

Che cosa è l'idrogeno?

- Alla temperatura ambiente è un gas molto reattivo, incolore, inodore, insapore ed insolubile in acqua
- In natura si ritrova esclusivamente allo stato combinato con carbonio, ossigeno ed alcuni altri elementi
- E' uno dei principali costituenti del mondo vegetale e animale
- La sua molecola è 14 volte più leggera dell'aria, quindi l'H presente in atmosfera tende a disperdersi: per questa ragione sul nostro pianeta è introvabile allo stato libero, al contrario del carbone, petrolio o gas naturale, e si trova solo legato ad altri elementi
- Si combina facilmente con l'ossigeno formando acqua

Dove si trova l'idrogeno?

- Nelle emanazioni vulcaniche,
 - Nelle sorgenti petrolifere
 - Nelle fumarole
 - Nei composti (acqua, idrocarburi, sostanze minerali, organismi animali e vegetali)
-
- quindi può essere prodotto a partire da diverse fonti

Disponibilità dell'idrogeno!!!!

- Rappresenta l'elemento più abbondante dell'universo
 - ❖ nel sole è presente per circa il 90%, forma fino al 75% della materia (in base alla massa)
 - ❖ con l'ossigeno ed il silicio è uno degli elementi più diffusi della crosta terrestre
- Relativamente alla sua abbondanza generale, l'idrogeno è molto raro nell'atmosfera terrestre (1 ppm) e praticamente inesistente allo stato puro sulla superficie e nel sottosuolo terrestre a causa della sua estrema volatilità, resta però molto diffuso sotto forma di composti
- Sulla Terra la fonte più comune di questo elemento è l'acqua, composta da due atomi di idrogeno e uno di ossigeno (H₂O) e nella quale esso rappresenta l'11% in peso.
- Altre fonti sono la maggior parte della materia organica (che comprende tutte le forme di vita conosciute), il carbone, i combustibili fossili e in particolare il metano (CH₄)

Proprietà dell'idrogeno

- Viscosità
 - ❖ La viscosità dell'idrogeno è bassa e ciò fa sì che si abbia un'elevata probabilità di fuga da materiali porosi, guarnizioni e tenute
- Odore, colore e tossicità
 - ❖ l'idrogeno è un gas inodore ed incolore, una perdita di idrogeno risulta quindi praticamente invisibile in aria.
 - ❖ trattandosi di un gas infiammabile può quindi risultare particolarmente pericoloso
 - ❖ analogamente a quanto si fa per il metano, possono essere utilizzati odoranti artificiali, aggiunti in piccole quantità, che consentono di evidenziare eventuali perdite

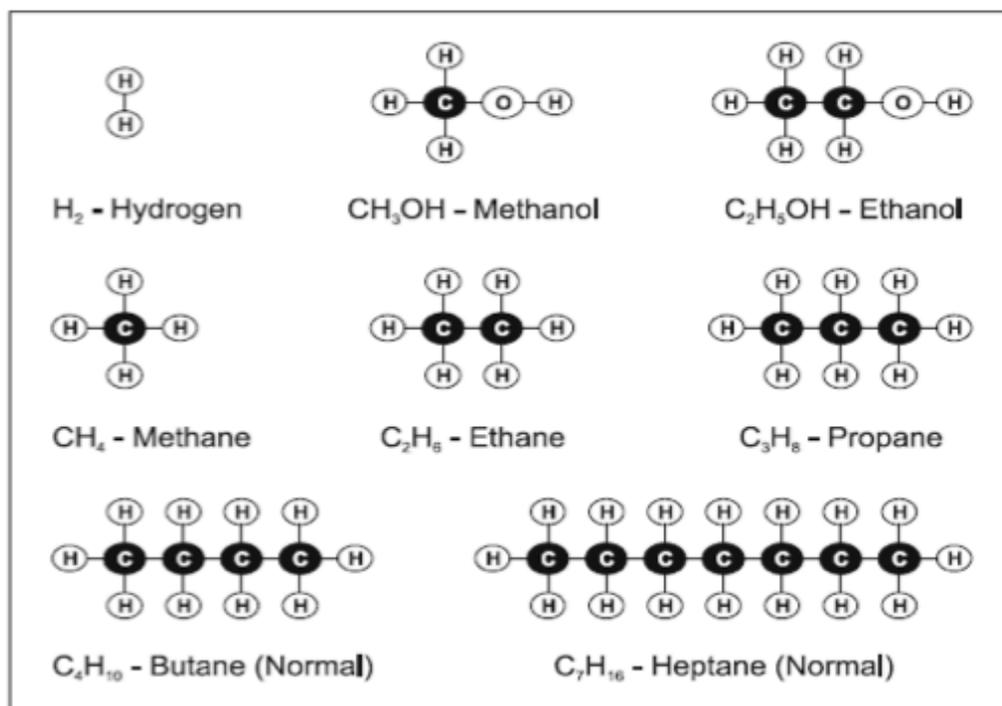
Proprietà dell'idrogeno

- Infragilimento da idrogeno
 - ❖ alcuni acciai, specialmente quelli con struttura del reticolo cubica a corpo centrato, ad elevate temperature e pressioni, subiscono il processo di infragilimento da idrogeno
 - ❖ questo fenomeno però non si riscontra in generale con acciai inossidabili

Idrogeno e idrocarburi

- L'idrogeno molecolare può essere usato direttamente come combustibile, ma normalmente non si trova direttamente disponibile in natura.
- Di solito esso è chimicamente legato ad altri atomi, in modo da formare molecole e composti più complessi
 - ❖ l'acqua, che è costituita da due atomi di idrogeno e uno di ossigeno
 - ❖ combustibili convenzionali che contengono grandi quantità di idrogeno, chimicamente legato ad altri elementi (prevalentemente carbonio), di qui il nome di "*idrocarburi*" che normalmente viene dato a questo tipo di composti.

Idrogeno e idrocarburi



Idrogeno ed energia!!!!

- L'idrogeno è tutt'altro che una cosa nuova!!!!!!
- E' stato utilizzato per molti decenni a partire dai primi del '900 in tutto il mondo, così come in Italia ed era conosciuto come *gas di città* o anche come *gas d'acqua*.
- Per decenni nelle nostre case abbiamo utilizzato, per cucinare e per acqua calda e riscaldamento, miscele (50-50) di idrogeno e monossido di carbonio prodotte dalla gassificazione del carbone con vapore d'acqua (da qui la denominazione "gas d'acqua")
- L'idrogeno NON è un fonte primaria di energia
- L'idrogeno è UN VETTORE ENERGETICO

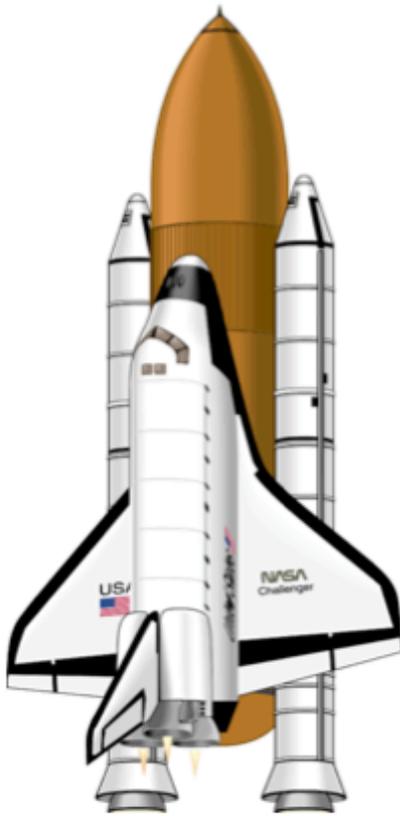
Perché l'idrogeno?

- E' un gas che brucia nell'aria secondo la semplice reazione: idrogeno più ossigeno uguale acqua e calore, dando come unico prodotto di reazione acqua pura
- $H_2 + 1/2 O_2 = H_2O + \text{calore}$
- può essere prodotto da:
 - ❖ fonti fossili
 - ❖ fonti rinnovabili
 - ❖ fonte nucleare
- può essere impiegato in diverse applicazioni:
 - ❖ produzione di energia elettrica
 - ❖ generazione di calore
 - ❖ trazione (automobili)

Resa energetica dell'idrogeno

- L'idrogeno ha il più alto contenuto energetico per unità di massa rispetto agli altri combustibili
- Bruciando un kg di idrogeno si producono 120.000 kJ di energia termica contro i 44.000 di un kg di benzina
- 1 litro di idrogeno gassoso nelle condizioni normali standard contiene soltanto 2,48 kcal contro le quasi 8.000 kcal di 1 litro di benzina
- Per avere la resa energetica di 1 litro di benzina occorrono 4 litri di idrogeno liquido
- La temperatura dell'idrogeno liquido è molto bassa
 - ❖ 253 °C sotto lo zero

Space Shuttle



Produzione dell'idrogeno

- L'idrogeno viene usato per scopi industriali da più di un centinaio di anni
- Due terzi dell'idrogeno prodotto è utilizzato nell'industria chimica, soprattutto per la produzione di ammoniaca e metanolo, nelle raffinerie e nei campi alimentare, elettronico e metallurgico.
- Dei circa 500 miliardi di Nm³ di idrogeno prodotti annualmente a livello mondiale, circa 190 miliardi rappresentano un sottoprodotto dell'industria chimica (ad es. dagli impianti cloro-soda), mentre la maggior frazione deriva da combustibili fossili, gas naturale ed olio
- Per muoversi verso un mondo sostenibile la sfida che ci si deve porre è quella di produrre idrogeno in maniera efficiente ed economica al fine di poterlo utilizzare oltre che come materia prima nell'industria chimica anche come vettore energetico complementare all'elettricità

Produzione dell'idrogeno

- Allo stato attuale le modalità per la produzione di idrogeno sono principalmente due:
 - ❖ la conversione di combustibili fossili tramite processo termochimico, che permette l'estrazione dell'idrogeno contenuto negli idrocarburi
 - ❖ la scissione dell'acqua in idrogeno ed ossigeno, attraverso processi di elettrolisi utilizzando anche energia da fonte rinnovabile.

Produzione da fonti fossili

- Le tecnologie di produzione dell'idrogeno a partire dai combustibili fossili sono mature e ampiamente utilizzate
- Tali processi prevedono la produzione del gas idrogeno attraverso successivi stadi di raffinazione e di frazionamento delle molecole degli idrocarburi fino alla completa eliminazione del carbonio
- Con questa linea oggi viene prodotta una grandissima quantità di idrogeno, tutta quella consumata sul mercato della chimica dei fertilizzanti di sintesi e nella metallurgia dell'acciaio
- Si possono individuare tre principali metodi di produzione dell'idrogeno:

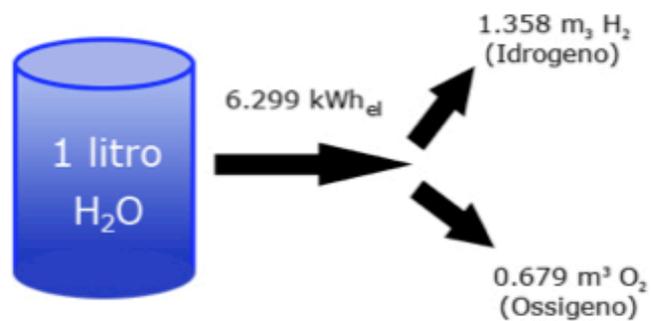
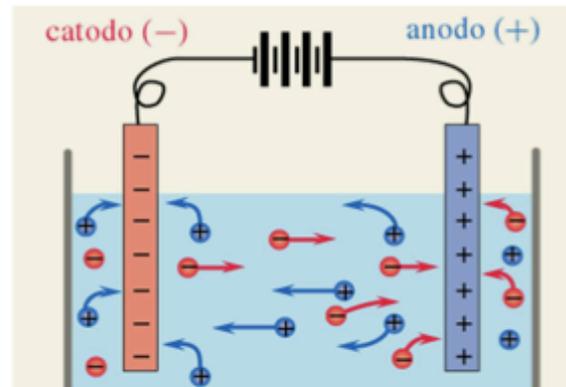
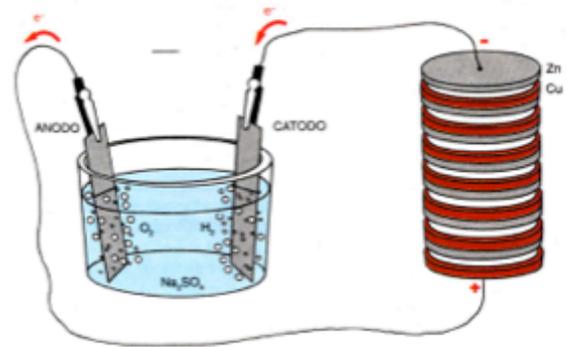
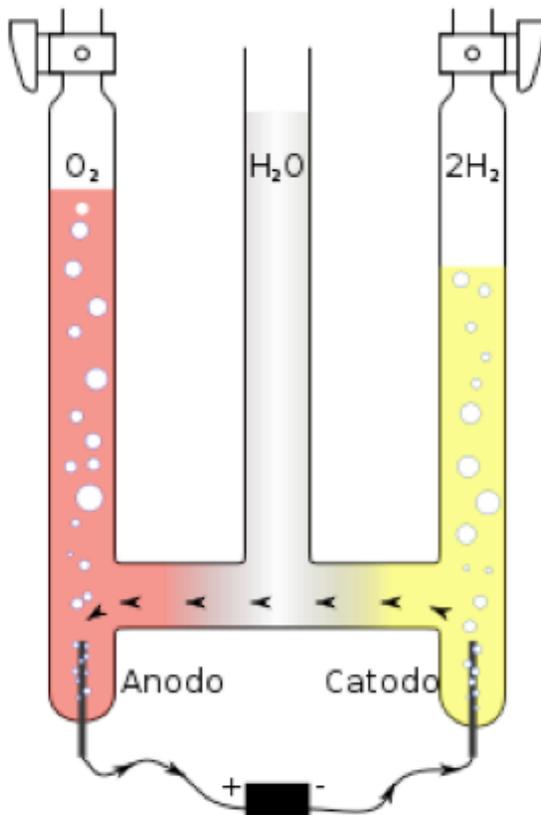
Produzione da fonti fossili

- Il processo più diffuso, “steam reforming”, reazione a caldo del metano con vapore a 800 °C in modo da ossidare il carbonio e liberare idrogeno dalla molecola con emissione di anidride carbonica secondo la reazione
- $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{calore} = 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$
- E' tecnicamente ben sperimentato e viene realizzato industrialmente con reattori di grosse capacità dell'ordine, di 100.000 Nm³/h
- La produzione da fonti fossili, però – aspetti economici a parte - ha l'inconveniente di dar luogo come prodotto di scarto a grandi quantità di CO₂, cosicché l'idrogeno, benché sia poi utilizzabile in modo pulito, è comunque responsabile di una rilevante emissione di gas serra

Produzioni da fonti rinnovabili

- Produzione da biomasse
 - ❖ questi processi non hanno ancora raggiunto la maturità industriale
 - ❖ è richiesto lo sviluppo della ricerca
- Produzione da acqua
 - ❖ elettrolisi dell'acqua
 - ❖ $\text{H}_2\text{O} + \text{elettricità} = \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$
 - ❖ processo inverso alle celle a combustibile
 - ❖ richiede la presenza di energia elettrica per essere attivata
 - ❖ l'energia elettrica utilizzata deve essere una fonte rinnovabile
 - ❖ il problema attualmente è il costo
 - ❖ con l'elettrolisi dell'acqua, infatti, è vero che si può ottenere idrogeno praticamente puro, ma solo a un prezzo che può diventare economicamente accettabile in una prospettiva ancora lontana

Elettrolisi dell'acqua



Altri metodi

- La dissociazione dell'acqua può essere effettuata anche facendo uso di processi termochimici che utilizzano calore ad alta temperatura (800-1000 °C) ottenuto da fonti diverse (prima fra tutte l'energia solare termica)
- Trattamento del carbone con vapore d'acqua
- Altri processi, ancora allo stato di laboratorio, sono la fotoconversione che scinde l'acqua usando organismi biologici o materiali sintetici, e i processi fotoelettrochimici, che usano per lo stesso scopo una corrente elettrica generata da semiconduttori



Compressione idrogeno

- Il modo più semplice ed economico per accumulare idrogeno è di utilizzarlo sotto forma di gas compresso
 - ❖ pressione di 200-250 bar
- La tecnologia risulta tuttavia non facilmente proponibile per l'uso a bordo di auto tradizionali, a causa del peso ed ingombro dei serbatoi attualmente utilizzati, che rappresentano un limite all'autonomia e capacità di carico del veicolo



Liquefazione dell'idrogeno

- L'idrogeno può essere immagazzinato anche in forma liquida ad una temperatura di $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$. Per mantenere queste temperature sono stati messi a punto serbatoi criogenici a doppia parete, con un'intercapedine, dove viene fatto il vuoto
- L'accumulo in forma liquida è forse la tecnologia che oggi meglio soddisfa, da un punto di vista teorico, le esigenze specifiche dell'autotrazione; tuttavia anch'essa presenta dei limiti
- A sfavore dell'idrogeno liquido giocano la maggiore complessità del sistema, non solo a bordo del veicolo ma anche a terra, per la distribuzione ed il rifornimento, ed i maggiori costi ad esso associati.
- Anche il costo energetico della liquefazione è considerevole, corrispondendo a circa il 30% del contenuto energetico del combustibile, contro un valore compreso tra il 4% ed il 7% per l'idrogeno compresso

Accumulo chimico dell'idrogeno

- L'idrogeno può legarsi chimicamente con diversi metalli e leghe metalliche formando idruri, composti in grado di intrappolare idrogeno a pressioni relativamente basse
- Il gas penetra all'interno del reticolo cristallino del metallo, andando ad occupare i siti interstiziali. Tale tecnologia permette di raggiungere densità energetiche potenzialmente maggiori dell'idrogeno compresso e paragonabili con quelle dell'idrogeno liquido
- Il volume di stoccaggio si potrebbe ridurre di 3-4 volte, rendendo possibile l'uso nelle autovetture, mentre l'energia specifica dipende dal peso specifico del metallo

Distribuzione dell'idrogeno

- L'idrogeno può essere trasportato per mezzo di autocisterne o con idrogenodotti
- Fra le due opzioni, entrambe praticabili con le tecnologie attuali, esistono grosse differenze di costo e quindi solo specifiche analisi tecnico-economiche per le singole applicazioni possono determinare quale sia di volta in volta la soluzione migliore.
- Tubazioni di grosse dimensioni in acciaio standard (e quindi senza requisiti specifici) hanno trasportato idrogeno in Germania, nel distretto della Ruhr, dai produttori ai consumatori sin dal 1938, senza particolari problemi di sicurezza (le tubazioni erano provviste di sensori per possibili fughe ed erano previste periodiche ispezioni di controllo)
- D'altra parte è utile ricordare come anche in Italia, per più di 70 anni, si è distribuito nelle città senza problemi particolari il cosiddetto "gas di città", costituito da miscele di idrogeno (50%) e monossido di carbonio (50%), dove l'elemento di maggiore pericolosità era il monossido di carbonio, in quanto altamente tossico

Celle a combustibile

- Una cella a combustibile è un dispositivo elettrochimico che converte direttamente l'energia di un combustibile in elettricità e calore senza passare attraverso cicli termici e quindi senza risentire delle limitazioni imposte a questi ultimi dalla termodinamica
- In sostanza funziona in modo analogo ad una batteria, in quanto produce energia elettrica attraverso un processo elettrochimico
 - ❖ consuma sostanze provenienti dall'esterno ed è quindi in grado di funzionare senza interruzioni, finché al sistema viene fornito combustibile ed ossidante

Cella a combustione

