

VALUTAZIONI ENERGETICHE ED ECONOMICHE SULLE VARIE TECNOLOGIE DI STOCCAGGIO DELL'IDROGENO

S. Arca¹, F. Cotana², F. Rossi², P. Di Profio¹, R. Germani¹, G. Savelli¹, M. Amantini²

¹CEMIN, Centro di Eccellenza Materiali Innovativi Nanostrutturati, Dip. Chimica, Università di Perugia, Via Elce di Sotto, 8 - 06123 Perugia

²CIRIAF, Università degli Studi di Perugia, Dipartimento di Ingegneria Industriale, Sezione di Fisica Tecnica, Via G. Duranti 67, 0125, Perugia

SOMMARIO

Per limitare le conseguenze sull'ambiente derivanti dall'aumento di consumo di combustibili fossili, la comunità internazionale si è rivolta a nuove soluzioni tecnologiche quali Fuel Cells (FC) e Veicoli alimentati a Celle a Combustibile (FCV) che impiegano come combustibile l'idrogeno. Tra gli ostacoli più grandi che si frappongono alla diffusione di queste nuove tecnologie ci sono però quelli legati allo stoccaggio e al trasporto dell' H_2 stesso.

Attualmente esistono diverse modalità di immagazzinamento dell' H_2 . Ai sistemi più classici e più diffusi quali gas compresso e gas liquido, si affiancano nuove tecniche ancora in fase di studio o di ingegnerizzazione quali assorbimento chimico (idruri metallici, ammoniaca, idrocarburi) e fisico (nanotubi) dell'idrogeno. Infine, si sta sviluppando rapidamente una nuova tecnologia basata sui clatrati idrati di idrogeno. Obiettivo dello studio svolto è quello di valutare i parametri prestazionali dei diversi sistemi di stoccaggio al fine di determinare la migliore tecnologia disponibile e la migliore filiera tecnologica dalla produzione all'impiego finale dell' H_2 . Per ciascuna delle diverse soluzioni di stoccaggio, considerando un sistema costituito da H_2 , vettore e recipiente, sono stati fissati i valori di densità energetica di H_2 nel sistema (kWh/Kg e kWh/litro), % in massa di H_2 nel sistema, densità del sistema (Kg/l), densità di H_2 nel sistema e energia spesa (stoccaggio, trasporto e il ripristino fino a condizioni di impiego) su energia immagazzinata. Dallo studio svolto, si evidenzia che la tecnologia a idrati di idrogeno, pur essendo ancora da ottimizzare, è fortemente competitiva con gli approcci tradizionali.

INTRODUZIONE

L'immagazzinamento dell'idrogeno costituisce uno dei principali problemi che ostacolano la diffusione di applicazioni basate su celle a combustibile e, più in generale, l'avvento della cosiddetta "Hydrogen Economy". Da una parte, i classici sistemi di compressione e liquefazione del gas forniscono un approccio relativamente efficiente e consolidato, ma comportano enormi problemi di sicurezza, e i costi di compressione e refrigerazione sono elevati. D'altra parte, ci sono numerosi approcci alternativi allo stoccaggio dell'idrogeno, basati essenzialmente su processi di "chemisorption" o "physisorption" dell'idrogeno su vari materiali di supporto. Fanno parte di questa categoria i vari idruri metallici, i nanotubi di carbonio e, più recentemente, i clatrati idrati. Infine, vanno considerati i vettori di idrogeno, quali ammoniaca, metanolo ed etanolo, che si basano sul "reforming" catalitico del vettore stesso per ottenere idrogeno.

Scopo di questo lavoro è di quantificare i parametri prestazionali dei diversi sistemi di stoccaggio al fine di determinare la migliore tecnologia disponibile e la migliore filiera tecnologica dalla produzione all'impiego finale dell' H_2 . Per ciascuna delle diverse soluzioni di stoccaggio, considerando un sistema costituito da H_2 , vettore e recipiente, sono stati fissati i valori di densità energetica di H_2 nel sistema (kWh/Kg e kWh/litro), % in massa di H_2 nel sistema, densità del sistema (Kg/l), densità di H_2 nel sistema e energia spesa (stoccaggio, trasporto e il ripristino fino a condizioni di impiego) su energia immagazzinata. I risultati degli studi effettuati sono riportati nel presente articolo in modo sintetico sotto forma di due tabelle e di una serie di grafici che meglio permettono di interpretare i dati riassunti nelle tabelle stesse.

Segue una breve descrizione dei vari sistemi presi in considerazione, e dei relativi parametri e processi utilizzati per

i calcoli.

Idrogeno Compresso e Liquefatto

Al fine di determinare la reale efficienza dei sistemi di stoccaggio di idrogeno in forma compressa sono stati messi a confronto gli standard di compressione a 200 Bar, 350 Bar e 700 Bar. Per tutti questi sistemi è stata ricavata la densità netta del gas compresso applicando l'equazione di Van der Waals per i gas reali, e poi la densità reale del sistema di stoccaggio tenendo conto del peso e del volume del recipiente necessario per il contenimento del gas compresso. Per lo standard 200Bar si è tenuto conto delle classiche bombole in acciaio [1]. Analogamente si è proceduto per gli standard 350Bar e 700Bar: si sono considerati pesi e ingombri delle moderne bombole in alluminio corazzate con fibra di carbonio della QUANTUM [2] relativi ad uno stoccaggio on-board di 3Kg di idrogeno compresso.

Come per il compresso, anche per l'idrogeno liquido si è considerata la densità netta del liquido come tale e quella reale tenendo conto dei sistemi di contenimento in forma supercritica. Nello specifico per calcolare la densità netta si è tenuto conto di pesi e volumi di ingombro per un sistema LINDE di contenimento per il quale si è ricavato che solo il 48% del volume del sistema è disponibile per il contenimento del gas. Trattandosi di H_2 in forma liquida esso necessita di essere rigassificato per poi essere usato in forma gassosa, in questo caso va tenuto conto del calore latente di vaporazione dell' H_2 liquido pari a 445.59 kJ/Kg e della non trascurabile capacità termica dell' H_2 gassoso, pari a 14.89 kJ/Kg K, che va riscaldato da 20.4K a T ambiente. Ovviamente nel caso dell'idrogeno liquido va tenuto conto del tasso di evaporazione che può essere stimato intorno al 2% al giorno.

Idruri Metallici

Per quanto riguarda gli idruri metallici, si sono presi in considerazione 3 diversi sistemi molecolari: il LaNi_5H_6 come rappresentante della categoria degli idruri a bassa temperatura (LTH), cioè quei metalli o leghe che subiscono idrogenazione e deidrogenazione reversibile a temperature prossime a quella ambiente, il MgH_2 come rappresentante degli idruri ad alta temperatura (HTH), cioè quei metalli o leghe che subiscono idrogenazione e deidrogenazione reversibile a temperature sensibilmente superiori a quella ambiente (500-700 K) dove la gestione dei flussi di calore svolge un ruolo chiave nel processo, ed infine il NaAlH_4 appartenete alla classe degli Alanati, cioè leghe contenenti alluminio che mostrano proprietà cinetiche e termodinamiche intermedie tra gli LTH e gli HTH [3-10]. Per il MgH_2 , che è un HTH, la gestione dei flussi di calore svolge un ruolo critico, perciò importanti sono i valori di capacità termica, 1.63 kJ/Kg K, ed energia di idrogenazione/deidrogenazione, pari a 37500 kJ/KgH₂. Infine si è analizzato il NaAlH_4 come rappresentante della classe degli Alanati. Anche il NaAlH_4 necessita di attenzione nella gestione dei flussi di calore che dipenderanno dalla sua capacità termica.

I dati sopra riportati danno una idea della capacità di stoccaggio teorica dei sistemi a metalli idruri e delle energie in gioco nei processi di assorbimento e rilascio di idrogeno. Va considerato però che i dati riportati sono solo teorici e ben lontani dalle capacità di stoccaggio realmente misurate, per quanto riguarda la capacità di stoccaggio in peso ad esempio va considerato che i metalli idruri sono tutti sistemi che non rilasciano completamente l'idrogeno immagazzinato, nelle sistemi con comportamenti migliori si hanno percentuali di rilascio che vanno da un minimo del 60% ad un massimo dell'80% problema che influisce sensibilmente sulla capacità reale di stoccaggio in peso. Anche per quanto riguarda la capacità di stoccaggio in volume si deve tenere conto della densità reale del sistema e non di quella netta nominale, infatti il sistema tutti i sistemi a metalli idruri si trovano in uno stato di aggregazione di polveri che raramente può raggiungere un impaccamento dell'80% della densità nominale, inoltre la elevata differenza di volume specifico tra la forma idrogenata e non comporta una variazione di volume di circa il 40% volume che deve essere lasciato libero all'idruo per espandersi con riduzione del volume utile del sistema di contenimento.

Tutti i sistemi inoltre sono stati analizzati inoltre senza tener conto del sistema di contenimento: che aggiunge peso per i materiali costruttivi, che spesso devono resistere a temperature e pressioni elevati durante la fasi di assorbimento e rilascio, e sottrae volume utile a causa spesso di complesse strutture per lo scambio termico. A titolo di esempio va fatto notare che per il NaAlH_4 , con capacità di stoccaggio in peso teorica dell'8%, si sia arrivati solo allo 0.4% reale in peso in un prototipo dimostrativo del US-DOE [11]

Nanotubi di Carbonio

Anche se attualmente si rivendichino elevate capacità teoriche di stoccaggio di idrogeno in nanotubi di carbonio a singola parete (SWNT), il risultato reale del 3% in peso ottenuto dal NREL sembra essere il migliore,[12] risultato ottenuto però a 77K e 20Bar di pressione. Il raffreddamento del sistema fino a 77K e la relativa rigassificazione sono i punti critici di questa tecnologia. Durante il processo di assorbimento infatti oltre a raffreddare il sistema di cui si può

stimare una capacità termica di 0.71 kJ/Kg K [13] si deve considerare di dover evacuare il non trascurabile calore di interazione H₂-Nanotubo, calore che per una interazione sia con la parete interna che con quella esterna del nanotubo è stimabile a circa 18275 kJ/KgH₂ [14]. In fase di rigassificazione inoltre, oltre a rifornire tutto il calore sottratto durante l'assorbimento, si rende necessario anche il riscaldamento del idrogeno gassoso da 77K a T ambiente, calore non trascurabile come è già stato detto nel caso dell'idrogeno liquido.

Essendo i nanotubi, inoltre, una polvere solida essi soffrono gli stessi problemi di impaccamento degli idruri, e dovendo essere conservati a 77K, degli stessi problemi di evaporazione dell'idrogeno liquido che in questo caso può essere stimata a circa 2g/h.

Idrogenazione reversibile di idrocarburi

Deidrogenando un idrocarburo si può ricavare idrogeno; se ad essere deidrogenato è un anello a 6 atomi di carbonio il prodotto di deidrogenazione sarà un anello aromatico che favorirà il processo di deidrogenazione per la sua elevata stabilizzazione energetica dovuta all'aromaticità. Questo è il caso della idrogenazione reversibile del benzene a cicloesano, che mostra uno stoccaggio di idrogeno stechiometrico del 7.2% in peso.

Il problema di questi sistemi sono però le condizioni abbastanza estreme a cui avvengono i processi di idrogenazione e deidrogenazione: infatti essendo il benzene molto stabile e il legame covalente C-H molto forte in fase di idrogenazione necessitano pressioni fino a 20 Bar e temperature dell'ordine dei 200-300°C [15]. Lo stesso vale per la deidrogenazione dove sono necessarie temperature di 200°C o maggiori al fine di convertire per via catalitica in maniera selettiva il cicloesano, al fine di ottenere un idrogeno privo di prodotti di conversioni secondarie [16]. Ovviamente, anche questi sistemi soffrono di una non completa conversione che nei casi migliori permette di recuperare solo 80% del contenuto di idrogeno.

Ammoniaca

L'ammoniaca mostra un contenuto stechiometrico di idrogeno molto elevato, 17%, ed inoltre il recupero dell'idrogeno per via elettrolitica è favorito dal basso potenziale di dissociazione, circa 0.5V, anche se le cinetiche di dissociazione sono assai lente essa mostra il valore aggiunto di emettere solo N₂ come prodotto di scarto, gas non inquinante che può essere reperito ovunque.

Il problema dell'ammoniaca è però la sua produzione; infatti attualmente i migliori impianti di produzione consumano energia elettrica in quantità superiore al suo contenuto energetico in idrogeno [17]. Considerato che l'energia elettrica è solamente un vettore energetico prodotto da altre fonti con una resa di conversione può arrivare al 60% nei casi migliori, va da se che il costo energetico di produzione dell'ammoniaca supera di gran lunga la sua capacità di trasportare energia come idrogeno.

Etanolo

Una miscela di acqua ed etanolo al 46% in peso di etanolo può essere convertita cataliticamente e stechiometricamente in anidride carbonica e idrogeno. La capacità di stoccaggio di idrogeno che ne deriva è del 12% in peso, quantità molto

interessante se si considera che si trasporta un liquido molto stabile in condizioni ambiente. Il problema sta però nel processo di conversione che necessita di elevate temperature e che deve limitare la concentrazione di etanolo al solo 12% in peso per avere un idrogeno libero da CO [18].

Gas Idrati

I gas idrati sono ghiacci d'acqua che intrappolano ingenti quantità di gas. Formano gas idrati il metano, l'anidride carbonica, l'acido solfidrico e l'idrogeno, etc. L'acqua, in particolari condizioni, genera spontaneamente gabbie di poliedri nanostrutturati che intrappolano i gas.

Per quanto riguarda l'idrogeno, è teoricamente possibile immagazzinare in forma di idrato fino al 5% in peso (rapporto di compressione pari a 1/450 normal volumi di gas), ed è stato possibile realizzare in laboratorio un contenuto di H₂ in idrato di circa 4% in peso, con l'ausilio di piccole quantità di particolari stabilizzanti organici (0,1% co-former). Una delle attività di ricerca del CEMIN riguarda la ottimizzazione delle condizioni di stoccaggio di idrogeno in forma clatrato idrato, tramite l'utilizzo di nuovi co-former e stabilizzanti,[1] e l'invenzione di una innovativa nanotecnologia per l'ottimizzazione del processo di stoccaggio in condizioni implementabili su larga scala.[2].

I gas idrati si distinguono dagli altri materiali di stoccaggio dell'idrogeno per le loro caratteristiche di: 1) sicurezza: non esplodono e possono esser resi auto-estinguenti; 2) economicità: la componente principale è l'acqua, quindi non si prospettano problemi né di costo né di reperibilità del supporto; 3) efficienza: perde significato il concetto di numero di "refueling cycles"; 4) ecocompatibilità: notevole abbattimento dei problemi di smaltimento.

In definitiva, come si vedrà meglio nella discussione dei dati presentati nel presente articolo, gli idrati di idrogeno si presentano come una tecnologia estremamente competitiva nel campo dei materiali di stoccaggio dell'idrogeno.

Metodi

Nel calcolo delle grandezze prese in considerazione per descrivere i diversi sistemi di stoccaggio sono state formulate delle ipotesi sui processi impiegati e sulle proprietà chimico fisiche delle sostanze che prendono parte ai processi stessi. Per quanto riguarda i processi si sono considerate [19-21]:

1. compressioni adiabatiche a singolo stadio senza interrefrigerazioni con rendimento di compressione pari a 0.85;
2. rendimento degli scambiatori termici pari a 0.8;
3. rendimento utile delle macchine preposte al raffreddamento pari a 3;
4. calore disponibile a temperatura ambiente infinito a costo energetico nullo;
5. assenza di recupero di calore nelle operazioni di compressione;
6. assenza di recupero entalpico nell'espansione dei gas;

Il comportamento reale del gas idrogeno è stato approssimato mediante modelli che impiegano [22]:

1. Van der Waals nelle equazioni di stato;
2. coefficienti di Langen nei processi di compressione.

Per sistema di stoccaggio e quindi anche nei calcoli delle

proprietà fisiche e delle proprietà energetiche che caratterizzano il sistema stesso, si considera l'insieme di H₂ vettore (su cui H₂ è imprigionato) e contenitore (che accoglie H₂ e vettore).

Ad esempio nel caso di H₂ gassoso stoccato a 200 bar nelle bombole si ha nel computo totale del sistema oltre all'idrogeno anche il contenitore con tutte le conseguenze di peso e volume.

Nel caso di stoccaggio in idruri abbiamo invece la presenza sia di H₂ sia di vettore (in questo caso appunto un idruro) sia del contenitore che ospita quest'ultimi.

Si definisce infine il SEC acronimo inglese di Specific Energy Consumption che rappresenta la richiesta energetica specifica per unità di massa o di volume necessaria per compiere una data trasformazione o un dato processo.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Nella Tabella 1 e nella Tabella 2 sono riportati i risultati dei calcoli svolti. In particolare nella Tabella 1 sono riportate le grandezze fisico-chimiche del sistema quali:

- temperatura a cui è stoccato H₂;
- pressione a cui è stoccato H₂;
- densità netta dell'H₂ stoccato;
- densità del sistema (H₂+vettore+recipiente);
- peso dell'H₂ immagazzinato su peso del sistema;
- capacità termica del binomio formato da H₂ e vettore;
- energia di dissociazione;
- calore latente del binomio formato da H₂ e vettore.

Nella Tabella 2 sono invece riportate le grandezze che caratterizzano il sistema e i processi da un punto di vista energetico:

- energia necessaria per sintetizzare il binomio H₂ vettore o per comprimere o liquefare il gas;
- energia necessaria per il ripristino fino a condizioni di impiego dell'H₂ immagazzinato;
- energia spesa per lo stoccaggio e il ripristino fino a condizioni di impiego su energia immagazzinata sotto forma di H₂;
- energia trasportata sotto forma di H₂ su peso del sistema necessaria a trasportare l'H₂ stesso;
- energia trasportata sotto forma di H₂ su volume del sistema necessaria a trasportare l'H₂ stesso;
- CO₂ equivalente prodotta nei processi di stoccaggio e rilascio fino a condizioni di impiego.

Di seguito sono illustrati i grafici dei risultati più significativi emersi dallo studio fatto ed inseriti nelle tabelle di cui sopra. Ogni grafico è commentato nell'aspetto saliente che lo contraddistingue.

Tabella 1 : Proprietà fisiche e chimiche dei diversi sistemi di stoccaggio. Per sistema si intende : H₂+vettore+recipiente.

Proprietà fisico-chimiche Sistema	Temperatura (H ₂) K	Pressione (H ₂) Bar	Densità Netta (H ₂) Kg/m ³	Densità (Sistema) Kg/m ³	Peso H ₂ /Peso sistema	Cap. Termica (H ₂ + vettore) kJ/Kg K	Ediss (H ₂ da vettore) kJ/KgH ₂	Calorelatente (H ₂ + vettore) kJ/Kg	Sistema
cH₂₂₀₀	288	200	14.47	742.98 (1.50)	0.013	-	-	-	H₂ compresso
cH₂₃₅₀	288	350	22.50	310.00 (1.08)	0.067	-	-	-	
cH₂₇₀₀	288	700	35.01	500.00 (1.17)	0.060	-	-	-	H₂ liquido
LH₂	20.4	1	70.08	444.44 (2.1)	0.075	14.89	-	445.59	
HMH(MgH₂)	288	1	107.00	1337.50*	0.08*	1.63	37500	-	Idruri metallici H₂
LMH(LaNi₅H₆)	288	1	115.00	8214.28*	0.014*	3.03	16400	-	
Alanate(NaAlH₄)	288	1	95.00	1187.5*	0.08*	2.04	42000	-	Nanotubi H₂
SWCnT	77	1	35.00	1167*	0.03*	2.17(H _{2g}) 0.71c	18275	1370	
NH₃	288	6	144.94	817*	0.177*	2.17(H _{2g})	15375	1370	Ammoniac H₂
C₆H₁₂	288	1	55.93	779*	0.072*	1,27c	34773	360c 544b	Idrocarburi H₂
C₂H₅OH 46%	288	1	110.7	922.6	0.12	3.57	28900	1649.96	
HyH₂ 5%	264	1	41.5	830.00*	0.05*	2.52	-	337.33	Idrati H₂
HyH₂ 1%	264	1	8.3	830.00*	0.01*	2.52	-	337.33	

*Nel calcolo della massa complessiva del sistema non si è tenuto conto del peso del recipiente che contiene il vettore per mancanza di dati relativi allo stesso.

Tabella 2: Proprietà energetiche dei diversi sistemi di stoccaggio.

Proprietà energetiche Sistema	E sintesi (H ₂ + vettore) kJ/Kg	E trasporto kJ/Kg	E rilascio (H ₂ da vettore) kJ/Kg	E spesa/E immagazzinata	E trasportata /Peso kWh/Kg (kJ/Kg)	E trasportata /Volume kWh/m ³ (MJ/m ³)	CO ₂ equiv Kg	Sistema
CH₂ 200	17003.07	-	-	0.14	0.43 (1559.84)	321.93 (1158.93)	3.149	H₂ compresso
CH₂ 350	20504.38	-	-	0.17	2.23 (8039.20)	692.26 (2492.15)	3.797	
CH₂ 700	25471.05	-	-	0.21	2.00 (7199.28)	999.90 (3599.64)	4.717	
LH₂	36883.00	-	664.50	0.31	2.50 (8999.10)	1110.99 (3999.56)	6.258	H₂ liquido
HMH(MgH₂)	1570.00	-	4170.00	0.59	2.67 (9599.04)	3566.31 (12838.72)	0.957	Idruri metallici H₂
LMH(LaNi₅H₆)	217.00	-	306.00	0.29	0.50 (1799.82)	3832.95 (13798.63)	0.087	
Alanate(NaAlH₄)	2280.00	-	3830.00	0.64	2.67 (9599.04)	33166.35 (11398.86)	1.020	
SWNTH₂	3429.6	-	84.28	0.98	0.99 (3599.64)	599.94 (2159.78)	0.651	Nanotubi H₂
NH₃	3662.47	-	4531.60	0.39	5.90 (21237.88)	4819.82 (17351.345)	1.29	Ammoniaca H₂
C6H12	1450.6	-	3435.00	0.56	2.34 (8639.14)	1869.41 (6729.89)	0.814	Idrocarburi H₂
C2H5OH 46%	-	-	5421.03	0.38	4.00 (14398.56)	3690.03 (13284.11)	1.00	
HyH₂ 5%	756.14	-	55.89	0.13	1.67 (5999.4)	1383.20 (4979.50)	0.15	Idrati H₂
HyH₂ 1%	290.22	-	55.89	0.29	0.33 (1199.88)	276.64 (995.90)	0.06	

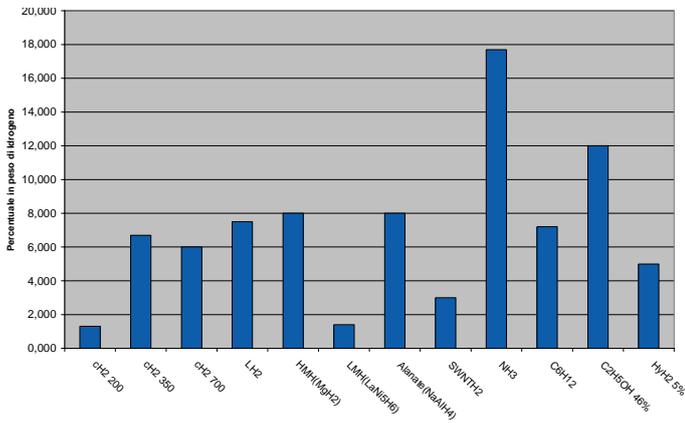


Figura 1: Capacità teorica di stoccaggio in percentuale in peso. Sono riportate le capacità teoriche; si noti che, per alcuni sistemi come idruri e nanotubi, le capacità effettivamente raggiunte sono una piccola frazione della capacità indicata come teorica.

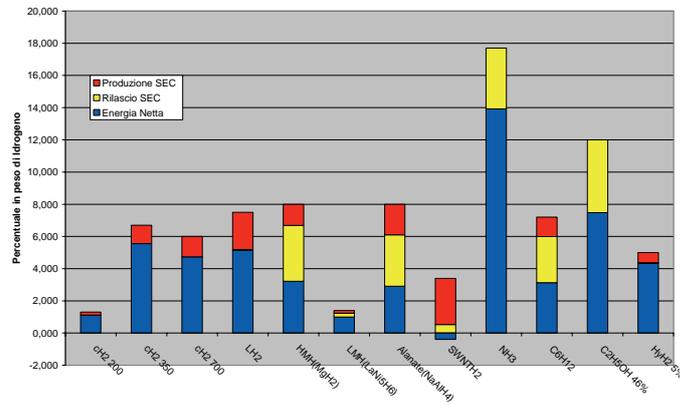


Figura 4: Energia netta immagazzinata considerando ancora il limite percentuale teorico in peso di stoccaggio e il SEC per i processi di produzione e di rilascio. Si nota come il fattore SEC assume una notevole importanza nel caso di idruri metallici, nanotubi e composti covalenti. Nell'ammoniaca non è riportata l'energia di produzione.

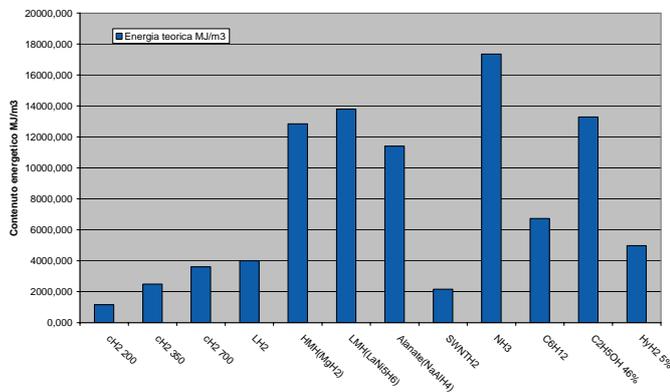


Figura 2: Energia teorica stoccata per unità di volume in MJ/m³. Anche in questo caso, vale il commento fatto nella legenda alla Figura 1 riguardante il significato di capacità teorica.

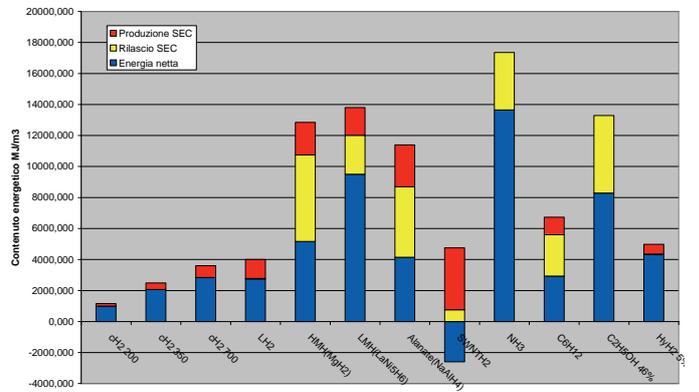


Figura 5: Energia netta teorica per unità di volume immagazzinata considerando il SEC per i processi di produzione e di rilascio. Vale il commento alla Figura 4.

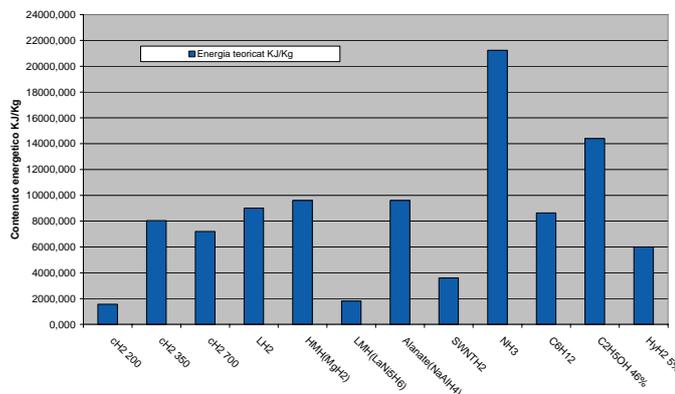


Figura 3: Energia teorica stoccata per unità di massa kJ/Kg. Vedi commento alle Figg. 1 e 2.

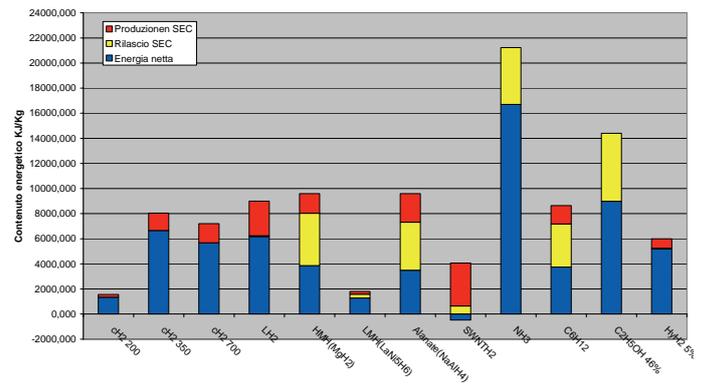


Figura 6: Energia netta teorica per unità di massa immagazzinata considerando il SEC per i processi di produzione e di rilascio. Vale il commento alla Figura 4.

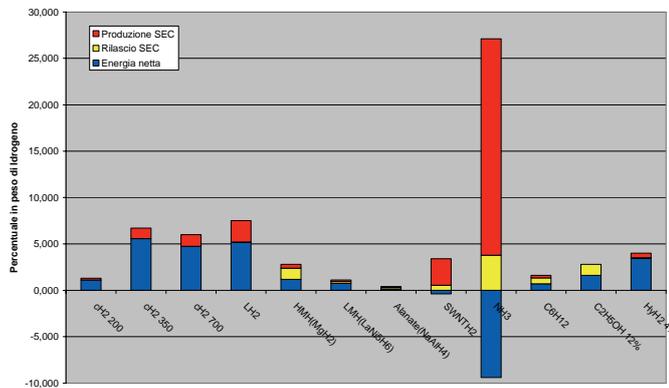


Figura 7: Energia netta immagazzinata considerando performance reali del sistema e il SEC per i processi di produzione e di rilascio. Da questo grafico e dai successivi si vede chiaramente che i sistemi "innovativi" di stoccaggio dell'idrogeno escono dalla competizione con i sistemi tradizionali basati su compressione elevata e liquefazione. L'unica notevole eccezione è costituita dall'idrato di idrogeno.

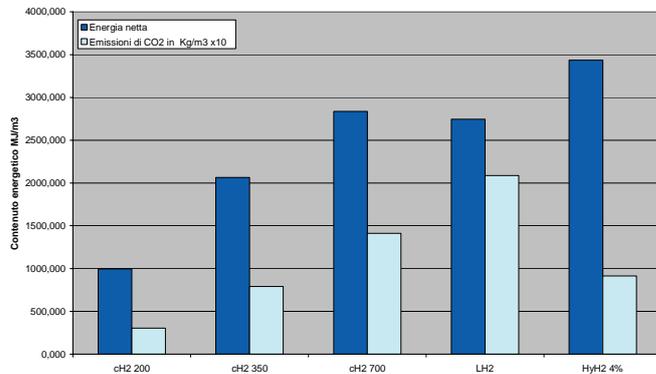


Figura 10: Energia netta immagazzinata per unità di volume considerando i sistemi con migliori performance e relative emissioni di CO₂ per i processi di stoccaggio stessi. Si nota che l'idrato di idrogeno risulta miglior performer anche rispetto allo standard di compressione a 700 bar.

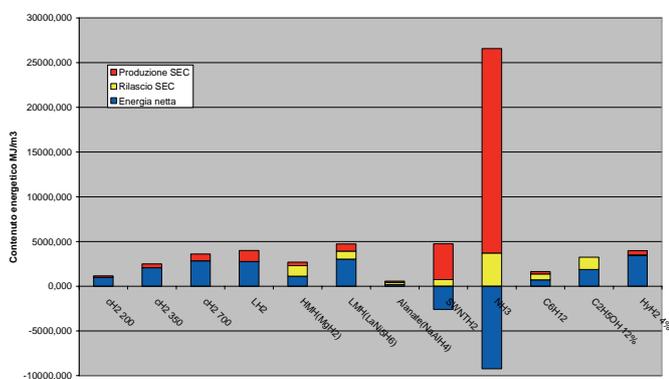


Figura 8: Energia netta immagazzinata per unità di volume considerando performance reali del sistema e il SEC per i processi di produzione e di rilascio.

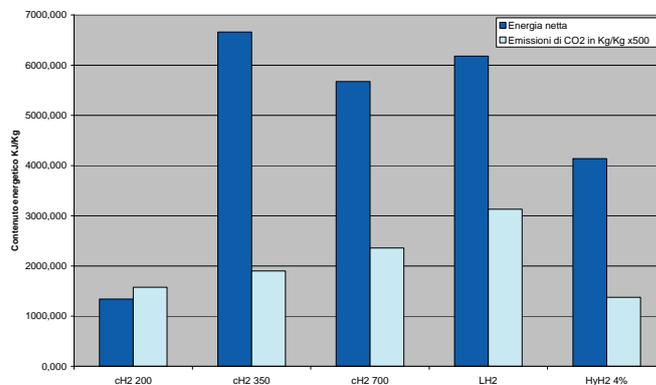


Figura 11: Energia netta immagazzinata per unità di massa considerando i sistemi con migliori performance e relative emissioni di CO₂ per i processi di stoccaggio stessi. I sistemi di compressione a 350 bar e H₂ liquido risultano i migliori performer. L'idrato mantiene un buon livello di competitività.

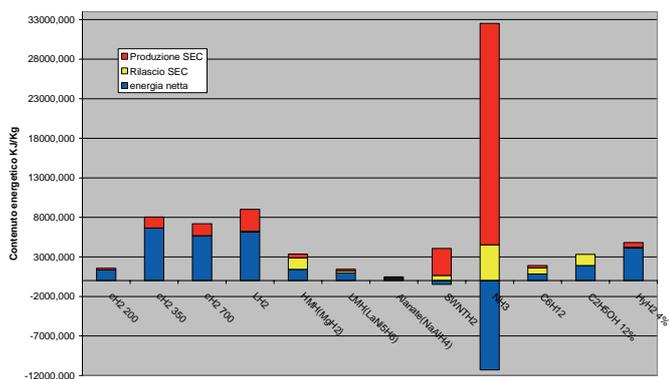


Figura 9: Energia netta immagazzinata per unità di massa considerando performance reali del sistema e il SEC per i processi di produzione e di rilascio.

CONCLUSIONI

La ricerca a livello globale di nuovi sistemi di stoccaggio e trasporto dell'idrogeno assume connotati sempre più parossistici, e gli investimenti sulle varie tecnologie "innovative" sono generosi ma, forse, poco illuminati. Il presente studio svela in maniera semplice e sostanziata che i migliori sistemi a idruri metallici attualmente disponibili si pongono in condizioni scarsamente competitive con i sistemi convenzionali di compressione e liquefazione. La situazione è ancora peggiore per i nanotubi di carbonio, e anche l'ammoniaca sconta dei costi di produzione elevatissimi che ne rendono negativo in contenuto energetico netto. Gli idrati di idrogeno al 4% in peso costituirebbero l'unico sistema innovativo che mantiene una buona competitività con i sistemi tradizionali. Va però sottolineato che il presente studio non ha preso in considerazione i costi dei materiali di stoccaggio e la loro disponibilità in vista dell'uso su larghissima scala, così come non ha considerato i costi aggiuntivi derivati dal problema del loro smaltimento a fine ciclo, o della loro tossicità *tout court* (v. nanotubi). Se poi si tiene conto anche del fattore sicurezza relativo a stoccaggio e trasporto di

idrogeno in forma compressa o liquefatta si evince, abbastanza sorprendentemente, che l'unica tecnologia praticabile, benché ancora da sviluppare, sia quella basata sugli idrati di idrogeno. CEMIN e CIRIAF presenteranno, in ambito 7° Programma Quadro della Comunità Europea, un progetto di ricerca cooperativo dedicato proprio alla ottimizzazione e applicazione di questa tecnologia innovativa.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. Dati ottenuti da Air Liquide.
2. DOE: Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies - FY 2002 Progress Report Section III.A High Pressure Tanks
3. Metal Hydride Storage Requirements for Transportation Applications, Ali T-Raissi, Arundhati Banerjee, Kenneth Sheinkopf - Florida Solar Energy Center pp 2280-2285
4. Low-temperature heat-capacity study of Haucke compounds CaNi_5 YNi_5 LaNi_5 and ThNi_5 T. Takeshita, et al. - *Physical Review B* volume 21 number 12 - 15 June 1980 pp 5636-5641
5. Specific features of the thermodynamics of activation in the $\text{LaNi}_5\text{---H}_2$ and $\text{CeNi}_5\text{---H}_2$ systems N. A. Yakovleva, et al. - *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, Vol. 54, No. 1, pp. 135—140, January, 2005
6. Hydride Information Center
<http://hydpark.ca.sandia.gov/>
7. A simple adiabatic low-temperature calorimeter based on a helium refrigerator system, U. Wolf, et al. *Thermochimica Acta* 310 (1998) 37-42
8. High Density Hydrogen Storage System Demonstration Using NaAlH_4 Based Complex Compound Hydrides Daniel A. Mosher US-DOE IV.A Hydrogen Storage / Metal Hydrides-Independent Projects 2006
9. Lattice dynamics and thermodynamic properties of NaAlH_4 : Density-functional calculations using a linear response theory A. Peles and M. Y. Chou, - *PHYSICAL REVIEW B* 73, 184302 2006
10. A First Principles Study of Hydrogen Storage in NaAlH_4 -Related Complex Hydrides M. E. Arroyo et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2005, 631, 1982-1984
11. High Density Hydrogen Storage System Demonstration Using NaAlH_4 Based Complex Compound Hydrides Donald L. Anton DOE Hydrogen Program FY 2005 Progress Report
12. Go/No-Go Decision: Pure, Undoped Single Walled Carbon Nanotubes for Vehicular Hydrogen Storage U.S.
13. Quantized Phonon Spectrum of Single-Wall Carbon Nanotubes, J. Hone et al., 8 September 2000 Vol 289 *Science*
14. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 5845-5846
15. Temperature Dependence of Benzene Hydrogenation Over Sulfide Catalysts, M.V. Sidiyakin, et al., *React.Kinet.Catal.Lett.* Vol. 77, No. 2, 287-292 (2002)
16. Selective dehydrogenation of cyclohexene to benzene using Pd-exchanged α -zirconium phosphate, R.B. Borade et al., *Catalysis Letters* 45 (1997) 233-235
17. Energy efficiency improvements in ammonia production—perspectives and uncertainties Islam Rafiqul, et al., *Energy* 30 (2005) 2487–2504
18. Production of Hydrogen by Reforming of Crude Ethanol, Abayomi John Akande, Thesis, Department of Chemical Engineering University of Saskatchewan Saskatoon, Saskatchewan
19. Mauro Felli, *Lezioni di Fisica Tecnica Volume Primo, Termodinamica, Macchine, Impianti*, Morlacchi Editore.
20. Sergio Stecco, *Manfrida Giampaolo, Le Turbomacchine*, Editore Pitagora
21. Sergio Stecco, *Impianti di Conversione Energetica*, Editore Pitagora
22. Peter Atkins W, De Paula Julio, *Chimica Fisica*, Editore Zanichelli
23. Di Profio P., Arca S., Germani R., Savelli G., 2006, "Novel Nanostructured Media for Gas Storage and Transport: Clathrate Hydrates of Methane and Hydrogen", *J. Fuel Cell Sci. & Tech.*, February 2007, vol. 4.
24. Arca, S., Di Profio, P., Germani, R., Savelli, G., International Patent Application PCT/IT/2006/000