



IDROGENO, LA ROCKSTAR DELLA TRANSIZIONE ENERGETICA

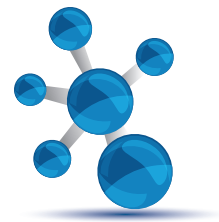
Oggi si guarda all'idrogeno come combustibile per l'industria e per i trasporti in terra, mare e in cielo. In questo articolo si riassumono le principali caratteristiche di questo elemento, soprattutto relative alla sicurezza, nonché i possibili modi di produzione e utilizzo su grande scala. La creazione di una vasta rete di infrastrutture dedicate richiede uno studio accurato dei rischi associati all'uso dell'idrogeno, soprattutto di quelli relativi alla sua facile ignizione. Un aspetto importante riguarda anche la liquefazione dell'idrogeno, oggi troppo energy intensive.



Gia da anni si parla dell'idrogeno come possibile vettore energetico (o fonte energetica secondaria); è però in questi ultimi tempi che l'interesse per questo gas si è notevolmente accresciuto e sono nati vari progetti che lo coinvolgono [1]. Nel passato (e nel presente, ancora) l'idrogeno è stato usato soprattutto per idrogenare e desolfurare i combustibili fossili e in produzioni chimiche come quelle di ammoniaca, metanolo e urea. Oggi molti guardano all'idrogeno come carburante per i trasporti su terra, in mare e in cielo e come combu-

stibile per l'industria. In questo articolo cerchiamo di riassumere le principali caratteristiche di questo elemento, soprattutto relative alla sicurezza, e i possibili modi di produzione e utilizzo su vasta scala.

Come molti sanno, l'idrogeno è il primo elemento della tabella periodica degli elementi ed è il gas più abbondante dell'universo extraterrestre; libero esiste in forma di molecola gassosa biatomica (H_2), 14 volte più leggera dell'aria e molto infiammabile. Sulla terra si trova in natura solo in forma combinata con altri elementi, nell'acqua, negli idrocarburi e in altre specie chimiche. Attualmente viene prodotto soprattutto dall'industria petrolifera e petrolchimica per usi interni (circa 190 miliardi di m^3); negli USA il 57% è usato nelle raffinerie e il 38% nell'industria chimica. È stato impiegato nella prima metà del secolo scorso anche nei dirigibili, fino al disastroso scoppio della aeronave Hindenburg (1937). Oggi se ne propone l'impiego per l'autotrazione e già esistono prototipi di auto e camion a idrogeno e applicazioni commerciali basate sulle celle a combustibile. La combustione dell'idrogeno è infatti "pulita" e genera in teoria solo vapor d'acqua; in teoria, perché con l'aumento della temperatura di combustione aumentano in modo esponenziale anche le emissioni di ossidi di azoto (NO_x).



Proprietà dell'idrogeno

La minima densità dell'idrogeno gassoso ($0,08989 \text{ kg/m}^3$) si riflette sul suo basso potere calorifico, circa 300 volte minore di quello della benzina. L'aumento della densità energetica si può raggiungere con una forte compressione o, meglio, con la liquefazione che ne aumenta il peso specifico fino a $70,99 \text{ g/l}$, accrescendo notevolmente anche il suo potenziale energetico che, in termini di peso, diventa così superiore a quella degli altri carburanti. La liquefazione però è un processo complesso che assorbe molta energia, dato il minimo valore del punto di ebollizione dell'idrogeno, che è solo 20 K , ovvero $-253 \text{ }^\circ\text{C}$. Le proprietà che più interessano ai fini di un utilizzo diffuso per la mobilità (su strada e su ferro) sono quelle relative alla sicurezza nell'uso, nel trasporto e nello stoccaggio. Il campo di esplosività di H_2 (*flash point*) in presenza di un innesco è tra i più ampi: $4,1-74,0\%$ in aria (metano $5-15\%$); ciò significa che è molto facile trovarsi all'interno di quelle composizioni percentuali, considerando altresì che l'energia necessaria per l'ignizione è bassissima (basta una micro-scintilla). Per contro, la sua temperatura di autoaccensione (TAI) senza innesco è relativamente alta: $570 \text{ }^\circ\text{C}$ (metano: $535 \text{ }^\circ\text{C}$).

I rischi associati all'esteso uso dell'idrogeno

La creazione di una vasta rete di infrastrutture dedicate all'idrogeno richiede uno studio accurato dei rischi associati al suo uso. Il primo aspetto preso in considerazione riguarda la possibile ignizione in caso di perdite durante lo stoccaggio, carico e rifornimento, ma anche altri aspetti. I principali meccanismi di ignizione sono riassunti nella Tab. 1 sotto riportata. La lista, tuttavia, non è condivisa da tutti, non essendo esaustiva, in quanto non spiega alcuni casi di esplosione che si sono verificati.

Relativamente alle probabilità di ignizione in seguito alla fuga di gas infiammabili, esiste una concordanza quando ci si riferisce alla maggioranza dei combustibili, mentre per l'idrogeno i pareri variano in un ampio spettro. Ciò suggerisce che alla radice ci siano altri fattori e variabili responsabili delle diverse esperienze fatte dagli esperti nel campo.

Alcuni esperimenti hanno mostrato che rilasci di gas ad alta pressione sono soggetti ad auto-ac-

<i>Ignizione elettrostatica</i> Dovuta a scintille di vario tipo
<i>Effetto Joule-Thomson inverso</i> H_2 è atipico: la temperatura può aumentare per depressione, potenzialmente raggiungendo la sua TAI
<i>Ignizione su superficie calda</i> A contatto con superfici molto calde ($T > \text{TAI}$)
<i>Ignizione per diffusione</i> Possibile a $T < \text{TAI}$, in una tubazione con flusso ad alta velocità
<i>Compressione/turbolenza adiabatica</i> La geometria dell'apparecchiatura al punto di rilascio (o vicino) induce una compressione che può provocare un'onda d'urto, responsabile dell'ignizione

Tab. 1 - Meccanismi di ignizione dell'idrogeno

censione indotta da shock e che l'ignizione in condizioni meno severe può verificarsi in presenza di particolato, come incrostazioni nei tubi, oppure in presenza di irregolarità nel percorso del flusso, capaci di creare un'onda d'urto. Occorrono ancora studi e sforzi per meglio chiarire i rischi relativi alla movimentazione associata ad un esteso uso dell'idrogeno come carburante alternativo.

Nel periodo 1961-1977 sono stati registrati, negli USA, 280 incidenti riguardanti l'idrogeno, la maggior parte con andamento esplosivo, in raffinerie e siti petrolchimici.

Tutti i colori dell'idrogeno

L'idrogeno cosiddetto *grigio* può prodursi con i consolidati processi di *steam reforming* o *reforming* autotermico a partire dal gas naturale, che, in tal caso, funziona sia da vettore energetico che da fornitore di H_2 . Per diventare *blue*, l'idrogeno deve essere separato dalla CO_2 che lo accompagna, che, a sua volta, deve essere "catturata" e smaltita in vari modi; ciò rappresenta oggi la vera sfida, in termini di CAPEX e di OPEX (costi di capitale e operativi). Idrogeno senza carbonio (*green H₂*) può essere prodotto direttamente per elettrolisi dell'acqua usando energie rinnovabili. Come mostrato nella Tab. 2, nel gergo industriale esistono varie altre sfumature di colore per l'idrogeno: rosa, rosso, oliva, giallo, turchese, marron e nero, dipendenti dalle tecnologie di produzione.

Perché l'idrogeno possa sostituire i combustibili fossili è necessaria una decisa riduzione dei costi

Tipo di alimentazione	Colore	Tecnologia di produzione	Fonte energetica Alimentazione	Emissioni
Rinnovabile	Verde	Elettrolisi	Elettricità da rinnovabili	Nessuna
Rinnovabile	Rosa	Elettrolisi	Energia nucleare	Nessuna
Rinnovabile	Rosso	Gassificazione biomassa	Biomasse e rifiuti	Poca CO ₂
Rinnovabile	Oliva	Fotosintesi (bioreattore)	Microalghe+sole	Nessuna
Rinnov./non rinnov	Giallo	Elettrolisi	Mix energetico	Poca CO ₂
Non rinnovabile	Blue	Reforming metano+CCUS*	Gas naturale	Poca CO ₂
Non rinnovabile	Turchese	Pirolisi metano	Gas naturale	Carbone solido
Non rinnovabile	Grigio	Reforming metano	Gas naturale	Medie emissioni CO ₂
Non rinnovabile	Marron	Gassificazione carbone	Carbone Lignite	Alte emissioni CO ₂
Non rinnovabile	Nero	Gassificazione carbone	Carbone bituminoso	Alte emissioni CO ₂

(legenda) *CCUS: Cattura, utilizzo e stoccaggio CO₂

Tab. 2 - Tutti i colori dell'idrogeno

di produzione. Occorrerà ancora tempo per migliorare la tecnologia degli elettrolizzatori e per disporre di energie rinnovabili a basso costo. Nel periodo intermedio la maggior quantità di H₂ zero-carbon sarà costituita da idrogeno *blue*, che può essere prodotto in grande scala e a minori costi (pur col costo aggiuntivo della separazione della CO₂). Di tutti i colori dell'idrogeno, il *blue* è infatti al momento quello più "bilanciato".

L'idrogeno liquido e il trasporto dell'idrogeno

Un aspetto importante, per quanto sopra detto, riguarda la liquefazione dell'idrogeno, che riduce il suo volume di 800 volte, incidendo pertanto decisamente sui costi di distribuzione e stoccaggio. La liquefazione sarà, quindi, centrale per molti utilizzi basati sull'idrogeno. Gli impianti esistenti di liquefazione sono piccoli e usano in genere un preraffreddamento con azoto liquido e un ciclo Claude di espansione con H₂, per la liquefazione finale. Serve perciò l'integrazione con un impianto di liquefazione dell'aria per ricavare l'azoto; l'impiego dell'azoto è, inoltre, termodinamicamente non efficiente. La richiesta di energia per la liquefazione è molto alta ed equivale al 30-40% dell'energia contenuta nell'idrogeno. Questo livello di richiesta energetica non è sostenibile per i futuri impianti ad alta ca-

pacità, necessari per produrre tutto l'idrogeno per la futura mobilità. Sono allo studio processi alternativi, per esempio basati su un doppio stadio di preraffreddamento con gas naturale.

Al momento, l'idrogeno liquido (criogenico) è trasportato solo tramite autocisterne e, dunque, su scala limitata. Sotto forma di gas, deve essere compresso ad alte pressioni (oltre 500 bar). Il trasporto tramite tubo è per ora in fase di sperimentazione in miscela con il metano. Si pensa anche di impiegare un "trasportatore" organico, fissandolo reversibilmente l'idrogeno al

toluene sotto forma di metil-cicloesano (processo Spera, Fig. 1).

Il futuro dell'idrogeno sembra brillante, ma gli aspetti che riguardano il trasporto, la distribuzione e le relative infrastrutture sono ancora in fase di sviluppo. La Fig. 2 mostra schematicamente le possibilità di trasporto di H₂ come liquido criogenico, come gas compresso e su *carrier* organico; nel primo caso H₂ viene liquefatto e trasportato in autocisterna fino al luogo di consegna, dove viene pompato alla distribuzione per l'eventuale gassificazione. Alternativamente, l'idrogeno può essere trasportato (ad esempio a 540 bar) tramite appositi



Fig. 1 - Impianto dimostrativo del processo Spera, in Brunei

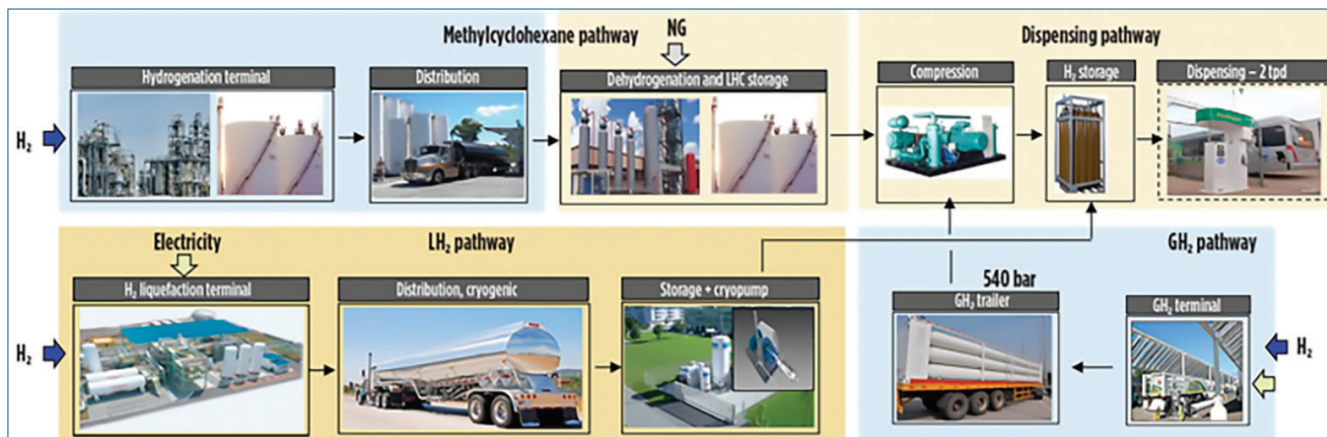


Fig. 2 - Schema di flusso che mostra le possibilità di trasporto dell'idrogeno: come liquido criogenico; come gas compresso; tramite trasportatore organico [2]

automezzi (*tube trailer*) al luogo di consegna, dove viene ulteriormente compresso (ad esempio a 700 bar) prima della utilizzazione finale. La terza opzione della Fig. 2 (in alto a sinistra) mostra il trasporto in fase liquida mediante idrogenazione del toluene e successiva deidrogenazione del risultante metil-cicloesano, nel luogo di consegna.

Le richieste di idrogeno per la mobilità

Ai citati (e limitati) impieghi di idrogeno degli ultimi anni, se ne stanno aggiungendo altri relativi soprattutto alla mobilità; essi riguardano sia la mobilità personale che quella pesante commerciale, così da far diventare l'idrogeno un combustibile di massa per i trasporti, sia terrestri che ferroviari, sia navali che aerei. Lo sviluppo attuale riguarda, in particolare, i veicoli elettrici con celle a combustibile (FCEV); già varie case automobilistiche

li producono anche per uso personale, come, ad esempio, Toyota (Fig. 3), Honda e Hyundai. Quest'ultima ha già consegnato in Europa anche alcuni camion. Un FCEV personale richiede circa 5 kg di H₂ per un pieno che può farsi in 5-6 minuti; serve ovviamente la dotazione di varie stazioni di rifornimento. La California (USA) è tra gli Stati attualmente all'avanguardia, con circa 9.000 FCEV e 42 stazioni di rifornimento. Le proiezioni per gli Stati Uniti sono di 150.000 di questi veicoli per il 2025 e di un milione per il 2030. L'aggiunta di mezzi di vario tipo impiegati dalle grandi compagnie di distribuzione, come Amazon, potrebbe far aumentare il numero di veicoli a idrogeno introdotti negli USA, fino a 300.000 nel 2030. La richiesta di idrogeno raggiungerebbe in tal caso i 3 milioni di t/anno, per diventare (sempre secondo le stime USA) addirittura 45 MMt nel 2050.

In Europa esistono progetti anche per la movimentazione su rotaia: le ferrovie tedesche hanno iniziato, con Siemens, lo sviluppo di treni alimentati da *fuel cell* ad idrogeno; il nuovo prototipo potrà essere rifornito in 15 minuti, avendo una autonomia di 600 km a 160 km/ora. Anche le ferrovie italiane hanno stretto un accordo con Snam per lo sviluppo di treni alimentati da idrogeno.

Progetti globali

Il database di Gulf Energy [2] ha censito nel mondo 268 progetti, attivi o/e operativi, che riguardano la produzione e l'utilizzo di idrogeno. La grande maggioranza (più del 78%) è in Europa, con



Fig. 3 - Il modello Mirai di auto a *fuel cell* con H₂ della Toyota, prodotto a partire dal 2014



Fig. 4 - Progetti per l'idrogeno attivi e operativi in Europa [2]

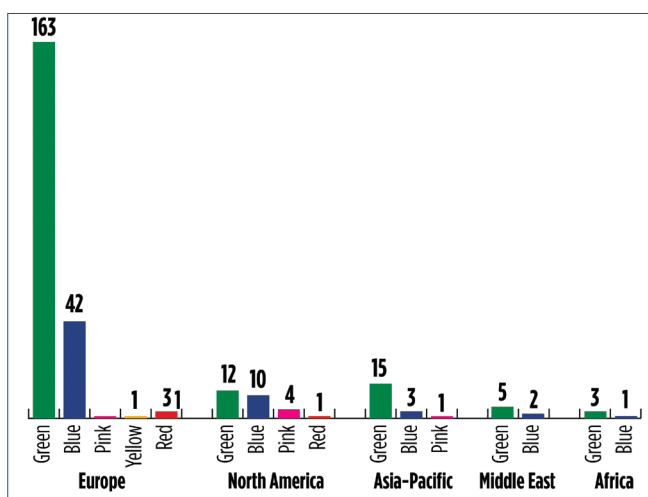


Fig. 5 - Progetti attivi per regione e tipo

un'alta concentrazione in Germania, Paesi Bassi e Inghilterra (Fig. 4 e 5). Se, in tali progetti, consideriamo il rapporto tra idrogeno *blue* e *verde*, esso è nettamente a favore di quest'ultimo: 77% contro 23% del *blue*. L'Europa rappresenta il 64% e

il 16%, rispettivamente per i progetti *verdi* e *blue*. Nonostante i citati problemi di sicurezza e di costo, l'idrogeno sembra quindi molto promettente per i futuri sviluppi industriali e della mobilità. La grande maggioranza dei responsabili del settore *oil & gas* crede, infatti, che l'idrogeno avrà un ruolo importante nel mix energetico del 2030; un terzo di essi sono già entrati attivamente nel mercato di H₂ [1]. Perché l'idrogeno, soprattutto quello *verde*, possa essere impiegato su vasta scala è comunque fondamentale arrivare quanto prima a una decisa riduzione dei costi di produzione e trasporto, senza trascurare i problemi relativi alla sicurezza.

BIBLIOGRAFIA

- [1] C. Giavarini, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2021, 8(1), 10.
- [2] **Gulf Energy: Advances in H2 technology** (H2-Tech.com/Q1, 2021).

Hydrogen, the Rockstar of the Energy Transition

In this energy transition period, hydrogen will play a crucial role. Besides the use as a fuel for transportation and mobility, H₂ is being discussed for use in the power and other industries, basically, wherever we have been using fossil fuels. Creating a large scale infrastructure for H₂ fuels requires a serious assessment of the associated risks, mostly concerning the probability of ignition. A legend for the types or "colors" (gray, blue, green, pink, grey, yellow, brown, black, etc.) of H₂ production, as commonly referenced by the industrial jargon, is reported in this article. Liquid H₂ production is important and it is considered as well. Besides production, the transportation, distribution and infrastructural issues need to be considered. The demand drivers are a number of applications: personal mobility, heavy transport of commercial goods, mass transport fuels, electric power back-up etc. Gulf Energy database are tracking 268 active and operating carbon neutral and low-carbon H₂ production and utilization around the world; the vast majority is located in Europe.