

TRANSIZIONE ENERGETICA / ORIZZONTI



L'idrogeno è colorato?

L'idrogeno è un gas notoriamente pericoloso. Sotto il profilo energetico, a determinate condizioni, può costituire una forma di immagazzinamento dell'energia e può risolvere aspetti di alterazione del clima prodotti da processi di combustione del carbonio

BORTOLO BALDUZZI*

L'idrogeno, primo elemento della tavola di Mendeleev, gruppo IA, molecola biatomica H_2 , è l'elemento più abbondante nell'universo: costituisce il 92% di ciò che si conosce. Allo stato molecolare sul nostro pianeta è molto raro; in compenso è l'elemento più ingente allo stato combinato: idrocarburi, composti organici, acqua etc. Quindi, se lo si vuole utilizzare bisogna fabbricarlo "rompendo" molecole in cui è presente in forma combinata; a livello industriale principalmente da metano e da carbone. È un gas incolore, inodore, non percepibile dai sensi umani, classificato come "estremamente infiammabile" dalla normativa sulle sostanze pericolose e in

grado di formare miscele potenzialmente esplosive con l'aria. È il gas con la molecola più piccola e più leggera, densità: 84 g/m³ a 15°C e 1,013 bar, si sposta molto velocemente verso l'alto e riesce a penetrare nei materiali normalmente impermeabili agli altri

gas. L'idrogeno è molto leggero anche allo stato liquido, densità: 7 E-2 g/m³ a -253°C e 1,013 bar; evapora velocemente e forma circa 845 litri di gas per ogni litro di liquido. Il gas appena evaporato, freddo, ha densità simile a quella dell'aria e si

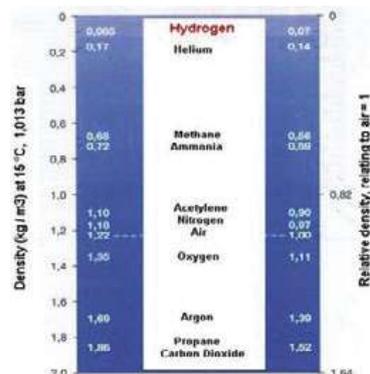


Figura 1. Densità dell'idrogeno

Tabella 2

miscela con	% H ₂
Azoto	> 5,7
Argon	> 2,9
Elio	> 2,9

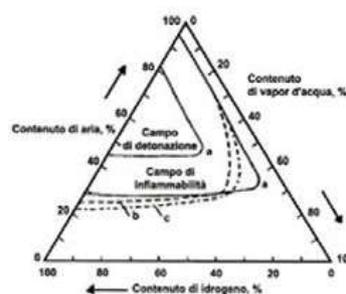


Figura 2. Campo di infiammabilità e detonazione del sistema ternario H₂, aria, vapor d'acqua

diffonde orizzontalmente, ma all'aumentare della temperatura la sua densità diminuisce e si muove verso l'alto. In **Figura 1** la densità dell'idrogeno e di altri gas. Le caratteristiche fisico-chimiche di H₂, comparate con quelle del metano, sono riportate in **tabella 1**.

tutti gli agenti ossidanti, come l'ossigeno, il cloro, il protossido d'azoto etc., e in tutti i casi le reazioni sono tendenzialmente esplosive, accompagnate da un elevato sviluppo di calore; la fiamma è molto calda e pallida, alla luce del giorno potrebbe non essere visibile.

L'INFIAMMABILITÀ E L'ESPLODIBILITÀ

L'infiammabilità è la proprietà chimico-fisica più importante dell'idrogeno; reagisce con

L'energia richiesta per innescare l'idrogeno in aria è molto bassa: ne basta circa 1/10 rispetto a quella necessaria per il GPL o per il metano, pari per esempio a quella di una scintilla genera-

Tabella 1 - caratteristiche fisico-chimiche di H₂ e di CH₄.

Caratteristiche chimico-fisiche	H ₂	CH ₄
Peso molecolare	2,016 g/mol	16,043 g/mol
Densità in condizioni standard	0,084 kg/m ³	0,65 kg/m ³
Potere calorifico superiore	141,80 MJ/kg	55,30 MJ/kg
Potere calorifico inferiore	119,93 MJ/kg	50,02 MJ/kg
Temperatura di ebollizione	20,38 K (0,1013 Mpa)	111,76 K (0,1013 Mpa)
Densità allo stato liquido	70,79 kg/m ³	320 kg/m ³
Temperatura di fiamma	2.318 K	2.148 K
Temperatura di autoignizione	858 K	813 K
Campo di infiammabilità in aria	4,0 ÷ 75,0 % in vol.	5,3 ÷ 15,0 % in vol.
Campo di esplosibilità in aria	18,3 ÷ 59,0 % in vol.	6,3 ÷ 13,5 % in vol.
Calore specifico	14,199 J/kg K	2,21 J/kg K
Energia di attivazione in aria	0,02 mJ	0,29 mJ



Figura 3. Esplosione di bombola di idrogeno

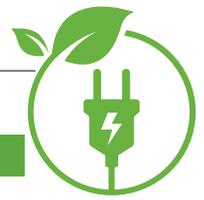


Tabella 3

H ₂	metodo produttivo
GRIGIO	Da metano, CH ₄ , con processi di <i>reforming</i> catalitici
MARRONE	Utilizzando carbone con processi di <i>reforming</i> catalitici
ROSA	Utilizzando energia elettrica nucleare per elettrolisi dell'acqua
BLU	Utilizzando CH ₄ con stoccaggio della CO ₂ nel sottosuolo
VERDE	Da energia elettrica rinnovabile per elettrolisi dell'acqua

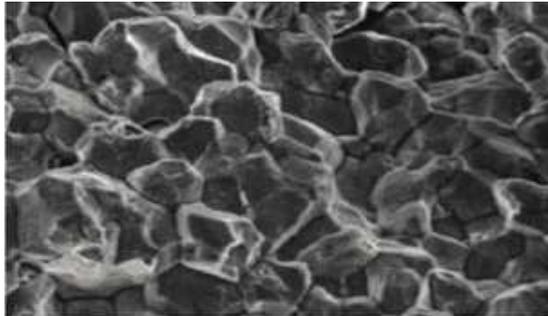


Figura 4. Frattura intergranulare a seguito di infragilimento da idrogeno

ta dall'urto contro un oggetto di una particella di polvere trasportata dall'idrogeno stesso. I limiti di infiammabilità in aria sono molto estesi: 4,0% ÷ 75,0%. Se in miscela con gas inerti l'infiammabilità dipende sia dal tipo di gas inerte che dalla concentrazione di H₂ (Tabella 2).

I limiti del campo di infiammabilità e di esplosibilità dell'idrogeno in aria variano in funzione dell'umidità della stessa e della pressione della miscela aria/gas. In Figura 2 si riportano i limiti di infiammabilità e di detonazione (esplosione) del sistema a tre componenti H₂, vapor d'acqua, aria riferite a tre condizioni:

a) 42 °C, 100 kPa; b) 167 °C, 100 kPa; c) 167 °C, 800 kPa.

Le esplosioni da idrogeno si verificano principalmente per:

- presenza di aria in un circuito;
- ritorni di ossigeno dal cannello;
- ritorni di fiamma lungo le tubazioni sprovviste di adeguati dispositivi di sicurezza;

fughe di gas in ambienti chiusi. Tipica è l'esplosione da idrogeno per miscelazione con aria e ossigeno in spazi confinati quali: piccole stanze non areate, container, recipienti etc. (Figura 3).

Di più, l'idrogeno induce negli acciai per lo più altoresistenziali il fenomeno dell'infragilimento dovuto al posizionamento dell'idrogeno atomico fra gli interstizi dei grani della struttura metallurgica (Figura 4); il posizionamento dell'idrogeno tra i grani metallici genera localmente forti stati tensionali che possono costituire anche innesco di rotture per sollecitazione a fatica.

GLI STANDARD IMPIANTISTICI PER L'UTILIZZO DI IDROGENO

L'idrogeno è quindi un gas estremamente pericoloso e non si può certo pensare di utilizzarlo senza tenere conto di misure di sicurezza molto particolari e

specifiche. Ne consegue che gli standard impiantistici per il gas H₂ sono estremamente onerosi; al riguardo non si può nemmeno ascoltare la fantasiosa proposta di chi sostiene che si potrebbe utilizzare la rete del gas metano per distribuire idrogeno o una miscela di H₂ e metano.

Si diceva che sul nostro pianeta la disponibilità di idrogeno molecolare è praticamente nulla. Consegue che per avere una disponibilità tecnologica di tale gas bisogna produrlo. Si va discutendo, di questi tempi, dell'utilizzo dell'idrogeno come fonte energetica. La seconda delle sei missioni del Recovery Plan è dedicata alla rivoluzione verde e alla transizione ecologica; questa missione a sua volta è suddivisa in quattro componenti la seconda delle quali è "energia verde, idrogeno e mobilità sostenibile"; a questa componente sono dedicati all'incirca 18 miliardi di euro di cui 2 miliardi specificatamente allocati per l'idrogeno. Non solo Recovery Plan, l'idrogeno come soluzione energetica "pulita" è molto presente anche in altri documenti governativi.

I TIPI DI PRODUZIONE

Va subito precisato, data la sua indisponibilità, che l'idrogeno

non può essere considerato una fonte energetica bensì un vettore energetico. Cioè un qualcosa cui si può fare ricorso per immagazzinare energia, trasformandola, successivamente, da una fonte all'altra.

Per esempio, nell'ipotesi di un surplus produttivo di energia elettrica da fotovoltaico, si potrebbe produrre idrogeno per elettrolisi di H₂O e stoccarlo. A seconda di come viene prodotto l'idrogeno assume, come da prospetto, denominazioni legate ai colori (Tabella 3).

La maggior parte dell'idrogeno oggi prodotto, circa il 95%, avviene attraverso il processo ad alta intensità di CO₂ chiamato *Steam Methane Reforming*. Il vapore ad alta temperatura (700 °C -1.000 °C) viene utilizzato per produrre idrogeno da una fonte di metano.

Nel *reforming* vapore-metano, il metano reagisce con il vapore a una pressione di 3 - 25 bar in presenza di un catalizzatore per produrre idrogeno, monossido di carbonio e una quantità relativamente piccola di biossido di carbonio. Il *reforming* del vapore è endotermico, ovvero è necessario fornire calore al processo affinché la reazione proceda. Successivamente, in quella che viene chiamata "reazione di *shift* acqua-gas", il monossido di carbonio e il vapore vengono fatti reagire usando un catalizzatore per produrre anidride carbonica e ancora idrogeno. In una fase finale del processo chiamata "adsorbimento con oscillazione di pressione - *pressure-swing adsorption*", biossido di carbonio e altre impurità vengono rimosse dal flusso di gas, lasciando essenzialmente idrogeno puro. Il *reforming* del vapor d'acqua può anche essere utilizzato per produrre idrogeno da altri carburanti, come etano-

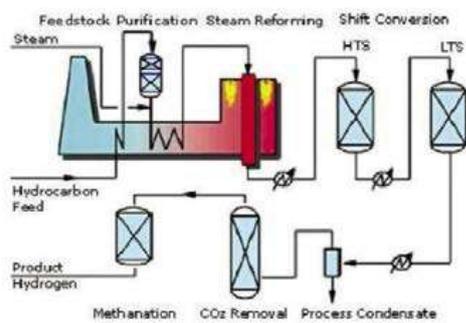


Figura 5. Reazione di Steam-methane reforming: CH₄ + H₂O (+ calore) → CO + 3H₂ - reazione di Water-gas shift: CO + H₂O → CO₂ + H₂ (+ piccola quantità di calore)

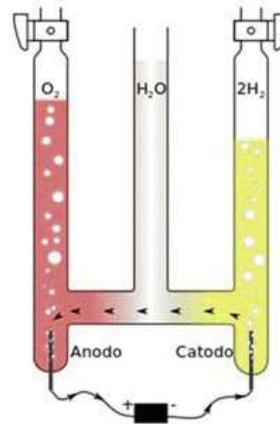


Figura 6. Elettrolisi dell'acqua

lo, propano o benzina (Figura 5). Il processo immette una notevole quantità di CO₂ in atmosfera: il rapporto in massa tra CO₂ e idrogeno prodotto è pari a 22. Lo stesso procedimento per l'idrogeno grigio, con alcune varianti, è utilizzato anche per produrre idrogeno da carbone, idrogeno marrone. Il problema è la grande produzione di CO₂ di processo; con il metodo dell'idrogeno blu l'anidride carbonica viene stoccata nel sottosuolo.

Bisogna però evidenziare che la tecnologia dello stoccaggio della CO₂ nel sottosuolo è ancora agli albori. Inoltre, a livello mondiale, si registrano grossi fallimenti in questo tipo di tecnologia (Texas, Australia). Ne consegue che l'H₂ blu non sarà disponibile a breve e, forse, non lo sarà mai.

Questa non è la strada giusta: non è ipotizzabile produrre idrogeno e immettere in atmosfera grandi quantitativi di CO₂, notoriamente climalterante; l'unica strada praticabile è quella dell'idrogeno verde, prodotto cioè con energie rinnovabili (eolico, fotovoltaico, idraulico, geotermico, etc.).

L'elettrolisi dell'acqua è il modo più semplice per produrre idrogeno (Figura 6). Una corrente continua a bassa tensione che attraversa l'acqua genera ossigeno gassoso all'anodo e idrogeno gassoso al catodo; il catodo è generalmente di platino.

Evidente che se l'energia elettrica proviene da fonte rinnovabile questo procedimento di produzione di idrogeno ha impatto climalterante praticamente nullo. Si deve poi mettere in evidenza un altro aspetto fondamentale.

La svolta energetica non deve più contemplare, almeno entro certi limiti, processi di combustione. Questo concetto è apicale nei piani dell'Unione Europea. Per citare un esempio non si deve dimenticare che in un motore a combustione interna, quello delle auto come riferimento classico, "butta via" l'80% dell'energia immessa come combustibile e ne fa arrivare alle ruote solamente il 20%. In un motore elettrico tale rapporto è ribaltato, su cento unità di energia elettrica immagazzinate in una batteria, 80 finiscono alle ruote con una perdita di sole 20 unità. Bruciare idrogeno, tanto faticosamente ottenuto, per produrre energia è quindi un'idea folle, da scartare a priori.

Molto più conveniente utilizzare l'idrogeno per produrre direttamente energia elettrica in una *fuel cell*, un dispositivo elettrochimico che permette di ottenere energia elettrica direttamente dall'idrogeno e dall'ossigeno atmosferico senza che avvenga un processo di combustione.

Questa tecnologia potrebbe funzionare bene per esempio nei trasporti. Non bisogna però illudersi. In campo automobilistico questa possibilità è ben lungi dal poter essere diffusamente applicata vuoi per il volume significativo delle celle combustibile, vuoi per la necessità di avere a bordo il serbatoio di idrogeno della capacità di circa 6 kg di H₂ a una pressione di 700 atm (Figura 7). In Italia peraltro è in vigore il D.M. 23 ottobre 2018 - Regola tecnica di prevenzione incendi per la progettazione, costruzione ed esercizio degli impianti di distribuzione di idrogeno per autotrazione e i distributori attivi sono quattro (Roma Fiumicino, Milano, Mantova, Bolzano lungo l'autostrada del Brennero).

CARICO ELETTRICO

Non solo, posto pari a 100 l'ener-

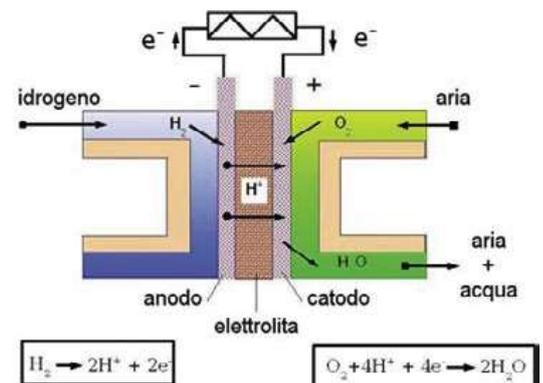


Figura 7. Cellula combustibile, schema



TRANSIZIONE ENERGETICA / ORIZZONTI

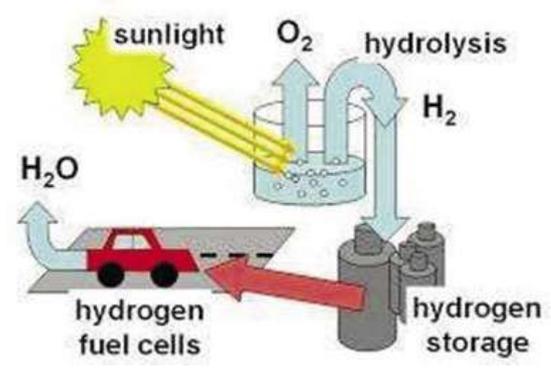


Figura 8. Dall'energia solare al motore elettrico di un'automobile a H2

gia elettrica prodotta da un pannello solare o da un'altra fonte, la catena: mostrata in **Figura 8** ne fa perdere all'incirca 65. Alle ruote arriverebbe solamente il 35% dell'energia prodotta dal pannello fotovoltaico; inoltre pensare a una rete di distri-

buzione capillare simile a quella dei carburanti tradizionali è utopia. La tecnologia di questo tipo potrebbe trovare applicazioni più favorevoli per le navi, per i mezzi di trasporto pesanti, per gli autobus, per i treni, dato che sono mezzi di trasporto i cui

estremi del percorso sono fissi (stazioni, grandi centri logistici, porti, etc.) e non richiedono una distribuzione diffusa dei punti di rifornimento. Discutibile, quindi, non solo sotto il profilo del rendimento energetico, la proposta dell'idrogeno per la mobilità leggera causa la difficoltà di realizzare una rete di distribuzione diffusa, simile a quella per i carburanti tradizionali.

Discutibile, quindi, non solo sotto il profilo del rendimento energetico, la proposta dell'idrogeno per la mobilità leggera causa la difficoltà di realizzare una rete di distribuzione diffusa, simile a quella per i carburanti tradizionali.

LO STOCCAGGIO

V'è poi un'altra questione da analizzare, quella dello stoccaggio. L'idrogeno ha una massa molecolare molto bassa, 8 volte inferiore a quella del metano. Per immagazzinarne elevate quantità bisogna comprimerlo, liquefarlo o farlo adsorbire a composti o leghe metalliche.

Le pressioni di compressione sono solitamente nell'ordine di 250, 350 o 700 atm (**Figura 9**); considerando una trasformazione isoterma l'energia richiesta per la compressione, dalla pressione iniziale p_1 alla pressione finale p_2 , vale:

$$E_1 = R_{H_2} T Z \log(p_2/p_1)$$

Con:
 R_{H_2} costante energetica dell'idrogeno
 T temperatura assoluta
 Z fattore di comprimibilità

Da tale formula si evince che l'energia di compressione dipende molto dalla pressione iniziale del gas. Così, per esempio, si spende la medesima energia, a parità di altre condizioni, per portare l'idrogeno da $p_1 = 0,1$ bar a $p_2 = 1$ bar oppure da $p_1 = 10$ a $p_2 = 100$ bar.

In generale il processo di compressione è dispendioso sotto il profilo energetico e quindi anche da quello economico, soprattutto se si considera che l'idrogeno ha una costante energetica all'incir-

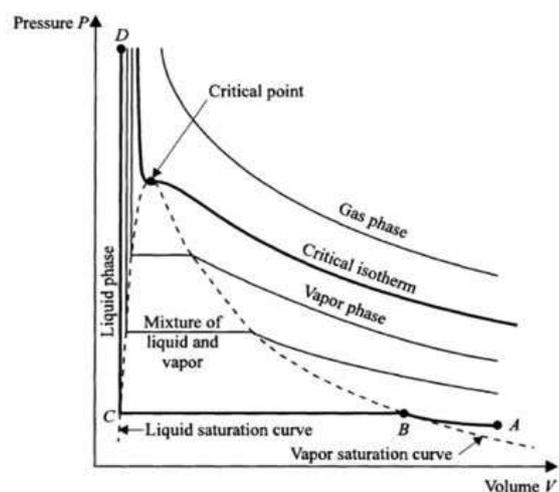


Figura 10. Punto critico e isoterma critica nel riferimento p, V

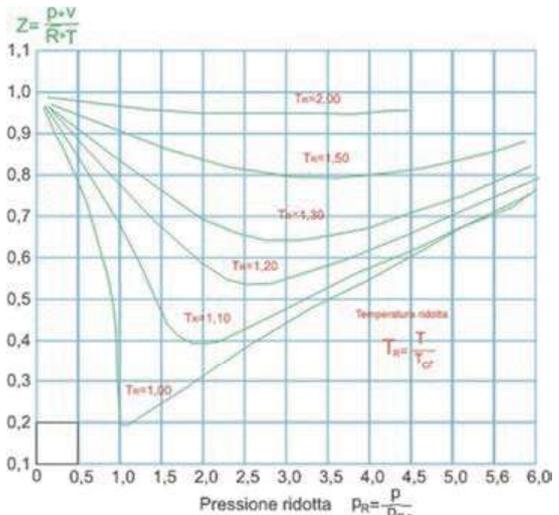


Figura 9. Fattore Z in funzione di pR e TR (TR e pR temperature e pressioni ridotte)

ca superiore di ben 8 volte rispetto a quella del metano.

Come noto per poter liquefare un gas, a una determinata pressione, bisogna portarlo a uno stato termodinamico in cui la sua temperatura sia inferiore alla temperatura critica T_{cr} . Per l'idrogeno, alla pressione atmosferica, si ottiene la fase liquida a -253 °C. Ma lo stoccaggio in fase liquida è poco vantaggioso a causa del notevole dispendio di energia per ottenerne la liquefazione e per l'elevato costo dei serbatoi (**Figura 10**).

Viene stimato che circa il 30% dell'energia posseduta dall'idrogeno contenuto in fase liquida in un serbatoio venga spesa nel processo di raffreddamento, senza contare che le bassissime temperature, una volta raggiunte, devono essere mantenute, pena gli aumenti di tensione di vapore.

Un altro modo di stoccaggio dell'idrogeno si basa sulla formazione di idruri metallici solidi, per adsorbimento dell'idrogeno

molecolare in metalli e leghe metalliche. I composti così formati prendono il nome di idruri metallici. Il loro potere di stoccaggio è tale che la quantità di H_2 presente in 1 dm^3 di idruro può superare quella presente in un volume di 1 cm^3 di idrogeno liquido. La massa di idrogeno adsorbito, espresso percentualmente in massa della lega metallica che lo contiene può raggiungere anche il 7%.

Da queste brevi note si evince che l'idrogeno verde rappresenta il vettore di un processo tecnologico, il solo attualmente disponibile, che ridurrà il devastante effetto climalterante dell'immissione di CO_2 in atmosfera.

Dobbiamo solo fare in fretta, molto in fretta, soprattutto nelle decisioni politiche, che, bisogna augurarsi, non siano condizionate da troppi falsi interessi o parvenze di verde.

*COMMISSIONE SICUREZZA ORDINE INGEGNERI BERGAMO