

CHIMICA AMBIENTALE

CdL triennale in
Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e la Natura

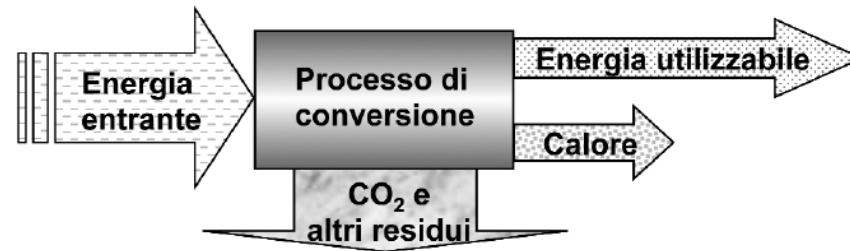
Docente
Pierluigi Barbieri

SSD Chimica dell'ambiente e dei beni culturali, CHIM/12

USO DELL'ENERGIA, COMBUSTIBILI FOSSILI, EMISSIONI DI CO₂

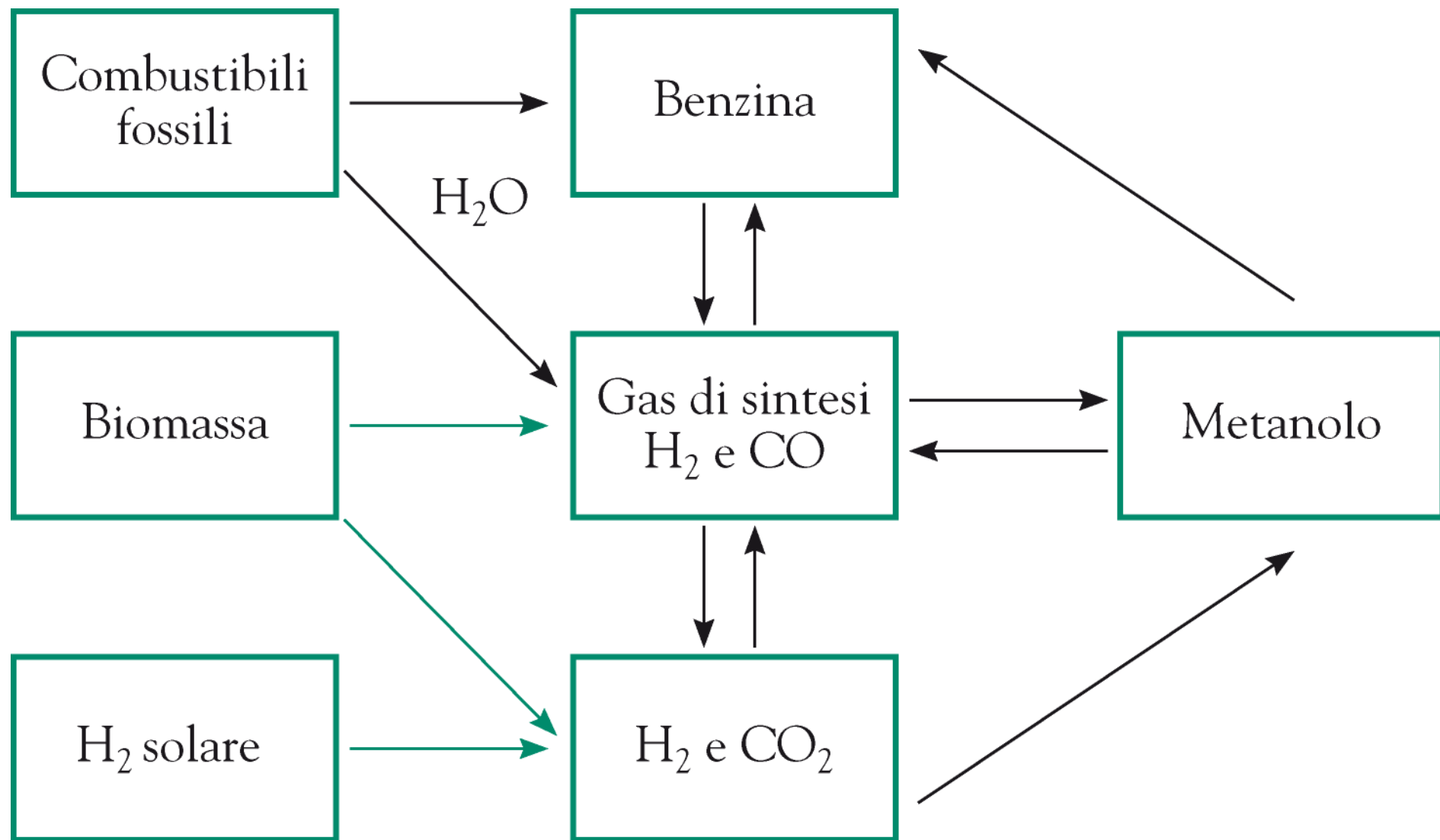
E CAMBIAMENTO CLIMATICO GLOBALE

L'**uso dell'energia** comprende la trasformazione dell'energia da una forma all'altra, fino alla sua degradazione in calore, prodotto di scarto senza problema ambientale globale. Tuttavia produzione o consumo di energia presentano alcuni effetti collaterali seri per l'ambiente (es. clima).



Una **fonte di energia** viene definita **primaria** quando è presente in natura e quindi non deriva dalla trasformazione da parte dell'uomo di nessuna altra forma di energia. Rientrano in questa categoria i combustibili direttamente utilizzabili (petrolio grezzo, gas naturale, carbone), l'energia nucleare, l'energia del sole, del vento, dell'acqua e delle biomasse. **Fonti di energia secondaria** sono l'energia elettrica, la benzina, il GPL, l'idrogeno.

Fonti energetiche diverse possono essere combinate per migliorare la sostenibilità dei sistemi economici



(Vedi prossima lezione)

Continuiamo la trattazione sulla
produzione di energia
e impatti ambientali con esame
di alternative tecnologiche

TRL 9

•Actual system “flight proven” through successful mission operations

TRL 8

•Actual system completed and “flight qualified” through test and demonstration (ground or space)

TRL 7

•System prototype demonstration in a space environment

TRL 6

•System/subsystem model or prototype demonstration in a relevant environment (ground or space)

TRL 5

•Component and/or breadboard validation in relevant environment

TRL 4

•Component and/or breadboard validation in laboratory environment

TRL 3

•Analytical and experimental critical function and/or characteristic proof-of-concept

TRL 2

•Technology concept and/or application formulated

TRL 1

•Basic principles observed and reported

UN CONCETTO IMPORTANTE:
il *TRL*
technology readiness level

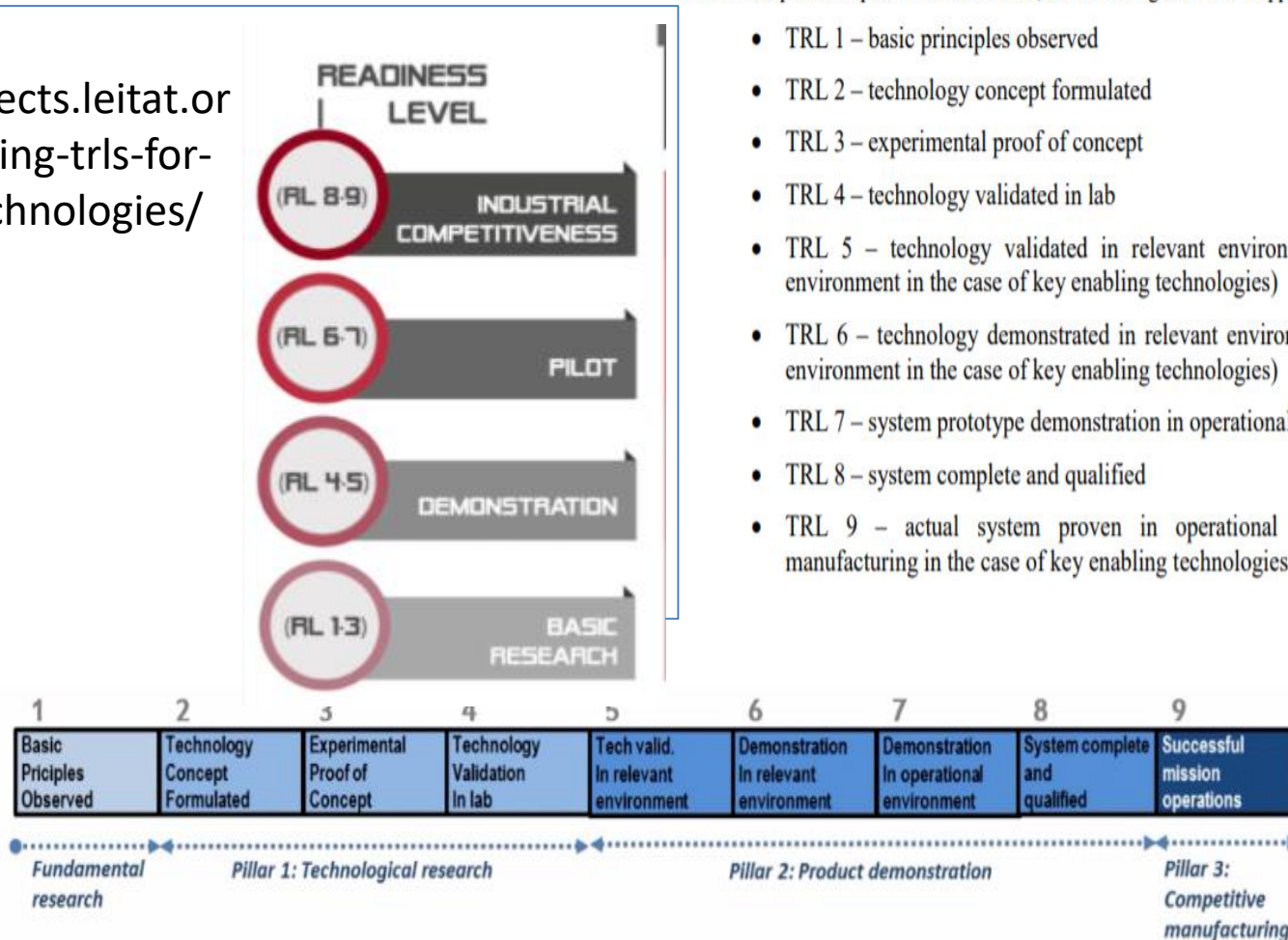
- https://www.nasa.gov/directorates/heo/scan/engineering/technology/txt_accordion1.html

https://ec.europa.eu/research/participants/data/ref/h2020/wp/2014_2015/annexes/h2020-wp1415-annex-g-trl_en.pdf

G. Technology readiness levels (TRL)

Where a topic description refers to a TRL, the following definitions apply, unless otherwise specified:

- TRL 1 – basic principles observed
- TRL 2 – technology concept formulated
- TRL 3 – experimental proof of concept
- TRL 4 – technology validated in lab
- TRL 5 – technology validated in relevant environment (industrially relevant environment in the case of key enabling technologies)
- TRL 6 – technology demonstrated in relevant environment (industrially relevant environment in the case of key enabling technologies)
- TRL 7 – system prototype demonstration in operational environment
- TRL 8 – system complete and qualified
- TRL 9 – actual system proven in operational environment (competitive manufacturing in the case of key enabling technologies; or in space)



<https://projects.leitat.org/demystifying-trls-for-complex-technologies/>

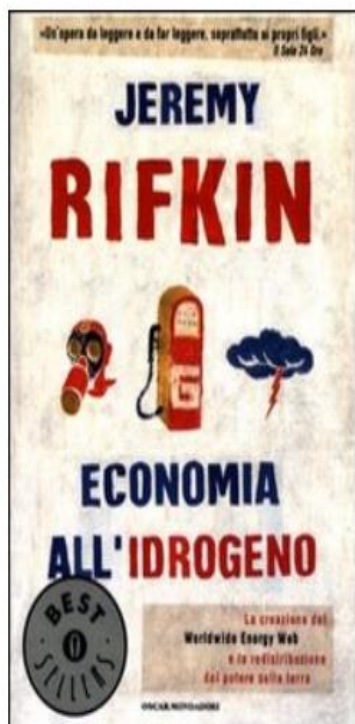
Figure 1. The TRL scale adapted to the KETs HLG three pillar-bridge model from EARTO.

12/04/2022 9.30 - 12.45
**Scenari della
transizione energetica**

**Prospettiva nazionale, strategia regionale e
attività di Ricerca & Innovazione in Friuli
Venezia Giulia**

<https://www.areasciencepark.it/events/sis-transizione-energetica/>

2003



Economia all'idrogeno. La creazione del Worldwide Energy Web e la redistribuzione del potere sulla terra

Jeremy Rifkin

Traduttore: P. Canton

Editore: Mondadori

Collana: Oscar bestsellers

Anno edizione: 2003

Formato: Tascabile

In commercio dal: 23/09/2003

Pagine: 348 p., Brossura

EAN: 9788804521228

Note legali

★★★★★ 7 recensioni

[Scrivi una recensione](#)



Jeremy Rifkin, presidente della Foundation on Economic Trends di Washington, insegna alla Wharton School of Finance and Commerce. I suoi corsi all'Executive Education Program vertono sul rapporto fra l'evoluzione della scienza e della tecnologia e lo sviluppo economico, l'ambiente e la cultura.

Attivista del movimento pacifista negli anni '60 e '70, ha fondato nel 1969 la Citizens Commission per denunciare i crimini di guerra americani nella guerra del Vietnam. È il fondatore e presidente della Foundation on Economic Trends (FOET) e presidente della Greenhouse Crisis Foundation.

Fra i suoi libri tradotti in italiano: *La fine del lavoro* (1995) che ha rivoluzionato l'idea di lavoro gettando le basi per molte delle teorie contemporanee, *Il secolo biotech* (1998), *Entropia* (1982), *L'era dell'accesso* (2000), *Ecocidio* (2001), *Economia all'idrogeno* (2002), *Il sogno europeo* (2004), *La civiltà dell'empatia* (2010), *La terza rivoluzione industriale. Come il «potere laterale» sta trasformando l'energia, l'economia e il mondo* (2011), *La società a costo marginale zero. L'internet delle cose, l'ascesa del «commons» collaborativo e l'eclissi del capitalismo* (2014).



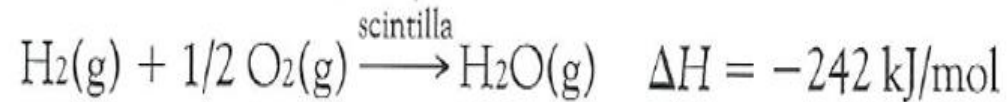
<https://beq.ebooksgratuits.com/vents/Verne-ile.pdf> p.670

"Credo che l'acqua sarà un giorno impiegata come combustibile, che l'idrogeno e l'ossigeno di cui è costituita, utilizzati isolatamente o simultaneamente, offriranno una sorgente di calore e di luce inesauribili e di un'intensità che il carbon fossile non può dare. L'acqua è il carbone dell'avvenire". Scriveva così **Jules Verne** nel suo romanzo "L'isola misteriosa" nel lontano 1875. **A distanza di 141 anni**, la "visione" di uno dei più grandi scrittori di romanzi scientifici di tutti i tempi potrebbe diventare realtà. Grazie alla scoperta - pubblicata sull'ultimo numero di **Nature Communications** - di **Paolo Fornasiero, Maurizio Prato e Michele Melchionna** (Università di Trieste) e di **Marcella Bonchio** (Università di Padova), tutti ricercatori afferenti a INSTM.

*"A parità di peso - spiega Maurizio Prato - l'idrogeno contiene quasi tre volte il contenuto energetico del gas naturale e la sua combustione porta semplicemente alla produzione di acqua. Sembra impossibile immaginare a prima vista una fonte energetica più pulita. Ma una così semplice molecola nasconde in realtà **insidie che finora ne hanno rallentato l'utilizzo in campo energetico**".* Infatti in natura **non esistono miniere o riserve di idrogeno**, come per carbone, petrolio o metano. L'idrogeno si trova sempre legato ad altri elementi in molecole semplici, come l'acqua, o più complesse come gli idrocarburi. Ciò significa che esso **deve essere in qualche modo prodotto**.

L'idrogeno: combustibile del futuro? (Baird & Cann)

L'idrogeno può essere utilizzato come combustibile nello stesso modo dei composti contenenti carbonio; alcuni futuristi credono che il mondo finirà per avere un'economia basata sull'idrogeno. Il gas idrogeno si combina con il gas dell'ossigeno per produrre acqua e nel processo rilascia una notevole quantità di energia:



L'idea che l'idrogeno sarebbe l'ultimo combustibile del futuro risale almeno al 1874, quando fu menzionata da un personaggio del romanzo *L'Isola Misteriosa* di Jules Verne. Infatti, l'idrogeno ha già trovato impiego come combustibile in applicazioni per le quali la leggerezza è un fattore importante, vale a dire, nell'alimentazione dei razzi Saturn sulla luna e negli Space Shuttle statunitensi.

L'idrogeno è superiore persino all'elettricità in qualche modo, poiché la sua trasmissione tramite tubazioni su lunghe distanze consuma meno energia rispetto alla trasmissione attraverso fili della stessa quantità di energia dell'elettricità, e poiché le batterie non sono necessarie per lo stoccaggio locale di energia.

«La **densità energetica di 1 kg del butano** è poco più di un terzo di quella di 1 kg di idrogeno, ma quest'ultimo ha una **densità energetica per unità di volume** che è dieci volte inferiore a quelle del propano e butano che, non a caso, sono più facili da liquefare dell'idrogeno.

Tabella 8. – La densità energetica di alcuni combustibili liquidi e gassosi

Combustibile	MJ/volume	kcal/massa
Gasolio	41 MJ/l	9.799 kcal/kg
Benzina	44 MJ/l	10.031 kcal/kg
Alcol etilico	22 MJ/l	6.479 kcal/kg
Propano	99 MJ/Nm ³	11.796 kcal/kg
Butano	125 MJ/Nm ³	10.984 kcal/kg
Metano	36 MJ/Nm ³	11.940 kcal/kg
Idrogeno	11 MJ/Nm ³	28.567 kcal/kg

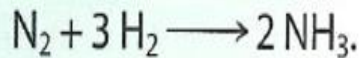
Il volume è espresso in litri (l) o normal m³ (Nm³) a pressione atmosferica standard e a 15 °C.

L'uranio naturale è certamente la fonte con la maggiore densità energetica in assoluto (stimata in 418,7 GJ/kg, pur con metodi di conversione completamente diversi)»

De Leo G., Fiorese G., Guariso G., Energia e Salute della Terra, 2009
<http://www.fondazioneaegboroli.it/images/pdf/energia-salute-terra/energia.pdf>

1 kcal= 4184 J
 G prefisso per 10⁹

➡ Per produrre ammoniaca viene usato il processo Haber:



L'IDROGENO GASSOSO
NON E'
UNA **FONTE DI**
ENERGIA
BENSI'
UN **VETTORE DI**
ENERGIA

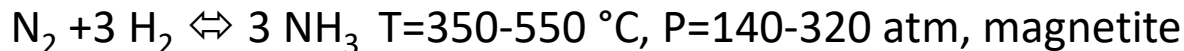
Tuttavia, come vedremo nel materiale che segue, i **problemi tecnici sostanziali nella produzione, nello stoccaggio, nel trasporto e nell'uso dell'idrogeno, oltre alla necessità di creare una nuova infrastruttura per esso, significa che un'economia dell'idrogeno è probabilmente ancora lontana.** Infatti, quasi tutto l'idrogeno ora prodotto non è usato come combustibile, ma piuttosto per produrre ammoniaca come **fertilizzante o per migliorare la qualità dei combustibili fossili come quelli delle sabbie bituminose dell'Alberta, e per la gassificazione del carbone e la produzione di combustibili liquidi.**

È importante rendersi conto che l'idrogeno non è una fonte di energia, poiché non si presenta come l'elemento libero sulla crosta terrestre. L'idrogeno gassoso è un **vettore di energia** (solo vettore energetico); deve essere prodotto, solitamente da acqua e / o metano, con consumo di grandi quantità di energia e / o di altri combustibili. **L'infrastruttura industriale che sarebbe necessaria per produrre abbastanza idrogeno per alimentare tutti i veicoli negli Stati Uniti è enorme, dal momento che richiederebbe tanta energia quanto l'attuale capacità di energia elettrica. (Baird&Cann)**

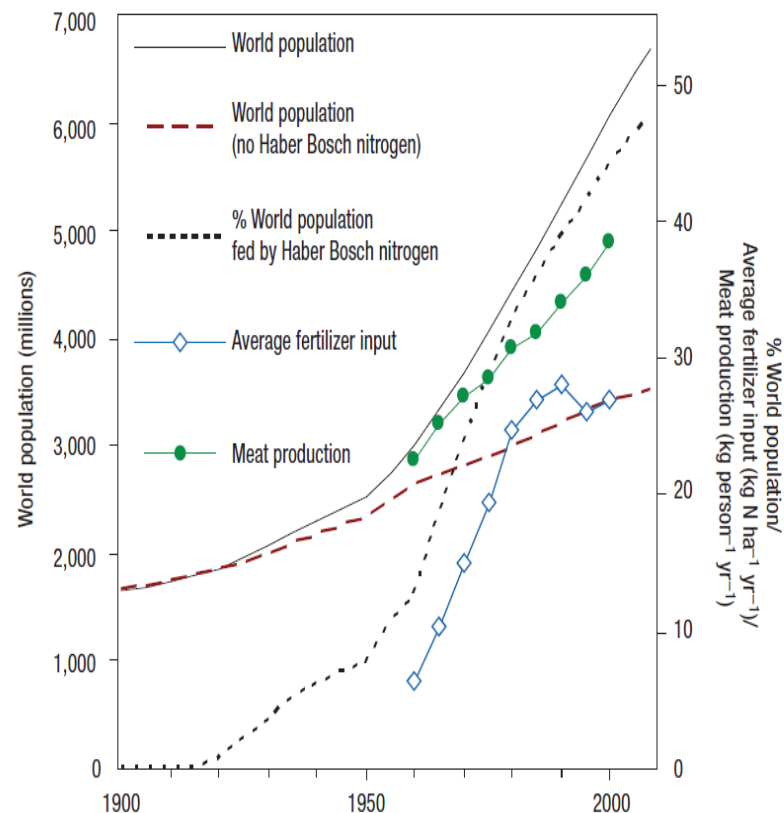
INSERTO:

Reazione chimica rivoluzionaria e impattante:

<https://www.amolachimica.it/processo-haber-agricoltura/>



<https://www.nature.com/articles/22672>



<https://www.researchgate.net/publication/248828433> How a century of ammonia synthesis changed the world

Figure 1 Trends in human population and nitrogen use throughout the twentieth century. Of the total world population (solid line), an estimate is made of the number of people that could be sustained without reactive nitrogen from the Haber-Bosch process (long dashed line), also expressed as a percentage of the global population (short dashed line). The recorded increase in average fertilizer use per hectare of agricultural land (blue symbols) and the increase in per capita meat production (green symbols) is also shown.



Produrre idrogeno da combustibili fossili

Praticamente tutto (il 95%) del **gas idrogeno attualmente prodotto nel mondo è ottenuto per reazione di combustibili fossili**, cioè, in modo **non** sostenibile. Il gas naturale o il petrolio o il carbone vengono fatti reagire con il vapore per formare idrogeno e anidride carbonica. Il valore energetico del combustibile viene trasferito dagli atomi di carbonio a quelli di idrogeno dell'acqua; chimicamente parlando, lo stato ridotto del carbonio viene trasferito all'idrogeno. Le reazioni nette, supponendo che il petrolio abbia la formula empirica CH_2 e il carbone per essere principalmente grafite, sono



Si noti che **viene prodotta in questo modo tanta anidride carbonica quanta si otterrebbe dalla combustione con ossigeno dei combustibili fossili.**

⇒ L'importanza relativa delle varie fonti usate per la produzione di idrogeno è: gas naturale > petrolio > carbone.

Le **conversioni** effettive **si verificano in due passaggi**:

- Prima il combustibile fossile reagisce con il vapore per produrre **monossido di carbonio** e un po' di idrogeno, cioè



Nel caso del gas naturale, il vapore viene preriscaldato a 1000 ° C.

- Quindi la miscela di gas di sintesi CO / H₂ e vapore addizionale vengono fatti passare su un **catalizzatore** adatto **per** ottenere idrogeno addizionale e **completare l'ossidazione del carbonio** mediante la reazione di spostamento del gas d'acqua guidata nel senso opposto a quella mostrata in precedenza, vale a dire,



L'idrogeno potrebbe essere prodotto in modo rinnovabile dalla biomassa coltivata per questo ciclo.

Inoltre, la ricerca indica che soluzioni acquose di glucosio e **glicerolo** possono essere decomposte a temperature moderate (225-265 ° C) e pressioni (27-54 atm) con un catalizzatore a base di platino per produrre idrogeno e anidride carbonica.

Syngas (synthetic gas) e indica una [miscela](#) di gas, essenzialmente [monossido di carbonio](#) (CO) e [idrogeno](#) (H₂), con la presenza in quantità variabile anche di [metano](#) (CH₄) e [anidride carbonica](#) (CO₂).



Overview of glycerol reforming for hydrogen production

Carine Aline Schwengber^a, Helton José Alves^{a,*}, Rodolfo Andrade Schaffner^a,
Fernando Alves da Silva^b, Rodrigo Sequinel^a, Vanessa Rossato Bach^a,
Ricardo José Ferracin^{a,c}

^a Laboratory of Catalysis and Biofuel Production (LabCatProBio), Postgraduate Program in Bioenergy, Federal University of Paraná (UFPR-Sector Palotina), R. Pioneiro, 2153, Jardim Dallas, 85950-000 Palotina, PR, Brazil

^b Postgraduate Program in Chemical Engineering (PEQ), State University of Maringá (UEM), Av. Colombo, 5790, Jardim Universitário, 87020-900 Maringá, PR, Brazil

^c Itaipu Technological Park (PTI), Itaipu Binacional, Av. Tancredo Neves, 6731, 85867-900 Foz do Iguaçu, PR, Brazil



ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 December 2014

Received in revised form

7 November 2015

Accepted 27 December 2015

Available online 12 January 2016

Keywords:

Glycerol

Biodiesel

Hydrogen

Catalytic reforming

ABSTRACT

Hydrogen is used by the chemical industry in numerous processes, and today almost 95% is produced from raw materials based on fossil fuels, such as methane (CH_4). However, catalytic reforming technologies face a number of technical and scientific challenges involving the quality of raw materials, conversion efficiency, and safety issues in the integration of systems of H_2 production, purification and use, among others. Glycerol is a versatile raw material for H_2 production because it is the main by-product of biodiesel production, which a few years ago was consolidated in the world energy matrix and whose production continues to grow in the main consumer markets. Moreover, it has the noteworthy characteristic of decentralized production, which is directly reflected in its easy use. This paper presents a literature review on the reforming technologies applied to glycerol, the advantages of each route, and the main problems involved.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

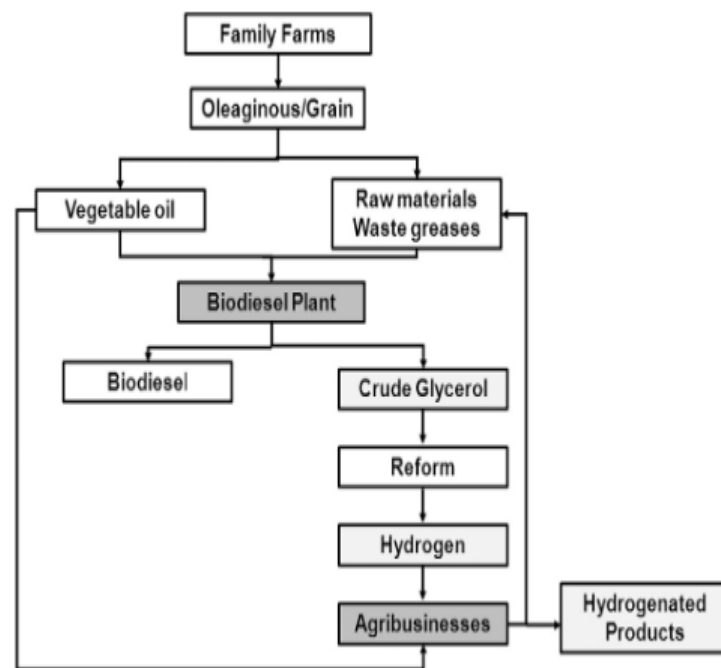


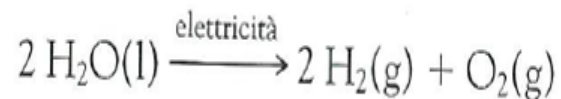
Fig. 1. Example of the interaction between biodiesel plants and agribusinesses with hydrogen.

Si ricordi che ad ogni conversione di un combustibile in un altro sono associate perdite di energia, principalmente come calore dissipato. Alcune di queste perdite sono conseguenza dalla seconda legge della termodinamica e non possono essere evitate. Ad esempio, l'energia può essere trasferita dal gas naturale all'idrogeno con un'efficienza di circa il 72%, o dal carbone del 55-60%, con i processi sopra descritti.



Produzione di idrogeno per elettrolisi

Un modo commerciale costoso per produrre idrogeno è mediante **elettrolisi dell'acqua**, utilizzando **l'elettricità** in corrente continua generata **da altra fonte di energia**:



➡ L'acqua viene resa alcalina e capace di condurre l'elettricità per aggiunta di idrossido di potassio, KOH.

Sfortunatamente, un quarto dell'energia elettrica è convertita in calore e quindi sprecata in questo processo. Attualmente viene prodotta una piccola percentuale di idrogeno in questo modo, usualmente usando energia che altrimenti andrebbe dispersa.

Ci sono impianti prototipali in Arabia Saudita e in Germania che usano **l'elettricità prodotta dall'energia solare per produrre idrogeno**, un processo attualmente efficiente del 13%. L'energia immagazzinata viene in seguito recuperata facendo reagire l'idrogeno con l'ossigeno. **L'elettricità in eccesso proveniente da impianti idroelettrici o nucleari o eolici**, vale a dire energia generata ma non richiesta immediatamente per l'uso, potrebbe anche essere utilizzata per produrre idrogeno mediante elettrolisi dell'acqua e successivamente recuperata. Una speranza per il futuro è che l'energia solare raccolta tramite i collettori fotovoltaici o l'energia eolica sia economicamente efficiente nel fornire elettricità per generare grandi quantità di idrogeno.

Un catalizzatore che è stato trovato per convertire la luce solare in idrogeno mediante l'elettrolisi dell'acqua è il **biossido di titanio**, TiO_2 .

Il diossido di titanio è stabile alla luce solare (a differenza di molti altri potenziali materiali che assorbono la luce) ed economico, ma assorbe solo la luce ultravioletta.

Miscelando carbonio in esso in modo che gli atomi di carbonio sostituiscano alcuni degli ioni ossido, l'efficienza nella produzione di gas idrogeno è aumentata di otto volte, fino a oltre l'8% dell'energia del Sole. L'**aggiunta di carbonio estende l'assorbimento nella regione visibile** (a 535 nm), aumentando così notevolmente l'efficienza nella produzione di gas idrogeno.

A Trieste si studiano nanotecnologie per la produzione sostenibile di H₂

*“Tralasciando per ora importanti aspetti di stoccaggio, distribuzione e sicurezza dell'idrogeno - continua Paolo Fornasiero - il maggiore ostacolo risiede proprio nella sua produzione sostenibile. Al momento esso viene prodotto quasi esclusivamente attraverso un processo chiamato “reazione di reforming”, il quale si basa sulla trasformazione di metano in idrogeno e monossido di carbonio, un **processo di sicuro non sostenibile visto che si basa sull'utilizzo combustibili fossili**”. L'altra strada percorribile è “ottenere una produzione sostenibile di idrogeno partendo da fonti interamente rinnovabili. L'acqua, molecola che ha permesso la vita sulla Terra, può oggi dare vita anche ad una rivoluzione in campo energetico. **L'idrogeno infatti può essere prodotto dall'acqua grazie ad un processo elettrochimico, pulito ed efficiente, noto come elettrolisi**”. Ma per poter essere competitivi è essenziale che i processi di produzione dell'idrogeno siano sempre più efficienti, abbassandone sia i costi sia l'energia impiegata. Ciò richiede necessariamente l'utilizzo di catalizzatori*

Article | [OPEN](#)



Co-axial heterostructures integrating palladium/titanium dioxide with carbon nanotubes for efficient electrocatalytic hydrogen evolution

Giovanni Valenti, Alessandro Boni, Michele Melchionna, Matteo Cargnello, Lucia Nasi, Giovanni Bertoni, Raymond J. Gorte, Massimo Marcaccio, Stefania Rapino, Marcella Bonchio, Paolo Fornasiero ✉, Maurizio Prato ✉ & Francesco Paolucci ✉

Nature Communications **7**,
Article number: 13549 (2016)
doi:10.1038/ncomms13549

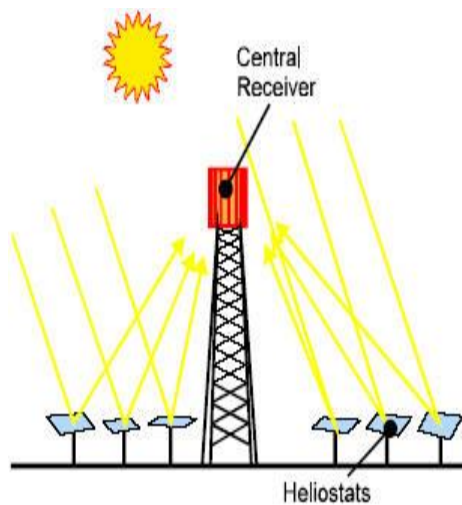
Received: 01 June 2016
Accepted: 13 October 2016
Published: 12 December 2016

Idrogeno dall'acqua: cicli termochimici

In linea di principio, la conversione termica della luce solare in calore può produrre temperature abbastanza calde da decomporre l'acqua in idrogeno e ossigeno.

La ricerca in Israele, utilizzando una torre solare di specchi per concentrare la luce solare di un fattore di 10.000 e quindi produrre temperature di circa 2200°C in un reattore, è riuscita a dividere circa un quarto di vapore acqueo a basse pressioni in H_2 e O_2 .

Sono stati proposti vari cicli termochimici mediante i quali l'acqua può essere decomposta indirettamente dal calore in idrogeno e ossigeno. Idealmente, tali cicli dovrebbero funzionare a temperature moderate, essere efficienti nella conversione del calore in idrogeno e non degradare i reagenti in modo che possano essere riciclati.



<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319997000591>



Download full text in PDF

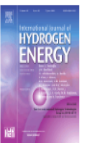
Export ▾



ELSEVIER

International Journal of Hydrogen Energy

Volume 23, Issue 4, April 1998, Pages 239-245



Solar “tower reflector” systems: A new approach for high-temperature solar plants

A. Yogev ^{*}, A. Kribus ^{*}, M. Epstein [†], A. Kogan [†]

▣ Show more

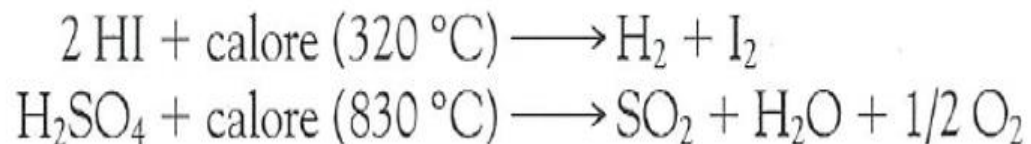
[https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(97\)00059-1](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(97)00059-1)

Get rights and content

Tra i più pratici è il ciclo dello zolfo-iodio, in cui lo iodio elementare viene dapprima ridotto dal biossido di zolfo, SO_2 , a ioduro di idrogeno, HI :



Lo ioduro di idrogeno viene quindi decomposto termicamente per produrre idrogeno gassoso, recuperando lo iodio elementare, e l'acido solforico, H_2SO_4 , viene decomposto termicamente per fornire gas ossigeno, recuperando il biossido di zolfo:



Poiché i reagenti HI e SO_2 sono recuperati in alta resa, il ciclo può essere ripetuto più e più volte. Il calore prodotto dai reattori nucleari potrebbe guidare questo ciclo, che ha un'efficienza di conversione di circa il 50%.

Tuttavia, la progettazione di materiali per resistere a resti di acido solforico concentrato ad alta temperatura rimane una sfida.



Conservazione dell'idrogeno: come liquido o gas compresso

Nelle applicazioni missilistiche, l'idrogeno viene immagazzinato come un **liquido**, così come l'ossigeno.

Dal momento che il punto di ebollizione dell'idrogeno di soli 20 K (-253 °C) a 1 atm è così basso, molta energia deve essere spesa per mantenere l'idrogeno liquido molto freddo, dopo che è stata usata una considerevole energia per liquefarlo. Questo inconveniente limita le applicazioni dell'idrogeno liquido a poche situazioni specializzate in cui la sua "leggerezza" (bassa densità) è il fattore più importante. Le perdite per evaporazione durante periodi di inattività e durante il rifornimento probabilmente impediscono l'uso dell'idrogeno liquido nei veicoli commerciali; tali perdite sono ridotte al minimo quando sono coinvolti grandi volumi, quindi il liquido rimane al momento la migliore opzione per lo stoccaggio.

L'idrogeno può essere immagazzinato come un **gas altamente compresso**, più o meno allo stesso modo di quello utilizzato per il metano sotto forma di gas naturale. Tuttavia, rispetto a CH₄, questo tipo di immagazzinamento ha un inconveniente: per rilasciare la stessa quantità di energia si deve immagazzinare una quantità molto maggiore di H₂ gassoso. Infatti la combustione di una mole di idrogeno consuma solo un quarto dell'ossigeno e di conseguenza genera circa un quarto di energia, anche se entrambi occupano volumi uguali sotto la stessa pressione (legge del gas ideale). Pertanto la natura "ingombrante" del gas di idrogeno limita le sue applicazioni

Tabella 8. – La densità energetica di alcuni combustibili liquidi e gassosi

Combustibile	MJ/volume	kcal/massa
Gasolio	41 MJ/l	9.799 kcal/kg
Benzina	44 MJ/l	10.031 kcal/kg
Alcol etilico	22 MJ/l	6.479 kcal/kg
Propano	99 MJ/Nm ³	11.796 kcal/kg
Butano	125 MJ/Nm ³	10.984 kcal/kg
Metano	36 MJ/Nm ³	11.940 kcal/kg
Idrogeno	11 MJ/Nm ³	28.567 kcal/kg

Il volume è espresso in litri (l) o normal m³ (Nm³) a pressione atmosferica standard e a 15 °C.



Idrogeno compresso

Tuttavia, la maggior parte delle case automobilistiche prevede di utilizzare l'idrogeno compresso per alimentare la prima serie di auto a idrogeno, poiché le altre alternative sono ancora meno praticabili per i veicoli di piccole dimensioni. Con la tecnologia attuale, il serbatoio del carburante può essere riempito entro tre o cinque minuti. La maggior parte delle flotte di autobus a idrogeno su scala di prova utilizza idrogeno compresso sul veicolo stesso, sebbene possa essere immagazzinato in forma liquida nei depositi. Una pressione di circa 700 atm (70 MPa) di idrogeno sarà probabilmente utilizzata per serbatoi veicolari realizzati in fibra di carbonio; pressioni ancora più elevate non immagazzinano molto più gas poiché è molto meno comprimibile di un gas ideale in queste condizioni estreme.

È istruttivo confrontare i volumi di idrogeno necessari per alimentare un'automobile a celle a combustibile-idrogeno (presupponendo un'efficienza del 50%) per percorrere 400 km, circa la distanza che si può ottenere in un'efficiente auto a benzina con un serbatoio capacità di 40-50 L. La quantità di idrogeno richiesta è di 4 kg,

che occupa

- 45.000 L, o 45 m^3 , cioè un palloncino avente un diametro di 5 m, o un cubo di 3,6 m su ciascun lato, se come un gas alla normale pressione atmosferica, o
- 100 L (circa 25 galloni, equivalenti a diversi serbatoi di benzina di dimensioni normali) come gas compresso da una pressione di circa 700 atm (ora ottenibile), o
- 56 L come liquido (o solido) mantenuto a 252°C (a una pressione di 1 atm) o
- 35-75 L se conservato come metallo idruro, se è possibile sviluppare sistemi efficaci, come discusso di seguito.

Nel complesso, il problema di ideare un modo pratico, economico e sicuro per immagazzinare l'idrogeno non è stato ancora raggiunto, e agli occhi di alcuni analisti, "non è ancora in vista alcuna svolta" nonostante l'interesse e l'attività di ricerca.

NESSUNA SVOLTA IN VISTA?

http://www.repubblica.it/scienze/2016/05/12/news/igrogeno_grafene_energia-139649208/ 😊

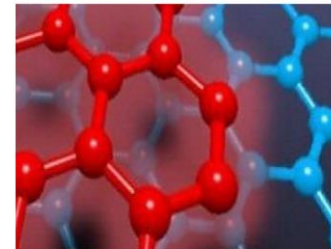


Scienze

Home Politica Economia Sport Spettacoli Tecnologia Motori Tutte le sezioni D RepTV

Consiglia 303 Condivide 0 Tweet 0 + 0

La magia del grafene: produce e immagazzina idrogeno



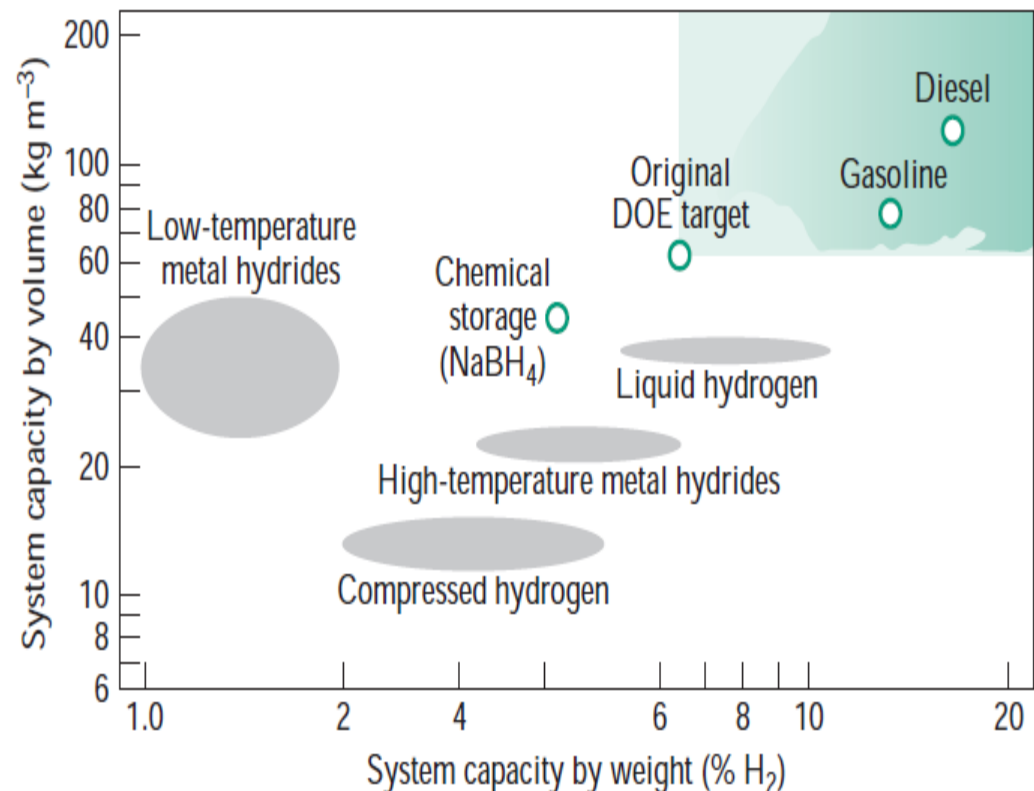
Le prestazioni dei diversi sistemi di stoccaggio dell'idrogeno sono confrontate tra loro e alla benzina e al gasolio nella figura 7-6. La massa significativa dei contenitori di memoria è inclusa nei valori per l'elemento liquefatto e compresso. L'idrogeno liquido è il più vicino ai combustibili fossili.

Idruri e altri metodi di stoccaggio chimico per idrogeno sono discussi in dettaglio di seguito. Fino ad oggi nessun sistema pratico scoperto ha raggiunto l'**obiettivo del Dipartimento di Energia degli Stati Uniti** (Figura 7-6) in termini di **combinazione di un'alta densità con un'alta percentuale del 6% di idrogeno** nella sua massa totale entro il 2010. L'obiettivo per il 2015 di idrogeno al 9% in peso con una densità volumetrica di oltre 80 g L⁻¹

si rivelerà forse anche eccessivamente ottimistico.

Vedi oltre per un quadro aggiornato

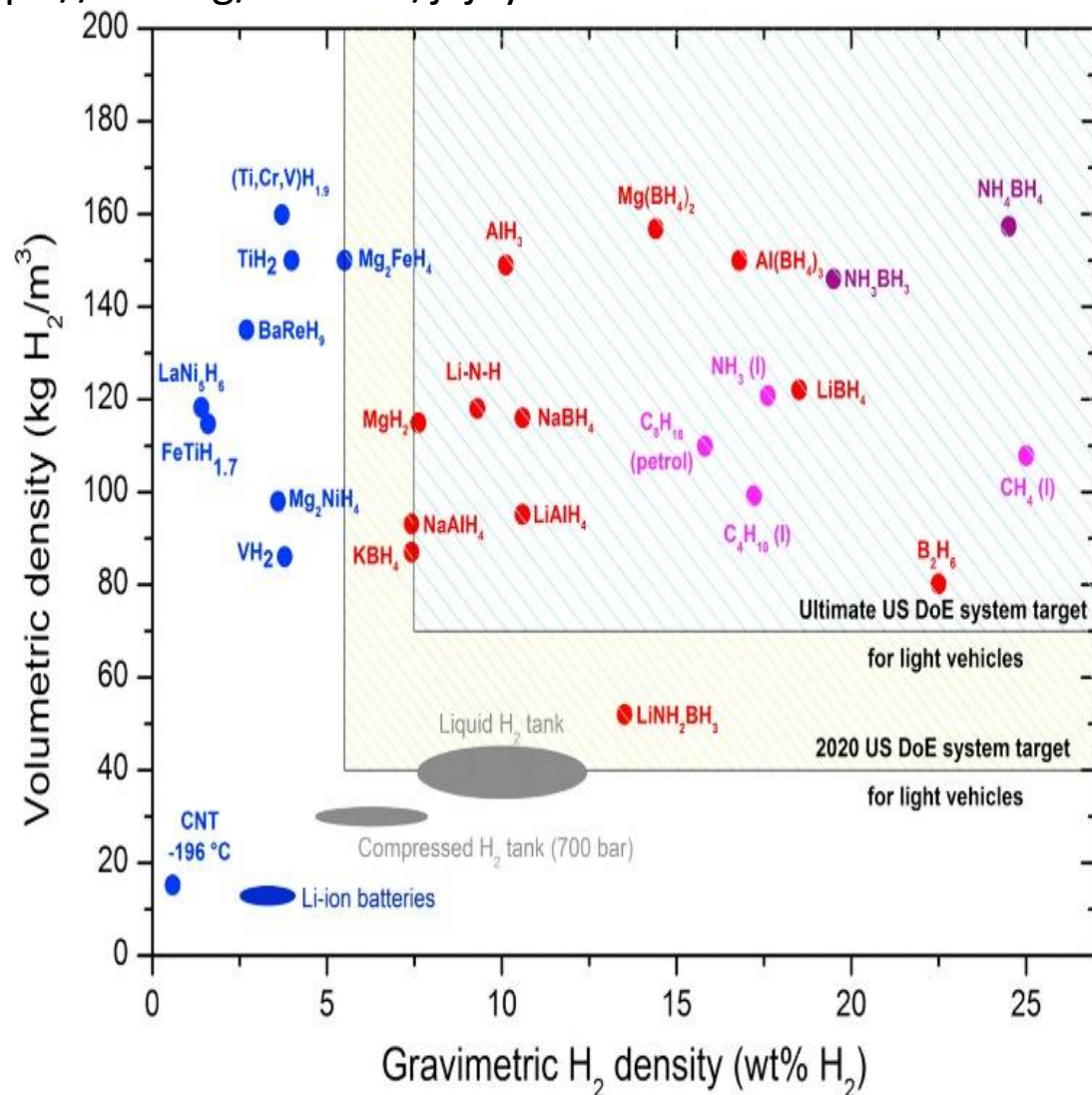
FIGURA 7.6 Efficacia di varie tecniche per l'immagazzinamento dell'idrogeno. Si noti che sia la scala orizzontale che quella verticale sono logaritmiche. [Fonte: R. F. Service, "The Hydrogen Backlash", *Science* 305 (2004): 958-961.]



Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: A critical review

JianweiRenaNicholas M.MusyokaaHenrietta W.LangmiaMkhuluMatheaShijunLiaob

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.195>



<https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>

Conservazione dell'idrogeno: leghe metalliche e grafite

Un modo pratico e sicuro per immagazzinare l'idrogeno per l'uso in veicoli di piccole dimensioni può essere sotto forma di un idruro metallico. Molti metalli, incluse le leghe, assorbono chimicamente grandi quantità di gas idrogeno in modo reversibile. Il metallo viene assorbito e forma idruri metallici incorporando i piccoli atomi di idrogeno negli interstizi della struttura cristallina del metallo. Quindi ***l'idrogeno è presente in forma atomica, non molecolare, all'interno del reticolo, che si espande leggermente per contenere gli atomi.*** Ad esempio, il metallo di titanio assorbe l'idrogeno per formare l'idruro di formula TiH_2 , un composto in cui la densità di idrogeno è il doppio di quella del liquido H_2 . Il riscaldamento del solido rilascia gradualmente l'idrogeno come gas molecolare, che può quindi essere bruciato in aria o ossigeno per alimentare il veicolo.

La ricerca continua nello sforzo di trovare una lega metallica leggera in grado di immagazzinare efficientemente l'idrogeno senza rendere il veicolo eccessivamente pesante. Già i sistemi di idruri metallici esistenti sono più leggeri dei serbatoi pressurizzati necessari per immagazzinare l'idrogeno liquido.

Considerazioni pratiche richiedono che una lega efficiente per immagazzinare idrogeno:

- sia in grado di assorbire rapidamente e in modo reversibile l'idrogeno,
- non diventi fragile dopo molti cicli ripetuti di assorbimento e desorbimento,
- operi in intervalli di pressione e temperatura di 1-10 atm e 0-100 °C,
- non sia così denso da pesare eccessivamente il veicolo,
- non richieda un volume enorme.

Le leghe di lantanio-nichel derivate da LaNi_5 hanno tutte queste caratteristiche tranne una: sono troppo pesanti (%massa di idrogeno < 2), una carenza condivisa da tutti i noti idruri metallici che operano vicino alla temperatura ambiente.

Sono noti molti idruri e leghe più leggere, come MgH_2 e Mg_2NiH_4 , ma non funzionano in modo reversibile in condizioni moderate. La ricerca sui sistemi formati dai metalli più leggeri continua, ma finora non ha successo nella produzione di leghe che soddisfano tutte e cinque le condizioni elencate.



Una delle difficoltà pratiche dell'uso dell'idrogeno come combustibile è la sua tendenza a reagire nel tempo con il metallo in condotte o contenitori di stoccaggio in cui è presente. Questa reazione provoca l'infragilimento del metallo e si deteriora, formando una polvere. Recenti progressi sono stati compiuti nel superare questa difficoltà utilizzando materiali compositi piuttosto che metalli semplici come materiali strutturali per strutture di stoccaggio e trasporto.

Conservazione dell'idrogeno come composto

Per alcune applicazioni, può essere possibile trasportare e immagazzinare idrogeno sotto forma di un liquido energeticamente denso come il metanolo e generarlo quando è richiesto per la produzione di energia. Il toluene, C_7H_8 , è stato proposto come vettore di idrogeno su lunghe distanze; potrebbe essere deidrogenato quando è richiesto l' H_2 . Lo stesso vale per l'acido formico, $HCOOH$.

I composti di boro sono interessanti portatori di idrogeno poiché l'elemento è leggero. Uno di questi sistemi è un sale alcalino (litio o sodio) dello ione boroidruro, BH_4^- .

Per il prototipo di minivan a celle a combustibile, Chrysler ha utilizzato una soluzione al 20% di sodio boroidruro in acqua per "immagazzinare" l'idrogeno. L'idrogeno viene rilasciato quando la soluzione viene pompata su un catalizzatore di rutenio, provocando la reazione redox dell' H^- in boroidruro con l' H in acqua per produrre H_2 :

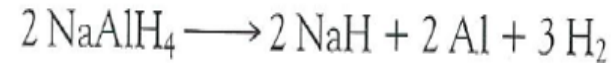


La densità dell'idrogeno nella soluzione di boroidruro è paragonabile a quella dell'idrogeno liquido.

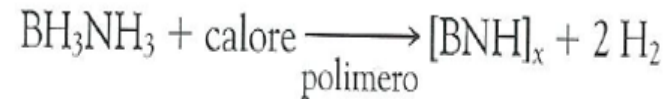
https://wiki2.org/en/Chrysler_Natrium

<https://www.ecomall.com/greenshopping/fuelcellchrysler.htm>

L'analogo del boroidruro, lo ione alanato, AlH_4^- , nella forma del suo sale di sodio è anche un candidato per lo stoccaggio dell'idrogeno nelle celle a combustibile usate nei trasporti:



Diversi composti molecolari del boro, tra cui il borano d'ammonio, BH_3NH_3 , un sistema organoboro-fosforo, sono stati recentemente proposti come trasportatori di idrogeno. Il borano d'ammonio rilascia molecole di idrogeno sequenzialmente in tre stadi, i primi due dei quali si verificano a temperature modeste (100°C), formando un polimero avente la formula minima approssimativa BNH:



➡ L'estrazione dell'ultimo atomo di idrogeno dal polimero BNH produrrebbe un polimero BN che non potrebbe essere riutilizzato.

Nessuno dei sistemi chimici descritti sopra potrebbe tuttavia avere la fonte di idrogeno rigenerativa a bordo di un veicolo; i prodotti dovrebbero essere restituiti a una struttura centrale per il riciclaggio. Ad esempio, il prodotto H_2BO_3^- nel sistema di boroidruro dovrebbe successivamente esser fatto reagire con idruro di magnesio, MgH_2 , che a sua volta è prodotto facendo reagire magnesio metallico con gas idrogeno. Il borano di ammonio può essere riformato dal suo polimero BNH per reazione con idrazina, N_2H_4 , ottenuta dall'ammoniaca, che a sua volta è formata dal processo Haber da idrogeno e gas di azoto.

Combustione di idrogeno

L'idrogeno gassoso può essere combinato con l'ossigeno per produrre calore mediante una combustione a fiamma convenzionale o tramite una combustione a bassa temperatura nei forni catalitici. L'efficienza di combustione, cioè la frazione di energia convertita in energia utile piuttosto che in calore dissipato, è approssimativamente del 25%, all'incirca la stessa della benzina. I principali vantaggi dell'utilizzo dell'idrogeno come combustibile da combustione sono la sua bassa massa per unità di energia prodotta e la minore (ma non zero) quantità di gas inquinanti prodotti dalla sua combustione, se confrontati con altri combustibili.

Anche se a volte si afferma che la combustione dell'idrogeno produce solo vapore acqueo e nessun inquinante, questo in realtà non è vero. Naturalmente, nessun inquinante contenente carbonio, incluso il biossido di carbonio, viene emesso. Poiché la combustione comporta una fiamma, tuttavia, parte dell'azoto proveniente dall'aria utilizzata come fonte di ossigeno reagisce formando ossidi di azoto, NO_x . Viene rilasciato anche un po' di perossido di idrogeno, H_2O_2 . Pertanto, i veicoli a idrogeno non sono in realtà sistemi a emissioni zero. È vero che la temperatura della fiamma più bassa per la combustione di $\text{H}_2 + \text{O}_2$, rispetto a quella dei combustibili fossili con ossigeno, produce intrinsecamente meno NO_x , circa due terzi in meno. Il rilascio di ossido di azoto può essere eliminato utilizzando ossigeno puro anziché aria per bruciare l'idrogeno; in alternativa, può essere ridotto passando i gas di emissione su un convertitore catalitico o abbassando il più possibile la temperatura della fiamma, cosa che si può ottenere riducendo il rapporto tra H_2 e O_2 a metà della quantità stechiometrica.

➡ Nel 2007 la BMW ha introdotto sul mercato in produzione limitata l'*Hydrogen 7*, veicolo alimentato dalla combustione di idrogeno.

LE EMISSIONI...

L'idrogeno è talvolta considerato un combustibile pericoloso a causa della sua elevata infiammabilità ed esplosività; si accende più facilmente rispetto alla maggior parte dei combustibili convenzionali. Sul lato positivo, tuttavia, le fuoriuscite di idrogeno liquido evaporano rapidamente e salgono a alte quote nell'atmosfera (difficoltà di accumulo).

Generazione di elettricità alimentando celle a combustibile con idrogeno

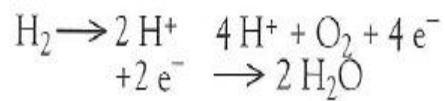
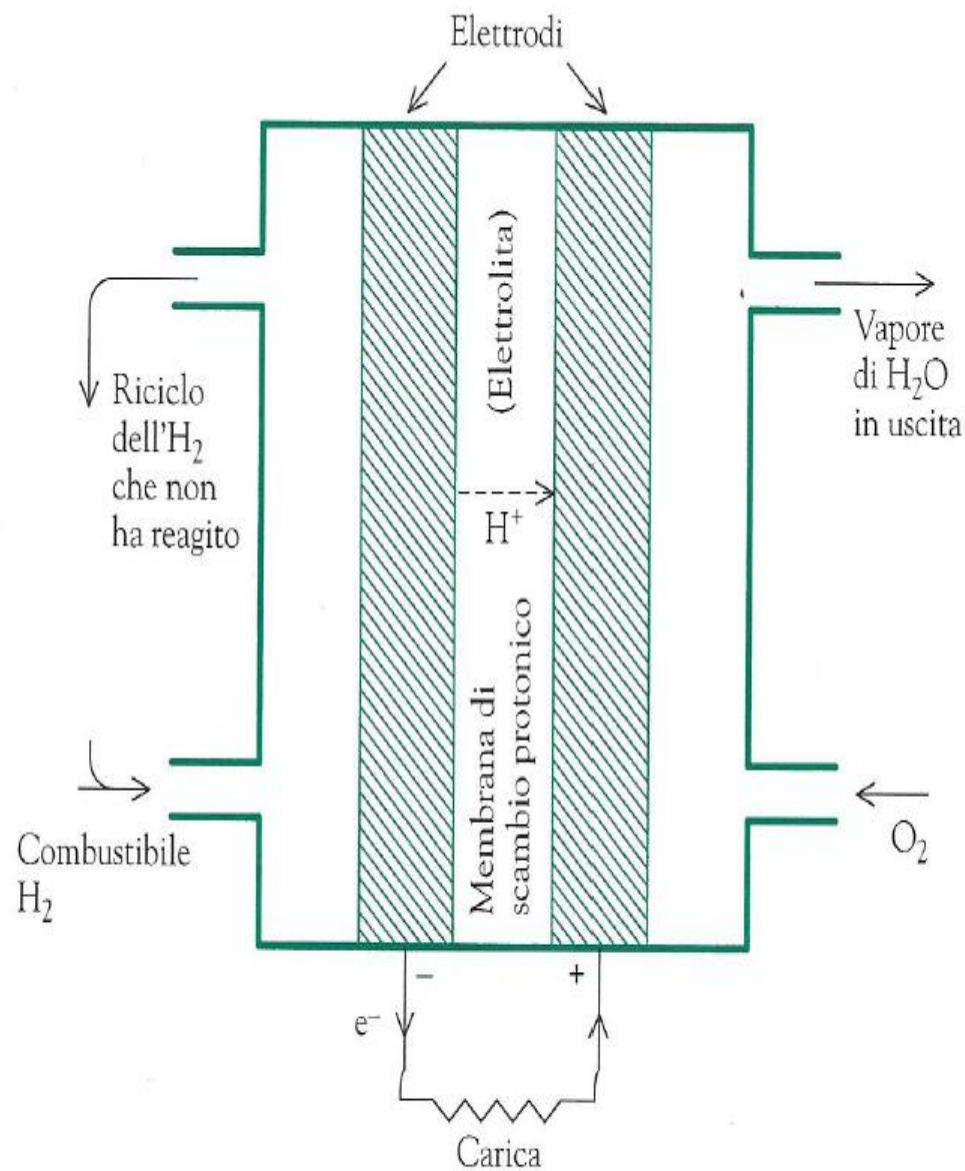
L'idrogeno e l'ossigeno possono essere combinati nelle **celle a combustibile per produrre elettricità** (una tecnologia dell'idrogeno utilizzata anche nei veicoli spaziali). Le pile a combustibile funzionano in modo simile alle batterie, tranne per il fatto che i reagenti vengono forniti continuamente. Nella cella a combustibile idrogeno-ossigeno, i due gas vengono fatti passare ciascuno su elettrodi separati che sono collegati

- tramite un collegamento elettrico esterno attraverso il quale viaggiano gli elettroni, e anche
- da un elettrolita attraverso il quale viaggiano gli ioni.

I componenti di una cella a combustibile, quindi, sono gli stessi di un'operazione di elettrolisi in cui l'acqua verrebbe suddivisa in idrogeno e ossigeno, ma la reazione chimica che si verifica è esattamente l'opposto. Invece di usare l'elettricità per guidare la reazione di elettrolisi, questa viene prodotta. Le celle a combustibile hanno il vantaggio rispetto alla combustione, in quanto viene prodotta una forma di energia più utile (elettricità anziché calore), e il processo non crea gas inquinanti come sottoprodotti. In linea di principio, l'unico prodotto della reazione è l'acqua.

Sulla superficie catalitica del primo elettrodo, il gas H_2 produce ioni H^+ ed elettroni, che viaggiano attorno al circuito esterno al secondo elettrodo, attraverso il quale viene fatto gorgogliare O_2 gassoso. Nel frattempo gli ioni H^+ viaggiano attraverso l'elettrolita e si ricombinano con gli elettroni e l' O_2 per produrre acqua al secondo elettrodo.





Sebbene parte dell'energia di reazione in una cella a combustibile a idrogeno venga necessariamente rilasciata come calore, circa il 20% (a causa della seconda legge della termodinamica), la maggior parte viene convertita in energia elettrica associata alla corrente che scorre tra gli elettrodi.

Motori elettrici, sia alimentati da una pila a combustibile o da una batteria del veicolo, hanno un'efficienza dell'80-85% nel convertire l'energia elettrica in energia meccanica.

Le pile a combustibile attuali nel complesso sono ora efficienti circa il 50-55%; in futuro si potrebbe raggiungere il 70% di efficienza.

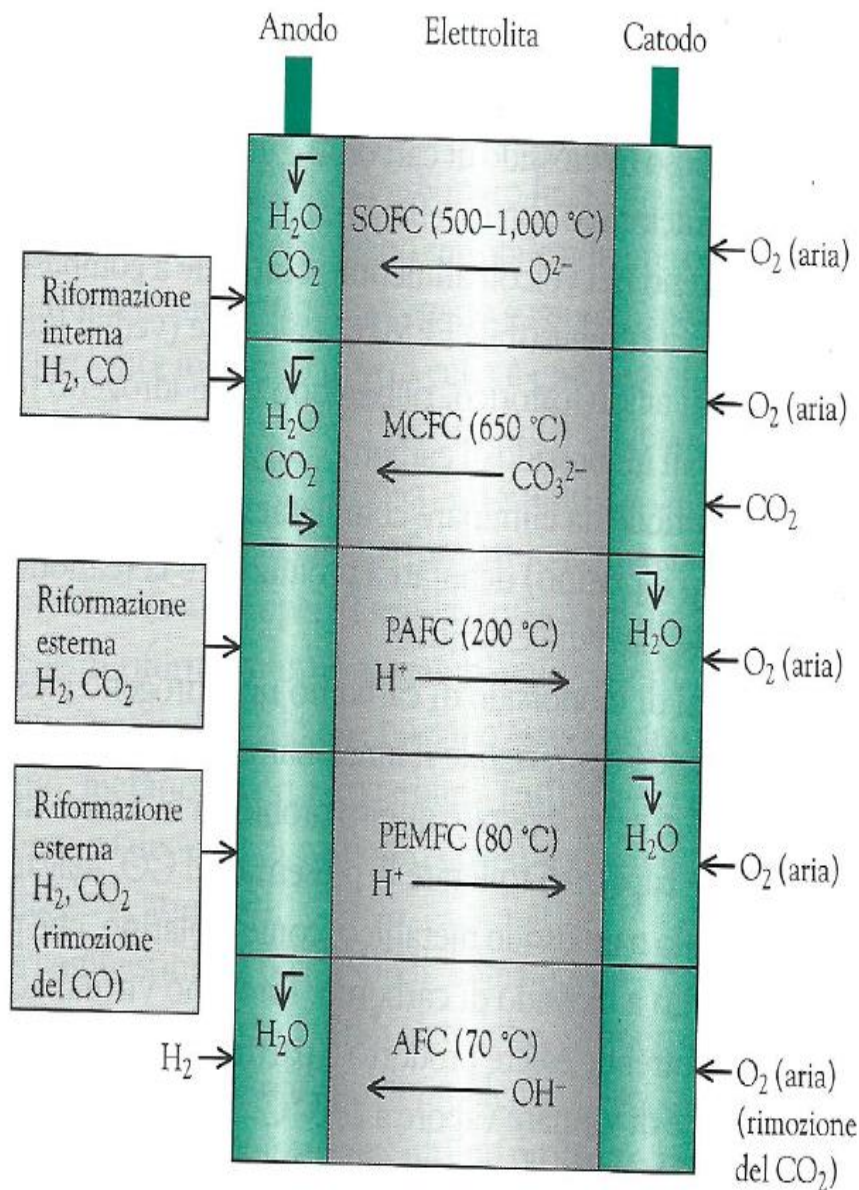
Al contrario, i motori a combustione interna che utilizzano benzina hanno efficienza dal 15 al 25%, i diesel 30-35%.

Sebbene le auto elettriche commerciali siano attualmente alimentate a batterie, i futuri miglioramenti tecnologici potrebbero portare alla loro sostituzione con le pile a combustibile. Nel 2010 Mercedes-Benz ha iniziato a produrre un piccolo numero di auto a celle a combustibile.

Diversi altri produttori di automobili hanno pronti i prototipi di veicoli. I prototipi di autobus che circolano a Vancouver e Chicago utilizzano innovative celle a combustibile per la loro fonte di energia. L'elettrolito utilizzato nelle celle a combustibile di questi veicoli è un polimero sintetico sottile come un capello (circa 100 nm) che funge da membrana protonica a scambio.

La membrana, quando è umida, conduce bene i protoni incorporando gruppi di solfonati. Mantiene anche l'idrogeno e i gas di ossigeno dalla miscelazione.

Gli elettrodi di tali celle a combustibile a membrana elettrolitica polimerica (PEMFC nella figura 7-8) sono composti da grafite, con una piccola quantità di platino dispersa come nanoparticelle in strati sottili (circa 50 nm di spessore) sulla sua superficie. Ogni cella, che funziona a circa 80 ° C, genera circa 0,8 V di elettricità, quindi molte devono essere accatastate insieme in modo da fornire energia sufficiente per il veicolo. Nelle attuali versioni degli autobus, l'idrogeno compresso è immagazzinato in serbatoi sotto il tetto del veicolo



VEDI Più AVANTI
PER GLI ELETTROLITI

FIGURA 7.8 Caratteristiche operative di varie celle a combustibile. [Fonte: B. C. H. Steele e A. Heinzl, "Materials for Fuel Cell Technologies", *Nature* 414 (2001): 345.]

Gli incentivi a sviluppare veicoli che utilizzano celle a combustibile alimentate a idrogeno sono

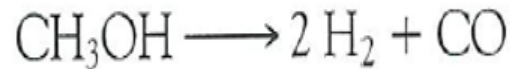
- ridurre lo smog urbano, che è in parte guidato dalle emissioni dei motori a benzina e diesel,
- ridurre il consumo di energia, dal momento che le celle a combustibile sono molto più efficienti nella produzione di energia motrice rispetto ai motori a combustione, e
- ridurre le emissioni di biossido di carbonio, poiché le celle a combustibile alimentate a idrogeno sono prive di carbonio.

Alcuni analisti sottolineano che il costo di migliorare la qualità dell'aria e le emissioni di CO_2 passando il sistema di trasporto a tali veicoli nei prossimi decenni è molto più alto rispetto alle strategie alternative, tra cui la demolizione di vecchie auto, il miglioramento dell'efficienza dei veicoli, la riduzione delle emissioni di NO_x dalle centrali elettriche e catturare e sequestrare le emissioni di CO_2 dalle centrali elettriche. Inoltre, l'idrogeno che fuoriesce nell'aria agisce indirettamente come un gas serra, poiché reagisce con e diminuisce la concentrazione di OH, un risultato che aumenterà leggermente la durata di metano atmosferica e quindi la sua concentrazione, poiché il dissipatore principale per CH_4 è la sua reazione con OH.

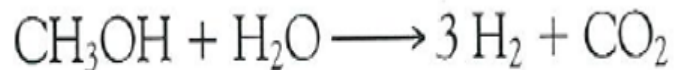


Produzione di idrogeno per le celle a combustibile dai combustibili liquidi

A causa della scarsa praticità di trasporto dell'idrogeno nelle singole auto e camion, tuttavia, esiste una ricerca attiva nella progettazione di sistemi che consentono di estrarla a seconda dei casi da combustibili liquidi, che sono molto più convenienti da trasportare. Ad esempio, nel prossimo futuro, l'idrogeno può invece essere ottenuto come richiesto dal metanolo liquido mediante decomposizione a bordo di quest'ultimo a gas idrogeno usando il rovescio della reazione di formazione di metanolo precedentemente discussa:



Nella versione General Motors di questo processo, l'unità "reformer" opera a 275 ° C e utilizza un catalizzatore di ossido di rame / ossido di zinco per promuovere la reazione. La reazione di spostamento del gas d'acqua viene successivamente utilizzata per reagire il CO nel gas di sintesi con il vapore e fornire un ulteriore gas H₂, dando la reazione generale



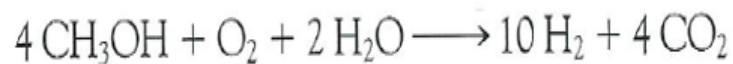
Processi simili sono stati sviluppati per convertire benzina, gasolio, ottano o etanolo acquoso in anidride carbonica e idrogeno. L'idrogeno può essere ottenuto dalla benzina o dal metanolo con un'efficienza del 75% circa e questa può essere la fonte dell'idrogeno nei veicoli a celle a combustibile.

Sfortunatamente, l'attuale PEMFC e le pile a combustibile alcaline (vedere il Problema 7-15), oltre a quella a base di acido fosforico, richiedono tutti idrogeno relativamente puro, libero soprattutto di monossido di carbonio, un gas che si forma nel processo del reformer e difficile per eliminare completamente. Legami di CO ai siti del catalizzatore (ad esempio, platino) destinati a promuovere la reazione delle celle a combustibile e bloccano l'attività catalitica lì.

Anche concentrazioni di monossido di carbonio superiori a 20 ppm nel gas idrogeno rallenta sensibilmente la maggior parte delle celle a combustibile.

Forse un catalizzatore di elettrodi CO tollerante, possibilmente uno che incorpora un secondo metallo o un ossido di metallo e platino, sarà sviluppato in futuro per superare questo problema

ossidando la CO adsorbita al diossido di carbonio. L'idrogeno che è virtualmente privo di monossido di carbonio potrebbe essere prodotto dal metanolo mediante un processo di reforming con vapore ossidativo a 230 ° C:

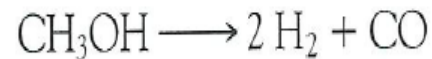


Poiché l'ossigeno è coinvolto come reagente, tuttavia, non tutto il valore di carburante del metanolo viene catturato nel prodotto a base di idrogeno

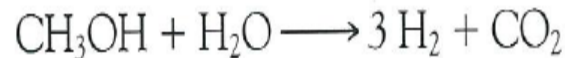
7.30 Produzione di idrogeno per le celle a combustibile a partire da combustibili liquidi

- Pag
- prec

A causa delle difficoltà pratiche del trasporto dell'idrogeno all'interno dei veicoli, la ricerca è attivamente impegnata nel tentativo di progettare sistemi che ne permettano l'estrazione, quando serve, da combustibili liquidi, che sono molto più facili da trasportare. Per esempio, nel prossimo futuro, l'idrogeno potrebbe essere ottenuto all'occorrenza a partire dal metanolo liquido attraverso la decomposizione di questo realizzata direttamente a bordo del veicolo per generare idrogeno gassoso, utilizzando la reazione inversa di quella di formazione del metanolo discussa in precedenza:



Nella versione di questo processo progettata dalla General Motors, l'unità "riformatrice" opera a 275 °C e utilizza un catalizzatore di ossido di rame/ossido di zinco per promuovere la reazione. Quindi attraverso la reazione di spostamento del gas d'acqua il CO nel gas di sintesi viene fatto reagire col vapore formando ulteriore H₂ gassoso, secondo la reazione globale



- Celle a combustibile per centrali elettriche
- Altri usi per le celle a combustibile
- Auto elettriche alimentate da batterie

Come la cella a combustibile a carbonato fuso, quella basata sugli **ossidi solidi** (SOFC nella Figura 7.8) è molto meno sensibile alla presenza di impurità di monossido di carbonio nel combustibile idrogeno gassoso rispetto alle altre celle a combustibile. L'elettrolita in questo tipo di cella è una miscela ceramica di ossidi di zirconio e ittrio. L'**anione ossido**, O^{2-} , prodotto dall'ossigeno gassoso, trasporta la carica fra gli elettrodi, spostandosi attraverso il solido dal catodo all'anodo man mano che il combustibile viene consumato formando acqua in corrispondenza dell'anodo. L'alta temperatura a cui opera la cella a ossidi solidi (fino a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) permette al combustibile di riformarsi internamente e di produrre ioni idrogeno senza l'uso di catalizzatori costosi, di modo che possano essere usati come combustibile, al posto di idrogeno, metano e altri idrocarburi. Tuttavia in corrispondenza dell'anodo tendono a formarsi depositi di carbonio che alle alte temperature raggiunte possono anche rimanervi attaccati.

La cella a combustibile a ossidi solidi, come quella a carbonato fuso, è utilizzabile dal punto di vista pratico in centrali elettriche, essendo la sua efficienza energetica alta. Entrambi i tipi di cella soffrono di problemi pratici con gli elettrodi e della formazione di depositi di carbonio. Quest'ultimo problema per le celle a combustibile a ossidi solidi può essere superato abbassandone la temperatura a cui operano.

Subscribe to the FT



FINANCIAL TIMES

HOME WORLD US COMPANIES MARKETS OPINION WORK & CAREERS LIFE & ARTS

Special Report **The Future of the Car: Asia**

Hydrogen vehicles

+ Add to myFT

Japan is betting future cars will use hydrogen fuel cells

Honda and Toyota think the technology's superior energy density will triumph over batteries



Save



Le auto fuel cell sono un'idiozia, parola di Elon Musk di Tesla

2013



<https://www.carthrottle.com/post/engineering-explained-5-reasons-why-hydrogen-cars-are-stupid/>

<http://www.autoexpress.co.uk/car-news/electric-cars/93180/hydrogen-fuel-cell-do-hydrogen-cars-have-a-future>

<https://www.cnbc.com/2019/02/21/musk-calls-hydrogen-fuel-cells-stupid-but-tech-may-threaten-tesla.html>