

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale

in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

**Analisi del ruolo dell'idrogeno nella transizione
energetica e relativa analisi tecno-economica
sulla validità degli idruri metallici rispetto alle
soluzioni di stoccaggio tradizionale**



Relatore

prof. Massimo Santarelli

Relatore aziendale

Ing. Marco Tartaglino

Candidato

Marco Biasion

Marzo 2023

A te Papà ...

Abstract

Lo scopo della presente tesi di laurea sviluppata durante il periodo di tirocinio presso Baglioni S.P.A., azienda leader nella produzione di apparecchiature in pressione per lo stoccaggio e il processo, è quello di analizzare il ruolo dell'idrogeno nell'ambito del più ampio tema della transizione energetica.

Si intende, quindi, “disegnare” un quadro esaustivo dei processi di gestione dell'idrogeno con particolare attenzione ai metodi a minor impatto ambientale. La fase iniziale dell'analisi riguarda i vari metodi di produzione, il confronto tra le modalità di stoccaggio tradizionale e quelle più innovative come l'utilizzo degli idruri metallici per lo stoccaggio “solido” ed infine le opportunità del suo utilizzo nello scenario tecnico ed energetico attuale e futuro. Tale mercato è in grande crescita, in particolare per applicazioni e studi sulla sostenibilità e del suo impatto sulla società moderna.

Viene presentato lo stato dell'arte delle diverse fasi descritte precedentemente e delle varie apparecchiature che le riguardano. In seguito, si elabora un caso di studio in collaborazione con l'azienda ospitante riguardante la suddetta tecnologia e la sua applicazione, così da aiutare a comprendere in modo più chiaro una “semplice” possibilità di implementazione in una situazione reale.

Nelle sezioni finali, infine, si valutano i parametri techno-economici sulla fattibilità e sulle possibilità concrete di applicazione riferiti al caso di studio in esame e si traggono delle conclusioni sul mondo dell'idrogeno, sul suo mercato e su un suo futuro prossimo, con l'obiettivo di valutare un eventuale ingresso nel mercato per l'azienda ospitante.

Abstract - *English version*

The purpose of this thesis developed during the internship period at Baglioni S.P.A., a leading company in the production of pressure equipment for storage and processing, is to analyze the role of hydrogen within the broader theme of transition energy.

We therefore intend to "draw" an exhaustive picture of the hydrogen management processes with particular attention to methods with lower environmental impact. The initial phase of the analysis concerns the various production methods, the comparison between traditional storage methods and the more innovative ones such as the use of metal hydrides for "solid" storage and finally the opportunities for its use in the technical and energy scenario current and future. This market is growing rapidly, in particular for applications and studies on sustainability and its impact on modern society.

The state of the art of the different phases described previously and the various equipment that concern them is presented. Subsequently, a case study is developed in collaboration with the host company regarding the aforementioned technology and its application, to help understand more clearly a "simple" possibility of implementation in a real situation.

Finally, in the final sections, the techno-economic parameters on the feasibility and concrete possibilities of application relating to the case study in question are evaluated and conclusions are drawn on the world of hydrogen, on its market and on its near future, with the objective of evaluating a possible entry into the market for the host company.

Indice

1. Introduzione	1
1.1 La transizione energetica.....	1
1.2 La molecola dell'idrogeno.....	1
1.3 Economia dell'idrogeno.....	1
1.4 Sfide e problemi per lo stoccaggio	4
2. Produzione idrogeno	7
2.1 Produzione tradizionale.....	7
2.2 Produzione idrogeno "verde"	8
2.2.1 Introduzione elettrolisi.....	8
2.2.2 Caratteristiche generali delle celle per l'elettrolisi dell'acqua	9
2.2.3 Elettrolisi Alcalina.....	11
2.2.4 Elettrolisi a membrana a scambio protonico (PEM).....	12
2.2.5 Elettrolisi a celle a ossidi solidi (SOEC)	15
2.2.6 Elettrolisi AEM (Anion Exchange Membrane).....	18
2.2.7 Elettrocatalisi nell'elettrolisi	20
2.2.8 Confronto delle prestazioni	22
2.2.9 Prospettive future	23
2.2.10 Limitazioni e sfide	24
2.2.11 Vari obiettivi internazionali per l'elettrolisi dell'acqua	25
2.2.12 Riflessione finale elettrolisi	28
3. Stoccaggio idrogeno	29
3.1 Soluzioni stoccaggio tradizionali	30
3.1.1 Stoccaggio di gas compresso o in forma liquida	30
3.1.2 Stoccaggio sotterraneo dell'idrogeno	31
3.2 Nuove prospettive.....	31
3.2.1 Stoccaggio solido H ₂	32
3.2.2 Stoccaggio come materiale di trasporto (LOHC).....	35
4. Idruri metallici	37
4.1 Proprietà del materiale.....	37
4.2 Requisiti delle applicazioni	40

4.2.1	Applicazioni stazionarie.....	41
4.2.2	Applicazioni per la mobilità	41
4.3	Produzione, attivazione, manipolazione e miglioramenti delle proprietà	41
4.4	Riflessioni finali sugli idruri metallici	42
5.	Utilizzi idrogeno	45
5.1	Reagente.....	45
5.2	Carburante.....	46
5.3	Vettore energetico	46
5.4	Richieste future del mercato	47
6.	Caso di studio: progetto applicativo presso Baglioni S.p.A.....	49
6.1	Informazioni sull'azienda ospitante.....	49
6.2	Descrizione generale	49
6.3	Procedura operativa	50
6.4	Schema semplificato impianto.....	51
6.5	Forno di verniciatura	51
6.6	Stoccaggio dell'idrogeno	53
6.6.1	Stoccaggio gassoso.....	54
6.6.2	Stoccaggio solido	54
6.7	Elettrolizzatore	57
6.8	Pannelli fotovoltaici.....	60
6.9	Altre possibilità applicative.....	60
6.10	Applicazioni future	61
7.	Analisi Economica	63
7.1	Metodologia	63
7.2	Stoccaggio idrogeno	64
7.2.1	H ₂ gassoso compresso a 30 bar	65
7.2.2	Stoccaggio "solido" con idruri metallici.....	66
7.3	Assunzioni e aspetti economici.....	67
7.4	Spese in conto capitale	67
7.5	Costi capitali diretti stoccaggio	68
7.5.1	Costo delle attrezzature	68
7.5.2	Costo del terreno	71
7.5.3	Costi capitali indiretti	71

7.6	Spese operative stoccaggio.....	71
7.7	Risultati analisi stoccaggio	74
7.7.1	KPI tecnici	74
7.7.2	KPI economici	75
7.8	Valutazione economica elettrolizzatore	78
7.8.1	CAPEX.....	79
7.8.2	OPEX.....	79
7.8.3	TCO e LCoE elettrolizzatore	80
7.9	Forno	80
7.10	Risultati analisi tecno-economica	81
7.11	Punti da migliorare.....	86
8.	Analisi sulla sicurezza e la burocrazia necessarie.....	87
8.1	Pericolosità idrogeno.....	87
8.2	Normativa sulla sicurezza	88
8.2.1	Precauzioni di carattere generale	88
8.2.2	Materiali	88
8.2.3	Distanze di sicurezza.....	89
8.3	Differenze tra i metodi di stoccaggio.....	90
9.	Incentivi a livello italiano ed Europeo.....	91
9.1	Risorse a disposizione.....	91
9.2	Progetti ammissibili.....	92
9.3	Documentazione da presentare.....	92
10.	Conclusioni	95
11.	Ringraziamenti.....	97
12.	Bibliografia	99

Indice delle figure

Figura 1. Schema sull'economia dell'idrogeno [4]: produzione da fonti rinnovabili tramite elettrolisi, diverse possibilità di stoccaggio e successivo utilizzo per il riscaldamento, la mobilità, l'industria e l'energia	2
Figura 2. Il principio base di funzionamento di una cella a combustibile PEM [5]	3
Figura 3. Stato attuale dei sistemi di stoccaggio dell'idrogeno: densità volumetrica e gravimetrica dell'idrogeno dei sistemi di stoccaggio dell'idrogeno già sviluppati rispetto agli obiettivi del DOE degli Stati Uniti [66].....	5
Figura 4. Schema di processo elettrolisi PEM [14]	10
Figura 5. Tensione media delle celle rispetto alla densità di corrente misurata sullo short stack AWE a 5 celle a 80 °C e diverse pressioni di esercizio [18]	12
Figura 6. Rappresentazione schematica (sezione trasversale) di una cella di elettrolisi PEM. 1: Membrana rinforzata con PTFE, strati catalitici; 2/2': strati di trasporto porosi; 3/3': distanziatori; 4/4': disturbatori di flusso, piastre; 5/5: piastre terminali. [24]	13
Figura 7. Sala di elettrolisi dell'acqua PEM dell'EnergiePark a Magonza, Germania [37].....	14
Figura 8. Dipendenza dalla temperatura dei principali parametri termodinamici dell'elettrolisi dell'acqua [38]	16
Figura 9. Schema di una cella SOEC che mostra i componenti interni [40].....	17
Figura 10. Unità multistack per elettrolisi dell'acqua a ossido solido [41]	17
Figura 11. Diagramma di flusso AEM semplificato [42].....	19
Figura 12. Diagramma schematico della cella AEM [43].....	20
Figura 13. Confronto delle curve i-V tipiche misurate su celle di elettrolisi dell'acqua alcaline, PEM e SOEC [40].....	22
Figura 14. Architettura di rete della rete elettrica con sistema di accumulo dell'energia basato sull'idrogeno	24
Figura 15. Domanda globale di idrogeno per settore nello scenario Net Zero, 2020-2030 [46].....	26
Figura 16. Numero di progetti per i prossimi anni e capacità installate.....	27
Figura 17. Capacità di stoccaggio rispetto perdita della carica per diverse forme di stoccaggio dell'energia	29
Figura 18. Confronto tra energia specifica (energia per massa o densità gravimetrica) e densità di energia (energia per volume o densità volumetrica) per diversi combustibili basati su LHV [55].....	29
Figura 19. Diagramma schematico p-T che presenta la linea di equilibrio per tre ipotetici idruri metallici che possiedono un'entalpia di dissociazione crescente, cioè $\Delta H_1 < \Delta H_2 < \Delta H_3$ [56].....	33
Figura 20. Prototipo di serbatoio di stoccaggio NaAlH_4 sviluppato nei laboratori GKSS [60].	34
Figura 21. a) PCI ideale a diverse temperature con il corrispondente grafico; b) di van't Hoff e c) PCI reale con isteresi e pendenza di plateau; c) grafico del PCI reale, adattato da [68].....	39
Figura 22. Densità di energia volumetrica e gravimetrica per diverse tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno [1].....	40
Figura 23. Schema semplificato dell'impianto del caso di studio [76],[77]	51
Figura 24. Diagramma di flusso per simulazione in Aspen Plus.....	53
Figura 25. Immagine serbatoi ad idrogeno compresso dal catalogo di Baglioni SpA [78].....	54
Figura 26. Modulo di base per il sistema di stoccaggio solido a idruri metallici offerto da MetHydor [77].....	56
Figura 27. Funzionamento di una sezione di più moduli dello stoccaggio solido a idruri metallici offerto da MetHydor [77].....	57

Figura 28. Produzione giornaliera da un impianto fotovoltaico da 3 kWh nei diversi mesi dell'anno in Italia [79].....	58
Figura 29. Elettrolizzatore alcalino Baby PIEL M della Mc Phy [78].....	59
Figura 30. Componenti della BoP di un processo con elettrolizzatore alcalino forniti da Baglioni SpA [74].....	60
Figura 31. Una tipica rappresentazione di un sistema elettrolizzatore - stoccaggio idrogeno - cella a combustibile [80].....	61
Figura 32. Confronto in termini di densità gravimetriche tra differenti tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno [4].....	63
Figura 33. Balance of Plant (BoP) per sistema di stoccaggio H ₂ gassoso [5].....	65
Figura 34. Stoccaggio di H ₂ in idruri metallici: Costo in conto capitale intero sistema di stoccaggio con dati da letteratura [7] [8].....	69
Figura 35. Costo in conto capitale per sistema di stoccaggio a idruri metallici – sistemi di piccole e medie dimensioni [7] [8].....	70
Figura 36. CAPEX per diverse tecnologie di accumulo H ₂	76
Figura 37. OPEX per diverse tecnologie di accumulo H ₂	76
Figura 38. TCO per diverse tecnologie di accumulo H ₂	77
Figura 39. Tabella riassuntiva modelli e proprietà prodotti Piel McPhy [15].	78
Figura 40. Immagine modello Piel M (nel caso studio è stato scelto il modello più grande H [15].....	79
Figura 41. TCO elettrolizzatore.....	80
Figura 42. CapEx e OpEx per i 3 scenari del caso di studio	82
Figura 43. TCO per i 3 scenari del caso di studio.....	83
Figura 44. Andamento del TCO durante la vita dell'impianto.....	84

Indice delle Tabelle

Tabella 1. Confronto tra le principali tecnologie di elettrolisi dell'acqua	9
Tabella 2. Principali caratteristiche delle tecnologie di elettrolisi discusse.....	20
Tabella 3. Principali caratteristiche tecnico-economiche delle diverse tecnologie di elettrolisi [47]....	27
Tabella 4. Caratteristiche tecnico-economiche degli elettrolizzatori alcalini e PEM [48].....	28
Tabella 5. Stato dell'arte e futuri obiettivi della produzione dell'idrogeno da fonti rinnovabili per stoccaggio e gestione della rete [49].....	28
Tabella 6. Stato tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno	30
Tabella 7. Capacità di stoccaggio e densità di energia di diverse tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno e materiali per idruri metallici [4].....	38
Tabella 8. Peso e volume dello stoccaggio solido a idruri metallici interstiziali per diverse applicazioni mobili [4].....	41
Tabella 9. Vantaggi e svantaggi degli idruri metallici discussi [4].....	43
Tabella 10. Risultati dei flussi in ingresso e uscita dalla camera di combustione del forno di verniciatura.....	53
Tabella 11. Caratteristiche del modulo di base Hydor S 20 [77]	56
Tabella 12. Caratteristiche della serie Piel (modelli baby, P, M, H) forniti dal catalogo di McPhy [78]	59
Tabella 13. Lista dei principali KPI tecnici	64
Tabella 14. Lista dei principali KPI economici.....	64
Tabella 15. Assunzioni regime di lavoro per sistema di stoccaggio del caso di studio.	65
Tabella 16. Assunzioni economiche e sulle principali utenze.....	67
Tabella 17. Assunzioni di costo per chiller e pompe di calore [9]	70
Tabella 18. Costi capitali indiretti espressi come percentuale del costo di acquisto [3].....	71
Tabella 19. Assunzioni sulla vita utile dei componenti	72
Tabella 20. Tassi di ammortamento MACRS adottati nel presente studio [11]	73
Tabella 21. KPI tecnici provenienti dalla letteratura o dati produttori per differenti tecnologie di stoccaggio H2.....	75
Tabella 22. Confronto LCoS per le due tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno analizzate.....	78
Tabella 23. OPEX elettrolizzatore	79
Tabella 24. Risparmi derivati dall'utilizzo di idrogeno verde	81
Tabella 25. Risultati analisi economica sui 3 scenari del caso di studio	82
Tabella 26. Calcolo emissioni di CO2 risparmiate.....	85
Tabella 27. Distanze di sicurezza per apparecchiature che utilizzano l'idrogeno	89

1. Introduzione

1.1 La transizione energetica

In un mondo in cui il consumo di energia, in tutte le sue forme, è sempre più intenso e diffuso, lo sforzo globale per allontanarsi dalla dipendenza dai combustibili fossili si sta rendendo sempre più intenso ed evidente. Non solo per le chiare implicazioni ecologiche e di rispetto per l'ambiente, ma anche per motivi prettamente economici, di sostenibilità e di sicurezza energetica. Quest'ultimo è un termine molto utilizzato negli ultimi anni proprio perché come conseguenza a crisi ambientali e sanitarie, conflitti e tensioni politiche, molti stati si sono trovati in grandissime difficoltà e i prezzi delle materie prime come quelli dell'energia sono saliti a livelli insostenibili. È evidente come la disponibilità di rifornimenti energetici affidabili e a prezzi ragionevoli sia fondamentale e di conseguenza sostenibilità e indipendenza energetica diventano un obiettivo chiave verso la transizione energetica. Inoltre, l'odierno sistema di produzione e fruizione dell'energia non può essere sostenuto per sempre, arriverà un giorno in cui estrarre combustibili fossili sarà sconveniente, un giorno in cui l'energia impiegata per l'estrazione sarà maggiore di quella che si può ricavare dai materiali estratti. In questo panorama è ovvio e necessario di dover cercare un ciclo energetico nuovo, sostenibile e il più pulito possibile.

Secondo i dati forniti annualmente dal *Global Hydrogen Review* [1], si può apprezzare come il panorama energetico globale sta subendo un notevole cambiamento mentre il mondo si impegna a combattere il cambiamento climatico e a migliorare la sicurezza energetica passando a fonti energetiche più pulite e sostenibili. In questo contesto, l'idrogeno a basse emissioni è emerso come uno strumento importante per decarbonizzare i settori in cui le emissioni sono difficili da abbattere. Di conseguenza, i governi hanno rafforzato i propri impegni per raggiungere l'obiettivo di zero emissioni nette (NZE) [2] e l'idrogeno è diventato parte integrante dei loro piani e molte potenze economiche hanno recentemente adottato nuove strategie industriali, con le tecnologie dell'idrogeno come elemento chiave. Eppure, nonostante questo slancio, ci sono ancora sfide significative da affrontare per sfruttare tutto il potenziale dell'idrogeno.

1.2 La molecola dell'idrogeno

L'idrogeno [3] è il primo elemento chimico della tavola periodica degli elementi, ha come simbolo H e come numero atomico 1. Allo stato elementare esiste sotto forma di molecola biatomica, H₂, che a pressione atmosferica e a temperatura ambiente (298 K) è un gas incolore, inodore, altamente infiammabile, con un punto di ebollizione di 20,27 K e un punto di fusione di 14,02 K. L'idrogeno è l'elemento più leggero e più abbondante di tutto l'universo osservabile. È presente nell'acqua (11,19%) e in tutti i composti organici e organismi viventi. L'idrogeno forma composti con la maggior parte degli elementi, spesso anche per sintesi diretta.

1.3 Economia dell'idrogeno

Bisogna precisare una cosa: l'idrogeno non è una fonte di energia. Pur essendo l'elemento più abbondante nell'Universo, non esistono sulla Terra cave di idrogeno gassoso molecolare (H₂) o simili. Piuttosto, l'idrogeno è un vettore energetico, ossia un mezzo nel quale è possibile immagazzinare energia ed utilizzarla al momento del bisogno, anche lontano dal luogo di produzione.

L'”economia dell'idrogeno”, analogamente a qualsiasi altra economia energetica, si fonda su tre punti principali:

- produzione di idrogeno;
- stoccaggio dell'idrogeno;
- conversione in energia utile.

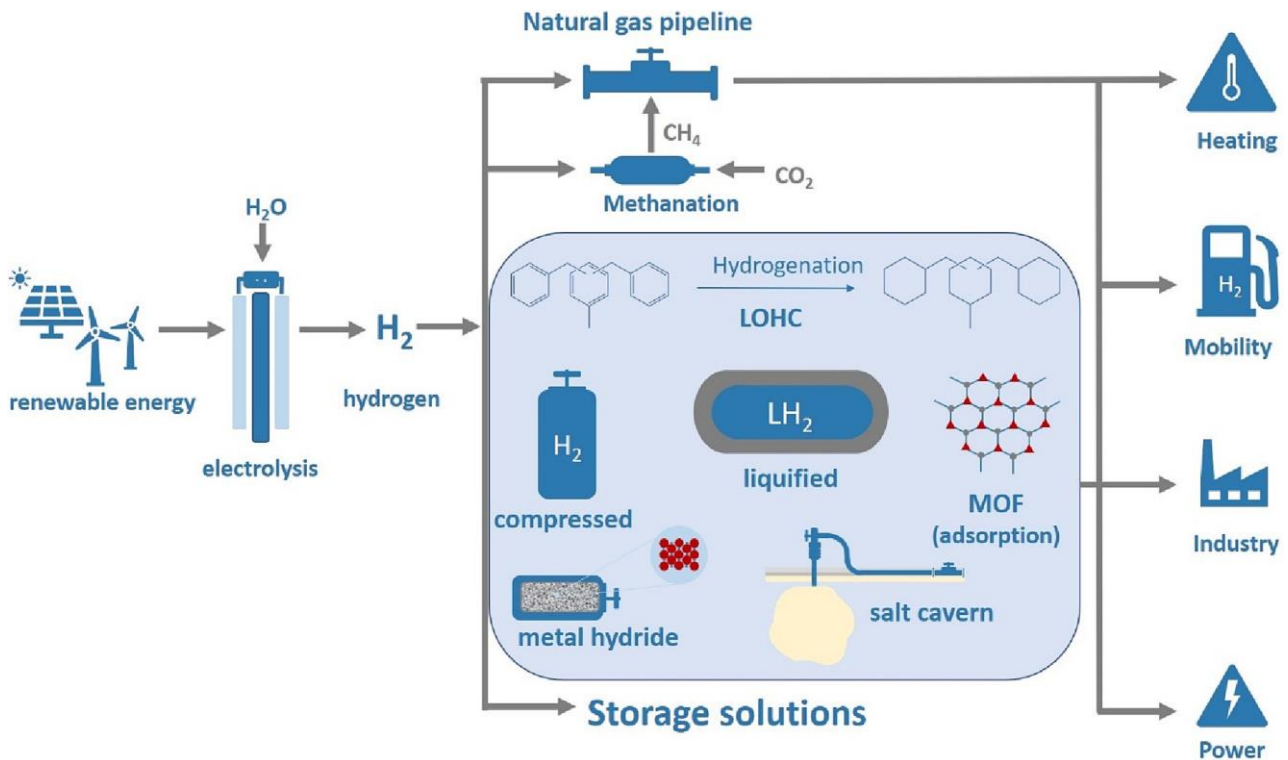
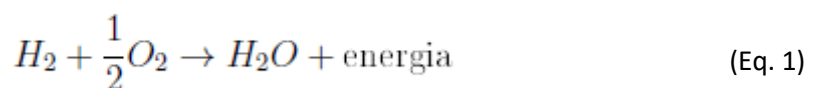


Figura 1. Schema sull'economia dell'idrogeno [4]: produzione da fonti rinnovabili tramite elettrolisi, diverse possibilità di stoccaggio e successivo utilizzo per il riscaldamento, la mobilità, l'industria e l'energia

Sebbene l'interesse per l'utilizzo e la manipolazione dell'idrogeno sia cresciuta molto negli ultimi anni con effettive applicazioni pratiche, è da tempo che viene studiato per le sue proprietà come vettore energetico.

Fu scoperto la prima volta nel 1671 da Robert Boyle, ma solo nel 1800 venne sviluppato il processo di elettrolisi che permise la sua produzione e da lì iniziarono gli studi più approfonditi per il suo utilizzo. Con l'avvento dell'industria petrolchimica, dove l'idrogeno è un sottoprodotto di distillazione e reforming, iniziò ad essere utilizzato come reagente dell'industria chimica, ad esempio nella sintesi dell'ammoniaca. L'interesse verso l'idrogeno come vettore energetico invece nasce dall'invenzione e costante miglioramento delle celle a combustibile (fuel cells), che portano alla reazione inversa dell'elettrolisi dell'acqua cioè, convertono l'energia chimica della molecola H_2 in energia elettrica secondo la reazione



ossia producendo acqua ed energia elettrica, in maniera pulita e non inquinante. Alcune di queste celle lavorano ad alte temperature e, se l'ossigeno necessario viene fornito da una corrente di aria, si innescano delle reazioni che producono ossidi di azoto NO_x nocivi ed inquinanti. Questo, tuttavia, non è un problema comune a tutti i tipi di celle a combustibile, e può essere risolto con qualche accorgimento.

Un altro punto forte delle fuel cell è l'efficienza: il processo di conversione ha un'efficienza del 60-70%, fino all' 85% in sistemi che recuperano anche il calore prodotto durante la reazione, nettamente maggiore rispetto a quella dei motori a combustione, che si aggira sui 33-35%.

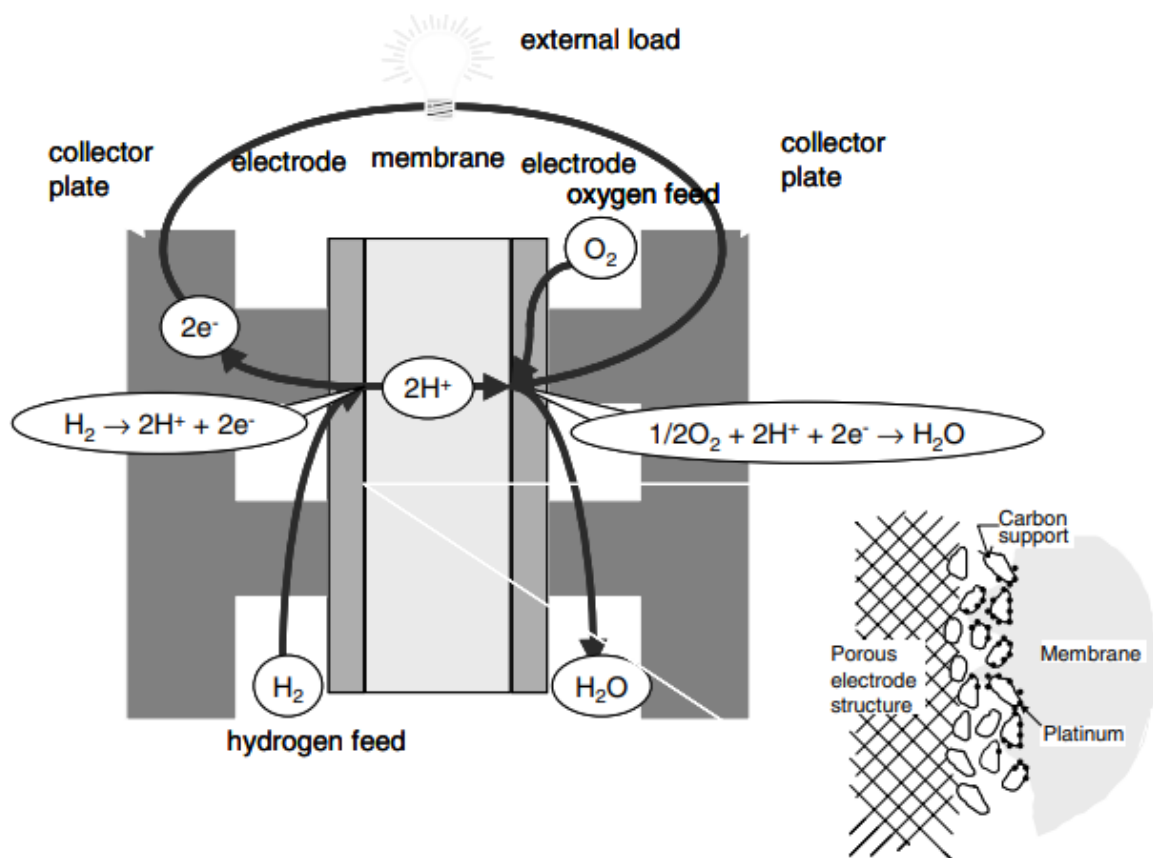


Figura 2. Il principio base di funzionamento di una cella a combustibile PEM [5]

Anche se il consumo idrogeno non è inquinante, non è detto che l'intero processo sia pulito. Se ad esempio si producesse idrogeno dall'elettrolisi dell'acqua con la corrente prodotta da una centrale a carbone, non si farebbe altro che spostare il problema geograficamente, localizzandolo nelle centrali elettriche. Si avrebbero zone più pulite, e questo discorso potrebbe avere senso nei centri abitati, ma anche zone più inquinate, e comunque non si risolverebbe il problema della sostenibilità. Questa è una limitazione ben chiara in un paese come l'Italia dove la quota del fabbisogno energetico nazionale coperta dalle FER (Fonti Energetiche Rinnovabili) nel 2023 è solamente del 37.1% [6]. Per questo scopo si stanno ricercando sistemi per produrre idrogeno a partire da fonti di energia rinnovabili, che in questo modo trovano soluzione al problema della loro intrinseca discontinuità (ad esempio

l'assenza di vento per l'eolico, l'alternarsi del giorno e della notte o maltempo per il fotovoltaico).

Anche se spesso meno discussa, se non nelle applicazioni per la mobilità, la questione dello stoccaggio è una problematica non meno importante e sarà tema centrale di questa tesi.

1.4 Sfide e problemi per lo stoccaggio

Ipotizzando di aver coperto le aree di produzione e consumo di idrogeno in modo efficace, risulta necessario avere un sistema di stoccaggio, stazionario o mobile, che permetta di usufruirne dove e quando serve. Questo problema risulta di vitale importanza affinché l'idrogeno possa essere largamente diffuso e diventare parte integrante del futuro mix di energie rinnovabili. Inoltre, a differenza delle batterie, questa energia non viene dispersa nel tempo e può quindi essere prodotta e immagazzinata su scala industriale; l'idrogeno immagazzinato può quindi essere recuperato come fornitura di energia di riserva quando necessario.

Il sistema ideale dovrebbe essere leggero, poco ingombrante, economico e rapido, sia nel rifornimento sia nell'erogazione dell'idrogeno stesso. Ci sono delle problematiche che non permettono di poter adottare un unico tipo di serbatoio che soddisfi tutte queste richieste, ma diversi tipi di tecnologie di stoccaggio da selezionare in base al tipo di applicazione.

L'idrogeno è difficile da immagazzinare a causa della sua bassa densità di energia volumetrica. È il più leggero e il più semplice di tutti gli elementi, ha un'elevata volatilità e di conseguenza risulta difficile da contenere e si perde facilmente nell'atmosfera. Un'altra sfida è il punto di ebollizione molto basso dell'idrogeno liquido ($-252,8^{\circ}\text{C}$), il che significa che deve essere conservato criogenicamente a basse temperature; allo stesso modo, lo stoccaggio dell'idrogeno come gas presenta le sue sfide poiché in genere richiede l'uso di serbatoi ad alta pressione (350-700 bar o 5.000-10.000 psi) per poterne migliorare la capacità volumetrica altrimenti scarsa.

Il DoE (Department of Energy) americano ha posto degli obiettivi per i sistemi di stoccaggio di idrogeno che, al di là del tipo, dovranno raggiungere nel prossimo futuro in termini di prestazioni e costi, per permetterne la commercializzazione su larga scala. I dati schematizzati in Tab. 1 sono da intendersi per sistemi funzionanti, compresi tubi, valvole e protezioni per cui il mezzo stoccante in sé deve essere più efficiente.

Ad oggi, i sistemi di stoccaggio d'idrogeno si possono dividere in tre categorie principali, che sfruttano fenomeni differenti:

- contenimento fisico (e.g. compressione e liquefazione);
- fisisorbimento (e.g. assorbimento di H_2 alla superficie o in profondità di materiali porosi);
- legame chimico (e.g. ammoniacca e idruri metallici).

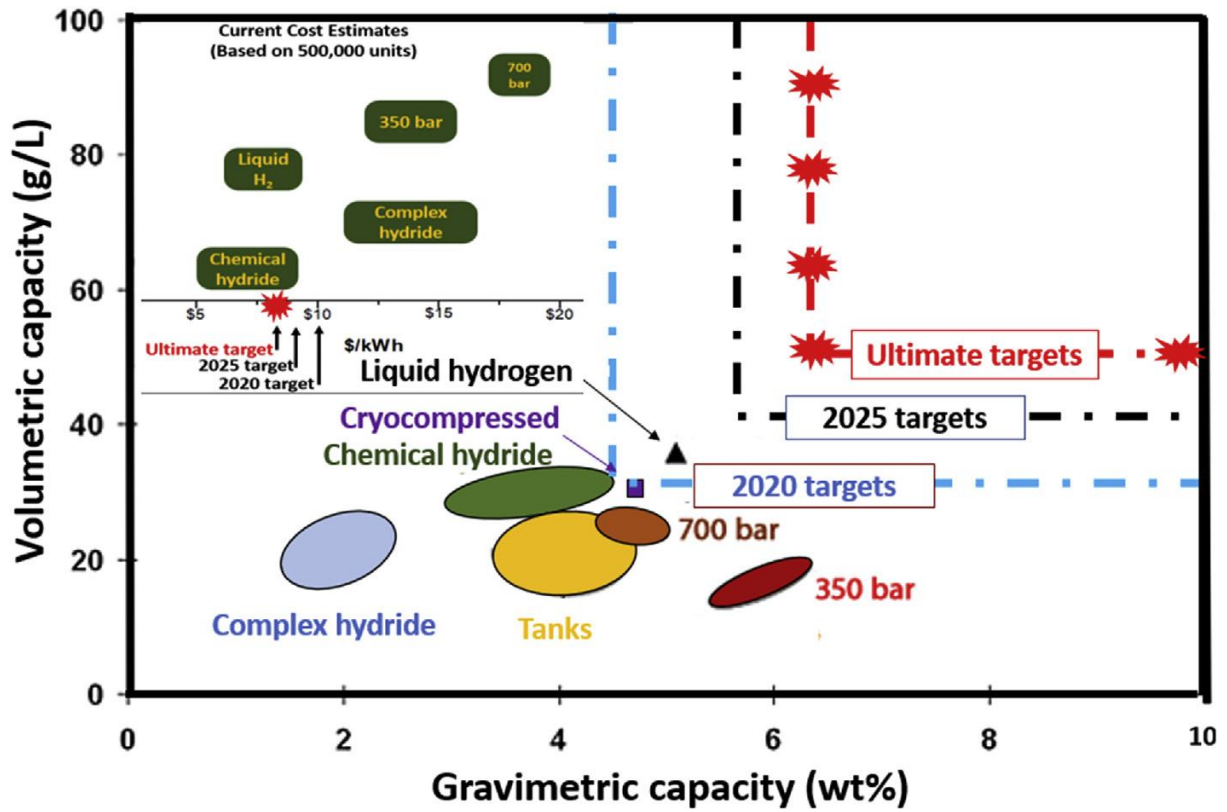


Figura 3. Stato attuale dei sistemi di stoccaggio dell'idrogeno: densità volumetrica e gravimetrica dell'idrogeno dei sistemi di stoccaggio dell'idrogeno già sviluppati rispetto agli obiettivi del DOE degli Stati Uniti [66]

2. Produzione idrogeno

2.1 Produzione tradizionale

Ancora al giorno d'oggi la quota di gran lunga maggiore dell'idrogeno prodotto risulta essere un sottoprodotto dell'industria petrolchimica, quindi la sua origine sono i combustibili fossili. La produzione mondiale annua di idrogeno [7] è di 500 miliardi di Nm³, equivalenti a 44 milioni di tonnellate, ottenuti per il 60% dal processo chimico di reforming degli idrocarburi leggeri, principalmente dal metano, per il 30% dal cracking di idrocarburi più pesanti (petrolio) e per il 7% dalla gassificazione del carbone. Solo il 3% dell'attuale produzione (circa 20 miliardi di Nm³) è ottenuta per elettrolisi dell'acqua.

Nei processi di produzione dell'idrogeno da combustibili fossili, gli idrocarburi, il vapore e, in alcuni casi, l'aria o l'ossigeno vengono riscaldati, quindi combinati in un reattore. L'idrogeno viene recuperato sia dall'acqua che dagli idrocarburi; H₂, CO e CO₂ si formano dalla rottura delle molecole d'acqua e degli idrocarburi. Un altro metodo è la decomposizione degli idrocarburi in idrogeno e carbonio mediante riscaldamento senza vapore o aria. L'idrogeno deve essere generato utilizzando altre fonti di energia primaria.

Seppure lo scopo principale dei seguenti processi sia la produzione di altri prodotti, l'idrogeno rimane un sotto-prodotto importante e i metodi più comuni ed utilizzati per ottenerlo sono [8]:

- La gassificazione del carbone: è il metodo di produzione più antico per ottenere l'idrogeno dalla gassificazione del carbone. Questo gas prodotto nei vecchi impianti a gas contiene il 60% di idrogeno e grandi quantità di CO.
- Steam reforming: è il metodo più comune utilizzato nella produzione di idrogeno; la base del processo è ottenere idrogeno e ossidi di carbonio facendo reagire vapore e idrocarburi in presenza di un catalizzatore, ad esempio con catalizzatori a base di nichel a temperature di 750–1000°C. Poiché la reazione è endotermica, è necessario somministrare calore alla reazione dall'esterno. Tra le diverse applicazioni di questo processo, il più utilizzato è lo steam reforming del gas naturale (metano), un processo di reforming endotermico e altamente applicato, realizzato con vapore acqueo. Tuttavia, la reazione endotermica è estremamente complicata poiché richiede che il calore venga fornito dall'esterno. La produzione di idrogeno mediante steam reforming del gas naturale costituisce il 48% della produzione mondiale; il 25% in peso del metano è composto da idrogeno e la reazione viene condotta cedendo il vapore alla temperatura di 700–1000 °C al metano presente nel reattore catalizzato (Co-Ni) alla pressione di 3–25 bar.
- Processo di distillato FT (Fischer-Tropsch): la sintesi per realizzare la produzione di combustibile liquido da qualsiasi fonte di idrocarburi è chiamata processo FT, inventato da due chimici tedeschi Fischer e Tropsch nel 1925. La parte più importante in qualsiasi impianto FT è la sezione dove viene preparato il gas di sintesi. Il processo di gassificazione costituisce circa il 70% del costo dell'investimento. Con la definizione più generale il gas di sintesi è la miscela di gas CO e H₂. In teoria il gas di sintesi può essere ottenuto da qualsiasi fonte di idrocarburi.
- Reforming autotermico: è lo stato combinato dei processi di ossidazione parziale e steam reforming. L'ossidazione parziale è il processo di incenerimento degli idrocarburi in un ambiente con una percentuale di ossigeno inferiore al valore stechiometrico per la combustione. Il termine autotermico definisce lo scambio

termico tra reazioni di steam reforming endotermico ed esotermiche di ossidazione parziale. Gli idrocarburi vengono fatti reagire in un “termoreattore” con il catalizzatore, ossigeno e vapore. Il processo avviene nelle regioni di combustione (1900°C) e conversione (900°C–1100°C).

- Cracking termico: i composti idrocarburici vengono scomposti in presenza di un catalizzatore mediante riscaldamento in un ambiente privo di ossigeno e, a temperature molto elevate, si ottengono idrogeno e carbonio. L’aspetto più vantaggioso di queste tipologie di lavorazioni è l’assenza di emissioni di gas serra.

2.2 Produzione idrogeno “verde”

2.2.1 Introduzione elettrolisi

I primi esperimenti di elettrolisi dell'acqua furono eseguiti e riportati da Jan Rudolph Deiman e Adriaan Paets van Troostwijk nel 1789 [9]. L'elettricità utilizzata in questi esperimenti è stata prodotta da una macchina elettrostatica e scaricata su elettrodi d'oro immersi nell'acqua. Nel 1800, Alessandro Volta applicò la sua pila voltaica, allora inventata di recente, all'elettrolisi dell'acqua, ma non fu prestata molta attenzione ai risultati. Nello stesso anno, W. Nicholson e A. Carlisle effettuarono esperimenti di elettrolisi dell'acqua utilizzando elettrodi di rame (con formazione di ossido all'anodo) e una pila voltaica. Un mese dopo, J. Ritter eseguì la “vera” elettrolisi dell’acqua e fu in grado di raccogliere separatamente ossigeno e idrogeno [10]. Nonostante questi promettenti sviluppi iniziali, l’applicazione industriale dell’elettrolisi dell’acqua iniziò solo alla fine del XIX secolo.

Oggi l’idrogeno è un agente chimico essenziale per la produzione di ammoniaca, metanolo, prodotti petroliferi, vari polimeri e molti altri composti e materiali. La maggior parte dell’idrogeno utilizzato nel settore industriale è attualmente prodotto dallo steam reforming di idrocarburi fossili (principalmente metano), causa di inquinamento atmosferico. Le massicce emissioni di CO₂ nell’atmosfera e il conseguente impatto sull’ambiente richiedono soluzioni alternative. Per creare un’economia priva di emissioni di carbonio e rispettosa dell’ambiente, è considerato essenziale utilizzare l’elettrolisi dell’acqua per produrre idrogeno e sviluppare soluzioni per la generazione distribuita on-demand e in loco [11][12].

I tre principali tipi di elettrolizzatori d'acqua ora disponibili in commercio sono un elettrolizzatore d'acqua alcalino (AWE), una cella a membrana a scambio protonico (PEM) e una cella di elettrolisi a ossido solido (SOEC). I primi due tipi vengono utilizzati in condizioni di temperatura prossima all'ambiente (NAT) (solitamente da ambiente fino a 90 C), mentre i SOEC ad alta temperatura vengono utilizzati a temperature tipicamente comprese tra 700 e 950 C.

Tabella 1. Confronto tra le principali tecnologie di elettrolisi dell'acqua

Technology status	Mature technology		Lab-scale, R&D	
	Alkaline	PEM	Medium T	Solid oxide
T range (°C)	Ambient/120	Ambient/90	250/600	800/1000
Electrolyte/pH	25–30 wt% (KOH) _{aq}	PFSA*	Polymer or Sr[Ce ₂ Zr _{1-x}] _{0.95} Yb _{0.05} O ₃ ⁵ La _{0.6} Ba _{0.4} ScO _{2.8}	Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ , Sc ₂ O ₃ -ZrO ₂ , MgO-ZrO ₂ , CaO-ZrO ₂
Mobile species	OH ⁻	H ₃ O ⁺	H ₃ O ⁺	O ²⁻
Cathode catalyst	Nickel foam/Ni-SS [†]	Platinum	Ni-YSZ or Ni-GDC Cermet with proton-conducting electrolyte	Ni-YSZ or Ni-GDC Cermet
Cathode carrier	Nickel foam/Ni-SS; Ni-Mo/ZrO ₂ -TiO ₂	Carbon		
Anode catalyst	Ni ₂ CoO ₄ , La-Sr-CoO ₃ , Co ₃ O ₄	Ir/Ru oxide	(La,Sr)MnO ₃ , (La,Sr)(Co,Fe)O ₃	(La,Sr)MnO ₃ , (La,Sr)(Co,Fe) O ₃
Anode carrier	–	–	–	Gd-doped ceria
Separator	Asbestos, PAM, [‡] ZrO ₂ -PPS, [§] NiO, Sb ₂ O ₅ -PS [¶]	Electrolyte membrane	Electrolyte membrane	Electrolyte membrane
Sealant	Metallic	Synthetic rubber or fluoroelastomer	Glass and vitro-ceramics	Glass and vitro-ceramics
Current distributor	Ni	Titanium		Ferritic SS (Crofer APU ^{**})
Containment material	Nickel-plated steel	Stainless steel	Stainless steel	Stainless steel
P range (bar)	1–200	1–350 (700)	1	1–5
Conventional current density (A/cm ²)	0.2–0.5	0–3	0–0.1	0–2
Efficiency (%) (at <i>i</i> A/cm ² /U _{cell} V/T°C)	60–80; 0.2–0.5/2.0/80	80; 1.0/1.8/90	Lab-scale tests	100; 3.6/1.48/950
Capacity (Nm ³ /h)	1–500	1–230	1	1
Durability (h)	100,000	10,000–50,000	500	500–2000
H ₂ O specification	Liquid	$\rho > 10 \text{ M}\Omega \text{ cm}$	Steam	Steam
Load cycling	Medium	Good	No data av.	No data av.
Stop/go cycling	Weak	Good	No data av.	Weak

Lo stoccaggio dell'energia dell'idrogeno potrebbe essere implementato nelle centrali elettriche basate su fonti rinnovabili [13] così come nel cosiddetto concetto di “Internet dell'energia”, una nuova tendenza nello sviluppo di reti intelligenti che combina informazioni ed energia. L'idrogeno è un vettore energetico flessibile e, grazie alla sua versatilità, l'elettrolisi potrebbe essere efficacemente integrata con le cosiddette tecnologie Power-to-X (X = gas, calore, mobilità, ecc.).

2.2.2 Caratteristiche generali delle celle per l'elettrolisi dell'acqua

L'analisi termodinamica della reazione di scissione dell'acqua mostra che si tratta di una trasformazione non spontanea su un intervallo esteso di temperature e pressioni operative di interesse pratico per le applicazioni industriali. Il segno della variazione di energia libera di Gibbs della reazione diventa negativo a temperature di almeno 2000 °K (1 bar) e temperature > 4000 °K sono necessarie per ottenere una resa di idrogeno solo del 50%.

Questo è un prerequisito per avviare la circolazione dei portatori di carica (elettroni nel circuito di alimentazione esterno e ioni nella regione interpolare). Durante l'elettrolisi, il trasferimento di elettroni attraverso ciascuna interfaccia metallo/elettrolita induce due diversi processi chimici redox, la cui somma è equivalente alla reazione di dissociazione dell'acqua. Un separatore cellulare permeabile agli ioni ma impermeabile a questi gas è posto in fase ionica, tra i due elettrodi, per impedirne la ricombinazione spontanea.

L'acqua (liquida o vapore) viene fornita alla cella e le miscele acqua/idrogeno + acqua/ossigeno vengono raccolte separatamente allo scarico. La velocità di produzione del gas può essere adattata con precisione alle esigenze del processo impilando in serie il numero appropriato di celle. L'insieme di celle risultante è chiamato stack. Lo stack stesso è incluso nel Balance of Plant (BoP), una serie di apparecchiature ausiliarie utilizzate per far funzionare

l'unità di elettrolisi dell'acqua alle condizioni di temperatura e pressione nominali e per fornire H₂ e O₂ gassosi con i necessari livelli di purezza e secchezza, determinato dalle applicazioni a valle.

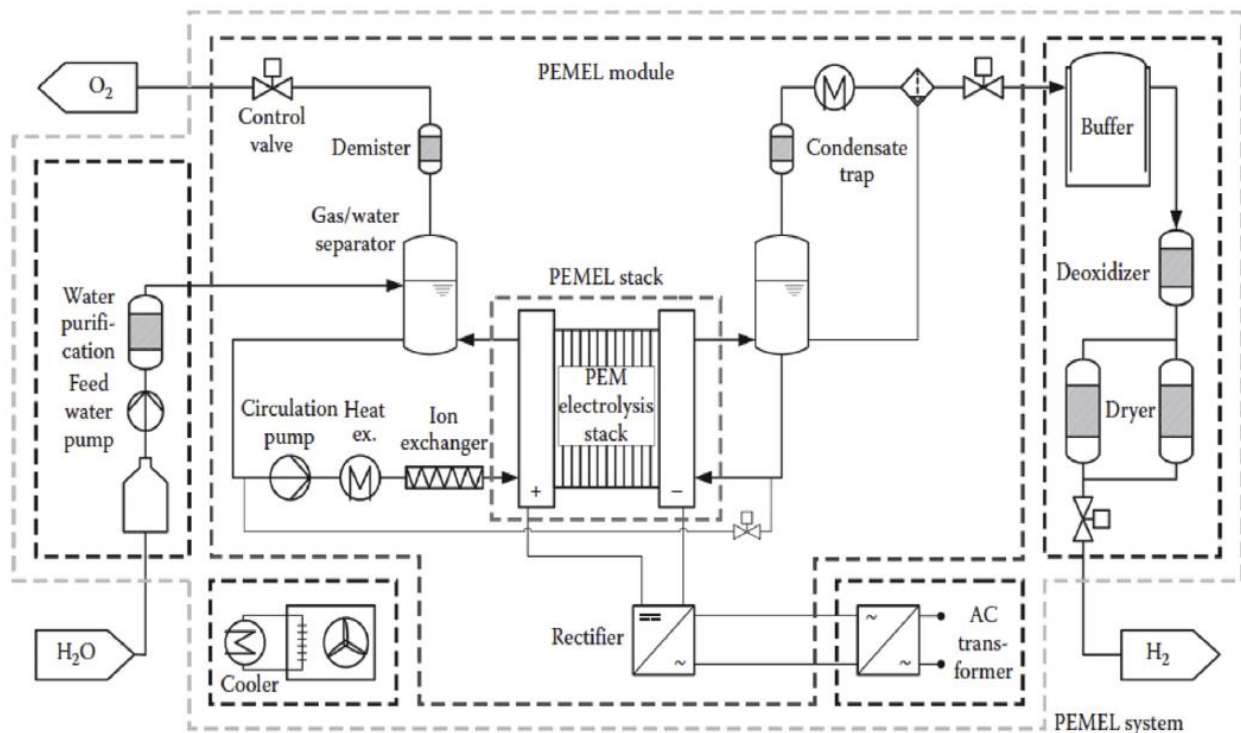


Figura 4. Schema di processo elettrolisi PEM [14]

A livello di cella, ci sono due fattori principali applicabili alla selezione dei componenti della cella: il pH dell'elettrolita (un mezzo liquido o solido conduttore di ioni) e la temperatura operativa. Le tecnologie più evolute disponibili sul mercato operano a temperature prossime a quella ambiente (da ambiente fino a 100 °C). Attualmente sono tre le principali tecnologie disponibili sul mercato. Da una prospettiva storica, AWE è il più antico e maturo. Successivamente, negli anni '60, divennero disponibili sul mercato membrane costituite da ionomeri (copolimeri contenenti ioni) conduttori di protoni, portando allo sviluppo della cosiddetta tecnologia di elettrolisi dell'acqua PEM. Negli anni '80 furono sviluppate celle ad alta temperatura (700-1000 °C) basate su ceramiche conduttrici di ioni di ossigeno. Anche altri concetti di cella sono attualmente in fase di sviluppo e stanno emergendo:

- una cella polimerica a conduzione protonica a temperatura elevata (fino a 350 °C);
- un polimero alcalino cella per elettrolisi dell'acqua (25-100 °C);
- una cella con ceramica conduttrice di protoni (300-600 °C).

Di conseguenza, si può prevedere che un giorno saranno disponibili elettroliti che coprono un ampio intervallo di temperature di interesse e che diverse tecnologie diventeranno disponibili per diverse applicazioni e diverse condizioni operative.

Esistono fondamentalmente tre diversi tipi di celle per l'elettrolisi dell'acqua:

- le celle gap (c'è una distanza tra gli elettrodi e il separatore cellulare);
- la cella a gap zero (gli elettrodi porosi vengono premuti contro il separatore cellulare);

- la cella PEM (l'elettrolita è confinato in uno strato sottile che funge contemporaneamente da elettrolita e separatore cellulare).

2.2.3 Elettrolisi Alcalina

La produzione di idrogeno da parte degli AWE (Alkaline Water Electrolysis) è ormai una tecnologia consolidata e sono disponibili in commercio impianti di elettrolisi fino alla scala dei megawatt (MW) di energia elettrica. Le celle AWE utilizzano una soluzione acquosa di KOH come elettrolita liquido. Uno dei componenti chiave di una cella di elettrolisi alcalina è il separatore a membrana. Più recentemente sono apparse membrane polimeriche con conduttività degli ioni ossidrilici [15].

La maggior parte dell'attività di ricerca nel campo è focalizzata sull'ottimizzazione dei materiali catalizzatori/elettrodi [16]. Secondo i dati, prestazioni e durata sono ancora piuttosto basse, ma negli ultimi anni sono già stati fatti progressi significativi e il concetto sta guadagnando slancio.

I progressi nella progettazione delle celle hanno portato a una tecnologia AWE più flessibile. Ciò è importante e utile, in particolare quando la cella/stack è alimentata da fonti di energia rinnovabile fluttuanti. Rivolgiamo ora l'attenzione ai problemi dell'elettrolisi ad alta pressione. La famosa formula di Nernst mostra la relazione tra la tensione di equilibrio della cella di elettrolisi, la pressione parziale dei gas e l'attività dell'acqua nell'elettrolita (quando viene utilizzata acqua liquida):

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{O_2}^{1/2} P_{H_2}}{a_{H_2O}} \quad (\text{Eq. 2})$$

dove E° è il valore standard della tensione di equilibrio della cella ($E^{\circ} = 1,229$ V a 25 °C per acqua liquida), R è la costante assoluta del gas, T è la temperatura assoluta, P_{O_2} e P_{H_2} (in atm) sono le pressioni parziali della cella prodotti di reazione e a_{H_2O} è l'attività dell'acqua nell'elettrolita. È ovvio da questa equazione che un aumento della pressione del gas all'interno della cella aumenterà la tensione di equilibrio e quindi il consumo di energia durante l'elettrolisi. Tale diminuzione di efficienza è parzialmente compensata da una diminuzione della dimensione delle bolle di gas e da una riduzione degli effetti di schermatura del gas [17].

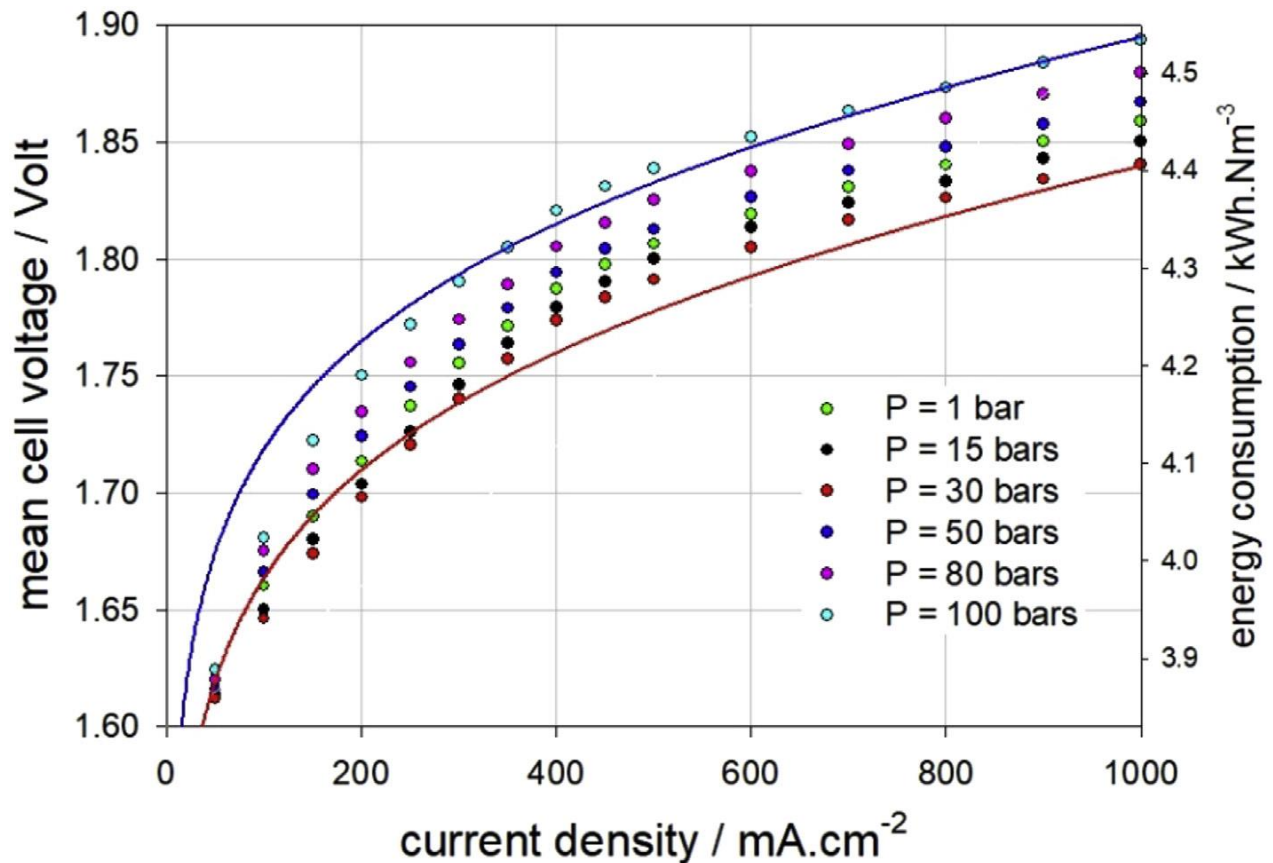


Figura 5. Tensione media delle celle rispetto alla densità di corrente misurata sullo short stack AWE a 5 celle a 80 °C e diverse pressioni di esercizio [18]

Attualmente, il costo di capitale dei sistemi AWE potrebbe essere stimato tra 900 e 1700 €/kW [19,20]. Secondo gli obiettivi per il 2025 della Fuels Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCH JU) della Commissione Europea (CE) e del National Renewable Energy Laboratory (NREL) del Dipartimento dell'Energia statunitense (DOE), Capex (costo totale del sistema compreso alimentazione elettrica e costi di installazione) è stimato pari a 480 €/kW.

2.2.4 Elettrolisi a membrana a scambio protonico (PEM)

La Figura 6 mostra la sezione trasversale di una cella elementare di elettrolisi dell'acqua PEM. Questa cella unitaria è piuttosto compatta (5-7 mm di spessore nella maggior parte dei casi) e delimitata da due piastre terminali (5-5'), solitamente in titanio. Il gruppo membrana-elettrodo (MEA) posizionato al centro è il componente centrale della cella in cui avviene la scissione dell'acqua. Solitamente è costituita da una sottile membrana polimerica conduttrice di protoni (90-200 μm di spessore) di acido perfluorosolfonico (PFSA) (1). Uno strato catalitico poroso è posto su ciascun lato (2-2'). Gli strati catalitici possono essere rivestiti direttamente sulla membrana o, in alternativa, su ciascuno dei due strati di trasporto porosi (3-3') posti contro la MEA per favorire una distribuzione omogenea delle linee di corrente [21]. L'acqua liquida viene pompata attraverso i compartimenti della cella catodica e anodica (4-4') per alimentare la reazione sul lato dell'anodo e anche per estrarre il calore in eccesso prodotto all'interno della cella durante il funzionamento. Esiste una relazione quantitativa tra il flusso d'acqua, la densità di corrente operativa e il DT massimo della cella (differenza di temperatura tra ingresso e scarico della cella) [22]. L'H₂ e l'O₂ prodotti dalle reazioni vengono raccolti sul

retro degli strati di trasporto porosi e le miscele bifasiche di liquido-gas vengono pompate ai separatori per la separazione gravimetrica [23].

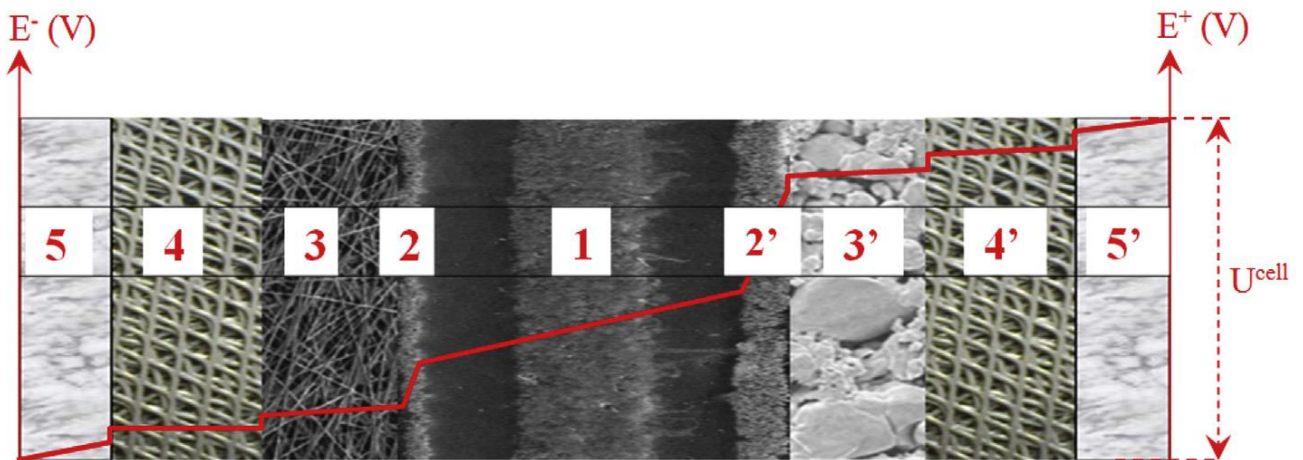


Figura 6. Rappresentazione schematica (sezione trasversale) di una cella di elettrolisi PEM. 1: Membrana rinforzata con PTFE, strati catalitici; 2/2': strati di trasporto porosi; 3/3': distanziatori; 4/4': disturbatori di flusso, piastre; 5/5: piastre terminali. [24]

Storicamente, il primo elettrolizzatore d'acqua PEM è stato sviluppato nel 1966 dalla General Electric Co., nell'ambito del programma spaziale statunitense.

Il PFSA più utilizzato e le membrane disponibili in commercio sono venduti con vari marchi: Nafion[®], Fumapem[®], Flemion[®] e Aciplex[®]. A causa del loro costo, sono stati utilizzati principalmente per la generazione di ossigeno in condizioni anaerobiche, principalmente per applicazioni subacquee e spaziali. Nell'ultimo decennio, le applicazioni civili legate alla produzione di idrogeno come vettore energetico pulito hanno portato allo sviluppo di sistemi su scala MW. Gli elettrolizzatori dell'acqua PEM hanno dimostrato diversi vantaggi chiave rispetto ad altre tecnologie di elettrolisi dell'acqua: un'elevata flessibilità di carico e la capacità di fornire servizi di bilanciamento della rete [25]. Ad esempio, il più grande sistema SILYZER 300, sviluppato da Siemens AG, dimostra una dinamica di carico su tutta la gamma (0-100%) nel 10%/s e un carico minimo nel 5% [26]. Gli elettrolizzatori PEM ci consentono di raggiungere densità di corrente piuttosto elevate (fino a 10 A/cm² [22]) e purezza dell'idrogeno (fino al 99,9999%) e possono essere integrati in modo ottimale nei paradigmi della mobilità elettrica e dell'e-fuel tramite il Tecnologie Power-to-X.

Inoltre, grazie alla loro elevata manovrabilità, avvio/arresto rapido e capacità di risposta al controllo gli elettrolizzatori d'acqua PEM sono adatti anche per le tecnologie Smart Home [27] e Internet of Energy [28]. L'energia necessaria per separare l'acqua in tali celle è compresa tra 3,9 e 4,0 kWh/Nm³ a 1 A/cm². L'elettrolisi PEM può produrre gas H₂/O₂ pressurizzati a pressioni fino a 350 bar direttamente in pile di elettrolisi autopressurizzate, una tecnica che esclude ulteriore compressione per lo stoccaggio o il trasporto, con una diminuzione dei costi di capitale e operativi. È interessante notare che il funzionamento degli stack PEM a pressioni fino a poche decine di bar consente di ridurre il consumo di energia per l'elettrolisi. Ciò è utile per escludere il primo stadio di compressione più energivoro (da 0 a circa 30-50 bar) dei compressori meccanici di idrogeno multistadio.

Per l'elettrolisi dell'acqua a bassa temperatura lo sviluppo del gas (produzione di bolle di gas) gioca un ruolo piuttosto importante. Ha una certa influenza positiva ben nota sul processo in quanto fornisce un flusso di elettrolita lungo la cella di elettrolisi e il raffreddamento degli elettrodi e di una membrana/diaframma. Ma l'influenza negativa di queste bolle di gas è più

importante poiché schermano le superfici degli elettrodi, aumentano le sovratensioni delle reazioni, aumentano la resistenza dell'elettrolita e limitazione della densità di corrente [29,30].

La migliore soluzione del problema in caso di elettrolisi alcalina è il design a gap zero come nel caso di una cella di elettrolisi PEM.

Quando si aumenta la pressione di esercizio si ha un impatto immediato sui fenomeni di permeazione incrociata e sulla purezza del gas. La situazione è simile negli elettroliti liquidi (AWE) o nei polimeri (tecnologia PEM). Il coefficiente di diffusione dell'idrogeno a 80 °C è pari a $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ in una membrana Nafion® [31], a $0,7-1,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ in acqua [32],[33] e a $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ in una soluzione acquosa di KOH al 30% di massa [34], ma fino a 10 volte più piccolo quando viene utilizzato un diaframma [35], e diversi ordini in più ($0,92 \text{ cm}^2/\text{s}$) nella fase gassosa [36].

Un secondo fenomeno che contribuisce alla permeazione incrociata del gas è che la solubilità dell'idrogeno (ossigeno) nell'acqua aumenta con la pressione e, di conseguenza, si verifica un aumento del trasporto dell'idrogeno (ossigeno) attraverso la membrana/diaframma, con le molecole d'acqua che idratano gli ioni. Un tale trasporto porta alla ricombinazione di ossigeno e idrogeno sulla superficie dell'elettrodo e diminuisce l'efficienza della corrente.

Tutti questi effetti ovviamente diminuiranno l'attuale efficienza e/o la purezza del gas quando vengono applicati frequenti cicli di start-stop (funzionamento con sistemi di energia rinnovabile).



Figura 7. Sala di elettrolisi dell'acqua PEM dell'EnergiePark a Magonza, Germania [37]

La tecnologia è già disponibile in commercio su scala multi-MW (Figura 7), ma sono ancora necessari diversi miglioramenti per ridurre il costo dell'idrogeno elettrolitico al range di 5 €/kg di interesse per le applicazioni di mobilità nei paesi europei. Per raggiungere questo obiettivo, una sfida esistente che deve essere superata è la sostituzione degli elettrocatalizzatori contenenti metalli del gruppo del platino (PGM) con elettrocatalizzatori non nobili (ad esempio utilizzando metalli di transizione o loro ossidi).

Sul fronte dell'idrogeno, i progressi nella tecnologia delle celle a combustibile PEM hanno portato a nanoparticelle di Pt supportate da carbonio di eccellente attività: possono essere utilizzate direttamente sul catodo delle celle di elettrolisi dell'acqua PEM. Un'altra opzione è

quella di sostituire il Pt con il palladio, ma ovviamente il vantaggio in termini di costi è limitato, se non nullo. Per quanto riguarda i materiali non PGM, stanno emergendo soluzioni di riserva promettenti, ispirate alle idrogenasi naturali. Composti piuttosto diversi come le porfirine su pasta di grafite, la ftalocianina, le specie MoS_x (sia sotto forma di polimeri amorfi che di cristalliti MoS₂), hanno mostrato proprietà HER promettenti, ma non in modo convincente in mezzi acidi forti.

Per i materiali con le migliori prestazioni è necessaria una sovratensione aggiuntiva di 50 mV a 1 A/cm² rispetto al Pt, ma sono significativamente meno sensibili all'avvelenamento.

Nonostante le loro notevoli proprietà, i materiali PFSA con catene laterali lunghe o corte (utilizzati come materiali di membrana nelle celle di elettrolisi dell'acqua PEM) sono, in una certa misura, una delle parti più deboli della cella PEM. L'assottigliamento della membrana (il risultato della modificazione chimica della membrana durante il funzionamento) è uno di questi. Congelamento dell'acqua in ambienti con temperatura operativa inferiore allo zero è un altro, in alcuni casi specifici.

Il Capex della tecnologia PEM (1700-2500 €/kW per sistemi 300-500 kW) è ancora superiore al Capex della tecnologia alcalina (900-1700 €/kW per sistemi 300 kW-5 MW) [24,37]. Per i sistemi di grandi dimensioni, i costi Opex sono predominanti e il costo di un kilowattora (kWh) di elettricità determina da solo il costo dell'idrogeno. Il costo target per la consegna in loco è di 4-5 €/kg.

2.2.5 Elettrolisi a celle a ossidi solidi (SOEC)

L'analisi termodinamica della reazione di scissione dell'acqua mostra che la variazione di energia libera di Gibbs della reazione (e quindi la tensione di equilibrio della cella, chiamata anche forza controelettromotrice) diminuisce quando la temperatura della cella aumenta [38]. Sembra quindi piuttosto interessante scindere l'acqua a temperature elevate, tipicamente nell'intervallo 800-1000 °C. Ad esempio, per elettrolizzare il vapore acqueo a 800 °C, a una pressione inferiore a 1 bar, è necessaria una tensione di equilibrio di soli 0,85 V [39]. Il bilancio energetico si ottiene fornendo calore ad alta temperatura come quantità complementare necessaria di energia. Oltre ad una riduzione (di circa un terzo) del consumo specifico di energia elettrica, un altro vantaggio è che, a tali temperature, eventuali limitazioni cinetiche legate al trasporto del reagente/prodotto e alla reazione elettrochimica stessa sono minori e si possono ottenere efficienze prossime al 100%, raggiunto alle densità di corrente di interesse pratico (~1 A/cm²). Tutte queste caratteristiche contribuiscono a rendere un tale concetto molto promettente per la produzione di idrogeno e lo stoccaggio di elettricità.

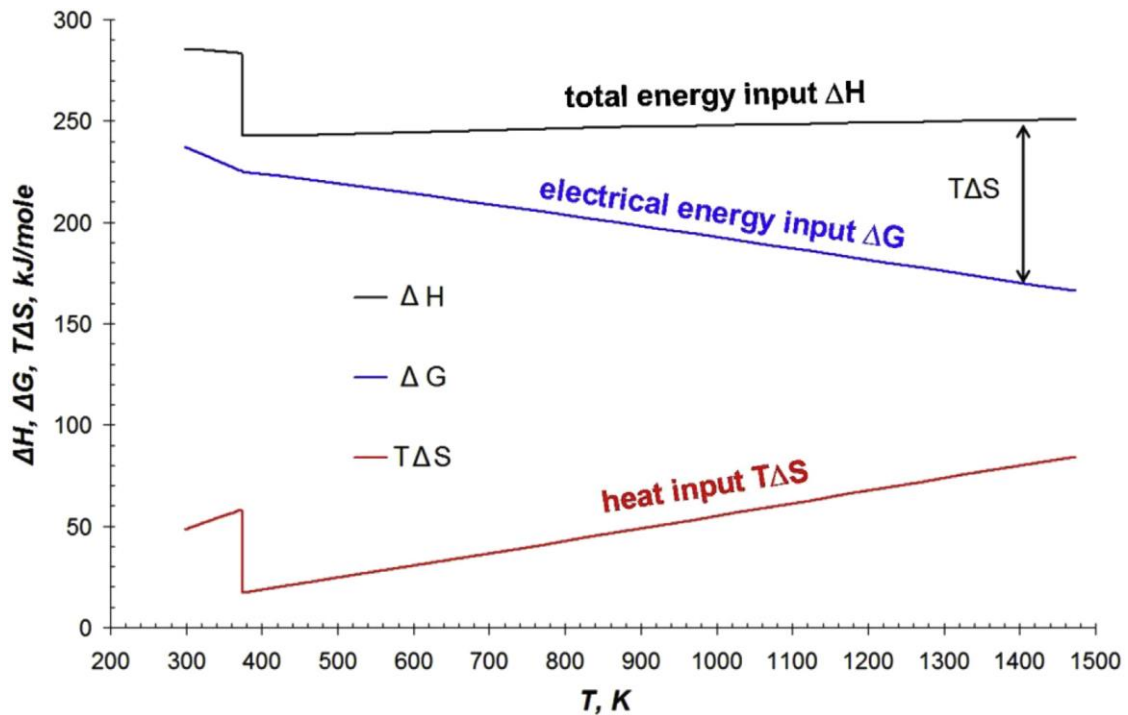


Figura 8. Dipendenza dalla temperatura dei principali parametri termodinamici dell'elettrolisi dell'acqua [38]

Di solito il calore dell'idrogeno e dell'ossigeno viene utilizzato per produrre vapore acqueo ad alta temperatura tramite scambiatori di calore in controcorrente.

Dal punto di vista del materiale, le ceramiche conduttrici di ioni di ossigeno vengono utilizzate come membrane solide e quindi questo tipo di cella viene solitamente definita SOEC. La *Figura 9* mostra un diagramma schematico di un SOEC. Due elettrodi sottili sono posti su ciascun lato della membrana ceramica e la circolazione del vapore acqueo e la raccolta dei gas è organizzata utilizzando separatori cellulari dotati di campi di flusso, detti anche interconnessioni. Il vapore acqueo viene fornito al lato dell'idrogeno e l'ossigeno puro viene raccolto dall'altro lato. La *Figura 10* mostra un'unità multistack per elettrolisi dell'acqua a ossido solido (SOWE) che, durante il funzionamento, è coperta da una cappa isolata per un'omogeneità di riscaldamento alla temperatura target.

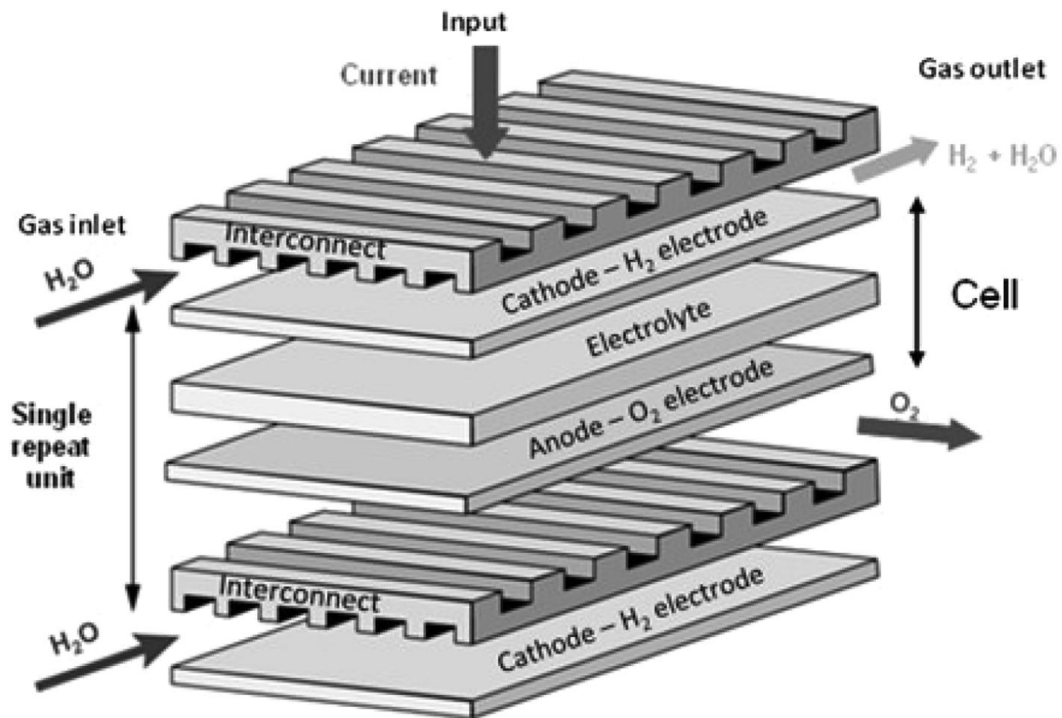


Figura 9. Schema di una cella SOEC che mostra i componenti interni [40]



Figura 10. Unità multistack per elettrolisi dell'acqua a ossido solido [41]

Per le SOEC, il materiale elettrolitico principale è ancora il biossido di zirconio stabilizzato mediante ossido di ittrio o alcuni ossidi simili.

I problemi comuni dei SOEC e dei SOFC sono una procedura di accensione e spegnimento piuttosto lunga a causa della differenza nei coefficienti di dilatazione termica dei componenti e un degrado piuttosto rapido (fino a diversi punti percentuali su 1000 h) a causa dell'interdiffusione ad alta temperatura dei componenti della cella (stack) e avvelenamento da

prodotti della corrosione dei materiali da costruzione. Un altro problema è dovuto alla bassa conduttività delle ceramiche a conduzione ionica, che richiedono temperature elevate (>800 °C), dove la gestione della corrosione è più impegnativa e la durata è ridotta. Un altro problema nasce dal fatto che l'ossigeno prodotto sul lato dell'anodo a temperature così elevate è molto corrosivo e può degradare rapidamente i componenti della cella. La soluzione a questo problema è solitamente la diluizione dell'aria, ma ciò aggiunge ulteriori costi energetici e complessità alla BoP.

Poiché le celle SOEC e SOFC hanno design simili e utilizzano materiali e componenti cellulari simili, possono funzionare in modo reversibile e utilizzati come sistemi FC/elettrolizzatori rigenerativi. Va inoltre sottolineato che in tali celle ad alta temperatura non solo è possibile elettrolizzare il vapore ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$) ma anche l'anidride carbonica ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}_2$) quando la CO_2 viene fornita al catodo. Quando al catodo vengono forniti sia anidride carbonica che vapore acqueo, può avvenire la co-elettrolisi ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 + \text{O}_2$) e viene prodotto un gas di sintesi ($\text{CO} + \text{H}_2$) al catodo e ossigeno all'anodo. Tuttavia, questo processo è complicato da un'ulteriore reazione catodica ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$).

Attualmente, il costo di capitale degli impianti di elettrolisi basati su SOEC è significativamente più elevato rispetto ai sistemi alcalini e PEM: 2000-4000 €/kW [20,24]. Tuttavia, nel periodo fino al 2030, molti esperti vedono i costi scendere al livello di 500-1000 €/kW [20].

2.2.6 Elettrolisi AEM (Anion Exchange Membrane)

Un'altra tecnologia promettente è l'elettrocatalisi AEM (Anion exchange membrane), questa è la tecnologia più recente e solo poche aziende la commercializzano, con un'implementazione limitata. Il potenziale dell'AEM risiede nel combinare un ambiente alcalino meno ostile con la semplicità e l'efficienza di un elettrolizzatore PEM. Consente l'uso di catalizzatori non nobili, componenti privi di titanio e, come nel caso del PEM, il funzionamento a pressione differenziale. Tuttavia, la realtà è che la membrana AEM presenta ancora problemi di stabilità chimica e meccanica, che portano a profili di vita instabili. Inoltre, le prestazioni non sono ancora buone come previsto, principalmente a causa della bassa conduttività AEM, delle scadenti architetture degli elettrodi e della cinetica lenta del catalizzatore.

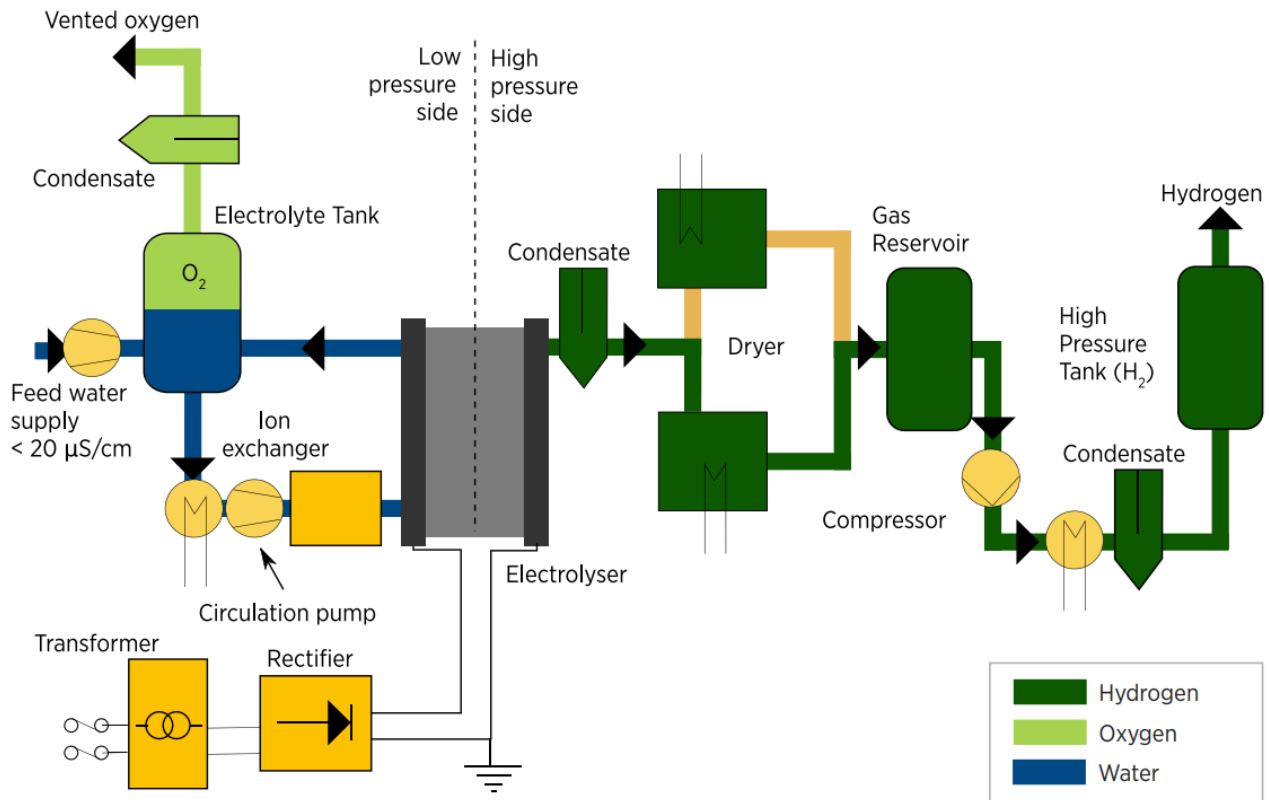


Figura 11. Diagramma di flusso AEM semplificato [42]

Il miglioramento delle prestazioni si ottiene generalmente regolando le proprietà di conduttività della membrana o aggiungendo un elettrolita di supporto (ad esempio, KOH o bicarbonato di sodio, NaHCO_3); tuttavia, tale aggiustamento potrebbe causare una diminuzione della durabilità. Lo ione OH^- è intrinsecamente tre volte più lento (conduttività inferiore) rispetto ai protoni H^+ all'interno del PEM, costringendo gli sviluppatori AEM a realizzare membrane più sottili o con una densità di carica più elevata.

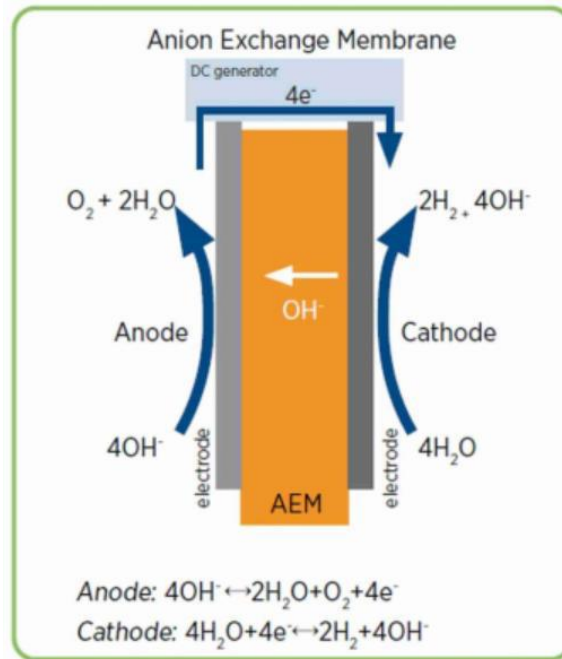


Figura 12. Diagramma schematico della cella AEM [43]

Tabella 2. Principali caratteristiche delle tecnologie di elettrolisi discusse

	units	ALK	PEM	SOEC	AEM
Normal current density	A/cm ²	0,2 – 0,8	1 – 2	0,3 – 1	0,2 – 2
Voltage range (limits)	V	1,4 – 3	1,4 – 2,5	1 – 1,5	1,4 – 2
Operating temperature	°C	70 – 90	50 – 80	700 – 850	40 – 60
Cell pressure	Bar-g	< 30	< 40	0	< 35
Load range	%	15 to 100	5 to 120	30 to 125	5 to 100
Hydrogen purity	%	99,9 – 99,999	99,9 – 99,999	99,9	99,9 – 99,999
Voltage efficiency (LHV)	%	50 – 70	50 – 70	75 – 85	50 – 64
Electrical efficiency (stack)	kWh/kg	47 – 66	47 – 66	35 – 50	51,5 – 66
Electrical efficiency (system)	kWh/kg	50 – 78	50 – 83	40 – 50	57 – 69
Lifetime	hours	60.000 – 90.000	50.000 – 80.000	< 20.000	< 30.000
Stack unit size	MW	5	1	5	2,5
Electrode area	cm ²	10.000 – 30.000	1.250 – 1.500	200	< 300
Cold start (to nominal load)	minutes	< 50	< 20	> 600	< 20
CAPEX (stack) > 1MW	USD/kW	270	400	> 4.000	In progress
CAPEX (system) > 10 MW	USD/kW	500 – 1.000	700 – 1.400	< 12.000	In progress

2.2.7 Elettrocatalisi nell'elettrolisi

Nel caso dell'elettrolisi ad alta temperatura, non vi è alcun problema reale con l'elettrocatalisi poiché alle altissime temperature coinvolte non ci sono limitazioni cinetiche con i materiali più adatti (composizioni elettrodiche); l'interdiffusione dei componenti delle composizioni elettrodiche e dell'elettrolita deve essere bassa.

Nel caso dell'elettrolisi a bassa temperatura, i problemi dell'elettrocatalisi sono significativamente più importanti. Le ultime attività di ricerca e sviluppo, principalmente nel campo dell'elettrolisi alcalina, sono ben descritte in una revisione del 2018 [16]. In un ambiente alcalino, la stabilità elettrochimica degli elettrocatalizzatori non è molto critica e come elettrodi possono essere utilizzati metalli diversi (ad esempio Ni). Elettrocatalizzatori a base di Pt attirano ancora l'attenzione in quanto forniscono un'attività più elevata, soprattutto

in termini di evoluzione dell'idrogeno, e una maggiore stabilità. Sono stati studiati e si è scoperto che hanno un'elevata attività elettrocatalitica: una lega Pt-Co depositata su carbonio, leghe Pt-Pd, Pt-Mo, Pt-Ce, Pt-Sm e Pt-Ho, tra le altre.

Tuttavia, l'attività di ricerca principale è focalizzata sulle leghe di Ni, Co, Fe e Mo [16]. Per ottenere una diminuzione del carico dell'elettrocatalizzatore, è stata prestata particolare attenzione ai catalizzatori su supporti diversi, come il carbonio, diversi carburi e ossidi.

Per l'elettrolisi PEM, il problema dell'elettrocatalisi è più critico perché le proprietà acide dei PEM fanno sì che gli elettrocatalizzatori abbiano problemi di stabilità; qui vengono utilizzati principalmente metalli preziosi e composizioni a base di metalli preziosi (leghe). Per il catodo, il Pt è ancora il miglior catalizzatore per l'uso in mezzi acidi. Alcune leghe di Pt, in particolare Pt-Pd e Pt-Ni, talvolta dimostrano un'attività ancora maggiore, ma in questo caso la struttura delle particelle catalitiche può svolgere un ruolo molto importante [44].

Negli sforzi per ottenere una diminuzione del carico di metalli preziosi, gli elettrocatalizzatori su vettori di carbonio (nero di carbonio, nanotubi e nanofibre di carbonio, grafene, ecc.) si sono rivelati molto efficienti (come nel caso dei PEM FC) [24]. Diversi ricercatori hanno anche condotto studi su elettrocatalizzatori senza metalli preziosi, per poter abbattere i costi legati alla tecnologia.

Il problema principale relativo all'elettrolisi PEM sono gli elettrocatalizzatori anodici. La sovratensione dell'anodo è piuttosto elevata e la durata dell'elettrocatalizzatore può determinare la durata della vita dello stack di elettrolisi. È noto che, come elettrocatalizzatore anodico per l'elettrolisi PEM, il Ru (biossido di Ru) è il più attivo, ma non è sufficientemente stabile [26]. I migliori elettrocatalizzatori per un anodo (oltre al RuO) sono Ir e composizioni a base di Ir. I trasportatori di carbonio non sono sufficientemente stabili come elettrocatalizzatori anodici.

2.2.8 Confronto delle prestazioni

Le prestazioni delle celle per elettrolisi dell'acqua possono essere confrontate tracciando le loro curve corrente-tensione (curve i - V), misurate su celle tipiche *Figura 13*.

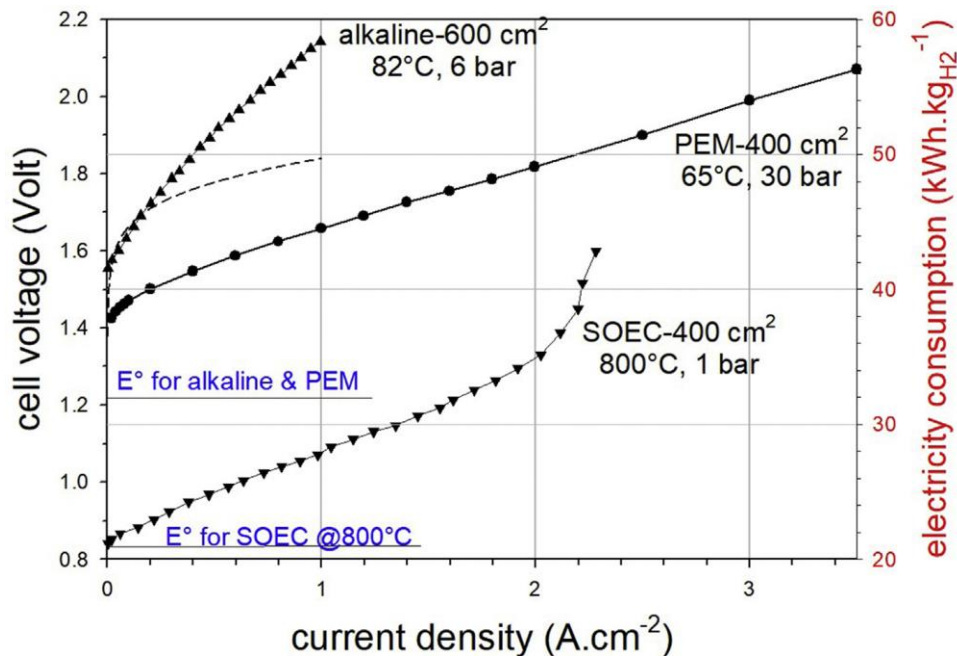


Figura 13. Confronto delle curve i - V tipiche misurate su celle di elettrolisi dell'acqua alcaline, PEM e SOEC [40]

Sul lato destro è inserita una scala che riporta il consumo energetico specifico, espresso in kWh di energia elettrica per kg H_2 .

Le celle alcaline convenzionali possono funzionare a temperature prossime ai 100 °C perché l'elevata concentrazione di KOH aumenta il punto di ebollizione dell'elettrolita. Tuttavia, la cinetica non è sempre ottimizzata e la resistenza cellulare (derivante dai materiali delle cellule, ma anche dalla produzione di gas e dai relativi effetti di schermatura) è elevata. Di conseguenza, la tensione della cella e il consumo energetico specifico tendono ad aumentare rapidamente e la densità massima di corrente operativa è limitata a poche centinaia di mA/cm^2 .

La tecnologia qui è la meno costosa delle tre tecnologie, in termini di Capex (700-800 €/kW), ed è adatta per operazioni in cui non sono richieste elevata densità di potenza e compattezza, e preferibilmente per il funzionamento in condizioni stazionarie.

La situazione per l'elettrolisi dell'acqua PEM è abbastanza diversa, nonostante la E° sia la stessa. Gli elettrocatalizzatori PGM (Platinum Group Metals) con membrana protonica sottile (<200 μm di spessore) e altamente conduttiva, rendono la cinetica molto più efficiente. La cella è più compatta e può funzionare nell'intervallo multi- A/cm^2 con una buona efficienza. È anche altamente flessibile e la tecnologia può essere utilizzata per fornire servizi di rete [25].

Le celle PEM possono funzionare sotto pressione (comunemente fino a 80 bar) e anche sotto una differenza di pressione. Questo è un vantaggio, per diversi motivi: il costo di compressione dell'idrogeno è ridotto, la gestione dell'ossigeno rilasciato nell'atmosfera è resa più semplice e sicura e il BoP (Balance of Plant) è più semplice. Tuttavia, la tecnologia è

ancora costosa (nell'ordine dei 1000-1500 €/kW). Sono in corso sforzi per l'up-scaling (scala >MW) e la riduzione dei costi.

Per quanto riguarda le SOEC, la tensione standard di elettrolisi dell'acqua E° è molto più bassa, per ragioni termodinamiche (come discusso in precedenza). L'elevato livello di reversibilità però rende l'efficienza molto più elevata. La pendenza della curva i-V è dettata principalmente dalla conduttività della ceramica (non dalla reazione di trasferimento di carica). A densità di corrente elevate, si osservano limitazioni nel trasporto di massa a causa della cinetica del trasporto del vapore acqueo ai siti di reazione, soprattutto quando la pressione operativa è bassa. Questa tecnologia è molto più costosa delle altre due (>2000 €/kW) e, inoltre, non è così sviluppata in termini di dimensioni, produttività e disponibilità commerciale.

L'elettrolisi con membrana a scambio anionico AEM invece ha grande interesse nella ricerca in quanto promette di essere più durevole, più efficiente e soprattutto più economica della sua controparte commerciale. Una soluzione che potrebbe far compiere un salto di qualità alla produzione di idrogeno verde e alla tecnologia delle celle a combustibile. Tuttavia, la tecnologia non è ancora arrivata sul mercato a causa di basse prestazioni e di una durata inferiore alle 1000 ore.

2.2.9 Prospettive future

La scienza e la tecnologia dell'elettrolisi dell'acqua si trovano ad affrontare diversi compiti impegnativi. L'obiettivo della maggior parte delle attività di ricerca e sviluppo è aumentare la densità di corrente operativa, per ridurre i costi capitali Capex e, allo stesso tempo, migliorare l'efficienza, per ridurre i costi operativi Opex (nel capitolo 7, riguardante i riferimenti economici, si approfondirà l'argomento relativo a tali costi). È quindi necessario ottimizzare i sistemi esistenti (elettrolizzatore più compressore dell'idrogeno) in modo che l'idrogeno ad alta pressione (700 bar sono necessari per le applicazioni di mobilità) possa essere fornito sul posto in modo economicamente vantaggioso e soddisfacente in termini di sicurezza. Nella maggior parte delle applicazioni il prodotto target dell'elettrolisi dell'acqua è l'idrogeno pressurizzato, mentre l'ossigeno è un sottoprodotto, solitamente rilasciato nell'atmosfera.

Gli elettrolizzatori dell'acqua possono essere utilizzati anche per servizi di bilanciamento della rete [14,25] e sistemi di accumulo di energia [34]; le applicazioni di mercato sono previste nel breve periodo. Inoltre, gli elettrolizzatori ad acqua richiedono corrente continua (CC) per il funzionamento. Potrebbero quindi trovare applicazioni nelle microreti DC che sono i giusti candidati per i futuri sistemi energetici (le perdite di energia nelle microreti DC sono fino al 20% inferiori rispetto alle microreti AC). Pertanto, si prevede che gli elettrolizzatori dell'acqua, in particolare quelli che operano in condizioni NAT (condizioni vicino alla temperatura ambiente), saranno interessanti per la digitalizzazione dell'energia e dell'economia.

La Commissione europea ha istituito il partenariato europeo per le valli dell'idrogeno nel tentativo di accelerare il passaggio a progetti di idrogeno multi-applicazione su larga scala [45]. Una "valle dell'idrogeno" può essere definita come un'area geografica, una città, una regione, un'isola o un sito industriale in cui diverse applicazioni dell'idrogeno sono combinate insieme in un ecosistema dell'idrogeno integrato che consuma una quantità significativa di idrogeno. Una valle dell'idrogeno dovrebbe idealmente coprire l'intera catena del valore dell'idrogeno (produzione, stoccaggio, distribuzione e uso finale).

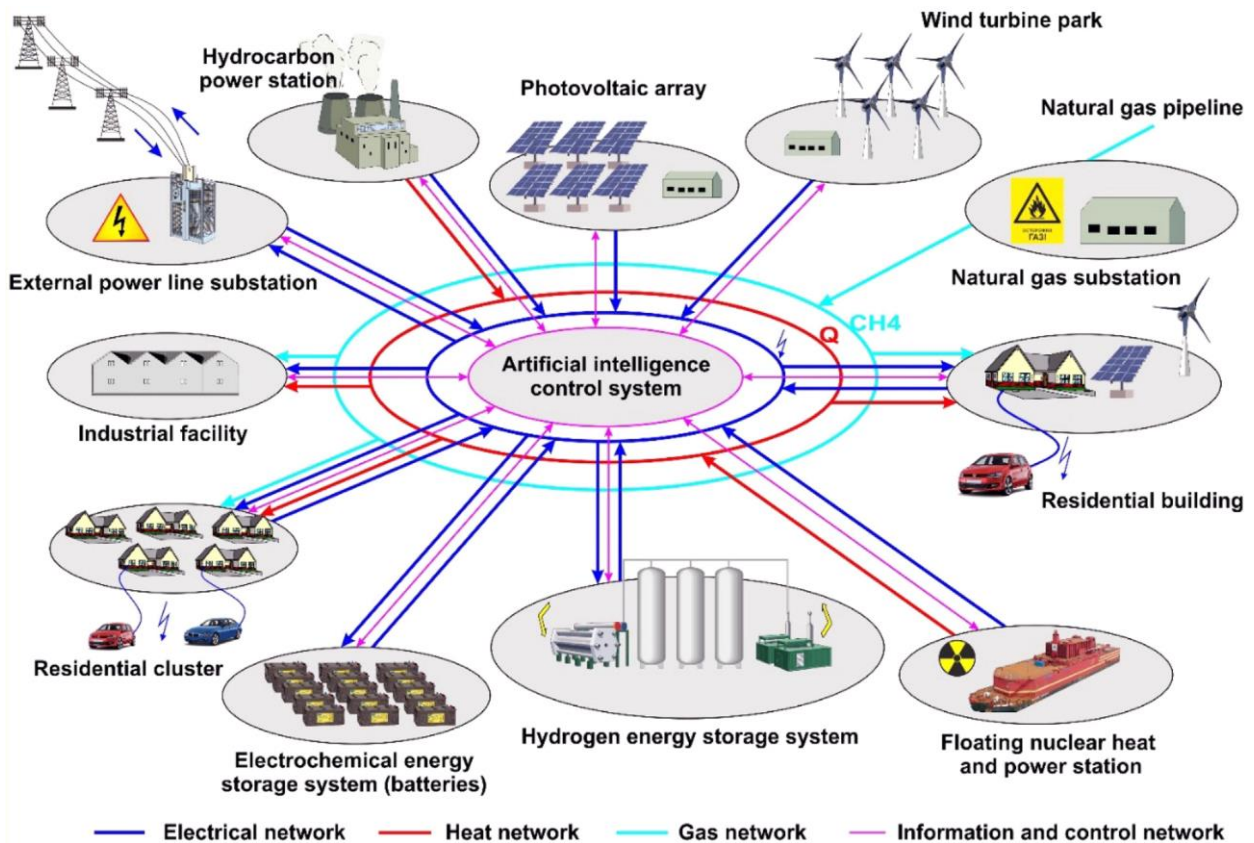


Figura 14. Architettura di rete della rete elettrica con sistema di accumulo dell'energia basato sull'idrogeno

Un'altra prospettiva è che i sistemi di elettrolisi ad alta temperatura potrebbero vantaggiosamente conformarsi agli HTGR Gen IV (reattore nucleare ad alta temperatura), con temperature di uscita di circa 850 °C. Nell'intervallo di temperature operative elevate (800-1000 °C), circa due terzi dell'energia richiesta per la reazione di elettrolisi devono essere forniti come elettricità e un terzo può essere fornito come calore.

2.2.10 Limitazioni e sfide

In futuro, si può prevedere che gli impianti di elettrolisi dell'acqua contribuiranno allo stoccaggio su larga scala di fonti energetiche rinnovabili transitorie. L'idrogeno di grado elettrolitico ottenuto mediante elettrolisi dell'acqua è quindi potenzialmente un vettore energetico rivoluzionario.

L'elettrolisi alcalina è quella più avanzata perché è utilizzata nel settore ormai da oltre un secolo. Questo è attualmente il modo più economico per produrre idrogeno di grado elettrolitico (~700-800 €/kW). L'utilizzo di diaframmi porosi rende difficile o addirittura pericoloso il funzionamento in pressione perché una cattiva gestione della differenza di pressione tra anodo e catodo può portare alla formazione di atmosfere esplosive. Detto questo, il controllo della porosità fornisce flessibilità [18]. L'introduzione del design a gap zero ha aumentato la densità di corrente operativa.

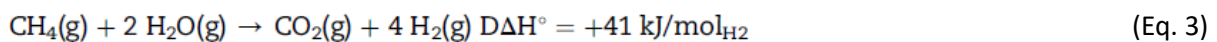
Il concetto di cella per elettrolisi dell'acqua PEM è stato progettato e sviluppato per sfruttare la conduzione dei protoni, che è superiore alla conduzione degli idrossili (a causa del salto dei protoni o del meccanismo di Grotthuss). Le celle PEM possono essere utilizzate abbastanza facilmente tra densità di corrente pari a zero e molto elevate (10 A/cm² e superiori). È ancora

più costosa in termini di Capex (~1000-1500 €/kW) rispetto alla tecnologia alcalina, ma negli ultimi anni sono stati compiuti progressi significativi per ridurre i costi, avvicinandosi alla tecnologia alcalina. In particolare, stanno comparando catalizzatori diversi dal platino per l'HER e contenuti ridotti di IrO₂ vengono utilizzati all'anodo per la reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER). Inoltre, stanno comparando e vengono sviluppati nuovi polimeri conduttori di protoni in grado di sostenere temperature operative più elevate (fino a 150 °C per PFSA a catena laterale corta), alle quali è possibile ottenere efficienze più elevate e viene così utilizzato negli elettrolizzatori commerciali.

La tecnologia SOWE è meno avanzata delle altre due tecnologie e considerata principalmente come una sfidante. Negli ultimi dieci anni sono stati compiuti progressi significativi, ma esistono ancora sfide importanti:

- le cellule non supportano bene il ciclo termico e l'equilibrio termico non può essere raggiunto rapidamente;
- il funzionamento sotto pressione è un problema perché le guarnizioni delle celle realizzate in materiali vetrosi non possono sostenere pressioni elevate;
- l'ossigeno caldo e puro prodotto all'anodo è molto corrosivo e deve essere diluito per proteggere i componenti metallici; ciò aggiunge complessità e problemi di scambio termico.

Tuttavia, la sfida principale affrontata dall'elettrolisi dell'acqua per promuovere l'idrogeno pulito come vettore energetico è quella di produrre idrogeno in modo competitivo in termini di costi, con un costo specifico (in €/kg_{H2}) compatibile con i requisiti di mercato e fiscali. Il costo di produzione dell'idrogeno elettrolitico è fissato dai contributi Capex e Opex che determinano una densità di corrente operativa ottimale. Attualmente, l'idrogeno molecolare viene prodotto principalmente nell'industria chimica mediante reforming a vapore gas naturale:



Rispetto all'elettrolisi dell'acqua ($\Delta H = + 286 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2}$), l'energia richiesta per estrarre una mole di idrogeno dall'acqua è quindi sette volte maggiore dell'energia richiesta per estrarre una mole di idrogeno dal metano. Supponendo che, a lungo termine, le spese in conto capitale di entrambi i processi diventino simili (in entrambi i casi si tratta di un reattore chimico che opera in condizioni T, P alquanto simili), allora le spese in conto capitale faranno la differenza di costo. L'interesse per la produzione di idrogeno mediante elettrolisi dell'acqua deriverà dalla carbon tax (o dal costo del sequestro della CO₂) e dall'uso di kWh a basso costo (solare o nucleare).

2.2.11 Vari obiettivi internazionali per l'elettrolisi dell'acqua

Per comprendere meglio l'andamento del mercato dell'idrogeno, le seguenti immagini mostrano alcuni grafici che riguardano i consumi per settore e i progetti di ricerca e sviluppo attivi per i prossimi anni.

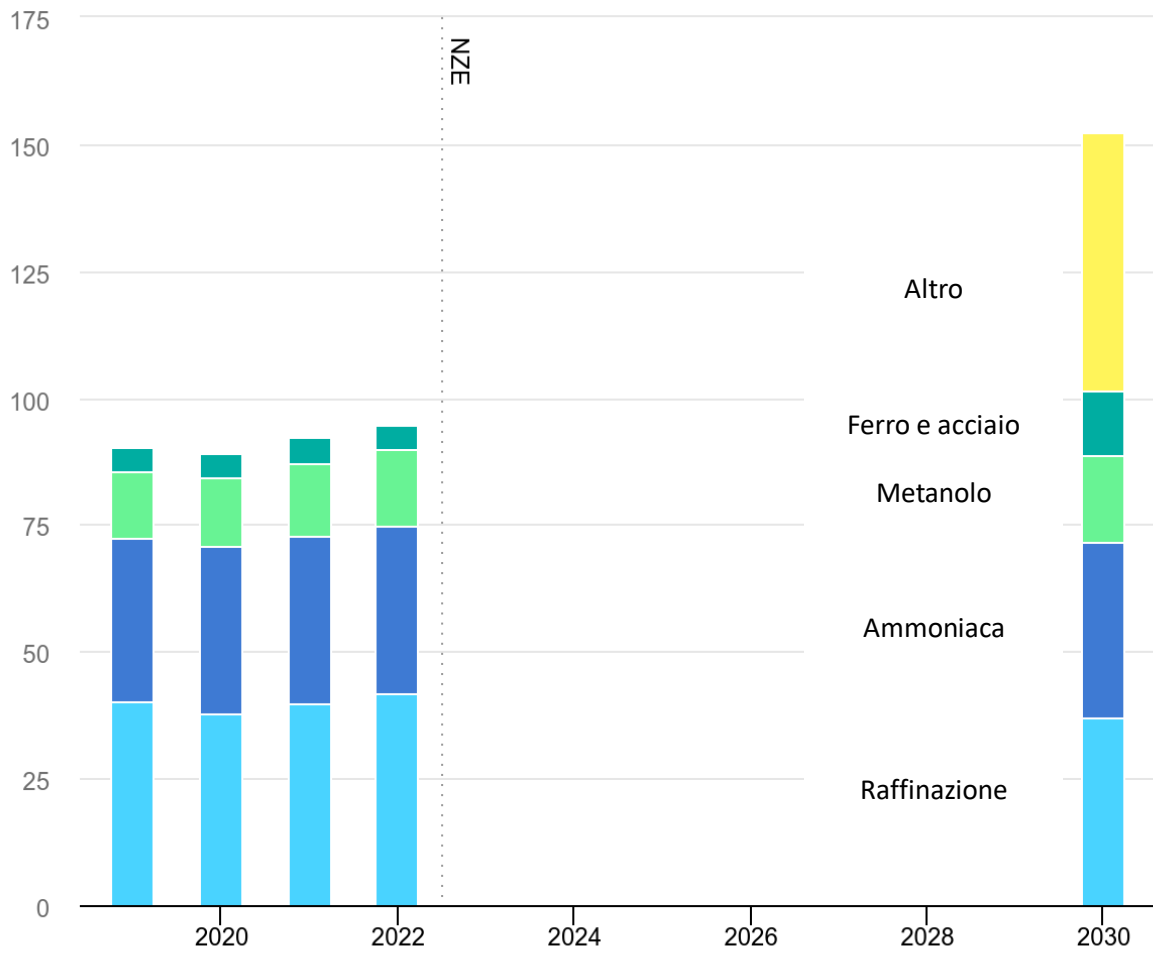


Figura 15. Domanda globale di idrogeno per settore nello scenario Net Zero, 2020-2030 [46]

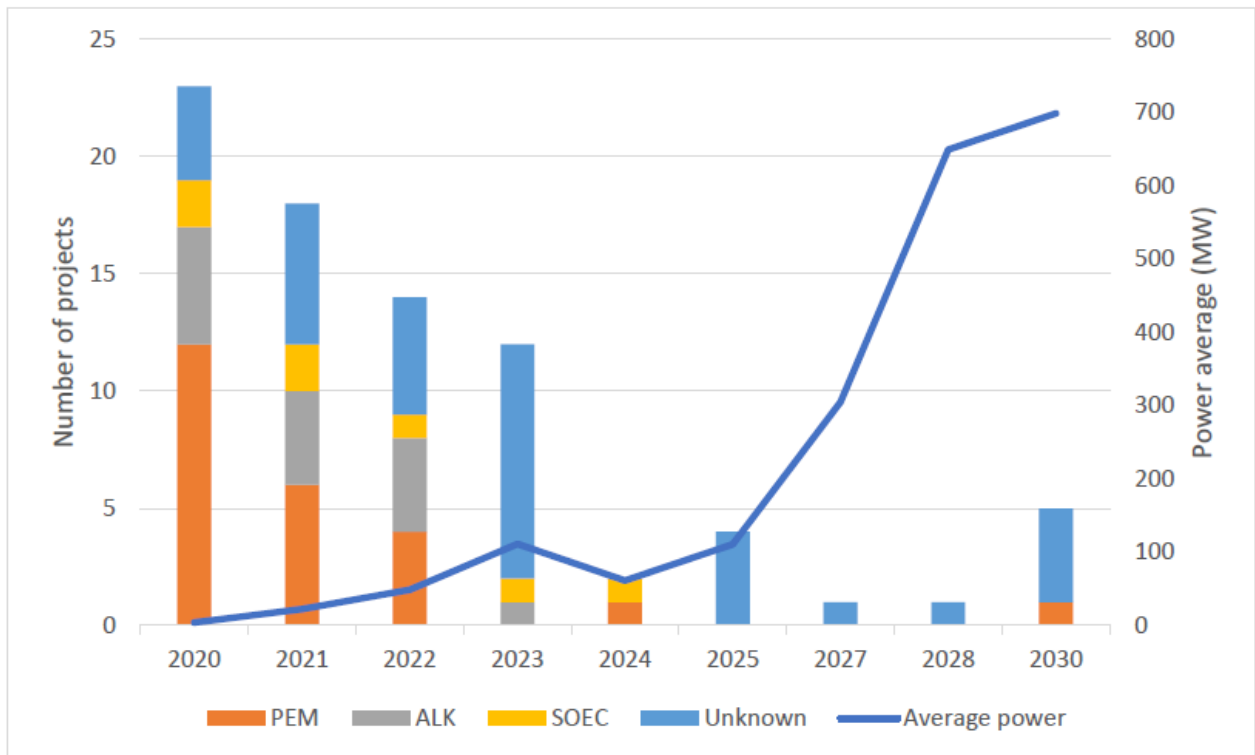


Figura 16. Numero di progetti per i prossimi anni e capacità installate

Tabella 3. Principali caratteristiche tecnico-economiche delle diverse tecnologie di elettrolisi [47]

	Alkaline electrolyzer			PEM electrolyzer			SOEC electrolyzer		
	Today	2030	Long term	Today	2030	Long term	Today	2030	Long term
Electrical efficiency (% LHV)	63–70	65–71	70–80	56–60	63–68	67–74	74–81	77–84	77–90
Operating pressure (bar)	1–30			30–80			1		
Operating temperature (°C)	60–80			50–80			650–1000		
Stack lifetime (operating hours)	60 000–90 000	90 000–100 000	100 000–150 000	30 000–90 000	60 000–90 000	100 000–150 000	10 000–30 000	40 000–60 000	75 000–100 000
Load range (% relative to nominal load)	10–110			0–160			20–100		
Plant footprint (m ² /kW _e)	0.095			0.048					
Electrical efficiency (% LHV)	63–70	65–71	70–80	56–60	63–68	67–74	74–81	77–84	77–90
CAPEX (USD/kW _e)	500–1400	400–850	200–700	1 100–1800	650–1500	200–900	2 800–5600	800–2800	500–1000

Notes: LHV = lower heating value; m²/kW_e = square metre per kilowatt electrical. No projections made for future operating pressure and temperature or load range characteristics. For SOEC, electrical efficiency does not include the energy for steam generation.
CAPEX represents system costs, including power electronics, gas conditioning and balance of plant; CAPEX ranges reflect different system sizes and uncertainties in future estimates.

La *Tabella 3* fornisce le principali caratteristiche tecnico-economiche delle diverse tecnologie di elettrolisi suggerite dall'Agenzia internazionale per l'energia (IEA). Inoltre, l'Agenzia internazionale per le energie rinnovabili (IRENA) ha fornito le seguenti caratteristiche tecnico-economiche degli elettrolizzatori alcalini e PEM (*Tabella 4*). Gli indicatori chiave di prestazione per l'elettrolisi dell'acqua PEM suggeriti dall'UE sono riportati ed elencati nella *Tabella 5*.

Tabella 4. Caratteristiche tecnico-economiche degli elettrolizzatori alcalini e PEM [48]

Technology	Unit	Alkaline		PEM	
		2017	2025	2017	2025
Efficiency	kWh of electricity/kg of H ₂	51	49	58	52
Efficiency (LHV)	%	65	68	57	64
Lifetime Stack	Operating hours	80 000 h	90 000 h	40 000 h	50 000 h
CAPEX – total system cost (incl. power supply and installation costs)	EUR/kW	750	480	1200	700
OPEX	% of initial CAPEX/year	2%	2%	2%	2%
CAPEX – stack replacement	EUR/kW	340	215	420	210
Typical output pressure ^a	Bar	Atmospheric	15	30	60
System lifetime	Years	20		20	

Notes: H₂ = hydrogen; h = hour; kg = kilogram; kW = kilowatt; kWh = kilowatt hour; LHV = lower heating value; OPEX = operating expenditure; CAPEX and OPEX are based on a 20 MW system.

^a Higher output pressure leads to lower downstream cost to pressurize the hydrogen for end use.

Tabella 5. Stato dell'arte e futuri obiettivi della produzione dell'idrogeno da fonti rinnovabili per stoccaggio e gestione della rete [49]

	State-of-the-art	2017	2020	2023
H ₂ production electrolysis, energy consumption (kW*h/kg) @ rated power	57-60 @100 kg/d	55 @500 kg/d	52 @1000 + kg/d	50 @1000 + kg/d
H ₂ production electrolysis, CAPEX @ rated power including ancillary equipment and commissioning	8,0 M€/(t/d)	3,7 M€/(t/d)	2,0 M€/(t/d)	1,5 M€/(t/d)
H ₂ production electrolysis, efficiency degradation @ rated power and considering 8000 H operations/year	2%–4%/year	2%/year	1,5%/year	<1%/year
H ₂ production electrolysis, flexibility with a degradation < 2% year (refer to KPI 3)	5%–100% of nominal power	5%–150% of nominal power	0%–200% of nominal power	0%–300% of nominal power
H ₂ production electrolysis, hot start from min to max power (refer to KPI 4)	1 min	10 s	2 s	<1 s
H ₂ production electrolysis, cold start	5 min	2 min	30 s	10 s

2.2.12 Riflessione finale elettrolisi

Oggi c'è un crescente interesse per le tecnologie di elettrolisi dell'acqua. L'abbinamento dei sistemi di elettrolisi dell'acqua alle fonti energetiche rinnovabili o nucleari, comprese le cosiddette tecnologie Power-to-X (X = gas, calore, mobilità, ecc.), è attualmente oggetto di un'intensa considerazione.

L'implementazione su larga scala delle tecnologie di elettrolisi però richiede ancora delle riduzioni dei costi; tuttavia, gli investimenti effettuati verso lo sviluppo di sistemi Power-to-Gas su macroscala e le scoperte nelle tecnologie gemelle delle celle a combustibile facilitano la riduzione dei costi fino all'obiettivo di 500 €/kW.

3. Stoccaggio idrogeno

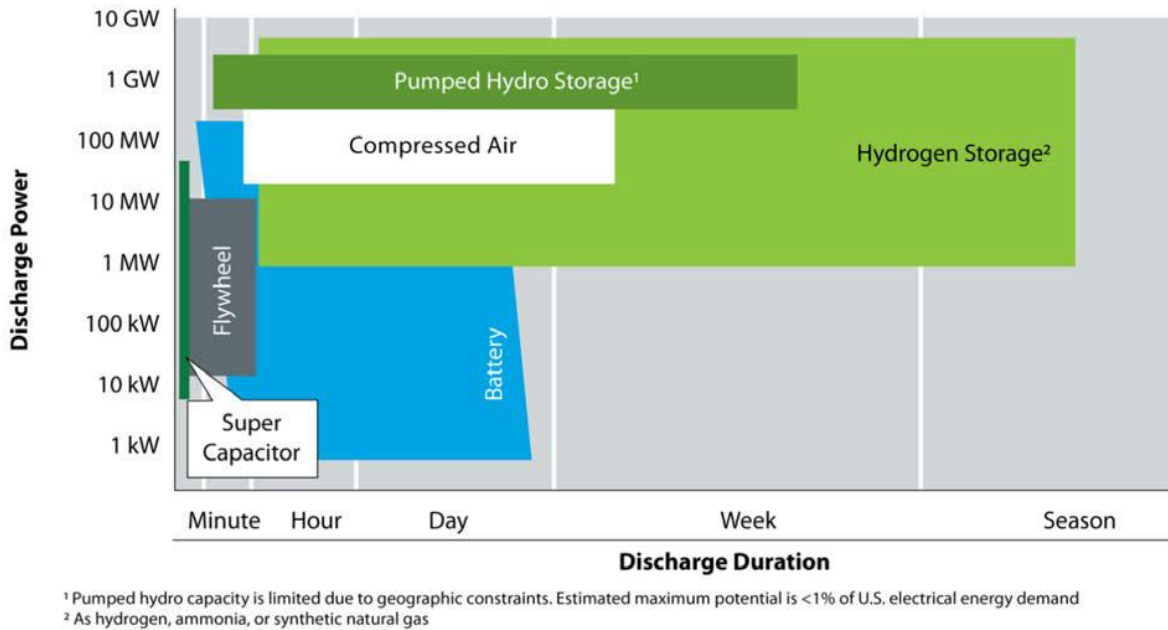


Figura 17. Capacità di stoccaggio rispetto perdita della carica per diverse forme di stoccaggio dell'energia

Come si può vedere in *Figura 17*, l'idrogeno risulta essere particolarmente interessante per i grandi sistemi di stoccaggio grazie alla sua notevole capacità energetica e supera le altre forme di stoccaggio nella conservazione dell'energia anche su grandi finestre temporali, permettendo di valutare anche forme di stoccaggio di back-up stagionale.

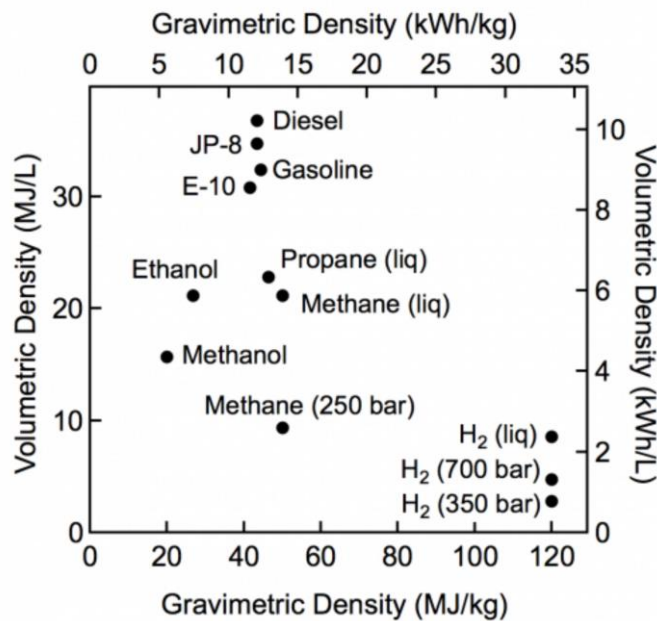


Figura 18. Confronto tra energia specifica (energia per massa o densità gravimetrica) e densità di energia (energia per volume o densità volumetrica) per diversi combustibili basati su LHV [55]

Nelle sezioni successive si andranno ad analizzare più nel dettaglio le diverse forme tecnologicamente disponibili per lo stoccaggio dell'idrogeno.

Tabella 6. Stato tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno

Parametri	Liquido criogenico [50]	Gas compresso [50]	Gasdotti [51]	Sottterraneo, caverne di sale [52]	Idrati [53]	LOHC [54]
Stato sul mercato	Disponibile	Disponibile	Alcune disponibili vicino a raffinerie	Limitato ai rifornitori industriali	Disponibili	Fase sperimentale
Storage scale	15.000 kg	1.000 kg	NA	8.000.000 kg	10-3.000 kg	5.000 kg
Transport Scale	4.000 kg	300 kg	LAX area: 17 miles	NA	5-500 kg	10.000 kg
Barriers	Costi energetici	Costi compressione, volumi	Materiali condutture	Sostenibilità geologica	Velocità ass/desorbimento, costi idruri	Costi, scala

3.1 Soluzioni stoccaggio tradizionali

3.1.1 Stoccaggio di gas compresso o in forma liquida

I contenitori di gas ad alta pressione o di liquidi criogenici hanno come obiettivo quello di ridurre al minimo il volume di stoccaggio. Questi approcci tipici sono ben consolidati poiché differiscono molto poco dallo stoccaggio di qualsiasi altro gas industriale. Le tecnologie per entrambi gli approcci sono attualmente disponibili sul mercato commerciale. I serbatoi di gas compresso per veicoli sono generalmente disponibili con pressioni standard di 250 bar (3.600 psi), 350 bar (5.000 psi) o 700 bar (10.000 psi), arrivando ad una capacità volumetrica di 36 kg/m³ e lo sviluppo di serbatoi per veicoli sta anche riducendo il costo dello stoccaggio ad alta pressione per applicazioni stazionarie. Sta procedendo fortemente la ricerca sulla progettazione e sui materiali per rendere più conveniente il contenimento del gas ad alta pressione; ciò ha l'ulteriore vantaggio di aumentare la densità energetica del sistema di accumulo. Tuttavia, la compressione del gas può richiedere un consumo elevato di energia, pertanto è opportuno prendere in considerazione lo stoccaggio a pressioni più basse se il volume del sistema non è un grosso problema. Le stime attuali dei prezzi (nel 2020 [76]) per lo stoccaggio dell'idrogeno gassoso sono di circa 35 dollari/kWh.

L'idrogeno può anche essere immagazzinato come liquido per molte applicazioni. L'idrogeno liquido criogenico viene conservato a 20 °K (-423 °F; -253 °C). La liquefazione dell'idrogeno aumenta ulteriormente la densità energetica volumetrica dell'idrogeno, ma richiede una notevole quantità di energia per raffreddare l'idrogeno a temperature così basse, il che riduce l'efficienza di stoccaggio di andata e ritorno. Inoltre, per lunghi periodi di stoccaggio, il sistema sarebbe particolarmente suscettibile a perdite per evaporazione dovute all'inevitabile riscaldamento ambientale del liquido. I recenti progressi nella progettazione criogenica hanno ridotto la velocità di trasferimento del calore e la conseguente perdita di idrogeno, ma non è ancora l'ideale per immagazzinare l'idrogeno per lunghi periodi di tempo. Ciò rende l'idrogeno liquido un metodo di stoccaggio tipicamente indesiderato per le applicazioni di rete di lunga durata, ma è rilevante per il trasporto dell'idrogeno dagli impianti di produzione ai centri di carico. La crio-compressione è un approccio più recente per mitigare le perdite per evaporazione nei sistemi a idrogeno. Nello stoccaggio crio-compresso, un serbatoio ad alta pressione viene modificato per funzionare alla temperatura dell'azoto liquido (circa 77 °K). La pressione operativa più elevata migliora significativamente la "dormienza" del serbatoio (il tempo necessario per il rilascio dell'idrogeno dal serbatoio) e consente inoltre densità quasi liquide a 77 °K senza dover ridurre la temperatura fino ad arrivare alle temperature dell'idrogeno liquido.

Entrambe le tecnologie sono in una fase matura e ampiamente applicate nel mercato.

3.1.2 Stoccaggio sotterraneo dell'idrogeno

Oltre ai contenitori fabbricati, i gasdotti e lo stoccaggio geologico sono metodi interessanti per immagazzinare grandi volumi di idrogeno. Centinaia di chilometri di condutture che trasportano idrogeno puro si possono trovare nelle vicinanze delle raffinerie. Le condutture inutilizzate o abbandonate potrebbero costituire ottimi serbatoi di stoccaggio, a seconda del materiale di cui sono costituite. Numerosi studi hanno raccomandato nuove condotte come economicamente fattibili sia per distanze lunghe che relativamente brevi [51], ma anche la miscelazione dell'idrogeno nei gasdotti esistenti può essere valida (con basse percentuali).

Lo stoccaggio geologico si riferisce all'uso di caverne sotterranee per immagazzinare grandi volumi di gas. Sebbene a questo scopo siano state prese in considerazione le caverne rocciose, le falde acquifere e le miniere abbandonate, le caverne più praticabili per l'idrogeno vengono create mediante l'estrazione in soluzione mineraria nei depositi di sale. Ciò si traduce in grandi caverne saline impermeabili nelle profondità sotterranee. Le industrie petrolifere e chimiche utilizzano caverne saline sotterranee per immagazzinare idrogeno, gas naturale e altri combustibili vicino alle operazioni di raffinazione. Similmente al caso d'uso proposto per lo stoccaggio dell'idrogeno su scala di rete, queste caverne vengono spesso utilizzate per contribuire a correggere il consumo variabile di gas naturale durante tutto l'anno con il tasso di produzione costante delle raffinerie.

Sebbene lo stoccaggio geologico dell'idrogeno possa avere ubicazioni limitate, questa modalità di stoccaggio è incredibilmente economica (0,08 dollari/kWh) per una capacità di stoccaggio molto ampia, rendendola un'opzione di stoccaggio interessante.

3.2 Nuove prospettive

Le nuove prospettive a livello mondiale per lo stoccaggio dell'idrogeno sono composte da quei materiali o carrier che, a seconda delle condizioni di pressione e temperatura cui sono sottoposti, legano a sé l'idrogeno chimicamente oppure lo rilasciano per effetto della reazione inversa. Tipicamente questi materiali hanno un'elevata capacità volumetrica, anche superiore

a quella dell' LH_2 , e se sono composti da elementi leggeri raggiungono anche ottime capacità gravimetriche.

3.2.1 Stoccaggio solido H_2

Un ulteriore metodo per immagazzinare l'idrogeno in forma molecolare è il fisisorbimento su materiali di ampia superficie. Questo metodo di conservazione sfrutta le interazioni dipolari che si verificano tra le molecole di idrogeno e la superficie del materiale assorbente. Negli ultimi decenni, diversi materiali (ad esempio zeoliti, materiali a base di carbonio, strutture metallo-organiche e polimeri con microporosità intrinseca) sono stati studiati come potenziali adsorbenti per l'idrogeno. È interessante notare che, a causa dell'elevata densità di impaccamento dell'idrogeno, si ottiene un significativo miglioramento della densità di energia volumetrica quando l'idrogeno è legato chimicamente ad altri elementi allo stato solido.

Esistono diverse soluzioni per lo stoccaggio "solido" dell'idrogeno, come idruri metallici, strutture di adsorbimento interstiziale come le zeoliti e strutture più complesse come i metalli boroidrati. In questi capitoli verranno analizzate le proprietà di base di questo tipo di stoccaggio e si vedranno nel dettaglio solamente gli idruri metallici, in quanto risultano essere i più promettenti e sviluppati.

Tra gli elementi della tavola periodica, i metalli e alcuni metalloidi hanno un'elevata affinità per l'idrogeno [56]. Questa elevata affinità porta alla rottura dei legami H-H delle molecole H_2 e alla formazione di specie di idruro contenenti legami M-H (M = metallo/metalloide). Questo processo complessivo può essere suddiviso in diverse fasi:

- l'idrogeno molecolare (H_2) che si avvicina alla superficie metallica sperimenta forze attrattive (forze di van der Waals) che lo confinano in uno spazio adiacente alla superficie metallica (fisisorbimento);
- H_2 si dissocia sulla superficie metallica e forma un legame metallo-idrogeno (chemisorbimento);
- l'idrogeno chemisorbito si diffonde nei siti e nelle forme del reticolo sfuso determinando una soluzione solida;
- una volta raggiunta una determinata concentrazione di idrogeno in un certo volume del reticolo cristallino, inizia a formarsi una nuova fase caratterizzata da uno specifico rapporto atomico metallo-idrogeno (fase β , idruro metallico) a scapito della fase;
- la crescita della fase β all'interfaccia α / β procede fino al completamento della formazione della fase β . Il processo sopra descritto può essere misurato e analizzato mediante isoterme pressione-composizione (pT).

La reazione di formazione di un idruro metallico è accompagnata dal rilascio di una certa quantità di calore (Q) che normalmente viene espressa come kJ per mole di H_2 (kJ/mol_{H_2}). Questo processo può essere riassunto come segue:



Una rappresentazione grafica dell'effetto del ΔH sulla stabilità di tre ipotetici idruri metallici è fornita nella Figura 19. Le regioni di temperatura e pressione sul lato sinistro di ciascuna curva di equilibrio p e T sono quelle condizioni in cui le fasi di idruro sono stabili. Al contrario, le regioni sul lato destro delle curve indicano quelle condizioni in cui le fasi idruro non sono stabili e quindi si decompongono. Le curve di equilibrio p e T indicano inoltre che, per un dato valore di pressione, l'incremento di ΔH porta ad uno spostamento della temperatura di equilibrio verso valori più alti.

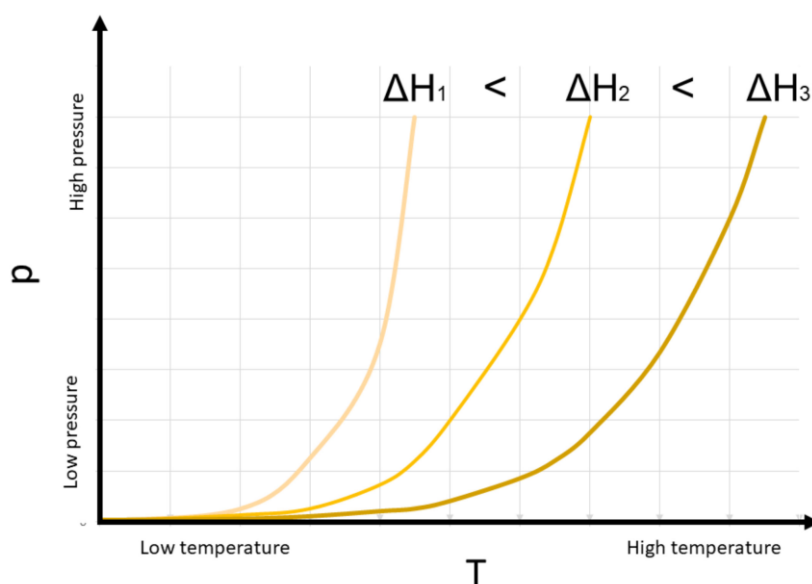


Figura 19. Diagramma schematico p - T che presenta la linea di equilibrio per tre ipotetici idruri metallici che possiedono un'entalpia di dissociazione crescente, cioè $\Delta H_1 < \Delta H_2 < \Delta H_3$ [56].

Tra gli idruri, MgH_2 è stato uno dei materiali più studiati per scopi di stoccaggio dell'idrogeno grazie alla sua elevata capacità gravimetrica e volumetrica di stoccaggio dell'idrogeno ($\rho_m = 7,6\%$ in peso e $\rho_v = 110 \text{ g H/L}$) e alla sua elevata abbondanza naturale (ad esempio, il Mg è presente in minerali come magnesite, dolomite e depositi di sale e salamoia) [57]. Tuttavia, esistono vincoli pratici al suo impiego in applicazioni su larga scala. Infatti, la termodinamica sfavorevole e la cinetica lenta portano a possibili condizioni operative tutt'altro che desiderate. Il MgH_2 puro possiede una pressione di equilibrio dell'idrogeno di 1 bar a $283 \text{ }^\circ\text{C}$ (calcolata considerando valori di entalpia ed entropia pari rispettivamente a $74,6 \pm 0,42 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2}$ e $133,4 \pm 0,7 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$). La cinetica di deidrogenazione e reidrogenazione di MgH_2 è risultata altamente sensibile al percorso di preparazione del materiale e alla presenza di additivi; infatti, la nanostrutturazione tramite macinazione a sfere, l'infiltrazione in uno scaffold a base di carbonio strutturato nanometricamente, nonché l'aggiunta di additivi, ossidi e alogenuri a base di metalli di transizione (TM), migliorano significativamente la cinetica di reazione [58].

Il problema dell'elevata stabilità termodinamica di diversi idruri metallici, compreso MgH_2 , era già stato studiato alla fine degli anni '50 e nel corso degli anni '60.

Questo scenario è cambiato drasticamente nel 1996 quando Bogdanovic e Schwickardi, per primi, hanno dimostrato la possibilità di immagazzinare in modo reversibile idrogeno a condizioni di temperatura e pressione moderate in NaAlH_4 drogato con additivi a base di Ti [59]. Da allora, sono stati compiuti molti sforzi per studiare e ottimizzare le proprietà cinetiche degli idruri complessi.



Figura 20. Prototipo di serbatoio di stoccaggio NaAlH_4 sviluppato nei laboratori GKSS [60].

Nonostante i notevoli risultati scientifici che seguirono il lavoro di Bogdanovic e Schwickardi, è stato necessario attendere fino all'inizio degli anni 2000 per scoprire un nuovo concetto che consenta di ottenere sistemi di stoccaggio dell'idrogeno basati su idruri complessi che siano completamente reversibili e possiedano bassi livelli di idrogeno entalpie di reazione.

In effetti, l'approccio di Libowitz et al., e di Reilly e Wiswall è stato migliorato da Chen et al. [61], Vajo et al. [62] e Barkhordarian et al. [63]. Questi ricercatori hanno destabilizzato gli idruri leggeri utilizzando un secondo idruro o più idruri. Tali miscele di idruri sono anche chiamate composti di idruri reattivi (RHC). Questo concetto offre il vantaggio di ottenere un sistema di stoccaggio reversibile dell'idrogeno con una capacità teorica di stoccaggio dell'idrogeno (cioè, la media pesata delle capacità degli idruri che compongono il sistema) ancora elevata e che possiede un'entalpia di reazione inferiore a quella dei singoli idruri che compongono il sistema.

È chiaro, a questo punto, che i sistemi basati su idruro metallico mostrano un'ampia gamma di proprietà (ad esempio, la capacità di stoccaggio dell'idrogeno) e di condizioni operative (ad esempio, temperatura e pressioni dell'idrogeno). Queste caratteristiche rendono possibile immaginare il loro impiego in diversi campi tecnologici.

I sistemi basati su idruri potrebbero anche essere utilizzati per sostituire i generatori diesel come fonte di energia affidabile su richiesta nelle cosiddette applicazioni "off-the-grid" e come materiale per l'accumulo di energia interstagionale. È noto che molti impianti nel mondo non sono permanentemente collegati alla rete elettrica o devono funzionare ininterrottamente anche in caso di improvvisa interruzione della fornitura di energia elettrica. Nonostante le problematiche legate ad un'adeguata progettazione e gestione dello scambio di calore, la fattibilità dell'utilizzo di dispositivi basati su idruri per abilitare installazioni off-grid per la generazione di energia e lo stoccaggio di energia è stata recentemente dimostrata in diversi progetti dimostrativi [64], [65].

Dalle proprietà discusse e dalle possibilità di applicazione, è possibile dedurre che per raggiungere l'obiettivo finale di un'economia dell'idrogeno completamente decarbonizzata, sarà necessario lo sviluppo di un'ampia varietà di soluzioni per lo stoccaggio dell'idrogeno

allo stato solido, ciascuno dei quali possiede proprietà peculiari adatte all'applicazione mirata. Inoltre, per sostenere questa transizione epocale, le soluzioni sviluppate devono anche essere economicamente vantaggiose, scalabili e sostenibili dal punto di vista ambientale.

La domanda di metalli per applicazioni di stoccaggio dell'idrogeno è attualmente trascurabile, ma aumenterà sicuramente nei decenni successivi, ponendo enormi preoccupazioni ambientali e sociali che devono essere gestite immediatamente su scala globale. La deforestazione, l'inquinamento delle acque e la contaminazione del suolo sono la prova più visibile dell'impatto ambientale dell'estrazione dei metalli. Inoltre, l'estrazione mineraria è un'operazione ad alta intensità energetica che richiede l'uso di quantità significative di carburante ed elettricità, con conseguente rilascio nell'atmosfera di grandi quantità di emissioni di gas serra. Inoltre, il trattamento dei minerali estratti, come la frantumazione, l'inverdimento, la riduzione termica o elettrochimica e così via, porta all'ulteriore rilascio di gas serra. Pertanto, se si vuole considerare l'utilizzo dell'idrogeno e il suo stoccaggio allo stato solido, è necessario un ripensamento sulle procedure utilizzate per ottenere questi sistemi e strategie pratiche per la mitigazione dei cambiamenti climatici.

3.2.2 Stoccaggio come materiale di trasporto (LOHC)

I materiali portatori di idrogeno organico liquido (LOHC) come il metilcicloesano forniscono un altro modo per immagazzinare l'idrogeno. Questi liquidi ricchi di energia possono essere facilmente immagazzinati e trasportati senza la necessità di temperature criogeniche come nel caso dell'idrogeno puro liquefatto. L'idrogeno può quindi essere rilasciato dal LOHC per essere utilizzato attraverso processi di deidrogenazione. Ne dà esempio di utilizzo il Giappone, che ha un piano nazionale per un'economia dell'idrogeno pulita ma risorse rinnovabili limitate. Il progetto LOHC ha lo scopo di mostrare il potenziale di trasporto di grandi volumi di idrogeno a livello internazionale utilizzando i LOHC. La prima spedizione di LOHC idrogenato è stata spedita con successo dal Brunei a un impianto di deidrogenazione in Giappone nel dicembre 2019 [83].

4. Idruri metallici

Come descritto nel capitolo precedente, lo stoccaggio dell'idrogeno tramite assorbimento in idruri metallici è una tecnologia di stoccaggio con potenziale per diverse applicazioni. Questa tecnologia offre elevate densità di energia volumetrica e maggiore sicurezza grazie al legame chimico dell'idrogeno a pressioni più basse [67]. Inoltre, diversi tipi di idruri metallici possono essere utilizzati per un gran numero di possibili applicazioni che vanno dallo stoccaggio di energia su piccola e grande scala, nonché per lo stoccaggio di energia a breve e lungo termine.

4.1 Proprietà del materiale

Prima che i vari materiali per idruro metallico possano essere valutati per quanto riguarda l'idoneità per le diverse applicazioni, è necessario discutere le proprietà del materiale rilevante. I primi parametri chiave quando si confrontano diverse tecnologie di stoccaggio sono solitamente la capacità di stoccaggio gravimetrico e la densità energetica volumetrica. Per gli idruri metallici la capacità gravimetrica può essere calcolata come il rapporto tra la massima massa di idrogeno assorbita e la massa del materiale idruro e ha la percentuale del peso unitario (in peso%). La densità di energia volumetrica è tipicamente specificata come:

$$v_{ed} = \frac{m_{H_2} \cdot LHV}{V_{MH}} \quad [\text{kWh}/\text{dm}^3] \quad (\text{Eq. 4})$$

dove m_{H_2} è la massima massa di idrogeno assorbita, LHV il potere calorifico inferiore dell'idrogeno (circa 120 MJ/kg) e V_{MH} il volume del materiale idruro [67].

In generale, le capacità di stoccaggio gravimetrico dei materiali di idruro metallico del gruppo degli idruri interstiziali variano dall'1 al 2% in peso [68]. Capacità gravimetriche significativamente più elevate potrebbero essere ottenute con idruri complessi [69]. LiBH_4 è noto come il materiale MH con la più alta capacità gravimetrica teorica pari al 18,5% in peso [70]. Le capacità di stoccaggio e le densità di energia volumetrica di alcuni materiali di idruro metallico nonché lo stoccaggio di idrogeno gassoso e liquido possono essere visualizzati nella Tabella 7. I valori presentati si riferiscono alla sostanza pura. Per il livello del sistema (serbatoio) è previsto un aumento di peso di circa il 50% e un aumento di volume del 100% per gli idruri metallici [71].

Tabella 7. Capacità di stoccaggio e densità di energia di diverse tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno e materiali per idruri metallici [4]

Storage capacities and energy densities of different hydrogen storage technologies and metal hydride materials.

Hydrogen storage		Grav. storage capacity ^a [wt %]	Vol. energy density ^b [kWh/dm ³]	Operating pressure ^c [bar]	Operating temperature ^d [K]
CGH2		350 bar 100	0.8	350	Ambient
		700 bar 100	1.3	700	Ambient
LH2		100	2.2	1-10	20
Metal hydrides	Elemental	MgH ₂ 7.6 (5.5)	3.67 (2.65)	- ^e	593
	AB	TiFe 1.86 (1.5)	4.03 (3.25)	4.1	265
	AB ₂	TiMn ₂ 1.86 (1.15)	4.09 (2.53)	8.4	252
	AB ₅	LaNi ₅ 1.49 (1.28)	4.12 (3.53)	1.8	285
	Complex hydrides	LiBH ₄ 18.5 (13.4)	4.08 (3.02)	- ^e	573
	NaAlH ₄ 7.5 (3.7)	3.20 (1.58)	- ^e	473	

Author's note: smaller discrepancies regarding the gravimetric capacities and vol. energy densities may occur among different literature sources.

^a Gravimetric capacity of the pure substance (without tank); for the metal hydrides the maximum theoretical storage capacities with the reversible capacity in brackets are given.

^b Volumetric energy density of the pure substance; volume increase of metal hydrides during absorption is not considered.

^c The given values for the metal hydrides are equilibrium pressures at 25 °C.

^d For the metal hydrides the temperatures represent isotherms at 1 bar.

^e The equilibrium pressure at 25 °C of those hydrides is well below any practical applications (vacuum).

Come descritto dal lavoro pubblicato da Klopčič et al. [4], per determinare gli intervalli operativi per la pressione e la temperatura di diversi materiali di idruo metallico, si possono utilizzare le isoterme pressione-concentrazione PCI in *Figura 21a* (chiamate anche diagrammi pressione-composizione-temperatura (PCT)) e i grafici di van't Hoff in *Figura 21b*. Le curve nel diagramma di van't Hoff possono essere descritte con la seguente equazione [72]:

$$\ln \frac{p_{eq}}{p_0} = -\frac{\Delta H}{R \cdot T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{Eq. 5})$$

dove R è la costante dei gas, T la temperatura e p₀ la pressione di riferimento (tipicamente pressione atmosferica di circa 1 bar). Le quantità ΔH e ΔS sono l'entalpia e l'entropia di reazione rispettivamente della reazione di assorbimento e della reazione di desorbimento. Entrambi i valori dipendono dal materiale usato. Il valore dell'entropia della reazione è dominato dalla variazione di entropia dell'idrogeno gassoso durante la reazione, quindi i valori di ΔS della maggior parte gli idruri metallici sono in un intervallo simile. L'entalpia di reazione rappresenta la pendenza nel grafico di van't Hoff e differisce fortemente tra gli idruri a bassa e ad alta temperatura. Gli idruri a bassa temperatura hanno entalpie di reazione inferiori e possono funzionare in condizioni ambientali o quasi ambientali. Pertanto, è vantaggioso ridurre l'entalpia di reazione attraverso diversi metodi come l'aggiunta o la sostituzione di elementi. Inoltre, ΔH è particolarmente importante quando si tratta di gestione termica, poiché è fortemente correlato al rilascio/domanda di calore durante l'assorbimento/desorbimento. p_{eq} è la pressione di equilibrio risultante nel mezzo del plateau di una curva PCI, vedere *Figura 21a*. Perché avvenga la reazione di assorbimento, la pressione dell'idrogeno gassoso deve essere superiore alla pressione di equilibrio ad una data temperatura. Al contrario, durante il desorbimento la pressione dell'idrogeno è inferiore alla pressione di equilibrio.

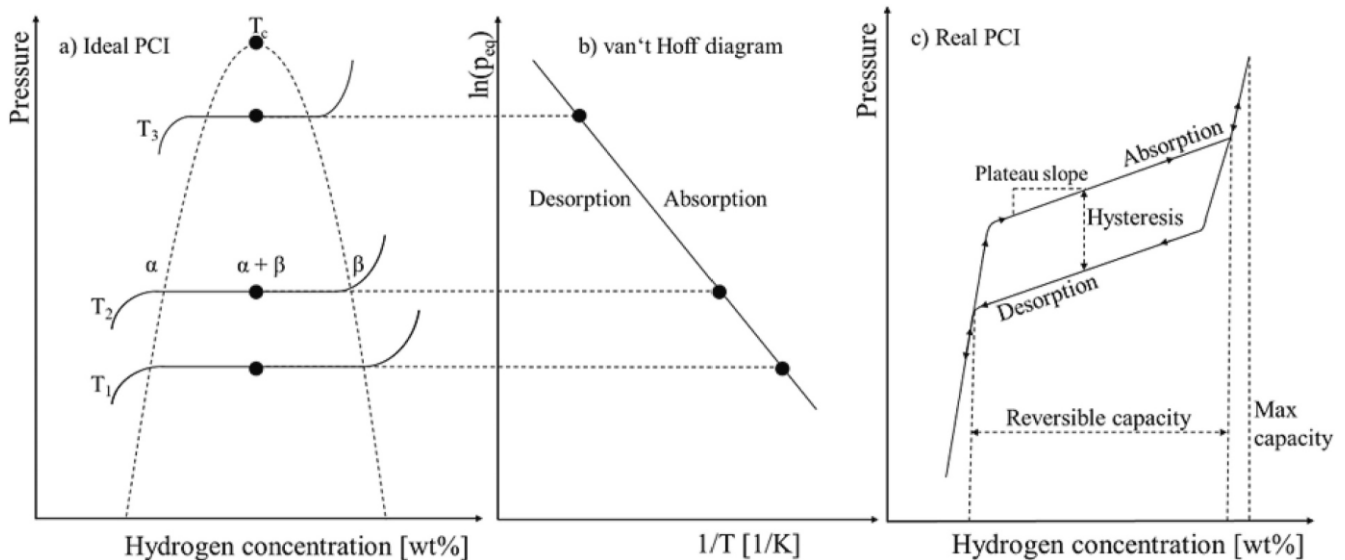


Figura 21. a) PCI ideale a diverse temperature con il corrispondente grafico; b) di van't Hoff e c) PCI reale con isteresi e pendenza di plateau; c) grafico del PCI reale, adattato da [68]

La reazione di assorbimento della maggior parte degli idruri metallici è esotermica, di conseguenza il calore rilasciato porta ad un aumento della temperatura, che a sua volta porta ad un forte aumento del livello di pressione richiesto per l'idrogeno gassoso in ingresso. Senza un adeguato sistema di gestione termica, la reazione si inibisce, determinando tempi di riempimento lunghi [67]. Allo stesso modo, per la reazione di desorbimento deve essere fornito calore sufficiente ad un livello di temperatura sufficientemente elevato per mantenere il livello di pressione desiderato dell'idrogeno estratto. Nelle applicazioni pratiche, le isoterme nel diagramma PCI hanno un plateau inclinato e un'isteresi, vedere *Figura 21c*. Alcuni materiali (ad esempio TiFe) mostrano addirittura più di un plateau di pressione [73]. Quando si seleziona il campo di funzionamento è necessario considerare la pendenza del plateau di pressione in funzione del contenuto di idrogeno assorbito e l'effetto dell'isteresi per massimizzare la capacità reversibile durante il funzionamento.

La maggior parte dei materiali del gruppo degli idruri interstiziali possono funzionare in prossimità delle condizioni ambientali. A seconda dell'applicazione, questi variano tra 0–100 °C e 1–40 bar [74]. Il raggio d'azione è uno dei maggiori vantaggi rispetto allo stoccaggio dell'idrogeno gassoso (200–1000 bar) e liquido (20 °K) [75]. Gli idrati elementari (ad esempio MgH₂) e complessi operano a pressioni altrettanto basse ma richiedono, tuttavia, temperature significativamente più elevate nell'intervallo 100–400 °C a seconda del materiale.

Uno degli svantaggi più comunemente discussi degli idruri metallici per l'accumulo rispetto allo stoccaggio gassoso e liquido, sono i lunghi tempi di riempimento ed estrazione dovuti alla cinetica lenta. La cinetica varia fortemente da materiale a materiale e dipende anche dalle proprietà del materiale condizioni operative [74], [76].

Tuttavia, per gli idruri interstiziali la cinetica stessa è raramente il fattore limitante della reazione. Il tempo di riempimento/estrazione è solitamente limitato dal trasferimento di calore o dalle contaminazioni nell'idruro materiale [77]. Gli attuali argomenti di ricerca sul miglioramento della cinetica includono miglioramento delle proprietà dei materiali mediante sostituzione parziale di elementi o l'uso di droganti e catalizzatori adeguati [78] e il lavoro su migliorare il trasferimento di calore aumentando la conduttività termica (schiuma di alluminio, ecc.) o migliorare il design del contenitore (design di canali di raffreddamento, uso di nervature, ecc.).

La durata di un materiale di idruro metallico è caratterizzata dalla sua stabilità ciclica a lungo termine, che descrive la capacità di mantenere la capacità di stoccaggio per una serie di cicli ripetuti di assorbimento e desorbimento. Durante i cicli gli idruri metallici subiscono una degradazione fisica e chimica, portando ad una perdita di capacità nel tempo [68],[72].

Mentre il rischio di esplosione è nettamente inferiore per gli idruri metallici rispetto allo stoccaggio gassoso ad alta pressione, diversi materiali MH bruciano se esposti all'ossigeno (aria), rendendolo un problema di sicurezza in caso di rottura del contenitore. Ulteriori problemi di sicurezza includono tossicità e inalazione accidentale quando si ha a che fare con polveri.

4.2 Requisiti delle applicazioni

Gli idruri metallici possono essere utilizzati per un'ampia varietà di applicazioni dallo stoccaggio dell'idrogeno in varie applicazioni mobili e fisse a compressione, purificazione, separazione (isotopica), accumulo termico e come pompe di calore [26]. Nei paragrafi precedenti è stata data una panoramica dei più importanti requisiti quando si utilizzano idruri metallici per applicazioni di stoccaggio. Sulla base di tali requisiti e delle proprietà dei materiali discusse, è possibile selezionare i materiali appropriati per la rispettiva applicazione. Una panoramica completa dei progetti dimostrativi e realizzativi di diverse applicazioni per gli idruri metallici è stata fornita da Bellosta et al. [67].

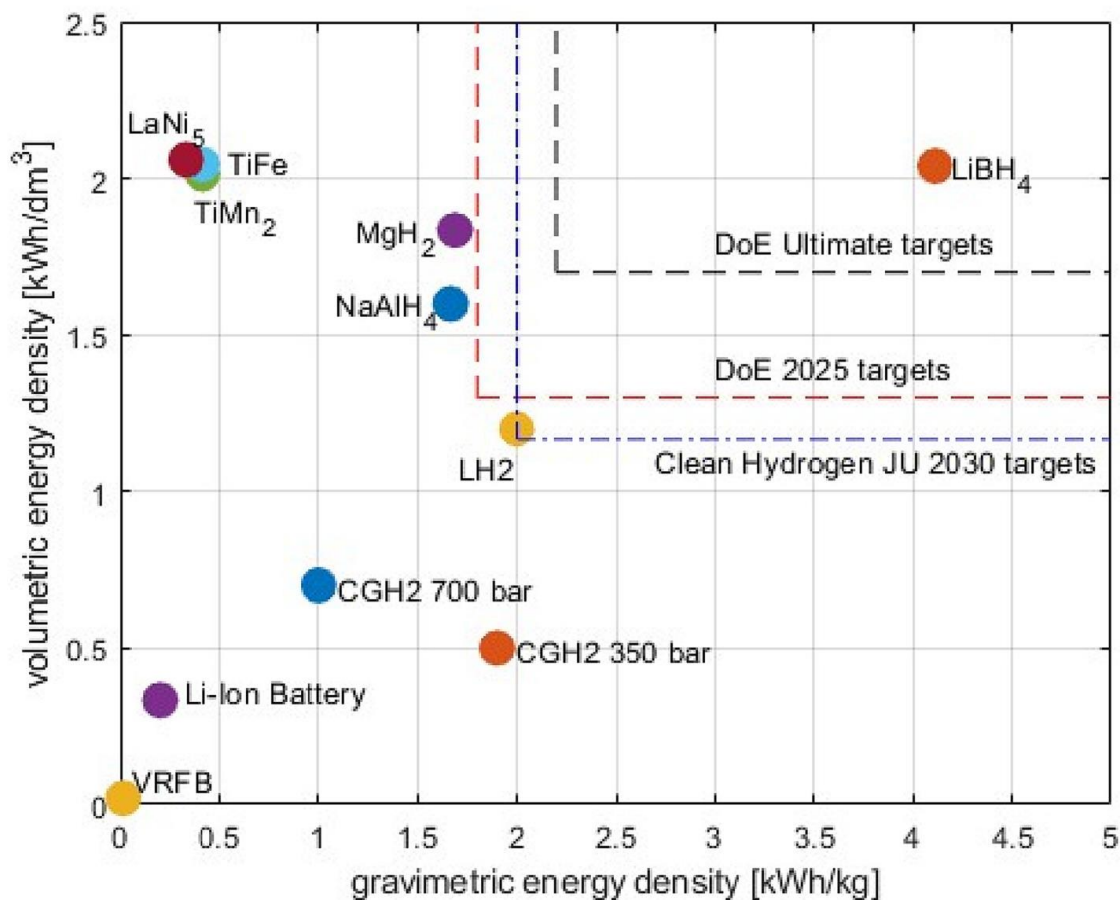


Figura 22. Densità di energia volumetrica e gravimetrica per diverse tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno [1]

4.2.1 Applicazioni stazionarie

Il vantaggio principale dello stoccaggio dell'idrogeno negli idruri metallici per applicazioni stazionarie è l'elevata densità di energia volumetrica e la pressione operativa inferiore rispetto allo stoccaggio dell'idrogeno gassoso. Nei sistemi Power-to-Power (P2P) il serbatoio di idruro metallico è accoppiato a un elettrolizzatore a monte e a una cella a combustibile o motore a combustione interna H₂ a valle [79]. Le pressioni tipiche di uscita dell'H₂ degli elettrolizzatori PEM sono circa 30 bar, rendendole sufficientemente elevate da evitare la necessità di un compressore come nel caso dello stoccaggio gassoso.

4.2.2 Applicazioni per la mobilità

Rispetto alle applicazioni fisse viene posta maggiore enfasi il peso del sistema e il funzionamento dinamico per le applicazioni mobili. Inoltre, i requisiti di spazio e di imballaggio sono più critici. Per applicazioni ferroviarie e stradali, tempi di ricarica (assorbimento) rapidi sono necessari. Per ottenere questi tempi di ricarica rapidi, è necessaria una dissipazione efficiente del calore di reazione, aumentando ulteriormente le esigenze poste al sistema di gestione termica [80]. Inoltre durante il funzionamento, il calore residuo della cella a combustibile o del motore a combustione a idrogeno dovrebbe essere sufficiente per la reazione di desorbimento [81]. Per l'avviamento (ad esempio avviamento a freddo) e variazioni di carico altamente dinamiche (ad esempio accelerazione), è necessario uno stoccaggio gassoso più piccolo o una batteria come buffer [82].

Il peso e il volume di un sistema di accumulo MH interstiziale (assumendo una capacità grav. conservativa dell'1% in peso) per le autovetture, camion e treni pesanti possono essere visualizzati nella Tabella 8. Idrogeno tipico si presuppongono gli importi (secondo SoA) e i pesi dei veicoli (soggette a variazioni). Da questo si può calcolare il rapporto in peso del sistema di stoccaggio rispetto al veicolo totale. Con queste ipotesi, il sistema di stoccaggio rappresenterebbe il 30% del peso totale dell'autovettura. Per raggiungere gli obiettivi del DoE e dell'impresa comune CH, questa percentuale dovrebbe essere ridotta a ca. 7,5%, che guarda caso si colloca nell'ambito dei camion e dei treni.

Tabella 8. *Peso e volume dello stoccaggio solido a idruri metallici interstiziali per diverse applicazioni mobili [4]*

Weight and volume of interstitial MH storage for different mobile applications.

Application	Typical weight [kg]	H ₂ stored [kg]	Storage system weight [kg]	Storage-to-vehicle-ratio	Storage system volume
Passenger car	2000	6	600	30 %	100
Heavy-duty truck	40,000	30	3000	7.5 %	500
Train - locomotive	200,000	200	20,000	10 %	3333

Si può quindi concludere che sono necessari peso e spazio non sono necessariamente dannosi per l'MH interstiziale nelle applicazioni pesanti e nei treni, ma il peso rappresenta un problema per le autovetture, come menzionato in precedenza. Gli idruri complessi hanno risultati ancora più promettenti per quanto riguarda il peso e lo spazio di stoccaggio.

4.3 Produzione, attivazione, manipolazione e miglioramenti delle proprietà

Nel lavoro pubblicato da Klopčič et al. [4], vengono analizzate e discusse la produzione, l'attivazione, la manipolazione e le proprietà di alcuni materiali selezionati. Per la scelta del materiale sono stati preferiti quelli considerati più promettenti in letteratura e quelli con

applicazioni commerciali o dimostrative. Inoltre, vengono selezionati materiali provenienti da diversi gruppi di idruri. Il rappresentante più importante del gruppo degli idruri elementari è Mg/MgH₂. Dal gruppo idruro interstiziale TiFe, TiMn₂ e LaNi₅ vengono scelti come rappresentanti dei sottogruppi AB, AB₂ e AB₅. Uno degli idruri metallici complessi più discussi è NaAlH₄ del gruppo degli alanati. Infine, il complesso boroidruro LiBH₄ è selezionato perché è il materiale idruro con la più alta capacità gravimetrica teorica.

È molto comune adattare le caratteristiche delle leghe metalliche mediante diversi miglioramenti. Le tecniche di miglioramento più promettenti sono le seguenti [6]:

- Doping (aggiunta di catalizzatori);
- creazione di leghe o sostituzione con vari elementi a seconda del desiderato miglioramento;
- riduzione granulometrica di particelle/granuli (es. macinazione a sfere);
- grave deformazione plastica (SPD);
- ricottura.

4.4 Riflessioni finali sugli idruri metallici

L'abbondanza di materie prime e la buona riciclabilità di alcuni metalli gli idruri offrono un vantaggio interessante rispetto ai serbatoi gassosi ad alta pressione, che utilizzano materiali in fibra di carbonio. L'importanza crescente dell'economia circolare e della riduzione delle emissioni di carbonio durante il ciclo di vita, potrebbero essere il fattore necessario nella scelta e nello sviluppo degli idruri metallici nel medio-lungo termine. Pertanto, dovrebbero essere aumentati gli sforzi sui processi di riciclaggio e sugli studi del ciclo di vita di queste tecnologie, in particolare nelle soluzioni per il fine-vita. Buone opzioni di riciclaggio porterebbero anche portare ad una riduzione dei costi di produzione dei serbatoi, che consentirebbe agli idruri metallici di competere meglio con altre tecnologie di stoccaggio sul prezzo e di raggiungere gli obiettivi della tecnologia di un prezzo inferiore a 10 € per kg di idrogeno immagazzinato.

Tabella 9. Vantaggi e svantaggi degli idruri metallici discussi [4]

Advantages and disadvantages of the discussed metal hydride materials.

Hydride	Advantages	Disadvantages
MgH ₂	<ul style="list-style-type: none"> • inexpensive and abundant • high H₂ capacity (7.6 wt%) • thermal stability • good recyclability 	<ul style="list-style-type: none"> • sluggish kinetics and poor cycle stability • very slow (first) hydrogenation • high desorption temperature (300 °C, 1 bar) and enthalpy • high sensitivity towards oxygen
TiFe	<ul style="list-style-type: none"> • inexpensive and abundant • simple enhancement by substitution common • good cycling stability at low pressure • mild operating conditions (30–70 °C, 10–20 bar) • good recyclability 	<ul style="list-style-type: none"> • demanding conditions for (first) activation (400 °C under vacuum or H₂ atmosphere) • relatively low gravimetric storage capacity • low hydrogenation rate • high sensitivity towards gas impurities (CO/CO₂) and oxygen
TiMn ₂	<ul style="list-style-type: none"> • good kinetics • inexpensive and abundant • long-term stability/durability • ambient operation temperature • mild activation conditions 	<ul style="list-style-type: none"> • sensitivity towards gas impurities • high equilibrium pressure plateau • hysteresis effect • “oxygen-affine”
LaNi ₅	<ul style="list-style-type: none"> • low (ambient) operating temperature and pressure • high hydrogenation rate • mild activation conditions • high volumetric capacity • good cycling stability • high resistance towards gas impurities 	<ul style="list-style-type: none"> • low specific energy density, H₂ storage capacity (1.4 wt%) • expensive • abundance: rare Earth material • flammable
NaAlH ₄	<ul style="list-style-type: none"> • inexpensive and abundant • relatively moderate operating temperature for complex hydride 	<ul style="list-style-type: none"> • slow hydrogenation kinetics and poor reversibility • pyrophoric
LiBH ₄	<ul style="list-style-type: none"> • light weight • very high hydrogen storage capacity 	<ul style="list-style-type: none"> • expensive and not abundant (Li) • high desorption temperatures (> 300 °C) • slow kinetics and rather poor reversibility • flammable and hygroscopic

5. Utilizzi idrogeno

L'idrogeno è una delle molecole ben conosciute sia per la sua pericolosità, che per le sue proprietà ed è ampiamente utilizzato nell'industria per una varietà di applicazioni. La maggior parte dei suoi utilizzi si basa sulla sua reattività piuttosto che sulle sue proprietà fisiche. Recentemente il suo utilizzo nella raffinazione del petrolio è cresciuto molto rapidamente a causa di una combinazione di fattori relativi alle variazioni del greggio; soprattutto in seguito a normative ambientali come limiti di zolfo nel diesel, limiti consentiti nelle emissioni di gas di scarico di NO_x e SO_x nell'atmosfera e limiti nelle concentrazioni di idrocarburi aromatici e leggeri nella benzina.

L'uso dell'idrogeno può essere sostanzialmente suddiviso nelle seguenti categorie principali [84]:

- Come reagente: nei processi di idrogenazione, qui l'atomo di idrogeno viene utilizzato per produrre composti a basso peso molecolare, per saturare composti, per fare il cracking di idrocarburi o per rimuovere zolfo e azoto composti;
- come carburante: per la sua elevata densità energetica per unità di massa (ma scarsa in termini volumetrici, ecco perché la forma dello stoccaggio diventa fondamentale), l'elevato calore della fiamma ed emissioni nulle per la combustione.
- come vettore energetico: con stoccaggio a breve e lungo termine;
- come refrigerante nei generatori elettrici, per sfruttare le sue proprietà fisiche uniche.

5.1 Reagente

Nella maggior parte delle applicazioni in cui l'idrogeno viene utilizzato come reagente, l'idrogenazione avviene per inserire idrogeno e saturare la molecola o per scindere la molecola per rimuovere atomi eterogenei come zolfo e azoto. Nella maggior parte di queste applicazioni, la reazione dipende dalla pressione parziale dell'idrogeno e quindi nel processo vengono impiegate purezze e pressioni elevate.

La maggior parte dell'idrogeno viene utilizzata come reagente nelle industrie chimiche e petrolifere. Tra gli usi maggiori, la produzione di ammoniaca rappresenta più del 50% del consumo globale, lavorazione del petrolio circa il 37% e la produzione di metanolo l'8% [85]. Nel processo più utilizzato, l'ammoniaca viene prodotta mediante il cosiddetto processo Haber-Bosch, in cui l'idrogeno e l'azoto reagiscono in presenza di un catalizzatore a pressioni di circa 1.000 atmosfere e temperature di circa 500 °C: $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$. Grandi quantità di idrogeno vengono utilizzate nella preparazione del metanolo mediante la reazione $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$. Questo processo viene effettuato in presenza di alcuni catalizzatori misti contenenti ossido di zinco e ossido di cromo a temperature comprese tra 300 e 375 °C e a pressioni comprese tra 275 e 350 atmosfere.

Come accennato in precedenza, si prevede che l'utilizzo nella lavorazione del petrolio aumenterà ancora a causa della spinta sulle normative ambientali. L'idrogeno per queste applicazioni viene generalmente prodotto da un impianto in loco mediante steam reforming del metano (SMR) su un catalizzatore o ossidazione parziale (PO) di idrocarburi seguita da monossido di carbonio/spostamento dell'acqua.

Un'altra importante applicazione dell'idrogeno è nell'idrogenazione catalitica dei composti organici. Gli oli e i grassi vegetali e animali insaturi vengono idrogenati per produrre margarina e grasso vegetale. L'idrogeno viene utilizzato per ridurre aldeidi, acidi grassi ed

esteri negli alcoli corrispondenti. I composti aromatici possono essere ridotti ai corrispondenti composti saturi, come nella conversione del benzene in cicloesano e del fenolo in cicloesanolio; o ancora, i composti nitro possono essere facilmente ridotti ad ammine.

5.2 *Carburante*

L'applicazione principale dell'idrogeno come combustibile è nell'industria aerospaziale. La combinazione di idrogeno liquido e ossigeno viene utilizzata da diversi anni come propellente per varie applicazioni. È stato scoperto che una miscela di H₂ e O₂ liquidi rilascia la massima quantità di energia per unità di peso di propellente, che è un criterio chiave nelle applicazioni spaziali. Tuttavia, il costo della liquefazione, la capacità di mantenerlo allo stato liquido e gli aspetti di gestione sicura hanno tenuto l'idrogeno liquido lontano da altre applicazioni di carburante come le automobili.

Poiché è noto che l'idrogeno brucia con un'efficienza maggiore rispetto alla benzina ed è il carburante più pulito, c'è un grande interesse ad applicarlo come carburante nelle automobili. Il problema principale nel settore dello stoccaggio dell'idrogeno è il costo associato e la difficoltà nel contenerlo (come discusso nei capitoli precedenti). Gli idruri metallici, che assorbono in modo reversibile l'idrogeno a temperatura ambiente e a basse pressioni, offrono un'opportunità in questo settore; ciò offre l'opportunità di immagazzinare idrogeno con una densità superiore a quella in forma liquida e a basse pressioni e quindi offre potenziale per applicazioni automobilistiche. Tuttavia, i costi degli idruri metallici sono ancora molto elevati per renderlo appetibile. La ricerca è in corso in questo settore per affrontare alcuni di questi problemi e trovare soluzioni realmente applicabili.

La combustione dell'idrogeno per la produzione di energia elettrica e per il riscaldamento degli ambienti sono ulteriori potenziali usi dell'idrogeno puro o di miscele ricche di idrogeno con gas naturale, come nel caso di studio che verrà analizzato nel capitolo successivo. Tuttavia, l'uso dell'idrogeno e delle miscele di idrogeno nelle infrastrutture di distribuzione del gas naturale esistenti e nelle apparecchiature di combustione pone una serie di sfide legate alla compatibilità dei materiali e alle caratteristiche di combustione. Sono stati compiuti progressi con la modifica dei bruciatori a gas naturale nelle turbine a combustione disponibili in commercio, per ospitare miscele ad alto contenuto di idrogeno (fino al 100% di idrogeno), ma sono necessari ulteriori passi di ricerca, sviluppo e dimostrazione (RD&D) prima che l'idrogeno possa qualificarsi come fonte energetica su scala industriale. Diverse centrali elettriche negli Stati Uniti hanno annunciato l'intenzione di operare con una miscela di gas naturale e idrogeno nelle turbine a gas di combustione. Un esempio è il progetto di generazione di energia di Long Ridge in Ohio [86]. Le attività di ricerca e sviluppo sono inoltre necessarie per valutare la compatibilità dell'uso di idrogeno e miscele di idrogeno e gas naturale negli apparecchi di riscaldamento.

5.3 *Vettore energetico*

L'idrogeno è noto come vettore energetico tecnicamente affidabile e benigno per applicazioni che vanno dall'alimentazione elettrica su piccola scala in modalità off-grid alle esportazioni di energia chimica su larga scala. Tuttavia, poiché l'idrogeno non è naturalmente disponibile nella sua forma pura, industrie tradizionalmente dipendenti come la raffinazione del petrolio e i fertilizzanti lo hanno ottenuto attraverso la gassificazione ad alta intensità di emissioni e il reforming dei combustibili fossili. Sebbene l'impiego dell'idrogeno come vettore energetico alternativo sia stato a lungo discusso, non è stato realizzato a causa della mancanza di tecnologie di generazione e conversione dell'idrogeno a basso costo. Il recente punto di svolta nel costo di alcune tecnologie di energia rinnovabile come l'eolico e il fotovoltaico (PV) ha

mobilitato un interesse continuo e sostenuto per l'idrogeno rinnovabile attraverso la scissione dell'acqua.

A differenza delle batterie, l'energia chimica contenuta nell'idrogeno stoccato non viene dispersa nel tempo e può quindi essere prodotta e immagazzinata su scala industriale come parte di un mix energetico verde. Questo idrogeno immagazzinato può quindi essere recuperato come fornitura di energia di riserva quando necessario.

Sebbene l'economia energetica basata sull'idrogeno sia costosa e ancora in fase emergente, il progresso tecnologico può essere visto a suo favore dove è necessaria un'alimentazione elettrica pulita e affidabile con un massiccio accumulo di energia [2]. Inoltre, l'idrogeno può essere utilizzato come mezzo di stoccaggio per l'elettricità rinnovabile intermittente e come vettore energetico per le aree off-grid che necessitano di alimentazione elettrica. Si utilizza il termine "vettore di energia" per riferirsi a una sostanza ricca di energia che facilita la traslocazione e/o l'immagazzinamento di energia (sotto forma di idrogeno gassoso, liquido, solido, attraverso l'idrogeno fino alle sostanze chimiche, ecc.) con l'intenzione di utilizzarla a distanza nel tempo e/o spazio dal sito di produzione primario. L'idrogeno può creare nuove connessioni tra punti di fornitura e domanda centralizzati o decentralizzati. Ciò migliorerà potenzialmente la flessibilità del sistema energetico complessivo.

5.4 Richieste future del mercato

Lo scenario sugli sviluppi futuri dell'idrogeno, definito dall'Agenzia Internazionale dell'Energia [1],[2] prevede oltre 300 Gt (giga tonnellate) di emissioni di CO₂ evitate entro il 2050, richiedendo una rivoluzione nei sistemi energetici. La maggior parte del contributo è richiesto dall'industria (circa 150 Gt), seguita dai trasporti (circa 140 Gt). La sfida per raggiungere gli obiettivi in tutti i settori è immensa, soprattutto nella produzione di energia elettrica. L'idrogeno può svolgere un ruolo fondamentale nel passaggio a un futuro a emissioni nette zero essendo un'energia pulita e flessibile nell'agire come combustibile in varie applicazioni e nello stoccaggio di energia. Si prevede che la domanda globale di idrogeno aumenterà del 6% all'anno, nel prossimo futuro [1]. Ciò è dovuto alla crescente domanda di raffinazione del petrolio greggio, di sintesi di metanolo e ammoniaca ma anche per la spinta sulle riforme ambientali, che ha reso l'idrogeno una soluzione interessante per la gestione sostenibile dell'energia.

6. Caso di studio: progetto applicativo presso Baglioni S.p.A.

6.1 Informazioni sull'azienda ospitante

L'azienda Baglioni SpA [88] viene fondata nel 1968 da Alfredo Baglioni, inizialmente con il nome di "C.M. Contenitori Metallici Srl". Dopo i primi anni di esperienza e sviluppo nel mercato italiano, ottengono le prime certificazioni ASME (per la vendita in USA) e CE (per la distribuzione in Europa. All'inizio degli anni 2000, a livello internazionale, circa il 50% di tutti i serbatoi per compressori venduti in Europa era di produzione del gruppo Baglioni.

A questo punto aprono stabilimenti in Cina e America e continuano la produzione in 3 principali divisioni di prodotto:

- SPV: Simple Pressure Vessels
- SPE: Special Pressure Equipment
- O&G: Oil & Gas

Oggi Baglioni è un'azienda conosciuta, affermata e competitiva in tutto il mondo, tanto da essere leader mondiale nella produzione dei contenitori in pressione destinati ai gas compressi. Contano circa 1000 dipendenti e hanno all'attivo 9 stabilimenti in 3 diversi continenti: America, Europa e Asia.

I loro interessi evolvono con il movimento del mercato e, grazie alla loro esperienza, sono molto attivi nella ricerca di nuove soluzioni tecnologiche o di interesse per il mercato degli anni a venire.

È proprio in questo contesto che ho conosciuto l'azienda e si è realizzata l'opportunità di collaborare per questo progetto di tesi.

Da parte dell'azienda c'è un forte interesse ad approfondire e valutare con un'analisi tecnico-economica le caratteristiche e la validità dello stoccaggio "solido" con idruri metallici e di confrontarlo con le soluzioni ad oggi presenti (l'azienda stessa ha grande esperienza nello stoccaggio dell'idrogeno in pressione, in particolare a bassa pressione). I risultati ottenuti potrebbero avere grande valore se dovessero decidere di applicare la loro esperienza per questa tecnologia, puntando su un mercato in crescita e con tante opportunità per il futuro.

6.2 Descrizione generale

L'idea di studiare un caso reale permette di focalizzare e capire meglio una delle possibili applicazioni di questa nuova tecnologia.

Sono state valutate più opzioni, dall'ottimizzazione di un processo in chiave di efficienza e sostenibilità all'idea di sviluppo di un impianto fittizio ad hoc. Dopo varie analisi si è optato per quella effettivamente più chiara e riproducibile, da poter implementare realmente ed internamente all'azienda ospitante, andando ad affiancare un processo già operativo senza dover progettare da zero la sezione dell'impianto.

L'obiettivo dell'applicazione è quello di andare a sostituire il 30% della portata totale di metano inviata al bruciatore di un forno di verniciatura presente in azienda, con dell'idrogeno verde. La produzione dell'idrogeno verde viene affidata ad un elettrolizzatore, a sua volta alimentato con la corrente elettrica in eccesso generata dai pannelli fotovoltaici già presenti sul suolo aziendale. Per gestire la natura discontinua della luce solare, per poter gestire accumuli giornalieri dell'idrogeno prodotto e per fungere da buffer in caso di interruzioni nella produzione o di stop per manutenzione, si è prevista una sezione di stoccaggio

dell'idrogeno. Nel caso scelto inoltre verranno valutati e confrontate le differenze tra uno stoccaggio in pressione tradizionale (che l'azienda è in grado di produrre internamente) e uno stoccaggio solido.

6.3 Procedura operativa

I primi passi per la progettazione dell'impianto sono stati quelli di andare a definire gli obiettivi del progetto e uno schema dell'impianto, così da delineare quali fossero le sezioni principali dello stesso.

In seguito si sono analizzate, in modo semplificato, tutte le correnti in ingresso e uscita dalle varie sezioni: flussi di energia, flussi di materia e in seguito verranno valutati anche i flussi economici.

Il passo successivo richiede di andare a studiare più in dettaglio ogni sezione, per definire meglio quali siano i parametri in gioco e di conseguenza quali sarebbero le apparecchiature migliori per soddisfare le richieste prefissate.

A questo punto si procede con delle ricerche in letteratura per conoscere lo stato dell'arte delle varie tecnologie disponibili, così da delineare pro e contro di ognuna e selezionare quella più adatta al progetto del caso di studio.

Selezionata la tecnologia più adatta, inizia la ricerca delle apparecchiature da poter inserire nel progetto. Questa analisi non viene più fatta in letteratura, in quanto ci sono molti fattori da considerare come la disponibilità dei prodotti, le certificazioni valide sul territorio italiano e le dimensioni delle apparecchiature disponibili. In questa fase l'esperienza dell'azienda ospitante ha permesso di apprendere molto sull'ottimizzazione del progetto e dei parametri operativi, oltre che alle tecniche per scalare e adattare le apparecchiature presenti a catalogo sul mercato alle necessità del caso di studio; ad esempio, si è considerato un margine sufficiente a gestire le necessità future di manutenzione o di perdita di efficienza durante gli anni di vita dell'impianto.

Infine, si fa una revisione delle singole sezioni e dell'intero impianto prima di procedere contattando le aziende delle apparecchiature selezionate. Anche in questa fase grazie ai contatti dell'azienda ospitante, si sono potute ottenere maggiori informazioni sui macchinari, sul loro funzionamento e sono stati richiesti dei preventivi per avere dati più accurati per il capitolo successivo in cui verrà fatta l'analisi economica.

Nelle prossime sezioni verranno presentati i risultati dei punti appena descritti.

6.4 Schema semplificato impianto



Figura 23. Schema semplificato dell'impianto del caso di studio [76],[77]

Per comprendere meglio lo sviluppo dell'impianto, gli elementi del sistema verranno presentati con maggiore dettaglio, ma a ritroso, proprio nell'ordine in cui si è applicato il ragionamento per il loro dimensionamento.

6.5 Forno di verniciatura

Il forno rappresenta l'elemento obiettivo dell'impianto in quanto, come già descritto precedentemente, si desidera sostituire una quota della portata totale del metano utilizzato in ingresso al bruciatore, con dell'idrogeno verde.

Per calcolare la quota necessaria sono stati analizzati i consumi totali di metano dell'azienda mese per mese, degli ultimi anni (2021, 2022, 2023).

Questi valori rappresentano la spesa complessiva dovuta all'utilizzo del metano nell'azienda, quindi come prima cosa bisogna togliere la quota relativa al riscaldamento interno; è stata fatta un'analisi dei consumi durante le varie stagioni per individuare la quota fissa dovuta ai consumi del forno di verniciatura, a cui deve essere sottratta la quota variabile dovuta alle richieste di riscaldamento dei locali. Infine, è stata fatta una media dei valori ottenuti, per avere un valore di riferimento rispetto alle fluttuazioni negli anni. Il valore ottenuto è di circa 7585 Nm³ di metano al mese.

Il passo successivo richiede la valutazione e la successiva scelta della quota di metano da sostituire con idrogeno. Per questa valutazione si può fare riferimento agli studi effettuati da Liu et al. [75]. Nell'articolo viene fatto uno studio esaustivo e completo di simulazioni della dinamica molecolare, dove vengono valutati gli effetti di quote diverse di miscele metano-idrogeno.

I risultati mostrano che l'aggiunta di idrogeno può favorire la combustione del metano accelerando il suo consumo durante la reazione e l'istante in cui il metano inizia a partecipare alla reazione è anticipato. Tuttavia, con l'aumento del contenuto di idrogeno, l'effetto promotore della combustione del metano si indebolisce all'aumentare della temperatura e ulteriori aggiunte di idrogeno riducono l'energia di attivazione della combustione del metano.

Vengono, quindi, evidenziati gli effetti positivi di una quota di idrogeno rispetto al solo metano e dagli studi cinetici e termodinamici risulta che le prestazioni migliori si raggiungono intorno ad una concentrazione del 30% di idrogeno miscelato con il restante 70% di metano.

Di conseguenza è stata adottata questa ripartizione anche per la miscela scelta per la progettazione e lo sviluppo del caso di studio in esame.

Il valore ottenuto, equivalente al 30% della portata iniziale di metano, è di 2275,457 Nm³ al mese di idrogeno (circa 205 Kg_{H2} al mese). Il forno lavora per un solo turno ogni giorno, quindi 8 ore al giorno e circa 160 al mese; di conseguenza la richiesta di idrogeno per la miscela di combustione è pari a: 14.222 Nm³ di idrogeno verde (equivalente a 1,28 Kg/h).

Uno schema semplificato è stato riprodotto sul programma Aspen Plus, per poter anche ricavare le portate delle varie correnti, le temperature e le energie sviluppate o dissipate alle varie apparecchiature. Questo permette di valutare meglio se la sostituzione del metano con idrogeno è funzionale o se va a stravolgere le condizioni del sistema.

Le condizioni del sistema sono:

- Aria a 25°C e 1 atm;
- Metano e idrogeno si trovano a pressione leggermente superiore ad 1 atm, ma una volta miscelati tramite ugello miscelatore (che permetta un'ottima miscelazione), la miscela di aria, metano e idrogeno si troverà a 25°C e 1 atm.
- La camera di combustione della fornace avrà una Net Heat Duty di circa -450 kw, assolutamente comparabile a quella ottenuta bruciando solo metano, che permette di riscaldare e mantenere la camera del forno di verniciatura ad una temperatura di 205°C.

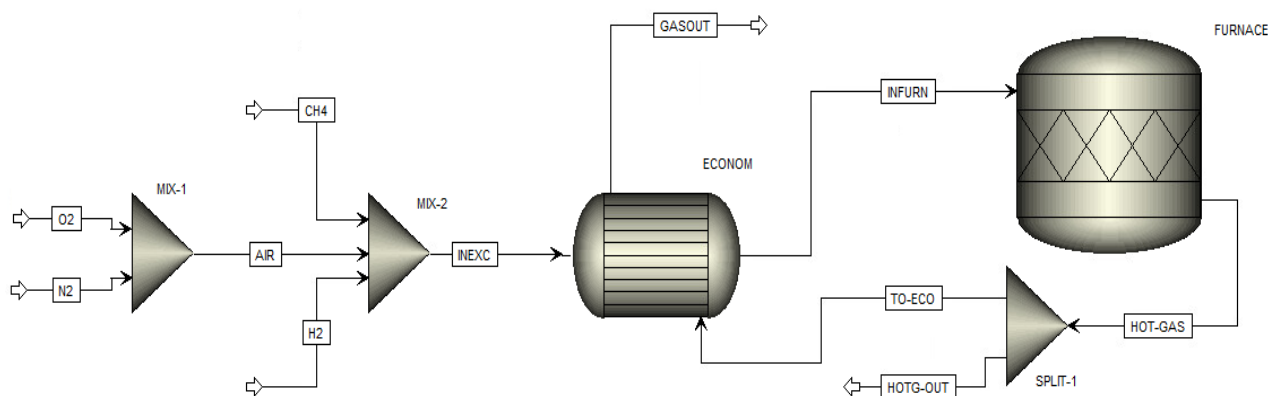


Figura 24. Diagramma di flusso per simulazione in Aspen Plus

Tabella 10. Risultati dei flussi in ingresso e uscita dalla camera di combustione del forno di verniciatura

	Units	INFURN	HOT-GAS
Mass Flows	kg/hr	585,165	585,165
H ₂ O	kg/hr	0,000	75,884
H ₂	kg/hr	0,781	0,000
O ₂	kg/hr	128,967	0,382
CH ₄	kg/hr	30,679	0,000
N ₂	kg/hr	424,737	424,737
CO ₂	kg/hr	0,000	84,162

6.6 Stoccaggio dell'idrogeno

Per quanto riguarda la sezione di stoccaggio, sono stati presi i valori richiesti dal forno di verniciatura come valori minimi per il funzionamento del sistema. La funzione del sistema di stoccaggio è quella di permettere una riserva sempre disponibile di reagenti o energia (come l'idrogeno per il caso di studio), così che il flusso a valle del sistema sia costante e sempre garantito.

Di conseguenza nella progettazione del sistema bisogna tenere conto di un margine di sicurezza in eccesso che possa sostenere eventuali interruzioni nella produzione dell'idrogeno (guasti, stop non programmati o operazioni di manutenzione/pulizia), così che le apparecchiature a valle possano continuare a lavorare. Questo ragionamento risulta fondamentale se a monte la produzione è affidata ad apparecchiature alimentate con energia rinnovabile, in quanto è ben nota la natura discontinua delle fonti rinnovabili (come la luce solare per il caso di studio).

In seguito a varie analisi sui costi rispetto ai benefici, la dimensione ideale scelta è quella di un sistema di stoccaggio che possa immagazzinare l'equivalente di 12 ore di lavoro del forno (1,5 turni o 1,5 giorni). Il valore ottenuto è di circa 15,6 Kg di idrogeno ed è in grado di gestire le normali oscillazioni delle fonti rinnovabili, o brevi interruzioni della produzione.

6.6.1 Stoccaggio gassoso

Questa soluzione sarebbe facilmente adottabile con un serbatoio a 30 o 35 bar costruibile internamente all'azienda. Il serbatoio richiederebbe un volume di circa 5 m³, con dimensioni indicative di 1.5 m di diametro e 3 m di lunghezza ed un peso complessivo a vuoto di circa 3500 kg.

Il serbatoio con le caratteristiche richieste non è direttamente disponibile a catalogo in quanto le dimensioni richieste dal caso di studio sono contenute, ma sarebbe comunque facilmente ottenibile grazie alle possibilità di scalabilità e personalizzazione offerte dall'azienda stessa. La scelta di questo serbatoio è un buon punto di partenza per fare confronti con l'altra tecnologia disponibile.



Figura 25. Immagine serbatoi ad idrogeno compresso dal catalogo di Baglioni SpA [92]

Un serbatoio gassoso in pressione richiederà l'utilizzo di compressori a monte per comprimere l'idrogeno ai 30 o 35 bar richiesti, con delle spese operative e capitali associate.

6.6.2 Stoccaggio solido

Per quanto riguarda lo stoccaggio solido il mercato europeo e italiano in particolare offrono ancora poche soluzioni proprio perché la tecnologia e la ricerca sullo stoccaggio solido è spesso ancora in stato embrionale o a livello di laboratorio. In seguito a varie analisi in letteratura e sul mercato, si è deciso di contattare una delle realtà italiane in forte crescita e pioniera in Italia sull'utilizzo di idruri metallici per lo stoccaggio solido. L'azienda in questione è MetHydor e, seppur nata recentemente, ha collaboratori di grande esperienza e un ottimo gruppo di lavoro con cui ho avuto il piacere di confrontarmi durante un colloquio dove ho potuto apprendere meglio lo stato della tecnologia sul mercato, le difficoltà associate (la ricerca di diverse composizioni per gli idruri metallici è fondamentale, ma richiede molto tempo ed è in costante mutamento in base ai prezzi dei metalli rari) ed infine gli obiettivi e le

nuove opportunità che offre il crescente slancio verso la transizione energetica degli ultimi anni.

In seguito a questa discussione si sono evidenziati alcuni dei punti critici dello stoccaggio solido, come il costo elevato degli elementi di cui sono composti gli idruri (elementi o metalli rari), gli anni di ricerca e sperimentazione richiesti per affinare la miglior composizione dell'idruro stesso, che è in costante mutamento in seguito al variare dei costi degli idruri o per le nuove condizioni di lavoro fornite da nuovi materiali; o ancora il peso del sistema e le limitazioni dovute allo scambio di calore, parametro fondamentale per le fasi di assorbimento e desorbimento. Per quanto riguarda i costi degli idruri il mercato è in continuo sviluppo e cambiamento, ma in generale si stanno abbassando nel tempo e vengono studiate e sviluppate nuove polveri più economiche.

Dall'altro lato della medaglia i vantaggi che porta lo stoccaggio solido possono portare grandi benefici in base all'ambito di applicazione, ma in generale riguardano condizioni meno pericolose (in quanto si lavora generalmente a pressioni inferiori ai 35 bar), volumi inferiori per ottenere la stessa quantità di idrogeno stoccato rispetto allo stoccaggio in pressione (hanno densità energetica comparabili con quelle dell'idrogeno compresso a 400 bar e superiori a quelle dello stoccaggio liquido), spese operative nettamente inferiori allo stoccaggio liquido e non richiedono vari stadi di compressione come i serbatoi ad alta pressione. Infine, offrono un'ottima stabilità nel tempo e sono uno dei focus della ricerca nei prossimi anni vista la forte spinta europea verso il mercato dell'idrogeno.

In particolare, per il caso studio in esame si è partiti con la ricerca delle necessità dell'impianto:

- a. portata idrogeno di 1.3 kg/h richiesta al forno (che nella giornata fa un solo turno da 8 ore);
- b. capacità minima dell'idrogeno stoccato di 10.4 kg (115.7 Nm³) per coprire almeno 1 turno di lavoro del forno;
- c. capacità del sistema di gestire contemporaneamente i processi di carica e scarica dei moduli, in quanto gli orari di funzionamento di elettrolizzatore e forno si sovrappongono;
- d. possibilità di aumentare la capacità del sistema in futuro.

Il modulo di base del catalogo MetHydor denominato Hydor S20, ha le seguenti caratteristiche:

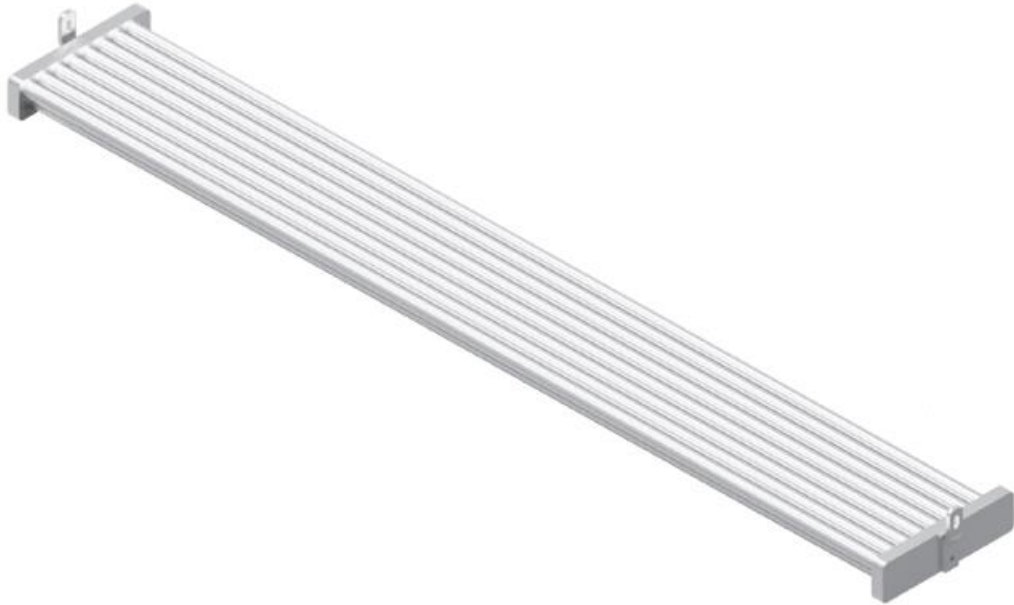


Figura 26. Modulo di base per il sistema di stoccaggio solido a idruri metallici offerto da MetHydor [77]

Tabella 11. Caratteristiche del modulo di base Hydor S 20 [77]

<p>Storage Capacity H2 capacity (nominal) kg 0,6 Energy stored kWh 20</p>	<p>Discharge Pressure bar 1.5 – 30 Temperature °C 40 H2 Flow max kg/h 0,4 Thermal Power required kW 1,5</p>	<p>External temperature °C -20 to 50</p>
<p>Charge Pressure bar 20 – 35 Temperature °C 15 – 25 H2 Flow max kg/h 0,4 Thermal Power required kW 1,5</p>	<p>Dimensions (L x B x H) – mm 1500 x 295 x 75</p>	<p>Certifications Ped (2014/68/UE)</p>
	<p>Weight kg 75</p>	

Dalle sue caratteristiche si evince che grazie alla sua struttura e all’ottimo scambio termico, le capacità di carica e scarica sono ottime; in base alle richieste dell’impianto del caso di studio, il parametro limitante diventa la capacità stoccata che richiederà l’acquisto di più moduli di base, facilmente cumulabili grazie alla modularità del sistema offerto da MetHydor.

Si è pensato quindi di aumentare la capacità totale di idrogeno stoccato a 15.6 kg (come definito precedentemente) in modo da dividere il sistema in 3 sezioni principali:

- due sezioni devono sempre essere cariche per soddisfare la richiesta minima di idrogeno stoccato
- la terza sezione invece deve essere vuota così da essere disponibile al processo di carica.

Queste tre sezioni, ciascuna costituita da 9 moduli Hydor S20, si alterneranno nei compiti svolti.

Essendo la capacità totale un parametro limitante del sistema, che comporta l'acquisto di più moduli e l'aumento del costo capitale, si è valutato insieme all'azienda la possibilità di sviluppare geometrie diverse più adatte al caso in esame ma, per quanto possibile da realizzare avrebbero richiesto tempo per lo sviluppo e costi associati che andrebbero a superare i vantaggi ottenuti dall'utilizzo di un minor numero di moduli.

Infine, per aumentare la capacità totale di idrogeno stoccato, la modularità del sistema permette il semplice acquisto e collegamento di ulteriori moduli in futuro, a patto che si abbia predisposto dello spazio dedicato per l'espansione e che non ci siano problemi per il peso complessivo.

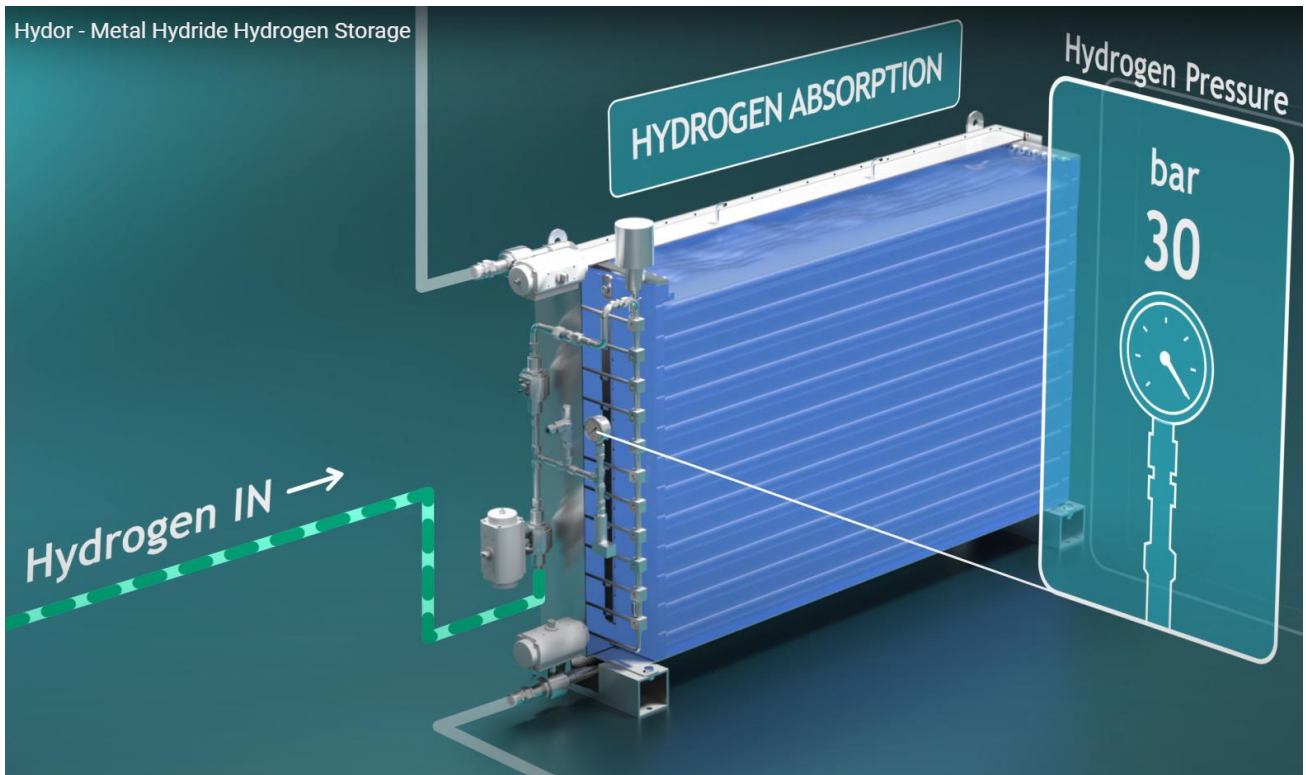


Figura 27. Funzionamento di una sezione di più moduli dello stoccaggio solido a idruri metallici offerto da MetHydor [77]

6.7 Elettrolizzatore

Per dimensionare l'elettrolizzatore si è partiti dalla quantità mensile di idrogeno da dover produrre per far funzionare il sistema, pari a circa 2300 Nm³ e si è divisa per la durata in funzionamento mensile (che chiaramente sarà associata a quella dei pannelli solari per avere la produzione di idrogeno verde) di circa 10 ore per 30 giorni (in media); come si può vedere in *Figura 28* la produzione varia molto in base alle ore del giorno e ai diversi mesi dell'anno.

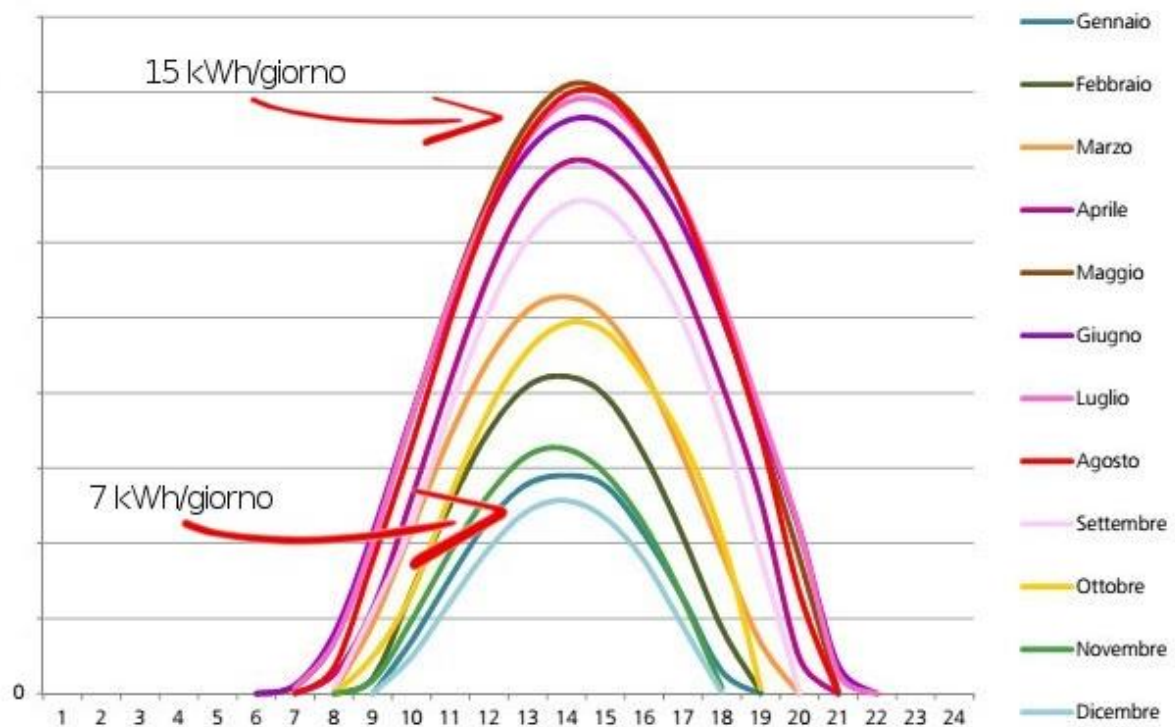


Figura 28. Produzione giornaliera da un impianto fotovoltaico da 3 kWh nei diversi mesi dell'anno in Italia [79]

I calcoli per il dimensionamento portano ad avere una richiesta di produzione minima all'elettrolizzatore di $7.6 \text{ Nm}^3/\text{h}$ di idrogeno per alimentare le apparecchiature a valle.

Per soddisfare questa richiesta ci sono vari tipi di elettrolizzatori in commercio, ma i più sviluppati, consolidati ed economici in commercio sono gli elettrolizzatori a membrana a scambio protonico (PEM) e gli elettrolizzatori alcalini. Tra questi quello che ha soddisfatto meglio le nostre richieste è risultato essere l'elettrolizzatore alcalino Baby PIEL H della McPhy.



Figura 29. Elettrolizzatore alcalino Baby PIEL M della Mc Phy [78]

Tabella 12. Caratteristiche della serie Piel (modelli baby, P, M, H) forniti dal catalogo di McPhy [78]

SERIE	Pressione (barg)	Intervallo di portata H ₂ (Nm ³ /h)	Intervallo di portata O ₂ (Nm ³ /h)	Gamma di potenza elettrica alle condizioni nominali (kW)
Baby	1	0,4	0,2	3
P	1 - 2,5	1 - 1,6	0,5 - 0,8	6 - 9
M	1 - 2,5	2,4 - 4,4	1,2 - 2,2	14 - 26
H	4 - 8	3 - 10	1,5 - 5	18 - 60

Tutti i nostri prodotti hanno il marchio CE, nel pieno rispetto delle direttive dell'Unione europea [direttive macchine, bassa tensione, compatibilità elettromagnetica, attrezzature a pressione].

Come si può estrapolare dalla tabella, il modello Baby H soddisfa le richieste con una potenza nominale richiesta di circa 45 kw e, non dovendo lavorare al 100% delle proprie capacità, c'è margine per aumentare o diminuire la potenza nominale erogata all'elettrolizzatore per regolare il flusso di idrogeno prodotto.

Inoltre, l'azienda ospitante Baglioni, offre da catalogo tutta l'apparecchiatura ausiliaria BoP (Balance of Plant) per far operare correttamente l'elettrolizzatore come filtri, separatori, essiccatori e scambiatori di calore (tutti gli elementi evidenziati in blu sono prodotti da Baglioni SpA):

SCHEMA DI PROCESSO ELETTRIZZATORE ALCALINO

I componenti della BOP evidenziati in blu sono tutti prodotti da Baglioni.

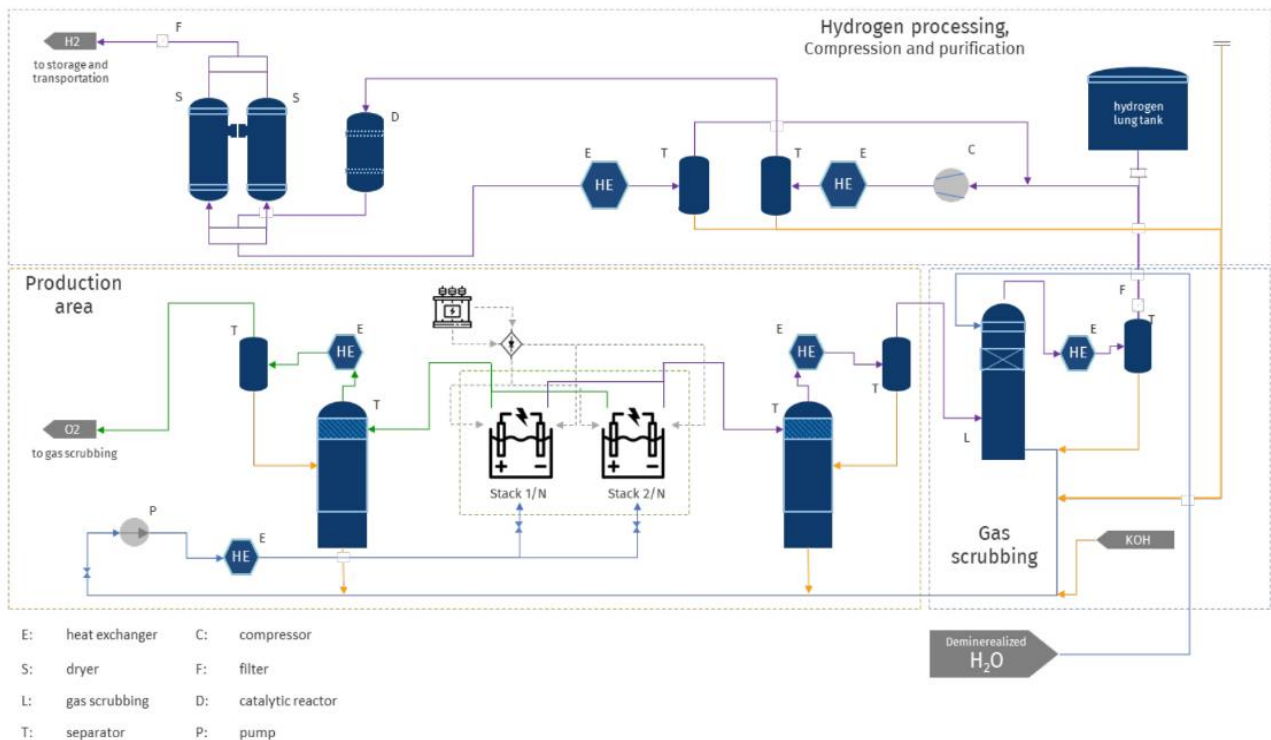


Figura 30. Componenti della BoP di un processo con elettrolizzatore alcalino forniti da Baglioni SpA [74]

6.8 Pannelli fotovoltaici

Il ruolo dei pannelli fotovoltaici è quello di produrre abbastanza energia rinnovabile per alimentare l'elettrolizzatore, così che l'idrogeno prodotto possa essere definito "verde" in quanto prodotto da fonti rinnovabili.

I pannelli devono quindi soddisfare la richiesta sulla potenza nominale media dell'elettrolizzatore di circa 45 kw.

In azienda è già installato un impianto da 150 kw che in condizioni normali dovrebbe sempre essere in grado di soddisfare le richieste, in particolare grazie al sistema di accumulo fornito dallo stoccaggio di idrogeno che permette di gestire una giornata senza alcuna produzione.

6.9 Altre possibilità applicative

Altre possibilità per gestire e progettare l'impianto in questione, sarebbero quelle di andare a sostituire completamente il forno con uno elettrico ed utilizzare l'idrogeno solamente come vettore energetico per stoccare l'energia in un buffer di sicurezza, che possa sostenere più giorni senza produzione elettrica o eventuali stop per la manutenzione. Questo impianto richiederebbe la progettazione e l'acquisto di una cella a combustibile che, combinando idrogeno e aria in presenza di un catalizzatore, genera l'elettricità per alimentare il forno; è da considerare che l'efficienza di andata e ritorno (Round trip efficiency) per un sistema elettrolizzatore-stoccaggio idrogeno-cella a combustibile è di circa il 40% [14], quindi

risulterebbe un processo in difetto rispetto all'utilizzo diretto di energia elettrica ma di grande interesse per la sostenibilità e l'efficienza energetica se l'energia elettrica fornita all'elettrolizzatore arriva da eccessi della produzione da fonti rinnovabili.

O ancora si potrebbe dimensionare uno stoccaggio di tipo stagionale, che possa gestire la maggiore produzione elettrica estiva, da andare ad utilizzare nel periodo invernale. Questa soluzione in particolare sta avendo grande interesse nella ricerca grazie allo stoccaggio dell'idrogeno che, rispetto ad altre forme di accumulo (ad esempio con batterie), mantiene l'energia immagazzinata per tempi molto più lunghi (vedi *Figura 17*).

6.10 Applicazioni future

Lo studio di queste applicazioni, anche se potrebbero non avere vantaggio per questo caso di studio in particolare, aprirebero sicuramente la strada a discussioni e spunti importanti per il futuro dell'idrogeno.

Inoltre, in ottica futura si vorrà favorire il ciclo dell'idrogeno: da acqua ed energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili, si ha produzione di idrogeno verde tramite elettrolizzatori, per poi essere stoccato con le varie tecnologie possibili (che, come visto nei capitoli precedenti hanno vantaggi e svantaggi da dover valutare in ogni singolo caso per poter fare la scelta migliore). Una volta stoccato, può essere utilizzato in un secondo momento e trasportato dove necessario, come ad esempio in una cella a combustibile in grado di convertire l'energia chimica dell'idrogeno in energia elettrica e acqua, chiudendo il ciclo. Questa via sarà favorita perché permette di utilizzare l'idrogeno come vettore energetico e quindi, di avere sempre energia utilizzabile e disponibile per soddisfare le richieste energetiche del momento. Inoltre si basa su un processo pulito che diverrà una possibilità concreta nel futuro prossimo verso la sostenibilità e il rispetto dell'ambiente.

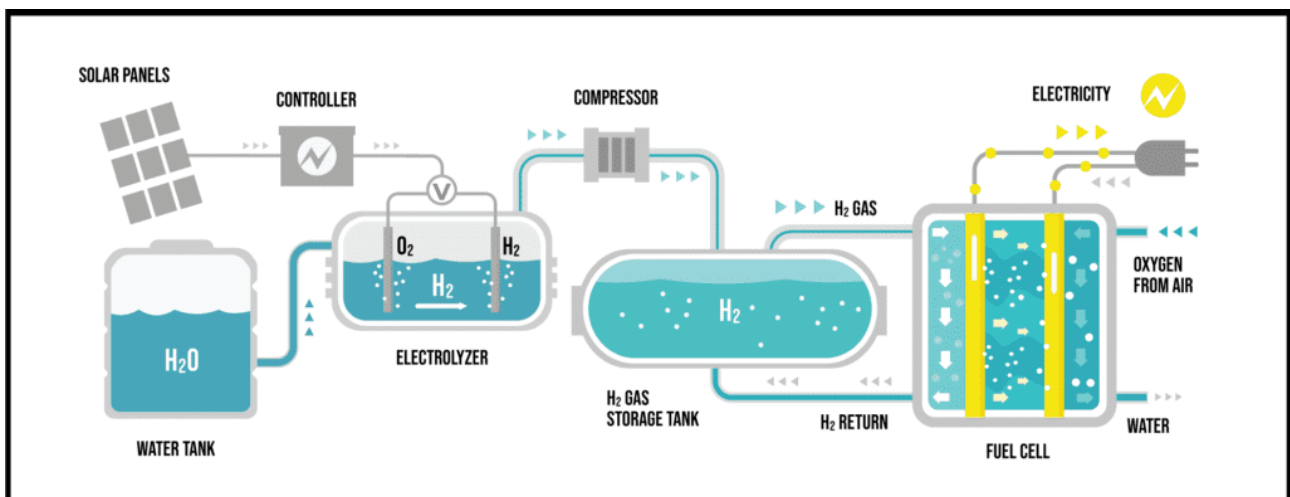


Figura 31. Una tipica rappresentazione di un sistema elettrolizzatore - stoccaggio idrogeno - cella a combustibile [80]

Negli ultimi anni si sta notando, sia a livello italiano che europeo, un crescente interesse nel mercato e nelle possibili applicazioni dell'idrogeno, sia per le proprietà dell'idrogeno stesso, sia per trovare nuove soluzioni tecnologiche che possano portarci agli obiettivi di decarbonizzazione fissati per il 2050. Saranno proprio questi sforzi nella ricerca e

nell'industria a permettere la crescita del mercato dell'idrogeno e di scoprire nuove strade per un futuro sostenibile.

7. Analisi Economica

In questa analisi si andranno a confrontare le differenze nella scelta della soluzione per lo stoccaggio dell'idrogeno e poi si valuteranno tutte le voci di costo delle apparecchiature richieste per il progetto presentato nella sezione precedente. Infine, si procederà con la stesura di un bilancio economico che possa mostrare l'entità di investimento richiesto e il flusso monetario negli anni di vita dell'impianto.

La *Figura 32* mostra le capacità gravimetriche e volumetriche di alcune tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno: opzioni come l'idrogeno liquido (LH_2), e alcuni idruri consentono di ottenere capacità gravimetriche elevate, rispetto alla forma gassosa (GH_2). Tuttavia, i costi capitali (CAPEX) e operativi (OPEX) sono piuttosto elevati a causa dei processi di liquefazione/idrogenazione e rilascio/deidrogenazione richiesti.

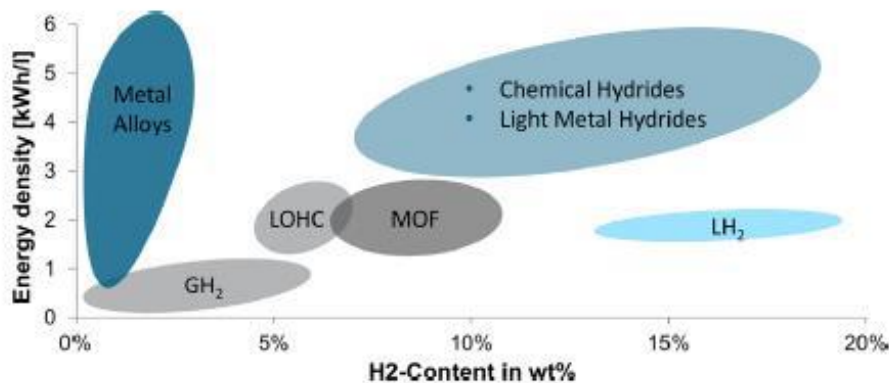


Figura 32. Confronto in termini di densità gravimetriche tra differenti tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno [4]

Un altro aspetto da considerare è che le diverse condizioni al contorno influenzano pesantemente il rapporto costo-efficacia di ciascuna tecnologia di stoccaggio. Ad esempio, il processo di liquefazione risulta essere molto costoso, sia in termini di spese in conto capitale (CAPEX) che di spese operative (OPEX). Ciò fa sì che lo stoccaggio di H_2 in forma liquida sia una soluzione economica, rispetto all'idrogeno gassoso, principalmente per medio-grandi quantità di stoccaggio, dove la grande quantità di idrogeno prodotto determina una riduzione del suo costo specifico; questo è stato uno dei motivi per cui lo stoccaggio liquido non è stato analizzato ulteriormente in questo lavoro.

7.1 Metodologia

In questa sezione viene spiegato l'approccio seguito per valutare i KPI delle diverse tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno considerate. In primo luogo, sono stati individuati i principali KPI per caratterizzare opportunamente le diverse opzioni di stoccaggio, da un punto di vista tecnico-economico.

Al riguardo, tali parametri sono elencati e descritti per entrambi i casi studio nella *Tabella 13* (KPI tecnici) e nella *Tabella 14* (KPI economici).

Tabella 13. Lista dei principali KPI tecnici

Parametro	Unità	Descrizione
Efficienza di stoccaggio	kWh/kg	Quantità di energia richiesta per stoccare 1 kg di H ₂ .
Densità di energia gravimetrica	kg-H ₂ /kg-sistema	Capacità gravimetrica del sistema di stoccaggio espressa in kg di H ₂ stoccata per kg del sistema di accumulo (più eventuale vettore energetico).
Densità di energia volumetrica	kg-H ₂ /m ³	Capacità volumetrica del sistema di stoccaggio espressa in kg di H ₂ stoccato per unità di volume del sistema di accumulo.
Vita utile	anni	Durata del sistema di stoccaggio, considerata come il minimo tra la vita del serbatoio e quella del vettore.

Tabella 14. Lista dei principali KPI economici

Parametro	Unità	Descrizione
CAPEX	€	Costo del sistema di stoccaggio dell'idrogeno inclusi i costi di capitale diretti e i costi di capitale indiretti.
OPEX	€/a	Costo annuale di esercizio e manutenzione (O&M), inclusi i costi di esercizio (elettricità, riscaldamento e acqua di raffreddamento), manodopera, manutenzione e riparazioni.
TCO	€	Costo totale di proprietà (sommatoria dei CAPEX e degli OPEX per l'intera vita utile).
LCoS	€/kg-H ₂	Costo di stoccaggio livellato, valutato considerando il rapporto tra il costo totale di proprietà (TCO) e il potenziale stoccaggio di idrogeno durante tutta la vita utile.

Per quanto riguarda i KPI tecnici, i parametri sopra indicati sono stati valutati osservando riferimenti bibliografici aggiornati e schede tecniche di prodotti commerciali. Per i KPI economici, è stato implementato un modello analitico per stimare tutti gli indicatori desiderati: la descrizione del modello e le ipotesi saranno illustrate nei paragrafi successivi.

7.2 Stoccaggio idrogeno

In questa sezione sono brevemente descritte ed esplorate le opzioni di stoccaggio scelte e analizzate nelle sezioni precedenti, al fine di individuare i sottocomponenti necessari per ciascuna tecnologia e per soddisfare le condizioni al contorno. Il volume di controllo del sistema infatti, deve avere le stesse condizioni di ingresso e uscita, al fine di garantire una valutazione corretta e coerente delle due diverse soluzioni di stoccaggio. Le condizioni sono definite in *Tabella 15*.

Tabella 15. Assunzioni regime di lavoro per sistema di stoccaggio del caso di studio.

Parametro	Quantità	Descrizione
Ore di lavoro annuo	8766	Ore di funzionamento annuali totali, comprensive dei processi di accumulo, stoccaggio e rilascio.
Vita utile impianto	30	Durata di vita utile utilizzata per il confronto di tutti i sistemi di storage.
Accumulo H2 orario massimo in ingresso	0,9 kg/h	Massimo flusso in ingresso effettivo.
Consumo H2 orario nominale in uscita	1,3 kg/h	Flusso nominale di H2 in uscita.
Ore di carica e scarica all'anno	2080	Numero totali di ore annue in cui il sistema di stoccaggio è in fase di carica e scarica.

7.2.1 H₂ gassoso compresso a 30 bar

Lo stoccaggio in serbatoi a pressione è la soluzione tecnologica più comune per lo stoccaggio dell'idrogeno. A causa della sua bassa densità volumetrica a pressione atmosferica, l'idrogeno ha bisogno di essere compresso ad alta pressione per ridurre le dimensioni del recipiente e per raggiungere densità di energia apprezzabili. La forma gassosa compressa rappresenta l'opzione di stoccaggio più semplice perché l'unica attrezzatura necessaria è un compressore, un serbatoio a pressione e dei componenti per la gestione dell'impianto (BoP). Questi ultimi sono rappresentati da valvole, sensori e regolatori (temperatura e pressione), dispositivi di sicurezza (disco di rottura, limitatore di pressione) e tubazioni. Uno schema di un sistema di stoccaggio per idrogeno compresso, per applicazioni di mobilità, è descritto nella *Figura 33*.

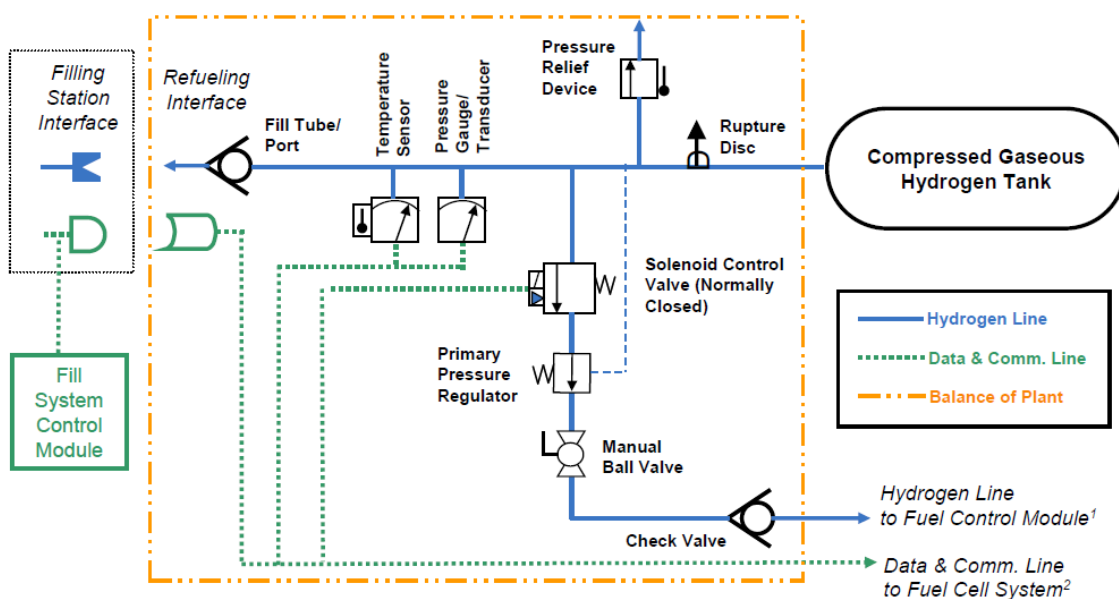


Figura 33. Balance of Plant (BoP) per sistema di stoccaggio H₂ gassoso [5].

È necessario un progetto preliminare del sistema per capire quanti stadi di compressione sono necessari per fornire idrogeno alle condizioni di uscita desiderate. Basandoci sui requisiti dell'American Petroleum Institute Standard 618, Reciprocating Compressors for Petroleum, Chemical, and Gas Service, la temperatura massima consentita dell'H₂ nel compressore non deve superare i 275 °F (135 °C) [6].

La temperatura isoentropica di mandata T_{out} , per ogni stadio, è ottenibile tramite l'Eq. 6, dove T_{in} è la temperatura di ingresso, γ il fattore della costante biatomica, P_{in} e P_{out} rispettivamente la pressione di ingresso e di uscita [3].

$$T_{out} = T_{in} \cdot \left(\frac{P_{out}}{P_{in}}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (\text{Eq. 6})$$

Ipotizzando che tutti i compressori a stadi abbiano la stessa efficienza isoentropica, il rapporto di compressione ottimale β è espresso dall'Eq. 7, in cui n rappresenta il numero complessivo degli stadi [7].

$$\beta = \left(\frac{P_{out}}{P_{in}}\right)^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq. 7})$$

Pertanto, ipotizzando un certo numero di stadi e combinando le Eq. 6 ed Eq. 7, è possibile calcolare la temperatura di uscita in ogni stadio e stabilire se supera o meno la temperatura limite di 135°C. Ipotizzando un numero di stadi $n=2$, la temperatura di mandata non supera il limite imposto, quindi l'ipotesi di $n=2$ stadi di compressione risulta sufficiente. Per raffreddare il gas scaricato, dopo ogni fase di compressione viene posizionato uno scambiatore di calore: questi scambiatori di calore raffreddano l'idrogeno in uscita fino a 100 °F (37,8°C), in base al sistema progettato nello studio H2A [3]. Si presume che l'acqua di raffreddamento sia prodotta attraverso un'unità di refrigerazione con un rapporto di efficienza energetica (EER) di 2,5. Il rendimento isoentropico del compressore è impostato pari a 0,9.

7.2.2 Stoccaggio "solido" con idruri metallici

Esiste un ampio range operativo di temperature e pressioni per gli idruri metallici a seconda della lega scelta. Ciascuna lega ha caratteristiche prestazionali diverse, come la vita utile, la capacità gravimetrica, la capacità volumetrica e il calore di reazione.

Inoltre, bisogna tener conto del fatto che la lega metallica deve essere attivata per essere pronta per i processi di carica/scarica dell'idrogeno. L'attivazione si ottiene attraverso un certo numero di cicli di assorbimento/desorbimento, comportando sia uno spreco di idrogeno che uno spreco di energia termica/fredda.

Considerando questi aspetti, l'intero sistema di accumulo allo stato solido è composto da un serbatoio di accumulo, nel quale sono collocati i pellets di idruro metallico, integrato da una sezione di scambio termico.

Si assume che la richiesta di raffreddamento necessaria per l'assorbimento sia prodotta tramite un'unità di refrigerazione (EER = 2,5), mentre la richiesta di calore necessaria per il desorbimento è fornita da una pompa di calore (COP = 3).

7.3 Assunzioni e aspetti economici

Tabella 16 mostra le principali ipotesi economiche formulate nel presente studio.

Tabella 16. Assunzioni economiche e sulle principali utenze

Parametro	valore
Conversione euro-dollaro	1,0884 [€/USD]
Costo elettricità	0,12209 [€/kWh]
Costo acqua	1,37 [€/m ³]

Al fine di un'immediata interpretazione dei risultati, viene riportata una breve introduzione sui KPI economici elencati nella *Tabella 14*.

Il CAPEX rappresenta la spesa in conto capitale necessaria per l'acquisto e l'installazione del sistema; il metodo di calcolo e le parti costitutive sono dettagliati nel paragrafo seguente. L'OPEX rappresenta invece la spesa operativa ed è composta da tutti i costi relativi a manutenzione, sostituzione componenti e utenze; il metodo di calcolo e le parti costitutive sono descritti nei paragrafi successivi. Il costo totale di proprietà (TCO) rappresenta la somma di CAPEX e OPEX nel periodo scelto per l'analisi (per questo studio, 30 anni). Il TCO può essere calcolato mediante l'Eq. 8.

$$TCO [\text{€}] = CAPEX [\text{€}] + 30 [a] \cdot OPEX \left[\frac{\text{€}}{a} \right] \quad (\text{Eq. 8})$$

L'ultimo parametro è il costo livellato dello stoccaggio (LCoS) ed è definito come il rapporto tra il TCO e la quantità di idrogeno immagazzinato e rilasciato nel corso di tutta la vita utile ($H_{2,tot}$). In questo lavoro vengono calcolate due tipologie di LCoS: un LCoS non attualizzato dato semplicemente dall'Eq. 9, e un LCoS attualizzato nel corso della vita utile del sistema (Eq. 10).

$$LCoS \left[\frac{\text{€}}{kg} \right] = \frac{TCO [\text{€}]}{H_{2,tot} [kg]} \quad (\text{Eq.9})$$

$$LCoS \left[\frac{\text{€}}{kg} \right] = \frac{\sum_{i=0}^{50} TCO_i \cdot (1+r)^i}{\sum_{i=0}^{50} H_{2,i} \cdot (1+r)^i} \quad (\text{Eq.10})$$

Nell'Eq. 8, TCO_i e $H_{2,i}$ rappresentano rispettivamente il TCO e il rilascio cumulativo di idrogeno nel corso dell' i -esimo anno, mentre r rappresenta il tasso di sconto, che nella presente analisi è stato imposto pari all'8,00%.

7.4 Spese in conto capitale

La spesa in conto capitale è composta da due componenti principali:

- Costo in conto capitale diretto: costo relativo alla fornitura di attrezzature e all'acquisto di immobili.
- Costo di capitale indiretto: costo relativo alla preparazione del sito, ingegneria e progettazione, contingenze, commissioni.

7.5 Costi capitali diretti stoccaggio

7.5.1 Costo delle attrezzature

Un modo comune per valutare il costo di acquisto delle apparecchiature consiste nell'utilizzare le leggi di ridimensionamento. Conoscendo la taglia S_0 e il costo C_0 di un'apparecchiatura di riferimento, e la taglia S del componente da installare, è possibile stimare il costo di quest'ultimo. Un esempio di legge di scala è proposto nell'Eq. 11:

$$C_{uninst} = C_0 \cdot \left(\frac{S}{S_0}\right)^n \quad (\text{Eq. 11})$$

dove n rappresenta il fattore scala caratteristico della tecnologia. Per stimare il costo delle apparecchiature, sono stati presi in considerazione diversi studi e diversi dati sui costi. Pertanto, ogni costo è stato rapportato al proprio anno di riferimento, in cui è stato valutato. Per questo motivo è necessario attualizzare tutti i costi ad un anno di riferimento, che per questo studio è il 2022. Ciò avviene grazie al *Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI)* e tramite l'Eq. 12, dove il pedice *ref* rappresenta l'anno di riferimento dello studio o l'anno in cui è stato valutato il costo dell'attrezzatura.

$$C_{2022} = C_{ref} \cdot \frac{CEPCI_{2022}}{CEPCI_{ref}} \quad (\text{Eq. 12})$$

H₂ compresso a 30 bar

Il sistema di stoccaggio ad H₂ compresso a bassa pressione include il recipiente di stoccaggio e il sistema di compressione a valle.

Per il recipiente di stoccaggio a bassa pressione, è stato utilizzato un costo specifico di installazione costante pari a 893,48 €₂₀₂₂/kg_{H2}. Questo valore è stato calcolato sulla base di una quotazione del nostro cliente su un serbatoio da 10 m³ a 30 bar. Il fattore di installazione proposto dal Modello di Analisi H2A è pari a 1,3 [3].

Per quanto riguarda il compressore, una funzione di costo per un compressore a 2 stadi è fornita dal Modello di Analisi H2A [3] e riportata nell'Eq. 13, in cui si stima che il Motor Rating sia il 110% della domanda di energia elettrica del compressore.

$$C_{uninst} [\$_{2007}] = 23048 \cdot (\text{Motor Rating [kWe]})^{0.6089} \quad (\text{Eq. 13})$$

Il fattore di installazione proposto dal Modello di Analisi H2A è pari a 1,35 [3].

Metalli idruri

Per il sistema di accumulo a idruro metallico, la stima dei costi è stata effettuata considerando rispettivamente un unico serbatoio di accumulo, comprensivo di pellets di idruro metallico, sezione per scambio termico e serbatoio stesso e un compressore a valle dello stesso. dimensioni molto basse, i dati di costo possono essere raccolti online (dai siti Fuel Cell Store [5] e Hydrogen Components Inc. [6]), mentre nel caso di dimensioni medio-grandi sono disponibili pochi dati. La *Figura 34* mostra alcuni dati sui costi dei metalli idruri tratti dalla letteratura e l'andamento di alcune funzioni di costo della letteratura.

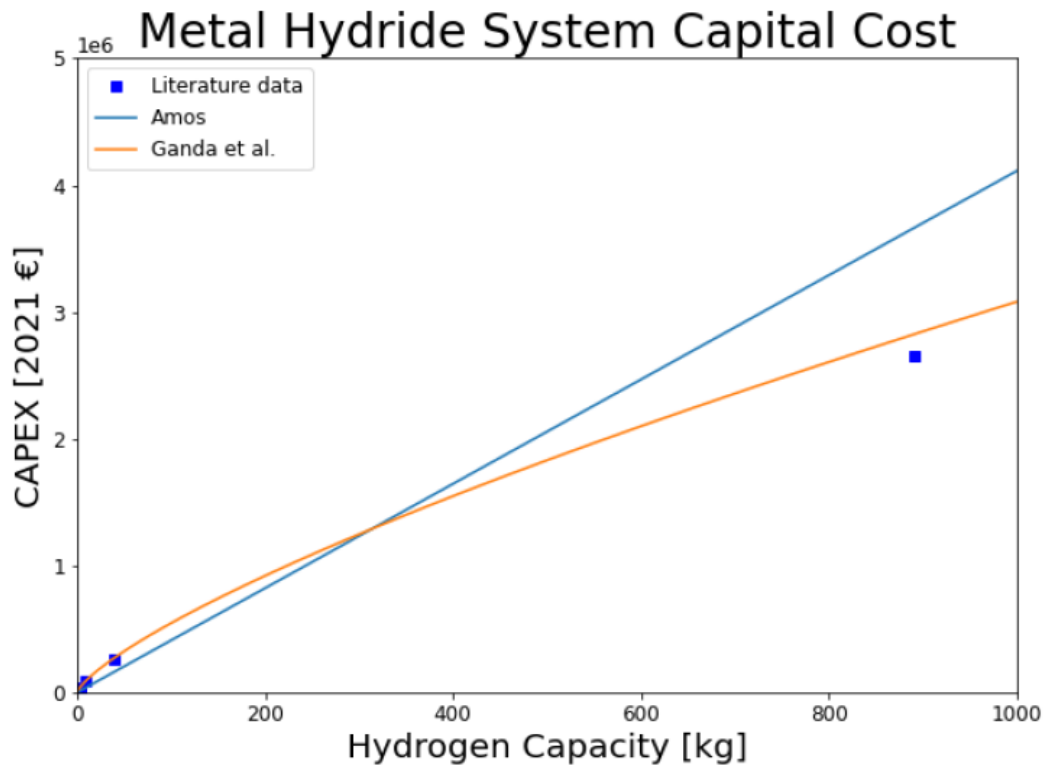


Figura 34. Stoccaggio di H₂ in idruri metallici: Costo in conto capitale intero sistema di stoccaggio con dati da letteratura [7] [8]

Entrambe le funzioni di costo considerate mostrano un andamento simile a medie dimensioni di stoccaggio, anche se Ganda et al. [8] ha proposto un esponente di ridimensionamento di 0,7509 mentre Amos [7] ha proposto un CAPEX specifico costante (esponente di ridimensionamento pari a 1). Per le grandi dimensioni, è stato trovato solo un dato di costo ed è abbastanza in linea con la legge di scala di Ganda. Quest'ultimo mostra una buona coerenza con i dati della letteratura anche di piccole e medie dimensioni, come è possibile vedere in *Figura 35*.

Metal Hydride System Capital Cost

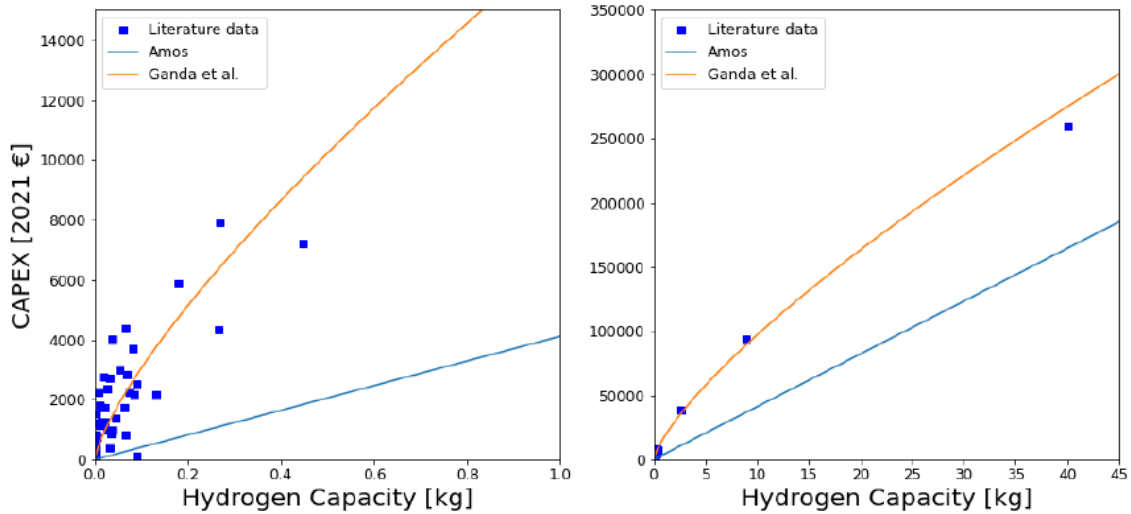


Figura 35. Costo in conto capitale per sistema di stoccaggio a idruri metallici – sistemi di piccole e medie dimensioni [7] [8]

Considerando tutti questi aspetti, la funzione di costo proposta da Ganda et al. (Eq. 14) viene utilizzata per la valutazione dei costi dei sistemi di accumulo a mezzo idruri metallici.

$$C_{inst}[\text{€}_{2021}] = 13744 \cdot (\text{Hydrogen Capacity [kg]})^{0.7509} \quad (\text{Eq. 14})$$

Il sistema di stoccaggio dell'idruro metallico nella sua accezione globale necessita di un'ulteriore considerazione, a causa della diversa aspettativa di vita del recipiente di stoccaggio e dei pellet di idruro metallico, come verrà spiegato successivamente. Per questo motivo, per stimare i costi di sostituzione dell'attrezzatura, il costo complessivo dell'impianto deve essere suddiviso tra il pellet di idruro metallico e quello del serbatoio di accumulo. Per semplicità il costo del serbatoio (comprensivo della parte relativa allo scambio termico) è stato considerato pari al 40% del costo totale dell'impianto, ciò indipendentemente dalla taglia.

Il fattore di installazione scelto per il serbatoio di stoccaggio è pari a 1,3 [3] coerentemente con quanto fatto per le altre tecnologie di stoccaggio.

Chiller e pompe di calore

Popovski et al. [9] hanno presentato i costi di investimento associati ad un chiller a compressione e ad una pompa di calore ad aria, esprimendoli in $\text{€}_{2015}/\text{kW}_{th}$. Queste ipotesi sono riportate nella Tabella 17 e utilizzate nel presente studio.

Tabella 17. Assunzioni di costo per chiller e pompe di calore [9]

Attrezzatura	Costo di investimento specifico
Chiller	650 $[\text{€}_{2015}/\text{kW}_{th}]$
Pompa di calore ad aria	700 $[\text{€}_{2015}/\text{kW}_{th}]$

7.5.2 Costo del terreno

In questa analisi, data la richiesta contenuta per lo stoccaggio ed essendoci terreno a disposizione per l'installazione di questi nuovi componenti per l'impianto, si è deciso di non considerare il costo del terreno come variabile.

Nelle sezioni successive verrà poi fatta un'analisi in termini di distanze di sicurezza per l'installazione delle apparecchiature.

7.5.3 Costi capitali indiretti

I costi di capitale indiretti possono essere stimati come percentuale del costo totale di capitale non installato. La *Tabella 18* mostra le percentuali di costo indiretto stimate per il rifornimento di componenti delle stazioni di idrogeno nel H2A Analysis Model [3]. Le stesse percentuali del costo di acquisto sono assunte nel presente studio. La percentuale complessiva origina il cosiddetto fattore di installazione *IF*.

Tabella 18. Costi capitali indiretti espressi come percentuale del costo di acquisto [3]

Parametro	Valore
Preparazione del sito	5%
Ingegneria e progettazione	10%
Contingenze di progetto	5%
Spese di licenza una tantum	0%
Spese autorizzative anticipate	3%
Fattore di installazione globale	1,23

Per questo motivo il costo totale dei componenti installati può essere espresso attraverso l'(Eq. 15). Per essere prudenti, viene scelto un fattore di installazione pari a 1,3.

$$C_{inst} = C_0 \cdot \left(\frac{S}{S_0}\right)^n \cdot IF \quad (\text{Eq. 15})$$

Alcune funzioni di costo includono già il fattore di installazione, altre no. Per tutte le apparecchiature in esame si è deciso di adottare un fattore di installazione (*IF*) di 1,3.

7.6 Spese operative stoccaggio

Le spese operative (OPEX) sono relative alla manutenzione delle apparecchiature, alla loro sostituzione nel corso della vita utile dell'impianto e ai costi associati alle utenze. Quanto ai costi di manutenzione e utenze, sono discussi all'interno di ciascun paragrafo dedicato alla descrizione di ciascuna tecnologia di accumulo. Al contrario, la metodologia per valutare la sostituzione delle apparecchiature è discussa in seguito.

Componenti diversi sono caratterizzati da diverse durate e, quindi, da un diverso numero di sostituzioni durante la vita dell'impianto considerata (30 anni nel nostro caso). La *Tabella 19* mostra le ipotesi di vita utile fatte per tutte i componenti considerati nel presente studio.

Tabella 19. Assunzioni sulla vita utile dei componenti

Componenti	Vita utile [anni]	Referenza
Serbatoio 30 bar	30	Informazione interna
Compressore alternativo a 2 stadi a valle per stoccaggio a 30 bar	15	Hydrogen Delivery Scenario Analysis Model [10]
Serbatoio per MH	30	Informazione interna ottenuta da contatto con clienti
Compressore alternativo a 2 stadi a valle per stoccaggio MH	15	Hydrogen Delivery Scenario Analysis Model [10]
Pellets di idruri metallici	30	Informazione interna ottenuta da contatto con clienti
Pompa di calore	15	Popovski et al [9]
Chiller	15	Popovski et al [9]

L'ammortamento di ciascuna apparecchiatura, nel corso della sua vita Lf,eq , è stato valutato attraverso il Modified Accelerated Cost Recovery System (MACRS), adottato anche nell'Hydrogen Delivery Scenario Analysis Model [10]. La *Tabella 20* mostra le aliquote di ammortamento (MACRS) in funzione della durata di diversi componenti.

Tabella 20. Tassi di ammortamento MACRS adottati nel presente studio [11]

Anno	Tasso di ammortamento per il periodo di recupero					
	3- anni	5- anni	7- anni	10- anni	15- anni	20- anni
1	33,33%	20,00%	14,29%	10,00%	5,00%	3,750%
2	44,45%	32,00%	24,49%	18,00%	9,50%	7,219%
3	14,81%	19,20%	17,49%	14,40%	8,55%	6,677%
4	7,41%	11,52%	12,49%	11,52%	7,70%	6,177%
5		11,52%	8,93%	9,22%	6,93%	5,713%
6		5,76%	8,92%	7,37%	6,23%	5,285%
7			8,93%	6,55%	5,90%	4,888%
8			4,46%	6,55%	5,90%	4,522%
9				6,56%	5,91%	4,462%
10				6,55%	5,90%	4,461%
11				3,28%	5,91%	4,462%
12					5,90%	4,461%
13					5,91%	4,462%
14					5,90%	4,461%
15					5,91%	4,462%
16					2,95%	4,461%
17						4,462%
18						4,461%
19						4,462%
20						4,461%
21						2,231%

La durata utilizzata per il confronto di tutte le tecnologie di stoccaggio $L_{f,pl}$ è stata impostata a 30 anni. È quindi possibile che, al 30° anno di esercizio, alcuni componenti (magari sostituiti recentemente) abbiano ancora una vita utile residua elevata e, quindi, un elevato valore utile. La vita utile residua R_{lf} di un componente può essere ottenuta tramite l'(Eq. 16), dove N rappresenta il numero di sostituzioni richieste nel corso della vita utile per lo specifico componente.

$$R_{lf}[\text{anni}] = (N + 1) \cdot L_{f,eq} - L_{f,pl} \quad (4.10) \quad (\text{Eq. 16})$$

Una volta calcolata la vita utile residua del componente, è possibile conoscerne il valore residuo ammortizzato solo utilizzando le aliquote di ammortamento riportate nella *Tabella 20*. Per tutti i componenti, si presume che il valore di recupero sia il 10% del costo iniziale dell'attrezzatura installata.

Sono state stimate le spese operative di ciascun sistema di stoccaggio.

H₂ compresso a 30 bar

Sono richieste utenze per il funzionamento continuo del sistema di stoccaggio di H₂ compresso relative al costo di energia elettrica per il compressore e il chiller, mentre i costi di O&M sono quelli relativi alla manutenzione del sistema e alla sua sostituzione nel corso della vita dell'impianto. Si presume che il costo di manutenzione dello stoccaggio dell'idrogeno gassoso a 30 bar sia l'1% del CAPEX su base annua [8], mentre la manutenzione del compressore sia il 4% del CAPEX, anch'essa su base annuale [8].

Metalli idruri

Per il sistema di stoccaggio a idruri metallici, i costi di O&M consistono principalmente nella manutenzione e sostituzione delle apparecchiature nel corso della vita utile, nel riscaldamento/raffreddamento per il desorbimento/assorbimento dell'idrogeno.

I valori ricavati dal listino di MetHydor del modello di base scelto module Hydror S20 [12] sono:

- Temperatura di carica: 15-25 °C;
- Temperatura di scarica: 40 °C;
- Potenza elettrica richiesta per carica o scarica: 3.75 kWh/kg_{H2}.

Chiller e pompe di calore

L'energia elettrica richiesta per il funzionamento sia della pompa di calore che del chiller può essere calcolata conoscendo la richiesta di riscaldamento/raffrescamento e la loro efficienza, in termini di COP (COP_{pompa}=3) ed EER (EER_{chiller}=2,5). Su base annuale, si assume che le manutenzioni della pompa di calore e del chiller siano l'1% del CAPEX [9].

7.7 Risultati analisi stoccaggio

Questo capitolo presenta i risultati ottenuti nel lavoro di valutazione tecno-economica delle tecnologie di accumulo di idrogeno. Nella prima parte sono presentati i principali KPI tecnici ricavati dalla letteratura. La seconda parte presenta l'analisi tecno-economica vera e propria con i risultati di CAPEX, OPEX e TCO delle due tecnologie confrontate.

7.7.1 KPI tecnici

Nel caso dell'efficienza di stoccaggio dell'idrogeno gassoso compresso, è stata valutata assumendo una pressione di ingresso di 8 bar, che è la pressione in uscita dall'elettrolizzatore scelto, e un numero di stadi funzione del rapporto di compressione e della temperatura massima di uscita. L'efficienza di stoccaggio è stata calcolata assumendo una compressione isoentropica del 90%.

La densità volumetrica e la densità gravimetrica sono state prese dalla letteratura e anche dal sito web di alcuni produttori. In quest'ultimo caso, la densità del serbatoio di stoccaggio vuoto è stata presa dal NIST Chemistry WebBook16 [82] per tener conto anche della presenza di idrogeno alle condizioni di pressione e temperatura specificate. I risultati ottenuti sono riportati nella *Tabella 21*.

Tabella 21. KPI tecnici provenienti dalla letteratura o dati produttori per differenti tecnologie di stoccaggio H₂

Parametro	H ₂ 30 bar	Idruri metallici
Efficienza di stoccaggio [kWh/kg _{H2}]	1,05	2.60
Densità di energia gravimetrica [kg _{H2} /kg _{sistema}]	0,001-0,003	0,0069
Densità di energia volumetrica [kg _{H2} /m ³ _{sistema}]	0,90-3,14	95-105
Vita utile [anni]	20-30	20-30

7.7.2 KPI economici

I risultati economici sono presentati nelle figure sottostanti, dove vengono presentati i CAPEX ottenuti per le tecnologie di stoccaggio analizzate, gli OPEX calcolati su base annuale e i relativi TCO; rispettivamente nelle *Figure 36, 37 e 38*.

I CAPEX e gli OPEX sono presentati in modo tale che ciascuna tecnologia di stoccaggio mostri il costo espresso mediante una colonna impilata suddivisa in due categorie (Produzione e Stoccaggio). Di seguito sono elencate i sottocomponenti considerati per ciascuna categoria.

- Produzione o Costi operativi: compressore (30 bar), pompa di calore e chiller.
- Stoccaggio o manutenzione: serbatoio (H₂ 30 bar, sistema metalli idruri (MH)).

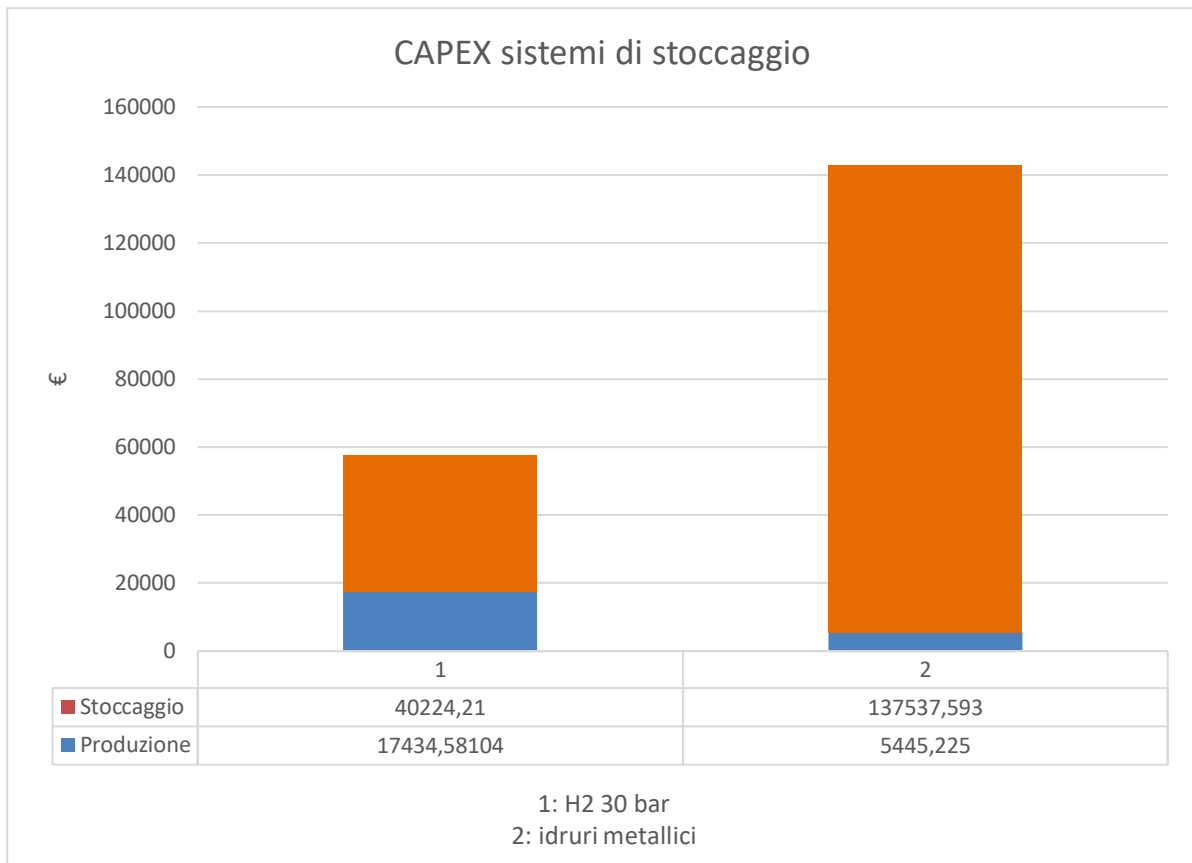


Figura 36. CAPEX per diverse tecnologie di accumulo H₂

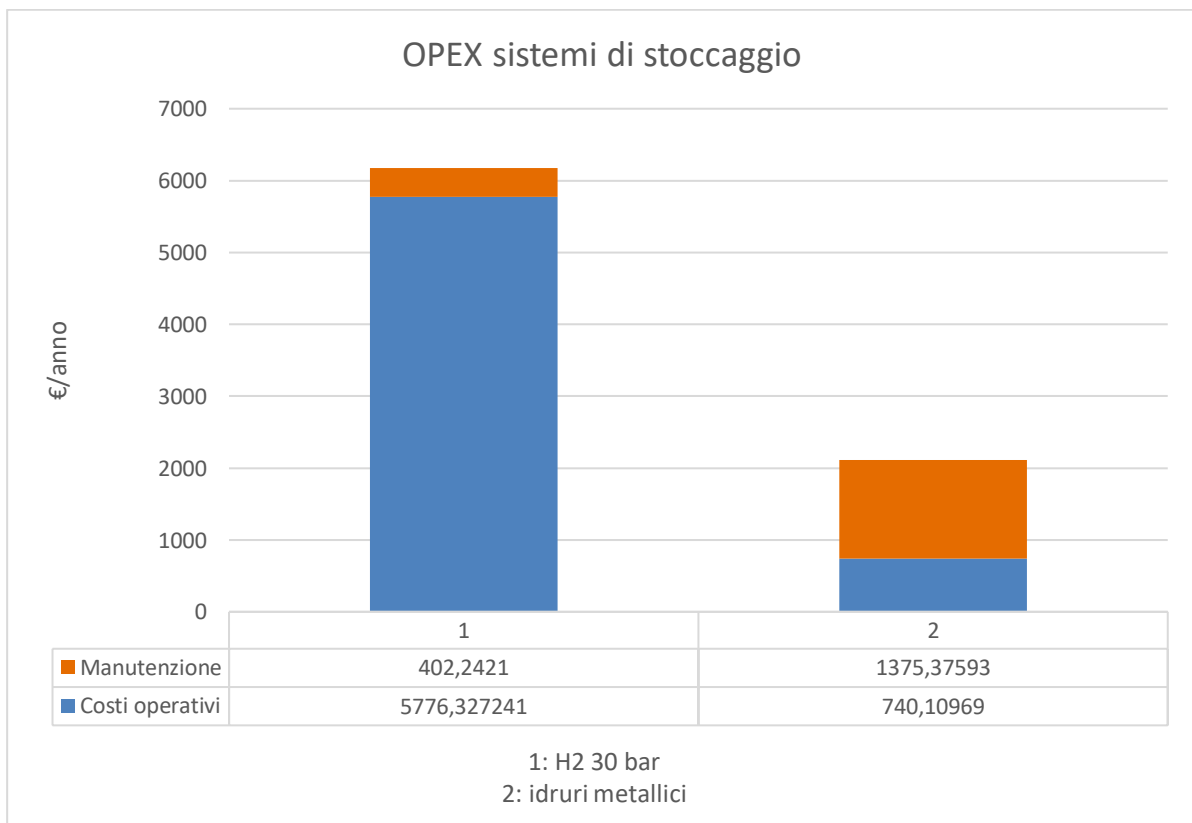


Figura 37. OPEX per diverse tecnologie di accumulo H₂

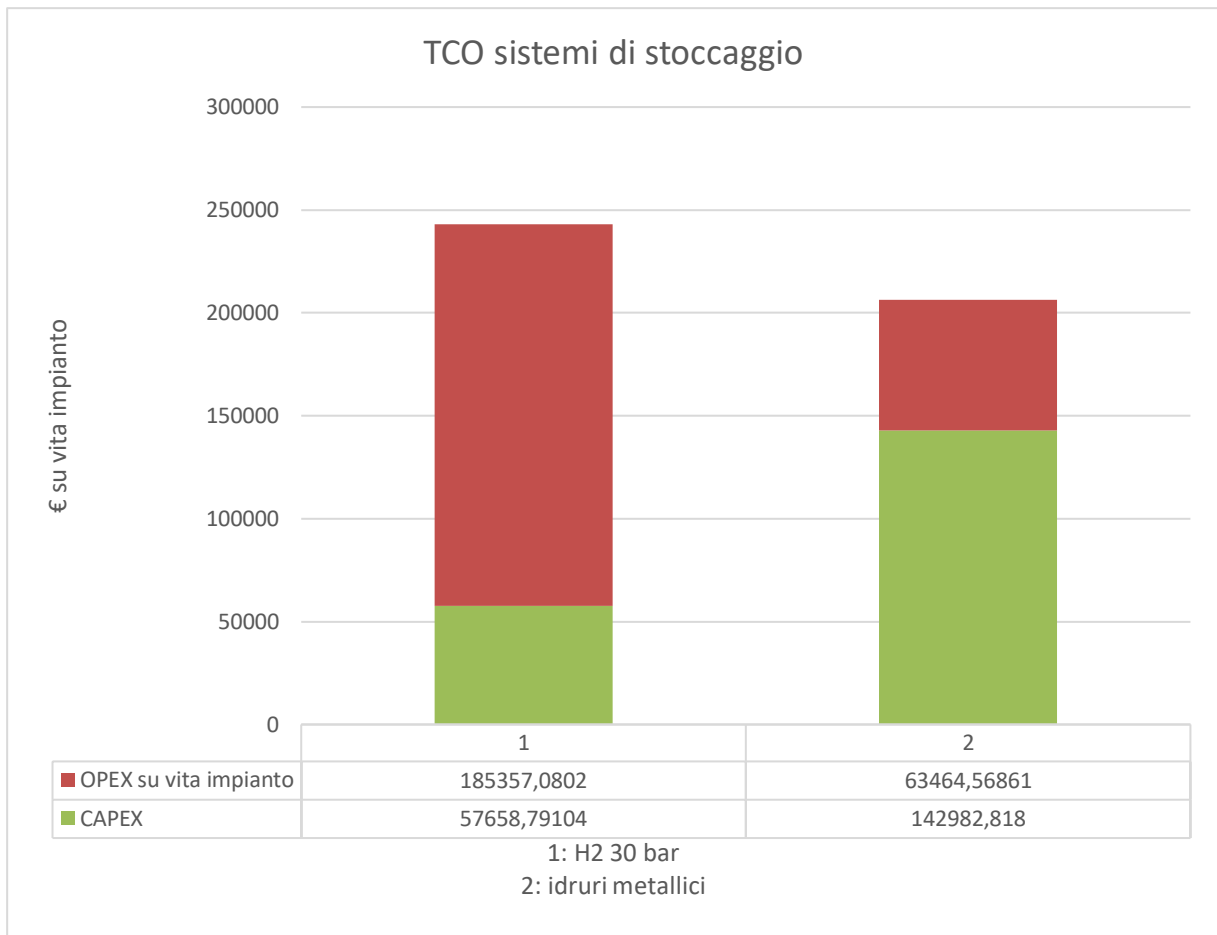


Figura 38. TCO per diverse tecnologie di accumulo H₂

Come si evince dai grafici precedenti, il costo del sistema di stoccaggio solido con idruri metallici rimane ancora costoso e richiederà in futuro di trovare soluzioni per abbattere i costi, in particolare quelli di investimento. Per quanto riguarda gli OPEX, la tecnologia ad idruri metallici risulta competitiva, in particolare per i costi operativi nettamente ridotti in quanto a differenza dello stoccaggio gassoso in pressione che richiede notevoli spese dovute al lavoro del compressore, lo stoccaggio solido può essere collegato direttamente al flusso in uscita dell'elettrolizzatore; le spese di manutenzione e sostituzione degli idruri sono ancora relativamente elevate.

Ora si vuole presentare nuovamente un'analisi sui costi durante la vita dell'impianto, ma facendo riferimento ad un parametro di riferimento come 1 MWh o 1 KgH₂, con il così chiamato LCoS (Levelized Cost of Storage) [13], che si può calcolare in questo modo:

$$\text{LCoS [€/MWh]} = \frac{\text{Capex [€]} + \text{Opex [€]} - \text{Residual value [€]}}{\text{Lifetime [cycles]} * \text{DoD [\%]} * \text{Capacity [MWh]} * \text{Roundtrip efficiency [\%]}}$$

(Eq. 17)

Dove a numeratore troviamo i TCO appena calcolati per le due tecnologie, mentre:

- Lifetime (cycles): sono i cicli di lavoro, che nel caso di studio sono 1 intera carica e scarica per ogni turno di lavoro (1 turno da 8 ore giornaliero), per circa 250 giorni lavorativi all'anno, per 30 anni di vita dell'impianto;

- DoD [%]: è un valore percentuale che rappresenta la profondità di scarica, che nel caso di entrambi i serbatoi si può approssimare al 99%;
- Capacity [MWh] o [KgH2]: è la capacità stoccata, in termini di MWh (1 KgH₂ = 0,033MWh);
- Roundtrip efficiency [%]: l'efficienza di andata e ritorno (RTE) di un sistema di accumulo di energia è definita come il rapporto tra l'energia totale prodotta dal sistema e l'energia totale immessa nel sistema, misurata nel punto di connessione. In questo caso con una tecnologia di stoccaggio dell'idrogeno prodotto da un elettrolizzatore, la RTE è circa 40% [14].

Tabella 22. Confronto LCoS per le due tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno analizzate

Parametro	€/MWh	€/kgH ₂
LCoS H ₂ 30 bar	158,942	5,245
LCoS idruri metallici	135,025	4,456

7.8 Valutazione economica elettrolizzatore

Come detto precedentemente, l'elettrolizzatore è stato scelto direttamente da uno dei prodotti da catalogo di McPhy, in particolare il modello Piel H in quanto riesce a soddisfare tutte le richieste di produzione richieste dal caso di studio.

La stima economica proviene direttamente da una richiesta di preventivo fatta con l'azienda in questione, mentre le richieste energetiche dell'apparecchiatura vengono definite direttamente nella brochure nel loro sito web [15].

SERIE	Pressione (barg)	Intervallo di portata H ₂ (Nm ³ /h)	Intervallo di portata O ₂ (Nm ³ /h)	Gamma di potenza elettrica alle condizioni nominali (kW)
Baby	1	0,4	0,2	3
P	1 - 2,5	1 - 1,6	0,5 - 0,8	6 - 9
M	1 - 2,5	2,4 - 4,4	1,2 - 2,2	14 - 26
H	4 - 8	3 - 10	1,5 - 5	18 - 60

Figura 39. Tabella riassuntiva modelli e proprietà prodotti Piel McPhy [15].



Figura 40. Immagine modello Piel M (nel caso studio è stato scelto il modello più grande H [15]).

7.8.1 CAPEX

Per quanto riguarda il costo di investimento, è stato richiesto un preventivo all'azienda McPhy per l'elettrolizzatore Piel H e il suo costo risulta di 40.000 €.

Non bisogna poi dimenticare di considerare i costi di ingegneria, progettazione ed installazione che si possono riprendere dal capitolo 7.4.3. Questo fa salire il CapEx dell'elettrolizzatore a 49.477,6 €.

7.8.2 OPEX

Per quanto riguarda il calcolo degli OpEx, bisogna tenere conto che la richiesta elettrica dell'elettrolizzatore per la produzione di idrogeno (verde) è completamente coperta dalla produzione dei pannelli fotovoltaici già installati in azienda (altrimenti il suo contributo sarebbe notevole e renderebbe la sua produzione inefficiente: 20280,553 €/anno solamente per la richiesta di energia elettrica).

Gli altri due parametri fondamentali sono il costo annuale per la manutenzione [16] e per l'utilizzo di acqua (con un valore di utilizzo d'acqua di circa $50 \text{ m}^3/\text{Kg}_{\text{H}_2}$ [17]), come riassunto in *Tabella 23*.

Tabella 23. OPEX elettrolizzatore

Parametro	OPEX [€/anno]
Spesa utilizzo acqua	170,490
Manutenzione	247,388
TOTALE	417,878
TOTALE Vita impianto	12.536,338

7.8.3 TCO e LCoE elettrolizzatore

Infine, come per la sezione di stoccaggio, si calcolano i valori di TCO e LCoE sulla vita dell'apparecchiatura, come si può vedere in *Figura 41*.

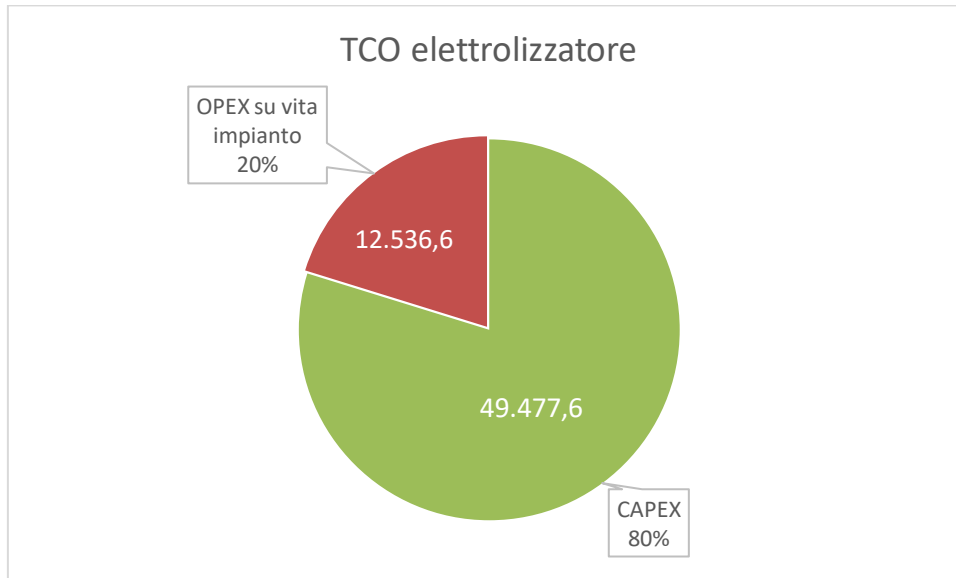


Figura 41. TCO elettrolizzatore

Il LCoH (Levelized Cost of Hydrogen), cioè il costo di produzione su base Kg_{H2} prodotto nella vita dell'impianto risulta essere: 2,425 €/kg_{H2}.

7.9 Forno

A questo punto si può andare a calcolare il risparmio, sia in termini economici che ambientali (CO₂ equivalente non emessa in atmosfera) della situazione originale con solo utilizzo di metano per l'alimentazione, rispetto al caso di studio con la sostituzione del 30% del metano con idrogeno verde.

Si prende come valore di riferimento per il prezzo del metano la media del suo prezzo nell'anno 2023, consultabile sul sito dell'ARERA [18].

Tabella 24. Risparmi derivati dall'utilizzo di idrogeno verde

Parametro	Valore
Costo metano [€/m ³]	0,452583
Consumo mensile metano [m ³]	7.584,857
Consumo mensile idrogeno [m ³]	2.275,457
Risparmio per la sostituzione del 30% del metano con idrogeno verde [€/anno]	12.358,008

Per legare l'indice LCoE calcolato nelle sezioni precedenti, si può valutare anche per il forno quanto, nel caso di utilizzo del 30% di idrogeno verde, si va a risparmiare per Kg di idrogeno prodotto e consumato.

LCoE = - 0,201 €/Kg_{H2} (il meno simboleggia proprio il risparmio e, quindi, l'effetto negativo sul costo finale).

7.10 Risultati analisi tecno-economica

Per comprendere meglio il quadro completo di questa analisi, ora si vanno a confrontare e presentare i 3 scenari analizzati in questo caso di studio:

1. Situazione attuale: il forno utilizza solamente metano (CH₄) come combustibile;
2. Sostituzione del 30% della portata di metano al forno con idrogeno verde (H₂), con stoccaggio idrogeno gassoso a 30 bar;
3. Sostituzione del 30% della portata di metano al forno con idrogeno verde (H₂), con stoccaggio idrogeno solido con idruri metallici.

Si vanno a presentare nel complesso i valori ottenuti per i CapEx, gli OpEx durante la vita dell'impianto e i TCO finali. Si annota anche il risparmio dovuto alla sostituzione di metano con idrogeno e poi si andranno anche a calcolare i Kg di anidride carbonica (CO₂).

Tabella 25. Risultati analisi economica sui 3 scenari del caso di studio

	Impianto		
	Situazione attuale con forno a metano	Sostituzione 30% metano con idrogeno verde e stoccaggio H2 30 bar	Sostituzione 30% metano con idrogeno verde e stoccaggio solido con idruri metallici
CAPEX [€]	0	102.699,231	188.023,258
OPEX _{vita impianto} [€]	1.451.800,751	1.062.953,307	941.060,795
Risparmi per il metano non acquistato [€]	0	370.740,225	370.740,225
TCO [€]	1.451.800,751	1.170.089,698	1.133.521,213
TCO [M€]	1,452	1,170	1,134

Da questi risultati si estraggono le *Figure 42 e 43* per aiutare nella lettura:

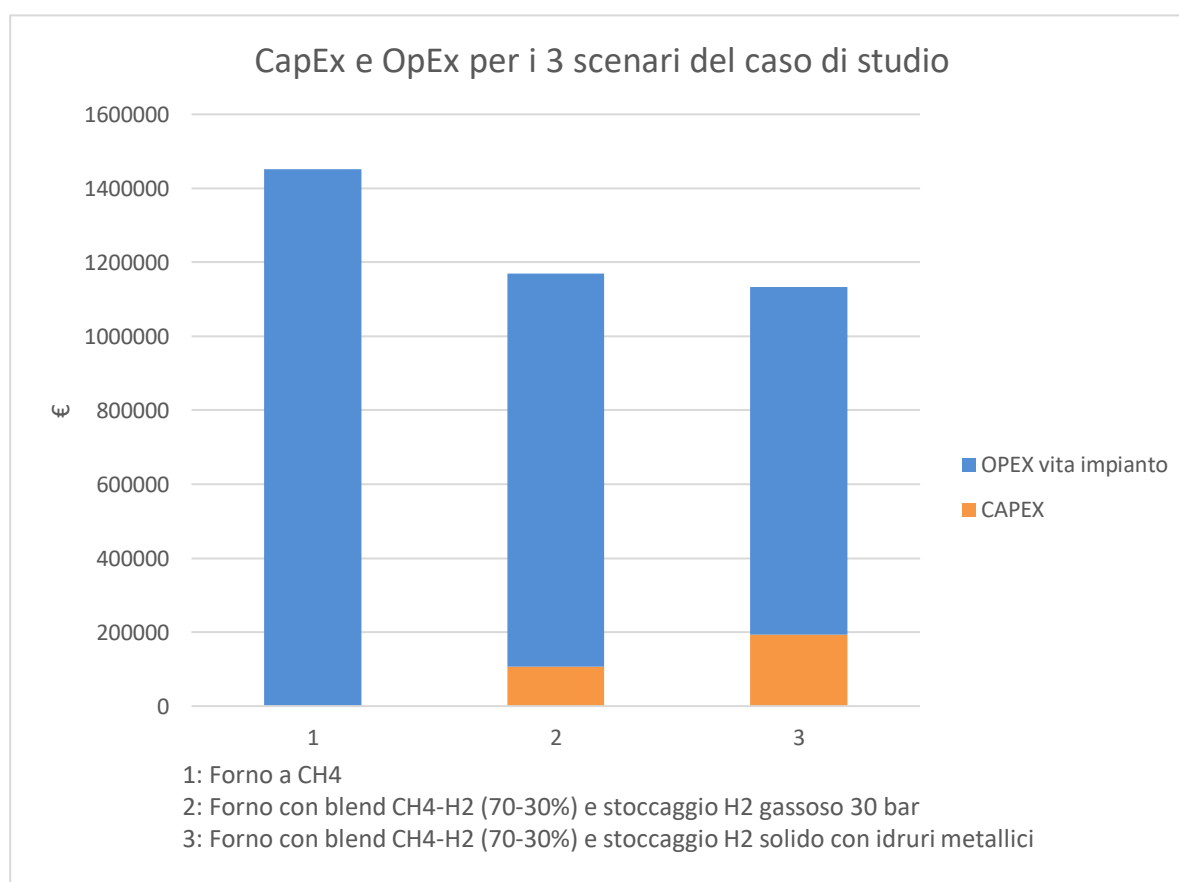


Figura 42. CapEx e OpEx per i 3 scenari del caso di studio

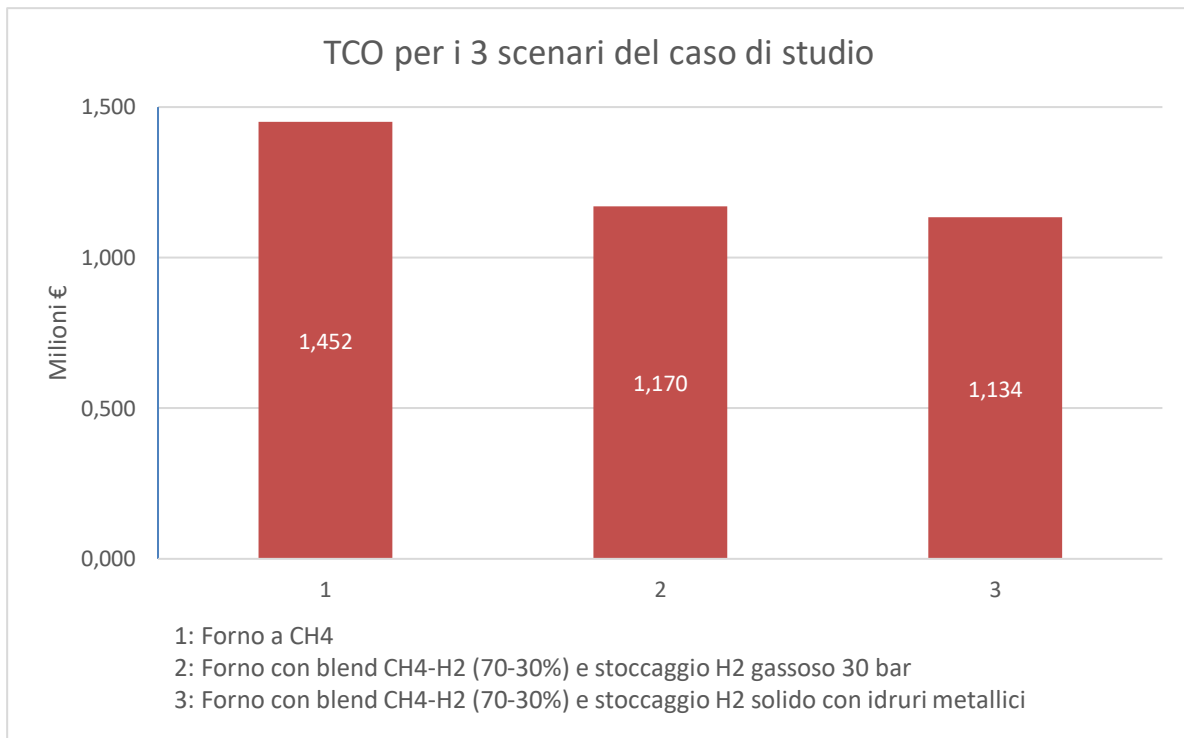


Figura 43. TCO per i 3 scenari del caso di studio

Un altro modo per visualizzare come le spese richieste, per l'implementazione e l'utilizzo dell'impianto nei 3 scenari, procedono durante gli anni di vita dell'impianto stesso; come si può notare in *Figura 44*, nel primo scenario con il forno a metano non ci sono spese di investimento iniziale, mentre negli altri due casi è richiesta ed è notevole in particolare per lo stoccaggio solido con idruri metallici.

Al contrario dell'andamento iniziale però, con l'andare degli anni le spese operative degli scenari 1 e 2 essendo maggiori dello scenario 3, vanno ad accumularsi e a richiedere più soldi in totale alla fine della vita dell'impianto.

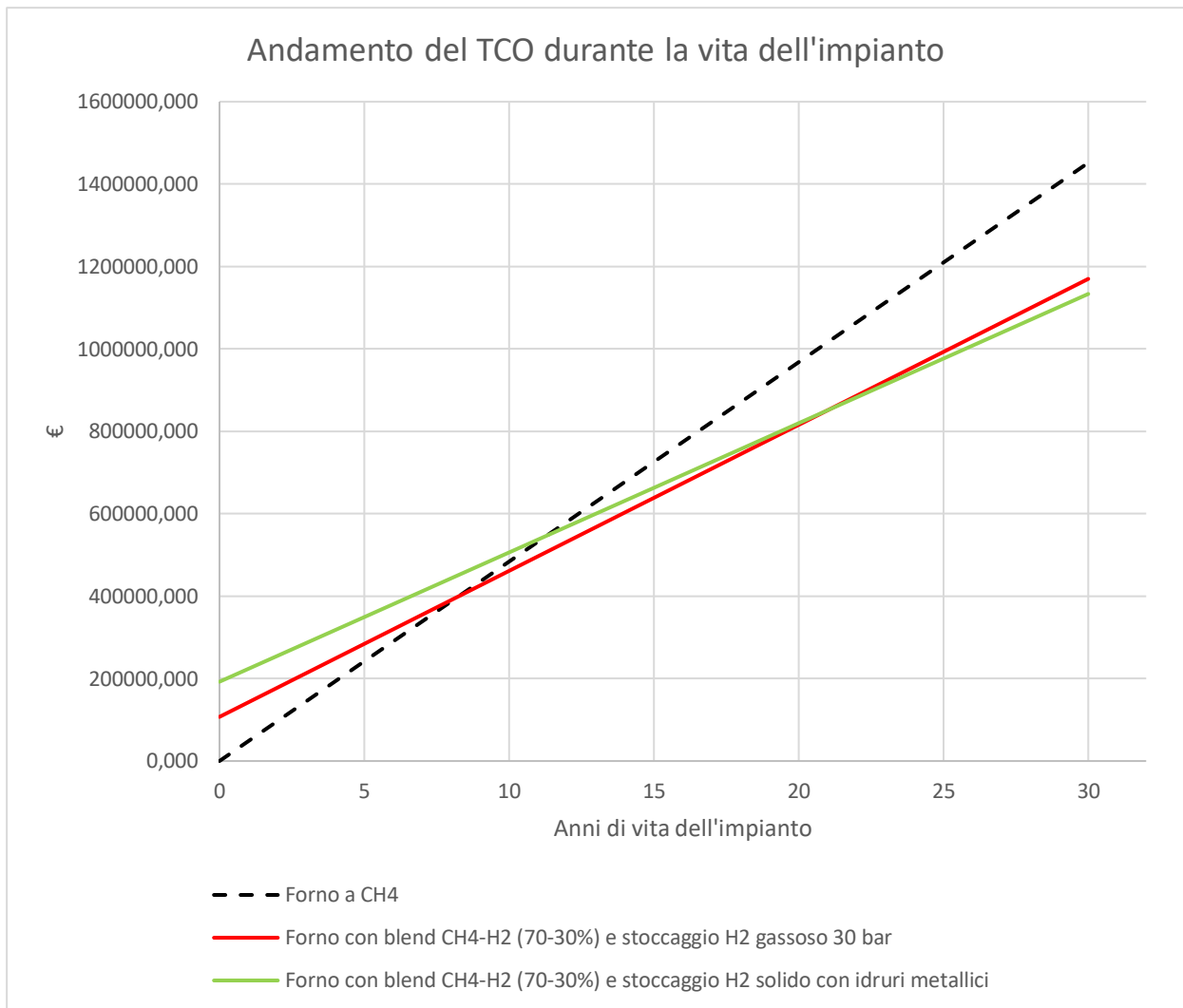


Figura 44. Andamento del TCO durante la vita dell'impianto

In particolare, gli anni in cui le spese complessive si incontrano sono:

- Anno dopo il quale lo scenario 2 con idrogeno H₂ e stoccaggio gassoso a 30 bar risulta più conveniente dello scenario 1 con forno a solo metano CH₄: anno 8 della vita dell'impianto.
- Anno dopo il quale lo scenario 3 con idrogeno H₂ e stoccaggio solido con idruri metallici risulta più conveniente dello scenario 1 con forno a solo metano CH₄: anno 12 della vita dell'impianto.
- Anno dopo il quale lo scenario 3 con idrogeno H₂ e stoccaggio solido con idruri metallici risulta più conveniente dello scenario 2 con idrogeno H₂ e stoccaggio gassoso a 30 bar: anno 21 della vita dell'impianto.

Da questi risultati si evince che la sostituzione di una quota di metano con idrogeno verde prodotto da fonti rinnovabili risulta essere una soluzione interessante, realmente applicabile ed in grado di portare a dei vantaggi economici. In particolare, anche la soluzione di stoccaggio innovativa con gli idruri metallici riesce ad ottenere un risparmio ulteriore rispetto allo stoccaggio a bassa pressione tradizionale:

- 281.711,053 € risparmiati nel caso di stoccaggio dell'idrogeno gassoso a 30 bar;
- 318.279,538 € risparmiati nel caso di stoccaggio dell'idrogeno con idruri metallici.

È importante sottolineare che in questa analisi, vista la piccola scala dell'impianto del caso di studio, non si è analizzato un parametro che potrebbe essere importante nella distinzione tra i casi studio 2 e 3: il costo e la richiesta di terreno. Come vedremo nella sezione successiva riguardo alle distanze di sicurezza, esse sono fondamentali da rispettare per l'utilizzo di gas pericolosi come l'idrogeno in pressione e queste sono particolarmente gravose per l'idrogeno gassoso in pressione più che per lo stoccaggio solido, in quanto con pressioni contenute e condizioni di lavoro più blande, risulta essere intrinsecamente più sicuro e quindi la richiesta di terreno da dedicare alla sezione di stoccaggio risulterà inferiore con l'utilizzo di idruri metallici; di conseguenza anche le richieste economiche per l'acquisto o l'adibizione del terreno necessarie saranno nettamente inferiori per lo stoccaggio solido rispetto a quello tradizionale a pressione (ancor più evidente se le pressioni sono elevate).

Infine, un altro parametro molto importante da andare a valutare è l'impatto ambientale "risparmiato" dalla sostituzione del 30% del metano con idrogeno verde; chiaramente il discorso è valido solo per questo tipo di idrogeno perché, se non fosse prodotto da energie rinnovabili, bisognerebbe conteggiare l'impatto della sua produzione.

Dalla stechiometria della reazione di combustione del metano (CH₄), si è già visto nei capitoli precedenti come 1 mole di metano forma 1 mole di anidride carbonica (CO₂); facendo il rapporto tra le loro masse atomiche:

$$\frac{CO_2}{CH_4} = \frac{44 \text{ g/mol}}{16 \text{ g/mol}} = 2,750 \quad (\text{Eq. 18})$$

Quindi, conoscendo la quantità di metano risparmiato mensilmente, si calcolano i risparmi di emissioni di CO₂ in tonnellate all'anno e in tonnellate rispetto all'intera vita dell'impianto:

Tabella 26. *Calcolo emissioni di CO₂ risparmiate*

Parametro	Valore	Unità di misura
Rapporto Kg CO ₂ prodotta per Kg di CH ₄ bruciato	2,750	-
Densità metano	0,657	[Kg/m ³]
Metano risparmiato	2.275,457	[m ³ /mese]
Emissioni di CO ₂ evitate	49,334	[tonn/anno]
Emissioni di CO ₂ evitate durante la vita dell'impianto	1.480,025	[tonn]

Questo risultato dà anche un'ulteriore validità al caso di studio in termini ambientali e di sostenibilità.

7.11 Punti da migliorare

Dai risultati del capitolo precedente si può notare un discreto risparmio negli scenari con l'utilizzo dell'idrogeno, ma non si evidenzia una marcata differenza tra le due soluzioni di stoccaggio analizzate. Questo è dovuto alla "semplicità" del caso di studio in esame, che ha come primo obiettivo quello di mettere a confronto questi diversi scenari e la loro validità, ma poi ognuno ha dei vantaggi e degli svantaggi tecnici oltre a quelli economici, come l'ingombro del sistema, la pressioni in gioco e le relative valutazioni dei rischi che ne conseguono, o ancora il valore e la disponibilità delle apparecchiature, dei materiali e dei pezzi di ricambio richiesti durante la vita dell'impianto.

Come si è dimostrato nel capitolo precedente, seppur con delle stime basate in parte su dati da letteratura e in parte su dati realmente acquisiti tramite preventivi e analisi tecno-economiche, l'utilizzo dell'idrogeno può essere una soluzione valida per la decarbonizzazione e può anche portare dei benefici economici.

La spinta tecnica, economica e politica nei confronti dell'idrogeno e del suo mercato deve ancora crescere molto negli anni a venire e man mano, questo renderà l'utilizzo delle tecnologie e apparecchiature per la sua produzione, stoccaggio ed utilizzo sempre più accessibili, convenienti e valide.

È inoltre da sottolineare che a differenza dello stoccaggio in pressione dell'idrogeno, che è una tecnologia ben consolidata e il suo costo dipende principalmente dal costo dei materiali del serbatoio e dal costo dell'energia per il lavoro del compressore, lo stoccaggio solido è ancora una tecnologia in fase di studio e sviluppo. Nel futuro si potranno ottimizzare molti fattori, tra cui un migliore scambio termico (per permettere assorbimento e desorbimento più rapidi ed efficienti) e migliori o diverse composizioni elementari degli idruri metallici (che possano essere più semplici ed economiche da ottenere o produrre).

8. Analisi sulla sicurezza e la burocrazia necessarie

In questo capitolo si intende soffermarsi brevemente sulle implicazioni di rischio e sui conseguenti accorgimenti da implementare per la sicurezza del sistema.

8.1 Pericolosità idrogeno

L'idrogeno è estremamente infiammabile nell'aria (limiti di infiammabilità dal 4% al 75% in volume). L'energia necessaria per accenderlo è estremamente piccola, ad esempio per elettricità statica o attrito del flusso; le sue perdite generano un grave rischio di incendio o esplosione. Tuttavia, gli incendi di idrogeno sono nettamente diversi da quelli che coinvolgono altri combustibili. Quando i combustibili e gli idrocarburi più pesanti, come la benzina o il gasolio, perdono, si accumulano vicino al suolo. L'idrogeno, invece, è uno degli elementi più leggeri del pianeta, quindi quando si verifica una perdita il gas si disperde rapidamente verso l'alto. Ciò rende meno probabile l'accensione, ma un'ulteriore differenza è che l'idrogeno si accende e brucia più facilmente della benzina o del gasolio. Infatti, in presenza di idrogeno, anche una scintilla di elettricità statica proveniente dal dito di una persona è sufficiente a innescare un'esplosione. La fiamma dell'idrogeno è anche invisibile, quindi è difficile individuare il punto in cui si trova il "fuoco" vero e proprio, ma genera un basso calore radiante a causa dell'assenza di carbonio e tende a spegnersi rapidamente.

L'idrogeno è inodore, incolore e insapore, quindi le perdite sono difficili da rilevare con i soli sensi umani. Per questo motivo e per rilevare immediatamente un'eventuale perdita, si utilizzano dei sensori.

Le tecnologie tradizionali dei sensori per il rilevamento dei gas infiammabili sono i pellistor e gli infrarossi (IR). I sensori di gas a pellistore (chiamati anche sensori di gas a perle catalitiche) sono stati la tecnologia principale per il rilevamento dei gas infiammabili fin dagli anni '60; tuttavia, il loro svantaggio principale è che in ambienti a basso contenuto di ossigeno i sensori a pellistore non funzionano correttamente e possono addirittura fallire. In alcune installazioni, i pellistor rischiano di essere avvelenati o inibiti, lasciando i lavoratori senza protezione. I sensori a infrarossi sono un modo affidabile per rilevare gli idrocarburi infiammabili in ambienti a basso contenuto di ossigeno. Non sono suscettibili di essere avvelenati, quindi gli IR possono migliorare significativamente la sicurezza in queste condizioni; i sensori IR però sono suscettibili di gravi shock meccanici e termici e sono anche fortemente influenzati da grossolani cambiamenti di pressione. Inoltre, i sensori IR non possono essere utilizzati per rilevare l'idrogeno.

Quindi l'opzione migliore per il rilevamento di gas infiammabili all'idrogeno è la tecnologia dei sensori MPS™ (molecular property spectrometer). Questa non richiede la calibrazione per tutto il ciclo di vita del sensore, e poiché MPS rileva i gas infiammabili senza il rischio di avvelenamento o di falsi allarmi, può risparmiare significativamente sul costo totale di proprietà e ridurre l'interazione con le unità, con conseguente tranquillità e meno rischi per gli operatori.

L'idrogeno è in generale un gas non corrosivo. Alcuni materiali metallici però, quando entrano in contatto con idrogeno in certe condizioni, possono essere soggetti a infragilimento e/o corrosione da stress. L'effetto in entrambi i casi è la riduzione della duttilità e della resistenza alla trazione del materiale. I fattori da tenere in considerazione sono i seguenti:

- temperatura, pressione e contaminanti dell'idrogeno;
- tipo di materiale metallico e sua struttura (discontinuità, porosità, ...)
- distribuzione degli sforzi sul materiale.

In definitiva, l'idrogeno non è più o meno pericoloso di altri combustibili infiammabili tra cui gas naturale e benzina e come tutti i combustibili infiammabili, deve essere gestito in modo responsabile o può comportarsi in modo pericoloso in condizioni specifiche. Per questo motivo, è indispensabile selezionare materiali appropriati e progettare sistemi di idrogeno sicuri. L'impianto deve essere conforme alla norma ISO 22734.

8.2 Normativa sulla sicurezza

Ci sono alcune fonti principali che fanno riferimento alle norme sulla sicurezza negli impianti che utilizzano idrogeno:

- NFPA 2 Hydrogen Technologies Code [19]: La normativa di riferimento migliore ad oggi è rappresentata dalla NFPA 2 Hydrogen Technologies Code. Questa normativa, essendo di carattere internazionale, è ideale per essere utilizzata all'interno di una pratica di prevenzione incendi con l'utilizzo del DM 3 agosto 2015 (Codice di Prevenzione Incendi) nel capitolo V1 – Attività a rischio specifico.
- DECRETO 23 ottobre 2018 [20]: Un'altra normativa di riferimento, questa di tipo cogente invece, è rappresentata dal DECRETO 23 ottobre 2018 – Regola tecnica di prevenzione incendi per la progettazione, costruzione ed esercizio degli impianti di distribuzione di idrogeno per autotrazione. Che, come dice il nome, è limitata al campo di applicazione descritto, ma comunque utile riferimento per la progettazione generale.
- DECRETO 7 luglio 2023 [21]: È stato presentato in Europa lo schema di Decreto del Ministro dell'Interno recante “Regola Tecnica di prevenzione incendi per l'individuazione delle metodologie per l'analisi del rischio e delle misure di sicurezza antincendio da adottare per la progettazione, la realizzazione e l'esercizio di impianti di produzione di idrogeno mediante elettrolisi e relativi sistemi di stoccaggio”.

8.2.1 Precauzioni di carattere generale

Nei luoghi di lavoro e stoccaggio deve essere vietato fumare, accendere fiamme e produrre scintille. I divieti devono essere riportati in cartelli affissi alle pareti.

I luoghi di stoccaggio ed i mezzi di trasporto devono essere ben aerati. Nei luoghi di stoccaggio inoltre:

- devono essere presenti mezzi di estinzione incendi in numero adeguato all'entità del rischio;
- deve essere evitata l'esposizione diretta ai raggi solari con l'ausilio di persiane incombustibili;
- non devono essere stoccati gas incompatibili (ossigeno ed altri comburenti);
- i recipienti non devono essere esposti all'azione diretta dei raggi solari e a temperature superiori a 50 °C.

8.2.2 Materiali

Temperatura, pressione di esercizio e rischio di infragilimento sono parametri essenziali per la scelta dei materiali adeguati alle installazioni. In linea generale, a temperatura ambiente vanno

bene acciaio, rame, ottone, alluminio. L'idrogeno è incompatibile con la ghisa. Per quanto riguarda le connessioni:

- Sono preferibili giunture saldate, per una maggior garanzia di tenuta; eventuali giunture a vite, quando necessarie, devono garantire una adeguata tenuta.
- Per idrogeno gassoso: metalli comuni e materiali organici (es.: gomma e plastica).
- Per idrogeno liquido: acciaio resiliente o rame (non usare acciai al carbonio, gomma, plastica).

Al fine di operare la corretta scelta si può fare riferimento anche a quanto previsto dalla norma ISO 11114-4 e il materiale deve avere una resistenza al fuoco almeno R60 (sigla REI, determina una resistenza in termini di tempo).

8.2.3 Distanze di sicurezza

L'accesso all'area, per consentire l'intervento dei mezzi di soccorso dei vigili del fuoco il sito va dotato di almeno un accesso con i seguenti requisiti minimi:

- larghezza: 3.50 m;
- altezza libera: 4 m;
- raggio di volta: 13 m;
- pendenza: non superiore al 10%;
- resistenza al carico: almeno 20 tonnellate (8 sull'asse anteriore, 12 sull'asse posteriore, passo 4 m);
- le aree su cui sorgono gli elementi pericolosi dell'impianto sono recintate, con un'altezza non inferiore a 1,8 m, o comunque realizzate in maniera da rendere inaccessibili tali elementi e prevenire manomissioni.

Tabella 27. Distanze di sicurezza per apparecchiature che utilizzano l'idrogeno

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

Inoltre:

- per il locale compressori la distanza di sicurezza esterna, ad eccezione di quella computata rispetto ad edifici destinati alla collettività, può essere ridotta del 50%;
- rispetto agli edifici destinati alla collettività le distanze di sicurezza esterna sono raddoppiate;

- la cabina di consegna energia elettrica: 22 m;
- tra gli elementi pericolosi dell'impianto e le linee elettriche aeree, con valori di tensione maggiori di 1000 V in corrente alternata e di 1500 V in corrente continua, è osservata, rispetto alla proiezione in pianta, una distanza di 45 m.

8.3 Differenze tra i metodi di stoccaggio

Le principali differenze tra i vari metodi di stoccaggio, in termini di sicurezza, riguardano principalmente le pressioni in gioco oppure le temperature di esercizio. Da queste ne derivano accorgimenti diversi sul tipo di materiale per il contenimento (più resistente alle pressioni o agli sbalzi termici) e ancora ne variano, anche in modo considerevole per le pressioni più alte, le distanze di sicurezza.

La conseguenza sarà quella di dover implementare maggiori controlli, materiali più costosi e impegno di spazi più grandi.

9. Incentivi a livello italiano ed Europeo

Dalle recenti pubblicazioni del MASE [22] (Ministero dell'ambiente e della sicurezza energetica), dell'ANIMA [23] (Federazione delle Associazioni Nazionali dell'Industria Meccanica Varia ed Affine) e dagli obiettivi fissati nel PNRR (Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza, approvato nel 2021 dall'Italia per rilanciarne l'economia dopo la pandemia di COVID-19), si delinea un panorama Italiano ed Europeo in forte crescita. Stanno venendo stanziati diversi fondi ed incentivi per lo sviluppo tecnologico dell'idrogeno e per il suo utilizzo in diversi settori, al fine di migliorare l'infrastruttura, aumentarne uso e consapevolezza e, chiaramente, per contribuire alla decarbonizzazione e allo sviluppo sostenibile di tutti i settori dell'industria e della vita.

Dalla comunicazione della commissione europea al parlamento, il consiglio, il comitato economico e sociale europeo e il comitato delle regioni sulla Banca europea dell'idrogeno, da Bruxelles, 16.3.2023 COM(2023) 156 finale:

“L'obiettivo della Banca è colmare il divario di investimenti e collegare la futura fornitura di idrogeno rinnovabile con il nostro obiettivo di domanda di 20 milioni di tonnellate di idrogeno rinnovabile. La Banca Europea dell'Idrogeno faciliterà sia la produzione di idrogeno rinnovabile all'interno dell'UE che le importazioni, contribuendo agli obiettivi di RepowerEU e alla transizione verso la neutralità climatica. La Banca europea dell'idrogeno mira a sbloccare gli investimenti privati nelle catene del valore dell'idrogeno nell'UE e nei paesi terzi collegando l'offerta di idrogeno rinnovabile con la domanda emergente degli acquirenti europei e creando così un mercato iniziale per l'idrogeno rinnovabile. Sulla base di questa comunicazione, la Commissione intende rendere operativi tutti e quattro i pilastri della Banca europea dell'idrogeno entro la fine dell'anno. In questo periodo affinerà ulteriormente la progettazione, le attività e l'assetto istituzionale della Banca europea dell'idrogeno, in un dialogo costante con gli Stati membri e le parti interessate.”

Per sviluppare il mercato dell'idrogeno si vuole colmare il divario di investimenti e collegare la futura fornitura di idrogeno rinnovabile con il nostro obiettivo di domanda di 20 milioni di tonnellate di idrogeno rinnovabile e si prevede l'installazione in Italia di circa 5 GW di capacità di elettrolisi entro il 2030.

9.1 Risorse a disposizione

Il testo definitivo del PNRR ha dedicato circa 3,64 miliardi di euro a progetti relativi al mondo dell'idrogeno, degli oltre 25 miliardi di euro stanziati per la missione M2 componente C2; in particolare si evidenzia la presenza di 2 riforme e 6 investimenti per lo sviluppo di tale vettore.

- Investimento 3.1: produzione in aree industriali dismesse (0,50 miliardi);
- investimento 3.2: utilizzo dell'idrogeno in settori “hard-to-abate” (2,00 miliardi), cioè settori caratterizzati da un'alta intensità energetica e privi di opzioni di elettrificazione scalabili;
- investimento 3.3: sperimentazione dell'idrogeno per il trasporto stradale (0,23 miliardi);
- investimento 3.4: sperimentazione dell'idrogeno per il trasporto ferroviario (0,30 miliardi);
- investimento 3.5: ricerca e sviluppo sull'idrogeno (0,16 miliardi);

- investimento 5.2: Sviluppare una leadership internazionale industriale e di ricerca e sviluppo nelle principali filiere della transizione (0,45 miliardi);
- riforma 3.1: semplificazione amministrativa e riduzione degli ostacoli normativi alla diffusione dell'idrogeno;
- riforma 3.2: misure volte a promuovere la competitività dell'idrogeno.

9.2 Progetti ammissibili

Sono ammissibili i progetti di investimento produttivo finalizzati allo sviluppo della filiera produttiva dell'idrogeno, ossia:

- impianti di compressione dell'idrogeno;
- impianti di stoccaggio dell'idrogeno;
- impianti di purificazione dell'idrogeno;
- elettronica di potenza e sistemi di interfaccia tra elettrolizzatore e impianti di produzione di energia da fonti rinnovabili;
- componenti degli elettrolizzatori.

Sono ammissibili alle agevolazioni i Piani di investimento realizzati dai soggetti di cui all'articolo 5, che prevedono la realizzazione di un progetto di investimento produttivo finalizzato allo sviluppo della filiera di componenti per la produzione di idrogeno rinnovabile, ivi inclusi:

- l'eventuale realizzazione di un progetto di ricerca industriale e/o sviluppo sperimentale, nei limiti del 25% del complessivo costo ammissibile del progetto di investimento produttivo;
- l'eventuale realizzazione di un progetto di formazione del personale, nei limiti del 5% del complessivo costo ammissibile del progetto di investimento produttivo.

9.3 Documentazione da presentare

- Domanda di agevolazione resa secondo lo schema disponibile nell'apposita sezione del sito web del Soggetto gestore Invitalia [24] recante, tra l'altro, oltre all'istanza di concessione:
 - a. dati identificativi del soggetto proponente, del soggetto firmatario e del referente;
 - b. dati di sintesi relativi al Piano di investimento classificazione ATECO 2007.
- Piano di investimento, il cui format sarà reso disponibile sul sito web del Soggetto gestore, che contiene:
 - a. una sezione sulla gestione del progetto che descrive, in funzione delle fasi di sviluppo e progettazione, il piano tecnico-economico per la realizzazione dello stesso e i cronoprogrammi attuativi e finanziari.
 - b. una sezione contenente gli elementi tecnici di progetto.
- Le seguenti dichiarazioni sostitutive di atto di notorietà:
 - a. dichiarazione in merito ai requisiti di ammissibilità e agli impegni dell'impresa richiedente;
 - b. dichiarazione relativa ai dati necessari per la richiesta delle informazioni antimafia;
 - c. dichiarazione recante i dati per il calcolo della dimensione d'impresa;
 - d. dichiarazione relativa all'assolvimento delle prescrizioni e degli obblighi relativi al rispetto del principio DNSH.

- Le seguenti asseverazioni tecniche redatte da uno o più tecnici abilitati ed iscritti ad albo professionale, non inclusi nella compagine sociale, né riconducibili al suo organigramma, nella forma di perizia giurata, recante in calce la firma del tecnico e il timbro con gli estremi di iscrizione all'albo professionale, finalizzate a:
 - a. confermare che i costi da sostenere a fronte dell'acquisto di nuove immobilizzazioni materiali e immateriali, oggetto della richiesta di agevolazione, sono ragionevoli, giustificati e conformi ai principi di sana gestione finanziaria, nonché sono congrui in relazione al progetto di investimento produttivo;
 - b. confermare il cronoprogramma del progetto di investimento produttivo.

10. Conclusioni

Dopo aver analizzato ad ampio spettro le capacità dell'idrogeno nei vari capitoli di questa tesi, si può affermare con sicurezza che l'idrogeno sarà un grande alleato negli anni a venire grazie alle sue svariate qualità. Non solo perché evita completamente le emissioni di idrogeno, con grandi benefici ambientali, ma anche perché si inserisce in un più ampio discorso di sostenibilità ed economia circolare dell'energia. Tutte caratteristiche fondamentali delle fonti energetiche del futuro.

Inoltre, i recenti eventi globali come la pandemia e la guerra, seguiti dalle conseguenti carenze degli approvvigionamenti, hanno dimostrato che la dipendenza dalle importazioni di gas, petrolio e altre risorse materiali o energetiche deve essere ridotta. Pertanto, a patto di tenere in considerazione la disponibilità a lungo termine delle risorse e dei materiali utilizzati per le tecnologie di stoccaggio, l'idrogeno diventa uno strumento concreto e valido per gli anni a venire.

Riprendendo brevemente le fasi dell'economia dell'idrogeno (produzione, stoccaggio e/o trasporto ed utilizzo) si può così riassumere quanto analizzato:

- L'elettrolisi dell'acqua è in costante crescita e la ricerca si sta concentrando per continuare ad ottimizzare il processo, anche in ottica di un accoppiamento diretto con un serbatoio di accumulo o una cella a combustibile per migliorare ogni fase del processo e portare le perdite energetiche al minimo (Round trip efficiency attuale di circa 40%); di conseguenza aumenterà il valore di kg_{H_2} per kwh o € spesi.
- Lo stoccaggio dell'idrogeno diventa sempre più interessante per grandi accumuli di energia, anche per periodi più lunghi, grazie alle sue proprietà di gran lunga migliori rispetto alle altre forme di accumulo sul lungo periodo. Inoltre, la ricerca sta lavorando molto sulle nuove forme di stoccaggio come quella solida (bassa pressione, temperatura ambiente, volumi contenuti e condizioni più sicure) o gli LOHC (molto interessanti per il trasporto su larga scala dell'idrogeno).
- Gli utilizzi, come visto nei capitoli precedenti, sono i più disparati proprio grazie alle proprietà dell'idrogeno che lo possono rendere ottimo in casi specifici. Già utilizzato nella combustione in miscela con il metano e attualmente utilizzato in grande quantità nell'industria petrolchimica, ma diventerà sempre più impiegato negli anni a venire come vettore di energia per le comunità energetiche del futuro.

Un esempio dell'utilizzo dell'idrogeno è stato presentato e discusso nel caso di studio analizzato nei capitoli precedenti. Come si può verificare dai risultati, oltre ai benefici tecnici sopra descritti, si dimostra molto interessante anche in termini economici: sul lungo periodo è in grado di portare notevoli risparmi. Inoltre, come discusso nel capitolo 9, si stanno aprendo molti bandi sia a livello italiano che europeo per poter ottenere incentivi per la realizzazione di impianti che utilizzano l'idrogeno e questo non farà che aumentare l'interesse delle aziende nell'applicazione di queste tecnologie.

Risulta doveroso, come nota finale, sottolineare come possa essere valido anche l'utilizzo della tecnologia dello stoccaggio solido con idruri metallici indagata in questa tesi. Oltre ad avere prospettive economiche già interessanti e che, a differenza dello stoccaggio gassoso e liquido che hanno già raggiunto la maturità della tecnologica, miglioreranno nel tempo con ottimizzazione di condizioni, apparecchiature e composizioni delle polveri degli idruri. Inoltre, offrono condizioni di stoccaggio valide per applicazioni di mobilità, dove volumi di contenimento e parametri di sicurezza risultano fondamentali.

11. Ringraziamenti

Un ringraziamento sincero al mio relatore aziendale Marco Tartaglino, che mi ha stimolato e seguito in questi mesi di attività in azienda, dandomi la possibilità di partecipare ad una reale esperienza lavorativa e di ricerca. Ringrazio inoltre il mio relatore Massimo Santarelli per la fiducia riposta in me e nel mio progetto di tesi.

Un grazie alla mia mamma Daniela e mia sorella Sara, ma anche al mio Papà Gianni che mi ha sempre sostenuto e che ora mi guarda da lassù. Un grazie ai nonni e allo zio. E ancora un grazie alle mie bestie Ash e Ringone.

Un grazie alla mia fidata compagnia del paese e agli amici di Torino con cui ho condiviso gioie e dolori dell'università. E ancora grazie agli amici toscani che anche da lontano mi hanno tenuto compagnia in tante serate.

Insomma, grazie di cuore a tutti quanti per avermi accompagnato in questo “lungo” percorso, con tutti gli alti e bassi della vita e grazie a tutti quelli che in diversi modi hanno reso unici ed indimenticabili questi anni.

12. Bibliografia

- [1] IEA (International Energy Agency), «Global Hydrogen Review 2023», 2023.
- [2] <https://www.iea.org/reports/global-energy-and-climate-model/net-zero-emissions-by-2050-scenario-nze>, ultimo accesso 20/02/2024
- [3] <https://it.wikipedia.org/wiki/Idrogeno>, ultimo accesso 20/02/2024
- [4] N. Klopčič, I. Grimmer, F. Winkler, M. Sartory, e A. Trattner, «A review on metal hydride materials for hydrogen storage», *Journal of Energy Storage*, vol. 72, p. 108456, nov. 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.108456.
- [5] Barbir, F. (2006). PEM Fuel Cells. In: Sammes, N. (eds) Fuel Cell Technology. Engineering Materials and Processes. Springer, London. https://doi.org/10.1007/1-84628-207-1_2
- [6] <https://www.rinnovabili.it/energia/eolico/energie-rinnovabili-2023-37-consumi-italia/#:~:text=La%20ripresa%20delle%20energie%20rinnovabili,rispetto%20al%202022%20del%204%25>, ultimo accesso 20/02/2024
- [7] <https://www.energoclub.org/page/produzione>, ultimo accesso 20/02/2024
- [8] M. Kayfeci, A. Keçebaş, e M. Bayat, «Hydrogen production», in Solar Hydrogen Production, Elsevier, 2019, pp. 45–83. doi: 10.1016/B978-0-12-814853-2.00003-5.
- [9] S. Trasatti, “Water electrolysis: who first?,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 476, no. 1, pp. 90–91, Oct. 1999, doi: 10.1016/S0022-0728(99)00364-2.
- [10] “Romanticism and the Sciences - Google Libri.”
https://books.google.it/books?hl=it&lr=&id=0jc4AAAAIAAJ&oi=fnd&pg=PR13&dq=Romanticism+and+the+sciences&ots=3CWHlu_NY4&sig=ZXE3qLimfcSXqeF3vm72KX4Y_8E&redir_esc=y#v=onepage&q=Romanticism%20and%20the%20sciences&f=false (ultimo accesso 15/02/2024).
- [11] Dincer Ibrahim. Green methods for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37(2):1954e71.
- [12] Orhan MF, Dincer I, Rosen MA, Kanoglu M. Integrated hydrogen production options based on renewable and nuclear energy sources. *Renew Sustain Energy Rev* 2012;16(8):6059e82.
- [13] Costa RL, Grimes PG. Electrolysis as a source of hydrogen and oxygen. *Chem Eng Prog* 1967;63(4):56e8.
- [14] Smolinka T, Ojong ET, Garche J. Hydrogen production from renewable energiesdelectrolyzer technologies. Chapter 8. In: Moseley PT, Garche J. *Electrochemical energy storage for renewable sources and grid balancing*. Amsterdam: Elsevier; 2015. p. 103e28.
- [15] Vincent I, Bessarabov D. Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;81:1690e704.
- [16] Aliyev AS, Guseynova RG, Gurbanova UM, Babanly DM, Fateev VN, Pushkareva IV, Tagiyev DB. Electrocatalysts for water electrolysis. *Chem Prob (Kimya Problemləri)* 2018;3(16):283e306.
- [17] Heremans G, Bosserez T, Martens JA, Rong e J. Stability of vapor phase water electrolysis cell with anion exchange membrane. *Catal Today* 2019;334:243e8.
- [18] Kuleshov NV, Kuleshov VN, Dovbysh SA, Grigoriev SA, Kurochkin SV, Millet P. Development and performances of a 0.5 kW high-pressure alkaline water electrolyser. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44(56):29441e9.
- [19] Grigoriev SA, Khaliullin MM, Kuleshov NV, Fateev VN. Electrolysis of water in a system with a solid polymer electrolyte at elevated pressure. *Russ J Electrochem* 2001;37(8):819e22.
- [20] Schmidt O, Gambhir A, Staffell I, Hawkes A, Nelson J, Few S., Future cost and performance of water electrolysis: an expert elicitation study. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42(52):30470e92.

- [21] Thiele S, Büchler M, Holzapel P, McLaughlin D. From catalyst coated membranes to porous transport electrode based configurations in PEM water electrolyzers. *J Electrochem Soc* 2019;166(14):F1070e8.
- [22] Villagra A, Millet P. An analysis of PEM water electrolysis cells operating at elevated current densities. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44(20):9708e17.
- [23] Rozain C, Millet P. Electrochemical characterization of polymer electrolyte membrane water electrolysis cells. *Electrochim Acta* 2014;131:160e7.
- [24] Bessarabov D, Millet P. PEM water electrolysis. Amsterdam: Elsevier; 2018.
- [25] Allidires L, Brisse A, Millet P, Valentin S, Zeller M. On the ability of PEM water electrolyzers to provide power grid services. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44(20):9690e700.
- [26] Silyzer 300 (Siemens). 2019. <https://assets.siemens-energy.com/siemens/assets/api/uuid:a193b68f-7ab4-4536-abe2-c23e01d0b526/datasheet-silyzer300.pdf>, ultimo accesso 17/02/2024
- [27] Dincer I, Acar C. Smart energy solutions with hydrogen options. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43(18):8579e99.
- [28] Yang L, Xie P, Zhang R, Cheng Y, Cai B, Wang R. HIES: cases for hydrogen energy and I-Energy. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44(56):29785e804.
- [29] Eigeldinger J, Vogt H. The bubble coverage of gas-evolving electrodes in a flowing electrolyte. *Electrochim Acta* 2000;45(27):4449e56.
- [30] Millet P, Grigoriev S. Water electrolysis technologies. In: Gandia Luis M, Arzamendi Gurutze, Dieguez Pedro M, editors. Chapter of book “renewable hydrogen technologies. Production, purification, storage, applications and safety”, vols. 19e41. Elsevier; 2013, ISBN 978-0-444-56352-1.
- [31] Broka K, Ekdunge P. Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion 117 membrane and recast film for PEM fuel cell. *J Appl Electrochem* 1997;27:117e23.
- [32] Ferrell RT, Himmelblau DM. Diffusion coefficients of hydrogen and helium in water. *AIChE J* 1967;13:702e8.
- [33] Tham MJ, Walker RD, Gubbins KE. Diffusion of oxygen and hydrogen in aqueous potassium hydroxide solutions. *J Phys Chem* 1970;74:1747e51.
- [34] Dincer I, Acar C. Smart energy solutions with hydrogen options. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43(18):8579e99.
- [35] Trinke P, Haug P, Brauns J, Bensmann B, Hanke-Rauschenbach R, Turek T. Hydrogen crossover in PEM and alkaline water electrolysis: mechanisms, direct comparison and mitigation strategies. *J Electrochem Soc* 2018;165:F502e13.
- [36] Schalenbach M, Hoefner T, Paciok P, Carmo M, Lueke W, Stolten D. Gas permeation through Nafion. Part 1: measurements. *J Phys Chem C* 2015;119:25145e55.
- [37] Schmidt O, Gambhir A, Staffell I, Hawkes A, Nelson J, Few S. Future cost and performance of water electrolysis: an expert elicitation study. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42(52):30470e92.
- [38] Grigoriev SA, Fateev VN. Hydrogen production by water electrolysis. In: Sankir M, Sankir ND, editors. Hydrogen production technologies. USA: Wiley-Scrivener Publishing LLC; 2017. <https://doi.org/10.1002/9781119283676>.
- [39] Brisse A, Schefold J. High temperature electrolysis at EIFER, main achievements at cell and stack level. *Energ Proc* 2012;29:53e63.
- [40] S. A. Grigoriev, V. N. Fateev, D. G. Bessarabov, e P. Millet, «Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, fasc. 49, pp. 26036–26058, ott. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.03.109.
- [41] <https://www.ceramtec-group.com/en/>, ultimo accesso 17/02/2024

- [42] Li, Y.; Xu, X.; Bao, D.; Rasakhodzhaev, B.; Jobir, A.; Chang, C.; Zhao, M. Research on Hydrogen Production System Technology Based on Photovoltaic-Photothermal Coupling Electrolyzer. *Energies* **2023**, *16*, 7982. <https://doi.org/10.3390/en16247982>
- [43] M. El-Shafie, «Hydrogen production by water electrolysis technologies: A review», *Results in Engineering*, vol. 20, p. 101426, dic. 2023, doi: 10.1016/j.rineng.2023.101426.
- [44] Khan MA, Zhao H, Zou W, Chen Z, Cao W, Fang J, Xu J, Zhang L, Zhan J. Recent progresses in electrocatalysts for water electrolysis. *Electrochem Energy Rev* 2018;1(4):483e530.
- [45] <https://s3platform.jrc.ec.europa.eu/hydrogen-valleys>, ultimo accesso 15/02/2024
- [46] <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-hydrogen-demand-by-sector-in-the-net-zero-scenario-2020-2030-2>, ultimo accesso 15/02/2024
- [47] <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>, ultimo accesso 15/02/2024
- [48] https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2018/Sep/IRENA_Hydrogen_from_renewable_power_2018.pdf, ultimo accesso 15/02/2024
- [49] https://ec.europa.eu/research/participants/data/ref/h2020/other/legal/jtis/fch-multi-workplan_en.pdf, ultimo accesso 15/02/2024
- [50] O. Schmidt, A. Gambhir, I. Staffell, A. Hawkes, J. Nelson, and S. Few, "Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 52, pp. 30470-30492, 2017.
- [51] "Super Max Jumbo Hydrogen Tube Trailer." Weldship Corporation. <http://www.weldship.com/about-us/super-max-hydrogen-jumbo-tube-trailer.html>, ultimo accesso 15/02/2024
- [52] W. Leighty, "Running the world on renewables: Hydrogen transmission pipelines and firming geologic storage," *International Journal of Energy Research*, vol. 32, no. 5, pp. 408-426, 2008.
- [53] A. Ozarslan, "Large-scale hydrogen energy storage in salt caverns," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 19, pp. 14265-14277, 2012.
- [54] A. S. Lord, P. H. Kobos, G. T. Klise, and D. J. Borns, "A life cycle cost analysis framework for geologic storage of hydrogen: a user's tool," Sandia Report (SAND2011-6221) Sandia National Laboratories (Sep. 2011), 2011.
- [55] Ghaffari-Tabrizi, Fardin. (2021). Simulation and optimization of zero emission hydrogen-based powertrains.
- [56] Pistidda, C. Solid-State Hydrogen Storage for a Decarbonized Society. *Hydrogen* 2021, *2*, 428-443. <https://doi.org/10.3390/hydrogen2040024>
- [57] Shang, Y.; Pistidda, C.; Gizer, G.; Klassen, T.; Dornheim, M. Mg-based materials for hydrogen storage. *J. Magnes. Alloy*. 2021, in press.
- [58] Barkhordarian, G.; Klassen, T.; Bormann, R. Catalytic mechanism of transition-metal compounds on Mg hydrogen sorption reaction. *J. Phys. Chem. B* 2006, *110*, 11020–11024
- [59] Bogdanovic, B.; Schwickardi, M. Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials I. *J. Alloy. Compd.* 1997, *253–254*, 1–9
- [60] Na Ranong, C.; Höhne, M.; Franzen, J.; Hapke, J.; Fieg, G.; Dornheim, M.; Eigen, N.; Bellosta von Colbe, J.M.; Metz, O. Concept, design and manufacture of a prototype hydrogen storage tank based on sodium alanate. *Chem. Eng. Technol.* 2009, *32*, 1154–1163
- [61] Chen, P.; Xiong, Z.; Luo, J.; Lin, J.; Tan, K.L. Interaction between lithium amide and lithium hydride. *J. Phys. Chem. B* 2003, *107*, 10967–10970
- [62] Vajo, J.J.; Mertens, F.; Ahn, C.C.; Bowman, R.C.; Fultz, B. Altering hydrogen storage properties by hydride destabilization through alloy formation: LiH and MgH₂ destabilized with Si. *J. Phys. Chem. B* 2004, *108*, 13977–13983
- [63] Barkhordarian, G.; Klassen, T.; Dornheim, M.; Bormann, R. Unexpected kinetic effect of MgB₂ in reactive hydride composites containing complex borohydrides. *J. Alloys Compd.* 2007, *440*, L18–L21

- [64] Gray, E.M.; Webb, C.J.; Andrews, J.; Shabani, B.; Tsai, P.J.; Chan, S.L.I. Hydrogen storage for off-grid power supply. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011, 36, 654–663
- [65] Biellmann, M.; Vogt, U.F.; Zimmermann, M.; Züttel, A. Seasonal energy storage system based on hydrogen for self sufficient living. *J. Power Sources* 2011, 196, 4054–4060
- [66] US Department of Energy, Target Explanation Document: Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Fuel Cell Vehicles, U.S DRIVE, 2017, pp. 1e29. www.uscar.org.
- [67] J. Bellosta von Colbe, J.-R. Ares, J. Barale, M. Baricco, C. Buckley, G. Capurso, et al., Application of hydrides in hydrogen storage and compression: achievements, outlook and perspectives, *Int. J. Hydrog. Energy* 44 (15) (2019) 7780–7808, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.104>.
- [68] G. Sandrock, A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view, *J. Alloys Compd.* 293-295 (1999) 877–888.
- [69] S.-i. Orimo, Y. Nakamori, J.R. Eliseo, A. Züttel, C.M. Jensen, Complex hydrides for hydrogen storage, *Chem. Rev.* 107 (10) (2007) 4111–4132, <https://doi.org/10.1021/cr0501846>.
- [70] W. Zhang, X. Zhang, Z. Huang, H.-W. Li, M. Gao, H. Pan, et al., Recent development of lithium borohydride-based materials for hydrogen storage, *Adv. Energy Sustain. Res.* 2 (10) (2021) 2100073, <https://doi.org/10.1002/aesr.202100073>.
- [71] M. Lototsky, V.A. Yartys, Comparative analysis of the efficiencies of hydrogen storage systems utilising solid state H storage materials, *J. Alloys Compd.* 645 (2015) S365–S373, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.107>.
- [72] D.P. Broom, *Hydrogen Storage Materials*, Springer London, London, 2011
- [73] J.J. Reilly, R.H. Wiswall, Formation and properties of Iron titanium hydride, *Inorg. Chem.* 13 (1) (1974).
- [74] H.Q. Nguyen, B. Shabani, Review of metal hydride hydrogen storage thermal management for use in the fuel cell systems, *Int. J. Hydrog. Energy* 46 (62) (2021) 31699–31726, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.057>.
- [75] M. Klell, H. Eichlseder, A. Trattner, *Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2018.
- [76] S. Suda NK, Reaction kinetics of metal hydrides and their mixtures, *J. Less- Common Met.* 73 (1980) 119–126.
- [77] E. Kikkides, M. Georgiadis, A. Stubos, Dynamic modelling and optimization of hydrogen storage in metal hydride beds, *Energy* 31 (13) (2006) 2428–2446, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2005.10.036>.
- [78] L.E. Klebanoff, J.O. Keller, 5 years of hydrogen storage research in the U.S. DOE Metal Hydride Center of Excellence (MHCoe), *Int. J. Hydrog. Energy* 38 (11) (2013) 4533–4576, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.051>.
- [79] E.M. Gray, C.J. Webb, J. Andrews, B. Shabani, P.J. Tsai, S.L.I. Chan, Hydrogen storage for off-grid power supply, *Int. J. Hydrog. Energy* 36 (1) (2011) 654–663, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.09.051>.
- [80] C. Corgnale, B.J. Hardy, D.A. Tamburello, S.L. Garrison, D.L. Anton, Acceptability envelope for metal hydride-based hydrogen storage systems, *Int. J. Hydrog. Energy* 37 (3) (2012) 2812–2824, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.037>.
- [81] M.V. Lototsky, I. Tolj, L. Pickering, C. Sita, F. Barbir, V. Yartys, The use of metal hydrides in fuel cell applications, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* 27 (1) (2017) 3–20, <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.01.008>.
- [82] E. Ozdoğan, B. Hüner, Y.O. Süzen, T. Es , iyok, I.N. Uzgören, M. Kızı, et al., Effects of tank heating on hydrogen release from metal hydride system in VoltaFCEV Fuel Cell Electric Vehicle, *Int. J. Hydrog. Energy* 48 (18) (2023) 6811–6823, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.080>.
- [83] " World's first international transport of hydrogen-Foreign-produced hydrogen has arrived in Japan for the first time from Brunei Darussalam," ed: Advanced Hydrogen Energy Chain Association for Technology Development (AHEAD).
- [84] A
- [85] A

- [86] R. Ramachandran, «An overview of industrial uses of hydrogen», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 23, fasc. 7, pp. 593–598, lug. 1998, doi: 10.1016/S0360-3199(97)00112-2.
- [87] Czuppon, T. A., Knez, S. A. and Newsome, D. S., *Kirk-Otkmer Encyclopedia of Chemical Technology*. New York, 13,884, 1996
- [88] <https://www.power-technology.com/projects/long-ridge-project-ohio-usa/>, ultimo accesso 15/02/2024
- [89] Z. Abdin, A. Zafaranloo, A. Rafiee, W. Mérida, W. Lipiński, e K. R. Khalilpour, «Hydrogen as an energy vector», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 120, p. 109620, mar. 2020, doi: 10.1016/j.rser.2019.109620.
- [90] <https://baglionispa.com/>, ultimo accesso 10/03/2024
- [91] X. Liu, M. Zhao, M. Feng, e Y. Zhu, «Study on mechanisms of methane/hydrogen blended combustion using reactive molecular dynamics simulation», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 48, fasc. 4, pp. 1625–1635, gen. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.10.050.
- [92] <https://mcphy.com/it/apparecchiature-e-servizi/elettrolizzatori/>, ultimo accesso 10/03/2024
- [93] <https://methydor.com/>, ultimo accesso 10/03/2024
- [94] <https://baglionispa.com/wp-content/uploads/2023/02/Catalogo-serbatoi-stoccaggio-idrogeno.pdf>, ultimo accesso 10/03/2024
- [95] <https://www.fotovoltaiconorditalia.it/idee/quanto-produce-impianto-fotovoltaico-3-kw-anno>, ultimo accesso 10/03/2024
- [96] M. S. S. Danish, «Exploring metal oxides for the hydrogen evolution reaction (HER) in the field of nanotechnology», *RSC Sustain.*, vol. 1, fasc. 9, pp. 2180–2196, 2023, doi:10.1039/D3SU00179B.
- [97] AA
- [98] <https://webbook.nist.gov/chemistry/>, ultimo accesso 03/03/2024
- [99] M. Reuß, T. Grube, M. Robinius, P. Preuster, P. Wasserscheid, e D. Stolten, «Seasonal storage and alternative carriers: A flexible hydrogen supply chain model», *Applied Energy*, vol. 200, pp. 290–302, ago. 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.05.050.
- [100] K. Law, J. Rosenfeld, V. Han, M. Chan, H. Chiang, e J. Leonard, «U.S. Department of Energy Hydrogen Storage Cost Analysis», DOE/GO14283, 1082754, mar. 2013. doi: 10.2172/1082754.
- [101] Nexant, H₂A hydrogen delivery infrastructure analysis models and conventional pathway options analysis results, 2008.
- [102] I. López-Paniagua, J. Rodríguez-Martín, S. Sánchez-Orgaz, e J. J. Roncal-Casano, «Step by Step Derivation of the Optimum Multistage Compression Ratio and an Application Case», *Entropy*, vol. 22, fasc. 6, p. 678, giu. 2020, doi: 10.3390/e22060678.
- [103] <https://www.fuelcellstore.com/>, ultimo accesso 03/03/2024
- [104] <https://www.hydrogencomponents.com/>, ultimo accesso 03/03/2024
- [105] W. A. Amos, «Costs of Storing and Transporting Hydrogen», NREL/TP-570-25106, ON: DE00006574, 6574, gen. 1999. doi: 10.2172/6574.
- [106] F. Ganda e G. Maronati, «Economic Data and Modeling Support for the Two Regional Case Studies: Nuclear-Renewable Hybrid Energy Systems: Analysis of Technical & Economic Issues», ANL--18/26, 1483989, ago. 2018. doi: 10.2172/1483989.
- [107] E. Popovski, T. Fleiter, H. Santos, V. Leal, e E. O. Fernandes, «Technical and economic feasibility of sustainable heating and cooling supply options in southern European municipalities- A case study for Matosinhos, Portugal», *Energy*, vol. 153, pp. 311–323, giu. 2018, doi: 10.1016/j.energy.2018.04.036.
- [108] <https://www.hydrogen.energy.gov/>, ultimo accesso 03/03/2024
- [109] Internal Revenue Service (IRS), “How to Depreciate Property”, Department of the Treasury, Publication 946 Cat. No. 13081F, 2021.

- [110] <https://methydor.com/>, ultimo accesso 03/03/2024
- [111] C. Martínez De León, C. Ríos, P. Molina, e J. J. Brey, «Levelized Cost of Storage (LCOS) for a hydrogen system», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 52, pp. 1274–1284, gen. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.07.239.
- [112] Alexander J. Headley (Sandia National Laboratories), Susan Schoenung (Longitude 122 West, Inc.) «CHAPTER 11 HYDROGEN ENERGY STORAGE».
- [113] <https://mcphy.com/it/apparecchiature-e-servizi/elettrolizzatori/> ultimo accesso 07/03/2024
- [114] G. Saur, «Wind-To-Hydrogen Project: Electrolyzer Capital Cost Study», NREL/TP-550-44103, 944892, dic. 2008. doi: 10.2172/944892.
- [115] X. Shi, X. Liao, e Y. Li, «Quantification of fresh water consumption and scarcity footprints of hydrogen from water electrolysis: A methodology framework», *Renewable Energy*, vol. 154, pp. 786–796, lug. 2020, doi: 10.1016/j.renene.2020.03.026.
- [116] <https://www.arera.it/area-operatori/prezzi-e-tariffe>, ultimo accesso 03/03/2024
- [117] C. H. Rivkin, «NFPA’s hydrogen technologies code project», *Process Safety Progress*, vol. 27, fasc. 4, dic. 2008, doi: 10.1002/prs.10269. <https://www.nfpa.org/product/nfpa-2-code/p0002code#2023-edition-details>
- [118] <https://www.gazzettaufficiale.it/eli/id/2018/11/05/18A07049/sg> (18A07049) (GU Serie Generale n.257 del 05-11-2018) Roma, 2018 - Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato S.p.A., ultimo accesso 09/03/2024
- [119] <https://www.gazzettaufficiale.it/eli/id/2023/07/25/23A04165/sg>, n. 160. (23A04165) (GU Serie Generale n.172 del 25-07-2023) Roma, 2023 - Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato S.p.A., ultimo accesso 09/03/2024
- [120] <https://www.mase.gov.it/>, avviso pubblico per la presentazione di proposte progettuali del decreto del Ministro della transizione ecologica 27 aprile 2022, n°168, missione 2, del PNRR finanziato dall’Unione Europea - NextGeneration EU, ultimo accesso 09/03/2024
- [121] <https://www.anima.it/>, ultimo accesso 09/03/2024
- [122] <https://www.invitalia.it/>, ultimo accesso 09/03/2024