

UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche



Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica

Tesi di laurea magistrale

**Studio di sistemi relativi al Power-to-Hydrogen: stato dell'arte
dello storage e sua modellazione mediante Python**

**Study of systems related to Power-to-Hydrogen: state of art of
the storage and its modeling using Python**

Relatore:

Chiar.mo Prof. Gabriele Comodi

Candidato:

Luca Ciotti

Correlatore:

Dott. Ing. Mosé Rossi

Anno Accademico 2021/2022

*Da qualche parte,
qualcosa di incredibile è in attesa di essere scoperto.*

(Carl Sagan)

INDICE

| | |
|----------------------------|----------|
| <i>INTRODUZIONE</i> | 9 |
|----------------------------|----------|

| | |
|--|-----------|
| <i>CAPITOLO 1 – Scenario energetico attuale</i> | 12 |
|--|-----------|

| | | |
|---------|---|----|
| 1.2 | Ruolo dell'idrogeno nella transizione energetica..... | 12 |
| 1.2.1 | I limiti dell'energia rinnovabile..... | 13 |
| 1.2.2 | L'accumulo di energia..... | 14 |
| 1.2.2.1 | Sistemi meccanici..... | 14 |
| 1.2.2.2 | Batterie..... | 17 |
| 1.2.2.3 | Condensatori e supercondensatori..... | 18 |
| 1.2.2.4 | Idrogeno..... | 19 |
| 1.2.3 | L'importanza dell'idrogeno..... | 20 |
| 1.3 | Economia dell'idrogeno..... | 22 |
| 1.4 | Produzione, stoccaggio ed utilizzo dell'idrogeno..... | 24 |

| | |
|--|-----------|
| <i>CAPITOLO 2 – L'idrogeno ed il suo stoccaggio</i> | 30 |
|--|-----------|

| | | |
|-------|--|----|
| 2.1 | Proprietà generali dell'idrogeno..... | 30 |
| 2.2 | Il problema dello stoccaggio..... | 31 |
| 2.3 | Tipologie di stoccaggio dell'idrogeno esistenti..... | 34 |
| 2.3.1 | Stoccaggio allo stato gassoso..... | 34 |
| 2.3.2 | Stoccaggio allo stato liquido..... | 36 |
| 2.3.3 | Stoccaggio mediante materiali (o “allo stato solido”)..... | 38 |
| 2.3.4 | Idruri metallici elementari..... | 39 |
| 2.3.5 | Idruri intermetallici..... | 40 |
| 2.3.6 | Idruri metallici complessi..... | 40 |
| 2.3.7 | Idruri chimici..... | 41 |

CAPITOLO 3 – Idruri metallici **42**

| | |
|--|----|
| 1.2 L'idrogeno nei metalli..... | 43 |
| 1.3 Termodinamica della trasformazione metallo-idruro..... | 44 |
| 1.4 Cinetica di reazione..... | 49 |
| 1.5 Tecniche e sviluppi recenti..... | 50 |
| 1.5.1 Riduzione di scala..... | 51 |
| 1.5.2 Catalisi..... | 52 |

CAPITOLO 4 – Modellazione **53**

| | |
|---|----|
| 4.1 L'importanza dei modelli matematici..... | 53 |
| 4.2 Modello matematico..... | 54 |
| 4.2.1 Cinetica di reazione..... | 55 |
| 4.2.2 Pressione di equilibrio..... | 56 |
| 4.2.3 Bilancio di massa dell'idrogeno gassoso..... | 58 |
| 4.2.4 Bilancio di massa dell'idruro metallico..... | 59 |
| 4.2.5 Bilancio di energia..... | 59 |
| 4.2.6 Sistema di equazioni e condizioni iniziali..... | 61 |

CAPITOLO 5 – Risultati e discussione **62**

| | |
|--|----|
| 5.1 Parametri e proprietà del sistema..... | 62 |
| 5.2 Simulazione e validazione modello..... | 65 |
| 5.2.1 Fase di assorbimento..... | 65 |
| 5.2.2 Fase di desorbimento..... | 73 |

CAPITOLO 6 – Conclusioni **79**

| | |
|-----------------------|----|
| <i>APPENDICE A</i> | 82 |
| <i>REFERENZE</i> | 91 |
| <i>RINGRAZIAMENTI</i> | 94 |

Simboli ed abbreviazioni

| Simbolo | Descrizione | Unità di misura | Simbolo | Descrizione | Unità di misura |
|------------|-----------------------------|--------------------------------------|------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| t | Tempo | s | k | Costante cinetica | 1/s |
| m | Massa | kg | E | Energia di attivazione | J/mol |
| \dot{m} | Portata in massa | kg/s | x | Contenuto di idrogeno | kg _{H2} /kg _s |
| \dot{Q} | Flusso di scambio termico | J/s | SC | Coefficiente stechiometrico | - |
| T | Temperatura | K | MW | Peso molecolare | kg/mol |
| P | Pressione | bar | U | Energia interna | J |
| r | Reaction rate | kg _{MH} /kg _s /s | h | Entalpia specifica | J/kg |
| V | Volume | m ³ | C | Capacità termica | J/K |
| ρ | Densità | kg/m ³ | ϵ | Efficienza scambio termico | - |
| ΔH | Variazione di entalpia | J/mol | c | Calore specifico | J/(kg*K) |
| ΔS | Variazione di entropia | J/(mol*K) | wt% | Percentuale in peso di idrogeno | - |
| R | Costante universale dei gas | J/(mol*K) | a | Coefficienti funzione polinomiale | - |

| Abbreviazione | Significato | Abbreviazione | Significato |
|---------------|---------------|----------------|------------------|
| in, out | input, output | d | desorbimento |
| eq | equilibrio | MH | idruro metallico |
| tot | totale | H ₂ | idrogeno |
| f | fluido | s | solido |
| a | assorbimento | c | contenitore |

INTRODUZIONE

L'incontrollato utilizzo dei combustibili fossili nel corso dell'ultimo secolo, non solo ne sta provocando il relativo esaurimento a livello globale, ma ha già causato gravi conseguenze ambientali quali l'inquinamento ed il cambiamento climatico. L'aspetto fondamentale è che non si sta parlando di un rischio futuro, ma di problematiche che sono già presenti. Quando si sente dire che la temperatura media globale è aumentata di 1 °C può sembrare un valore modesto, ma nasconde conseguenze preoccupanti. Prima di tutto, questa media globale tiene conto anche degli oceani, i quali sono più lenti a riscaldarsi. Sulla terraferma possiamo già parlare di un incremento di 1,5 °C e che provoca eventi climatici estremi nella nostra vita quotidiana, come ad esempio ondate di caldo sempre più frequenti, grandinate improvvise, ecc.

È chiaro che la sofferenza del pianeta è legata alle attività dell'uomo e in particolar modo all'utilizzo dei combustibili fossili: il riscaldamento, i trasporti, l'industria e l'abbattimento delle foreste per l'allevamento o la coltivazione hanno immesso nell'atmosfera enormi quantità di anidride carbonica ed altri gas serra. Per rimanere sotto la soglia dei 2 °C di innalzamento della temperatura globale, considerata oggi il punto di non ritorno del cambiamento climatico, è possibile immettere in atmosfera solamente 700 miliardi di tonnellate di CO₂ da oggi a quando si raggiungerà l'obiettivo di zero emissioni a livello mondiale. Attualmente, l'emissione annua di anidride carbonica si attesta attorno ai 42 miliardi di tonnellate, di cui ben 33 a scopo energetico: con una tendenza di questo genere, in 16-17 anni si esaurirà quello che viene definito il "carbon budget" a disposizione.

In uno scenario del genere, l'umanità è chiamata alla costruzione di un sistema energetico nuovo e sostenibile, con lo scopo di ridurre l'emissione di gas serra e, allo stesso tempo, rispondere ad una domanda energetica sempre crescente.

Le fonti energetiche rinnovabili, come l'energia solare, eolica, geotermica e delle maree, sono la principale soluzione per una transizione verso un sistema energetico a basso impatto ambientale. Tuttavia, la natura intrinseca di queste fonti rende la produzione di energia rinnovabile di tipo intermittente, non programmabile e difficile da utilizzare direttamente negli usi finali.

In questo panorama, l'idrogeno sembra essere una valida soluzione per risolvere le problematiche legate all'accumulo, al trasporto e alla conversione dell'energia rinnovabile su larga scala. Infatti, la molecola d'idrogeno, priva di carbonio e caratterizzata da alta densità energetica specifica [J/kg], può essere destinata ad un ampio spettro di utilizzi, senza generare alcun tipo di emissione inquinante.

L'idrogeno, inoltre, a differenza dei metodi tradizionali utilizzati per l'accumulo di energia quali le batterie, i condensatori, il pompaggio idroelettrico, ecc., permette lo stoccaggio di grandi quantità di energia e per lunghi periodi di tempo. Tuttavia, per raggiungere un'adozione su scala mondiale di queste tecnologie è di fondamentale importanza che tutta la filiera legata all'idrogeno, ossia produzione, accumulo e utilizzo, sia competitiva in termini di costi e prestazioni rispetto ai vettori energetici tradizionali.

L'utilizzo dell'idrogeno a livello industriale e domestico ad oggi non è ancora praticabile a causa di alcuni limiti tecnologici, tra i quali spicca il problema legato al suo stoccaggio. L'idrogeno è caratterizzato da una bassissima densità in condizioni standard: 1 kg di gas occupa circa 11 m³; pertanto, per realizzare sistemi di accumulo che siano compatti ed efficienti, la sua densità di stoccaggio deve essere aumentata. Generalmente l'idrogeno può essere stoccato come gas compresso, liquido criogenico oppure allo stato solido, tramite la formazione di legami fisici o chimici con opportuni materiali. Tra queste tecniche, lo stoccaggio allo stato solido mediante idruri metallici ha dimostrato di poter risolvere alcuni dei limiti legati all'accumulo grazie ad un'elevata capacità di stoccaggio, un'elevata efficienza, alti standard di sicurezza e fasi di carica e scarica reversibili.

In questo contesto s'inserisce il presente lavoro di tesi il cui scopo è quello di studiare ed analizzare le caratteristiche fisiche e chimiche della trasformazione metallo-idruro ed in seguito costruire un modello numerico dinamico che permetta di simulare, studiare ed ottimizzare il comportamento e le prestazioni di un sistema di stoccaggio di idrogeno ad idruri metallici. In particolare, tale modello sarà utilizzato all'interno del Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche (DIISM) dell'Università Politecnica delle Marche (UNIVPM) per descrivere la fase di stoccaggio dell'impianto *Power-to-Hydrogen* che verrà allestito.

Il modello numerico a parametri concentrati (quindi di tipo 0D) è stato costruito in ambiente di programmazione Python che si rivela particolarmente adatto per la simulazione di sistemi reali e per l'analisi dei dati ottenuti. Le equazioni matematiche che permettono la modellazione di questi sistemi di stoccaggio sono state scelte attraverso una lunga ed attenta analisi delle relazioni disponibili in letteratura. Tale modello viene in seguito simulato e validato mediante un confronto dei risultati ottenuti con dati sperimentali e numerici disponibili in letteratura.

Di conseguenza, il presente elaborato si configura come un punto di partenza per la modellazione numerica di sistemi di stoccaggio ad idruri metallici che permette di simularne le prestazioni al variare dei principali parametri operativi e della tipologia di metallo, o lega, utilizzata. Il modello costruito potrà essere utilizzato (andando oltre allo scopo della tesi) all'interno di uno schema di simulazione più ampio, che coinvolga anche gli aspetti riguardanti la produzione (elettrolisi) e l'utilizzo (fuel cell) dell'idrogeno che costituisce un sistema idrogeno integrato (*Power-to-Power*), ossia un sistema che,

accoppiato con la produzione da rinnovabili, in futuro potrà essere utilizzato per dare flessibilità alla rete energetica nazionale.

Nel primo capitolo di questo elaborato viene presentato il panorama energetico in cui si trova la società moderna, ponendo attenzione sui problemi legati all'utilizzo eccessivo delle fonti energetiche tradizionali e sul rapido sviluppo dell'energia rinnovabile. In questo contesto s'introduce, come soluzione eco-sostenibile ai problemi relativi al trasporto e all'accumulo di energia prodotta da fonti rinnovabili, il tema dell'idrogeno. Vengono infine descritti tutti i processi maggiormente utilizzati per la produzione, lo stoccaggio e l'utilizzo dell'idrogeno come vettore energetico.

Nel secondo capitolo viene affrontato il problema relativo all'immagazzinamento dell'idrogeno e vengono descritte tutte le tecniche utilizzate in questo ambito, evidenziando per ognuna di queste i punti di forza, di debolezza e i settori in cui si sono affermate.

Nel terzo capitolo viene approfondito l'argomento relativo allo stoccaggio d'idrogeno allo stato solido per mezzo degli idruri metallici, analizzando la termodinamica e la cinetica che li caratterizza. Viene inoltre posta l'attenzione sui principali processi chimici e fisici che vengono utilizzati per migliorare le prestazioni dei metalli e delle leghe in ambito termodinamico e cinetico.

Nel quarto capitolo si presenta il modello matematico che simula le prestazioni di un sistema di stoccaggio ad idruri metallici. In particolare, vengono descritte nel dettaglio le equazioni matematiche utilizzate e tutte le ipotesi formulate al fine di semplificare la scrittura del modello e i calcoli numerici.

Nel quinto capitolo vengono innanzitutto elencati i parametri costruttivi ed operativi utilizzati nella modellazione in ambiente Python. Il modello numerico viene validato mediante un confronto con dati sperimentali presenti in letteratura e vengono riportati i risultati sia in termini qualitativi che quantitativi.

Infine, nel sesto ed ultimo capitolo, sono riportate le conclusioni del lavoro.

CAPITOLO 1 – Scenario energetico attuale

1.1 - Ruolo dell'idrogeno nella transizione energetica

Fin dall'antichità, la società umana si è sviluppata in base alle risorse energetiche che erano disponibili. Per millenni il fabbisogno energetico annuale di un individuo non raggiungeva una tonnellata equivalente di petrolio (*tep*). Dal 1900 ad oggi, con l'avvento della rivoluzione industriale, c'è stato un aumento esponenziale del fabbisogno di energia primaria e solo negli ultimi quarant'anni questo è quasi raddoppiato, arrivando a 12 Gtep all'anno.

La rapida crescita della popolazione mondiale e il desiderio comune di migliorare il proprio stile di vita sono le principali cause di tale aumento della domanda di energia [1].

Attualmente, i combustibili fossili come petrolio, gas naturale e carbone forniscono più dell'80% dell'energia consumata nel mondo [2]. Queste fonti energetiche sono però limitate. Recenti stime indicano, ad esempio, che il petrolio ed il gas naturale potrebbero esaurirsi rispettivamente nei prossimi 40 e 60 anni [2]. La scarsità e, allo stesso tempo, l'eccessiva dipendenza da queste fonti fossili, unita ai problemi generati dal loro utilizzo come l'emissione di gas serra che alterano il clima e l'impatto negativo sulla salute umana dovuta all'inquinamento dell'aria, mettono in serio pericolo l'economia e la sicurezza globale dell'ambiente.

In un panorama del genere è ovvia, ed urgente, la necessità di trovare fonti energetiche alternative e sostenibili per rimpiazzare i combustibili fossili. Negli ultimi anni la spinta ambientalista e il desiderio comune di rafforzare a garantire la sicurezza del sistema energetico hanno portato tutta l'Europa a dare inizio ad una forte transizione verso la produzione e l'utilizzo di energia rinnovabile. Soprattutto quattro Paesi – Spagna, Italia, Germania e Regno Unito – si sono uniti per lo sviluppo di energia solare ed eolica con un massiccio programma d'incentivi che ha generato un prevedibile e redditizio mercato delle dimensioni di circa 100 GW di soli pannelli solari [21]. In Fig.1 si può visualizzare la rapida crescita dell'energia prodotta attraverso le *fonti rinnovabili* che c'è stata in Italia a partire dal 2007 [8].

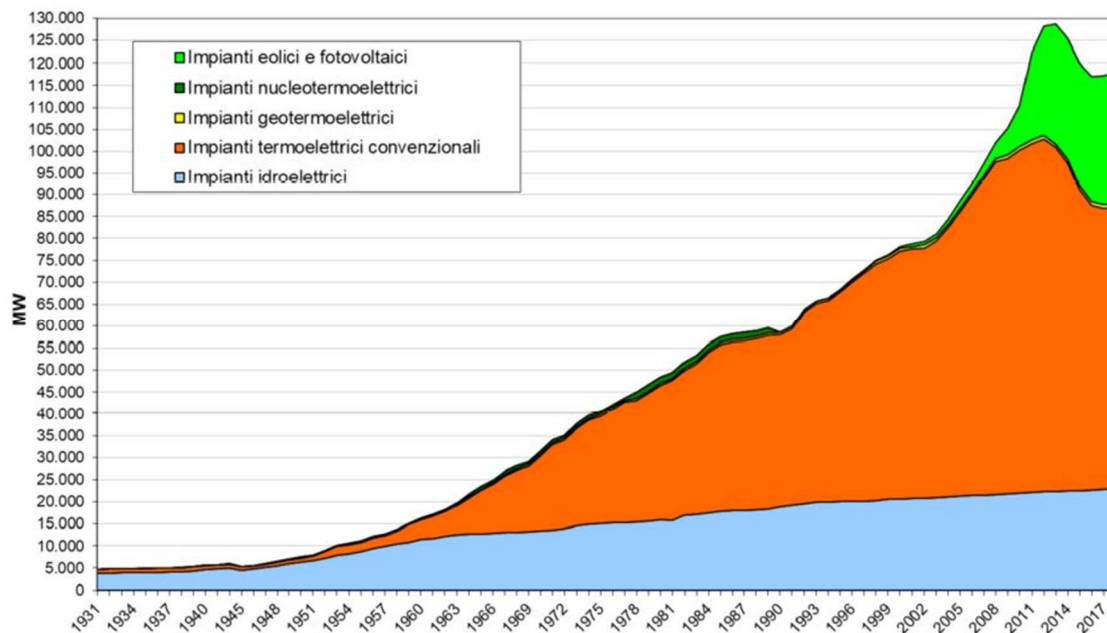


Fig. 1 - Potenza lorda installata in Italia dal 1931 ad oggi [8].

1.1.1 – I limiti dell’energia rinnovabile

Il termine “*rinnovabile*” coglie l’essenza di questo tipo di energia, ossia la capacità di essere disponibile in natura e rigenerarsi continuamente, senza l’intervento dell’uomo, in maniera spontanea e in quantità tendenzialmente inesauribile [3]. Un’energia che, rispetto a quella prodotta dalle fonti convenzionali, è in grado di ridurre drasticamente il livello di emissioni inquinanti e di gas serra. Sole, forza del vento o dell’acqua, calore della terra: produrre energia rinnovabile vuol dire utilizzare questi elementi che sono presenti in natura in maniera abbondante e diffusa anche se non presenti simultaneamente in tutti i luoghi terrestri [3].

Tuttavia ci sono numerosi problemi legati anche all’utilizzo di tali fonti energetiche. Ad esempio, gli impianti di produzione sono in genere distanti dal punto da dove proviene la domanda e di conseguenza il trasporto dell’energia rappresenta una criticità. Anche la natura di queste fonti energetiche, che sono intermittenti ed imprevedibili, rende la produzione rinnovabile di tipo *non programmabile* creando un inevitabile discrepanza tra la generazione e la domanda di energia [1, 4]. Infine, l’elettricità prodotta è difficile da utilizzare in maniera diretta nei cosiddetti settori “hard-to-abate”, ovvero tutti quei settori con emissioni di CO₂ più difficili da ridurre rispetto ad altri (ad es. processi che utilizzano alta intensità energetica, aviazione, ecc.) [14].

L’accumulo dell’energia è quindi un aspetto particolarmente importante per le energie rinnovabili.

1.1.2 – L’accumulo di energia

I principali sistemi di accumulo dell'energia elettrica sono di tipo chimico (idrogeno), elettrochimico (batterie), elettromagnetico (condensatori) e meccanico (volani, aria compressa, aria liquefatta o bacini idroelettrici).

1.1.2.1 – Sistemi meccanici

I sistemi *meccanici*, quali il pompaggio idroelettrico (PHS – Pumped Hydro Storage), i sistemi ad aria compressa (CAES – Compressed Air Energy Storage), ad aria liquefatta (LAES - Liquid Air Energy Storage) e a volano (FES – Flywheel Energy Storage) sono tecnologie fondamentali nella gestione della non programmabilità delle fonti energetiche rinnovabili [16].

I sistemi PHS sono ormai consolidati (le prime installazioni risalgono a fine 1800 in Italia e Svizzera [17]) e si basano sulla trasformazione del surplus di energia elettrica prodotta in energia potenziale andando a raccogliere l’acqua in bacini situati ad alta quota (Fig. 2). Lo schema di funzionamento prevede: un accumulo di energia elettrica nei periodi di bassa richiesta, con acqua inviata dal bacino di bassa quota a quello di alta quota (pompaggio); la produzione di energia elettrica durante i periodi di elevata richiesta grazie alla massa d’acqua nel bacino di alta quota (turbinaggio). L’accumulo tramite pompaggio idroelettrico presenta molti vantaggi: maturità tecnologica, lunghi periodi di accumulo, efficienza globale del sistema del 70-80% e disponibilità istantanea dell’energia accumulata. Inoltre, il “cuore” del sistema è l’acqua, ovvero un liquido pulito e disponibile in natura. Tuttavia, questo sistema presenta due limiti principali: necessita di ampi spazi e morfologie territoriali particolari e richiede un opportuno salto di quota tra i bacini [16].

L’accumulo ad aria compressa (CAES) consiste nell’impiegare l’energia elettrica prodotta in eccesso dagli impianti eolici e fotovoltaici per comprimere l’aria che, una volta stoccata in camere sotterranee ermetiche, viene poi rilasciata quando è necessario attraverso una turbina a gas che genera elettricità (Fig. 3). Il risparmio che si può ottenere è di circa il 40% di gas per la produzione della stessa quantità di energia elettrica. L’aria compressa rappresenta un ottimo sistema per l’accumulo di energia, ma nasconde però un’importante limitazione: manca un sistema che immagazzini il calore prodotto durante la fase di compressione per cui la struttura perde gran parte dell’energia durante la compressione [16].

Un’interessante alternativa ai sistemi CAES è costituita dagli impianti LAES, impianti in cui il mezzo di accumulo è costituito da aria liquefatta. In questo caso l’aria viene liquefatta attraverso un processo di criogenizzazione e immagazzinata in serbatoi a bassa pressione (Fig. 4) [23]. In un litro di aria

liquida sono stoccati circa 700 litri di aria ambiente. Successivamente, quando è richiesta energia, il liquido viene pompato per portarlo ad alta pressione e trasformato nuovamente in gas, attraverso somministrazione di calore. Il gas caldo può quindi essere utilizzato per produrre elettricità in una turbina [23]. In Gran Bretagna, precisamente a Bury, vicino Manchester, nel 2018 è entrata in funzione la prima centrale pilota al mondo che impiega su scala commerciale la tecnologia LAES, con una potenza installata di 5 MW e una capacità di accumulo pari a 15 MWh, sufficiente ad alimentare 5.000 abitazioni di medie dimensioni per almeno 3 ore. L'efficienza complessiva di un LAES è ancora molto bassa ma può essere incrementata grazie allo sfruttamento dell'energia termica di scarto dei processi industriali. Nel caso dell'impianto di Bury si arriva a un rendimento del 60-75% attraverso l'accoppiamento ad un impianto di produzione di elettricità [22].

Infine, i sistemi FES (Fig. 5) rappresentano una tecnologia nella quale l'energia viene accumulata sotto forma di energia cinetica, ma hanno un impiego del tutto marginale rispetto ai sistemi PHS e CAES. Sono infatti utili per smorzare rapidamente le fluttuazioni di energia prodotta da parchi eolici e fotovoltaici, ma non risultano idonei per accumuli di lunga durata [16].

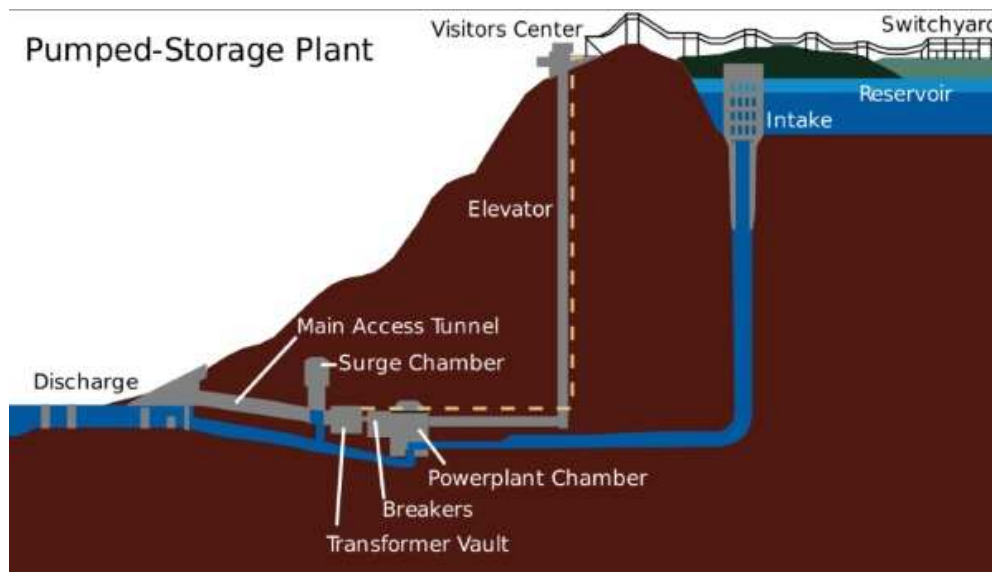


Fig. 2 – Funzionamento di un impianto PHS [24].

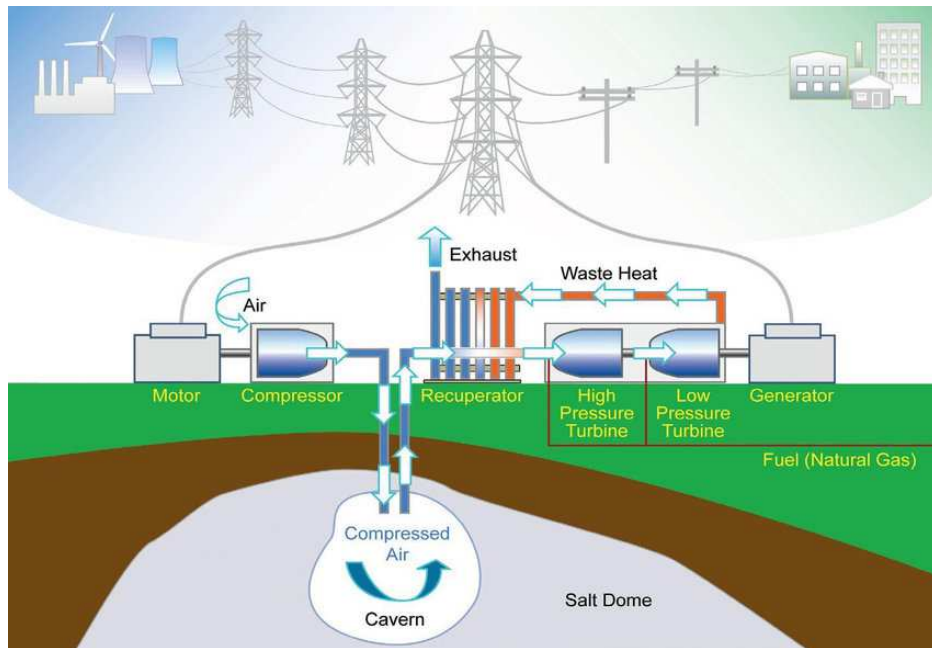


Fig. 3 – Schema impiantistico di un sistema CAES [20].

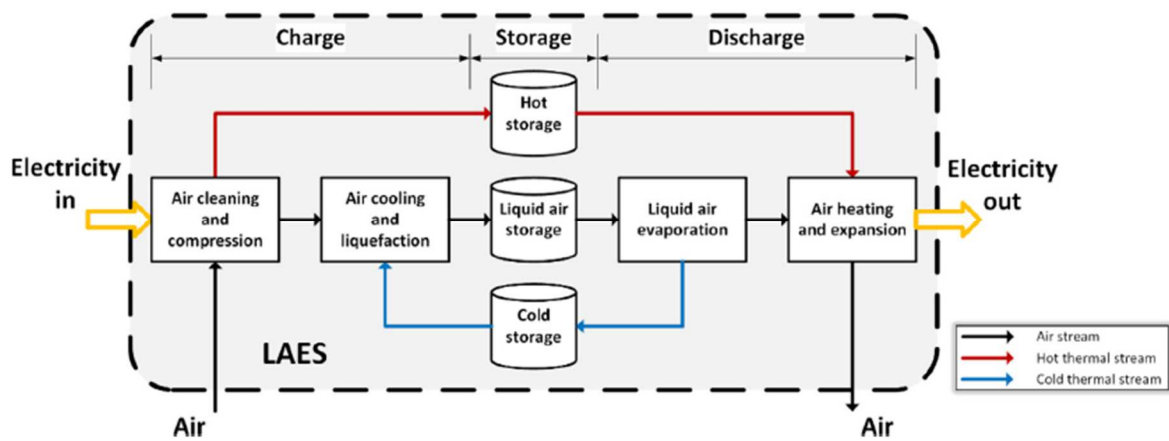


Fig. 4 – Schema di funzionamento di un sistema LAES [23].

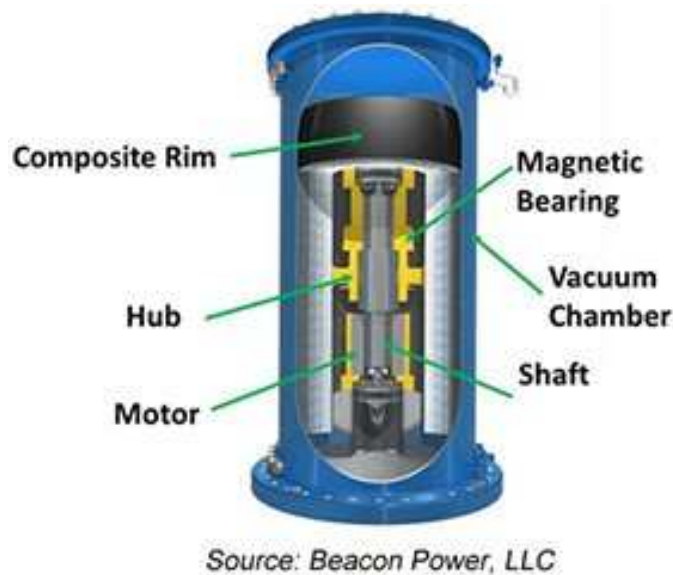


Fig. 5 – Schema strutturale di un sistema FES [25].

1.1.2.2 – Batterie

Nel panorama dei sistemi di energy storage, le batterie stanno assumendo un ruolo sempre più importante. Si tratta di una tecnologia di accumulo molto diffusa e imprescindibile per lo sviluppo delle fonti rinnovabili. La maggior parte dei sistemi di storage elettrochimico attualmente operativi utilizza batterie al litio (Fig. 6). Il funzionamento di carica e scarica di queste batterie, la cui struttura è composta da un elettrodo positivo (catodo in litio) ed un elettrodo negativo (anodo in carbonio), si realizza tramite reazioni chimiche che consentono di accumulare e restituire energia [18]. Le batterie al litio presentano caratteristiche tecnologiche interessanti per le applicazioni energetiche, tra cui la modularità, l'elevata densità energetica in termini volumetrici e l'alta efficienza di carica e scarica, che può superare il 90% a livello di modulo [18]. Sono inoltre disponibili sia come sistemi mobili che stazionari e, cosa molto importante, l'alternanza delle fasi di carica e scarica avviene senza emissioni dannose o rumorose. I limiti principali riguardano i costi elevati dei materiali (ad esempio il Litio), l'impossibilità di immagazzinare grandi quantità di energia elettrica per lunghi periodi di tempo e il degrado delle prestazioni nel tempo [16, 17].

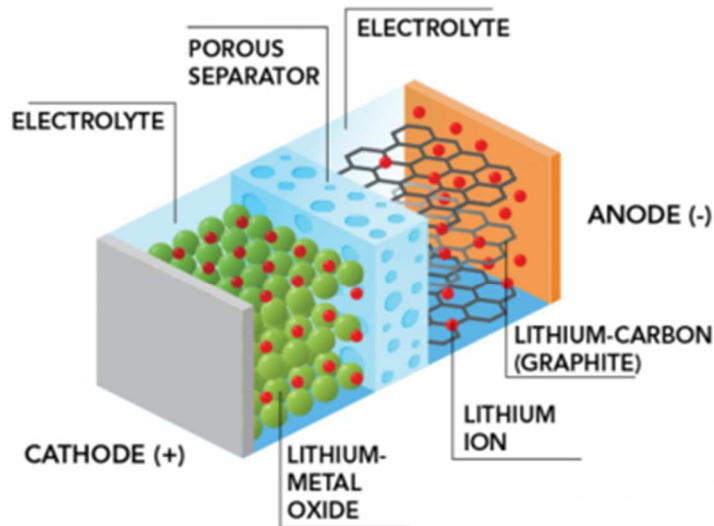


Fig. 6 – Schema di una batteria al litio [26].

1.1.2.3 – Condensatori e supercondensatori

Nel novero dei sistemi di accumulo dell'energia si trovano anche i condensatori e, ancor più, i supercondensatori. Un condensatore è costituito da due armature conduttive, che formano anodo e catodo, e un materiale isolante posizionato tra questi due. Quando si applica una tensione tra anodo e catodo, le cariche elettriche si depositano sulle armature realizzando il processo di accumulo di energia (Fig. 7) [27]. I condensatori possono immagazzinare una minima quantità di energia se paragonati alle batterie, ma la loro carica o scarica può avvenire istantaneamente in quanto la loro resistenza interna è quasi nulla e non intervengono reazioni chimiche particolarmente lente. I supercondensatori sono una tecnologia derivante da quella dei classici condensatori, ma a differenza di questi possono contare su efficienze molto elevate (98%) e su una maggior quantità di carica elettrica accumulabile (si passa dall'ordine dei mF fino a circa 5000 F). Tuttavia, sono sistemi complessi e al momento devono essere ancora mostrare il loro potenziale a livello commerciale [16].

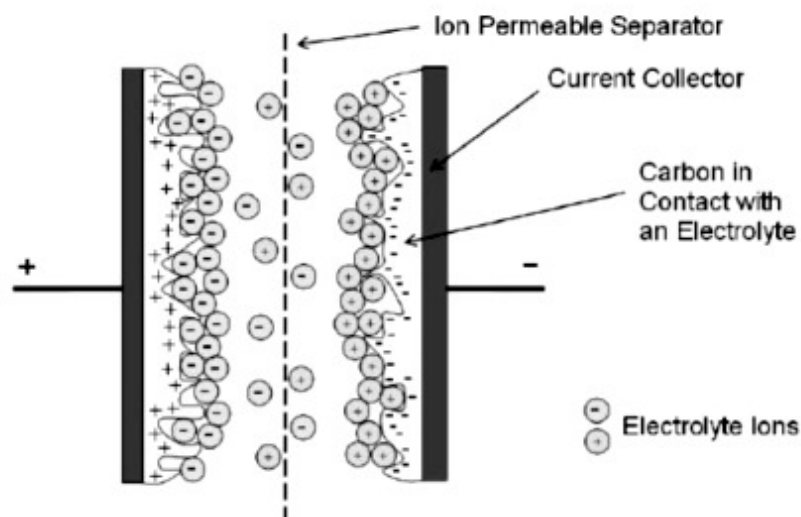


Fig. 7 – Schematizzazione di un supercondensatore [27].

1.1.2.4 – Idrogeno

Tra le varie tecnologie di accumulo di energia, una delle più interessanti è sicuramente lo stoccaggio tramite sistemi ad idrogeno (HES – Hydrogen energy storage). Questi sono caratterizzati da due elementi fondamentali: elettrolizzatore per la produzione di idrogeno e serbatoio per l'accumulo (sistema *Power-to-Hydrogen*). L'idrogeno ha il grande vantaggio di poter essere immagazzinato in grandi quantità e per lunghi periodi di tempo: così, l'energia prodotta non viene persa nel tempo e può immagazzinata su scala industriale e recuperata come fonte di energia di riserva quando è necessario. La produzione più interessante di idrogeno, dal punto di vista ambientale, è quella mediante elettrolisi ricorrendo a elettricità prodotta da fonti energetiche rinnovabile. Si tratta del cosiddetto “idrogeno verde”, una tecnologia per certi versi matura, ma frenata da costi ancora elevati e da una bassa efficienza (40% circa) nella versione elettrolisi-stoccaggio [16].

Rispetto agli altri sistemi di accumulo visti l'idrogeno permette quindi di immagazzinare grandi quantità di energia per lunghi periodi di tempo e con un basso impatto ambientale come mostrato in Fig. 8. Tutti gli aspetti che caratterizzano la produzione, lo stoccaggio e l'utilizzo dell'idrogeno verranno discussi in dettaglio nei prossimi paragrafi.

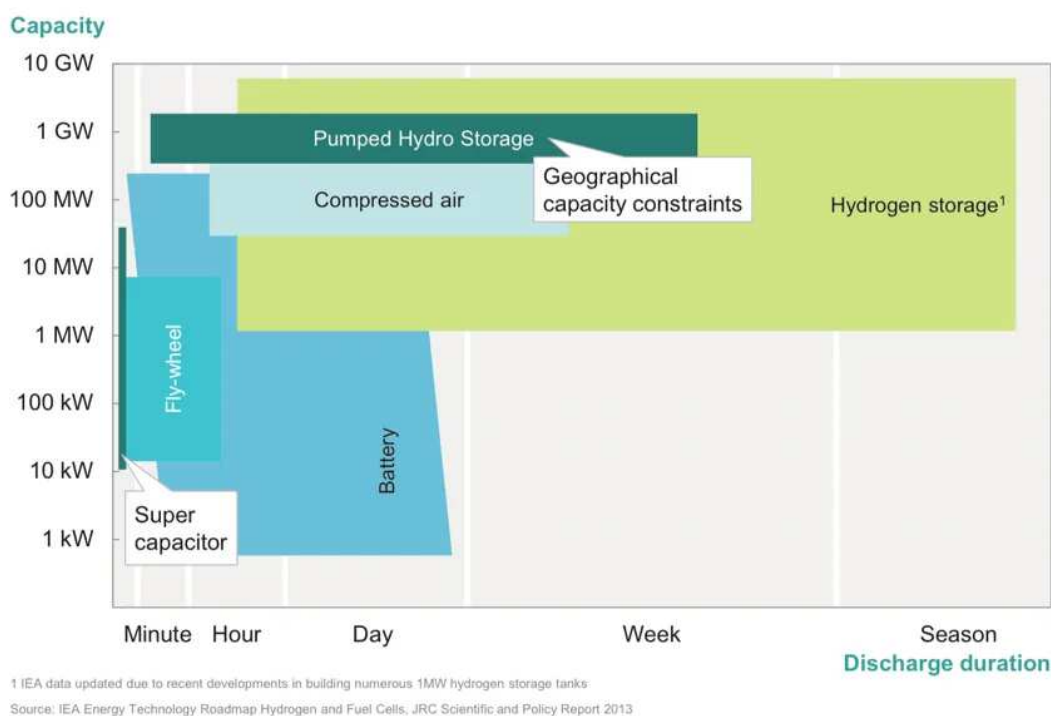


Fig. 8 – Riassunto delle caratteristiche dei principali sistemi di accumulo di energia [19].

1.1.3 – L'importanza dell'idrogeno

L'idrogeno non è presente in natura in forma libera (come accade invece per il gas naturale, il petrolio o il carbone), ma può essere prodotto attraverso un'ampia gamma di processi chimici e fisici. Per tale ragione, l'idrogeno non viene considerato come una fonte primaria di energia, ma come un vettore energetico che riveste un ruolo di fondamentale importanza per lo stoccaggio ed il trasporto dell'energia [9]. Esso rappresenta quindi un mezzo attraverso il quale è possibile immagazzinare energia ed utilizzarla quando vi è una richiesta. Altri vettori energetici ampiamente utilizzati sono i prodotti petroliferi (ammoniaca, benzina, ecc.), l'energia termica e l'elettricità.

Tuttavia, oltre ai grandi vantaggi che può garantire come sistema di accumulo di energia, l'idrogeno ha le potenzialità per fornire energia a tutti i settori dell'economia, inclusi industria e trasporti, e guidarci verso un sistema energetico nuovo e non inquinante.

Una caratteristica chiave dell'idrogeno è la sua capacità di fungere allo stesso tempo sia da vettore energetico, sia da fonte di energia pulita per svariati usi finali (ad esempio nei trasporti).

Infatti, gli idrocarburi sono strutture chimiche derivanti da idrogeno e carbonio che rilasciano anidride carbonica quando si combinano con l'ossigeno, mentre la molecola di idrogeno (H_2), priva di carbonio (C), genera solo acqua nel momento in cui si ricombina con l'ossigeno presente nell'aria [21]. I combustibili più "puliti" sono quindi quelli a più basso contenuto di C e a più elevato contenuto di H_2 , come mostrato dai valori in Tab. 1.

L'idrogeno viene al giorno d'oggi ampiamente utilizzato in processi industriali quali la produzione di ammoniaca e la raffinazione del petrolio [1]. Nel settore dell'industria, oltre alla produzione di prodotti chimici, l'idrogeno può potenzialmente essere impiegato anche per il riscaldamento industriale, in particolare per i processi che richiedono un'alta temperatura (superiore ai $1000\text{ }^\circ\text{C}$, per esempio nell'industria dell'acciaio o del cemento) e dove l'elettrificazione potrebbe non essere l'alternativa più efficace o fattibile a causa del necessario ammodernamento dell'infrastruttura esistente [15].

Nel settore dei trasporti l'idrogeno può diventare un'opzione fondamentale per la decarbonizzazione delle autovetture. I settori del trasporto aereo e marittimo possono altrettanto rappresentare un importante terreno fertile per l'idrogeno, come per l'alimentazione delle navi a lungo raggio, dove le soluzioni a base di idrogeno richiedono un retrofit minimo dei motori esistenti o dei sistemi ausiliari e offrono maggiori prestazioni tecniche (ad esempio velocità, consumi) rispetto alle alternative elettriche [15].

Nel settore civile, con particolare riferimento al riscaldamento residenziale e commerciale, l'idrogeno può contribuire alla decarbonizzazione come concorrente delle pompe di calore e di altre tecnologie a basse emissioni di carbonio tramite l'utilizzo di celle a combustibile per la produzione combinata di elettricità e calore [55].

Infine, l'idrogeno può giocare un ruolo nella generazione elettrica dato che consente una migliore integrazione delle sorgenti energetiche intermittenti come quelle rinnovabili: l'energia elettrica in eccesso prodotta da queste fonti può essere convertita in idrogeno per essere poi impiegata come combustibile nella generazione elettrica di backup con turbine (seppur con bassa efficienza), oppure in loco per produrre elettricità con celle a combustibile [15].

Tab. 1 – Emissioni di CO₂ dell'idrogeno e dei principali combustibili a confronto [21].

| COMBUSTIBILE | CONTENUTO IN CARBONIO | CONTENUTO IN IDROGENO | EMISSIONI IN KG DI CO₂ PER MWh PRODOTTO |
|---------------------|------------------------------|------------------------------|---|
| CARBONE | Fino al 90% | 5% | 900 |
| PETROLIO | 84-87% | 11-13% | 565 |
| GAS NATURALE | 75% | 25% | 365 |
| IDROGENO | 0 | 100% | 0 |

L'idrogeno è quindi un valido strumento per facilitare il percorso verso una società a basso impatto ambientale, fornendo l'opportunità di ricoprire diversi ruoli nella transizione energetica che vengono qui riassunti:

- *Integrazione nel sistema delle rinnovabili;*
- *Accumulo e trasporto di energia su larga scala;*
- *Decarbonizzazione dei trasporti;*
- *Decarbonizzazione degli usi energetici industriali;*
- *Decarbonizzazione del calore e dell'energia elettrica degli edifici.*

1.2 – Economia dell'idrogeno

L'idea di un sistema energetico sostenibile nel quale l'idrogeno è il principale vettore energetico, e che includa tutti i vari aspetti di produzione, accumulo, trasporto, distribuzione ed utilizzo prende il nome di "*Economia dell'idrogeno*" [1]. Questo termine è stato utilizzato per la prima volta da John Bockris, professore della University of Pennsylvania, nel 1970 durante un discorso tenuto al "General Motors Technical Center" [2]. Lo scopo principale dell'economia dell'idrogeno è la sua produzione su larga scala attraverso sorgenti energetiche già disponibili con l'obiettivo di sostituire i combustibili fossili utilizzati nei trasporti, nell'industria e negli ambienti civili.

Questo concetto rappresenta, quindi, una valida risposta per tutte le problematiche legate all’ambiente anche dal punto di vista politico e sociale, come ad esempio il cambiamento climatico, l’esaurimento delle fonti fossili, la carenza di cibo e la malnutrizione nelle nazioni del terzo mondo e la continua crescita della popolazione mondiale [2]. Secondo quanto emerge dal rapporto “McKinsey-Hydrogen Council”, all’inizio del 2021 in tutto il mondo oltre 30 Paesi hanno già definito le proprie strategie e linee guida per l’implementazione dell’idrogeno. I progetti di larga scala già annunciati e relativi a tutta la filiera idrogeno sono 228, di cui 126 che riguardano l’Europa (Fig. 9). In effetti, sin dai primi dibattiti globali sul clima agli inizi degli anni Novanta, l’Unione Europea è stata in prima linea negli interventi per il clima. Il suo continuo impegno si è recentemente evoluto nell’adozione degli Obiettivi di Sviluppo Sostenibile (Agenda 2030) e, in particolare, nell’Accordo di Parigi (COP 21) che hanno stabilito una chiara intenzione di contrastare l’aumento della temperatura globale [15]. In linea con tali accordi, l’UE ha fissato obiettivi di breve e di lungo termine: il “Pacchetto Energia Pulita” del 2016, finalizzato a ottenere entro il 2030 una riduzione del 40% delle emissioni di CO₂ rispetto al 1990, e il “Green Deal europeo”, per diventare il primo continente a raggiungere la neutralità climatica entro il 2050. In questo contesto, nel luglio 2020 l’Italia ha stabilito il ruolo primario dell’idrogeno prevedendo una sua crescita nel mix energetico dall’attuale 2% fino al 14% entro il 2050 [15].

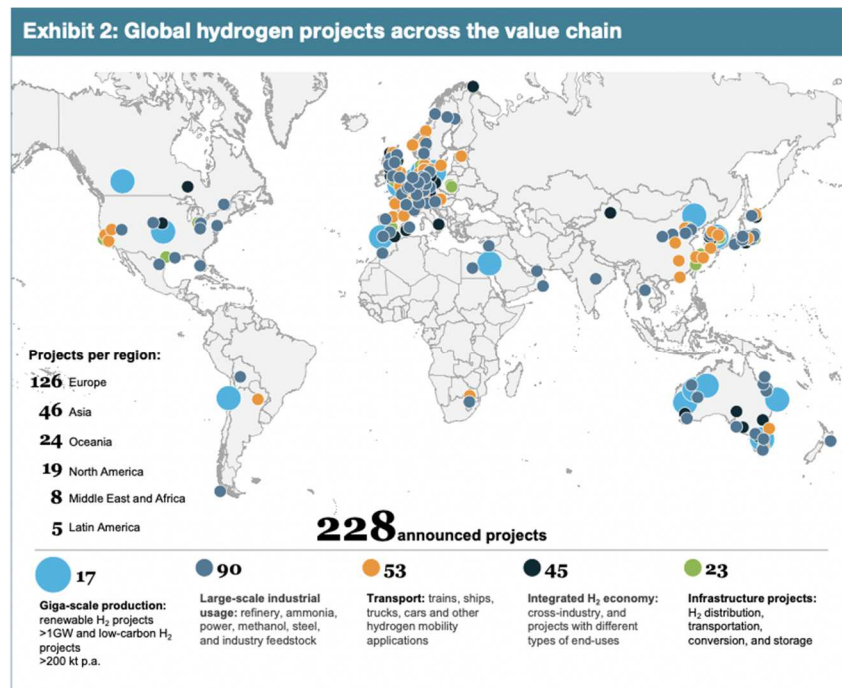


Fig. 9 – Progetti nel mondo riguardanti l’idrogeno. [29]

Inoltre, l'idrogeno rappresenta una soluzione in grado di combinare la lotta ai cambiamenti climatici con la costruzione di un sistema energetico integrato a livello mondiale, attraverso cooperazioni tra le varie Nazioni [21]. Grazie all'idrogeno può diventare realtà l'utilizzo, a costi contenuti, di fonti rinnovabili provenienti da aree del mondo con ampia disponibilità di sole e vento ma lontane dal punto di vista del consumo. L'Europa potrebbe per esempio importarlo dalle zone del Nord Africa, dalla Russia, e dai Paesi del "Gulf Cooperation Council" (Arabia Saudita, Bahrain, Kuwait, Oman, Qatar ed Emirati Arabi Uniti): ciò porterebbe ad una progressiva riduzione delle importazioni di gas naturale e petrolio e all'abbassamento delle tensioni geopolitiche presenti.

1.3 – Produzione, stoccaggio ed utilizzo dell'idrogeno

Pur essendo l'elemento più abbondante nell'Universo, non esistono sulla Terra "cave" o "sorgenti" di idrogeno molecolare puro (H_2), ma si trova principalmente in forma combinata, ad esempio con l'ossigeno nell'acqua (H_2O) o con il carbonio (CH_4 , C_2H_6 , ecc.) [5], e deve quindi essere prodotto attraverso processi chimici e fisici che richiedono l'utilizzo di energia.

Attualmente l'idrogeno viene ottenuto da fonti energetiche fossili, il cosiddetto steam reforming (reazione di reforming con vapore). In questo caso l'idrogeno è ricavato dal gas naturale, o dalla gassificazione del carbone, e attraverso un processo di conversione termochimica che però produce anche CO_2 . Questo processo disperde nell'ambiente un'enorme quantità di anidride carbonica, andando ad impattare in modo fortemente negativo l'ecosistema ambientale. A questa modalità di produzione può essere poi affiancata la tecnica di cattura e stoccaggio della CO_2 (CCS – Carbon Capture and Storage) che in questo modo non viene emessa nell'atmosfera. Si ottiene così il cosiddetto "idrogeno blu". Un altro metodo per la produzione dell'idrogeno è attraverso l'elettrolisi dell'acqua che consente di ottenere quello che viene chiamato "idrogeno verde" qualora l'energia di alimentazione provenga da fonti rinnovabili, rappresentando quindi l'unica soluzione ad impatto ambientale zero (Fig. 10).

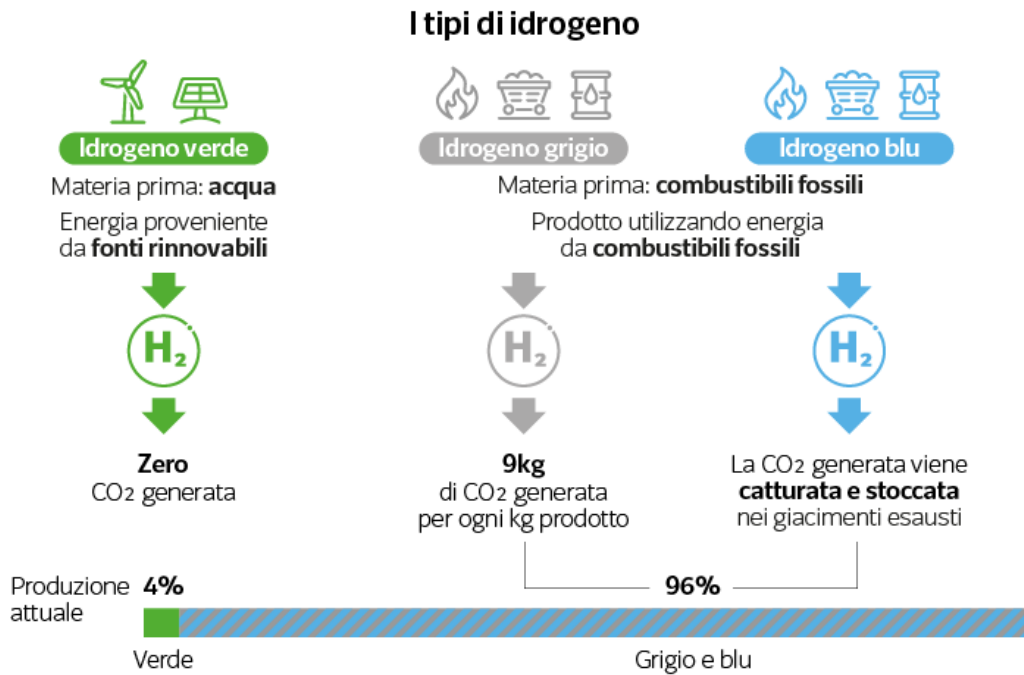


Fig. 10 - Tipologie d'idrogeno ottenuto in funzione dei diversi processi di produzione [28].

Come già detto in precedenza, l'idrogeno può essere quindi prodotto a partire da molte sostanze quali *acqua, carbone, gas naturale o biomasse* attraverso l'utilizzo di processi termici, elettrolitici o fotovoltaici [1]. Tutte queste categorie si possono classificare in base alla fonte energetica e al relativo processo tecnologico utilizzato come mostrato in Fig. 11.

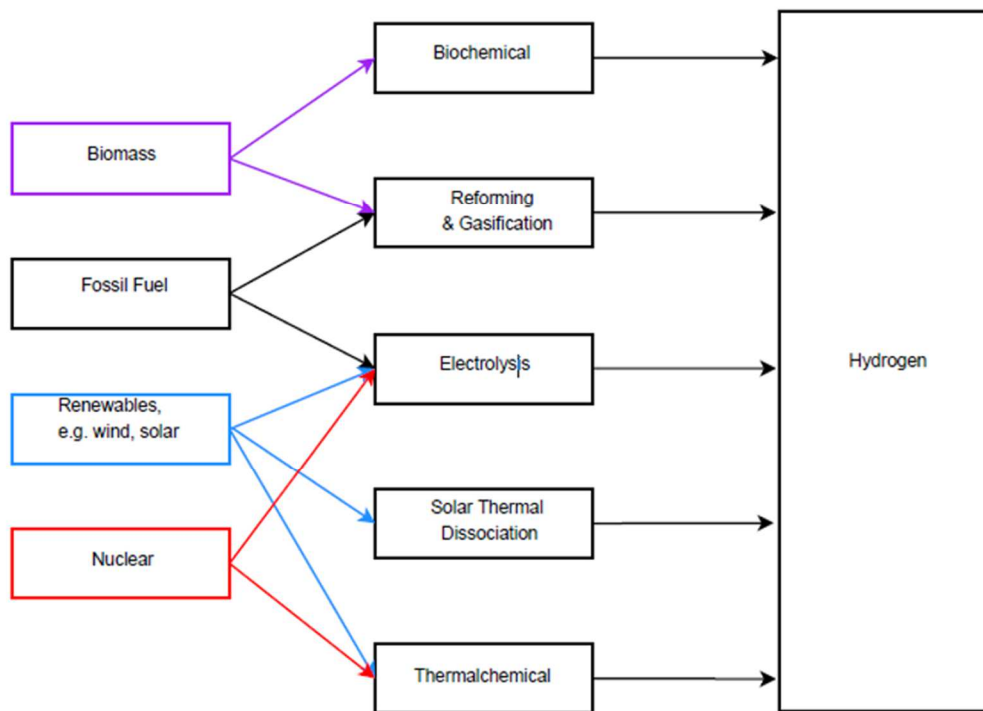
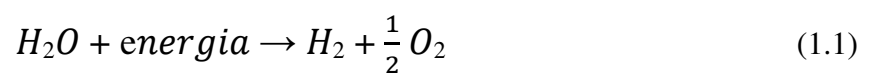


Fig. 11 – Processi di produzione dell'idrogeno. [1]

Tra i vari metodi elencati, l'*elettrolisi* dell'acqua è quello con il minor impatto ambientale e quindi il più interessante: esso consiste infatti nella decomposizione delle molecole di H_2O in ossigeno e idrogeno per mezzo dell'applicazione di energia elettrica e termica, determinando una reazione globale di ossido-riduzione:



Tuttavia, gli ostacoli principali per un'adozione su larga scala di questo metodo di produzione dell'idrogeno sono da individuare nei notevoli costi e negli elevati consumi specifici del processo ($50-60 \text{ kWh}_{el}/\text{kg}_{H_2}$). Inoltre, attualmente sono in corso numerose ricerche per lo sviluppo di tecniche di produzione di idrogeno tramite energia termica derivata dal nucleare o dal solare, impiegando quindi cicli termodinamici ad alta temperatura.

Proprio a causa dei problemi legati ai costi di produzione, a fronte di una produzione mondiale annua di circa 50 milioni di tonnellate di idrogeno, più del 95% dell'idrogeno viene prodotto ancora oggi a partire da combustibili fossili [1, 6]. Nel dettaglio, la produzione dell'idrogeno avviene per il 48% da gas naturale, per il 30% dal petrolio e per il 18% dal carbone, mentre l'elettrolisi dell'acqua viene impiegata per produrre soltanto il 4% dell' H_2 (Fig. 12) [28]. Tuttavia, alla luce della progressiva riduzione del costo dell'energia solare ed eolica e degli elettrolizzatori, questa modalità di produzione può rivelarsi un passaggio fondamentale per la transizione energetica.

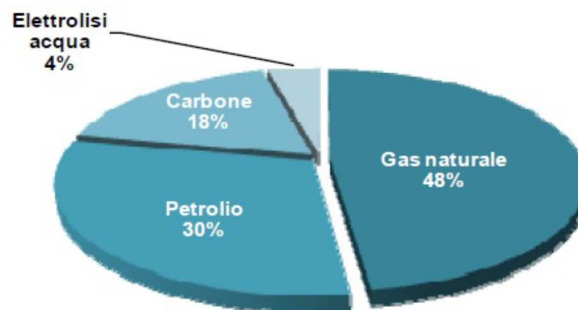


Fig. 12 - Contributo delle varie fonti energetiche alla produzione di idrogeno [41].

L'accumulo d'idrogeno rappresenta il vero elemento chiave per lo sviluppo di un futuro sistema energetico sostenibile. Infatti, a causa della densità estremamente bassa di questo gas (1 kg di H_2 occupa ben 11 m^3 a temperature ambiente e pressione atmosferica) [7], riuscire ad immagazzinare idrogeno in maniera efficace, sicura, ed affidabile rappresenta la sfida più importante.

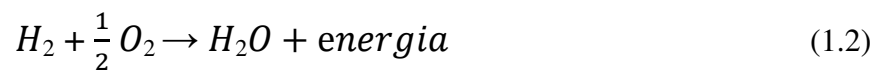
Ad oggi esistono tre diversi metodi per accumulare l'idrogeno [1]:

- Storage come *gas compresso*;
- Storage come *liquido criogenico*;
- Storage basato su *materiali* (detto anche “allo stato solido”).

Tra questi, i primi due sono di gran lunga i più diffusi, mentre l'ultimo metodo è, al giorno d'oggi, meno maturo. Essendo l'accumulo di idrogeno un tema centrale di questa tesi, questo verrà approfondito in seguito.

L'interesse verso l'idrogeno nasce anche dagli ottimi risultati ottenuti nelle sue fasi di utilizzo. In questo ambito, le principali tecnologie sono la generazione di *energia elettrica* e i sistemi *power-to-gas* (P2G) [1].

La prima, utilizza celle a combustibile (*fuel cells*), cioè dispositivi attraverso i quali è possibile convertire l'energia chimica della molecola di H₂ in energia elettrica, secondo la reazione:



producendo generalmente acqua [1]. Solo in alcune tipologie di fuel cells, e in condizioni particolari, si potrebbero generare anche ossidi di azoto (NO_x) che sono nocivi ed inquinanti. Altro importante punto di forza delle celle a combustibile è l'*efficienza* che può variare tra il 60% e l'85%, e quindi molto più elevata se confrontata con quella dei motori a combustione interna che si aggira sul 33-35%.

Invece, nel "power-to-gas" (Fig. 13) è previsto l'utilizzo di energia elettrica rinnovabile per produrre idrogeno che verrà poi utilizzato direttamente negli usi finali o miscelato nella rete del gas [9]. Ad oggi, nella rete di trasporto e distribuzione d'Italia circolano oltre 70 miliardi di metri cubi di gas naturale con emissioni di diossido di carbonio fino a 160 Mton. Ad aprile 2019, per prima in Europa, Snam ha sperimentato l'immissione di un mix di idrogeno al 5% in volume e gas naturale nella propria rete di trasmissione [9]. La sperimentazione ha comportato la fornitura per circa un mese di H₂NG (miscela idrogeno-gas) a due imprese industriali della provincia di Salerno, un pastificio e un'azienda di imbottigliamento di acque minerali. L'iniziativa ha avuto risalto a livello internazionale, con articoli e reportage dedicati da Bloomberg, Financial Times e New York Times. La sperimentazione è stata poi replicata a dicembre 2019, raddoppiando la percentuale di idrogeno in volume al 10% [9]. Applicando la percentuale del 10% di idrogeno al totale del gas trasportato annualmente da Snam, se ne potrebbero immettere ogni anno in rete 7 miliardi di metri cubi, un quantitativo equivalente ai consumi annui di 3 milioni di famiglie e che consentirebbe di ridurre le emissioni di anidride carbonica di 5 milioni di tonnellate [9, 14].

Nel 2020, inoltre, Snam ha testato la prima turbina "ibrida" a idrogeno al mondo progettata per un'infrastruttura di trasporto del gas naturale. La turbina, prodotta da Baker Hughes in Italia e alimentata fino al 10% a idrogeno, è stata installata nel 2021 nell'impianto di spinta di Snam a Istrana, in provincia di Treviso [9]. L'azienda è oggi impegnata nella verifica della piena compatibilità delle sue infrastrutture con crescenti quantitativi di idrogeno miscelato con gas naturale. Attualmente circa il 70% dei tubi dei metanodotti di Snam sono compatibili con l'idrogeno [9]. Miscelare idrogeno nella rete rappresenta quindi un metodo efficace per contribuire agli obiettivi di decarbonizzazione e stimolare il mercato dell'idrogeno mentre si investe nello sviluppo della filiera di produzione e distribuzione [15]. Un'altra soluzione che rientra nel concetto di "P2G" è la produzione di *metano sintetico*, la quale avviene mediante idrogeno e cattura di CO₂ attraverso un processo chimico-fisico che prende il nome di "metanazione" come illustrato in Fig. 13.

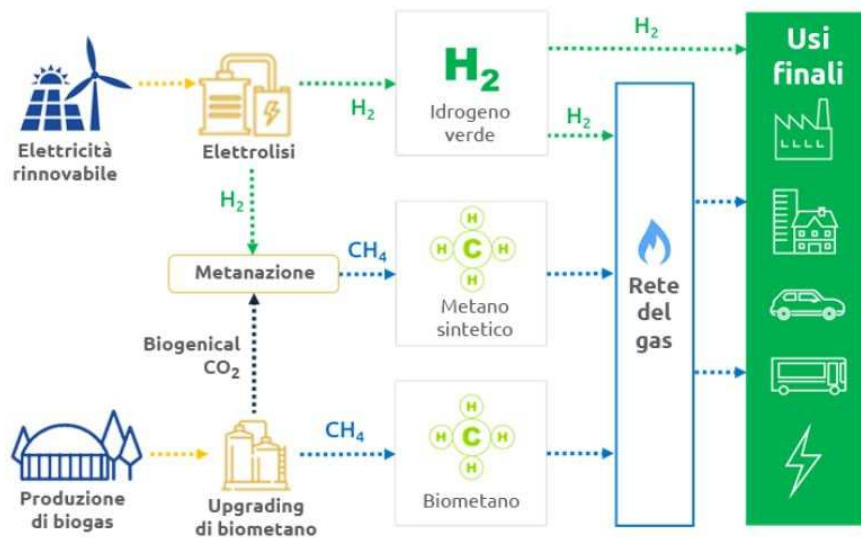


Fig. 13 – Rappresentazione schematica del concetto di Power-to-Gas. [9]

CAPITOLO 2 – L'idrogeno ed il suo stoccaggio

2.1 – Proprietà generali dell'idrogeno

L'idrogeno è l'elemento più abbondante nell'universo ed è anche il più leggero di tutti (con peso atomico pari a 1,00797). Il suo isotopo più comune è composto da un protone e un elettrone (prozio), perciò possiede una carica positiva e il suo potenziale di ionizzazione è pari a 13,54 V. Se raffreddato a pressione ambiente, l'idrogeno condensa in forma liquida a -253 °C e si solidifica a -259 °C . Si evidenzia che in condizioni standard la densità di questo gas è pari a $0,089\text{ kg/m}^3$ [33].

Gli atomi d'idrogeno sono altamente reattivi e per questo motivo risulta difficile trovare molecole d'idrogeno in natura a temperature e pressioni ambiente. In natura, l'idrogeno si trova legato ad atomi di ossigeno o carbonio e quindi per ottenerlo deve essere spesa dell'energia per rompere i legami con gli altri atomi. Solo alle alte temperature si vede che le molecole d'idrogeno vengono dissociate in atomi.

Di seguito sono riportate alcune caratteristiche dell'idrogeno di cui bisogna tener conto per avere maggiore sicurezza durante le varie applicazioni [30, 33]:

- *Diffusione*: l'idrogeno diffonde attraverso l'aria molto più rapidamente di altri combustibili gassosi, con un coefficiente di diffusione in aria pari a $0,61\text{ cm}^2/\text{s}$;
- *Spinta aerostatica*: l'idrogeno si eleva molto più rapidamente del metano (densità in condizioni standard pari a $1,32\text{ kg/m}^3$), propano ($4,23\text{ kg/m}^3$) o vapore di gasolio ($5,82\text{ kg/m}^3$);
- *Colore, odore, sapore e tossicità*: l'idrogeno è trasparente, inodore, senza sapore e non tossico;
- *Infiammabilità*: l'infiammabilità dell'idrogeno è maggiore rispetto al metano e ad altri combustibili. Con "campo di infiammabilità" si intende l'intervallo di concentrazione percentuale massima e minima (cioè i *limiti* di infiammabilità) di un gas o del vapore di un liquido combustibile miscelato con un comburente (generalmente aria), tra i quali può avvenire la combustione in presenza di un innesco. I limiti d'infiammabilità delle miscele di idrogeno con aria, ossigeno o altri ossidanti dipende dall'energia di accensione, temperatura, pressione, presenza di diluenti e dimensioni dell'attrezzatura, struttura o apparecchiatura. Il

campo di infiammabilità dell'idrogeno con aria, in condizioni ambientali, è del 4 - 75%, mentre metano con aria 4,3 - 15% e gasolio con aria 1,4 - 7,6% [34];

- La concentrazione di idrogeno nel miscuglio può essere portata al di sotto del limite inferiore di infiammabilità o al di sopra del limite superiore di infiammabilità
- *Energia d'accensione*: quando la concentrazione è situata nell'intervallo di infiammabilità, l'idrogeno può essere acceso usando una piccola quantità di energia a causa della bassa energia di accensione (0,02 mJ), mentre il gasolio presenta 0,24 mJ e il metano 0,28 mJ;
- *Velocità di fiamma*: possiede una grande velocità di fiamma (1,85 m/s), mentre altri combustibili presentano valori nettamente inferiori come vapore di gasolio (0,42 m/s) e metano (0,38 m/s);
- *Temperatura di fiamma*: la temperatura di fiamma dell'idrogeno (2207 °C) presenta una temperatura superiore a quella del metano (1917 °C) e inferiore a quella del gasolio (2307 °C).

2.2 – Il problema dello stoccaggio

L'idrogeno presenta il più alto contenuto energetico per unità di massa: con lo stesso peso, l'idrogeno presenta tre volte il contenuto energetico del gasolio (140,4 MJ/kg contro i 48,6 MJ/kg). Tuttavia, l'idrogeno è caratterizzato da una bassa densità energetica in termini volumetrici (0,01 MJ/L) come si può vedere in Tab. 2. Rispetto agli idrocarburi tradizionali, per lo stoccaggio dell'idrogeno, a parità di contenuto energetico, saranno necessari serbatoi di maggiori dimensioni oppure dovrà essere aumentata la densità.

Tab. 2 - Caratteristiche energetiche dei combustibili tradizionali e alternativi [6, 21].

| COMBUSTIBILE | ENERGIA PER UNITA' DI MASSA (MJ/kg) | ENERGIA PER UNITA' DI VOLUME (MJ/m³) | EMISSIONE SPECIFICA DI CARBONIO (kg carbonio/kg combustibile) |
|------------------------|--|--|--|
| IDROGENO | 141,90 | 10,10 | 0,00 |
| BENZINA | 47,40 | 34,85 | 0,86 |
| GAS PROPANO LIQUIDO | 48,80 | 24,40 | - |
| METANOLO | 22,30 | 18,10 | 0,50 |
| BIODIESEL | 37,00 | 33,00 | 0,50 |
| GAS NATURALE | 50,00 | 0,04 | 0,50 |

L'immagazzinamento dell'idrogeno rappresenta quindi uno dei principali problemi che ostacolano la diffusione e l'avvento della "Hydrogen Economy". [11] Infatti, come è stato accennato precedentemente, l'efficienza delle celle a combustibile alimentate a idrogeno è molto più elevata di quella dei motori a combustione interna tradizionali; quindi, la differenza sostanziale che permetterà agli impianti ad idrogeno di essere competitivi sul mercato dal punto di vista tecnologico ed economico dipende quasi esclusivamente dalle tecniche di stoccaggio. A tal fine, il Dipartimento dell'energia degli Stati Uniti d'America (*DOE - United States Department of Energy*) ha imposto degli obiettivi da raggiungere nel lungo termine per i sistemi di accumulo dell'idrogeno che vengono elencati in Tab. 3 [12, 35].

Tab. 3 – Alcuni obiettivi imposti dal DOE per lo storage di idrogeno (pubblicati nel 2009) [35].

| | <i>Unità di misura</i> | <i>2010</i> | <i>2015</i> | <i>Finale</i> |
|--|---|-------------|-------------|---------------|
| Capacità gravimetrica | wt% di H ₂ | 4,5 | 5,5 | 7,5 |
| | kWh/kg _{tot} sistema | 1,5 | 1,8 | 2,5 |
| Capacità volumetrica | kg/m ³ di H ₂ | 28 | 40 | 70 |
| | kWh/m ³ _{tot} sistema | 900 | 1300 | 2300 |
| Temperatura di lavoro min/max | °C | -30/50 | -40/60 | -40/60 |
| Tempo di rifornimento del sistema | minuti | 4.2 | 3.3 | 0 |

Ovviamente, in base all'applicazione le caratteristiche richieste per l'accumulo di idrogeno potranno sensibilmente divergere. Ad esempio, nel settore dei trasporti, è fondamentale immagazzinare idrogeno con un'alta densità energetica gravimetrica in quanto lo spazio occupato e il peso del serbatoio sono aspetti fondamentali da considerare a bordo dei veicoli. Dalla parte opposta per applicazione stazionarie è preferibile un'elevata densità energetica volumetrica in quanto il peso non è un fattore critico.

Oltre al raggiungimento delle prestazioni tecniche stabilite (Tab. 3), è di fondamentale importanza che le tecnologie per l'accumulo d'idrogeno rispondano a tutti i requisiti di sicurezza necessari. Le principali problematiche connesse al suo utilizzo sono, da questo punto di vista:

- Elevata capacità di *fuga* da giunzioni, fessure, ecc.;
- Capacità di *infragilimento* nei confronti di alcuni tipi di acciai (fenomeno chiamato “hydrogen embrittlement”);
- Elevata *infiammabilità*;
- Generazione di *fiamme invisibili*.

2.3 –Tipologie di stoccaggio dell'idrogeno esistenti

Come già accennato, l'accumulo d'idrogeno deve avvenire in modo tale da aumentarne considerevolmente la densità energetica. È noto che per aumentare la densità di un gas, o si aumenta la pressione o si diminuisce la temperatura. Per l'idrogeno esiste anche una terza via derivata dalla sua capacità di legarsi con altre sostanze: l'assorbimento in materiali solidi. La scelta della tecnologia dipende dall'applicazione e rappresenta un compromesso tra le varie caratteristiche fisiche, tecnologiche, economiche e di sicurezza che le diverse soluzioni sono in grado di offrire.

I parametri indicativi più importanti di un sistema per lo stoccaggio dell'idrogeno sono:

1. Densità volumetrica dell'idrogeno: $\rho_V = m_{H_2} / V_{tot}$ [kg/m³];
2. Densità gravimetrica dell'idrogeno: $\rho_m = m_{H_2} / m_{tot}$ [% in peso o wt%];
3. Pressione dell'idrogeno: P [bar];
4. Temperatura di esercizio: T [K].

2.3.1 – Stoccaggio allo stato gassoso

L'idrogeno può essere immagazzinato come gas compresso: all'aperto, sottoterra e a bordo di veicoli. Questa tecnologia di accumulo è la più semplice in quanto le uniche attrezzature necessarie sono due: il serbatoio pressurizzato ed il compressore necessario per raggiungere la pressione desiderata. Per le applicazioni di piccola taglia, questo rappresenta sicuramente il metodo più semplice perché permette lo stoccaggio a temperatura ambiente.

L'idrogeno può essere sistemato nei serbatoi tramite compressori a pistoncini assiali, radiali o alternati. Le caratteristiche di ogni processo dipendono dal tipo di pressione che si desidera avere alla fine come rappresentato in Fig. 14. I compressori alternati possono avere potenza fino a 11,2 MW e trattare flussi di idrogeno di 890 kg/h a più di 25 Mpa [30]. I compressori assiali e radiali invece sono usati per flussi anche dieci volte maggiori. Uno dei vantaggi dei compressori assiali è che ne possono essere montati molti sullo stesso albero, ma il fatto di dover installare meccanismi per la protezione dalle oscillazioni ne riduce l'efficienza al 50%.

Il principale inconveniente riguarda il costo di esercizio elevato dovuto al consumo energetico del compressore che aumenta all'aumentare della pressione di stoccaggio. Proprio a causa dei costi operativi e dei problemi legati alla resistenza dei comuni materiali dei serbatoi (acciaio e alluminio), la pressione alla quale viene immagazzinato l'idrogeno è limitata: 100 bar per applicazioni all'aria aperta e 200 bar per soluzione "sottosuolo" [7]. Come conseguenza, anche la massima densità raggiungibile sarà limitata. Solo con l'utilizzo di bombole realizzate in materiali resistenti ed ultraleggeri, come le resine in fibra di carbonio, si possono contenere pressioni molto elevate comprese tra i 350-700 bar [30]. In quest'ultimo caso, la capacità gravimetrica di accumulo dell'idrogeno può raggiungere fino al 4,5 wt%, mentre la capacità volumetrica può arrivare ai 36 kg/m³ restando distanti dagli obiettivi fissati dal DOE. Inoltre, questi materiali compositi costituiscono soluzioni innovative che garantiscono maggior resistenza meccanica e minor peso, a fronte però di investimenti economici molto più onerosi [2].

Diverso è il discorso se la quantità di idrogeno e i tempi di immagazzinamento sono molto elevati. In questo caso, l'idrogeno viene accumulato sottoforma di gas compresso, in particolari siti geologici, come avviene in Teeside (UK) e in Texas (USA), dove grandi quantità vengono immagazzinate in caverne di sale sotterranee [7]. Senza scendere nel dettaglio, questa soluzione può essere particolarmente utile ed efficace per lo storage stagionale dell'idrogeno visti i bassi investimenti necessari.

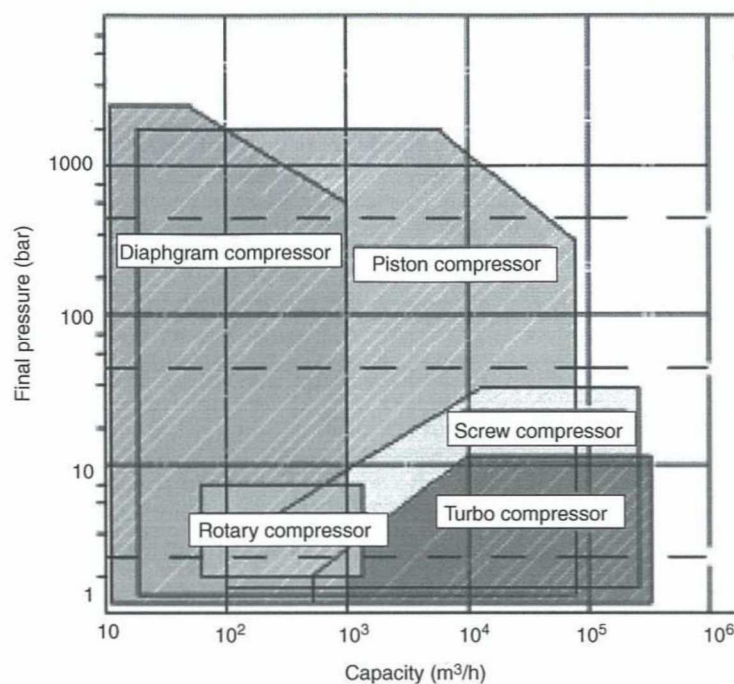


Fig. 14 – Campi di applicazione dei vari compressori [32].

2.3.2 – Stoccaggio allo stato liquido

Un'ulteriore tecnica utilizzata consiste nell'immagazzinare l'idrogeno sotto forma di liquido criogenico. Tramite il processo di liquefazione (condensazione), si ha il grande vantaggio di raggiungere elevate densità di stoccaggio anche alla pressione atmosferica: la densità dell'idrogeno, allo stato di liquido saturo ad 1 bar, raggiunge infatti i 70 kg/m^3 (valore del tutto in linea con gli obiettivi tracciati dal DOE) [7].

La preoccupazione principale dell'accumulo di idrogeno liquido riguarda il relativo processo di liquefazione, il quale richiede un'elevata quantità di energia a causa del punto di ebollizione estremamente basso dell'idrogeno (-253 °C a 1 bar [7]). La Fig. 15 mostra il comportamento delle molecole in funzione delle pressioni e temperature: esiste una piccola zona che inizia nel punto triplo e finisce nel punto critico dove l'idrogeno si trova in forma liquida con una densità di $70,8 \text{ kg/m}^3$ a 20 K. I processi di liquefazione usano una combinazione di compressori, scambiatori di calore, motori di espansione e valvole a farfalla per ottenere il raffreddamento desiderato [30].

Un altro aspetto da non sottovalutare per questa tecnica di stoccaggio è il tasso di evaporazione dell'idrogeno liquido, detto "*boil-off rate*". Proprio a causa della temperatura d'ebollizione così bassa, è complicato isolare in maniera efficace il serbatoio dal punto di vista termico e mantenerlo a temperature criogeniche per lunghi periodi. Questo genera delle perdite che non possono essere trascurate: l'evaporazione dell'idrogeno liquido genera infatti un aumento della pressione e, di conseguenza, un rilascio del gas generato tramite le valvole per ragioni di sicurezza.

L'elevato dispendio energetico e le difficoltà nel contrastare l'evaporazione restringono il potenziale di questa soluzione per lo stoccaggio, la quale viene effettivamente utilizzata solo per applicazioni dove il costo non è un fattore importante e il consumo dell'idrogeno immagazzinato avviene in periodi brevi. Un chiaro esempio è il settore aerospaziale (vedi Fig. 16) [2].

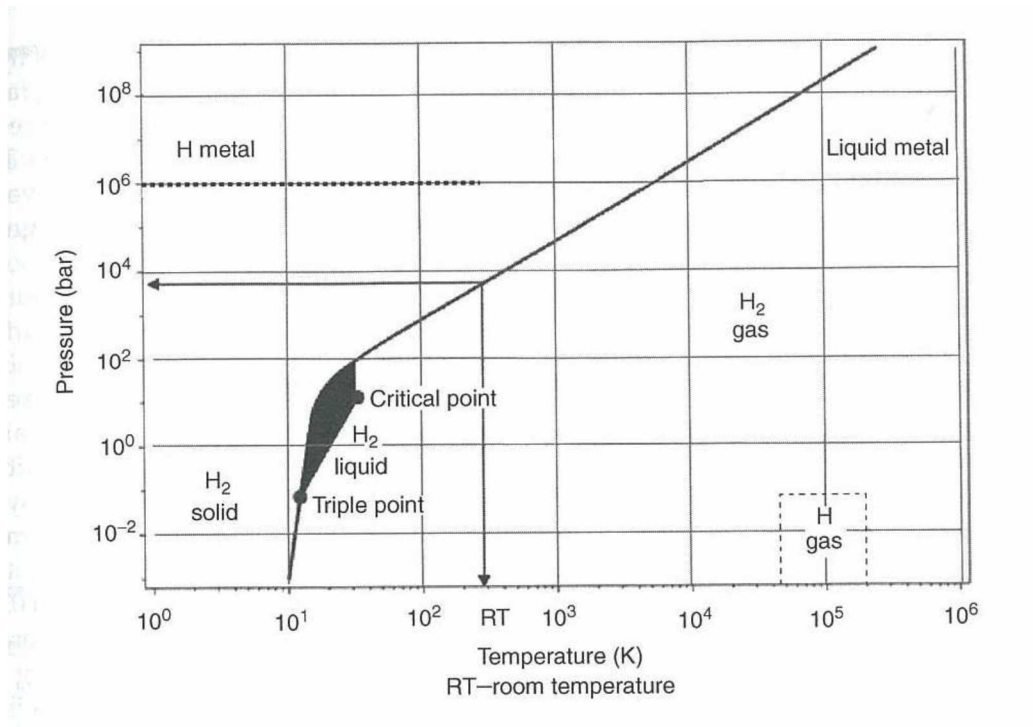


Fig. 15 – Fasi dell'idrogeno [30].

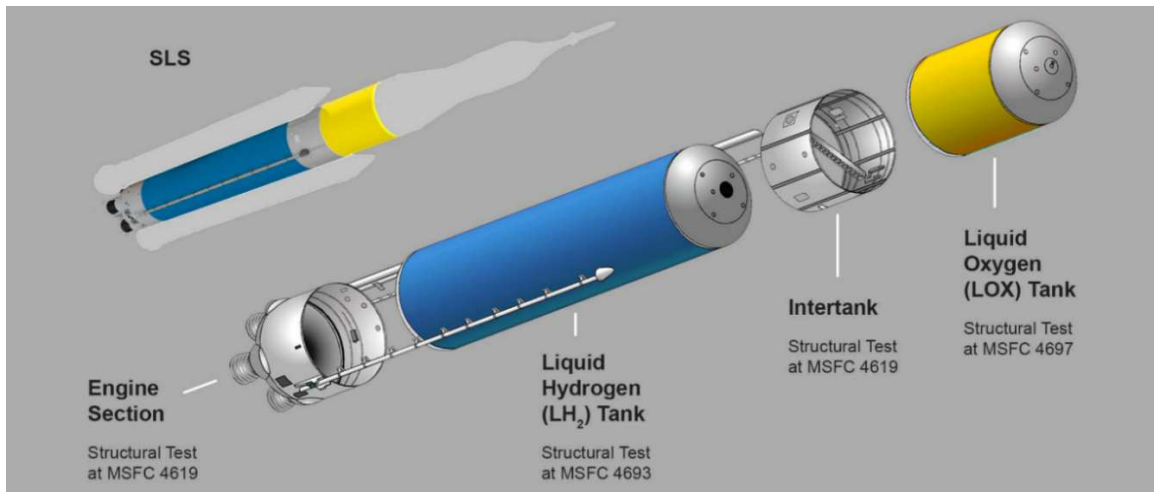


Fig. 16 – Serbatoio dell'idrogeno liquido (LH₂) del nuovo vettore SLS (Space Launch System) in corso di realizzazione. [31].

2.3.3 – Stoccaggio mediante materiali (o “allo stato solido”)

Recentemente, molta attenzione viene dedicata alle tecniche d’immagazzinamento dell’idrogeno mediante sostanze chimiche. In questi processi, le molecole o gli atomi d’idrogeno si legano ad altri elementi garantendo la possibilità di accumulare grandi quantità d’idrogeno in volumi relativamente piccoli [1]. Esistono due meccanismi principali sui quali si basa questa tecnica di stoccaggio:

- *Fisioassorbimento;*
- *Chemisorbimento.*

Nel primo, le molecole di idrogeno si legano alla superficie del materiale mediante le forze di Van der Waals. A causa della debolezza di queste interazioni, in generale, servono basse temperature ed elevate pressioni per raggiungere densità di stoccaggio soddisfacenti. Il refrigerante maggiormente utilizzato è l’azoto liquido (temperatura di ebollizione di $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$), mentre le pressioni richieste sono dell’ordine dei 10-100 bar [7]. L’idrogeno viene poi liberato quando necessario attraverso una stimolazione termica. Tra i materiali maggiormente studiati per questa tipologia di stoccaggio troviamo: nanotubi in carbonio, reticoli metallorganici (MOFs), carboni attivi ed altre forme allotropiche del carbonio [2]. Questi materiali devono avere un’elevata porosità per aumentare la superficie specifica (m^2/g).

Nonostante la reversibilità del processo e l’elevata cinetica di reazione rendano questa tecnica una valida opzione per l’accumulo dell’idrogeno, le temperature estremamente basse richieste per raggiungere buone capacità di stoccaggio pongono pesanti vincoli per l’utilizzo di questi materiali nelle applicazioni pratiche [2]. Per dare un’idea, il grafene fornisce un assorbimento teorico massimo attorno al 7% in peso, ma a temperature intorno ai 77 K [13].

Nel chemisorbimento, le molecole (H_2) vengono dissociate in atomi d’idrogeno e questi si legano alla struttura del materiale, che in genere è un metallo o una lega, formando idruri di diversa natura (elementari, intermetallici, complessi o chimici) come illustrato in Fig. 17. Tali legami sono molto più forti rispetto a quelli generati attraverso il fisioassorbimento: questo determina da una parte una maggior quantità di energia necessaria per rilasciare l’idrogeno immagazzinato, dall’altra la capacità di raggiungere elevate densità energetiche anche in condizioni standard [7].

Il rilascio dell'idrogeno negli idruri può essere ottenuto sia tramite riscaldamento (termolisi), sia tramite reazione con l'acqua (idrolisi). Questi approcci sono molto differenti: mentre la termolisi è un processo reversibile, endotermico e che richiede elevate temperature (anche superiori ai 200 °C per alcuni materiali), l'idrolisi è esotermica, non reversibile e può avvenire spontaneamente anche a temperatura ambiente. Gli idruri maggiormente sviluppati e studiati sono al giorno d'oggi basati sullo stoccaggio e il successivo rilascio tramite termolisi [7].

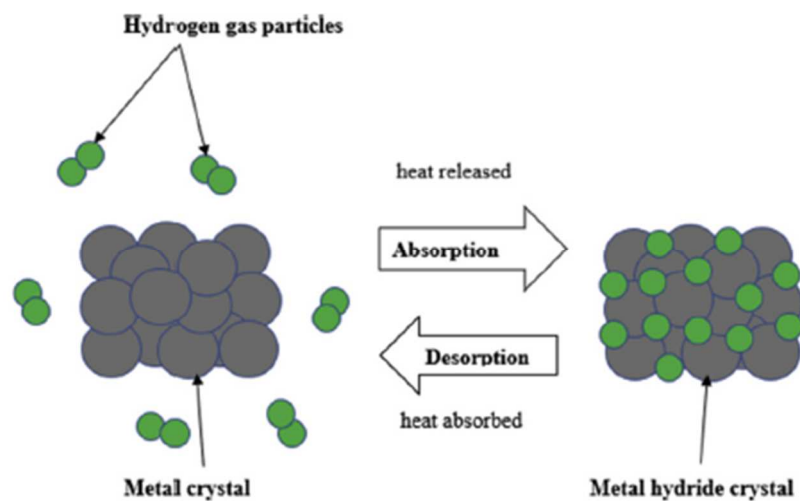


Fig. 17 – Illustrazione semplificata dei processi di accumulo e rilascio dell'idrogeno tramite stoccaggio con idruri di tipo metallico [2].

2.3.3.1 – Idruri metallici elementari

Tanti elementi metallici della tavola periodica possono formare composti binari con l'idrogeno che prendono il nome di "idruri elementari". Tuttavia, molti di questi non sono adatti per lo stoccaggio a causa delle caratteristiche termodinamiche o della scarsa capacità di accumulo di idrogeno [7]. In questo ambito, i più promettenti per un impiego su larga scala sembrano essere gli idruri di magnesio (MgH_2) e di alluminio (AlH_3) [41].

- L'idruro di magnesio (MgH_2) risulta essere interessante grazie all'elevata capacità di accumulo dell'idrogeno (teoricamente fino al 7,6% in peso) e alla disponibilità di questo materiale a basso costo. Il forte legame tra H_2 e Mg , caratterizzato da una variazione di

entalpia di circa 75 kJ/mol, e le cinetiche di idrogenazione e deidrogenazione molto lente rappresentano i principali aspetti negativi riguardante l'utilizzo di questo idruro. Ad esempio, proprio a causa di queste caratteristiche termodinamiche e cinetiche, sono necessarie temperature al di sopra dei 300 °C per il rilascio dell'idrogeno immagazzinato [7];

- L'idruro di alluminio (AlH_3) ha caratteristiche molto differenti rispetto all'idruro di magnesio: il legame chimico tra Al ed H_2 è infatti relativamente debole (7 kJ/mol) ed è possibile il rilascio dell'idrogeno già a 100 °C e la capacità di immagazzinamento teorica raggiunge il 10,1% in peso [7]. Nonostante ciò, questa reazione è praticamente irreversibile, ovvero non è possibile formare l'idruro di alluminio partendo direttamente da metallo e idrogeno gassoso. Come risultato, anche l'impiego di questa tipologia di materia risulta pesantemente limitato [41].

2.3.3.2 – Idruri intermetallici

Vista la scarsità di elementi in grado di formare idruri metallici elementari tali da soddisfare i requisiti richiesti per lo stoccaggio dell'idrogeno (ossia completa reversibilità, tempi brevi per le fasi di carica e scarica e possibilità di operare a condizioni ambiente), sono stati sviluppati gli idruri intermetallici, cioè composti del tipo $\text{A}_x\text{B}_y\text{H}_z$. L'idea è quella di avere un elemento "A" che crea forti legami con l' H_2 e un elemento "B" che si lega debolmente con lo scopo di ottenere una lega con proprietà intermedie rispetto ai due elementi presi singolarmente [7, 41]. Così facendo si possono creare diverse tipologie di strutture cristalline in base agli elementi utilizzati, anche se quelle maggiormente sviluppate per lo stoccaggio dell'idrogeno sono quelle del tipo AB_5 , AB_2 , A_2B ed AB (ad esempio: LaNi_5 , Mg_2Ni , FeTi , ecc.). Le caratteristiche principali, generalmente comuni a tutte queste tipologie di idruri, sono la scarsa capacità di accumulo (spesso inferiore al 2% in peso), il costo elevato dei materiali, ma anche la stabilità sul lungo termine e la capacità di rilasciare idrogeno a temperature largamente inferiori ai 100 °C [7]. I principali utilizzi sono quindi nelle applicazioni stazionarie e nell'alimentazione di particolari fuel cells a bassa temperatura, dove il peso non è un fattore critico.

2.3.3.3 – Idruri metallici complessi

In questa categoria di idruri, l'idrogeno è presente come parte di un anione che si lega ad un catione metallico [7]. I principali idruri complessi sono:

- gli *alanati*, con anione metallico $[\text{AlH}_4]^-$, tra cui il più sviluppato è sicuramente il composto NaAlH_4 ;
- i *boroidruri*, con anione $[\text{BH}_4]^-$, tra i quali spicca il boroidruro di litio (LiBH_4), che ha la maggiore capacità di accumulo teorica tra tutti gli idruri complessi (fino al 18,5% in peso);
- le *ammidi*, con anione $[\text{NH}_2]^-$, come il composto LiNH_2 .

Queste tipologie di idruri complessi sono state studiate e testate, dimostrando la capacità di stoccare elevate quantità d'idrogeno. Tuttavia, la complessità delle reazioni di idrogenazione e deidrogenazione, la quale richiede elevate temperature per il rilascio di idrogeno via termolisi, ne ostacolano un ampio utilizzo [2, 41].

2.3.3.4 – Idruri chimici

Così come per gli idruri metallici, anche per questa categoria si è in presenza di idrogeno che si lega chimicamente ad una sostanza. La differenza principale consiste nella natura degli elementi utilizzati per la formazione degli idruri chimici che sono generalmente allo stato liquido a condizioni standard [7]. Vengono in questo modo semplificate le fasi di trasporto e stoccaggio.

Tra gli idruri chimici suggeriti per lo stoccaggio dell'idrogeno si ha il metanolo (CH_3OH), l'ammoniaca (NH_3) e l'acido formico (HCO_2H), che sono sostanze chimiche già largamente utilizzate, con infrastrutture molto sviluppate per quanto riguarda la loro produzione e movimentazione. Produrre tali sostanze utilizzando l'idrogeno proveniente da elettrolisi, piuttosto che tramite il reforming di gas naturale, non è quindi solo un modo per stoccare l'idrogeno, ma anche un modo per ridurre l'uso dei combustibili fossili nell'economia di questi prodotti chimici.

L'ammoniaca è il metodo più interessante tra questi tramite il quale è possibile stoccare l'idrogeno in forma liquida, raffreddandolo a temperature di circa $-35\text{ }^\circ\text{C}$ e con lieve pressurizzazione riuscendo a raggiungere contenuti d'idrogeno molto elevati (fino al 17,7% in peso) [7]. Il recupero dell'idrogeno avviene poi per via elettrolitica, favorito dal basso potenziale di dissociazione che è pari a 0,5 V. Il problema principale dell'ammoniaca è la sua produzione: attualmente, infatti, anche i migliori impianti di produzione consumano energia elettrica in quantità superiore al contenuto energetico in idrogeno, rendendone sfavorevole un suo impiego per il trasporto di energia [41].

CAPITOLO 3 – Idruri metallici

Nell'ottica di un'economia basata sull'idrogeno, i sistemi di stoccaggio devono soddisfare diversi requisiti riguardanti i costi, il peso, la compattezza, la sicurezza e l'efficienza. Inoltre, il sistema di stoccaggio ideale dovrebbe soddisfare le seguenti caratteristiche: completa reversibilità, tempi brevi per le fasi di carica e scarica e possibilità di operare a condizioni ambiente. Tuttavia, come visto nel capitolo precedente, attualmente non esiste una tecnica di accumulo che non presenti alcuna carenza [7, 10].

I metodi tradizionali, quali lo stoccaggio tramite gas compresso e liquido criogenico, pongono problemi relativi alla sicurezza e ai costi troppo elevati e difficilmente potranno raggiungere tutti gli obiettivi necessari allo sviluppo di una "Hydrogen Economy" su larga scala.

Le tecniche di stoccaggio allo stato solido, sia tramite chemisorbimento che fisioassorbimento, hanno catturato l'attenzione dei ricercatori di tutto il mondo e vengono ancora oggi studiate e sviluppate come tecnologia per il sistema energetico del futuro. Tra queste, gli idruri metallici sono riconosciuti come una delle soluzioni più promettenti. Molti metalli e leghe uniti con l'idrogeno sono infatti in grado di garantire, sia per applicazioni mobili che stazionarie, un elevato livello di sicurezza, una bassa richiesta energetica e la possibilità di migliorare le proprie prestazioni attraverso processi chimico-fisici (paragrafo 2.3) [1].

Tuttavia, sono attesi ulteriori sviluppi per far sì che gli idruri metallici diventino definitivamente il metodo principale per l'accumulo dell'idrogeno. Tra questi:

- Comprensione dettagliata dei processi chimici e fisici che avvengono a livello molecolare e atomico;
- Miglioramento delle quantità di idrogeno immagazzinabile, soprattutto a temperature e pressioni standard;
- Sviluppo di nuovi processi per la produzione dei materiali necessari allo stoccaggio (come metalli, leghe, ecc.);
- Miglioramento delle proprietà chimiche, fisiche e termodinamiche dei materiali utilizzati;
- Miglioramento della cinetica e della reversibilità delle reazioni, soprattutto per quanto riguarda gli idruri metallici complessi.

In questo capitolo si andrà a descrivere nel dettaglio il principio di funzionamento e le interazioni che avvengono nei processi di accumulo e rilascio dell'idrogeno mediante gli idruri di tipo metallico.

3.1 – L'idrogeno nei metalli

Storicamente, la prima osservazione di ingenti quantità d'idrogeno assorbite in un metallo risale al 1866 durante gli studi sul palladio da parte di Thomas Graham, famoso chimico scozzese [36].

L'interazione di questo gas con molti altri metalli è stata poi studiata solamente per curiosità scientifica e per applicazioni nel campo della purificazione dell'idrogeno. Soltanto in epoca moderna, spinti dal bisogno di creare un nuovo sistema energetico, questi fenomeni sono stati studiati con maggior interesse e sistematicità [41].

Come si può vedere nella “tavola periodica degli idruri” (Fig. 18), l'elevata reattività, legata al valore di elettronegatività, fa sì che l'idrogeno reagisca praticamente con qualsiasi altro elemento, ad eccezione dei gas nobili e di alcuni metalli di transizione (indicati in giallo). L'idrogeno può quindi formare, insieme ad uno o più metalli, diversi tipi di idruri che possono essere classificati anche in base al tipo di legame che si forma con l'atomo H. Questa suddivisione serve per dare un'idea della varietà di interazioni che si generano tra l'idrogeno e gli altri elementi. Avremo infatti [41]:

- *Idruri ionici* (o “salini”), in cui il legame M-H (metallo-idrogeno) è ionico. Questi idruri sono in genere formati da un atomo di idrogeno legato ad un metallo altamente elettropositivo, come i metalli alcalini (NaH) ed alcalino-terrosi (MgH_2);
- *Idruri metallici complessi*: fanno parte di questa categoria quelle sostanze in cui l'idrogeno forma un legame covalente, come i composti dell'idrogeno con boro e alluminio (boroidruri ed alanati), ma anche le molecole formate da non-metalli come l'ammoniaca o gli idrocarburi;
- *Idruri interstiziali*: sono metalli o leghe in cui l'idrogeno occupa i siti interstiziali del reticolo. Questi idruri possono essere leghe di uno o più elementi dissolti in un elemento primario oppure composti intermetallici (che la comune classificazione suddivide ulteriormente in composti del tipo AB_5 , AB_2 , AB e A_2B).

Allred-Rochow Electronegativity Ref: Huheey, J.E. Inorganic Chemistry ; Harper & Row: New York, 1983

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|------------------|--------------------------------------|------------------|-----------------------|----------------------------|------|------|------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------|------------------|-------------------|------|----|----|
| 1 | | | | | | | | | | | | 13 | | | | | | 18 |
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| 2.20 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| LiH | BeH ₂ | | | | | | | | | | | BH ₃ | CH ₄ | NH ₃ | H ₂ O | HF | Ne | |
| 0.97 | 1.47 | | | | | | | | | | | 2.01 | 2.50 | 3.07 | 3.50 | 4.10 | | |
| NaH | MgH ₂ | | | | | | | | | | | AlH ₃ | SiH ₄ | PH ₃ | H ₂ S | HCl | Ar | |
| 1.01 | 1.23 | | | | | | | | | | | 1.47 | 1.74 | 2.06 | 2.44 | 2.83 | | |
| | | 3 | | | | | | | | | | 12 | | | | | | |
| KH | CaH ₂ | ScH ₂ | TiH ₂ | VH VH ₂ | CrH (CrH ₂) | Mn | Fe | Co | NiH ₂₋₁ | CuH | ZnH ₂ | (GaH ₃) | GeH ₄ | AsH ₃ | H ₂ Se | HBr | Kr | |
| 0.91 | 1.04 | 1.20 | 1.32 | 1.45 | 1.56 | 1.60 | 1.64 | 1.70 | 1.75 | 1.75 | 1.66 | 1.82 | 2.02 | 2.20 | 2.48 | 2.74 | | |
| RbH | SrH ₂ | YH ₂ YH ₃ | ZrH ₂ | (NbH ₂) | Mo | Tc | Ru | Rh | PdH ₂₋₁ | Ag | (CdH ₂) | (InH ₃) | SnH ₄ | SbH ₃ | H ₂ Tc | HI | Xe | |
| 0.89 | 0.99 | 1.11 | 1.22 | 1.23 | 1.30 | 1.36 | 1.42 | 1.45 | 1.35 | 1.42 | 1.46 | 1.49 | 1.72 | 1.82 | 2.01 | 2.21 | | |
| CsH | BaH ₂ | LaH ₂ LaH ₃ | HfH ₂ | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | (AuH ₃) | (HgH ₂) | (TlH ₃) | PbH ₄ | BiH ₃ | H ₂ Po | HAt | Rn | |
| 0.86 | 0.97 | 1.08 | 1.23 | 1.33 | 1.40 | 1.46 | 1.52 | 1.55 | 1.44 | 1.42 | 1.44 | 1.44 | 1.55 | 1.67 | 1.76 | 1.90 | | |
| Fr | Ra | AcH ₂ | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|--------------------------------------|
| CeH ₃ | PrH ₂ PrH ₃ | NdH ₂ NdH ₃ | Pm | SmH ₂ SmH ₃ | EuH ₂ | GdH ₂ GdH ₃ | TbH ₂ TbH ₃ | DyH ₂ DyH ₃ | HoH ₂ HoH ₃ | ErH ₂ ErH ₃ | TmH ₂ TmH ₃ | (YbH ₂) YbH ₃ | LuH ₂ LuH ₃ |
| 1.06 | 1.07 | 1.07 | | 1.07 | 1.01 | 1.11 | 1.10 | 1.10 | 1.10 | 1.11 | 1.11 | 1.06 | 1.14 |
| ThH ₂ | PaH ₂ | UH ₃ | NpH ₂ NpH ₃ | PuH ₂ PuH ₃ | AmH ₂ AmH ₃ | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |
| 1.11 | 1.14 | 1.22 | 1.22 | 1.22 | 1.2 | | | | | | | | |

Fig. 18 – Tavola degli idruri binari ed elettronegatività secondo Allred-Rochow [41].

3.2 – Termodinamica della trasformazione metallo-idruro

La reazione di soluzione dell'idrogeno in un metallo è del tipo:



dove Q indica il calore assorbito dal sistema durante la reazione. Per cui avremo: $Q < 0$ per una reazione *esotermica*, mentre $Q > 0$ per una reazione *endotermica*, in quanto necessita di calore per poter avvenire [41].

La reazione (3.1) può essere letta in entrambi i versi, da sinistra verso destra rappresenta la reazione di assorbimento (accumulo di H_2), da destra verso sinistra invece rappresenta il fenomeno del desorbimento (rilascio di H_2).

Quando si forma un idruro metallico avviene un processo che si può dividere in vari step [10]:

1. Fisisorbimento: le forze di Van der Waals tra la superficie del metallo e le molecole di H_2 racchiudono quest'ultime in un piccolo volume intorno al metallo;
2. Chemisorbimento: si forma il legame chimico M-H a seguito della dissociazione delle molecole di H_2 sulla superficie del metallo;
3. Formazione della fase α , ovvero l'idrogeno si diffonde nei siti interstiziali del metallo in maniera randomica;
4. Formazione della fase β : a causa del continuo aumento della concentrazione degli atomi di idrogeno nella struttura cristallina si raggiunge un valore critico di tale concentrazione che guida alla formazione di una nuova fase (β) con particolari caratteristiche chimico-fisiche;
5. Crescita della fase β con graduale riduzione della fase α .

Come mostrato in Fig. 19, gli aspetti termodinamici della formazione degli idruri metallici possono essere descritti dal grafico pressione-composizione-temperatura (detto "PCT plot"), dove la composizione altro non è che il contenuto di idrogeno nel metallo (Equazione 4.8) [10].

All'inizio del processo di idrogenazione, cioè di accumulo tramite formazione di idruro, alcuni atomi di H entrano nel reticolo del metallo e formano una soluzione solida (cioè la fase α). Con l'incremento della pressione dell'idrogeno e la relativa concentrazione nella fase α , le interazioni tra gli atomi danno il via alla nucleazione e alla successiva crescita dell'idruro vero e proprio (che è la fase β). Lungo le isoterme, nel grafico PCT, il plateau a pressione costante (detta "pressione di equilibrio"), indica la zona dove le due fasi possono coesistere e la relativa lunghezza indica la quantità di H_2 che può essere stoccata [10, 41].

Al di sotto della temperatura critica " T_c ", fase α e β coesistono e la transizione dalla prima verso la seconda è continua. Inoltre, si evidenzia il fatto che con l'aumentare della temperatura la lunghezza del plateau diminuisce e di conseguenza anche la quantità di idrogeno immagazzinabile. L'andamento della pressione di equilibrio in funzione della temperatura è descritto dall'equazione di Van't Hoff (3.2) che verrà descritta in seguito.

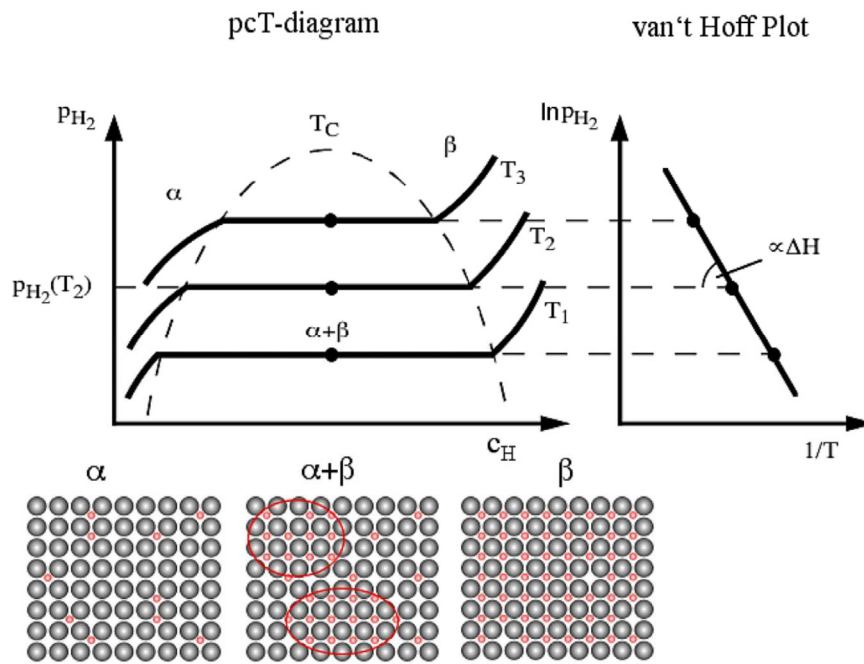


Fig. 19 – Diagramma PCT e corrispondente grafico di Van't Hoff [37].

Analizzando le variazioni di pressione e composizione per entrambi i fenomeni di assorbimento e desorbimento, è inoltre possibile costruire il ciclo di isteresi isothermico (Fig. 20). L'isteresi è un fenomeno complicato per cui si hanno due pressioni di equilibrio differenti per il plateau di assorbimento e quello di desorbimento. I modelli che spiegano l'esistenza del ciclo di isteresi sono diversi: secondo alcuni, questo dipende dalle diverse energie di deformazione elastiche e plastiche nei due casi di assorbimento e desorbimento [41].

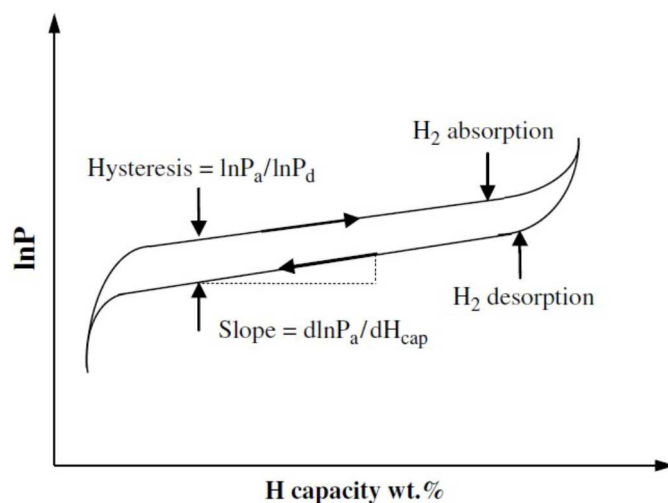


Fig. 20 – Tipico comportamento di isteresi nel diagramma PCT [41].

Nella fase di selezione dei metalli, o delle leghe, da utilizzare per lo stoccaggio dell'idrogeno, due dei parametri più importanti che caratterizzano questi materiali sono la variazione di entalpia (ΔH) e la variazione di entropia (ΔS) delle reazioni di idrogenazione e deidrogenazione [10]. Queste informazioni possono essere facilmente ricavate dalle curve PCT di un dato materiale usando quello che viene chiamato "Van't Hoff plot", ovvero il grafico del logaritmo della pressione di equilibrio in funzione dell'inverso della temperatura (Fig.19, destra).

Infatti, dall'equazione di Van't Hoff:

$$\ln(P) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{T} \quad (3.2)$$

dove P è la pressione di equilibrio, T è la temperatura ed R è la costante universale dei gas si osserva che i valori di entalpia ed entropia possono essere ricavati, rispettivamente, come la pendenza e l'intercetta all'origine della curva descritta [10].

Quindi, in genere, quello che si fa è determinare ΔH e ΔS per via sperimentale: si misurano le pressioni di plateau a diverse temperature e, in seguito, i valori dei parametri cercati vengono determinati fittando la retta che si ottiene costruendo i plot di Van't Hoff (vedi gli esempi di Fig. 19 a destra e Fig. 21).

La variazione di entalpia è un dato molto importante nella caratterizzazione di un sistema metallo-idruro perché, una volta determinato, fornisce informazioni preziose sul comportamento di un dato materiale. Permette, prima di tutto, di prevedere a quali condizioni di P e T si trova il plateau attraverso l'Equazione (3.2), ma rappresenta anche il calore scambiato durante la reazione.

Ad esempio, una reazione fortemente esotermica, come quella di formazione dell'idruro di magnesio ($\Delta H \sim -75 \text{ kJ/mol}_{H_2}$), indica che il prodotto della reazione sarà molto stabile. Se da un lato la formazione dell'idruro è termodinamicamente favorita, la reazione contraria, ossia il rilascio dell'idrogeno, sarà sfavorita [41]. Una prima indicazione che viene fornita dalla termodinamica è quindi che, nell'ottica di ricercare un materiale adatto allo stoccaggio di idrogeno, questo deve avere valori di variazione di entalpia abbastanza piccoli (nell'ordine delle decine di kJ/mol) in modo che la reazione avvenga abbastanza facilmente in entrambi i sensi [30, 41]. Alcuni valori di ΔH , relativi alle principali tipologie di idruri, vengono riportati in Tab. 4.

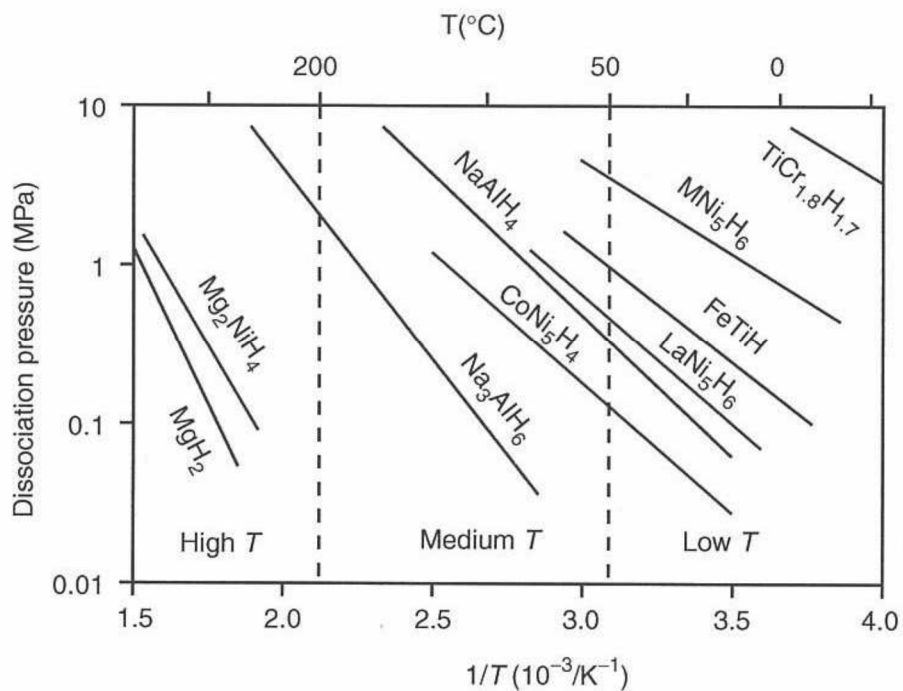


Fig. 21 – Diagrammi di Van't Hoff per diverse tipologie di idruri [30].

Tab. 4 – Diversi tipi di idruri con i rispettivi valori capacitivi e energetici [12, 30].

| Tipo | Materiale | Idruri | Capienza H₂ wt % | Densità energetica (kJ/kg idruro) | Entalpia idrogenazione (kJ/mole H₂) |
|-----------------------|--------------------|----------------------------------|--|--|---|
| AB₅ | LaNi ₅ | LaNi ₅ H ₆ | 1,3 | 1850 | 30,1 |
| AB | FeTi | FeTiH _{1,95} | 1,7 | 2560 | 28,1 |
| AB₂ | ZrMn ₂ | ZrMn ₂ H ₄ | 1,7 | 2419 | 53,2 |
| A₂B | Mg ₂ Ni | Mg ₂ NiH ₄ | 7,0 | 10000 | 64,5 |
| Metallo | Mg | MgH ₂ | 7,0 | 11000 | 74,2 |

3.3 – Cinetica di reazione

Pur essendo necessaria alla comprensione del sistema metallo-idrogeno, la termodinamica non è sufficiente per interpretare al meglio tutti i meccanismi che governano le reazioni di trasformazione degli idruri. Quindi, a questa si andrà ad affiancare lo studio della cinetica. Mentre la termodinamica può essere utilizzata per calcolare la “driving force” di una reazione, alla cinetica appartiene lo studio della rapidità con cui essa avviene [41].

Le proprietà cinetiche devono quindi essere prese in considerazione quando un materiale viene proposto come potenziale mezzo di stoccaggio dell'idrogeno al fine di avere sistemi di accumulo in cui le reazioni di idrogenazione e deidrogenazione avvengono velocemente [10]. Come vedremo in seguito, la velocità di una reazione chimica rappresenta la velocità con cui varia la concentrazione di un certo reagente o prodotto nel tempo [41].

Dalla chimica è noto che, nelle fasi iniziali di una reazione, dobbiamo rompere i legami tra gli atomi dei reagenti in modo tale che possano poi legarsi in modo diverso per formare i prodotti. Anche per far avvenire molte reazioni spontanee è necessario fornire inizialmente dell'energia ai reagenti [39]. Viene quindi definita *energia di attivazione* (E_a) di una reazione la quantità minima di energia che i reagenti devono avere (o ricevere) perché la reazione possa avvenire (Fig. 22).

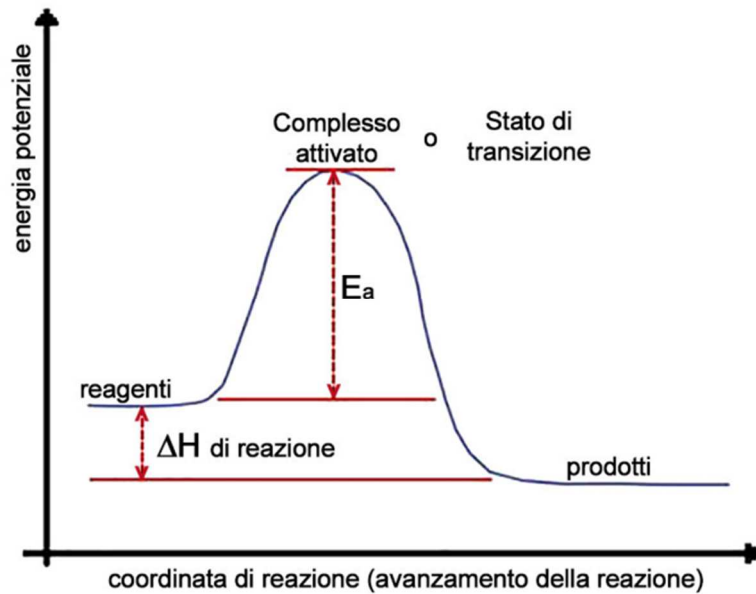


Fig. 22 – Trasformazione da uno stato iniziale ad uno finale, passando per uno “stato attivato” ad energia maggiore [39].

L'energia di attivazione è un parametro molto importante nello studio dei materiali per lo stoccaggio d'idrogeno in quanto influisce sulla velocità della reazione: maggiore è questo valore, minore è la velocità con cui la reazione avviene [38, 41]. Una delle tecniche più diffuse per la determinazione del valore di E_a è il metodo di Kissinger che permette di caratterizzare sperimentalmente l'energia di attivazione attraverso l'utilizzo di un calorimetro [10].

3.4 – Tecniche e sviluppi recenti

Come è stato già accennato in questo capitolo, l'ottimizzazione degli idruri metallici per l'immagazzinamento dell'idrogeno può essere ottenuta velocizzando la cinetica di assorbimento/desorbimento, migliorando le proprietà termodinamiche dei materiali presi in considerazione e aumentando la capacità di accumulo [41].

In questo paragrafo si descriveranno brevemente le tecniche maggiormente utilizzate in questo ambito che sono l'aggiunta di *catalizzatori* e la *riduzione di scala*.

3.4.1 – Riduzione di scala

La prima tecnica che ha portato un miglioramento delle prestazioni dei sistemi M-H è stata la riduzione di scala. La conoscenza del fatto che le proprietà dei metalli “bulk” e quelle dei metalli nano cristallini (con grani di dimensioni inferiori ai 100 nm, per definizione) sono molto diverse tra loro ha condotto allo studio di questo fenomeno anche negli idruri metallici.

In generale, la cinetica di assorbimento e desorbimento dell'idrogeno subisce un miglioramento di svariati ordini di grandezza con la diminuzione delle dimensioni delle particelle metalliche. Sistemi costituiti da nano particelle sono infatti caratterizzati da un elevato rapporto superficie/volume rispetto a quella del materiale bulk: in questo modo, l'aumento di superficie libera in contatto con l'idrogeno gassoso ne favorisce la diffusione all'interno del materiale [12, 41].

L'effetto provocato dalla nano scala è ben evidente in numerosi composti, come ad esempio per l'idruro di Mg (Fig. 23).

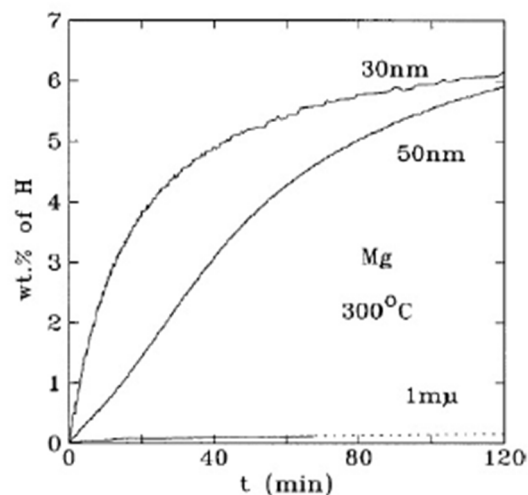


Fig. 23 - Curve sperimentali di assorbimento ottenute a 300°C, per diverse dimensioni delle particelle di magnesio [40].

Come si vede dal grafico in Fig. 23, con il diminuire delle dimensioni delle particelle si verifica un aumento della capacità di accumulo dell'idrogeno ed una netta velocizzazione del processo.

Esistono diverse tecniche per ottenere materiali nano strutturati, la più utilizzata è la macinazione meccanica (*ball milling*) [2]: all'interno di contenitori cilindrici vengono inseriti il materiale da lavorare più i mezzi di macinazione che in genere sono elementi sferici in ceramica o acciaio inossidabile. Si ottiene così una polvere finissima grazie all'azione combinata del moto rotatorio e degli urti all'interno del contenitore.

3.4.2 – Catalisi

La catalisi è un fenomeno per cui la velocità di una reazione chimica è modificata dalla presenza di piccole quantità di sostanze, dette "catalizzatori", che in genere non partecipano alla reazione stessa [38]. Nello stoccaggio tramite idruri metallici, il catalizzatore è l'elemento che viene aggiunto per velocizzare la cinetica di assorbimento e desorbimento. In generale, questo provoca l'abbassamento dell'energia di attivazione della reazione, ma può intervenire agendo anche su altri fattori come, per esempio, mantenendo elevata la diffusione dell'idrogeno nella struttura cristallina del metallo. Dato che il catalizzatore non partecipa attivamente all'immagazzinamento dell'idrogeno, la quantità introdotta nel composto deve essere la minore possibile [41].

Tra gli elementi comunemente utilizzati come catalizzatori si hanno: vari metalli di transizione (ad esempio Ti, V, Ni, Pd e Pt), ossidi metallici (come Nb₂O₅, Cr₂O₃, TiO₂) e alcuni non metalli (ad esempio il carbonio) [2].

Il vantaggio di lavorare con sistemi di stoccaggio allo stato solido risiede nella possibilità di usare la catalisi in combinazione con la nano struttura dell'idruro. L'unione di queste due tecniche ha migliorato incredibilmente le proprietà di assorbimento e desorbimento degli idruri metallici, rendendone l'uso nel settore industriale sempre più prossimo.

CAPITOLO 4 – Modellazione

4.1 – L'importanza dei modelli matematici

Un modello matematico è una rappresentazione quantitativa di un fenomeno reale ed è costituito da un insieme di relazioni e/o leggi matematiche in grado di catturare gran parte delle caratteristiche del fenomeno stesso e permetterci poi di controllarne l'andamento, lo sviluppo e poter trarre informazioni utili riguardo ad esso [42]. Come per tutti i modelli usati nella scienza, lo scopo principale è quindi quello di rappresentare il più incisivamente possibile un determinato sistema, un fenomeno o un insieme di fenomeni. Spesso il modello è una rappresentazione della realtà non perfetta, ma comunque fedele, ovvero significativa all'analisi che si vuole condurre.

La modellazione matematica può essere descritta come una procedura rappresentata dalle seguenti fasi [42]:

- costruzione di un modello matematico;
- analisi e implementazione numerica;
- confronto dei risultati ottenuti con la realtà (quindi per via sperimentale).

Nel caso dei sistemi per lo stoccaggio dell'idrogeno tramite idruri metallici, i processi di assorbimento e di desorbimento richiedono l'analisi di complessi fenomeni di trasferimento di calore e di massa all'interno del serbatoio [44]. Così, la modellazione matematica di questi sistemi ha ricevuto considerevoli attenzioni negli ultimi anni: molti modelli sono già disponibili in letteratura e vengono in generale utilizzati per determinare gli aspetti termodinamici e cinetici e valutare le prestazioni dei sistemi di accumulo. Tra questi, i modelli in forma tridimensionale sono i più complessi e richiedono elevati tempi di elaborazione, ma sono in grado di indagare aspetti che i modelli bidimensionali e unidimensionali non possono prendere in considerazione.

Le quantità di idrogeno accumulate e rilasciate, e i relativi tempi, sono i principali parametri utilizzati per valutare le prestazioni complessive di un sistema di stoccaggio. Tuttavia, anche l'evoluzione di temperatura e pressione in funzione del tempo e dello spazio, la velocità del gas e la distribuzione di

concentrazione di idrogeno all'interno del serbatoio sono necessari per analizzare al meglio il comportamento del sistema [43].

4.2 – Modello matematico

Con lo scopo di costruire un modello matematico di un serbatoio di accumulo ad idruri metallici in ambiente Python viene preso in esame un sistema costituito da un serbatoio cilindrico, il quale viene raffreddato durante l'assorbimento e riscaldato durante il desorbimento mediante un fluido di scambio termico che scorre sulle superficie esterna del serbatoio (Fig. 24). Si tratta quindi di un sistema aperto, caratterizzato da scambio di massa ed energia con l'ambiente.

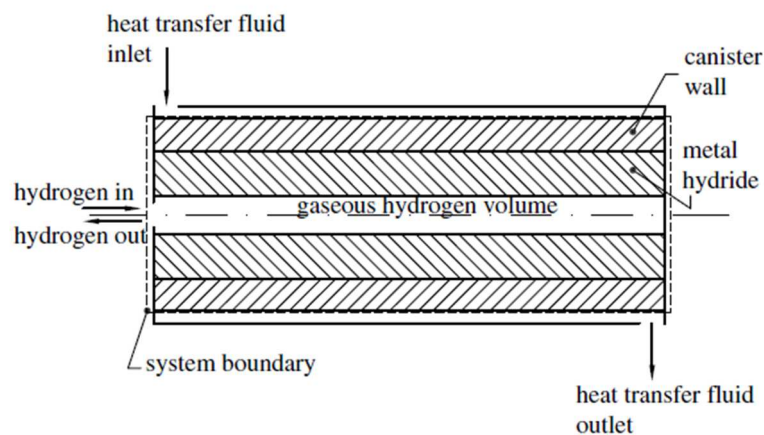


Fig. 24 – Rappresentazione schematica del serbatoio per lo stoccaggio di idrogeno [45].

Il modello matematico sviluppato in questa tesi si basa sulle seguenti assunzioni generali con lo scopo di semplificare i calcoli:

- Temperatura e pressione uniformi all'interno del serbatoio;
- Per la fase gassosa vale la legge dei gas ideali;

- Il mezzo poroso (cioè il metallo o la lega utilizzata per l'accumulo di idrogeno) è omogeneo e isotropico;
- Le proprietà termodinamiche sono omogenee all'interno del sistema;
- Lo scambio termico di tipo radiativo è trascurabile;
- Pressione d'ingresso/uscita dell'idrogeno costante;
- Volumi del gas e della lega e del serbatoio costanti;
- Proprietà fisiche dell'idruro metallico indipendenti dalla temperatura e dalla pressione dell'idrogeno;
- L'effetto della variazione di pressione nel serbatoio è trascurabile;
- Temperatura del fluido di raffreddamento/riscaldamento costante.

In generale, un qualsiasi modello che considera la temperatura e la pressione come grandezze variabili nello spazio all'interno del serbatoio viene rappresentato attraverso equazioni differenziali alle derivate parziali. L'ipotesi di pressione e temperatura uniformi permette invece di semplificare le equazioni ottenendo un modello che viene chiamato "a parametri concentrati". In questa categoria di modelli i fenomeni vengono infatti descritti utilizzando sistemi di equazioni differenziali ordinarie (*ODE - Ordinary Differential Equation*) piuttosto che sistemi di equazioni alle derivate parziali. Ciò significa che tutte le variabili (pressione, temperatura, ecc.) sono indipendenti dalla posizione (x , y , z) all'interno del serbatoio e assumono un unico valore che varierà solamente in funzione del tempo [44]. Il modello a parametri concentrati che viene presentato in questo capitolo, e che verrà in seguito riprodotto in ambiente Python, è adatto per essere facilmente integrato in un più ampio schema di modellazione che include tutti i componenti di un sistema energetico basato sull'utilizzo dell'idrogeno, come fuel cell, batterie, controlli elettronici, sensori, ecc. [45].

Per descrivere in maniera completa questo modello è necessario definire i bilanci di massa e di energia nel sistema e, inoltre, specificare le equazioni per la cinetica di reazione e la pressione di equilibrio. I dettagli di queste equazioni vengono discussi nei paragrafi a seguire.

4.2.1 – Cinetica di reazione

Molte espressioni per la cinetica delle reazioni di assorbimento e desorbimento sono presenti in letteratura e, in genere, sono funzioni di parametri quali la temperatura, la pressione e il contenuto di idrogeno in un dato istante.

Queste relazioni sono importanti perché permettono di descrivere il comportamento dinamico del sistema, come la velocità con cui avvengono le reazioni di formazioni degli idruri [45].

Considerando la velocità di reazione una grandezza positiva durante l'accumulo di idrogeno, e, al contrario, una grandezza negativa durante il rilascio, un modello ampiamente utilizzato per simulare gli aspetti cinetici dei serbatoi ad idruri metallici è il seguente [44]:

- Per l'assorbimento, ovvero la fase di carica:

$$r = k_a e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \ln\left(\frac{P}{P_{eq}}\right) \left(1 - \frac{m_{MH}}{m_s}\right); \quad (4.1)$$

- Per il desorbimento, ovvero la fase di rilascio dell'idrogeno:

$$r = k_d e^{\left(\frac{-E_d}{RT}\right)} \left(\frac{P - P_{eq}}{P_{eq}}\right) \left(\frac{m_{MH}}{m_s}\right); \quad (4.2)$$

dove $k_{a,d}$ sono le costanti cinetiche ed $E_{a,d}$ le energie di attivazione per le fasi di assorbimento e desorbimento, P è la pressione di carica/scarica dell'idrogeno, T è la temperatura del sistema, P_{eq} è la pressione di equilibrio (vedi paragrafo 4.2.2), m_s è la massa del metallo (o lega), m_{MH} è la massa dell'idruro metallico presente nel sistema ed R è la costante universale dei gas.

4.2.2 – Pressione di equilibrio

Poiché la differenza tra la pressione dell'idrogeno e la pressione di equilibrio del sistema costituisce una “driving force” per la reazione, come si vede nelle Equazioni (4.1) e (4.2), la relazione per la definizione della pressione di equilibrio ricopre un ruolo determinante nella modellazione dei fenomeni di carica e scarica dell'idrogeno. Nell'ottica di descrivere le curve PCT, le quali definiscono la pressione di equilibrio in funzione della temperatura del sistema e del contenuto d'idrogeno nel metallo (o nella lega), sono state sviluppate diverse equazioni che sono disponibili in letteratura.

Nella maggior parte dei casi la pressione di equilibrio viene modellata attraverso l'equazione di Van't Hoff (4.2) oppure tramite espressioni polinomiali come suggerito dagli studi di Jemni et al. [47, 48, 49]. Di seguito viene presentata la procedura generale per la modellazione della pressione di equilibrio attraverso una funzione polinomiale.

Come già visto, tramite l'equazione di Van't Hoff (4.3) è possibile esprimere la pressione di equilibrio in funzione dei valori di ΔH , ΔS e T [46]:

$$\ln P_{eq} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (4.3)$$

Se la temperatura è costante, l'andamento della pressione di equilibrio dipende solamente dal contenuto di idrogeno, detto "hydrogen to metal atom ratio" (H/M) e si ottiene facilmente invertendo l'Equazione (4.3):

$$T = T_0 \quad P_{0eq} = e^{\left(\frac{\Delta H}{RT_0}\right)} e^{\left(-\frac{\Delta S}{R}\right)} = f(x) \quad (4.4)$$

$$\text{con } f(x) = \sum_i a_i x^i \quad (4.5)$$

dove T_0 è una temperatura di riferimento, x è il contenuto di idrogeno nel solido (H/M), ΔH è la variazione di entalpia della reazione, ΔS è la variazione di entropia, R è la costante universale dei gas e $f(x)$ è la funzione che descrive l'andamento della P_{eq} alla temperatura di riferimento. L'Equazione (4.5) è in genere un polinomio del 5°, 7° o 9° ordine e si ottiene tramite procedura di "fitting" di dati sperimentali [46].

Utilizzando quindi l'Equazione (4.4) per due differenti temperature, T e T_0 , e scrivendone il rapporto:

$$\frac{P_{eq}}{P_{0eq}} = e^{\left[\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]} \quad (4.6)$$

si ottiene l'equazione in forma chiusa per la pressione di equilibrio:

$$P_{eq} = e^{\left[\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)\right]} f(x) \quad (4.7)$$

In questo modo è possibile descrivere l'andamento della pressione di equilibrio in funzione della temperatura (T) e del contenuto di idrogeno (x) e si possono così simulare le curve PCT con buona approssimazione [46]. Naturalmente, a causa del fenomeno di isteresi presente nei grafici PCT, si rende necessaria la definizione di due differenti funzioni polinomiali $f(x)$, le quali saranno utilizzate nel modello per la caratterizzazione delle fasi di assorbimento e desorbimento. Si precisa inoltre che il contenuto d'idrogeno viene determinato integrando nel tempo il tasso di reazione (r) e attraverso la relazione:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{MW_{H_2} \cdot SC}{MW_{MH}} \cdot r \quad (4.8)$$

dove $MW_{H_2, MH}$ sono i pesi molecolari dell'idruro metallico (ovvero metallo, o lega, più idrogeno) e dell'idrogeno ed SC è il coefficiente stechiometrico della reazione di formazione dell'idruro, così che il termine $\frac{MW_{H_2} SC}{MW_{MH}}$ altro non è che il coefficiente di conversione per trasformare la "massa di idruro" in "massa di idrogeno" come si può facilmente dimostrare tramite analisi dimensionale. L'Equazione (4.8) rappresenta una delle equazioni differenziali ordinarie che permettono di modellare l'intero sistema.

4.2.3 – Bilancio di massa dell'idrogeno gassoso

Le equazioni che descrivono il bilancio di massa dell'idrogeno allo stato gassoso sono [44]:

- Per l'assorbimento:

$$\frac{dm_{H_2}}{dt} = \dot{m}_{in_{H_2}} - r \cdot m_s \frac{MW_{H_2} \cdot SC}{MW_{MH}} \quad (4.9)$$

- Per il desorbimento:

$$\frac{dm_{H_2}}{dt} = -\dot{m}_{out_{H_2}} - r \cdot m_s \frac{MW_{H_2} \cdot SC}{MW_{MH}} \quad (4.10)$$

nelle quali m_{H_2} è la massa dell'idrogeno gassoso all'interno del sistema, $\dot{m}_{in,out_{H_2}}$ sono le portate in ingresso e in uscita di idrogeno, r è il tasso di reazione e m_s è la massa del materiale solido (metallo o lega).

4.2.4 – Bilancio di massa dell'idruro metallico

Per entrambe le fasi di assorbimento e desorbimento dell'idrogeno, l'equazione per il bilancio di massa della fase solida è [44]:

$$\frac{dm_{MH}}{dt} = r \cdot m_s \quad (4.11)$$

dove m_{MH} è la massa di idruro metallico presente nel sistema.

4.2.5 – Bilancio di energia

Un'ulteriore ipotesi che viene presa in considerazione in molti degli studi presenti in letteratura è quella di considerare la fase gassosa in equilibrio termico con la fase solida, ovvero s'ipotizza che l'idruro metallico e l'idrogeno gassoso siano alla stessa temperatura [44]. In questo modo una singola equazione per l'energia è sufficiente per determinare l'andamento della temperatura del sistema nel tempo.

L'equazione per il bilancio energetico complessivo è la seguente [45]:

$$\frac{dU}{dt} = -\Delta H \cdot r \cdot m_s \frac{SC}{MW_{MH}} + \dot{Q} + \dot{m}_{in,H_2} \cdot h_{in} - \dot{m}_{out,H_2} \cdot h_{out} \quad (4.12)$$

nella quale U è l'energia interna del sistema, ΔH è la variazione di entalpia della reazione, \dot{Q} è il flusso di scambio termico tra il serbatoio e l'esterno, $\dot{m}_{in,out}$ sono le portate in ingresso e in uscita di idrogeno e $h_{in,out}$ sono le entalpie specifiche dell'idrogeno. Il primo termine del secondo membro rappresenta il calore che viene generato o assorbito durante il procedere della reazione.

È possibile scrivere la variazione di energia interna del sistema come:

$$\frac{dU}{dt} = C \frac{dT}{dt} \quad (4.13)$$

dove T è la temperatura del sistema mentre C , che è la capacità termica totale, può essere valutata tramite la relazione $C = m_c c_c + m_s c_s$, in cui m_c e c_c sono la massa del serbatoio e il relativo calore specifico, e analogamente m_s e c_s sono la massa e il calore specifico del materiale solido.

Inoltre, il flusso di scambio termico può essere valutato tramite la relazione:

$$\dot{Q} = \dot{m}_f \cdot c_f \cdot \varepsilon \cdot (T_f - T) \quad (4.14)$$

dove \dot{m}_f è la portata del fluido refrigerante/riscaldante, c_f è il relativo calore specifico, ε è l'efficienza dello scambiatore termico, T è la temperatura del sistema e T_f la temperatura del fluido che per ipotesi è stata assunta essere costante.

A questo punto, l'equazione di bilancio energetico che ci permette di valutare l'andamento della temperatura dell'intero sistema è:

$$C \frac{dT}{dt} = -\Delta H \cdot r \cdot m_s \frac{SC}{MW_{MH}} + \dot{Q} + \dot{m}_{in,H_2} \cdot h_{in} - \dot{m}_{out,H_2} \cdot h_{out} \quad (4.15)$$

4.2.6 – Sistema di equazioni e condizioni iniziali

Il modello numerico è così composto da quattro equazioni differenziali ordinarie nelle incognite x , m_{H_2} , m_{MH} e T , vale a dire le Equazioni (4.8), (4.9), (4.10), (4.11) e (4.15). Il sistema è chiuso dalle Equazioni (4.1), (4.2) e (4.7) per la determinazione della pressione di equilibrio e del tasso di reazione, e infine dalla seguente Equazione (4.16) che permette di valutare la percentuale in peso di idrogeno che viene accumulata o scaricata nel tempo:

$$wt\% = \frac{m_{H_2}}{m_{MH}} \frac{MW_{H_2} SC}{MW_{MH}} 100 = \frac{m_{H_2}}{m_{MH}} wt\%_{max} \quad (4.16)$$

A questo punto è necessario specificare le condizioni iniziali per la risoluzione del sistema di ODE. Innanzitutto, per entrambe le fasi di assorbimento e desorbimento si assume che la temperatura iniziale del sistema sia pari alla temperatura del fluido di scambio termico (T_f); il sistema subirà poi delle variazioni non appena inizierà l'ingresso o l'uscita dell'idrogeno gassoso [45]. La massa di idruro metallico iniziale è $m_{MH} = 0$ per la fase assorbimento e, in maniera del tutto analoga, anche i valori iniziali di x e m_{H_2} sono posti pari a 0 [44]. Per la fase di desorbimento, i valori iniziali delle grandezze x , m_{MH} e m_{H_2} dipendono dai valori raggiunti dalle stesse nel processo di accumulo, tenendo presente che saranno limitate superiormente da vincoli di tipo fisico relativi al sistema di stoccaggio [44].

Il sistema di equazioni così costruito può essere risolto attraverso l'utilizzo di strumenti numerici e, come si vedrà nel prossimo capitolo, una volta inseriti in input tutti i parametri operativi e le proprietà riguardanti il metallo o le lega utilizzata sarà possibile simulare il comportamento e le prestazioni del sistema di stoccaggio.

CAPITOLO 5 – Risultati e discussione

5.1 – Proprietà e parametri del sistema

Il modello matematico presentato nel capitolo precedente è stato costruito in ambiente Python (vedere Appendice A) con lo scopo di confrontare i risultati ottenuti attraverso la simulazione numerica con dati sperimentali di riferimento disponibili da letteratura.

Il sistema di stoccaggio viene simulato ipotizzando l'impiego della lega LaNi_5 come mezzo di accumulo di idrogeno, essendo i relativi parametri facilmente consultabili in letteratura [44, 47, 48, 49] e ipotizzando l'utilizzo di acqua come fluido di scambio termico. I parametri utilizzati per la simulazione e la validazione del modello numerico vengono elencati in Tab. 5, i quali sono stati ricavati da un'attenta analisi bibliografica e vengono suddivisi in:

- *Proprietà chimico-fisiche dell'idruro*: tutte quelle proprietà viste nel capitolo precedente e che riguardano gli aspetti termodinamici e cinetici della reazione tra metallo ed idrogeno;
- *Design del sistema*: caratteristiche fisiche e costruttive del serbatoio di accumulo;
- *Setup del sistema*: parametri che vengono impostati prima di ogni simulazione e che permettono di analizzare le prestazioni del sistema considerando diverse condizioni operative.

Tab. 5 – Parametri utilizzati nella modellazione numerica [44, 45].

| | Parametro | Simbolo | Valore | Unità di misura |
|---|------------------------------------|----------------|---------------|---|
| <i>Proprietà chimico-fisiche dell'idruro (LaNi₅)</i> | Variazione entalpia (assorbimento) | ΔH_a | -30,478 | $\text{kJ/mol}_{\text{H}_2}$ |
| | Variazione entalpia (desorbimento) | ΔH_d | 30,800 | $\text{kJ/mol}_{\text{H}_2}$ |
| | Variazione entropia (assorbimento) | ΔS_a | -108 | $\text{kJ}/(\text{K mol}_{\text{H}_2})$ |

| | | | | |
|---------------------------|---|----------------------------|-----------|--|
| | Variazione entropia (desorbimento) | ΔS_d | 108 | $\text{kJ}/(\text{K mol}_{\text{H}_2})$ |
| | Energia di attivazione (assorbimento) | E_a | 21,180 | $\text{kJ}/\text{mol}_{\text{H}_2}$ |
| | Energia di attivazione (desorbimento) | E_d | 16,473 | $\text{kJ}/\text{mol}_{\text{H}_2}$ |
| | Costante cinetica (assorbimento) | k_a | 59,187 | 1/s |
| | Costante cinetica (desorbimento) | k_d | 9,570 | 1/s |
| | Peso molecolare idruro | MW_{MH} | 0,432 | $\text{kg}_{\text{MH}}/\text{mol}_{\text{MH}}$ |
| <i>Design del sistema</i> | Capacità termica | C | - | J/K |
| | Massa del materiale solido (metallo o lega) | m_s | 1 | kg |
| <i>Setup del sistema</i> | Portata fluido di scambio termico | \dot{m}_f | - | kg/s |
| | Portata d'idrogeno in ingresso | $\dot{m}_{\text{in,H}_2}$ | - | kg/s |
| | Portata d'idrogeno in uscita | $\dot{m}_{\text{out,H}_2}$ | - | kg/s |
| | Pressione di assorbimento | P_a | 5÷30 | bar |
| | Pressione di desorbimento | P_d | 0.068÷1 | bar |
| | Temperatura fluido (assorbimento) | $T_{f,a}$ | 296÷298 | K |
| | Temperatura fluido (desorbimento) | $T_{f,d}$ | 296÷353 | K |
| <i>Altri parametri</i> | Peso molecolare idrogeno | MW_{H_2} | 0.002 | $\text{kg}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{H}_2}$ |
| | Coefficiente stechiometrico | SC | 3 | $\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{MH}}$ |
| | Costante universale dei gas | R | 8.314 | $\text{J}/(\text{K mol})$ |
| | Efficienza scambio termico | ε | 0.80÷0.90 | - |

| | | | | |
|--|--|-----------|---|------|
| | Entalpia specifica dell'idrogeno in ingresso | h_{in} | - | J/kg |
| | Entalpia specifica dell'idrogeno in uscita | h_{out} | - | J/kg |

Si nota che alla pressione e alla temperatura del fluido di scambio termico non è stato attribuito un unico valore in quanto sono state eseguite diverse simulazioni e diverse validazioni al variare di questi due parametri operativi. Inoltre, non è stato possibile ricavare in letteratura un valore per la totalità dei parametri necessari alla modellazione: i valori numerici mancanti sono stati selezionati da articoli presenti in letteratura [53, 54], cercando comunque di rispettare quelli che sono gli ordini di grandezza.

Infine, nel modello qui presentato e riprodotto in ambiente Python, la pressione di equilibrio viene quindi calcolata attraverso un polinomio del quinto ordine, i cui coefficienti sono stati ricavati in letteratura e vengono riportati in Tab. 6, considerando una temperatura di riferimento T_0 pari a 15 °C.

Tab. 6 – Coefficienti di modellazione per la pressione di equilibrio [52].

| | a_1 | a_2 | a_3 | a_4 | a_5 |
|---------------------|-------|--------|-------|--------|-------|
| <i>Assorbimento</i> | 84.81 | -402.1 | 908.5 | -972.5 | 395.7 |
| <i>Desorbimento</i> | 94.41 | -484.7 | 1117 | -1193 | 479.9 |

5.2 – Simulazione e validazione del modello

Le equazioni differenziali e algebriche presentate nel Cap. 4 sono risolte numericamente utilizzando alcuni moduli presenti nelle librerie di Python. Il sistema di ODE può essere risolto utilizzando il modulo “`scipy.integrate`”, e più precisamente le funzioni `solve_ivp` oppure `odeint`, i quali in questo caso forniscono risultati pressoché identici. Come mostrato nell’Appendice A i risultati presentati in questo elaborato sono stati ottenuti utilizzando la funzione `odeint`.

Per validare il modello in entrambe le fasi di carica e scarica vengono simulati gli andamenti temporali della percentuale in peso di idrogeno accumulato e rilasciato (Equazione 4.15) e della temperatura del sistema (Equazione 4.16).

I risultati numerici ottenuti dal modello sono stati confrontati con alcuni dati sperimentali [51] e numerici [44, 50] presenti in letteratura. Il confronto tra questi è presentato a parità di condizioni operative quali pressione di assorbimento e desorbimento e temperatura del fluido di scambio termico cercando di rendere la validazione la più veritiera possibile.

Nei prossimi paragrafi vengono presentati e commentati i diversi confronti tra i risultati numerici elaborati del modello in Python e i dati in letteratura, sia in termini qualitativi che quantitativi, e vengono inoltre calcolati i relativi errori percentuali.

5.2.1 – Fase di assorbimento

Un primo confronto è stato fatto tra i risultati numerici del nostro modello e i dati ricavati da Muthukumar et al. [51] attraverso l’esecuzione di test sperimentali. Come già accennato, vengono comparati l’evoluzione nel tempo della massa totale di idrogeno assorbita e della temperatura del sistema. Il confronto tra questa tipologia di dati viene presentato sia in forma qualitativa (Fig. 25 e Fig. 26) che in forma quantitativa (Tab. 7 e Tab. 8).

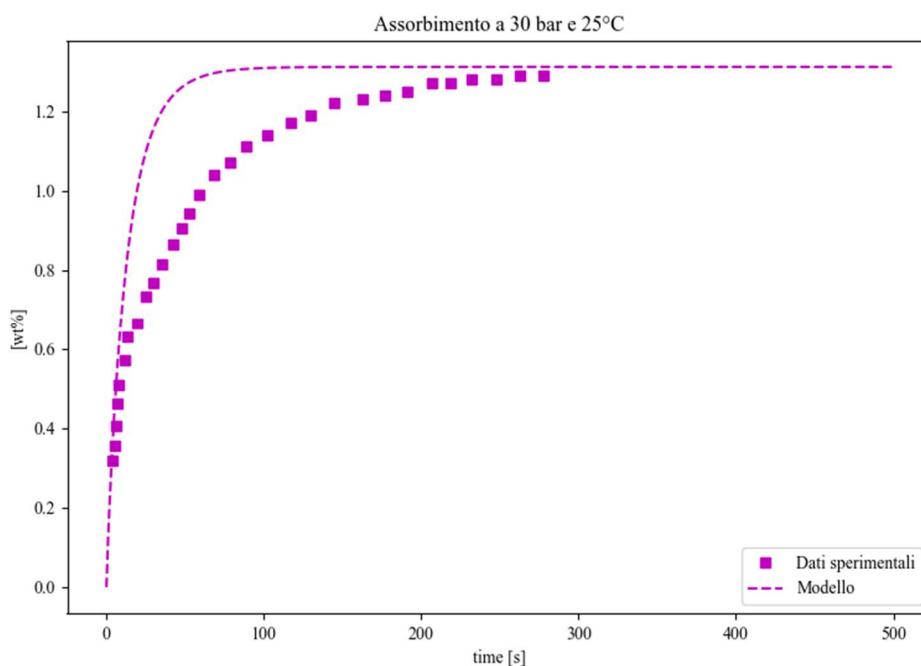


Fig. 25 – Confronto qualitativo tra risultati numerici e dati sperimentali [51] sull'andamento della percentuale in peso di idrogeno assorbito nel tempo.

Tab. 7 – Confronto quantitativo dei dati in Fig. 25 e relativo errore percentuale.

| Tempo [s] | Sperimentale | Modello | Errore % |
|------------------|---------------------|----------------|-----------------|
| 3,9 | 0,319 | 0,294 | 8% |
| 5 | 0,355 | 0,369 | 4% |
| 6,1 | 0,405 | 0,501 | 24% |
| 7,2 | 0,461 | 0,559 | 21% |
| 7,7 | 0,509 | 0,613 | 20% |
| 11,6 | 0,572 | 0,750 | 31% |
| 19,2 | 0,666 | 0,991 | 49% |
| 24,7 | 0,735 | 1,08 | 47% |
| 35,6 | 0,816 | 1,19 | 46% |
| 42,7 | 0,866 | 1,23 | 42% |
| 47,6 | 0,904 | 1,25 | 38% |

| | | | |
|------|-------|------|-----|
| 52,5 | 0,942 | 1,27 | 35% |
| 59,1 | 0,990 | 1,28 | 29% |
| 68,4 | 1,04 | 1,29 | 24% |
| 78,2 | 1,07 | 1,30 | 21% |
| 88,6 | 1,11 | 1,30 | 17% |
| 102 | 1,14 | 1,31 | 15% |
| 117 | 1,17 | 1,31 | 12% |
| 130 | 1,19 | 1,31 | 10% |
| 145 | 1,22 | 1,31 | 7% |
| 163 | 1,23 | 1,31 | 7% |
| 177 | 1,24 | 1,31 | 6% |
| 191 | 1,25 | 1,31 | 5% |
| 207 | 1,27 | 1,31 | 3% |
| 219 | 1,27 | 1,31 | 3% |
| 232 | 1,28 | 1,31 | 2% |
| 248 | 1,28 | 1,31 | 2% |
| 263 | 1,29 | 1,31 | 2% |
| 278 | 1,29 | 1,31 | 2% |

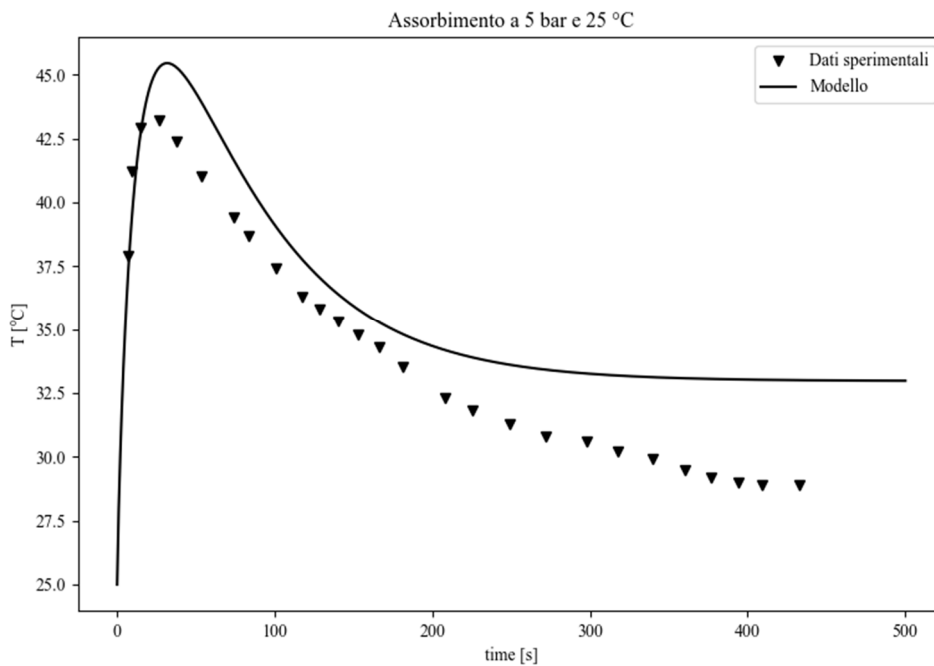


Fig. 26 – Confronto qualitativo tra risultati numerici e dati sperimentali [51] sull'andamento della temperatura del sistema nel tempo.

Tab. 8 – Confronto quantitativo dei dati in Fig. 26 e relativo errore percentuale.

| Tempo [s] | Sperimentale | Modello | Errore % |
|------------------|---------------------|----------------|-----------------|
| 6,6 | 37,9 | 36,1 | 5% |
| 9,4 | 41,2 | 39,1 | 5% |
| 14,6 | 42,9 | 42,3 | 1% |
| 26,4 | 43,2 | 45,2 | 5% |
| 37,8 | 42,4 | 45,3 | 7% |
| 53,5 | 41,0 | 44,9 | 10% |
| 73,9 | 39,4 | 42,7 | 8% |
| 83,3 | 38,7 | 41,7 | 8% |
| 101 | 37,4 | 39,9 | 7% |
| 117 | 36,3 | 38,5 | 6% |
| 128 | 35,8 | 37,7 | 5% |
| 140 | 35,3 | 36,9 | 5% |

| | | | |
|-----|------|------|-----|
| 153 | 34,8 | 36,2 | 4% |
| 166 | 34,3 | 35,6 | 4% |
| 181 | 33,5 | 34,9 | 4% |
| 208 | 32,3 | 34,2 | 6% |
| 225 | 31,8 | 33,9 | 7% |
| 249 | 31,3 | 33,6 | 7% |
| 272 | 30,8 | 33,4 | 8% |
| 298 | 30,6 | 33,2 | 8% |
| 318 | 30,2 | 33,2 | 10% |
| 340 | 29,9 | 33,1 | 11% |
| 360 | 29,5 | 33,1 | 12% |
| 377 | 29,2 | 33,0 | 13% |
| 394 | 29,0 | 33,0 | 14% |
| 409 | 28,9 | 33,0 | 14% |
| 433 | 28,9 | 32,9 | 14% |

Dal confronto tra queste tipologie di dati si nota che l'andamento qualitativo sia della percentuale in peso di idrogeno assorbita sia della temperatura del sistema è rappresentato con buona approssimazione dal modello numerico costruito in Python. Dal punto di vista quantitativo (Tab. 7 e Tab. 8) si notano invece intervalli temporali in cui gli errori percentuali risultano elevati, soprattutto per quanto riguarda la percentuale in peso dell'idrogeno: in genere questi errori non devono superare il 5÷10% per una corretta validazione. Dall'altra parte gli errori percentuali relativi ai valori di temperatura simulati si mantengono abbastanza contenuti, essendo tutti inferiori al 15%.

Tuttavia, va precisato che il test sperimentale di riferimento [51] è stato eseguito con la lega $MnNi_{4,6}Al_{0,4}$ piuttosto che con la lega $LaNi_5$. Queste due leghe appartengono alla stessa tipologia di idruro metallico (AB_5) e, come si può vedere in Tab. 9, hanno proprietà cinetiche e termodinamiche del tutto simili, ma la mancata corrispondenza tra il materiale utilizzato come mezzo di stoccaggio dell'idrogeno conduce comunque ad un errore non trascurabile in fase di validazione.

Tab. 9 – Principali proprietà delle leghe $\text{MnNi}_{4,6}\text{Al}_{0,4}$ e LaNi_5 a confronto [44, 45, 51].

| Materiale | ΔH [kJ/mol _{H2}] | ΔS [J/mol _{H2} K] | E_a [kJ/mol _{H2}] | E_d [kJ/mol _{H2}] | k_a [1/s] | k_d [1/s] |
|------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------|-------------|
| $\text{MnNi}_{4,6}\text{Al}_{0,4}$ | -28 | -107 | 21,170 | - | 75 | - |
| LaNi_5 | -30 | -108 | 21,180 | 16,473 | 59,187 | 9,57 |

Un secondo confronto utile agli scopi di validazione viene fatto tra i risultati numerici del modello sviluppato e i dati simulati dai modelli di Talagañis et al. [44] e Xiao et al. [50], i quali sono disponibili in letteratura. Evidenziamo il fatto che entrambi i modelli selezionati utilizzano proprio la lega LaNi_5 per le relative simulazioni numeriche. Anche in questo caso viene comparata l'evoluzione nel tempo della massa totale d'idrogeno accumulata e della temperatura all'interno del sistema. Il confronto tra questa tipologia di dati viene presentato in forma qualitativa (Fig. 27 e Fig. 28) ed in forma quantitativa (Tab. 10 e Tab. 11).

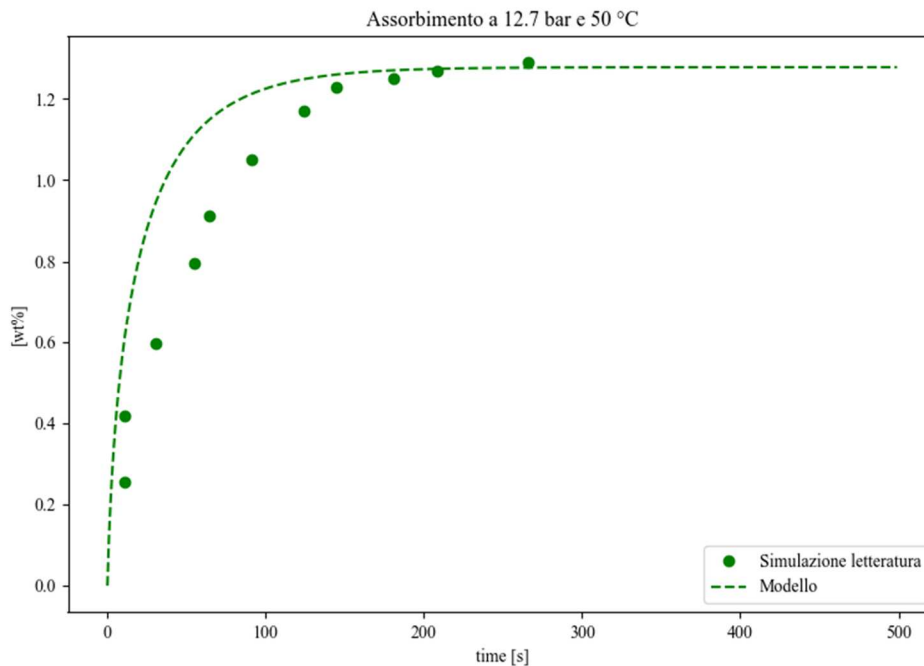


Fig. 27 – Confronto qualitativo tra risultati numerici e dati in letteratura [44] sull'andamento della percentuale in peso di idrogeno assorbito nel tempo.

Tab. 10 – Confronto quantitativo dei dati in Fig. 27 e relativo errore percentuale.

| Tempo [s] | Letteratura | Modello | Errore % |
|-----------|-------------|---------|----------|
| 10,8 | 0,254 | 0,583 | 130% |
| 11 | 0,418 | 0,613 | 47% |
| 30,8 | 0,595 | 0,938 | 58% |
| 55,2 | 0,796 | 1,11 | 39% |
| 64,1 | 0,911 | 1,14 | 25% |
| 90,9 | 1,05 | 1,21 | 15% |
| 124 | 1,17 | 1,25 | 7% |
| 145 | 1,23 | 1,26 | 2% |
| 181 | 1,25 | 1,27 | 2% |
| 208 | 1,27 | 1,27 | 0% |
| 266 | 1,29 | 1,28 | 1% |

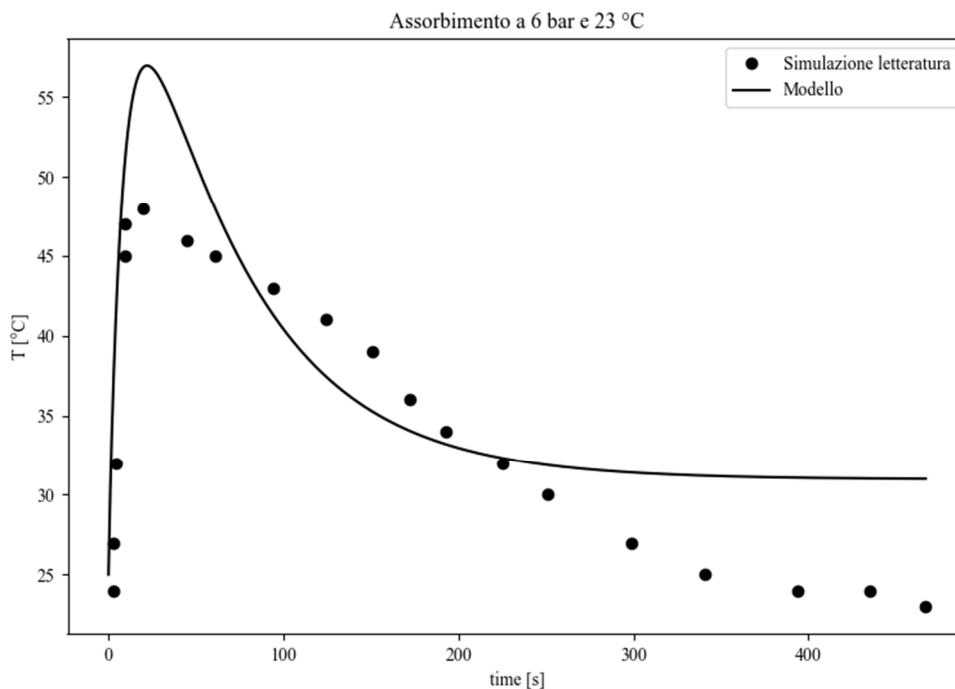


Fig. 28 – Confronto qualitativo tra risultati numerici e dati in letteratura [50] sull'andamento della temperatura del sistema nel tempo.

Tab. 11 – Confronto quantitativo dei dati in Fig. 28 e relativo errore percentuale.

| Tempo [s] | Letteratura | Modello | Errore % |
|------------------|--------------------|----------------|-----------------|
| 2,5 | 24 | 30,2 | 26% |
| 2,6 | 27 | 34,2 | 27% |
| 4,2 | 32 | 40,6 | 27% |
| 9,4 | 45 | 50,5 | 12% |
| 9,7 | 47 | 51,7 | 10% |
| 20,1 | 48 | 56,8 | 18% |
| 44,8 | 46 | 52,4 | 14% |
| 60,7 | 45 | 48,2 | 7% |
| 94,3 | 43 | 41,3 | 4% |
| 124 | 41 | 37,4 | 9% |
| 151 | 39 | 35,2 | 10% |
| 172 | 36 | 34,0 | 6% |
| 193 | 34 | 33,2 | 2% |
| 225 | 32 | 32,3 | 1% |
| 251 | 30 | 31,9 | 6% |
| 299 | 27 | 31,4 | 16% |
| 341 | 25 | 31,1 | 24% |
| 394 | 24 | 31,0 | 29% |
| 435 | 24 | 31,0 | 29% |
| 467 | 23 | 30,9 | 34% |

Dal confronto riportato sopra si nota che anche per questa seconda simulazione l'andamento qualitativo sia della percentuale in peso d'idrogeno assorbita sia della temperatura del sistema è rappresentato con buona approssimazione dal modello numerico. Dal punto di vista quantitativo (Tab. 10 e Tab. 11) si trovano errori percentuali che, per determinati istanti di tempo, risultano molto elevati, soprattutto per quanto riguarda i valori della percentuale in peso di idrogeno e per i primi secondi della fase di accumulo.

La principale causa di tali errori è da attribuire alle differenti modalità con cui il modello e quelli presenti in letteratura [44, 50] simulano i valori della pressione di equilibrio: questi, a differenza dell'Equazione 4.7, non utilizzano l'espressione in forma polinomiale. Questa è una grandezza molto importante per la modellazione di un sistema di stoccaggio ad idruri metallici in quanto la differenza tra la pressione operativa e la pressione di equilibrio rappresenta la “driving force” della reazione (vedi Equazioni 4.1 e 4.2). Quindi, anche una piccola differenza tra i valori di pressione di equilibrio calcolati dal nostro modello e quelli simulati in letteratura, può influenzare in maniera negativa sui risultati della validazione.

5.2.2 – Fase di desorbimento

La validazione, per quanto riguarda la fase di rilascio di idrogeno, viene elaborata mediante un confronto tra i risultati numerici calcolati dal modello in Python e i dati simulati dai modelli di Talagañis et al. [44] e Xiao et al. [50], cioè gli stessi utilizzati per la validazione della fase di accumulo. Ricordiamo che entrambi i modelli menzionati utilizzano la lega LaNi_5 per le relative simulazioni numeriche. Le grandezze che vengono utilizzate per la validazione sono la massa totale d'idrogeno rilasciata nel tempo e l'andamento della temperatura del sistema nel tempo. Il confronto tra questi dati, in maniera del tutto analoga al paragrafo precedente, viene riportato in forma qualitativa (Fig. 29, Fig. 30 e Fig. 31) ed in forma quantitativa (Tab. 12, Tab. 13 e Tab. 14).

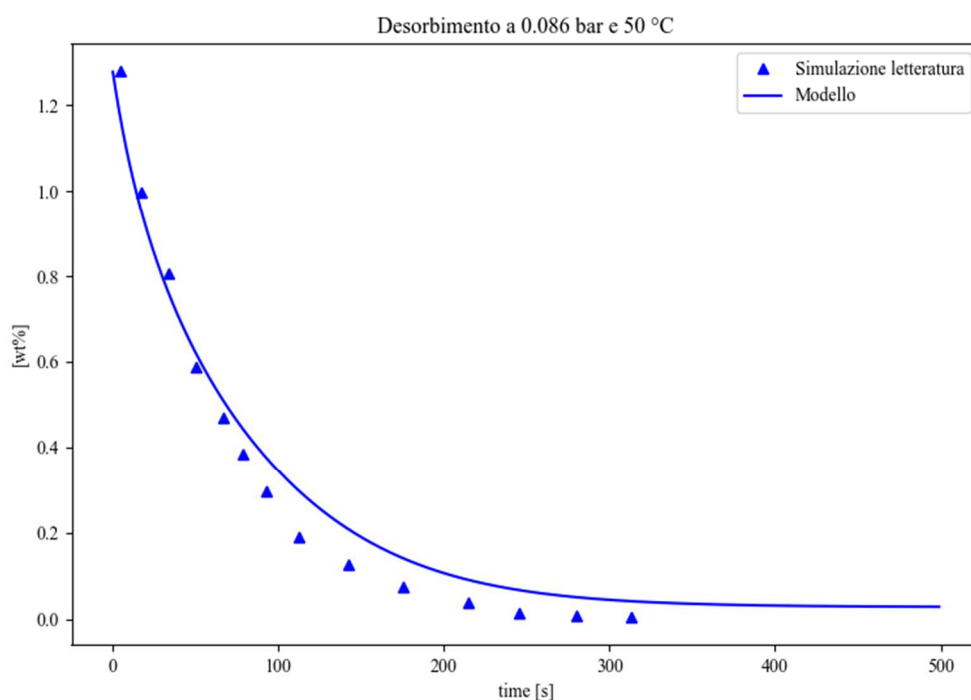


Fig. 29 – Confronto qualitativo tra risultati numerici e dati in letteratura [44] sull'andamento della percentuale in peso di idrogeno rilasciato nel tempo.

Tab. 12 – Confronto quantitativo dei dati in Fig. 29 e relativo errore percentuale.

| Tempo [s] | Letteratura | Modello | Errore % |
|------------------|--------------------|----------------|-----------------|
| 4,7 | 1,28 | 1,18 | 8% |
| 16,9 | 0,997 | 0,955 | 4% |
| 33,6 | 0,807 | 0,767 | 5% |
| 50,3 | 0,588 | 0,659 | 12% |
| 66,9 | 0,468 | 0,571 | 22% |
| 78,7 | 0,383 | 0,501 | 31% |
| 92,9 | 0,297 | 0,420 | 41% |
| 142 | 0,125 | 0,209 | 67% |
| 175 | 0,075 | 0,141 | 88% |
| 215 | 0,045 | 0,090 | 100% |
| 245 | 0,016 | 0,067 | 319% |

| | | | |
|-----|-------|-------|------|
| 280 | 0,009 | 0,050 | 456% |
| 313 | 0,007 | 0,040 | 471% |

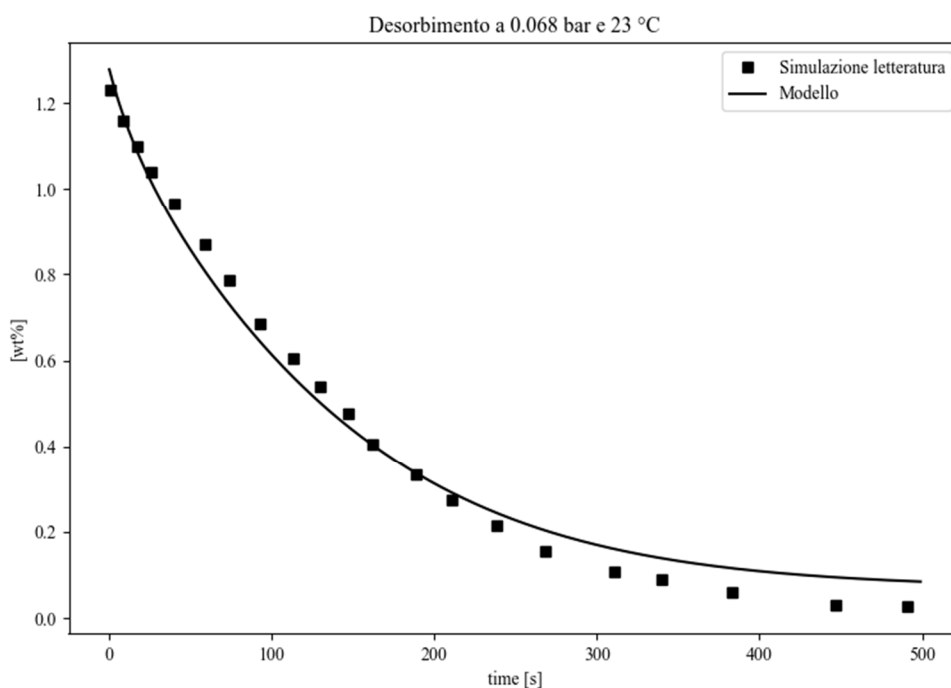


Fig. 30 – Confronto qualitativo tra risultati numerici e dati in letteratura [50] sull'andamento della percentuale in peso di idrogeno rilasciato nel tempo.

Tab. 13 – Confronto quantitativo dei dati in Fig. 30 e relativo errore percentuale.

| Tempo [s] | Letteratura | Modello | Errore % |
|------------------|--------------------|----------------|-----------------|
| 0,3 | 1,230 | 1,263 | 3% |
| 8,7 | 1,160 | 1,177 | 1% |
| 17,1 | 1,100 | 1,088 | 1% |
| 25,6 | 1,040 | 1,022 | 2% |
| 40,2 | 0,966 | 0,951 | 2% |
| 59,1 | 0,871 | 0,834 | 4% |

| | | | |
|------|-------|-------|------|
| 73,8 | 0,787 | 0,754 | 4% |
| 92,6 | 0,684 | 0,668 | 2% |
| 130 | 0,540 | 0,501 | 7% |
| 147 | 0,476 | 0,446 | 6% |
| 162 | 0,406 | 0,403 | 1% |
| 189 | 0,335 | 0,336 | 0% |
| 211 | 0,275 | 0,290 | 5% |
| 238 | 0,216 | 0,244 | 13% |
| 268 | 0,156 | 0,203 | 30% |
| 311 | 0,108 | 0,160 | 48% |
| 340 | 0,090 | 0,139 | 54% |
| 383 | 0,060 | 0,115 | 92% |
| 447 | 0,030 | 0,085 | 183% |
| 491 | 0,027 | 0,08 | 196% |

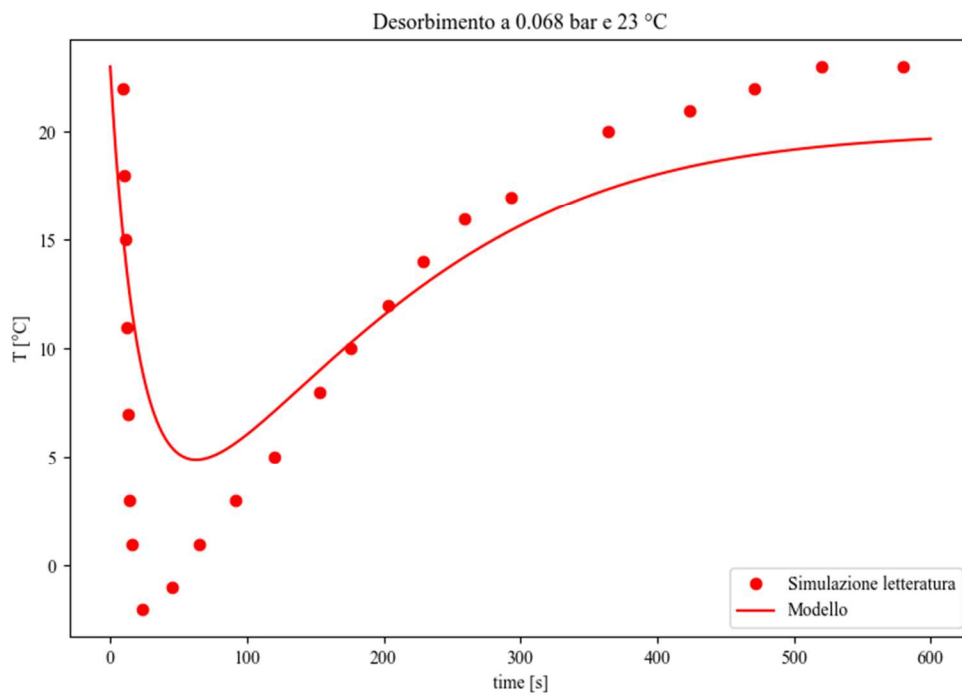


Fig. 31 – Confronto qualitativo tra risultati numerici e dati in letteratura [50] relativi all'andamento della temperatura del sistema nel tempo.

Tab. 14 – Confronto quantitativo dei dati in Fig. 31 e relativo errore percentuale.

| Tempo [s] | Letteratura | Modello | Errore % |
|------------------|--------------------|----------------|-----------------|
| 9,6 | 22 | 15,4 | 30% |
| 10,4 | 18 | 14,7 | 18% |
| 11,3 | 15 | 14,2 | 5% |
| 12,1 | 11 | 13,6 | 24% |
| 12,8 | 7 | 13,1 | 87% |
| 13,7 | 3 | 12,6 | 320% |
| 16,2 | 1 | 9,9 | 890% |
| 23,6 | -2 | 8,80 | 540% |
| 45,2 | -1 | 6,20 | 720% |
| 65,5 | 1 | 4,90 | 390% |
| 92 | 3 | 5,68 | 89% |
| 120 | 5 | 7,13 | 43% |
| 153 | 8 | 9,01 | 13% |
| 176 | 10 | 10,1 | 1% |
| 203 | 12 | 11,4 | 5% |
| 229 | 14 | 12,7 | 9% |
| 259 | 16 | 14,0 | 13% |
| 293 | 17 | 15,3 | 10% |
| 364 | 20 | 17,3 | 14% |
| 424 | 21 | 18,4 | 12% |
| 471 | 22 | 18,9 | 14% |
| 520 | 23 | 19,3 | 16% |
| 580 | 23 | 19,6 | 15% |

Dai grafici e dalle tabelle riportate in questo paragrafo si nota che, come era accaduto anche per la fase di accumulo dell'idrogeno, l'andamento qualitativo sia della percentuale in peso d'idrogeno rilasciato sia della temperatura del sistema nel tempo è rappresentato con buona approssimazione dal nostro modello.

Dal punto di vista quantitativo, per quanto riguarda i valori della percentuale in peso (Tab. 12 e Tab. 13), gli errori percentuali risultano elevati soprattutto per gli istanti di tempo finali della fase di scarica, anche se l'andamento qualitativo di tale grandezza viene rappresentato molto bene dal modello (Fig. 29 e Fig. 30). La principale causa di errori percentuali così elevati è da attribuire ai valori numerici che vengono simulati e confrontati, i quali sono molti prossimi allo zero e quindi anche una piccola differenza tra i valori assoluti può generare errori percentuali decisamente elevati. Un discorso analogo può essere fatto anche per l'andamento temporale della temperatura del sistema (Fig. 31). Infatti, è proprio negli istanti di tempo in cui la temperatura assume valori prossimi allo zero che si trovano gli errori più elevati (Tab. 14), mentre ad esempio, quando i valori di temperatura raggiungono l'ordine di grandezza delle decine, gli errori percentuali tornano ad essere nell'intervallo tra il 10% ed il 15%. Inoltre, come già evidenziato per la validazione della fase di assorbimento di idrogeno, i modelli in letteratura [44, 50] utilizzano una diversa espressione per calcolare la pressione di equilibrio rispetto alla forma polinomiale presentata in questo elaborato. Questi due aspetti, se sommati, generano delle imprecisioni nella fase di simulazione che di conseguenza conducono ad errori percentuali elevati in fase di validazione.

Infine, è bene sottolineare che i dati di riferimento con i quali si è svolta la validazione del modello numerico costruito in Python sono presenti in letteratura in forma grafica, aggiungendo quindi un ulteriore elemento di incertezza sul confronto dei dati e sul calcolo dei relativi errori percentuali.

CAPITOLO 6 – Conclusioni

Lo scenario energetico mondiale degli ultimi anni vede ancora un massiccio utilizzo di combustibili fossili con tutte le problematiche ambientali e di salute che ne conseguono. Lo sviluppo e la crescita delle fonti energetiche rinnovabili sono sì delle soluzioni, ma anche esse non prive di limitazioni. L'utilizzo di energia da fonti rinnovabili è stato identificato come una delle azioni più importanti per far fronte al cambiamento climatico, insieme alla necessità di accumulare e trasportare l'energia prodotta da tali fonti; in quest'ultimo caso, l'idrogeno assume un ruolo importante. L'idrogeno, essendo un vettore energetico e non una fonte di energia disponibile direttamente in natura, deve essere prodotto, immagazzinato ed in seguito utilizzato. La fase di stoccaggio, come ampiamente visto, rappresenta l'anello critico dell'intera filiera: tra i principali metodi d'immagazzinamento dell'idrogeno vengono esaltate le qualità e i vantaggi che i serbatoi ad idruri metallici possono offrire. Riguardo questi serbatoi ad idruri metallici, è stato sviluppato in ambiente Python un modello matematico dinamico con lo scopo di studiare il comportamento dei sistemi di stoccaggio ad idruri metallici durante le fasi di carica e scarica dell'idrogeno. Tale modello viene utilizzato per simulare le prestazioni di un serbatoio di accumulo contenente la lega LaNi_5 , essendo le relative proprietà fisiche e chimiche facilmente consultabili in letteratura. I risultati ottenuti relativi agli andamenti nel tempo della percentuale in peso d'idrogeno accumulata, o rilasciata, e della temperatura del sistema, vengono quindi confrontati con dati sperimentali e numerici disponibili in letteratura con lo scopo di validare il modello.

Come illustrato nel Capitolo 5, i risultati della modellazione rappresentano con buona approssimazione gli andamenti qualitativi delle grandezze simulate. Dal punto di vista quantitativo sono invece presenti istanti di tempo in cui gli errori percentuali calcolati risultano elevati, ovvero maggiori del 10%. In generale per una corretta validazione non si vuole superare il 5%, tuttavia, data la scarsa qualità dei dati sperimentali disponibili in letteratura si è scelto di considerare il 10% come massimo valore ammissibile di tali errori.

Osservando nell'insieme tutte le simulazioni e i confronti elaborati si possono fornire determinate spiegazioni in merito a questi elevati errori percentuali. In particolare, per quanto riguarda gli andamenti della percentuale in peso d'idrogeno si nota che:

- Nella *fase di carica* (Sottosezione 5.2.1), nel confronto tra i dati sperimentali e numerici gli errori percentuali più elevati, cioè maggiori del 10%, si verificano esclusivamente nei primi 90÷120 secondi della fase di accumulo;
- Per la *fase di scarica* (Sottosezione 5.2.2) sono invece i primi istanti di tempo quelli che presentano errori percentuali bassi, ovvero inferiori al 10%. In entrambi i confronti si arriva infatti ad errori elevati solamente per istanti di tempo successivi ai primi 60÷90 secondi.

Anche per quanto riguarda i valori di temperatura si è notato lo stesso comportamento visto per la percentuale in peso di carica/scarica dell'idrogeno. In particolare, in tutti i confronti svolti, si hanno degli istanti di tempo in cui gli errori percentuali più elevati coincidono. Nello specifico ciò avviene:

- Negli istanti di tempo in cui si verifica il *picco* (sia positivo che negativo) dell'andamento della temperatura del sistema nel tempo;
- Negli *istanti finali* delle fasi di carica e scarica, ovvero quando la temperatura del sistema tende asintoticamente all'equilibrio.

Il fatto che gli andamenti delle grandezze simulate siano in linea con i dati sperimentali indica che le ipotesi generali e le relazioni matematiche che sono alla base del modello sono corrette. Inoltre, il fatto che gli errori percentuali più evidenti siano sempre concentrati in determinate fasi del processo (e quindi facilmente individuabili) indica che il modello costruito in ambiente Python rappresenta una buona base di partenza per la simulazione e lo studio delle prestazioni dei serbatoi ad idruri metallici. Il modello a parametri concentrati proposto può essere quindi applicato con successo come strumento di simulazione semplice e rapido, ma anche affidabile, riguardo lo studio di sistemi di stoccaggio d'idrogeno ad idruri metallici, e sarà quindi utile al lavoro che verrà svolto nel Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche (DIISM) in relazione all'impianto *Power-to-Hydrogen* che verrà allestito. Il modello potrà essere ulteriormente migliorato in futuro attraverso la possibilità di effettuare specifici test sperimentali ed una conoscenza completa, nonché più approfondita di quelli che sono tutti i parametri richiesti in ingresso per le simulazioni.

D'altra parte, un tale modello sarà meno utile per la ricerca di nuove soluzioni per migliorare le prestazioni del sistema di accumulo attraverso la modifica delle caratteristiche costruttive o delle proprietà dei materiali: in questo caso, sarà necessario ricorrere a modelli monodimensionali (1D) o

multidimensionali (2D e 3D) più dettagliati e complessi, i quali vengono utilizzati per studiare le distribuzioni di temperatura, pressione, ecc. all'interno dei serbatoi lungo una o più direzioni.

Le presenti conclusioni rappresentano quindi un punto di partenza per eventuali approfondimenti sulla modellazione numerica di sistemi di stoccaggio ad idruri metallici e, più in generale, di interi impianti per la produzione, l'accumulo e l'utilizzo dell'idrogeno.

APPENDICE A

Viene in seguito presentato il codice Python utilizzato per la validazione del modello per entrambe le fasi di carica e scarica:

```
1. "Validazione modello numerico"
2.
3. import pandas as pd
4. import numpy as np
5. import matplotlib.pyplot as plt
6. import random
7. from scipy.optimize import curve_fit
8. from sklearn.metrics import mean_squared_error
9. from math import sqrt
10.     from scipy.integrate import odeint
11.
12.     %% Confronto Temperature a 6 bar (Fase di carica)
13.
14.     #Dati sperimentali
15.     df = pd.read_excel('Dati assorbimento Lumped.xlsx',
        sheet_name='P=6 bar, T=23 °C')
16.     x = df.iloc[:,0]
17.     y = df.iloc[:,1]
18.     plt.figure(1, figsize=(9,6))
19.     plt.plot(x, y, color="black", marker="o", linestyle="",
        label="Simulazione letteratura")
20.     plt.xlabel("Time [s]")
21.     plt.ylabel("T [°C]")
22.
23.     #Modellazione
24.     k = 59.187 #1/s Costante cinetica
25.     E = 21180 #J/mol Energia di attivazione
26.     R = 8.314 #J/(K*mol)
27.
28.     P = 6 #bar Pressione
29.     Tf = 296 #K Temp fluido
30.
31.     MW_H2 = 0.002 #kg/mol "Molar weight" idrogeno
32.     MW_MH = 0.432 #kg/mol "Molar weight" idruro metallico
33.     m_s = 1 #kg di solido (metallo)
34.     m_c = 3 #kg serbatoio ("canister")
35.     SC = 2.76 #coefficiente stechiometrico reazione
36.     m_in = 0.02 #kg/s Portata idrogeno in
```

```

37.     m_out = 0 #kg/s Portata idrogeno out
38.
39.     C = 600*m_c + 355*m_s #J/K Capacità termica totale serbatoio
40.     H = -30000 #J/mol Variazione di entalpia
41.     S = -108 #J/(mol*K) Variazione di entropia
42.     mf = 0.02 #kg/s Portata fluido scambio termico
43.     cf = 4186 #J/kg*K Calore specifico fluido (acqua)
44.     e = 0.9 #Efficienza scambio termico
45.     h_in = 30000 #J/kg Entalpia specifica idrogeno in
46.     h_out = 30000 #J/kg Entalpia specifica idrogeno out
47.
48.     a1 = 84.81 #Coefficienti funzione polinomiale
49.     a2 = -402.12
50.     a3 = 908.54
51.     a4 = -972.49
52.     a5 = 395.75
53.     Tref = 288 #K
54.     b = (MW_H2*SC)/MW_MH #Coefficiente di conversione massa MH in
        massa H2
55.
56.     #Solve the system dy/dt = f(y, t)
57.     def model(y, t):
58.         X = y[0]
59.         M_H2 = y[1]
60.         M_MH = y[2]
61.         T = y[3]
62.         #The model equations
63.         Peq = (a1*X*(b) + a2*(X*b)**2 + a3*(X*b)**3 +
a4*(X*b)**4 + a5*(X*b)**5)*np.exp((H/R)*((1/T)-(1/Tref)))
64.         r = k*np.exp(-E/(R*T))*np.log(P/Peq)*(1-(M_MH/m_s))
        #Rate di reazione: kg_MH/kg_S al secondo
65.         X = r
66.         M_H2 = m_in - r*m_s*((MW_H2*SC)/MW_MH)
67.         M_MH = m_s*r
68.         T = (-H*r*m_s*(SC/MW_MH) + mf*cf*e*(Tf-T) + m_in*h_in -
m_out*h_out)/C
69.         return [X, M_H2, M_MH, T]
70.
71.     #Initial conditions
72.     y0 = [0.001, 0, 0, 298] #Initial condition vector
73.     t = np.linspace(0, 467, 467) #Time grid
74.
75.     #Solve the DEs
76.     sol = odeint(model, y0, t)
77.     X = sol[:, 0]
78.     M_H2 = sol[:, 1]
79.     M_MH = sol[:, 2]
80.     T = sol[:, 3]
81.

```

```

82.     #Plot andamento nel tempo della Temperatura
83.     plt.figure(1, figsize=(9,6))
84.     plt.plot(t, T-273, color="black", label="Modello")
85.     plt.ylabel("T [°C]")
86.     plt.xlabel("time [s]")
87.     plt.title("Assorbimento a 6 bar e 23 °C")
88.     plt.legend()
89.
90.     %% Confronto H2 assorbito a 0 °C (Fase di carica)
91.
92.     #Dati sperimentali
93.     df = pd.read_excel('Dati assorbimento Lumped.xlsx',
94.         sheet_name='wt, T=0 °C')
95.     x = df.iloc[:,0]
96.     y = df.iloc[:,1]
97.     plt.figure(3, figsize=(9,6))
98.     plt.plot(x, y, color="blue", marker="v", linestyle="",
99.         label="Dati sperimentali")
100.
101.     #Modellazione
102.     k = 59.187 #1/s Costante cinetica
103.     E = 21180 #J/mol Energia di attivazione
104.     R = 8.314 #J/(K*mol)
105.
106.     P = 6 #bar Pressione
107.     Tf = 273 #K Temp fluido
108.
109.     MW_H2 = 0.002 #kg/mol "Molar weight" idrogeno
110.     MW_MH = 0.432 #kg/mol "Molar weight" idruro metallico
111.     m_s = 1 #kg di solido (metallo)
112.     m_c = 3 #kg serbatoio ("canister")
113.     SC = 2.76 #coefficiente stechiometrico reazione
114.     m_in = 0.02 #kg/s Portata idrogeno in
115.     m_out = 0 #kg/s Portata idrogeno out
116.
117.     C = 600*m_c + 355*m_s #J/K Capacità termica totale serbatoio
118.     H = -30000 #J/mol Variazione di entalpia
119.     S = -108 #J/(mol*K) Variazione di entropia
120.     mf = 0.015 #kg/s Portata fluido scambio termico
121.     cf = 4186 #J/kg*K Calore specifico fluido (acqua)
122.     e = 0.9 #Efficienza scambio termico
123.     h_in = 30000 #J/kg Entalpia specifica idrogeno in
124.     h_out = 30000 #J/kg Entalpia specifica idrogeno out
125.
126.     a1 = 84.81 #Coefficienti funzione polinomiale
127.     a2 = -402.12
128.     a3 = 908.54

```

```

129.     a4 = -972.49
130.     a5 = 395.75
131.     Tref = 288 #K
132.     b = (MW_H2*SC)/MW_MH #Coefficiente di conversione massa MH in
        massa H2
133.
134.     #Solve the system dy/dt = f(y, t)
135.     def model(y, t):
136.         X = y[0]
137.         M_H2 = y[1]
138.         M_MH = y[2]
139.         T = y[3]
140.         #The model equations
141.         Peq = (a1*X*(b) + a2*(X*b)**2 + a3*(X*b)**3 +
        a4*(X*b)**4 + a5*(X*b)**5)*np.exp((H/R)*((1/T)-(1/Tref)))
142.         r = k*np.exp(-E/(R*T))*np.log(P/Peq)*(1-(M_MH/m_s))
        #Rate di reazione: kg_MH/kg_S al secondo
143.         X = r
144.         M_H2 = m_in - r*m_s*((MW_H2*SC)/MW_MH)
145.         M_MH = m_s*r
146.         T = (-H*r*m_s*(SC/MW_MH) + mf*cf*e*(Tf-T) + m_in*h_in -
        m_out*h_out)/C
147.         return [X, M_H2, M_MH, T]
148.
149.     #Initial conditions
150.     y0 = [0.001, 0, 0, 298] #Initial condition vector
151.     t = np.linspace(0, 500, 500) #Time grid
152.
153.     #Solve the DEs
154.     sol = odeint(model, y0, t)
155.     X = sol[:, 0]
156.     M_H2 = sol[:, 1]
157.     M_MH = sol[:, 2]
158.     T = sol[:, 3]
159.
160.     #Plot andamento nel tempo del wt%
161.     wt = (M_MH/m_s)*((SC*MW_H2)/MW_MH)*100 #%
162.     plt.figure(3, figsize=(9,6))
163.     plt.plot(wt, color="blue", label="Modello", linestyle="--")
164.     plt.ylabel("[wt%]")
165.     plt.xlabel("time [s]")
166.     plt.title("Assorbimento a 6 bar e 0 °C")
167.     plt.legend()
168.
169.     %% Confronto Temperature a 0.068 bar (Fase di scarica)
170.
171.     #Dati sperimentali
172.     df = pd.read_excel('Dati desorbimento Lumped.xlsx',
        sheet_name='Fogliol')

```

```

173.     x = df.iloc[:,0]
174.     y = df.iloc[:,1]
175.     plt.figure(4, figsize=(9,6))
176.     plt.plot(x, y, color="red", marker="o", linestyle="",
177.             label="Simulazione letteratura")
178.     plt.xlabel("Time [s]")
179.     plt.ylabel("T [°C]")
180.
181.     #Modellazione
182.     k = 9.57 #1/s Costante cinetica
183.     E = 16470 #J/mol Energia di attivazione
184.     R = 8.314 #J/(K*mol)
185.
186.     P = 0.068 #bar
187.
188.     MW_H2 = 0.002 #kg/mol "Molar weight" idrogeno
189.     MW_MH = 0.432 #kg/mol "Molar weight" idruro metallico
190.     m_s = 1 #kg di solido (metallo)
191.     m_c = 3 #kg serbatoio ("canister")
192.     SC = 2.76 #coefficiente stechiometrico reazione
193.     m_in = 0 #kg/s Portata idrogeno in
194.     m_out = 0.005 #kg/s Portata idrogeno out
195.
196.     C = m_c*600 + 350*m_s #J/K Capacità termica totale serbatoio
197.     H = -30000 #J/mol Variazione di entalpia
198.     S = -108 #J/(mol*K) Variazione di entropia
199.     mf = 0.015 #kg/s Portata fluido scambio termico
200.     cf = 4186 #J/kg*K Calore specifico fluido (acqua)
201.     e = 0.8 #Efficienza scambio termico
202.     Tf = 296 #K Temp fluido
203.     h_in = 30000 #J/kg Entalpia specifica idrogeno in
204.     h_out = 30000 #J/kg Entalpia specifica idrogeno out
205.
206.     a1 = 84.81 #Coefficienti funzione polinomiale
207.     a2 = -402.12
208.     a3 = 908.54
209.     a4 = -972.49
210.     a5 = 395.75
211.     Tref = 288 #K
212.     b = (MW_H2*SC)/MW_MH #Coefficiente di conversione massa MH in
213.         massa H2
214.
215.     #Solve the system dy/dt = f(y, t)
216.     def model(y, t):
217.         X = y[0]
218.         M_H2 = y[1]
219.         M_MH = y[2]
220.         T = y[3]
221.         #The model equations

```

```

220.         Peq = (a1*X*(b) + a2*(X*b)**2 + a3*(X*b)**3 +
        a4*(X*b)**4 + a5*(X*b)**5)*np.exp((H/R)*((1/T)-(1/Tref)))
221.         r = k*np.exp(-E/(R*T))*(P-Peq)/Peq*(M_MH/m_s) #Rate
        di reazione: kg_MH/kg_S al secondo
222.         X = r
223.         M_H2 = -m_out - r*m_s*((MW_H2*SC)/MW_MH)
224.         M_MH = m_s*r
225.         T = (-H*r*m_s*(SC/MW_MH) + mf*cf*e*(Tf-T) + m_in*h_in -
        m_out*h_out)/C
226.         return [X, M_H2, M_MH, T]
227.
228.     #Initial conditions
229.     y0 = [1, 1, 1, 296] #Initial condition vector
230.     t = np.linspace(0, 600, 600) #Time grid
231.
232.     #Solve the DEs
233.     sol = odeint(model, y0, t)
234.     X = sol[:, 0]
235.     M_H2 = sol[:, 1]
236.     M_MH = sol[:, 2]
237.     T = sol[:, 3]
238.
239.     #Plot andamento nel tempo della Temperatura
240.     plt.figure(4, figsize=(9,6))
241.     plt.plot(t, T-273, color="red", label="Modello")
242.     plt.ylabel("T [°C]")
243.     plt.xlabel("time [s]")
244.     plt.title("Desorbimento a 0.068 bar e 23 °C")
245.     plt.legend()
246.
247.     %% Confronto H2 rilasciato a 23 °C (Fase di scarica)
248.
249.     #Dati sperimentali
250.     df = pd.read_excel('Dati desorbimento Lumped.xlsx',
        sheet_name='Foglio2')
251.     x = df.iloc[:,0]
252.     y = df.iloc[:,1]
253.     plt.figure(5, figsize=(9,6))
254.     plt.plot(x, y, color="black", marker="s", linestyle="",
        label="Simulazione letteratura")
255.     plt.xlabel("Time [s]")
256.     plt.ylabel("[wt%]")
257.
258.     #Modellazione
259.     k = 9.57 #1/s Costante cinetica
260.     E = 16470 #J/mol Energia di attivazione
261.     R = 8.314 #J/(K*mol)
262.
263.     P = 0.068 #bar Pressione

```

```

264.
265. MW_H2 = 0.002 #kg/mol "Molar weight" idrogeno
266. MW_MH = 0.432 #kg/mol "Molar weight" idruro metallico
267. m_s = 1 #kg di solido (metallo)
268. m_c = 3 #kg serbatoio ("canister")
269. SC = 2.76 #coefficiente stechiometrico reazione
270. m_in = 0 #kg/s Portata idrogeno in
271. m_out = 0.01 #kg/s Portata idrogeno out
272.
273. C = m_c*600 + 350*m_s #J/K Capacità termica totale serbatoio
274. H = -30000 #J/mol Variazione di entalpia
275. S = -108 #J/(mol*K) Variazione di entropia
276. mf = 0.02 #kg/s Portata fluido scambio termico
277. cf = 4186 #J/kg*K Calore specifico fluido (acqua)
278. e = 0.8 #Efficienza scambio termico
279. Tf = 296 #K Temp fluido
280. h_in = 30000 #J/kg Entalpia specifica idrogeno in
281. h_out = 30000 #J/kg Entalpia specifica idrogeno out
282.
283. a1 = 84.81 #Coefficienti funzione polinomiale
284. a2 = -402.12
285. a3 = 908.54
286. a4 = -972.49
287. a5 = 395.75
288. Tref = 288 #K
289. b = (MW_H2*SC)/MW_MH #Coefficiente di conversione massa MH in
    massa H2
290.
291. #Solve the system dy/dt = f(y, t)
292. def model(y, t):
293.     X = y[0]
294.     M_H2 = y[1]
295.     M_MH = y[2]
296.     T = y[3]
297.     #The model equations
298.     Peq = (a1*X*(b) + a2*(X*b)**2 + a3*(X*b)**3 +
    a4*(X*b)**4 + a5*(X*b)**5)*np.exp((H/R)*((1/T)-(1/Tref)))
299.     r = k*np.exp(-E/(R*T))*(P-Peq)/Peq*(M_MH/m_s) #Rate
    di reazione: kg_MH/kg_S al secondo
300.     X = r
301.     M_H2 = -m_out - r*m_s*((MW_H2*SC)/MW_MH)
302.     M_MH = m_s*r
303.     T = (-H*r*m_s*(SC/MW_MH) + mf*cf*e*(Tf-T) + m_in*h_in -
    m_out*h_out)/C
304.     return [X, M_H2, M_MH, T]
305.
306. #Initial conditions
307. y0 = [1, 1, 1, 296] #Initial condition vector
308. t = np.linspace(0, 500, 500) #Time grid

```



```

309.
310.     #Solve the DEs
311.     sol = odeint(model, y0, t)
312.     X = sol[:, 0]
313.     M_H2 = sol[:, 1]
314.     M_MH = sol[:, 2]
315.     T = sol[:, 3]
316.
317.     #Plot andamento nel tempo del wt%
318.     wt = (M_MH/m_s)*((SC*MW_H2)/MW_MH)*100 #%
319.     plt.figure(5, figsize=(9,6))
320.     plt.plot(wt , color="black", label="Modello")
321.     plt.ylabel("[wt%]")
322.     plt.xlabel("time [s]")
323.     plt.title("Desorbimento a 0.068 bar e 23 °C")
324.     plt.legend()

```


REFERENZE

- [1] F. Zhang, P. Zhao, M. Niu, J. Maddy, *The survey of key technologies in hydrogen energy storage*, International Journal of Hydrogen Energy, 41, 14535-14552 (2016).
- [2] J.O. Abe, A.P.I. Popoola, E. Ajenifuja, O.M. Popoola, *Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation*, International Journal of Hydrogen Energy, 44, 15072-5086 (2019).
- [3] <https://www.enelgreenpower.com>.
- [4] <https://www.terna.it/it/sistema-elettrico>.
- [5] <https://www.renewablematter.eu/articoli>.
- [6] Carcassi N.C., *L'economia dell'idrogeno*, Enciclopedia Treccani, Volume III, 319-333.
- [7] J. Andersson, S. Grönkvist, *Large-scale storage of hydrogen*, International Journal of Hydrogen Energy, 44, 11901-11919 (2019).
- [8] <https://www.arera.it>.
- [9] https://www.snam.it/it/transizione_energetica/idrogeno.
- [10] Y. Shang, C. Pistidda, G. Gizer, T. Klassen, M. Dornheim, *Mg-based materials for hydrogen storage*, Journal of Magnesium and Alloys, 9, 1837–1860 (2021).
- [11] A. Boretti, *The hydrogen economy is complementary and synergetic to the electric economy*, International Journal of Hydrogen Energy, 32, 1121-1140 (2007).
- [12] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, *Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review*, International Journal of Hydrogen Energy, 46, 38959-38963 (2021).
- [13] L. Klebanoff, *Hydrogen Storage Technology: materials and applications*, CRC Press, I edizione, 2013.
- [14] <https://www.snam.it>.
- [15] https://www.mise.gov.it/images/stories/documenti/Strategia_Nazionale_Idrogeno.
- [16] <https://www.lumi4innovation.it/accumulo-energia-fonti-rinnovabili>.
- [17] <https://www.energyhunters.it>.
- [18] <https://www.enelgreenpower.com>.
- [19] <https://www.vivigreen.eu>.
- [20] D. Schiera, *Studio di fattibilità: sistema di accumulo termico sensibile applicato ad un impianto CAES*, 2017 (DOI: 10.13140/RG.2.2.33453.79840).
- [21] M. Alverà, *Rivoluzione Idrogeno*, Mondadori Libri S.p.A., Trento, 2020.

- [22] S. Secci, *Sistemi di accumulo di energia: la criogenizzazione ci mette ancora lo zampino con i sistemi ad "aria liquida*, 06/07/2018.
- [23] A. Vecchi, Y. Li, Y. Ding, P. Mancarella, A. Sciacovelli, *Liquid air energy storage (LAES): A review on technology state-of-the-art, integration pathways and future perspectives*, *Advances in Applied Energy*, 3, 100047 (2021).
- [24] <http://blog.latrivenetacavi.com/it/accumulo-energia-idroelettrica-per-fonti-rinnovabili>.
- [25] <https://steemit.com/energy>.
- [26] <https://www.ucl.ac.uk/chemical-engineering/lithium-ion-batteries> .
- [27] F. Marzocca, *Supercondensatori: cenni di teoria e un'applicazione pratica*, 17/08/2019.
- [28] <https://www.gea-ets.it/2021/05/07>.
- [29] <https://www.startmag.it/economia> .
- [30] Jelcic Boris, *Sistemi di accumulo per l'idrogeno*, Tesi di Laurea Triennale in Ingegneria Elettrotecnica, Relatore Prof. Zollino Giuseppe, A.A. 2009/2010.
- [31] <https://www.astronautinews.it/2017/01> (Credit: NASA).
- [32] <https://www.beko-technologies.com/it>.
- [33] <https://www.lenntech.it>.
- [34] *Raccomandazioni di sicurezza – Proprietà e rischi dell'idrogeno* (<https://www.linde-gas.it/>).
- [35] <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs>.
- [36] <https://www.treccani.it/enciclopedia>.
- [37] M. Dornheim, *Thermodynamics of Metal Hydrides: Tailoring Reaction Enthalpies of Hydrogen Storage Materials*, IntechOpen, 2011 (DOI: 10.5772/21662).
- [38] <http://www.chimicaescuola.altervista.org>.
- [39] <https://www.chimica-online.it>.
- [40] A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Ström-Olsen, *Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: a systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage*, *Appl. Phys. A*, 72, 157-165 (2001).
- [41] Domizia Chericoni, *Cinetica e termodinamica della trasformazione metallo-idruro in nanoparticelle Mg-Ti*, Corso di Laurea Magistrale in Fisica, Relatore Prof. Luca Pasquini, A.A. 2013/2014.
- [42] <https://www.mathone.it/modello-matematico>.
- [43] S.S. Mohammadshahi, E. Mac, A. Gray, C.J. Webb, *A review of mathematical modelling of metal-hydride systems for hydrogen storage applications*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 3470-3484 (2016).

- [44] B.A. Talagañis, G.O. Meyer, P.A. Aguirre, *Modeling and simulation of absorption-desorption cyclic processes for hydrogen storage-compression using metal hydrides*, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 13621-13631 (2011).
- [45] M. Gambini, M. Manno, M. Vellini, *Numerical analysis and performance assessment of metal hydride-based hydrogen storage systems*, International Journal of Hydrogen Energy, 33, 6178-6187 (2008).
- [46] A. Jemni, S.B. Nasrallah, J. Lamloumi, *Experimental and theoretical study of a metal-hydrogen reactor*, International Journal of Hydrogen Energy, 24, 631-644 (1999).
- [47] A. Jemni, S.B. Nasrallah, *Study of two-dimensional heat and mass transfer during absorption in a metal-hydrogen reactor*, International Journal of Hydrogen Energy, 20, 43-52 (1995).
- [48] A. Jemni, S.B. Nasrallah, *Study of two-dimensional heat and mass transfer during desorption in a metal-hydrogen reactor*, International Journal of Hydrogen Energy, 20, 881-895 (1995).
- [49] A. Jemni, S.B. Nasrallah, *Heat and mass transfer models in metal-hydrogen reactors*, International Journal of Hydrogen Energy, 22, 67-76 (1997).
- [50] J. Xiao, L. Tong, T. Yang, P. Bènard, R. Chahine, *Lumped parameter simulation of hydrogen storage and purification systems using metal hydrides*, International Journal of Hydrogen Energy, 42, 3698-3707 (2017).
- [51] P. Muthukumar, M. Prakash Maiya, S. Srinivasa Murthy, *Experiments on a metal hydride-based hydrogen storage device*, International Journal of Hydrogen Energy, 30, 1569-1581 (2005).
- [52] A.T. Wijayanta, K. Nakaso, T. Aoiki, Y. Kitazato, J. Fukai, *Effect of pressure, composition and temperature characteristics on thermal response and overall reaction rates in a metal hydride tank*, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 3529-3536 (2011).
- [53] M. Gambini, T. Stilo, M. Vellini, *High temperature metal hydrides for energy systems Part B: Comparison between high and low temperature metal hydride reservoirs*, International Journal of Hydrogen Energy, 42, 16203-16213 (2017).
- [54] P. Muthukumar, U. Madhavakrishna, A. Dewan, *Parametric studies on a metal hydride based hydrogen storage device*, International Journal of Hydrogen Energy, 32, 4988-4997 (2007).
- [55] <https://www.tuttogreen.it/cose-il-riscaldamento-ad-idrogeno>.

RINGRAZIAMENTI

Ringrazio innanzitutto il Prof. Gabriele Comodi per avermi accolto nel suo gruppo di ricerca, per avermi offerto una tematica molto interessante ad attuale sulla quale lavorare e infine per avere accettato il ruolo di relatore.

Un ringraziamento speciale va anche all'Ing. Mosè Rossi e all'Ing. Jin Lingkang per la pazienza e la passione con la quale hanno seguito e supportato lo svolgimento del mio tirocinio in Dipartimento e la stesura della presente tesi.

Ringrazio ovviamente ai miei genitori, che hanno gioito con me durante tutto il mio percorso di studi. Senza di voi tutto questo non sarebbe stato possibile.

Ringrazio la mia fidanzata Giorgia per esserci sempre stata in tutti questi anni, per avermi sopportato e motivato nei momenti più delicati e per tutti gli utili consigli che mi ha dato.

Ringrazio infine tutti i miei colleghi che hanno reso piacevole il tempo passato in Università e tutti i miei amici di una vita: se oggi sono felice, è anche merito vostro.