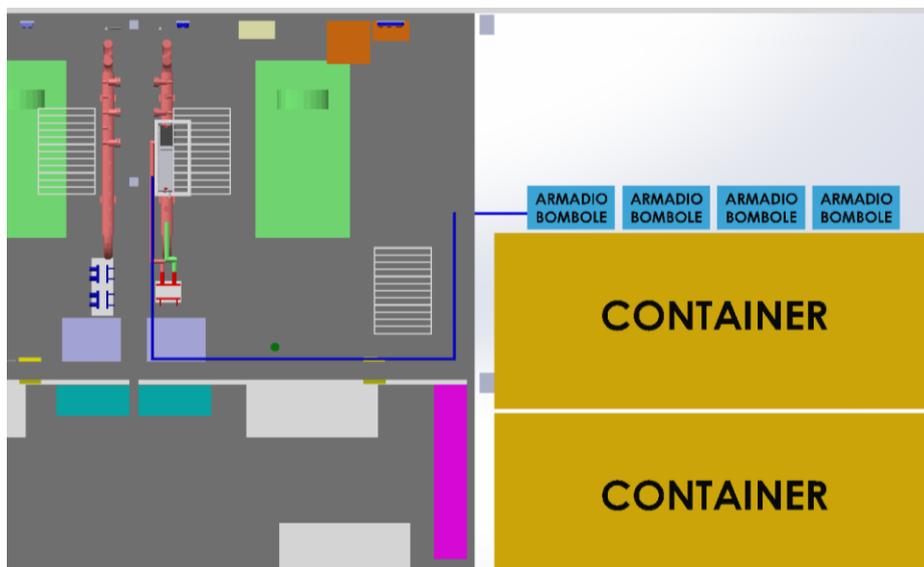


Figura 28: Ubicazione stoccaggio idrogeno layout 3

Gli armadi devono essere conformi alla norma EN UNI 14470-2, che certifica la sicurezza per lo stoccaggio di bombole di gas. Questa norma stabilisce che un armadio destinato allo stoccaggio delle bombole di gas in un edificio deve essere resistente al fuoco.

L'armadio (Fig. 29) deve essere progettato e costruito in modo tale che, in caso di incendio, il suo contenuto non aumenti i rischi o favorisca la diffusione del fuoco per almeno 15 minuti. Inoltre, l'armadio deve essere dotato di un sistema di ventilazione interna per gestire eventuali perdite di gas in quantità ridotta.

Un armadio di sicurezza per bombole di gas deve essere classificato come uno dei seguenti tipi: G15, G30, G60 o G90 minuti. Questi valori indicano i tempi durante i quali la temperatura aumenta di oltre 50K (temperatura misurata vicino alla piastra di serraggio della valvola della bombola). La classificazione di resistenza al fuoco è progettata per garantire un tempo sufficiente affinché il personale possa evacuare l'area e i vigili del fuoco possano intervenire prima che le bombole di gas compresso diventino instabili.

La resistenza al fuoco dell'armadio per lo stoccaggio delle bombole di gas compresso è determinata tramite una prova di tipo. Durante questo test, l'armadio viene riscaldato in un forno secondo una curva tempo-temperatura, e si misura l'aumento della temperatura su una superficie della bombola di gas situata all'interno dell'armadio. L'aumento della temperatura sulla superficie della piastra di serraggio della valvola della bombola non deve superare i 50K.

Gli armadi devono essere equipaggiati con aperture per l'ingresso e l'uscita dell'aria, che permettano il collegamento a un sistema di ventilazione:

- se si utilizzano gas infiammabili, che potrebbero alimentare un incendio, il volume d'aria all'interno dell'armadio deve essere ricambiato almeno 10 volte all'ora;
- se si utilizzano gas tossici, il volume d'aria deve essere ricambiato almeno 120 volte all'ora.

La pressione differenziale non deve superare i 150 Pascal e il sistema di ventilazione deve mantenere una pressione interna inferiore rispetto all'atmosfera esterna..

Un sistema adeguato deve essere installato all'interno dell'armadio per garantire che le bombole di gas non si inclinino. Inoltre, l'armadio deve essere progettato per facilitare l'inserimento e il ritiro delle bombole con il massimo della sicurezza e il minimo sforzo manuale.



Figura 29: Armadio bombole

Gli armadi per le bombole sono collegati a una tubazione che arriva fino al muro condiviso tra le due celle, permettendo così l'uso dell'idrogeno in entrambe.

Nella sala prove 2, in prossimità della parete comune tra le cabine di prova, è stato progettato un telaio per il posizionamento del misuratore di portata idrogeno AVL-Hytron (Fig. 30) in grado di consentire il posizionamento dell'attrezzatura ottimizzando l'adattamento alle tubazioni e alle valvole esistenti.

Sono state sviluppate due opzioni differenti:

1. nella prima, le due unità non sono allineate verticalmente ma sfalsate, con il modulo UUT posizionato più avanti rispetto al modulo MAIN;
2. nella seconda, i moduli sono allineati verticalmente, uno sopra l'altro.

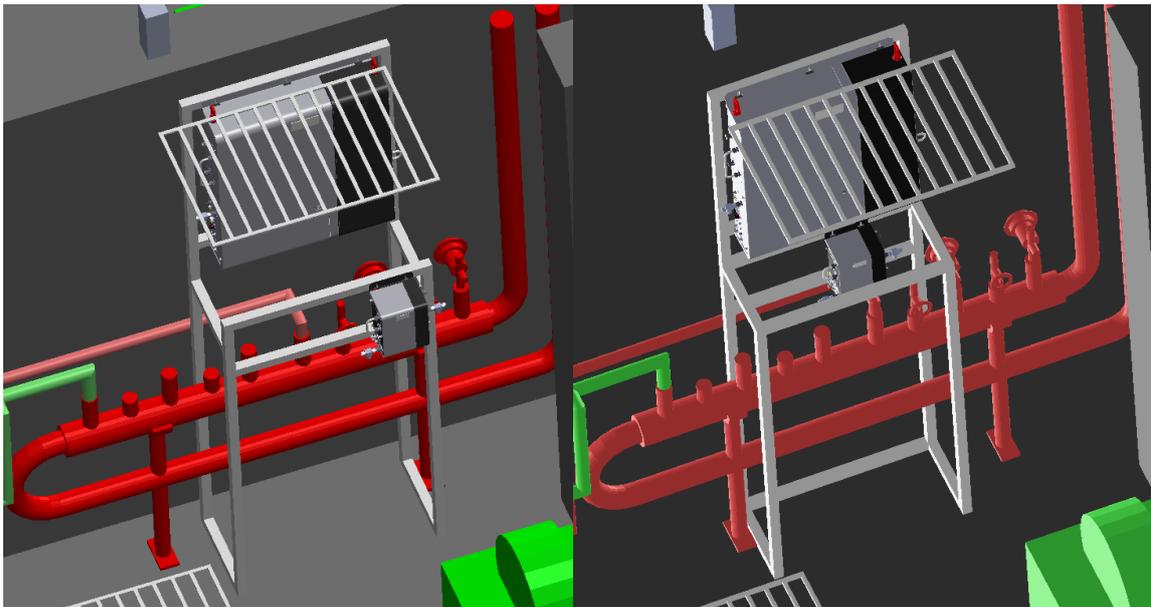


Figura 30: Rappresentazione misuratore di portata AVL-Hytron

CAPITOLO 7

CONCLUSIONI

Questo lavoro di tesi mi ha consentito di approfondire l'importanza dell'idrogeno come vettore energetico e di comprendere come, pur essendo un elemento con potenziali rischi, non sia così difficile da utilizzare come spesso si immagina.

La tesi è il risultato del lavoro svolto durante il tirocinio, periodo in cui ho avuto modo di comprendere quanto impegno sia necessario per sviluppare un nuovo progetto, in particolare per un impianto a idrogeno. Ho potuto constatare l'enorme quantità di regolamenti da rispettare, e ho visto in prima persona come non sia sempre semplice soddisfare tutte le esigenze richieste.

Essenziale è stata la padronanza del software SolidWorks, che ha reso possibile l'intero svolgimento del tirocinio. Avevo già avuto modo di utilizzarlo in diversi corsi durante il mio percorso accademico, ma grazie a questa esperienza sono riuscito ad approfondirne ulteriormente la conoscenza.

Desidero infine ringraziare il professore Ing. Enrico Corti e l'Ing. Giacomo Silvagni, per i preziosi consigli e per la disponibilità in ogni step della realizzazione dell'elaborato; oltre all'Università di Bologna, per avermi offerto questa opportunità di crescita, sia sul piano accademico che personale.

BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

Celle a combustibile, Stato di sviluppo e prospettive della tecnologia, Maria Ronchetti, ENEA

Pidatella, Ferrari Aggradi, Pidatella, Corso di meccanica, macchine ed energia © Zanichelli 2012

R. A. Michelin , A. Munari - “Fondamenti di Chimica per Ingegneria” -CEDAM Padova 1996

lista delle attività soggette, sito dei VVFF, DM07/07/23 per la produzione/stoccaggio idrogeno

DM 23/10/18 per i distributori di idrogeno

DM03/02/16 per lo stoccaggio di gas infiammabili

Norma EN14470-2 armonizzazione europea in materia di stoccaggio di prodotti chimici e bombole di gas

I microrganismi per la produzione di idrogeno: una via a basso impatto ambientale che sfrutta fonti di energia rinnovabili, Roberto De Philippis

De Filippis, P., (2022), Ricerca di sistema elettrico: Tecniche di campionamento e rimozione di tar e particolato contenuti nel syngas da gassificazione del carbone, Enea, Sapienza Università di Roma

SITOGRAFIA

<https://www.sorgenia.it/guida-energia/impatto-ambientale-del-consumo-di-energia-elettrica>

<https://www.ispionline.it/it/pubblicazione/fact-checking-i-cambiamenti-climatici-10-grafici-32170>

<https://www.sorgenia.it/guida-energia/idrogeno-che-cose>

<https://it.wikipedia.org/wiki/Idrogeno>

<https://mitsidi.com/it/as-formas-de-producao-de-hidrogenio/>

<https://chimicamo.org/chimica-generale/produzione-di-idrogeno-da-idrocarburi/>

<https://www.energoclub.org/page/gassificazione-del-carbone>

<https://blog.wika.it/applicazioni/le-reazioni-di-ossidazione-parziale-pox-rappresentano-una-sfida-per-la-termocoppia-e-altri-strumenti-di-misura>

https://it.wikipedia.org/wiki/Reformer_a_metanolo

<https://www.biosost.com/index.php/sostenibilita/progetti-sostenibili/1146-29-04-23>

<https://www.rse-web.it/rapporti/logistica-di-trasporto-e-distribuzione-dellidrogeno-701/>

https://it.wikipedia.org/wiki/Elettrolisi_dell%27acqua

<https://simplifhy.com/elettrolisi-la-tecnologia-che-trasforma-lelettricit%C3%A0-in-idrogeno/>

https://it.wikipedia.org/wiki/Produzione_di_idrogeno

<https://energycue.it/idrogeno-stoccaggio-mondo-applicazioni-fisse-mobili/19013/>

<https://www.fieraidrogeno.com/stoccaggio-dellidrogeno-in-idruro-metallico-24179#:~:text=Nei%20serbatoi%20di%20idruro%20metallico,di%20assorbire%20e%20ri lasciare%20idrogeno>

<https://www.tuvsud.com/it-it/temi/idrogeno/servizi-per-l-idrogeno/idrogenodotti#:~:text=In%20generale%2C%20l'idrogeno%20pu%C3%B2,siste mi%20di%20stazioni%20di%20rifornimento>

<https://www.iris-display.com/info/il-trasporto-dellidrogeno.html?srsltid=AfmBOopxRl8gNbGRqnqLukjfQjnfRdXPbUvf3fNNVAAF610U5WHRkSX2>

FONTI FIGURE

Figura [1, 2] <https://www.ispionline.it/it/pubblicazione/fact-checking-i-cambiamenti-climatici-10-grafici-32170>

Figura [3] <https://www.climalteranti.it/2020/12/14/il-nuovo-obiettivo-climatico-dellunione-europea-e-abbastanza-ambizioso/>

Figura [4] <https://www.e-nsight.com/2020/10/20/idrogeno-steam-reforming/>

Figura [5] https://it.m.wikipedia.org/wiki/File:IGCC_diagram.svg

Figura [6] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110016824005003>

Figura [7] <https://chimicamo.org/chimica-generale/sintesi-del-metanolo-aspetti-termodinamici-e-cinetici/>

Figura [8] <https://www.birdys.eu/energia-verde/hepico/imp-gassif-biom-vegetale/>

Figura [9] https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-a-direct-biophotolysis-and-b-indirect-biophotolysis-for_fig4_346529978

Figura [10] <https://byjus.com/jee/water-electrolysis/>

Figura [11] <https://elettricomagazine.it/news-tecnologia/7-colori-idrogeno-processi-produzione/>

Figura [12, 14] <https://www.energycue.it/2020/07/01/idrogeno-stoccaggio-mondo-applicazioni-fisse-mobili/>

Figura [13] <https://italiavola.com/2021/12/10/airbus-come-conservare-lidrogeno-liquido-per-un-volo-a-emissioni-zero/>

Figura [15] <https://etekware.com/it/lithium-ion-battery-conductive-agents/>
https://www.researchgate.net/figure/Structural-differences-between-carbon-nanotube-and-carbon-nanofiber-produced-by-plasma_fig1_3435712

Figura [16] <https://www.tuv-nord.com/it/it/comunicazione-e-news/detail/article/idrogeno-green-100-milioni-di-mase-per-elettrolizzatori-perche-scegliere-di-investire-nel-futuro-verde-con-tuev-nord-italia/>

Figura [17] <https://www.gardnerdenver.com/pt-pt/transport/industries/cryogenics>

Figura [18] <https://www.savingdoctors.it/quali-sistemi-esistono-per-immagazzinare-lenergia-prodotta-dai-pannelli-fotovoltaici-oltre-alle-classiche-batterie/>

Figura [19, 20, 24] fornite dall'università di Bologna

Figura [21, 22, 23, 25, 26, 27, 28, 30] catture schermo dei file Part di SolidWorks realizzati durante il tirocinio

Figura [29] <https://www.ahsi.it/prodotto/armadi-sicurezza-bombole>