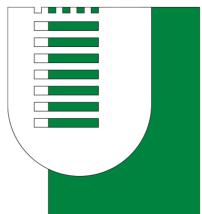


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI ROMA TOR VERGATA



TOR VERGATA

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI ROMA

Facoltà di Ingegneria

Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica

**Analisi CFD delle prestazioni di un sistema di accumulo di
idrogeno basato su idruri metallici accoppiati
con materiali a transizione di fase**

Relatore:

Prof. Vesselin K. Krastev

Candidato:

Valerio Pagliarella

Correlatore:

Prof. Giacomo Falcucci

Anno accademico: 2021-2022

Indice

1 La transizione energetica in Europa	3
1.1 Cambiamento climatico: report IPCC 2022	4
1.2 Principali fonti di emissione di CO ₂ in Europa	11
1.3 Contesto europeo di riferimento per la transizione energetica: il Green Deal	15
1.3.1 Transizione energetica in Italia: il PNRR	18
1.3.2 Missione 2 del PNRR	19
1.4 Ruolo dell'idrogeno nella transizione energetica	21
1.4.1 Progetti europei per l'idrogeno: IPCEI Hy2Tech	23
2 La filiera dell'idrogeno: dalla produzione allo stoccaggio	26
2.1 L'idrogeno come vettore energetico	27
2.2 Tecnologie per la produzione di idrogeno	28
2.2.1 Steam Methane Reforming	29
2.2.2 Gassificazione del carbone	32
2.2.3 Water electrolysis	35
2.2.4 Impatto ambientale della produzione di idrogeno	37
2.3 Economia dell'idrogeno	38
2.3.1 Costi di produzione dell'idrogeno	39
2.3.2 Supply chain	42
2.4 Sistemi di accumulo per l'idrogeno	44
2.4.1 Stoccaggio dell'idrogeno allo stato gassoso	44
2.4.2 Stoccaggio dell'idrogeno sotto forma liquida	45
2.4.3 Stoccaggio allo stato solido	46
3 Stoccaggio dell'idrogeno tramite idruri metallici	49
3.1 Classificazione degli idruri metallici	50
3.2 Termodinamica degli idruri	55
3.2.1 Diagramma PCI	57
3.2.2 Equazione di van't Hoff	58
3.2.3 Isteresi	60
3.3 Cinetica chimica	61
3.4 Il problema della gestione termica degli idruri metallici	63

3.4.1	Materiali a cambiamento di fase	64
3.4.2	PCM organici	67
3.4.3	PCM non organici: i sali idrati	69
4	Caso studio: analisi CFD di un sistema integrato MH-PCM per l'accumulo di idrogeno	70
4.1	Descrizione del problema	71
4.2	Metodologia numerica in Fluent	74
4.2.1	Discretizzazione spaziale	76
4.2.2	Discretizzazione temporale	76
4.3	Modello matematico del letto di idruro metallico	77
4.3.1	User Defined Functions	79
4.4	Modello matematico PCM	81
4.4.1	Galleggiamento e approssimazione di Boussinesq	82
4.5	Setup delle simulazioni	82
4.6	Validazione del modello	86
4.7	Simulazioni assorbimento	89
4.7.1	Influenza dei PCM	90
4.7.2	Valutazione del numero di Nusselt	101
4.7.3	Influenza della geometria e del galleggiamento	105
4.8	Simulazioni desorbimento	112
4.8.1	Valutazione del numero di Nusselt	120
4.8.2	Influenza della geometria e del galleggiamento	121
Conclusioni	129	
Appendice	131	
Elenco delle figure	136	
Bibliografia	141	

Capitolo 1

La transizione energetica in Europa

Il clima del pianeta è un sistema complesso, in continuo mutamento da milioni di anni. A iniziare della rivoluzione industriale, però, questo processo di mutamento del clima è divenuto sempre più repentino ed instabile. Ormai da oltre 50 anni la comunità scientifica ha identificato come motore primo per il cambiamento climatico in atto l'emissione antropogenica di gas ad effetto serra. In realtà la presenza dei GHG (*Greenhouse Gases*) è fondamentale per mantenere una temperatura abitabile per il pianeta: con la completa assenza di gas serra la temperatura superficiale media della Terra sarebbe circa di -18 °C. Le concentrazioni atmosferiche di gas serra (CO₂,CH₄,N₂O), infatti, riflettono un delicato equilibrio tra emissioni e riassorbimento, il quale è stato fortemente alterato nel corso degli ultimi 150 anni a causa dello sfruttamento su larga scala dei combustibili fossili da parte dell'uomo. La crisi climatica sta mettendo alla prova i Governi dell'intero pianeta i quali stanno tentando di mitigare gli effetti a lungo termine del cambiamento climatico attraverso radicali trasformazioni del tessuto economico, industriale e sociale. È necessario un cambio di paradigma nel settore energetico per allontanarsi dalla dipendenza dai combustibili fossili, pertanto l'Unione europea ha intrapreso un percorso di transizione a favore delle fonti di energia rinnovabile e dell'economia circolare, ponendo il concetto di sostenibilità alla base dei propri piani di sviluppo socioeconomico. In questo capitolo viene presentata una disamina dell'attuale stato della crisi climatica e dei livelli di emissione di anidride carbonica, andando poi a concentrare l'attenzione sui più recenti programmi di transizione energetica ed ecologica messi in campo dall'Europa, descrivendone le strategie e gli obiettivi, con un focus particolare sul ruolo dell'idrogeno in tale contesto.

1.1 Cambiamento climatico: report IPCC 2022

L’Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) è la più importante organizzazione internazionale per la valutazione dei cambiamenti climatici, nata nel 1988 dalla World Meteorological Organization (WMO) e dallo United Nations Environment Programme (UNEP), di cui ad oggi fanno parte 195 paesi. L’attività principale dell’IPCC consiste nel produrre periodicamente rapporti di valutazione scientifica sullo stato delle conoscenze nel campo del clima e dei cambiamenti climatici (AR, *Assessment Reports*), al fine di fornire al mondo una visione chiara e scientificamente fondata dello stato attuale del cambiamento climatico [1]. L’IPCC ha tre gruppi di lavoro (WG, *Working Group*):

- il gruppo di lavoro I (WG I), che si occupa degli aspetti scientifici del sistema clima e dei cambiamenti climatici;
- il gruppo di lavoro II (WG II), che valuta gli impatti del cambiamento climatico sui sistemi naturali e socioeconomici, sulla base di differenti scenari di sviluppo, i cosiddetti *Shared Socioeconomic Pathways* (SSP);
- il gruppo di lavoro III (WG III), che studia le migliori opzioni di mitigazione dei cambiamenti climatici (in termini di riduzione e contrasto delle emissioni di gas serra).

A febbraio 2022 è stata completata AR6, la rassegna scientifica più aggiornata e completa sui cambiamenti climatici messa a disposizione dei governi, la comunità scientifica internazionale e l’opinione pubblica mondiale. L’insieme delle simulazioni climatiche analizzate nel rapporto è definito CMIP6 (Coupled Model Intercomparison Project Phase 6 del World Climate Research Programme): consiste in un programma internazionale cui contribuiscono istituti, laboratori ed università dai vari Paesi che condividono specifici obiettivi scientifici e mettono a disposizione i rispettivi risultati. In questo modo si ha una gamma di modelli climatici diversificati ma che condividono i medesimi protocolli per la realizzazione degli esperimenti. Ciò permette di valutare la capacità dei modelli di riprodurre il clima e la sua variabilità e soprattutto di stabilire quanto siano robuste le proiezioni climatiche. Il CMIP6 utilizza come riferimento gli RCP (*Representative Concentration Pathways*), scenari climatici espressi in termini di concentrazioni di gas serra piuttosto che in termini di livelli di emissione. Il numero associato a ciascun RCP si riferisce al forzante radiativo (*Radiative Forcing*, RF) espresso in W/m^2 ed indica l’entità dei cambiamenti climatici antropogenici al 2100 rispetto al periodo preindustriale: ciascun RCP identifica una diversa quantità di calore addizionale immagazzinata nel sistema Terra come risultato delle emissioni di gas serra. L’entità delle future emissioni antropiche dipende fortemente dalle decisioni prese sul piano politico a livello internazionale, dall’evoluzione della popolazione e dal progresso tecnologico. Queste variabili sono rappresentate attraverso cinque “possibili futuri climatici” illustrati in figura 1.1,

i quali esplorano scenari con diversi livelli di emissioni di gas serra, che vanno da “emissioni molto basse” SSP1-1.9, “basse” SSP1-2.6 e “intermedie” SSP2-4.5, fino ad “alte” SSP3-7.0 e “molto alte” SSP5-8.5 [2]. Come accennato, gli aspetti socio-economici vengono trattati per mezzo degli SSP, cinque percorsi che descrivono futuri economici che sono caratterizzati da sviluppo sostenibile (SSP1), rivalità regionale (SSP3), disuguaglianza (SSP4), sviluppo basato sui combustibili fossili (SSP5) e un percorso intermedio tra quelli descritti (SSP2). Combinando gli scenari socioeconomici basati su SSP e le proiezioni climatiche basate su RCP si può fornire un quadro oggettivo dell’impatto del cambiamento climatico [3]. Il rapporto IPCC utilizza, inoltre, il concetto di livello di riscaldamento globale (*Global Warming Level*, GWL), definito come l’aumento della temperatura media globale dell’aria in prossimità della superficie rispetto al periodo preindustriale (teoricamente il periodo che precede il 1750 che viene opportunamente approssimato dalle condizioni relative al periodo 1850–1900) [4].

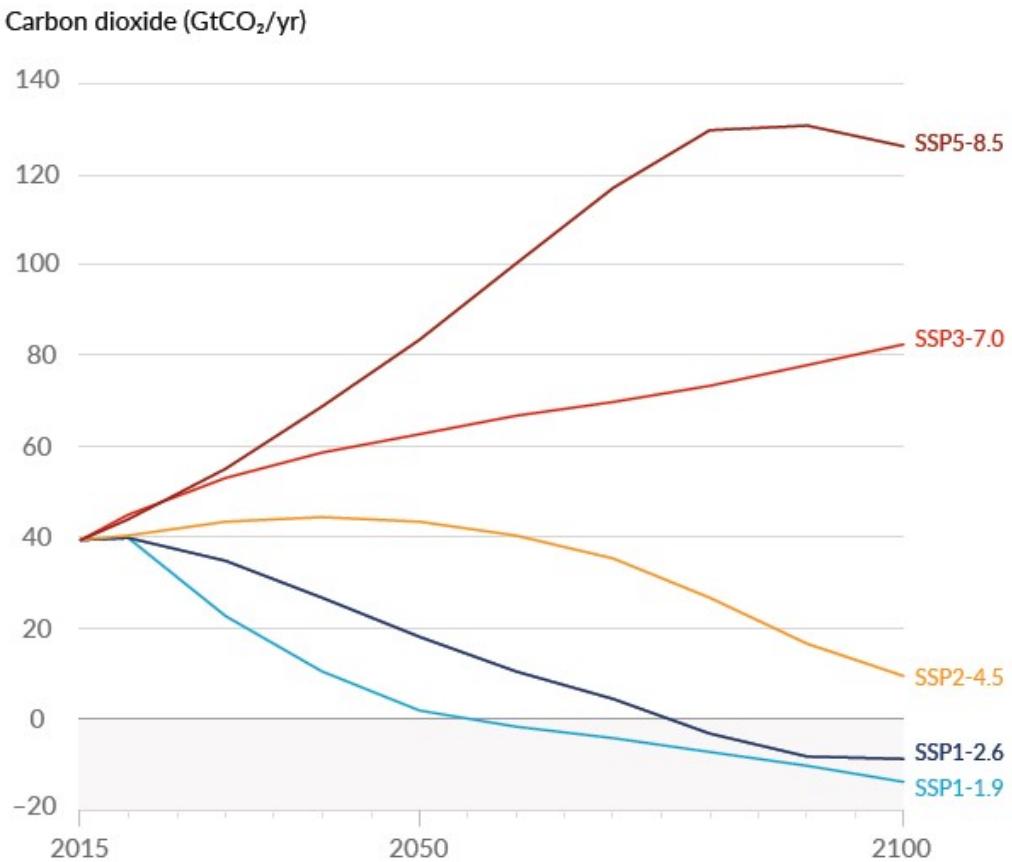


Figura 1.1: Proiezioni delle emissioni di CO₂ negli scenari elaborati in AR6 [5]

Il report mette in evidenza i drastici cambiamenti in atto non solo nell’atmosfera ma anche nell’oceano e nella biosfera [5]:

- dal 2011 le concentrazioni di GHG in atmosfera hanno continuato ad aumentare, raggiungendo nel 2019 medie annuali di 410 ppm per l’anidride carbonica,

1.866 ppb per il metano, e 332 ppb per il protossido di azoto;

- nel ventennio 2001-2020 la temperatura superficiale del pianeta è stata di 0.99°C superiore a quella del periodo 1850-1900, e solo negli ultimi 10 anni l'incremento di temperatura rispetto all'inizio dell'età industriale (1850-1900) è arrivato a circa 1.09°C, con aumenti maggiori sulla terraferma (1.59°C) rispetto all'oceano (0.88°C);
- il livello medio del mare è aumentato di 0.20 m tra il 1901 e il 2018 e il tasso medio di innalzamento è stato di 1.3 mm/anno tra il 1901 e il 1971. Tra il 2006 e il 2018 il tasso di innalzamento ha raggiunto i 3.7 mm all'anno.

Il riscaldamento globale di 1.5°C e 2°C sarà superato durante il corso del XXI° secolo a meno che non si verifichino nei prossimi decenni profonde riduzioni delle emissioni di CO₂ e di altri gas serra. Rispetto al periodo 1850-1900, la temperatura superficiale globale media nel 2081-2100 sarà molto probabilmente più alta di 1.0°C-1.8°C nello scenario di emissioni di GHG molto basso (SSP1-1.9), di 2.1°C-3.5°C nello scenario intermedio (SSP2-4.5) e di 3.3°C-5.7°C nello scenario di emissioni molto alto (SSP5-8.5):

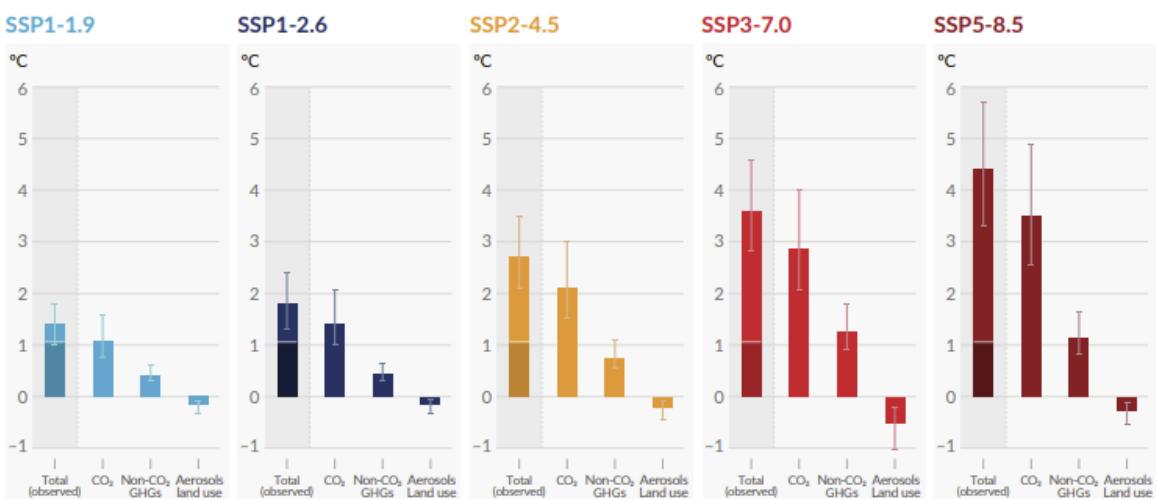


Figura 1.2: Variazione globale di temperatura negli scenari elaborati in AR6 [5]

Viene sottolineato poi come negli scenari a più alte emissioni, la frazione di CO₂ assorbita dagli oceani e della Terra si riduce progressivamente. Ciò significa che più CO₂ viene emessa in atmosfera, più si limita la capacità di assorbimento naturale del sistema Terra. Senza un'immediata e profonda riduzione delle emissioni in tutti i settori industriali e non, l'obiettivo di limitare il riscaldamento globale a 1.5°C è fuori portata. Lo stesso presidente dell'IPCC, Hoesung Lee, si è espresso in merito all'urgente presa di coscienza riguardo l'azione climatica da perseguire nei prossimi anni:

”Questo rapporto è un terribile avvertimento sulle conseguenze dell’inazione. Mostra che il cambiamento climatico è una minaccia grave e crescente per il nostro benessere e per un pianeta sano. Siamo a un bivio. Le decisioni che prendiamo ora possono assicurare un futuro vivibile. Abbiamo gli strumenti, le conoscenze e le competenze necessari per limitare il riscaldamento. Sono incoraggiato dall’azione climatica intrapresa in molti paesi. Ci sono politiche, regolamenti e strumenti di mercato che si stanno dimostrando efficaci.” [6].

Le emissioni nette globali di gas serra durante il decennio 2010-2019 sono state le più elevate della storia dell’umanità. In media, si sono registrate emissioni annuali di GHG pari a 56 GtCO₂eq/anno nel periodo 2010-2019 (in crescita di circa 9.1 GtCO₂eq/anno rispetto al decennio precedente), raggiungendo nel 2019 il valore massimo mai registrato di 59±6.6 GtCO₂eq/anno [7].

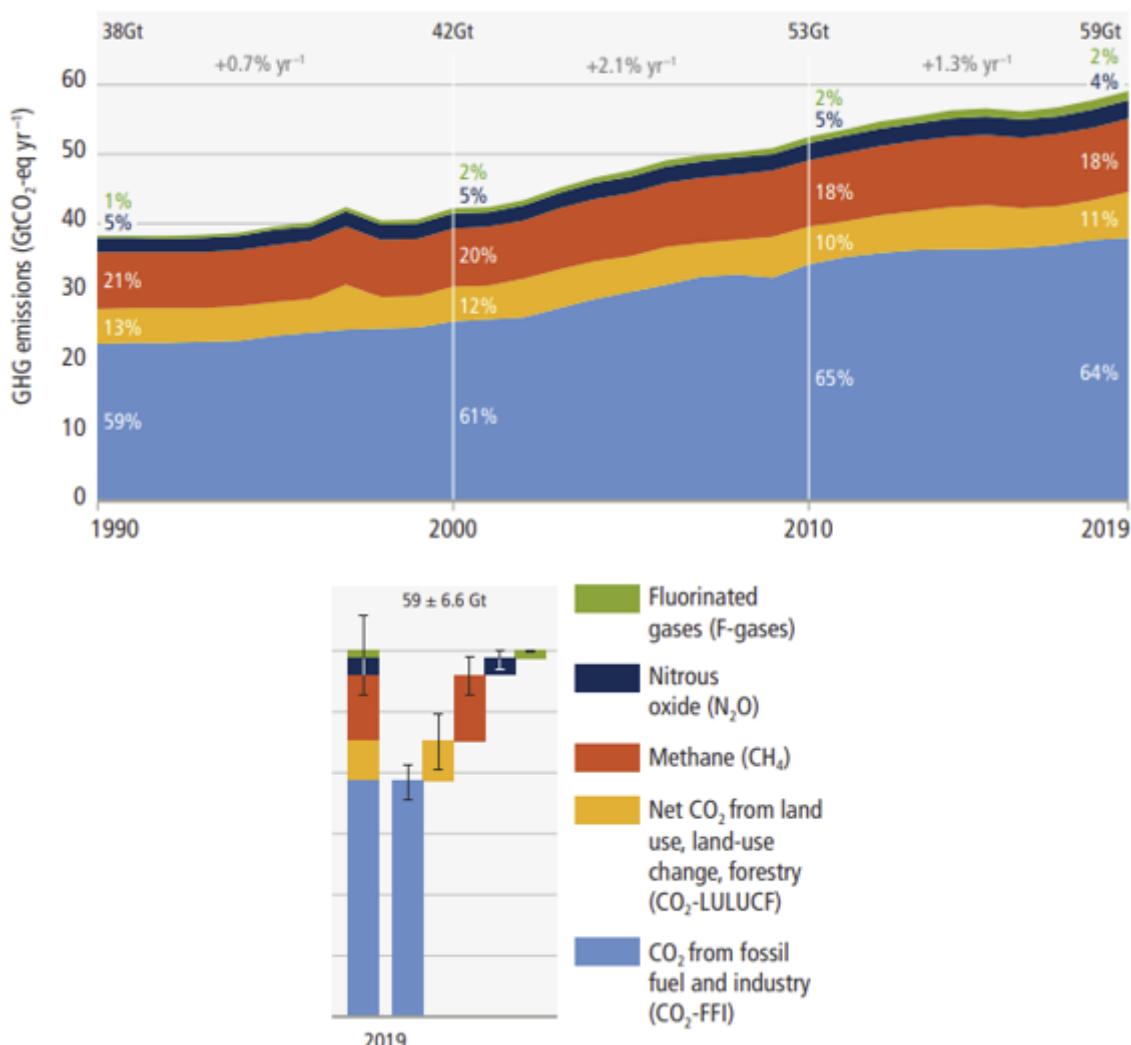


Figura 1.3: Emissioni nette di GHG, 2009-2019 [7]

L'impronta ecologica è profondamente diversa in funzione della regione. Dal calcolo delle emissioni distinte per area geografica, è emerso che almeno 18 Paesi hanno sostenuto politiche di riduzione delle emissioni di gas clima-alteranti per più di 10 anni. Tale riduzione è imputabile al processo di decarbonizzazione dei singoli Stati, al miglioramento dell'efficienza energetica e alla riduzione della domanda di energia. Alcuni Stati sono riusciti per diversi anni a mantenere un tasso di abbattimento delle emissioni del 4% annuo, un trend compatibile con lo scenario che limita l'innalzamento della temperatura media del pianeta a 2°C. Tuttavia, questo percorso intrapreso da molti Paesi nel mondo compensa solo parzialmente quella che è la crescita effettiva delle emissioni di gas serra [7]:

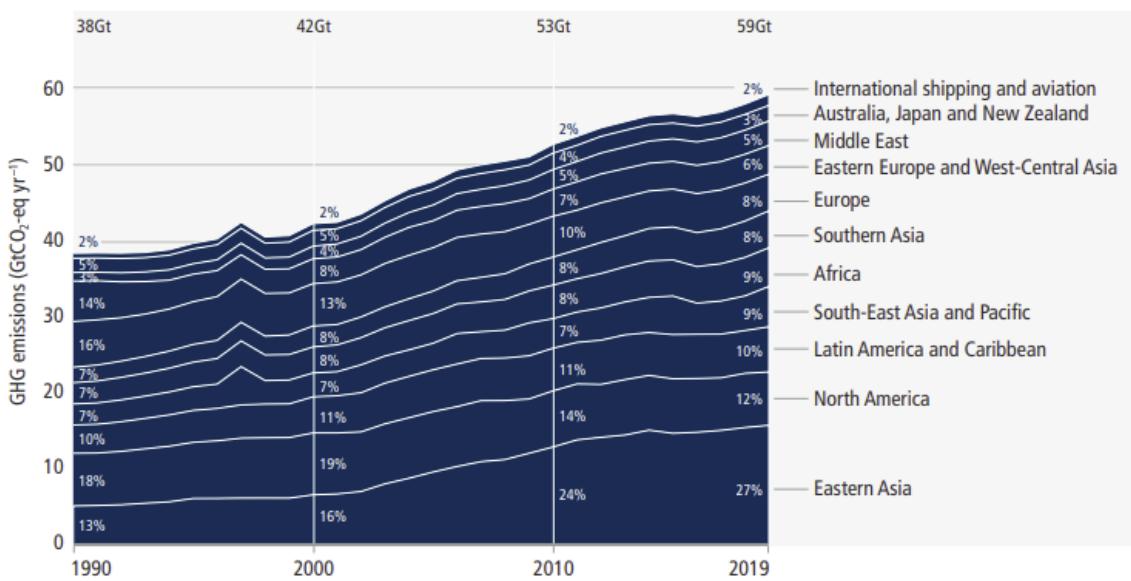


Figura 1.4: Emissioni di GHG per area geografica, 2009-2019 [7]

È chiaro dunque che gli sforzi intrapresi dai singoli Stati vengono vanificati se la riduzione delle emissioni non viene posta come priorità assoluta nelle agende politiche dei Paesi più energivori del pianeta. Senza un rafforzamento delle politiche adottate entro la fine del 2020, si prevede che le emissioni di gas serra continuino ad aumentare anche dopo il 2025, portando a un riscaldamento globale medio che raggiungerebbe 3.2°C entro il 2100. Le tecnologie per intraprendere la transizione energetica stanno diventando sempre più mature: rispetto al rapporto precedente, viene mostrato chiaramente che i costi relativi alla produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili, come fotovoltaico, solare a concentrazione (CSP), ed eolico, oltre i costi di produzione delle batterie per veicoli elettrici, hanno subito riduzioni consistenti, fino all'85%, rendendo queste tecnologie più competitive rispetto alla produzione di energia elettrica da combustibili fossili. Allo stesso tempo, c'è stato un considerevole aumento della capacità installata delle FER, tutto ciò grazie ad un insieme di strumenti politici, incluse attività R&S pubbliche e private e finanziamenti per progetti pilota e dimostrativi. Segue un grafico in cui si mostra l'evoluzione dei

costi unitari e della capacità installata delle FER a livello globale negli ultimi 10 anni:

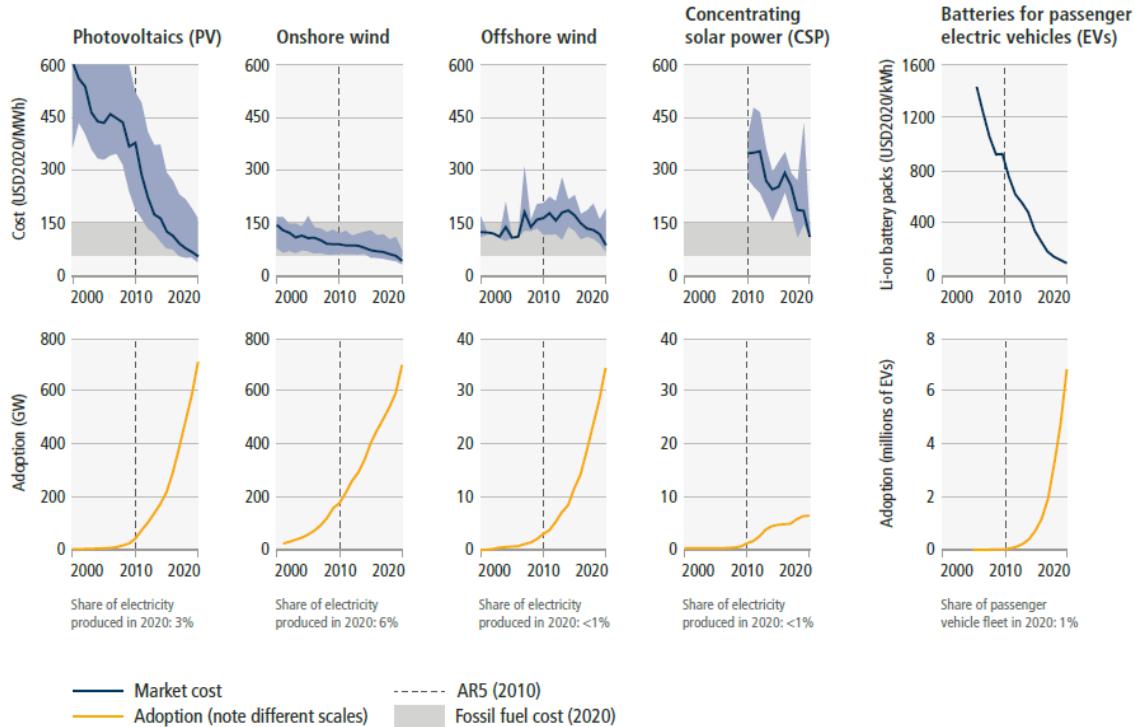


Figura 1.5: Costi unitari delle principali fonti di energia rinnovabile, 2010-2020 [7]

Ad oggi gli investimenti finanziari sono da tre a sei volte inferiori rispetto ai livelli che bisogna raggiungere entro il 2030 se si vuole limitare il riscaldamento globale al di sotto di 1.5°C o 2°C. Gli scenari modellati che limitano il riscaldamento a 2°C implicano tassi di riduzione medi annui delle emissioni globali di GHG di 0.7 GtCO_{2eq}/anno durante il decennio 2020–2030, aumentando a 1.4–2.0 GtCO_{2eq}/anno nel periodo 2030–2050. Per limitare il riscaldamento del pianeta a circa 1.5°C occorre [7]:

- che le emissioni globali di gas serra raggiungano il loro picco massimo, al più entro il 2025, e poi, entro il 2030, siano ridotte del 43% rispetto ai livelli del 2019;
- che le emissioni di metano, siano ridotte di circa un terzo (-34% rispetto ai livelli del 2019) nello stesso periodo;
- il raggiungimento del Net-zero nei primi anni 2050.

Assumendo di riuscire a perseguire questo obiettivo, è comunque quasi inevitabile il superamento di tale limite di temperatura. Questo scenario, descritto nel rapporto IPCC con il termine *overshoot*, sebbene tecnicamente possibile, presenta elevate difficoltà, costi elevati, e rischi climatici potenzialmente irreversibili, soprattutto se l'incremento di temperatura è rilevante e prolungato nel tempo. Un ruolo

chiave per il raggiungimento del *net zero emission* entro la metà di questo secolo lo giocheranno le tecnologie di cattura, utilizzo e stoccaggio della CO₂ (sistemi CCUS, *Carbon Capture, Utilisation and Storage*), essenziali per compensare le emissioni dei settori *"hard to abate"* (industria pesante, aviazione e agricoltura). Un aspetto allarmante sollevato nel report riguarda la pandemia COVID-19 che, in conseguenza dei lockdown estesi in tutto il mondo, ha causato una riduzione molto rapida sia delle emissioni di inquinanti atmosferici che dei gas serra. Per quanto riguarda i secondi, i lockdown hanno comportato una riduzione del 7% delle emissioni di CO₂ a livello globale, un dato senza precedenti negli ultimi 50 anni. Tuttavia, non si è associata una riduzione della concentrazione di anidride carbonica in atmosfera e, conseguentemente, nessun apprezzabile effetto sulla temperatura del pianeta. Ciò conferma che, per contrastare il riscaldamento climatico, non solo è necessario abbattere le emissioni di GHG ma bisogna sostenere tali riduzioni per molto tempo affinché si possano constatare gli effetti positivi sul clima [5].

1.2 Principali fonti di emissione di CO₂ in Europa

Chiarire quali sono le principali fonti di emissione di gas serra a livello globale e quali sono i settori più impattanti in termini di cambiamento climatico è determinante nell'ottica di definire politiche volte a ridurre le emissioni di CO₂ nell'atmosfera, fino ad azzerarle entro metà secolo. Nell'UE, gli inventari delle emissioni di gas serra degli Stati membri sono raccolti dall'Agenzia europea dell'ambiente (EEA) per conto della Commissione europea. Secondo le stime della EEA [8], nel 2020 l'Unione europea ha assistito al pieno raggiungimento (e superamento) degli obiettivi del pacchetto 20-20-20 per la mitigazione del cambiamento climatico, una maggiore diffusione delle fonti rinnovabili e diminuzione dei consumi energetici. Nei 27 Stati membri dell'UE si è registrata una diminuzione delle emissioni di GHG del 31% rispetto ai livelli del 1990, superando ampiamente la soglia minima del 20% che l'Europa aveva prefissato come target. Il trend delle emissioni è riportato in figura 1.6 [8]:

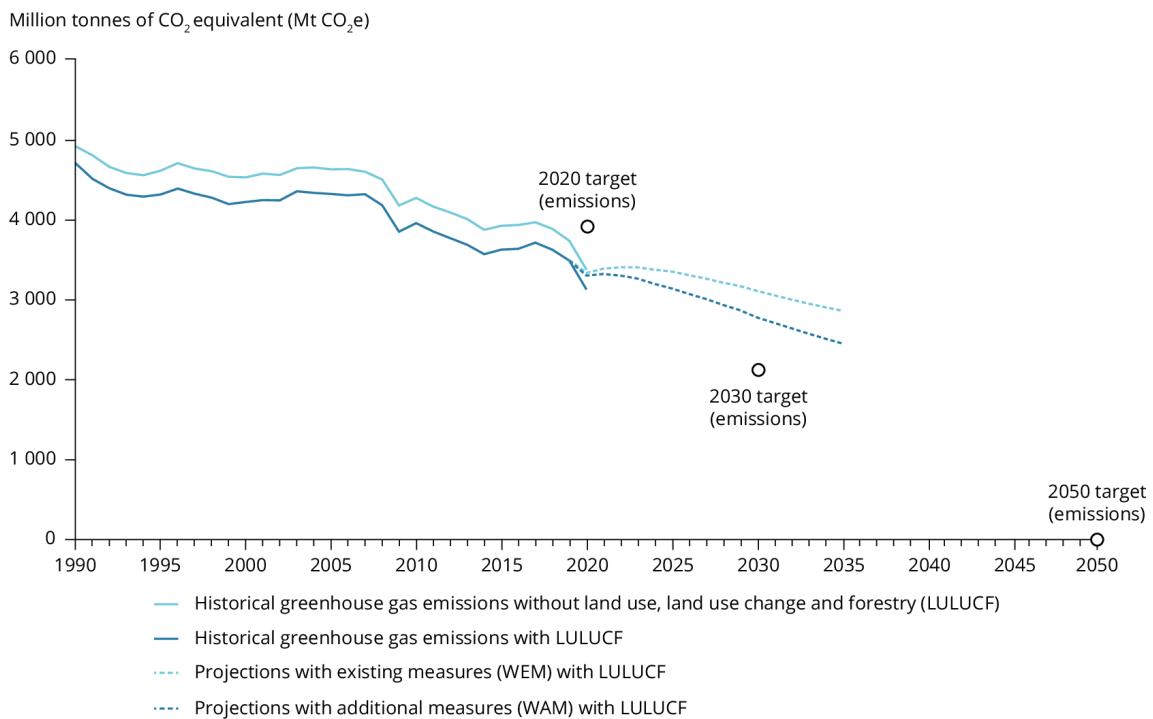


Figura 1.6: Variazione percentuale delle emissioni di CO_{2eq}, EU-27, 1990-2020 [8]

Nel grafico è mostrata l'evoluzione nel tempo delle emissioni di GHG in Europa, distinguendo le emissioni totali di CO_{2eq} dalle emissioni nette ottenute considerando i contributi derivanti dal settore LULUCF (*Land Use, Land Use Change and Forestry*). All'interno di questo settore si tiene conto degli assorbimenti di CO₂ da parte delle foreste (per mezzo della fotosintesi), e ciò generalmente sovraccambia le emissioni derivanti dallo sfruttamento del suolo (per esempio le emissioni associate all'uso di fertilizzanti) [9]. Si può osservare poi come le emissioni di gas ad effetto serra sono diminuite di circa il 10% solo tra il 2019 e il 2020: si presume che ciò sia fortemente correlato con la pandemia di COVID-19, nonostante l'entità di questo

effetto sia ancora incerta. In figura 1.7 sono mostrate le emissioni di CO₂eq distinte per settore di origine [9]:

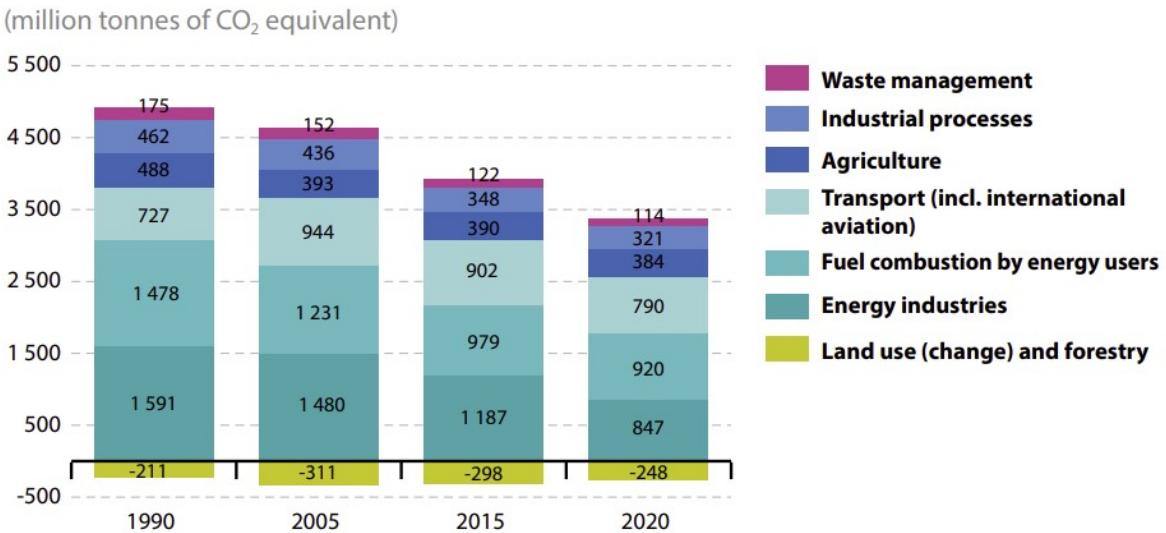


Figura 1.7: Emissioni di CO₂eq per settore di origine, EU-27, 1990-2020 [9]

In particolare si distinguono:

- **Energy industries:** emissioni derivanti dal settore dell'approvvigionamento energetico (produzione di energia elettrica e calore) e dalla raffinazione del petrolio;
- **Fuel combustion by users:** emissioni associate alle industrie manifatturiere e al riscaldamento/raffreddamento delle utenze domestiche e degli edifici commerciali;
- **Transport:** emissioni dovute all'aviazione internazionale, al trasporto su strada, trasporto ferroviario e marittimo;
- **Agriculture:** emissioni legate alla zootecnia, quindi allevamenti intensivi di bovini ed emissioni dai suoli agricoli;
- **Industrial processes:** emissioni dovute alle reazioni chimiche nei processi di produzione dell'industria pesante, come per la produzioni di acciaio, cemento e vetro.

Anche il secondo obiettivo principale per il 2020 è stato raggiunto, infatti il 22.1% dei consumi finali di energia è stato coperto dalle FER [9]. In figura 1.8 viene mostrata la quota di fonti rinnovabili rispetto i consumi energetici dell'UE, scorporata per utilizzo finale dell'energia:

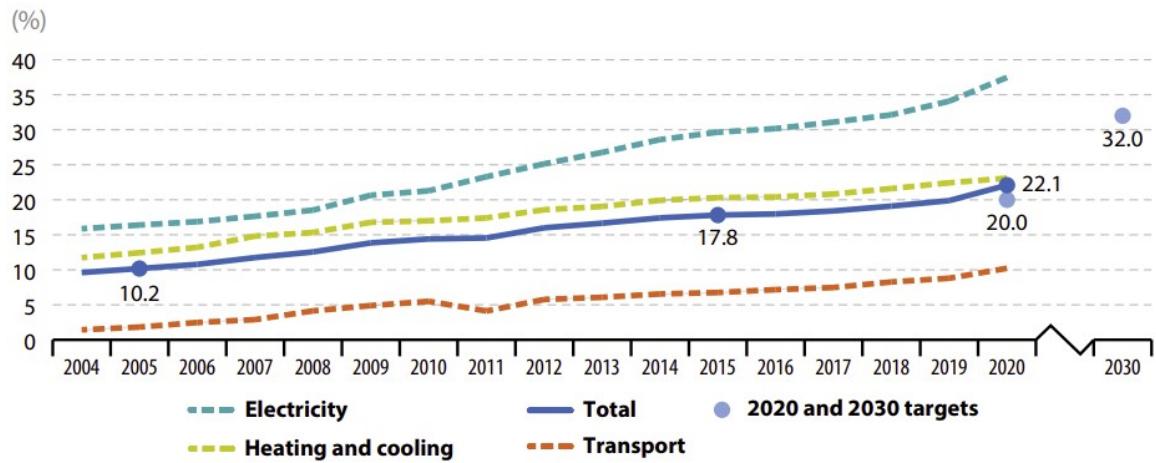


Figura 1.8: Quota delle FER rispetto ai consumi energetici finali lordi, EU-27, 2004-2020 [9]

La frazione di fonti rinnovabili impiegata nel 2020 per la generazione di energia elettrica è stata pari al 37.5%, per i consumi associati al riscaldamento/raffreddamento domestico l'impiego delle FER ha raggiunto il 23.1% mentre per i trasporti si è arrivati al 10.2% [9]. La percentuale di FER impiegata da ciascun Paese per coprire i consumi energetici finali varia significativamente tra gli Stati membri a causa delle differenze nella disponibilità delle fonti stesse, nei supporti finanziari e normativi. Nel 2020 la Svezia ha raggiunto la quota maggiore, pari al 60.1%, seguita da Finlandia e Lituania con percentuali pari al 43.8% e 42.1% rispettivamente [9]. Questi risultati particolarmente ambiziosi sono stati possibili grazie all'ampio uso dell'idroelettrico e dei biocombustibili solidi che, tuttavia, possono impattare negativamente su altri SDG (*Sustainable Development Goals*) dell'Agenda 2030. Per la restante maggioranza dei Paesi europei, l'energia solare ed eolica sono le risorse che più di tutte hanno contribuito ad aumentare la quota di fonti di energia green rispetto i consumi energetici finali [9]. Il raggiungimento del terzo obiettivo dell'agenda 20-20-20, che consiste in una riduzione del 20% dei consumi energetici è sembrato complesso per diversi anni ma, il lockdown diffuso causato dalla pandemia nel corso del 2020, ha portato i consumi di energia primaria e finale al di sotto della soglia target di un 5% e 3% rispettivamente [8] come mostrato in figura 1.9. Inoltre, l'aumento della quota di FER nel mix energetico europeo ed un clima relativamente mite nel 2020 potrebbero aver ulteriormente contribuito a ridurre i consumi energetici [9]. Nella figura 1.9 il consumo di energia primaria indica la domanda totale di energia di un Paese. Il consumo finale di energia, invece, si riferisce a ciò che gli utenti finali effettivamente consumano (famiglie, industria, agricoltura, servizi commerciali e pubblici). La differenza riguarda principalmente le perdite nei processi di trasformazione e distribuzione dell'energia.

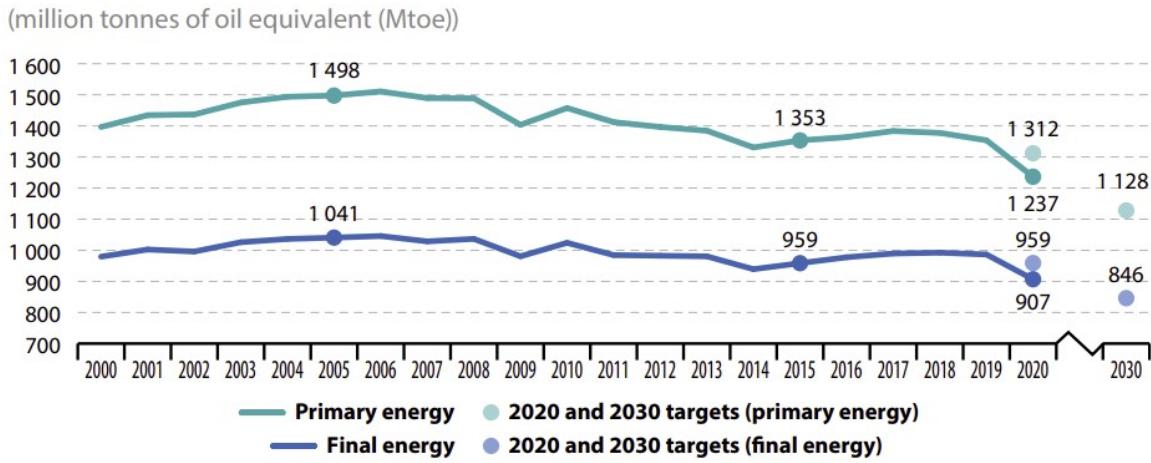


Figura 1.9: Consumo di energia primaria e consumo finale di energia, EU-27, 2000–2020 [9]

Nonostante la continua crescita delle FER negli ultimi dieci anni, le importazioni di combustibili fossili da paesi extra UE sono rimaste una risorsa fondamentale per soddisfare il fabbisogno energetico, contribuendo nel 2020 al 57.5% dell'energia disponibile linda dell'unione europea (GAE, *gross available energy*) [9]. Questa quota è pressoché identica a quella relativa al 2005 quando le importazioni hanno coperto il 57.8% del fabbisogno energetico. Tale stagnazione energetica dei Paesi membri, in termini di dipendenza da fonti di approvvigionamento estere, è legata alla riduzione della produzione interna di combustibili fossili, principalmente per via della rarità dei giacimenti (gas naturale in particolare) le cui ricerche e successive operazioni di estrazione delle risorse sono divenute antieconomiche [9].

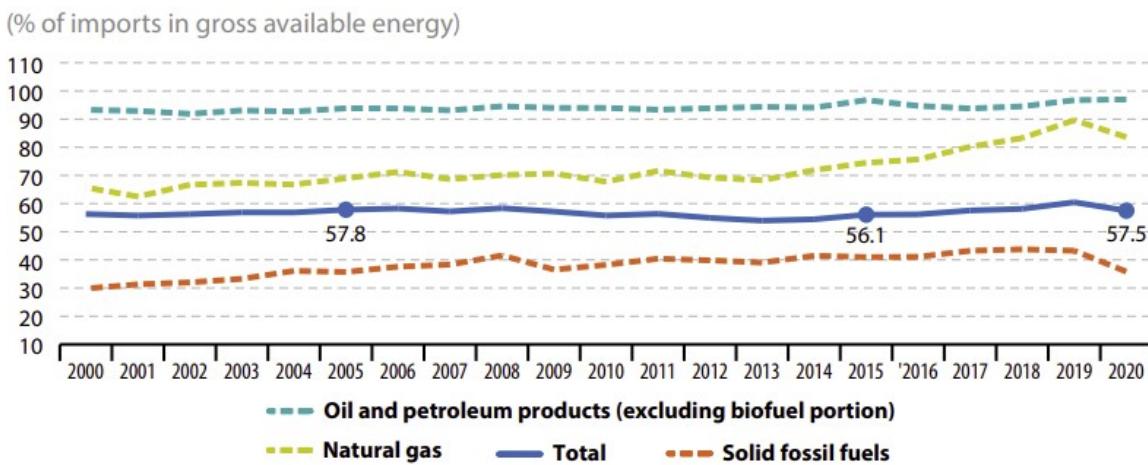


Figura 1.10: Dipendenza dalle importazioni energetiche per combustibile, EU-27, 2000–2020 [9]

Ulteriori aspetti legati all'indipendenza energetica dell'Europa, alla luce delle recenti tensioni geopolitiche scaturite dal conflitto tra Russia e Ucraina, verranno affrontati nel paragrafo 1.4.1.

1.3 Contesto europeo di riferimento per la transizione energetica: il Green Deal

In risposta alla crisi climatica, l'11 dicembre 2019, la Commissione europea ha lanciato il programma *"European Green Deal"*, una tabella di marcia per raggiungere la neutralità carbonica in Europa entro il 2050. Il primo obiettivo dell'UE è la riduzione delle emissioni di gas a effetto serra per il 2030 di almeno il 55% rispetto ai livelli del 1990. La seguente figura mostra gli aspetti chiave del Green Deal europeo:

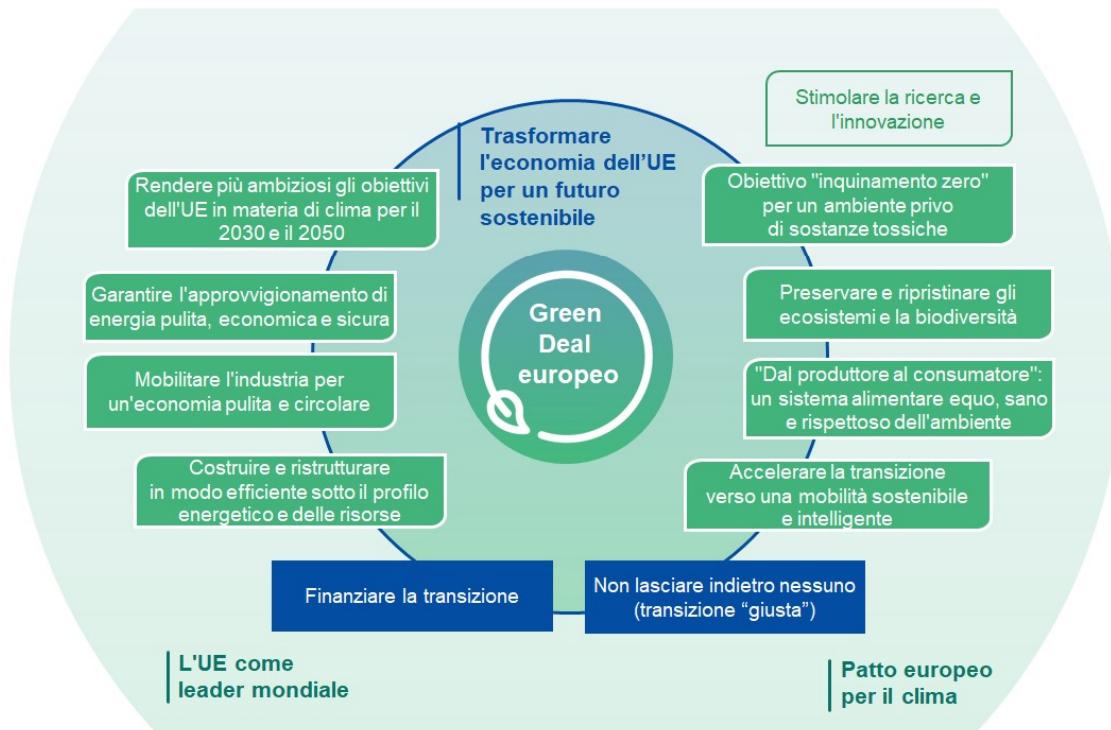


Figura 1.11: Green Deal europeo [10]

L'ambizione del Green Deal è quella non solo di tagliare le emissioni di gas serra, ma evolvere l'intero tessuto sociale ed industriale dell'Europa in maniera sostenibile, mobilitando l'industria verso un'economia circolare, valorizzando la catena alimentare *"dal produttore al consumatore"* e adottando un piano d'azione per eliminare l'inquinamento di aria, acqua e suolo [10]. Riguardo al settore energetico, affinché sia possibile raggiungere la *carbon neutrality*, l'UE intende agire su più fronti [10]:

- Approvvigionamento energetico:** la decarbonizzazione del sistema energetico è cruciale per conseguire gli obiettivi 2030 e 2050. Come osservato nel precedente paragrafo, il 75% delle emissioni di CO₂ in UE deriva da settori associati alla produzione ed utilizzo finale dell'energia. Si intende aumentare progressivamente la penetrazione di fonti rinnovabili nel sistema energetico europeo, con la contestuale rapida eliminazione del carbone e la decarbonizzazione del gas [10]. Allo stesso tempo l'UE intende garantire un approvvigionamento energetico sicuro e a prezzi accessibili per i consumatori. A questo scopo,

gli Stati membri hanno presentato i rispettivi Piani Nazionali per l’Energia e il Clima (PNEC) a dicembre 2019. I PNEC riguardano le cinque dimensioni dell’Unione dell’energia illustrate in figura 1.12 e coprono un periodo di dieci anni, dal 2021 al 2030 [11]:



Figura 1.12: Obiettivi dei Piani Nazionali per l’Energia ed il Clima (PNEC) presentati dai membri dell’UE [11]

La transizione energetica richiede inoltre infrastrutture intelligenti. Bisognerà promuovere la diffusione di tecnologie quali *smart grid*, reti di distribuzione dell’idrogeno, sistemi CCUS e nuovi dispositivi per lo stoccaggio dell’energia.

2. **Mobilità sostenibile:** dalla figura 1.7, i trasporti sono responsabili di un quarto delle emissioni di gas a effetto serra dell’UE e il loro impatto è in continua crescita. È necessario ridurre le emissioni prodotte dai trasporti del 90% entro il 2050 e occorrerà il contributo del trasporto stradale, ferroviario, aereo e marittimo. Una priorità è quella di trasferire una parte sostanziale del 75% dei trasporti interni di merci che oggi avviene su strada alle ferrovie e per via mare. L’UE prevede di aumentare la produzione e la diffusione di combustibili alternativi sostenibili per il settore dei trasporti installando entro il 2025 circa 1 milione di stazioni di ricarica e rifornimento pubbliche per i 13 milioni di veicoli a basse e a zero emissioni previsti sulle strade europee. Gli strumenti disponibili nel quadro di Horizon Europe sosterranno gli sforzi necessari nell’ambito della ricerca e innovazione. Gli Stati membri focalizzeranno le attività di ricerca e sviluppo nel settore dei trasporti, incluse le batterie, l’idrogeno ”verde” e la produzione di acciaio a basse emissioni di carbonio. Ulteriore obiettivo è diminuire l’inquinamento urbano dovuto ai trasporti. A tal fine, una combinazione di misure interverrà sulle emissioni dei motori a combustione interna, sulla congestione del traffico urbano e sul miglioramento dei trasporti pubblici. Parallelamente verrà considerata l’applicabilità di un sistema per lo scambio di emissioni al trasporto su strada, in modo da integrare le norme attuali e future sui livelli di prestazione in materia di emissioni di CO₂ per i veicoli;
3. **Efficientamento energetico:** Per la costruzione, utilizzo e ristrutturazione degli edifici vengono assorbite quantità significative di energia e risorse minerali (sabbia, ghiaia, cemento). Questi sono inoltre responsabili del 40% del consumo energetico. Pertanto, è stato avviato un percorso di ristrutturazione

di edifici pubblici e privati, applicando rigorosamente la normativa relativa alla prestazione energetica nel settore dell’edilizia, attraverso una valutazione delle strategie nazionali di ristrutturazione condotta nel 2020.

Per raggiungere i target prefissati, la Commissione europea ha messo in atto il Piano di investimenti per un’Europa sostenibile (SEIP, *Sustainable Europe Investment Plan*). Verranno investiti almeno 1000 miliardi di euro nel corso del prossimo decennio attraverso una complementare integrazione del *Just Transition Mechanism*, mirato a garantire che la transizione energetica avvenga in maniera equa ed inclusiva [12]. In merito al JTM la Presidente della Commissione europea, Ursula von der Leyen, ha dichiarato:

“Al centro del Green Deal europeo, che racchiude la nostra visione per un’Europa climaticamente neutra entro il 2050, ci sono le persone. La trasformazione che ci si prospetta è senza precedenti e avrà successo solo se è giusta e va a beneficio di tutti. Sosterremo le popolazioni e le regioni chiamate a compiere gli sforzi maggiori affinché nessuno sia lasciato indietro.” [13]

Il 25% del bilancio a lungo termine dell’UE verrà destinato alla lotta contro il cambiamento climatico attraverso programmi differenziati come: il Fondo europeo agricolo per lo sviluppo rurale, il Fondo europeo agricolo di garanzia, il Fondo europeo di sviluppo regionale, il Fondo di coesione, Horizon Europe, fondi LIFE e i fondi ETS (Fondo per la modernizzazione e Fondo per l’innovazione). Complessivamente verranno stanziati, su un periodo di dieci anni, 503 miliardi di euro, incentivando cofinanziamenti nazionali aggiuntivi per circa 114 miliardi di euro. Inoltre il programma InvestEU del 2018, che è parte integrante del SEIP, mobiliterà altri 279 miliardi di euro di investimenti pubblici e privati nei settori del clima e dell’ambiente nel periodo 2021-2030 [12].

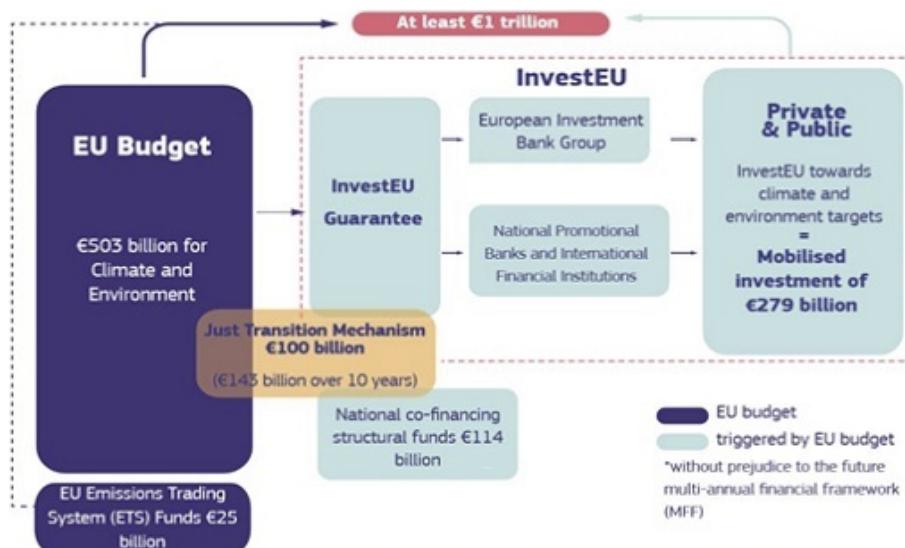


Figura 1.13: Sustainable Europe Investment Plan [12]

1.3.1 Transizione energetica in Italia: il PNRR

In seguito alla crisi pandemica l’Unione europea ha lanciato il programma Next Generation EU (NGEU) che prevede un pacchetto di investimenti e riforme in grado di accelerare la transizione ecologica e digitale, promuovendo parallelamente la formazione, l’inclusione sociale, territoriale e di genere per le generazioni future. Le risorse economiche di Next Generation EU ammontano a 750 miliardi di euro, distribuite su due strumenti principali: il dispositivo per la Ripresa e Resilienza (RRF) e il pacchetto di Assistenza alla Ripresa per la Coesione e i Territori d’Europa (React-EU) [14]:

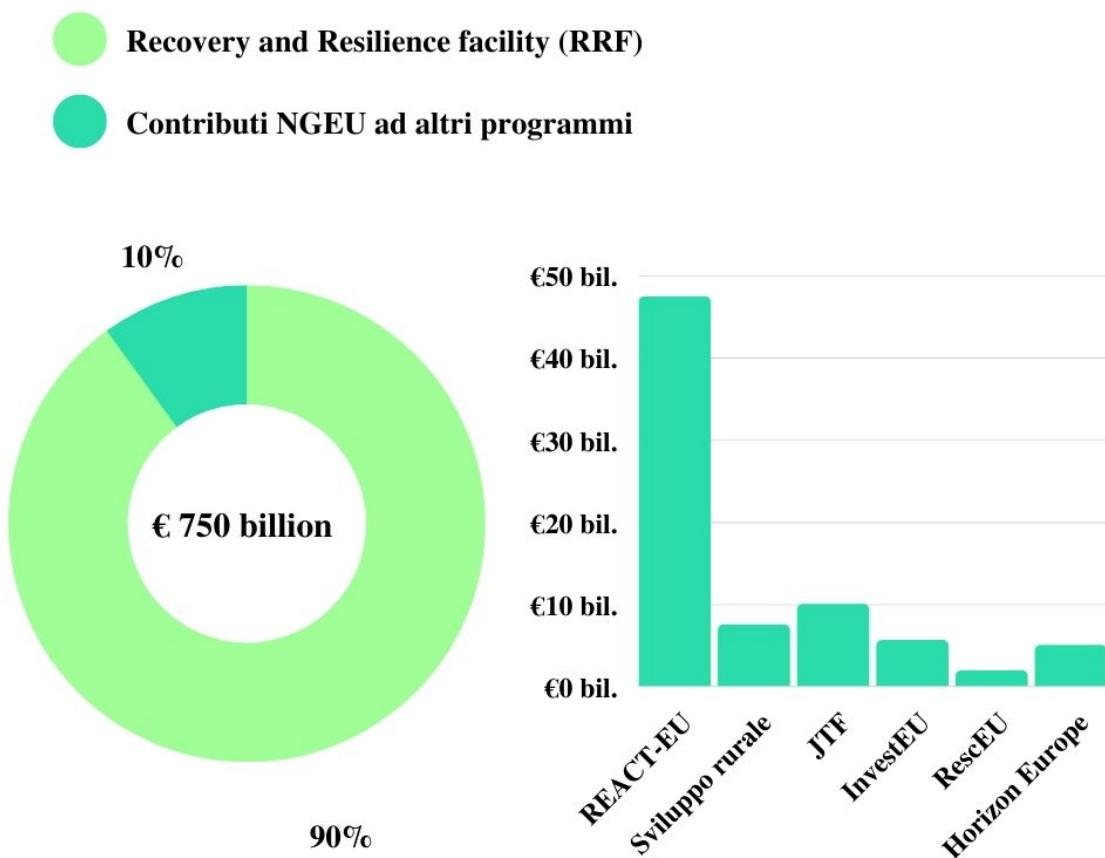


Figura 1.14: Fondi Next Generation EU

Dalla precedente figura emerge che lo strumento di NGEU economicamente più rilevante è il *Recovery and Resilience facility* (RRF) che ammonta a circa 724 miliardi di euro, di cui 338 di sovvenzioni e 386 di prestiti. Per poter accedere ai fondi, ogni Stato membro ha dovuto programmare e presentare un Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza (PNRR). Tale Piano si articola in sei missioni:

- Digitalizzazione, innovazione, competitività, cultura e turismo;
- Rivoluzione verde e transizione ecologica;
- Infrastrutture per una mobilità sostenibile;

- Istruzione e ricerca;
- Inclusione e coesione;
- Salute.

Il meccanismo di allocazione dei fondi tra i Paesi dell'UE dipende sia da variabili come la popolazione sia dalla perdita di prodotto interno lordo dovuto alla pandemia (PIL 2019). L'Italia è lo Stato che ha beneficiato maggiormente dei due principali strumenti del NGEU: solo il dispositivo RRF prevede 191.5 miliardi di euro impiegabili nel periodo 2021-2026, dei quali 68.9 miliardi sono prestiti a fondo perduto, a cui va aggiunto il contributo del programma React-EU, pari a circa 13 miliardi di euro. In figura 1.15 è mostrata l'assegnazione percentuale delle risorse messe a disposizione dal RFF per le 6 missioni del PNRR dell'Italia:

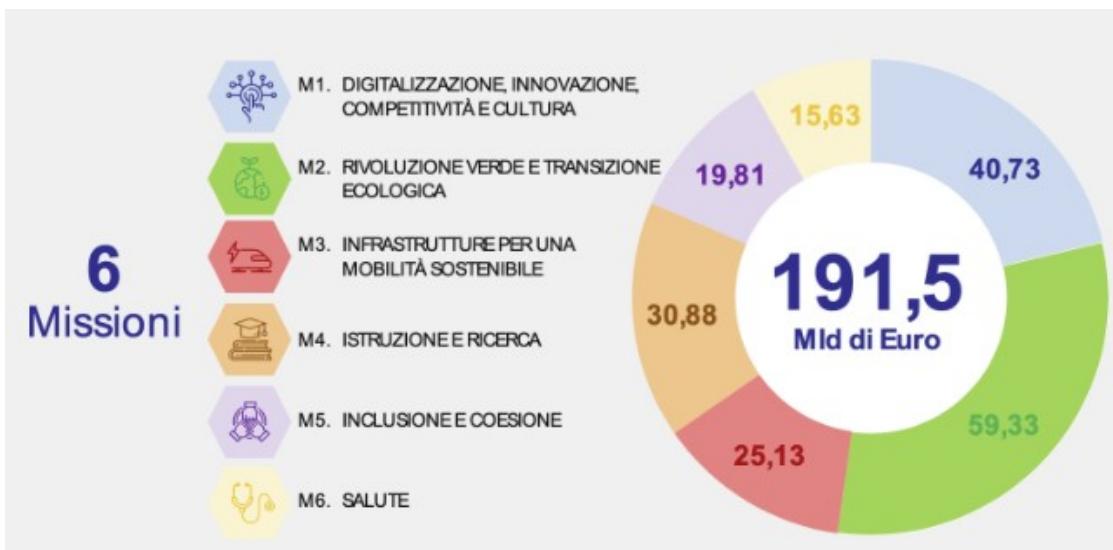


Figura 1.15: Risorse RRF investite dall'Italia per le 6 missioni del PNRR [14]

Il Governo italiano ha approvato il PNRR il 13 luglio 2021 dopo che la Commissione europea ha valutato positivamente il Piano per la Ripresa e la Resilienza datato maggio 2021.

1.3.2 Missione 2 del PNRR

La Missione 2 del PNRR, intitolata Rivoluzione Verde e Transizione ecologica, consiste di 4 Componenti:

1. Agricoltura sostenibile ed Economia circolare;
2. Energia rinnovabile, idrogeno, rete e mobilità sostenibile;
3. Efficienza energetica e riqualificazione degli edifici;
4. Tutela del territorio e della risorsa idrica.

Analizzando più in dettaglio la Componente 2, per raggiungere la neutralità delle emissioni per il 2050 sono stati previsti interventi, investimenti e riforme allo scopo di incrementare la penetrazione di fonti di energia rinnovabile (incluse quelle *offshore*), potenziare e digitalizzare le infrastrutture di rete, decarbonizzare i settori ”hard to abate” con soluzioni basate sull’idrogeno (in linea con la EU *Hydrogen Strategy* che verrà descritta nel paragrafo successivo) ed ottenere una mobilità più sostenibile. Inoltre, è stata data particolare attenzione alle filiere produttive, per sviluppare una leadership internazionale industriale in grado di promuovere lo sviluppo di supply chain per settori strategici che consentano di ridurre la dipendenza da importazioni di tecnologie (fotovoltaico, elettrolizzatori, batterie per il settore dei trasporti e per il settore elettrico, mezzi di trasporto) [14]. L’obiettivo primario della transizione energetica previsto dal PNRR è raggiungere il 30% dei consumi finali coperti da FER, rispetto al 20% raggiunto nel 2020. In tal senso, vengono elencati di seguito alcuni dei principali interventi che caratterizzano la Componente 2 della transizione ecologica [14]:

- Installare a regime una capacità produttiva da impianti agro-voltaici di 1.04 GW, che produrrebbe circa 1.300 GWh annui, con riduzione delle emissioni di gas serra stimabile in circa 0.8 milioni di tonnellate di CO₂;
- Sostenere le comunità energetiche e le strutture collettive di autoconsumo installando circa 2.000 MW di nuova capacità di generazione elettrica in configurazione distribuita;
- Realizzare sistemi di generazione di energia rinnovabile *offshore*, sviluppando nei prossimi anni impianti con una capacità totale installata di 200 MW che consentirebbero di produrre circa 490 GWh all’anno, contribuendo ad una riduzione di emissioni di GHG stimabile intorno alle 286.000 tonnellate di CO₂;
- Incentivare la produzione del biometano, ottenuto massimizzando il recupero energetico dei residui organici. Si intende destinare al *greening* della rete gas circa 2.3-2.5 miliardi di m³ di biometano;
- Rriguardo il settore dei trasporti si intende realizzare 240 km di rete attrezzata per le infrastrutture del trasporto rapido, suddivise in metro (11 km), tram (85 km), filovie (120 km) e funivie (15 km). Il focus dell’intervento sarà principalmente sulle aree metropolitane delle maggiori città italiane;
- Installare 7.500 punti di ricarica rapida in autostrada e 13.755 in centri urbani, oltre a 100 stazioni di ricarica sperimentali con tecnologie per lo stoccaggio energetico.

Un ruolo rilevante per la missione di transizione ecologica è riservato all’idrogeno, le cui prospettive di crescita e di impiego previste dal Green Deal (e quindi dal PNRR) vengono illustrate nel prossimo paragrafo.

1.4 Ruolo dell'idrogeno nella transizione energetica

In un sistema energetico integrato l'idrogeno può favorire la decarbonizzazione dell'industria, dei trasporti, della produzione di energia elettrica e dell'edilizia in tutta Europa grazie al suo impatto quasi nullo sulle emissioni di CO₂. In quanto vettore per il trasporto e lo stoccaggio di energie rinnovabili, insieme alle batterie, l'idrogeno può fornire capacità di stoccaggio per compensare la variabilità dei flussi delle energie rinnovabili e consente il collegamento di siti di produzione a centri di domanda più distanti. Questo gas può inoltre sostituire i combustibili fossili in alcuni processi industriali, ad esempio nella siderurgia o nella chimica, riducendone l'impatto ambientale; può offrire alternative per i comparti del sistema dei trasporti nei quali non è facile ridurre le emissioni, affiancando l'elettrificazione e altri carburanti a basse emissioni di carbonio. Per queste ragioni, a luglio 2020 la Commissione europea ha lanciato una tabella di marcia strategica per lo sviluppo dell'idrogeno (*A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe*) che prospetta la crescita della quota dell'idrogeno nel mix energetico europeo, oggi inferiore al 2%, fino al 13-14% entro il 2050 [15]. La strategia prevede di sfruttare il potenziale dell'idrogeno attraverso investimenti, un'opportuna regolamentazione, la creazione di un mercato e attività R&S. A questo scopo, sempre a luglio 2020, nasce la *European Clean Hydrogen Alliance* (l'Alleanza europea per l'idrogeno pulito), una collaborazione tra autorità pubbliche, industria e società civile, che definirà un'agenda di investimenti e di progetti per promuovere su larga scala le tecnologie connesse all'idrogeno. Per l'Europa la priorità nel lungo periodo è produrre idrogeno rinnovabile a partire da energia eolica e solare. Nel breve-medio periodo, però, sono necessarie altre forme di idrogeno a basse emissioni di CO₂ per abbattere rapidamente le emissioni e sostenere il mercato dell'idrogeno stesso. Questo graduale passaggio avverrà in più fasi [15]:

1. dal 2020 al 2024, l'obiettivo è installare nell'UE almeno 6 GW di elettrolizzatori per l'idrogeno e produrre fino a 1 milione di tonnellate di idrogeno rinnovabile. Si cerca così di decarbonizzare la produzione esistente e promuovere il ricorso all'idrogeno in nuove applicazioni, tra cui altri processi industriali o i trasporti pesanti. Occorre potenziare la fabbricazione di elettrolizzatori, anche di grande taglia (fino a 100 MW), i quali potrebbero essere installati nei pressi dei centri di domanda, come grandi raffinerie o impianti siderurgici e chimici, allacciandosi a fonti locali di energia elettrica rinnovabile;
2. nella seconda fase, tra il 2025 e il 2030, verranno installati almeno 40 GW di elettrolizzatori per l'idrogeno rinnovabile e prodotti fino a 10 milioni di tonnellate di idrogeno rinnovabile nell'UE. Si assisterà allo sviluppo di poli localizzati dell'idrogeno (zone isolate o isole), o di veri ecosistemi regionali (denominati "*hydrogen valleys*") che si affideranno all'idrogeno prodotto localmente, con trasporto su brevi distanze. In questi casi si potrebbe sfruttare l'idrogeno anche per fornire calore a edifici residenziali e commerciali (sono infatti in corso

- progetti pilota per valutare il potenziale della sostituzione di caldaie a gas naturale con caldaie a idrogeno);
3. nella terza fase, nel periodo 2030-2050, si prevede la completa maturità delle tecnologie basate sull'idrogeno rinnovabile trovando applicazione su larga scala, specialmente in quei settori difficili da decarbonizzare, nei quali le alternative potrebbero non essere praticabili o avere costi più elevati.

In termini economici, da qui al 2030 gli investimenti a favore degli elettrolizzatori si aggireranno tra i 24 e 42 miliardi di euro. Allo stesso tempo si prevedono 220-340 miliardi di euro di risorse spese per incrementare la capacità di produzione di energia solare ed eolica fino a 80-120 GW e creare collegamenti diretti che portino l'energia elettrica agli elettrolizzatori. Il trasporto, la distribuzione e lo stoccaggio dell'idrogeno, insieme alle stazioni di rifornimento, richiederanno invece 65 miliardi di euro di investimenti [15]. L'investimento per potenziare la capacità di produzione dell'idrogeno da qui al 2050 è tra i 180 e 470 miliardi di euro. Incrementare la produzione di idrogeno e incentivare la nascita di nuovi mercati in cui poterne sfruttare le potenzialità sono aspetti complementari. I mercati più naturali per l'idrogeno riguardano le applicazioni industriali e quello della mobilità. In campo industriale un'applicazione immediata consiste nella riduzione e/o sostituzione dell'idrogeno ad alta intensità di carbonio usato nelle raffinerie, nella produzione di ammoniaca e in nuove forme di produzione del metanolo, o nella sostituzione parziale dei combustibili fossili nella siderurgia. Nella terza fase del programma strategico previsto dall'UE invece l'idrogeno potrebbe essere alla base degli investimenti nella produzione di acciaio, vetro e cemento a zero emissioni di carbonio. Riguardo i trasporti l'applicabilità dell'idrogeno è piuttosto ampia, in particolare nei casi in cui l'elettrificazione è problematica. L'idrogeno può essere adottato per autobus urbani, flotte commerciali (ad esempio di taxi) o specifici tratti della rete ferroviaria che non possono essere elettrificati. In aggiunta, è auspicabile continuare ad incoraggiare l'uso delle celle a idrogeno nei mezzi pesanti, compresi pullman e veicoli per uso speciale o per il trasporto stradale di merci su lunghe distanze. Proprio su tratte ferroviarie commerciali si potrebbero adottare treni a celle a combustibile: attualmente il 46% circa della rete principale è servita da tecnologie diesel nonostante alcune applicazioni ferroviarie con celle a combustibile possono già competere sul piano dei costi [15]. Nel lungo periodo si potrà sfruttare l'idrogeno per decarbonizzare sia il settore dei trasporti marittimi sia l'aviazione, in linea con le iniziative europee FuelEU Maritime e ReFuel EU Aviation. Per i trasporti marittimi, a corto o lungo raggio, si potranno utilizzare celle a combustibile da diversi MW oppure produrre carburanti sintetici come metanolo e ammoniaca (chiamati spesso elettrocarburanti) a partire dall'idrogeno. Per l'aviazione, invece, l'idrogeno permette la produzione di cherosene sintetico liquido, un carburante "*drop in*" utilizzabile con le attuali tecnologie aeronautiche. Su un orizzonte temporale maggiore si prevede lo sviluppo di aero-

mobili dotati di celle a combustibile e la progettazione di nuove linee di motori per la propulsione a idrogeno.

1.4.1 Progetti europei per l'idrogeno: IPCEI Hy2Tech

Il 15 luglio 2022 la Commissione europea ha approvato IPCEI Hy2Tech, il primo importante progetto di interesse strategico per l'Europa nel settore dell'idrogeno. Il programma mira a sviluppare tecnologie innovative per tutta la filiera di produzione ed utilizzo dell'idrogeno, in modo da contribuire alla decarbonizzazione di molti processi industriali oltreché della mobilità [16]. In un'Europa in piena crisi energetica, a causa delle ripercussioni legate al conflitto tra Russia e Ucraina, IPCEI Hy2Tech contribuisce attivamente al piano REPowerEU, in un'ottica di diversificazione degli approvvigionamenti energetici e di indipendenza dai combustibili fossili russi. Infatti, con il programma REPowerEU l'Europa intende sostituire fino a 50 miliardi di metri cubi all'anno di gas importato dalla Russia con una produzione annuale di 10 milioni di tonnellate di idrogeno a cui si aggiungono altri 10 milioni di tonnellate importate dall'estero [17]. Attualmente, non esiste un mercato dell'idrogeno consolidato in Europa. Ciò rende rischioso per le aziende o anche per gli Stati membri investire da soli nelle tecnologie legate all'idrogeno. La Commissione ha autorizzato, quindi, fino a 5.4 miliardi di euro di investimenti pubblici, affiancati da altri 8.8 miliardi di euro di investimenti privati. A questo programma parteciperanno 35 aziende di 15 Stati membri per un totale di 41 progetti. Si tratta sia di grandi player industriali noti sia di piccole e medie imprese e start-up. Nasceranno, inoltre, ulteriori collaborazioni con più di 300 partner indiretti in tutta Europa, comprese università e organizzazioni di ricerca. In merito a tale programma, Thierry Breton, Commissario UE per il Mercato interno, ha dichiarato:

“Promuovere lo sviluppo e la diffusione della tecnologia dell'idrogeno stimolerà l'occupazione e la crescita in tutta Europa, contribuendo nel contempo a realizzare i nostri obiettivi in materia di ecologia e resilienza. In questo modo si favorisce la transizione verso l'energia pulita delle industrie ad alta intensità energetica e si riduce la nostra dipendenza dai combustibili fossili. Con questo IPCEI la produzione di idrogeno dell'UE passerà “dai laboratori alle fabbriche” e la leadership tecnologica della nostra industria diventerà anche una leadership commerciale. “ [16].

Al momento la Commissione non ha ancora svelato il dettaglio dei singoli progetti, ma ha pubblicato un elenco, riportato in figura 1.16 di tutte le aziende che hanno avanzato candidatura, suddivise per nazionalità e per settore di applicazione:



Figura 1.16: Iniziative programma IPCEI Hy2Tech [16]

Il progetto è strutturato in quattro settori tecnologici, riguardanti la generazione di idrogeno, le celle a combustibile, lo stoccaggio, il trasporto e la distribuzione di idrogeno e le applicazioni per gli utenti finali. Alcuni dei progetti italiani ammessi al programma IPCEI sono stati promossi da [18]:

- **Ansaldo energia**, che tramite Ansaldo Green Tech intende realizzare una *gigafactory* per la produzione di elettrolizzatori presso la propria sede di Genova, la quale avrà una capacità produttiva di circa 800 MW e andrà a pieno regime entro la fine del 2026;
- **De Nora**, anch'essa intenzionata a costruire una *gigafactory* in partnership con il suo azionista Snam;

- **Enel**, che ha lanciato a Settembre 2021 l'Hydrogen Industrial Lab a Carlentini, in Sicilia, che prevede oltre alla produzione di idrogeno green grazie ad un elettrolizzatore da 4 MW anche aree dedicate al testing di nuovi elettrolizzatori e di sistemi innovativi di stoccaggio basati su sistemi di accumulo liquidi e solidi [19].

Capitolo 2

La filiera dell'idrogeno: dalla produzione allo stoccaggio

La diffusione dell'idrogeno rappresenta un passo fondamentale verso la sostenibilità e la funzionalità dei futuri sistemi energetici decarbonizzati. La sua versatilità e integrabilità con le altre tecnologie pulite per la produzione e il consumo di energia hanno catalizzato l'interesse dei Governi di tutto il mondo, i quali hanno affidato all'idrogeno un ruolo chiave all'interno dei propri programmi di transizione energetica, investendo in ricerca e incentivando l'applicazione pratica delle tecnologie dell'idrogeno. All'interno di questo capitolo verranno chiariti i vantaggi derivanti dall'impiego su larga scala dell'idrogeno. Saranno descritte le principali tecnologie di produzione, con i relativi costi economici ed impatto ambientale. Verrà posta infine l'attenzione sulla catena di approvvigionamento dell'idrogeno, dalle modalità di trasporto fino alle tecniche di stoccaggio.

2.1 L'idrogeno come vettore energetico

L'idrogeno è attualmente al centro dei programmi di transizione energetica di molti Paesi nel mondo, come ad esempio i piani strategici dell'UE descritti nel precedente capitolo. Rispetto ad altri combustibili convenzionali, l'idrogeno presenta una serie di vantaggi chiave [20]:

- ha un fattore di emissione pari o prossimo a zero negli utilizzi finali e può essere prodotto direttamente anche da fonti di energia rinnovabile e da biometano;
- può essere stoccatto per lungo tempo in modo affidabile, sicuro ed economico;
- favorisce il *"sector coupling"*, cioè l'integrazione tra più settori (trasporti, rete gas, rete elettrica e attività industriali), raggiungendo maggiore flessibilità e quindi minori costi per il sistema energetico nel suo complesso;
- può decarbonizzare in modo efficace i settori *"hard-to-abate"* come l'industria siderurgica e la raffineria.

Oltre a essere un combustibile "pulito", l'idrogeno possiede la maggiore densità energetica per unità di massa tra tutti i combustibili 2.1:

Fuel	HHV (MJ/kg)	LHV (MJ/kg)
Idrogeno	141,9	119,9
Metano	55,5	50
Etano	51,9	47,8
Benzina	47,5	44,56
Diesel	44,8	42,5

Tabella 2.1: Potere calorifico dell'idrogeno [21]

Nonostante gli evidenti benefici derivanti dall'uso dell'idrogeno, la sua applicazione industriale su larga scala è ad oggi piuttosto limitata a causa della sua disponibilità. L'idrogeno, infatti, non rappresenta una forma di energia primaria bensì un vettore energetico; sebbene sia l'elemento più abbondante nell'universo, raramente è disponibile in natura in forma molecolare, perché presente in uno stato legato con altri elementi chimici (per esempio acqua o idrocarburi come il metano). Per poter separare l'idrogeno dagli altri composti sono necessari processi chimici e/o fisici a cui sono associati consumi energetici ed emissioni di CO₂.

2.2 Tecnologie per la produzione di idrogeno

Le attuali tecnologie per la produzione dell'idrogeno sono distinguibili in due categorie [22]:

- **Convenzionali:** sono quelle tecnologie che sfruttano combustibili fossili e che si basano sul processo di termolisi;
- **Da fonti rinnovabili:** l'idrogeno viene prodotto tramite elettrolisi dell'acqua utilizzando energia elettrica generata da una fonte di energia rinnovabile. Un'altra soluzione consiste nell'utilizzo di biomasse in processi termochimici e biologici.

Le possibili vie di produzione dell'idrogeno sono sinteticamente illustrate in figura 2.1 in funzione della materia prima di partenza:

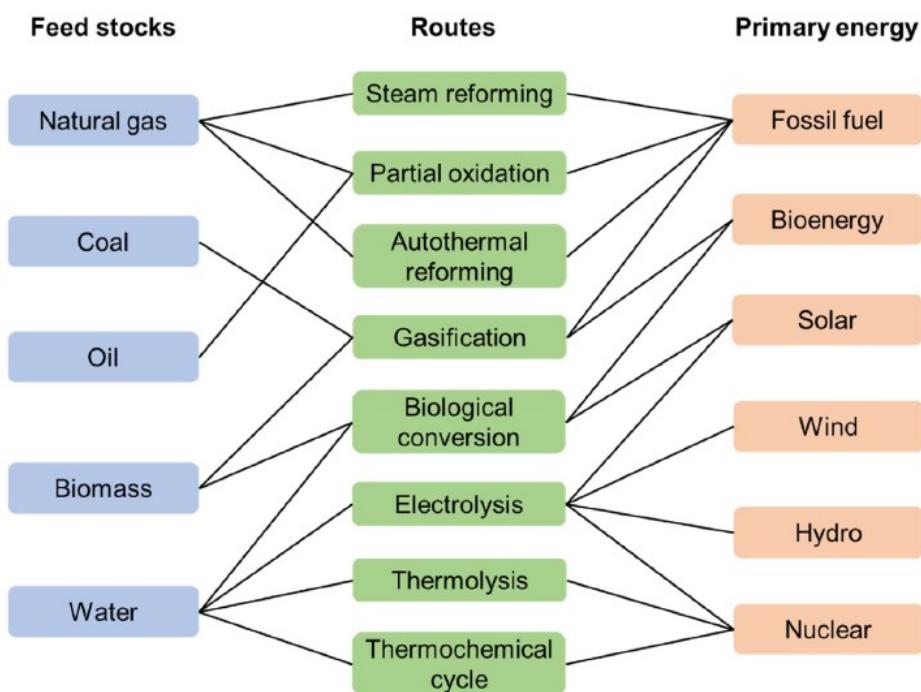


Figura 2.1: Percorsi di produzione dell'idrogeno in funzione di risorse prime e fonti di energia primaria [21]

Ad oggi circa 96% della produzione globale di idrogeno proviene da tecnologie convenzionali che sfruttano combustibili fossili, in particolare il metano copre il 48% della produzione, seguito da idrocarburi pesanti (30%) e carbone (18%) [22]:

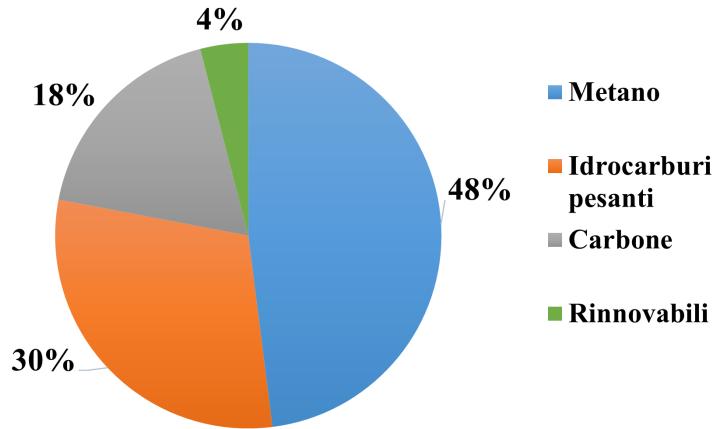


Figura 2.2: Produzione globale di idrogeno per risorsa [22]

Tra tutte le tecnologie di produzione dell'idrogeno, quelle più diffuse e tecnologicamente mature sono la Steam Methane Reforming, la Gassificazione del carbone e l'elletrolisi dell'acqua.

2.2.1 Steam Methane Reforming

Lo *steam-reforming* del metano è attualmente la tecnica più semplice ed economica per produrre idrogeno da gas naturale con una efficienza di conversione del 74-85% [22]. Un tipico sistema SMR è rappresentato in figura 2.3 [23]:

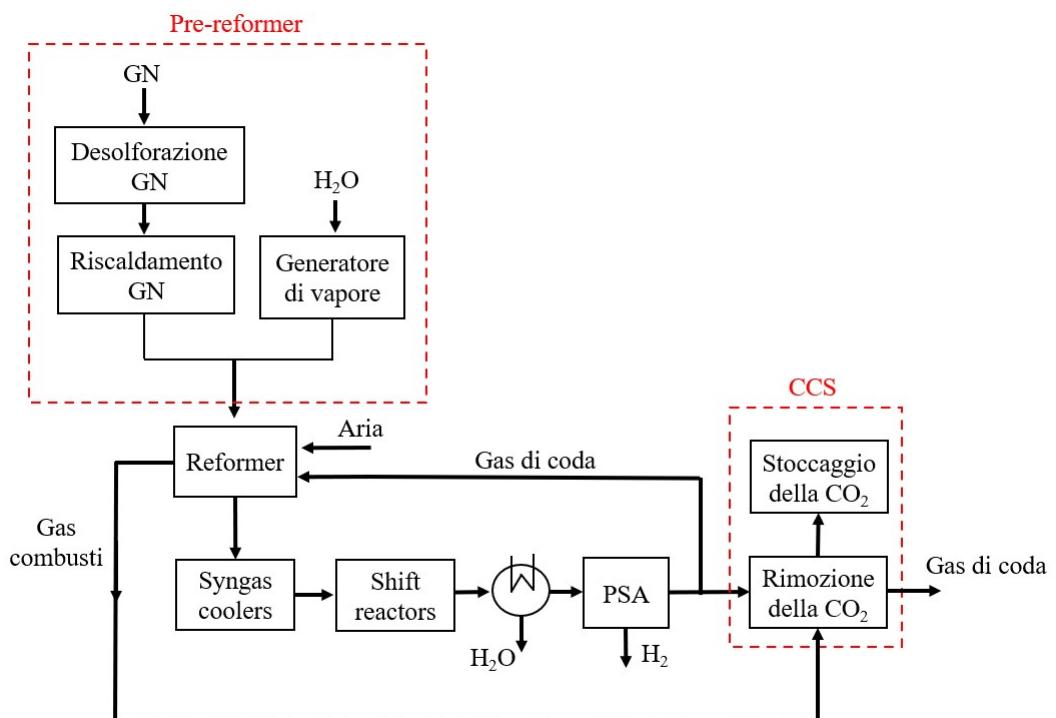


Figura 2.3: Impianto di produzione dell'idrogeno tramite SMR

L'impianto è costituito da quattro unità fondamentali: desolforatore, reformer, reattori di shift e unità di separazione. Nella prima unità, il desolforatore, avviene la depurazione del gas naturale (costituito al 95% da metano) dall'idrogeno solforato H₂S. Lo zolfo elementare viene successivamente recuperato attraverso un impianto Claus. Una volta che il gas naturale è stato depurato viene preriscaldato e miscelato con del vapore: la miscela viene introdotta quindi all'interno del reformer, un reattore in cui avviene la reazione di steam-reforming del metano:



La precedente reazione è endotermica ed avviene a temperature comprese tra i 700°C e i 1100°C, a pressioni dell'ordine dei 3-25 bar, con un rapporto *steam-to-carbon* S/C di 2-5 [23] ed in presenza di catalizzatori a base di nichel [24]. Il calore necessario per raggiungere tali temperature nel reformer è fornito tipicamente da metano e da una frazione dei gas di coda (*tail gas*) spillati all'uscita dell'unità di separazione.

L'output del reattore è una miscela gassosa, il syngas, costituito da H₂, CO, H₂O e CO₂ (con eventualmente delle tracce di metano residuo). Il syngas viene successivamente raffreddato tramite dei syngas coolers, che permettono un parziale recupero del calore (utilizzabile per preriscaldare il metano o produrre vapore di media-bassa pressione) e che abbattono la temperatura fino a circa 450°C, idonea per la reazione di *water gas shift* che avviene negli shift-reactors [24]:



Con tale reazione si ottiene la conversione del monossido di carbonio presente nel syngas in idrogeno: essendo la reazione esotermica è possibile anche in questa sezione un parziale recupero termico per aumentare l'efficienza dell'impianto. Un ultimo scambiatore di calore provvede alla rimozione del vapor d'acqua presente ancora nella miscela e porta la temperatura del syngas alle condizioni richieste dalla sezione di depurazione (20-50°C).

La tecnica più comune per la purificazione dell'idrogeno è la *Pressure Swing Adsorption* (PSA) [25]. Questa tecnologia sfrutta i legami fisici (forze di van der Waals) che si instaurano tra le molecole dei gas e la superficie di un materiale adsorbente (zeoliti o carboni attivi): componenti estremamente volatili e con una bassa polarità come l'idrogeno non vengono trattenuti dal letto adsorbente al contrario degli altri gas presenti nella miscela (CO, CO₂, H₂O). La rigenerazione del materiale adsorbente si ottiene per diminuzione della pressione, che passa dalla pressione di equilibrio di 10-40 bar a circa la pressione atmosferica. In genere vengono impiegate più colonne di adsorbimento in maniera da poter operare a ciclo continuo anche quando una di queste si trova in fase di rigenerazione per via della saturazione del materiale adsor-

bente. In questo modo si è in grado di eliminare le impurità indesiderate ottenendo un flusso di idrogeno con grado di purezza che supera il 99%. I gas catturati con la PSA costituiscono il *tail gas*, una cui parte viene utilizzata come combustibile secondario, insieme al metano, all'interno del reformer. Osservando globalmente l'intero processo di steam reforming del metano l'anidride carbonica è presente in tre flussi gassosi [23]:

- nei gas combusti all'uscita dal reformer;
- nel syngas a monte della sezione di depurazione;
- nei gas di coda.

Per abbattere le emissioni del processo è possibile accoppiare l'impianto SMR con sistemi CCS, la cui installazione tuttavia comporta un aumento dei costi di produzione dell'idrogeno. Ognuno dei tre flussi gassosi precedentemente descritti presenta differenti caratteristiche in termini di pressione parziale della CO₂, perciò è necessario l'utilizzo di diversi sistemi di rimozione: viene impiegato l'assorbimento chimico per i flussi con bassa pressione parziale della CO₂ mentre si sfrutta l'assorbimento fisico per flussi con alta pressione parziale della CO₂. Riguardo l'assorbimento fisico, il metodo è sostanzialmente analogo al PSA. L'assorbimento chimico, invece, avviene in due fasi come illustrato in figura 2.4 [24]. Nella colonna di assorbimento, che opera ad una temperatura di 20-50°C e pressione atmosferica, un solvente a base di ammine (tipicamente MEA, MonoEtanolAmmina) investe controcorrente la CO₂, alla quale si lega chimicamente formando carbammato. Dal fondo della colonna il solvente ricco di anidride carbonica viene inviato alla colonna di *stripping*, in cui, grazie ad un processo di distillazione che avviene tra i 90-120°C, si effettua la sua rigenerazione e la conseguente separazione della CO₂ dal restante flusso gassoso. Il solvente rigenerato viene quindi rinviato alla colonna di assorbimento, passando per uno scambiatore di calore che permette di riscaldare il solvente ricco di CO₂ che scorre in controcorrente. Il calore necessario per la colonna di *stripping* viene in genere fornito da vapore di media o bassa pressione (2,3 bar e a 150°C): in accordo con la letteratura tecnica si può assumere per la rigenerazione delle ammine una richiesta energetica pari a 3-4 MJ/kg_{CO₂}. L'efficienza del processo di rimozione della CO₂ mediante assorbimento chimico è compresa tra l'85% e il 95% [24]. Durante il funzionamento del sistema, è necessario introdurre periodicamente nuova soluzione assorbente per via di fenomeni di degradazione termica e reazioni tra le altre specie gassose oltre la CO₂ e le ammine.

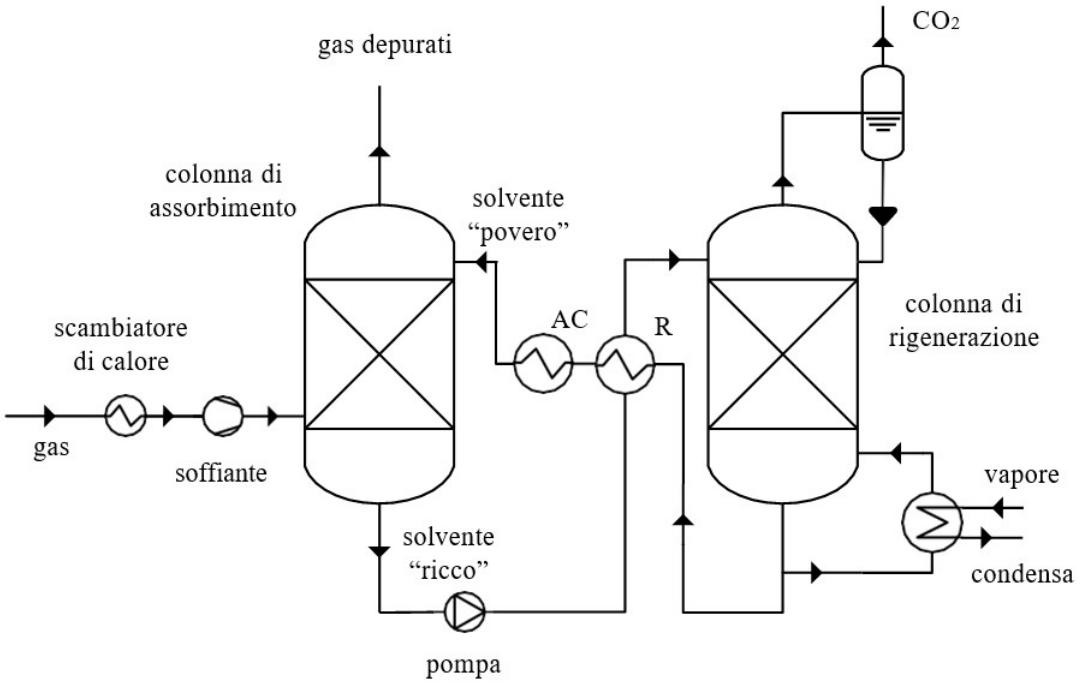
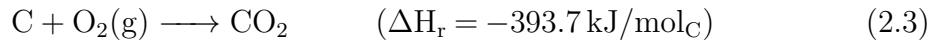


Figura 2.4: Assorbimento e *stripping* della CO₂

2.2.2 Gassificazione del carbone

Il carbone attualmente è il combustibile fossile più abbondante in termini di riserve e ciò lo rende una valida alternativa per la produzione di idrogeno, soprattutto per quei Paesi che ne hanno ampia disponibilità come la Cina [21]. La produzione dell'idrogeno dal carbone si effettua principalmente attraverso la *Surface Coal Gasification* (SCG). L'unità fondamentale per questo processo è un reattore chiamato gassificatore, alimentato da carbone (pretrattato per diminuirne la pezzatura), vapore ed ossigeno. Le due principali reazioni di gassificazione sono:



I meccanismi di gassificazione del carbone prevedono una serie di fasi all'aumentare della temperatura nel gassificatore [24]:

- Deumidificazione (fino a 200-300°C) durante la quale vengono liberati l'acqua e i composti gassosi volatili contenuti nel carbone;
- Volatilizzazione delle molecole di idrocarburi con legami deboli (a circa 500°C): all'aumentare della temperature le complesse strutture molecolari del carbone si spezzano e si formano il TAR (*Topping Atmospheric Residue*), costituito da idrocarburi pesanti e il *char* (un residuo solido carbonioso);
- Gassificazione dei composti pesanti in fase liquida;

- Gassificazione del *char*.

Le ceneri prodotte dal processo di gassificazione possono essere portate allo stato fuso se si raggiungono temperature superiori a quella di fusione ($1100\text{-}1200^{\circ}\text{C}$); in tal caso il successivo raffreddamento produce un agglomerato inerte di grossa granulometria (*slag*) facilmente rimovibile dal fondo del reattore. La seguente figura riporta la perdita percentuale in peso di un campione di carbone durante le fasi descritte:

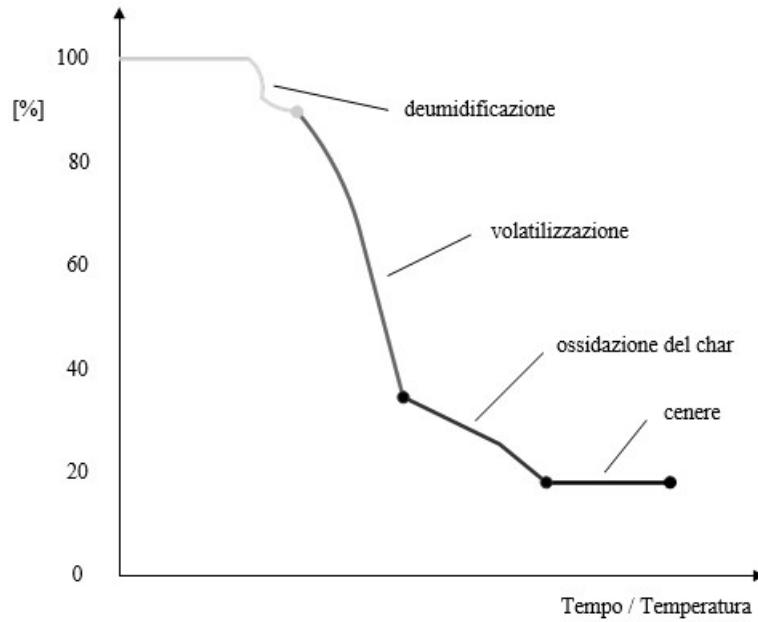


Figura 2.5: Perdita percentuale in peso di un campione di carbone nel processo di gassificazione [24]

In commercio esistono principalmente tre tipologie di gassificatore:

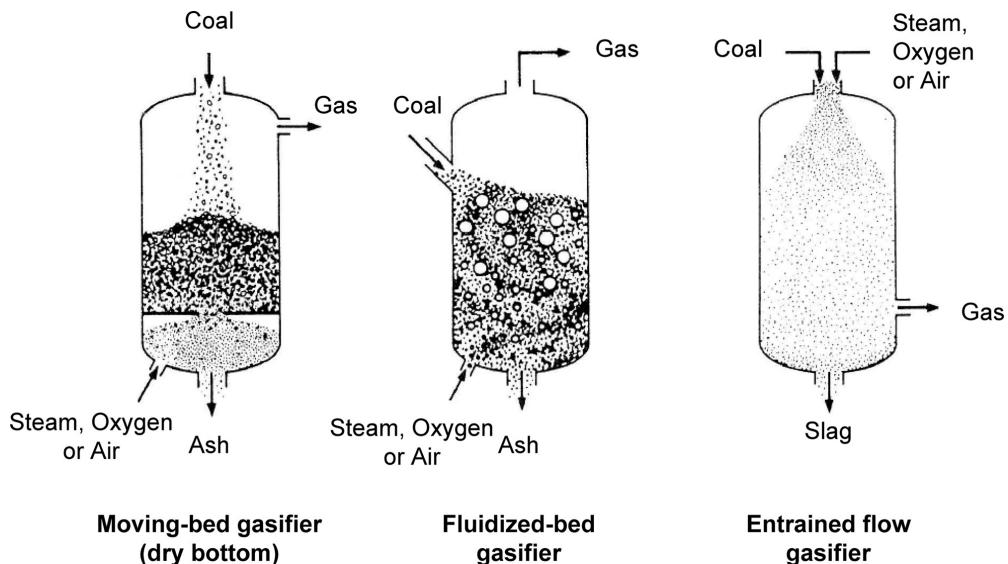


Figura 2.6: Tipologie di gassificatori in commercio [26]

Tra queste, il gassificatore a flusso trascinato è il più impiegato per la produzione di idrogeno [21]. Si tratta di un combustore che opera in difetto di ossigeno, lavorando a temperature molto elevate (1200-1400°C) in modo tale da aumentare la cinetica di reazione ed abbattere i tempi di residenza (dell'ordine dei secondi). Le ceneri sono portate oltre il punto di fusione e poi separate sotto forma di slag. Il loro utilizzo comporta necessariamente un recupero termico efficiente dal syngas, essendo questo prodotto a temperature molto elevate, per non penalizzare le prestazioni dell'impianto. L'alimentazione, effettuata dall'alto, è costituita dallo *slurry*, una miscela acqua-carbone che fluisce in equicorrente con l'ossigeno fornito dall'unità ASU (*Air Separation Unit*); il syngas grezzo fluisce dal basso insieme alle ceneri. All'uscita del gassificatore, il syngas, che si trova a circa 1300°C, viene raffreddato fino a 350-450°C ed inviato, insieme a del vapore, a dei reattori catalitici per ottenere la medesima reazione di *water gas shift* vista per i sistemi SMR. Tale reazione consente di arricchire la frazione di idrogeno nel syngas grezzo. I reattori di shift lavorano in presenza di H₂S e devono quindi essere equipaggiati con materiali tolleranti nei confronti dello zolfo. A valle del reattore di shift, il syngas viene raffreddato ulteriormente fino a 25°C per la fase di depurazione. Lo zolfo presente nel combustibile si ritrova nel syngas sotto forma di solfuro di idrogeno, e talvolta di solfuro di carbonile (COS), con percentuali in volume dell'ordine dell'1-2%. Per rimuovere tali composti dello zolfo vengono impiegati processi di assorbimento chimico o fisico. Una volta desolfurato, il syngas (che a questo punto è costituito da H₂, CO₂ e CO) entra nell'unità di *pressure swing adsorption* (PSA) per la separazione dell'idrogeno dalle restanti specie gassose. L'efficienza del processo di gassificazione del carbone è intorno al 60-75% [21], cioè inferiore al processo di reforming del metano che rimane di fatto la tecnologia più utilizzata. Un altro svantaggio di questa tecnologia è il significativo impatto ambientale: si stima che la CG produca approssimativamente due volte le emissioni del processo di reforming del metano. Pertanto, l'accoppiamento della gassificazione del carbone con sistemi CCS è quantomai necessaria se si vuole produrre idrogeno in maniera economica ma ambientalmente sostenibile. Secondo alcuni studi in letteratura [27], infatti, l'installazione di un impianto di cattura e stoccaggio della CO₂ permette di diminuire le emissioni complessive di circa l'82%, a fronte di un aumento del consumo energetico dell'impianto pari a circa il 2.3%. Di seguito uno schema concettuale di un impianto di gassificazione del carbone per la produzione di idrogeno:

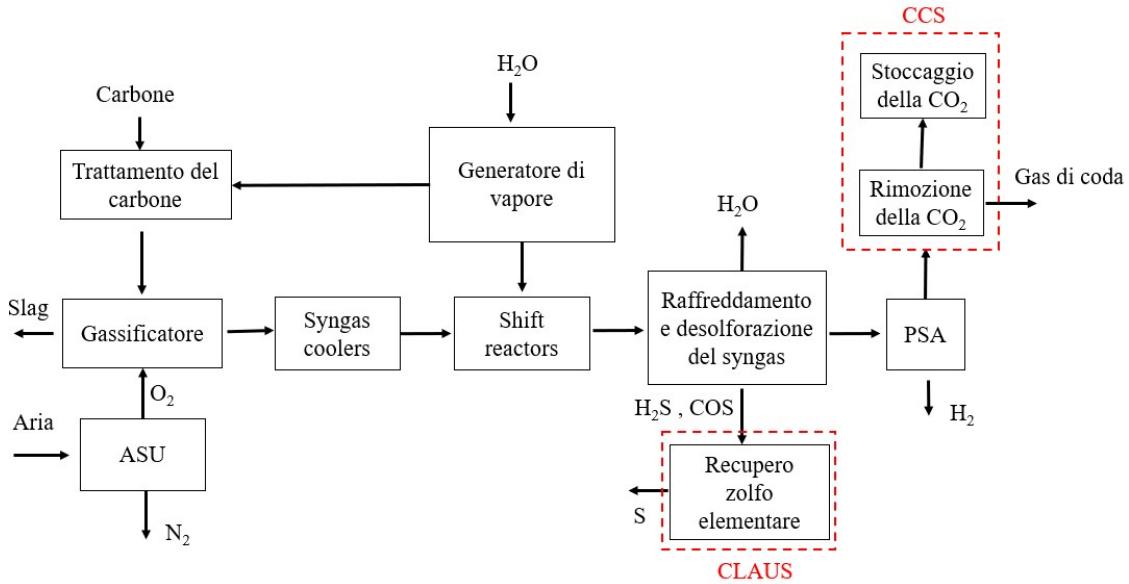


Figura 2.7: Schema concettuale impianto di gassificazione del carbone

2.2.3 Water electrolysis

L'elettrolisi è un processo elettrochimico che scinde l'acqua nei suoi costituenti fondamentali, l'ossigeno e l'idrogeno. Il processo avviene all'interno di un elettrolizzatore, alimentato da corrente continua che viene fatta passare tra due elettrodi (catodo e anodo) immersi in un elettrolita e separati tra loro da una membrana. La decomposizione elettrolitica dell'acqua avviene quindi secondo la reazione globale:



Le tipologie di elettrolizzatori più diffuse commercialmente sono schematizzate in figura 2.8:

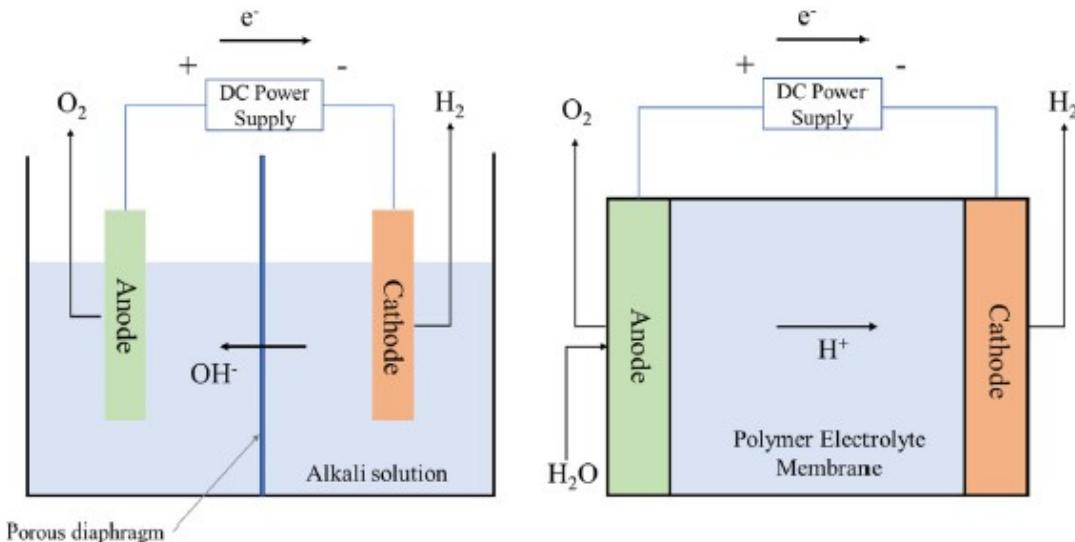


Figura 2.8: Tecnologie di elettrolisi AEL e PEM [21]

Alcuni parametri che contribuiscono ad incrementare l'efficienza del processo elettrolitico sono la temperatura, la densità di corrente e la pressione [28]. L'aumento della temperatura ha un effetto positivo sul funzionamento del sistema sia per la diminuzione di corrente da applicare alla cella elettrolitica, sia per una sensibile diminuzione delle sovratensioni elettrodiche e delle cadute ohmiche. Tuttavia, valori elevati di temperatura comportano problemi legati alla corrosione dei materiali e all'evaporazione della soluzione. La densità di corrente dipende essenzialmente dalla natura dei materiali elettrodici e determina la dimensione degli elettrodi, fattore che rappresenta il contributo principale in relazione al costo dell'elettrolizzatore stesso. Il rendimento elettrico complessivo, definito come il rapporto tra il contenuto energetico dell'idrogeno prodotto e la potenza elettrica richiesta, oscilla a seconda dei tipi di elettrolizzatori tra il 60-90%. Tale rendimento diminuisce moderatamente al crescere della pressione. Perciò, a seconda dei requisiti nelle fasi successive di stoccaggio, trasporto e uso dell'idrogeno, la pressurizzazione del sistema di elettrolisi risulta generalmente vantaggiosa, fino a pressioni dell'ordine della decina di bar. Le tecnologie di elettrolisi sono tipicamente classificate in due gruppi, a bassa ($<100^{\circ}\text{C}$) ed alta temperatura, con una nomenclatura riferita al tipo di elettrolita impiegato. In commercio esistono tre principali tipi di elettrolizzatori [21, 29]:

- **Celle alcaline (*Alkaline E*lectrolyser, AEL):** rappresentano la tecnologia più sviluppata, in particolare per applicazioni stazionarie e/o continue. L'elettrolita è liquido, tipicamente una soluzione acquosa di KOH o NaOH, che circola tra due elettrodi metallici (leghe di Ni), trasferendo ioni OH^- tra catodo e anodo, a temperature di $60\text{--}80^{\circ}\text{C}$. Un diaframma, permeabile all'elettrolita, impedisce il miscelamento di idrogeno e ossigeno che restano separati rispettivamente al lato catodico e anodico. I flussi di gas ed elettrolita uscenti da catodo e anodo vengono inviati a due separatori liquido-vapore, da cui l'elettrolita residuo viene ricircolato mentre i gas possono essere ulteriormente purificati ed inviati ad impieghi esterni. La purezza dell'idrogeno generato è approssimativamente del 99% con un rendimento elettrico di circa il 60%;
- **Cella a membrana a scambio protonico (*Proton Exchange Membrane E*lectrolyser, PEMEL):** è una tecnologia disponibile commercialmente ma ad uno stadio di industrializzazione inferiore rispetto agli elettrolizzatori alcalini. Si basa su un elettrolita costituito da una membrana polimerica che in presenza d'acqua consente il trasferimento di ioni H^+ , garantendo una presenza quasi nulla di ossigeno nel flusso di idrogeno prodotto. La temperatura di funzionamento è di $50\text{--}70^{\circ}\text{C}$ e la struttura del dispositivo è estremamente compatta. Una criticità di questa tecnologia è la necessità di materiali preziosi come catalizzatori (platino o iridio), motivo che ha indirizzato la ricerca verso la riduzione ed ottimizzazione delle quantità di catalizzatore richieste e alla loro piena riciclabilità;

- **Celle ad ossidi solidi (SOEL, *Solid Oxide EElectrolysis*):** operano a temperature elevate (600-900°C) producendo idrogeno a partire da vapor d'acqua e si trovano attualmente a un livello di sviluppo pre-commerciale. L'elettrolita è generalmente ZrO₂ stabilizzato con Y₂O₃. In questo sistema lo scambio di carica avviene tramite lo ione O²⁻ quindi in generale le reazioni agli elettrodi sono differenti da quelle dei sistemi AEL e PEM. Punto di forza di questi dispositivi sono i rendimenti elettrici più elevati, che raggiungono anche il 90-95% a seconda delle opzioni di integrazione termica, realizzabile ad esempio in processi industriali che comprendono sezioni ad alta temperatura (produzione di acciaio, raffinerie).

2.2.4 Impatto ambientale della produzione di idrogeno

L'impatto ambientale associato ai processi di produzione dell'idrogeno varia notevolmente in funzione della tecnologia utilizzata. Per via della forte dipendenza dai combustibili fossili, la produzione globale di idrogeno nel 2020 è stata responsabile dell'emissione diretta di 900 Mt_{CO₂}, equivalente alle emissioni combinate di Indone-
sia e Regno Unito [30]. La produzione di idrogeno da gas naturale attraverso SMR (senza integrazione con impianti CCS) genera circa 9kgCO₂/kgH₂. Questo valore è quasi pari alla metà delle emissioni derivanti dalla produzione di idrogeno da CG (20 tCO₂/tH₂), che rappresenta il percorso di produzione ambientalmente più impattante. Per gli elettrolizzatori le emissioni dipendono dalla natura dell'energia elettrica utilizzata come input: utilizzare l'energia elettrica generata da impianti di produzione a carbone o impianti TG comporta emissioni di CO₂ maggiori rispetto all'impiego diretto di GN e carbone per la produzione di idrogeno:

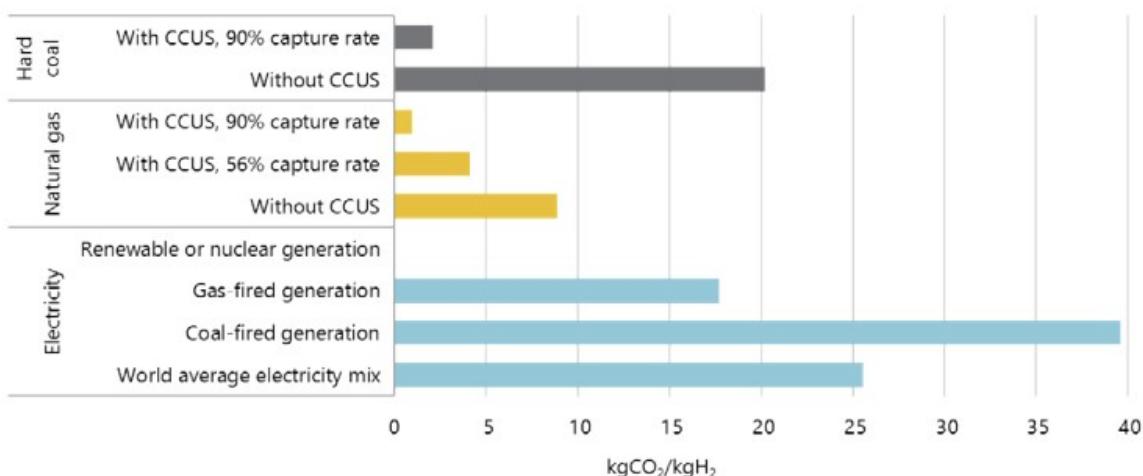


Figura 2.9: Emissioni di CO₂ derivanti dalla produzione di idrogeno [31]

La combinazione dei processi di produzione dell'idrogeno basati su combustibili fossili con sistemi di cattura e stoccaggio della CO₂ potrebbero giocare un ruolo significativo per abbattere l'impronta ecologica della filiera dell'idrogeno, almeno

finché la produzione da fonti rinnovabili non sarà matura ed economicamente più competitiva. Allo stato attuale, 16 impianti per la produzione di idrogeno da combustibili fossili sono integrati con impianti CCUS; con una produzione complessiva di 0.7 Mt_{H₂} sono in grado di catturare circa 10 Mt_{CO₂}. Di questi, 10 sono impianti disponibili su scala commerciale, con capacità di cattura di 0.4 Mt_{CO₂} [30]. Oltre il consumo energetico, la produzione di idrogeno richiede ingenti volumi d'acqua. L'elettrolisi ha la minore *water footprint*, richiedendo 9 kg_{H₂O}/kg_{H₂}. La produzione da gas naturale e dal carbone consuma invece fino a 13-18 kg_{H₂O}/kg_{H₂} e 40-85 kg_{H₂O}/kg_{H₂} rispettivamente.

2.3 Economia dell'idrogeno

La domanda globale di idrogeno è più che triplicata dal 1975 ad oggi ed il trend è in crescita come mostrato in figura 2.10. La richiesta annuale di idrogeno puro è di circa 70 Mt/anno, legata principalmente alla raffinazione del petrolio, alla produzione di ammoniaca e di acciaio tramite processi DRI (*Direct Reduced Iron Steel Production*). Altre 45 Mt/anno vengono poi impiegate per attività industriali in cui l'idrogeno è parte di miscele gassose (produzione di metanolo, DRI e *other mixed* nel grafico) [31]:

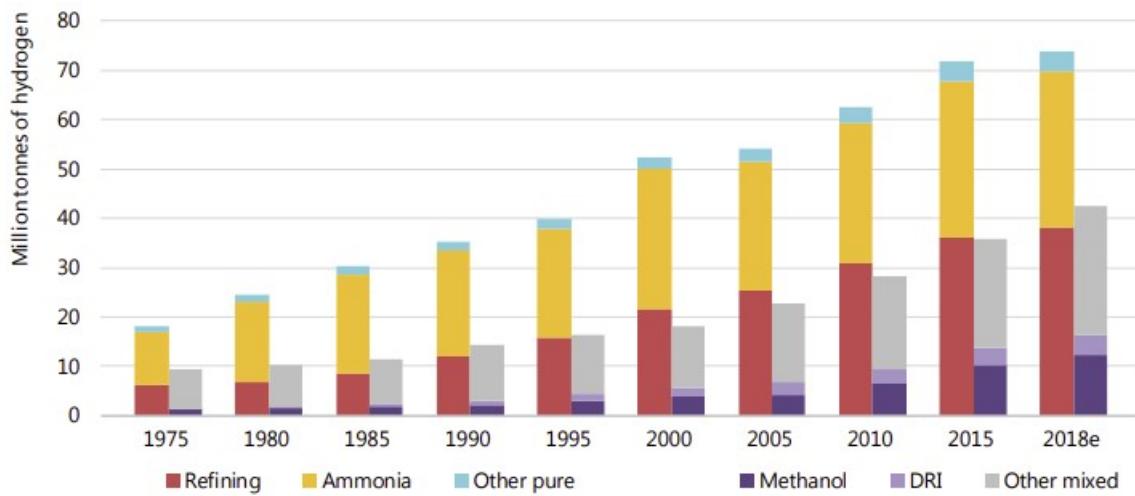


Figura 2.10: Trend domanda globale di idrogeno per settore [31]

Il crollo dei costi delle energie rinnovabili (mostrato nel primo paragrafo del precedente capitolo) sta migliorando l'attrattiva economica dell' idrogeno "verde", cioè l'idrogeno prodotto attraverso l'elettrolisi dell'acqua per mezzo di elettricità generata da fonti di energia rinnovabile. Inoltre, la quota crescente di FER adottate nei mix energetici nazionali, e il conseguente problema della flessibilità della rete elettrica e dello stoccaggio dei surplus energetici, incentiva una rapida diffusione dell'idrogeno. Come risultato di questi fattori, si prevede che l'idrogeno raggiunga

una quota considerevole della domanda finale di energia nel 2050, ad oggi praticamente nulla. In numerose previsioni, l'attuale produzione di idrogeno "grigio", basata su combustibili fossili, è completamente eliminata e l'idrogeno "verde" è il percorso di produzione dominante, affiancato dall'idrogeno "blu", prodotto da combustibili fossili in processi che integrano sistemi CCS [29]:

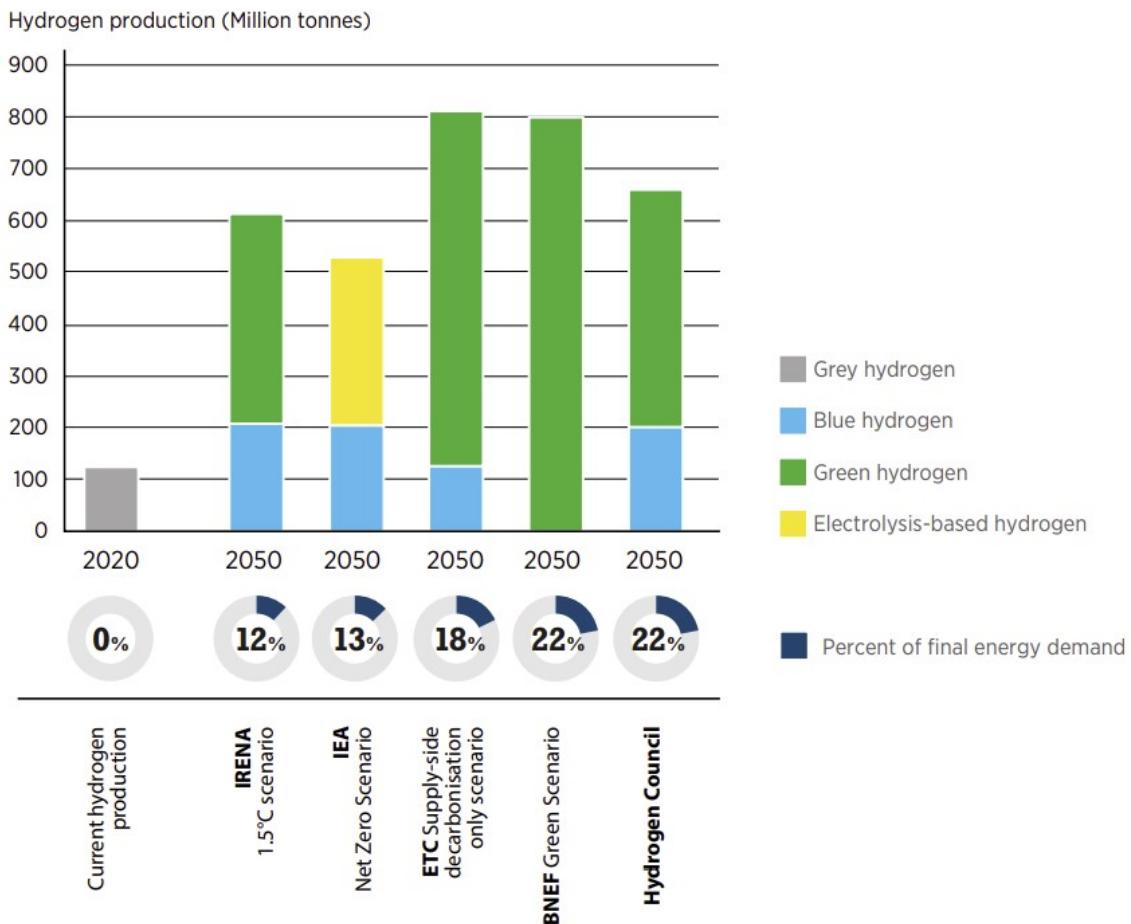


Figura 2.11: Previsione della domanda di idrogeno elaborata secondo diversi scenari di decarbonizzazione al 2050 [32]

2.3.1 Costi di produzione dell'idrogeno

Il costo di produzione dell'idrogeno, in funzione della tecnologia, è influenzato da vari fattori di natura tecnica ed economica. Nel caso del gas naturale le due quote maggiori sono rappresentate dal costo del capitale investito (CAPEX) e dal prezzo del gas (45-75% del costo totale di produzione). L'integrazione di sistemi CCUS agli impianti SMR comporta mediamente un aumento del 50% per il capitale investito e del 10% sul costo del combustibile; in aggiunta, vengono raddoppiati i costi operativi (OPEX) legati al trasporto e stoccaggio della CO₂. Nonostante ciò, attualmente il costo dell'idrogeno dagli impianti SMR è pari a 1.4-1.5 \$/kg_{h2}, e rappresenta una delle vie di produzione più economiche e dal minore impatto ambientale. In figura 2.12 è mostrato il costo dell'idrogeno da GN in funzione della regione di produzione,

distinguendo le quote di costo (combustibile, CAPEX e OPEX) e le soluzioni con o senza sistemi per la cattura, uso e stoccaggio della CO₂:

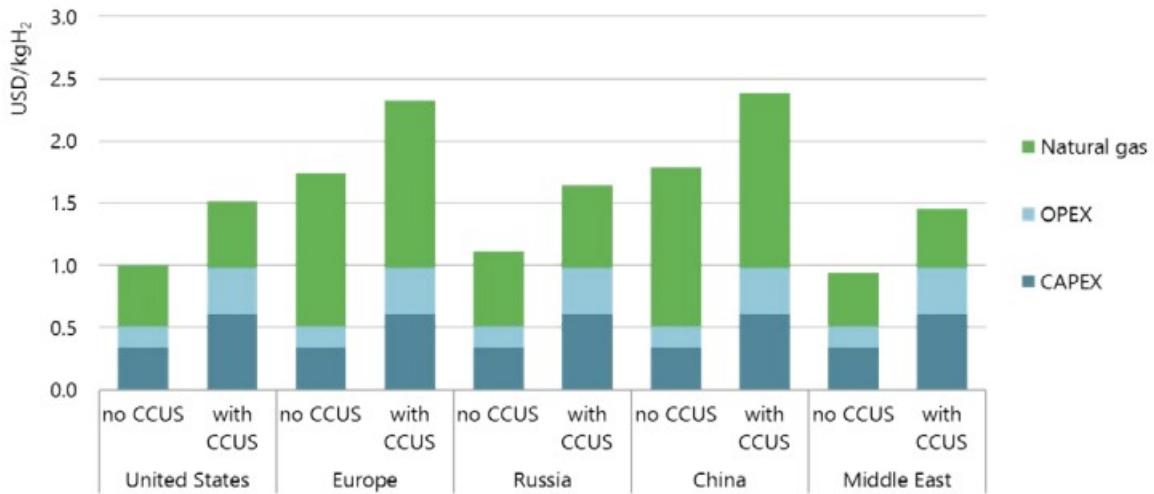


Figura 2.12: Costo di produzione dell'idrogeno dal gas naturale per regione [31]

La produzione di idrogeno per elettrolisi dell'acqua ha invece un costo strettamente legato al prezzo dell'energia elettrica e alle caratteristiche tecniche dei dispositivi, come l'efficienza e il numero di ore di utilizzo annuali degli elettrolizzatori. Il costo degli investimenti ammontano a 500–1400 \$/kWe per le celle alcaline, 1100-1800 \$/kWe per la tecnologia PEM e circa 2500-5600 \$/kWe per i dispositivi SOEC. Una futura riduzione del costo degli elettrolizzatori sarà influenzata dalle innovazioni tecnologiche, specialmente dallo sviluppo di materiali più economici per gli elettrodi e per le membrane. La figura 2.13 mostra il costo dell'idrogeno prodotto per elettrolisi al variare del numero di ore annuali di utilizzo degli elettrolizzatori (viene considerato un elettrolizzatore con efficienza pari al 69% e un *discount rate* del 8%), per diversi tipi di investimenti iniziali (grafico a sinistra) e per diversi prezzi dell'energia elettrica (grafico a destra):

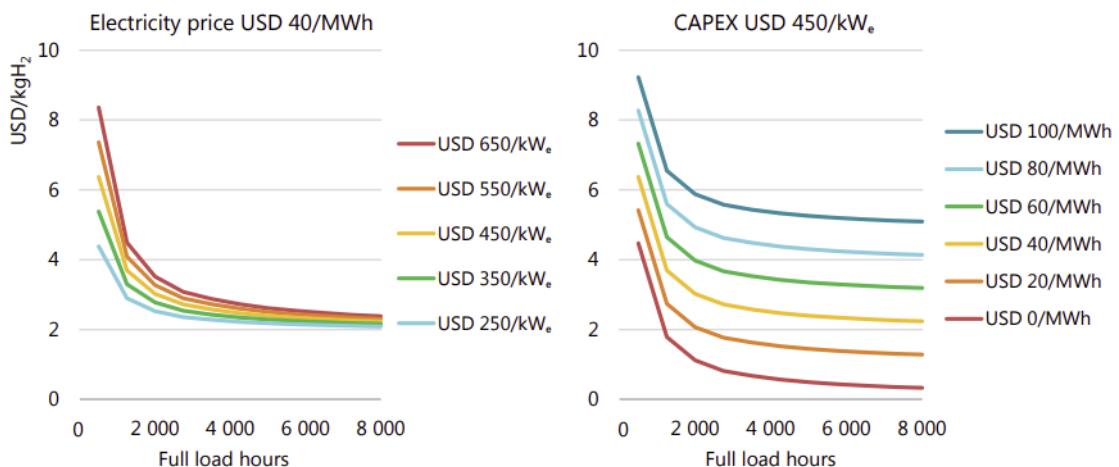


Figura 2.13: Costo di produzione dell'idrogeno "verde" [31]

Riguardo al costo di produzione dell'idrogeno dal processo di gassificazione del carbone, il 50% è legato al capitale investito mentre il combustibile copre una quota di costo pari al 15-20%. Questi valori sono prettamente caratteristici della realtà cinese: tuttavia, dato che l'80% degli impianti di gassificazione del carbone nel mondo si trovano proprio in Cina, questi costi possono essere presi come riferimento a livello globale. L'aggiunta di sistemi CCUS agli impianti di gassificazione si stima che comporti un aumento del costo del capitale e dei costi operativi del 5% e del 130% rispettivamente. In Paesi come la Cina e l'India, la cui infrastruttura energetica è fortemente basata sul carbone, la produzione di idrogeno "blu" rappresenta nel medio termine la soluzione più economica. A titolo di esempio, nella seguente figura vengono illustrati gli attuali costi di produzione dell'idrogeno in Cina:

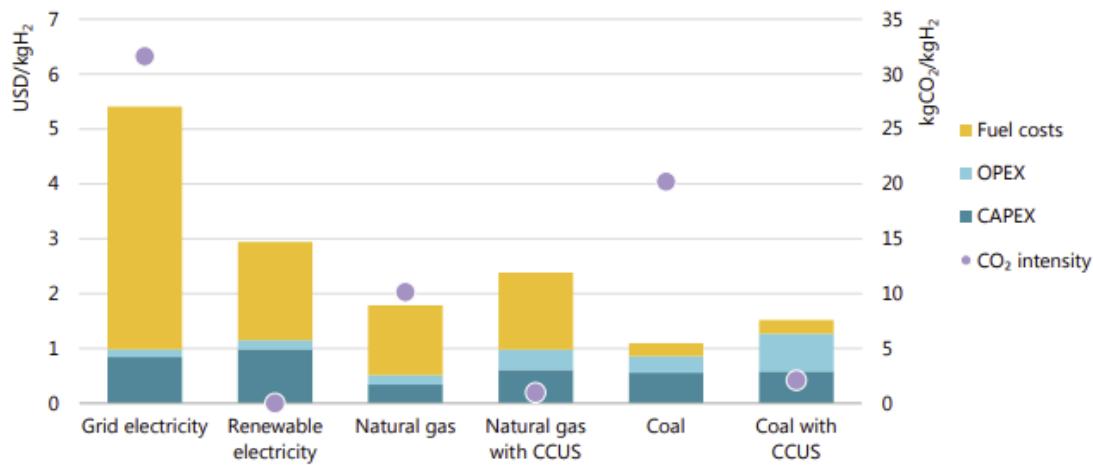


Figura 2.14: Costi di produzione dell'idrogeno in Cina; la voce *Fuel costs* per *Renewable electricity* si riferisce al costo dell'energia elettrica da fonti rinnovabili (30 \$/MWh) per un numero di ore di funzionamento a pieno carico dell'elettrolizzatore pari a 4000 [31]

Infine, in figura 2.15 un confronto dei costi di produzione dell'idrogeno, in funzione della tecnologia, tra i principali produttori nel mondo:

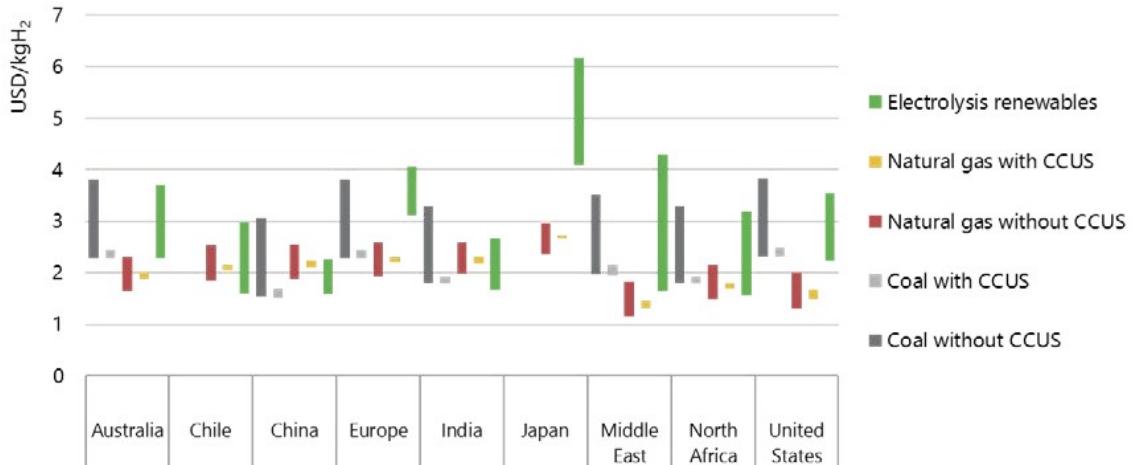


Figura 2.15: Costi di produzione dell'idrogeno per i principali produttori mondiali [31]

Le barre nel grafico indicano i range di variabilità del costo dell'idrogeno nel breve e lungo periodo (prima e dopo il 2030). Viene considerato un prezzo della CO₂ di 25 \$/tCO₂ nel breve periodo e di 100 \$/tCO₂ per il lungo periodo. Riguardo la produzione da gas naturale e dal carbone, il valore maggiore indica i costi di produzione nel lungo periodo (per via dell'aumento del prezzo della CO₂), mentre per l'idrogeno da fonti rinnovabili il valore minore del costo di produzione si riferisce al lungo periodo.

2.3.2 Supply chain

Affinchè l'idrogeno trovi impiego su larga scala, realizzando una vera e propria *Hydrogen Economy*, devono essere superate una serie di barriere scientifiche, tecnologiche ed economiche che vanno dai costi e dall'efficienza degli impianti, alla dotazione infrastrutturale, ai volumi prodotti/consumati e al framework regolatorio vigente [33, 34]. Il principale problema è legato allo sviluppo di un modello di supply chain dell'idrogeno moderno e replicabile. Una volta che l'idrogeno viene prodotto, infatti, il suo trasporto e stoccaggio deve consentirne un uso agevole nei relativi settori di applicazione. Il trasporto dell'idrogeno dipende dalla distanza da percorrere e dal tipo di applicazione finale [20]: può avvenire in forma gassosa, attraverso gasdotti, oppure in forma liquida in appositi container. Stime dell'IEA indicano che il trasporto dell'idrogeno nelle pipelines rappresenta la modalità più economica ed efficiente (a seconda delle capacità dei gasdotti) per distanze complessive di 1500-3000 km [30]. Molti Paesi, tra cui l'Italia, hanno avviato una fase di sperimentazione e verifica di compatibilità per l'immissione nelle attuali reti gas nazionali di una miscela di idrogeno con il gas naturale (*blending* dell'idrogeno), in una quota che attualmente varia dal 2% al 10% [20]. Questa soluzione è vantaggiosa sia sotto il profilo dei costi, in quanto la rete infrastrutturale dei gasdotti esistente necessiterebbe di limitati

accorgimenti tecnici e di sicurezza per poter accogliere una frazione di idrogeno, sia sotto il profilo temporale. Lo sfruttamento delle reti gas esistenti va inteso infatti come un efficace acceleratore della penetrazione dell'idrogeno nel sistema energetico [30]. In figura 2.16 vengono mostrati i limiti di miscelazione dell'idrogeno con il metano per principali Paesi dell'UE:

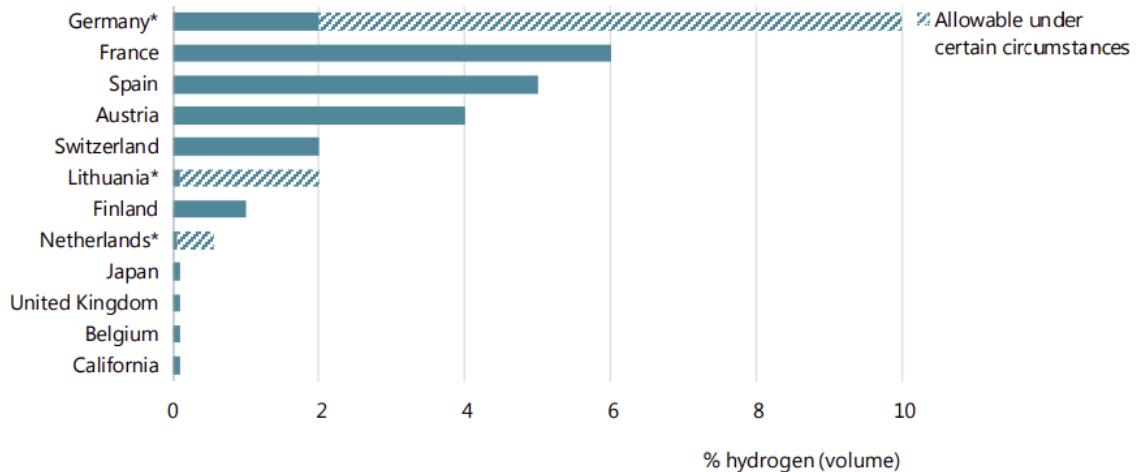


Figura 2.16: Limiti per il *blending* dell'idrogeno nelle reti gas nazionali [31]

Per lunghe distanze via mare, l'idrogeno viene trasportato in forma liquida in delle navi cargo sfruttando bassissime temperature (-253°C), sia in forma pura sia come componente di altri composti liquidi utilizzati da *carrier*, come l'ammoniaca, il metanolo e con un sistema di trasporto di idrogeno organico liquido in oli vettori liquidi (denominato LOHC).

Il vantaggio di questi sistemi è che i carriers utilizzati hanno una densità maggiore dell'idrogeno e quindi la loro liquefazione risulta meno energivora in quanto avviene a temperature molto superiori (-33°C nel caso dell'ammoniaca); il loro svantaggio è che spesso necessitano di ulteriori step per la liberazione dell'idrogeno prima del consumo finale [20, 30].

2.4 Sistemi di accumulo per l'idrogeno

Le tecnologie di stoccaggio svolgono un ruolo chiave all'interno della catena di approvvigionamento dell'idrogeno. Uno dei pregi principali dell'idrogeno è quello di poter essere immagazzinato in tutte le sue forme, come gas, liquido o allo stato solido: per sfruttare in maniera efficiente ed economica questa qualità, tuttavia, bisogna superare numerose sfide tecnologiche. La complessità dei sistemi di immagazzinamento dell'idrogeno è dovuta alle sue caratteristiche chimico-fisiche, principalmente alla scarsa densità energetica per unità di volume allo stato gassoso (0.089 kg/m^3) e alla bassa temperatura di ebollizione (-253°C) [35]. In generale le tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno si distinguono in fisse e mobili. Riguardo le applicazioni stazionarie non vi sono particolari vincoli di peso o volume: i sistemi di stoccaggio fisso hanno grandi dimensioni e lavorano ad alte temperature e pressioni. La principale difficoltà è legata alla loro realizzazione riguarda la scelta dei materiali con cui costruire i serbatoi, i quali devono garantire elevati standard di sicurezza. Per le applicazioni mobili è desiderabile avere elevati valori per la capacità gravimetrica e volumetrica di stoccaggio: la capacità gravimetrica di stoccaggio è la quantità di idrogeno gassoso che può contenere un dato peso di materiale di stoccaggio mentre la capacità volumetrica indica la quantità di idrogeno gassoso contenuto in un dato volume di materiale di stoccaggio [33].

2.4.1 Stoccaggio dell'idrogeno allo stato gassoso

Lo stoccaggio dell'idrogeno come gas pressurizzato rappresenta il sistema più affermato e diffuso. Ad oggi le applicazioni mobili richiedono che l'idrogeno gassoso venga pressurizzato tra i 35 e i 70 MPa. La sola fase di pressurizzazione comporta un consumo di energia equivalente al 11-13 % del contenuto energetico dell'idrogeno. Passando da 1 bar a 700 bar, la densità energetica volumetrica dell'idrogeno aumenta da 0.0033 kWh/L a 1.32 kWh/L [36]. I serbatoi in pressione sono tipicamente sferici o cilindrici per minimizzare le dimensioni del sistema. In accordo con la Commissione economica per l'Europa delle Nazioni Unite (UNECE), i serbatoi pressurizzati per lo stoccaggio dell'idrogeno possono essere di quattro tipi [37]:

- Tipo I: realizzati in acciaio o alluminio;
- Tipo II: serbatoi in alluminio con rivestimento in fibra di vetro o fibra di carbonio;
- Tipo III: serbatoi realizzati da materiale composito, fibra di vetro o fibra di carbonio con rivestimento in metallo (alluminio o acciaio);
- Tipo IV: serbatoi realizzati in fibra di carbonio con rivestimento polimerico;

Passando dal tipo I al tipo IV vengono progressivamente sostituite le parti metalliche con materiali più leggeri. I serbatoi tipo IV raggiungono una capacità gra-

vimetrica del 4.2 wt.% e una capacità volumetrica di $0.024 \text{ kg}_{\text{H}_2}/\text{L}$ [36]. In figura 2.17 una rappresentazione di un vessel di tipo IV [37]:

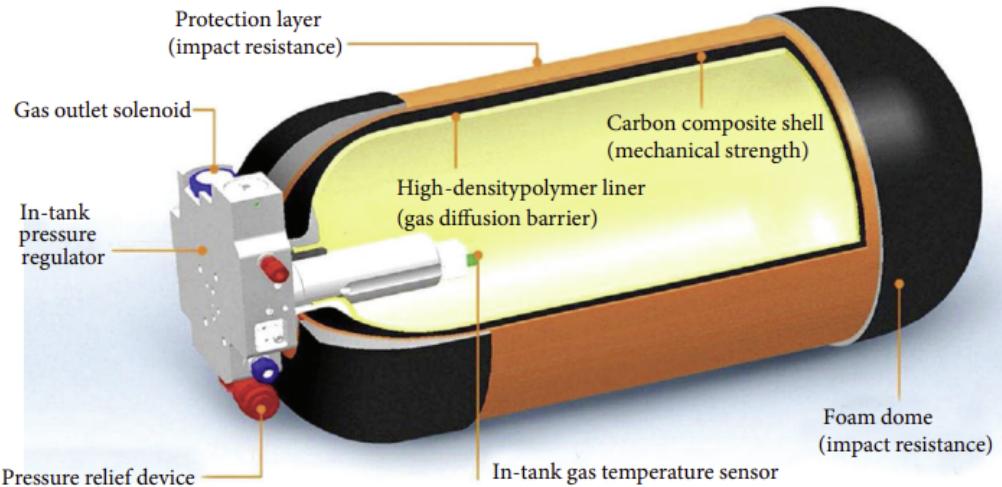


Figura 2.17: Serbatoio in pressione Tipo IV per lo stoccaggio dell'idrogeno gassoso [37]

Sebbene sia la tecnologia ad oggi più diffusa, presenta comunque molti limiti, come la bassa capacità volumetrica, le pressioni estremamente elevate, i costi di realizzazione dei vessels e i problemi di sicurezza [33].

2.4.2 Stoccaggio dell'idrogeno sotto forma liquida

Un altro sistema di stoccaggio fisso è l'immagazzinamento dell'idrogeno come liquido criogenico. Con questo sistema si raggiunge una capacità volumetrica di $71 \text{ g}_{\text{H}_2}/\text{L}$ alla temperatura di 20 K, equivalente a 1.8 volte il valore ottenibile a 288 K e 700 bar con lo stoccaggio in pressione. A causa della bassissima temperatura di ebollizione dell'idrogeno, il suo raffreddamento per lo stoccaggio consuma circa il 30% dell'intero contenuto energetico del combustibile [33]. Per questo motivo, l'isolamento termico dei serbatoi è fondamentale per mantenere le basse temperature ed evitare dispersioni termiche: tale isolamento viene ricercato attraverso configurazioni cilindriche o sferiche che riducono il rapporto superficie/volume e minimizzano lo scambio termico tra l'interno e l'esterno del tank [36]. Dato che l'isolamento non è mai perfetto si possono verificare fenomeni di evaporazione dell'idrogeno (*boil-off*) all'interno del serbatoio: ciò comporta un aumento della pressione interna che potrebbe danneggiare la struttura di contenimento, visto che i serbatoi non sono progettati per mantenere elevate pressioni. Per evitarlo, quando viene superato un valore di soglia di pressione all'interno del serbatoio, una frazione di idrogeno viene rilasciata per poterla diminuire [37]. In confronto ai vessels pressurizzati, i serbatoi criogenici sono più compatti e leggeri e in generale garantiscono una maggiore sicurezza [33]. La diffusione di questa tecnologia, a causa dalla presenza del *boil-off* e

dal notevole consumo energetico per la liquefazione dell'idrogeno, è limitata a settori che richiedono una elevata densità energetica e che consumano il combustibile in tempi molto brevi, come le applicazioni spaziali o aeronautiche. Segue un esempio di vessel criogenico per lo stoccaggio dell'idrogeno liquido:

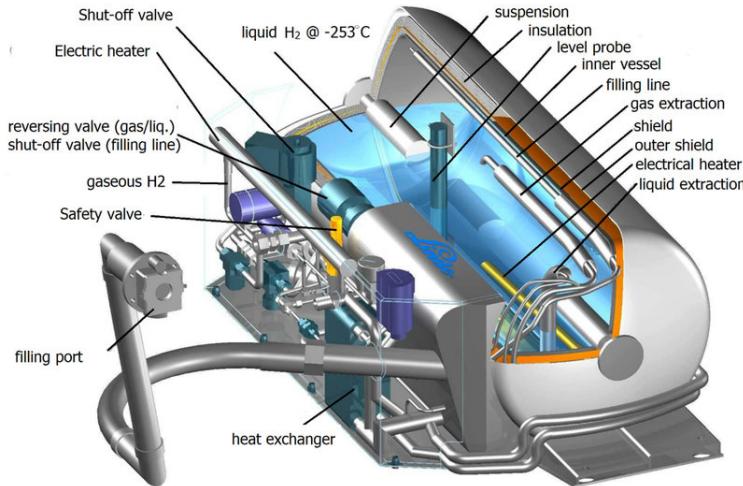


Figura 2.18: Vessel criogenico per lo stoccaggio dell'idrogeno liquido [38]

2.4.3 Stoccaggio allo stato solido

Dalle considerazioni fatte per lo stoccaggio dell'idrogeno in forma gassosa e liquida, risulta come queste due tecnologie non riescano a soddisfare tutte le caratteristiche che un sistema di stoccaggio dovrebbe offrire, sia in termini di ingombro, costi e sicurezza sia per la capacità gravimetrica e volumetrica. Negli ultimi anni la ricerca scientifica ha concentrato pertanto la propria attenzione sulle tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno allo stato solido. Il vantaggio chiave di questi sistemi è l'utilizzo di materiali in grado di assorbire e rilasciare l'idrogeno in maniera reversibile e ripetibile nel tempo. In questi sistemi di accumulo l'idrogeno viene immagazzinato mediante processi di **fisisorbimento** (detto anche adsorbimento o semplicemente assorbimento fisico) o **chemiassorbimento** (o assorbimento chimico) [33]. Nel fisisorbimento l'idrogeno gassoso viene adsorbito mediante delle interazioni di van der Waals sulle superfici di materiali quali nanotubi di carbonio, carboni attivi, zeoliti o strutture metallo-organiche. Il rilascio dell'idrogeno può avvenire poi attraverso diverse tecniche ma principalmente è adottata la stimolazione termica. Nonostante la reversibilità del processo e la veloce cinetica di reazione, questi sistemi hanno ancora basse capacità di stoccaggio in normali condizioni ambientali che non permettono la loro applicazione pratica su scala industriale.

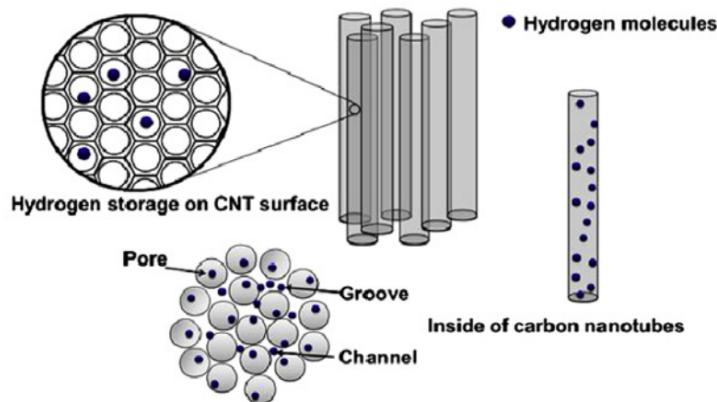


Figura 2.19: Illustrazione concettuale dell’assorbimento fisico dell’idrogeno sulle superfici di nanotubi di carbonio

Nel chemiassorbimento, l’idrogeno penetra nei siti interstiziali di alcune leghe metalliche con le quali si lega chimicamente formando tre possibili tipi di **idruri**: metallici, complessi o chimici. Gli idruri complessi e chimici, sebbene le sperimentazioni abbiano mostrato potenzialità di stoccaggio elevate (per esempio il boroidruro di sodio NaBH_4 , un idruro chimico, raggiunge una capacità gravimetrica di stoccaggio, teorica, del 10.8 wt.%) non si prestano attualmente alle applicazioni per la mobilità per via della complessità delle reazioni di assorbimento e desorbimento, della quantità di calore generato durante le reazioni stesse e a causa della non completa reversibilità del processo. Nonostante ciò, gli **idruri metallici** sono riconosciuti globalmente come una delle soluzioni più promettenti per lo stoccaggio dell’idrogeno. Molti idruri metallici sono in grado di assorbire idrogeno a basse temperature e moderate pressioni, superando le principali problematiche dell’accumulo gassoso e liquido e confermandosi come una tecnologia di stoccaggio più sicura.

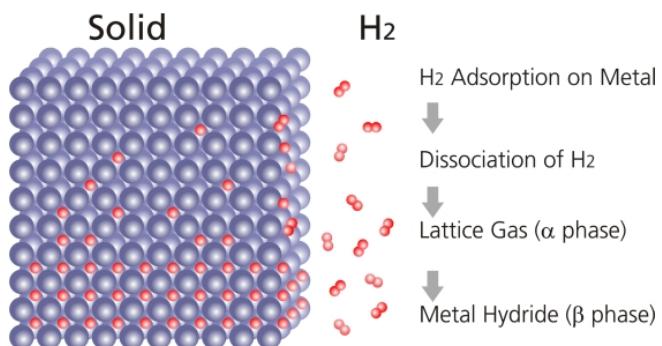


Figura 2.20: Illustrazione concettuale dell’assorbimento chimico dell’idrogeno all’interno di un metallo, con formazione delle fasi α e β

Le elevate performances ottenute in ambito sperimentale hanno incoraggiato le

politiche governative di svariati Paesi nel mondo (in particolare la UE) nell’investire su questa promettente tecnologia di stoccaggio, sebbene non sia stato ancora individuato il campo di applicazione ottimale.

Nel prossimo capitolo verrà mostrato lo stato dell’arte dello stoccaggio tramite idruri metallici, descrivendo i principi teorici delle reazioni di assorbimento e desorbimento, le tipologie di MH e i vantaggi e svantaggi di questi sistemi di accumulo.

Capitolo 3

Stoccaggio dell'idrogeno tramite idruri metallici

Gli idruri metallici stanno mostrando grandi potenzialità per lo stoccaggio dell'idrogeno, suscitando interesse nell'ambito della ricerca ed avviandosi verso una fase di maturità per lo sviluppo commerciale. Il vantaggio chiave di questi materiali è l'elevata capacità volumetrica di stoccaggio (fino a 150 kg/m^3 , cioè più del doppio di quella dell'idrogeno liquido) che, a differenza dello stoccaggio criogenico o gassoso, può essere ottenuta a pressione e temperatura moderate. Gli idruri metallici sono in grado di assorbire idrogeno in maniera reversibile con dei requisiti energetici minimi. Nonostante queste caratteristiche incoraggianti, gli idruri metallici presentano attualmente dei limiti e criticità che ne impediscono una rapida applicazione industriale, in particolare la bassa capacità gravimetrica di stoccaggio e la gestione termica durante le reazioni di assorbimento/desorbimento dell'idrogeno. In questo capitolo vengono mostrati i principali tipi di idruri metallici, descrivendo la termodinamica e la cinetica alla base delle reazioni di idrogenazione/deidrogenazione. Viene infine descritto il problema del thermal management di questi materiali, illustrando l'integrazione di sistemi di accumulo termico a calore latente basati su materiali a cambiamento di fase (PCM), i quali rappresentano una soluzione promettente per immagazzinare e successivamente rilasciare l'energia termica delle reazioni M-H.

3.1 Classificazione degli idruri metallici

Un secolo dopo la scoperta dell'idrogeno, il chimico Thomas Graham, nel 1866, fu il primo a realizzare che numerosi metalli erano in grado di assorbire l'idrogeno gassoso. In particolare, Graham studiò la capacità di assorbimento del palladio, riportando la scoperta in un articolo pubblicato dalla Royal Society of London:

"Hence palladium has taken up a large volume of gas when the temperature of the metal never exceeded 245°C [...]" [39].

La reazione tra l'idrogeno e il palladio descritta da Graham è la seguente:



La scoperta dell'idruro di palladio fu la nascita di un intero ramo di ricerca sull'interazione tra l'idrogeno ed i metalli, il quale ha portato allo studio di altri numerosi composti idruro-metallici [39]. Nel loro processo di formazione, le molecole di idrogeno si legano al metallo sotto moderate condizioni di temperatura e pressione, quest'ultima tipicamente compresa tra 3-30 atm, quindi molto inferiore alla pressione vigente all'interno dei serbatoi per lo stoccaggio allo stato gassoso. Inoltre, i vessels per lo storage dell'idrogeno con idruri metallici hanno una maggiore capacità volumetrica di stoccaggio rispetto ai sistemi di stoccaggio convenzionali e possono immagazzinare/rilasciare l'idrogeno attraverso modeste variazioni di pressione [33].

Come verrà descritto più approfonditamente nel prossimo paragrafo, la fase di idrogenazione del metallo (assorbimento dell'idrogeno) è accompagnata dal rilascio del calore di reazione; la medesima quantità di calore dovrà quindi essere fornita nella fase opposta di deidrogenazione (desorbimento). Questo processo è ripetibile in maniera ciclica nel tempo, motivo per cui gli idruri metallici vengono chiamati anche idruri reversibili.

L'idrogeno è in grado di formare idruri binari stabili con la maggior parte degli elementi della tavola periodica, fatta eccezione per i gas nobili e per alcuni metalli di transizione [40]:

1	2											13	14	15	16	17	18	
H 2.20																	He	
Allred-Rochow Electronegativity Ref: Huheey, J.E. Inorganic Chemistry; Harper & Row: New York, 1983																		
LiH	BeH ₂	Ionic hydrides										BH ₃	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF	Ne	
0.97	1.47	Covalent polymeric hydrides										2.01	2.50	3.07	3.50	4.10		
NaH	MgH ₂	Covalent hydrides										AlH ₃	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl	Ar	
1.01	1.23	Metallic hydrides																
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1.47	1.74	2.06	2.44	2.83		
KH	CaH ₂	ScH ₂	TiH ₂	VH VH ₂	CrH (CrH ₂)	Mn	Fe	Co	NiH _{<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	ZrH ₂	(NbH ₂)	Mo	Tc	Ru	Rh	PdH _{<1}	Ag	(CdH ₂)	(InH ₃)	SnH ₄	SbH ₃	H ₂ Tc	Hl	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	HfH ₂	TaH	W	Re	Os	Ir	Pt	(AuH ₃)	(HgH ₂)	(TiH 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 1.06	PrH ₂ PrH ₃ 1.07	NdH ₂ NdH ₃ 1.07	Pm	SmH ₂ SmH ₃ 1.07	EuH ₂	GdH ₂ GdH ₃ 1.11	TbH ₂ TbH ₃ 1.10	DyH ₂ DyH ₃ 1.10	HoH ₂ HoH ₃ 1.10	ErH ₂ ErH ₃ 1.11	TmH ₂ TmH ₃ 1.11	(YbH ₂) (YbH ₃ 1.06	LuH ₂ LuH ₃ 1.14					
ThH ₂ 1.11	PaH ₂ 1.14	UH ₃ 1.22	NpH ₂ NpH ₃ 1.22	PuH ₂ PuH ₃ 1.22	AmH ₂ AmH ₃ 1.2	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

Figura 3.1: Tavola periodica degli idruri metallici binari [40]

Dalla figura si può notare come sia presente un "gap" nella formazione di idruri stabili, a partire dal gruppo VI (Cr) fino al gruppo XI (Cu) [40].

Gli idruri metallici possono essere classificati secondo diversi criteri. Uno di questi, più formale dal punto di vista chimico, li distingue in tre classi in funzione della natura del legame che si instaura tra l'idrogeno e il metallo [41]. Tale legame chimico, infatti, può essere ionico, covalente o metallico:

- **Idruri ionici (o salini):** sono costituiti da un atomo di idrogeno legato ad un metallo estremamente elettropositivo [42]: ne fanno parte gli idruri binari di tutti i metalli alcanini (gruppo I della tavola periodica) e dei metalli alcalino terrosi (terre rare) [41]. In questi composti, l'idrogeno è presente come ione caricato negativamente (H^-). Tipici idruri binari ionici sono l'idruro di sodio NaH e l'idruro di calcio CaH_2 . Idruri ionici complessi come l'idruro di litio-alluminio $LiAlH_4$ e il boroidrato di sodio $NaBH_4$ vengono impiegati commercialmente come agenti riducenti. Dalla reazione acido-base tra un generico idruro ionico e l'acqua viene liberato idrogeno gassoso secondo la reazione:



In generale, questi idruri sono troppo stabili per poter essere utilizzati come sistemi di stoccaggio per l'idrogeno in quanto richiedono elevate temperature per la deidrogenazione, ad eccezione del magnesio, il cui legame con l'idrogeno è in parte ionico e in parte covalente, e per questo viene anche considerato come idruro di transizione tra gli idruri ionici e gli idruri covalenti [41].

- **Idruri covalenti:** sono idruri formati attraverso legame covalente tra l'idrogeno e alcuni non-metalli. Per via delle deboli forze di van del Walls tra le molecole, molti idruri covalenti sono liquidi o gassosi a temperatura ambiente mentre quelli solidi sono termicamente instabili. Esempi di idruri covalenti sono l'idrogeno solforato HS, il silano (SiH_4), l'alluminio boroidruro ($\text{Al}(\text{BH}_4)_3$), il metano ed altri idrocarburi. Gli idruri covalenti non possono essere formati per reazione diretta tra l'idrogeno gassoso ed il metallo, perciò la loro sintesi avviene mediante complesse reazioni chimiche. Proprio a causa della loro difficoltà di sintesi, non vengono considerati come buoni candidati per lo stoccaggio dell'idrogeno [41].
- **Idruri interstiziali** Gli idruri interstiziali differiscono rispetto quelli ionici e covalenti a causa del tipo di legame metallo-idrogeno che in questo caso è metallico: gli atomi di idrogeno occupano i siti interstiziali tetraedrali o ottaedrali del reticolo cristallino del metallo o della lega [42]. Gli idruri interstiziali possono a loro volta essere separati in due sottoclassi [42]:
 1. **Idruri metallici:** sono formati dai metalli di transizione, incluse le terre rare e la serie degli attinoidi. In questi idruri l'idrogeno si comporta da metallo generando un legame metallico. Hanno elevata conduttività termica ed elettrica ma a differenza dei metalli sono piuttosto fragili: la migrazione degli atomi di idrogeno intrappolati nel reticolo porta al fenomeno chiamato *embrittlement*, infragilimento da idrogeno. Esempi di idruri metallici sono il TiH_2 o il Th_2 [41]. Gli idruri dei primi metalli di transizione sono generalmente molto stabili, ad esempio il TiH_2 richiede per la decomposizione metallo-idrogeno delle temperature di oltre 450°C. Spostandoci verso destra sulla tavola periodica, gli idruri divengono invece meno stabili: il minimo della stabilità viene raggiunto con metalli di transizione quali Mn e Fe. Gli ultimi metalli di transizione sono invece instabili a temperatura ambiente (come il CdH_2 a 20°C) [43].
 2. **Idruri intermetallici:** sebbene molti metalli siano in grado di formare idruri, le loro temperature e pressioni di deidrogenazione sono insostenibili per applicazioni pratiche [41]. In figura 3.2 viene mostrato come tra gli idruri binari dei metalli di transizione solo il VH_2 presenta delle caratteristiche di pressione e temperatura considerate accettabili (0–100 °C di temperatura, 1-10 bar per la pressione dell'idrogeno) ma possiede una reversibilità troppo limitata:

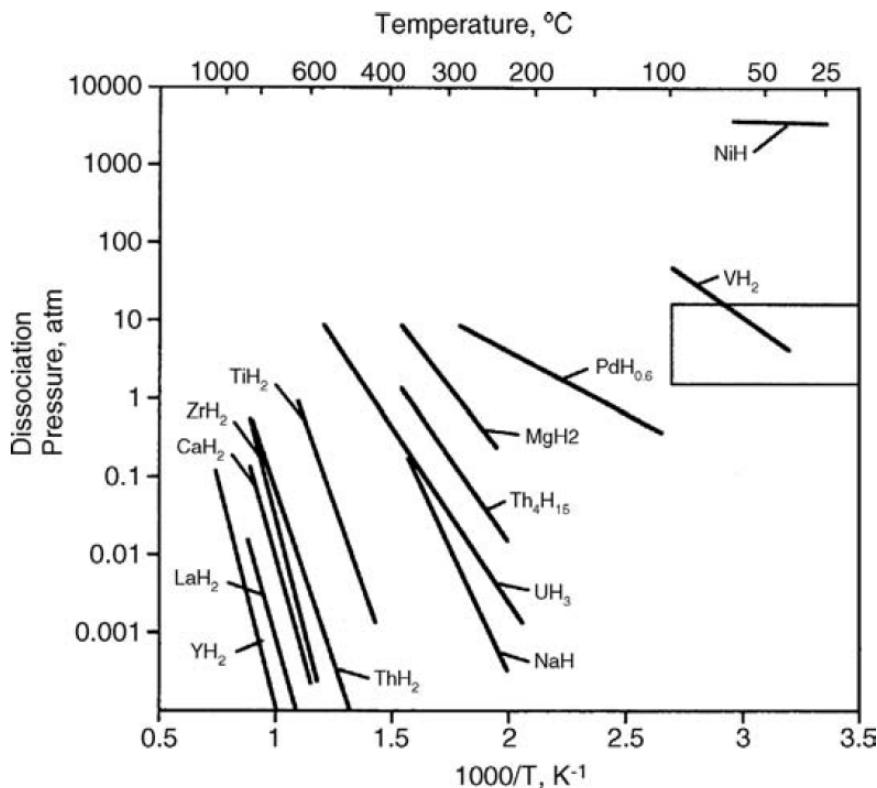


Figura 3.2: Diagramma di van't Hoff per gli idruri metallici binari dei metalli di transizione [41]

Per ottenere idruri reversibili con proprietà che ne consentano l'applicazione pratica, è possibile combinare un elemento A che tende a formare idruri stabili con un elemento B, con bassa affinità con l'idrogeno, che forma idruri instabili [44]:

A: hydride forming element; **B:** non hydride forming element

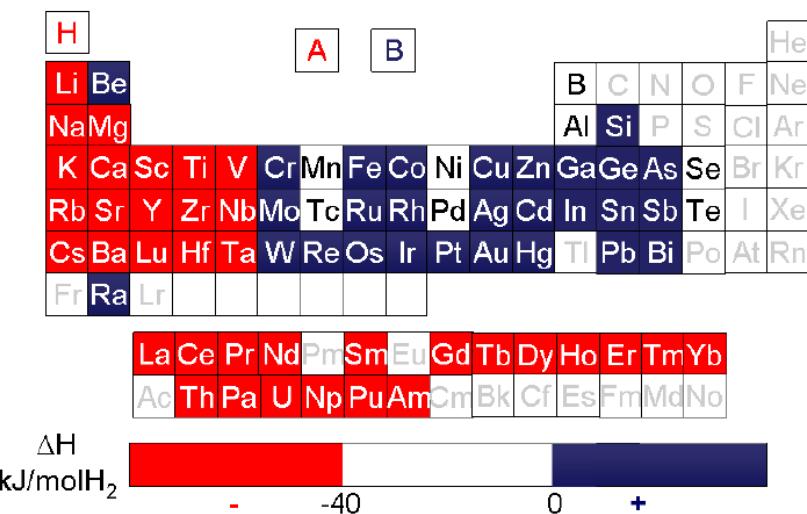


Figura 3.3: Elementi chimici per la formazione di idruri intermetallici [45]

In questo modo si formano idruri intermetallici, caratterizzati da una com-

posizione omogenea e da una struttura cristallina. Gli elementi A e B possono formare composti stechiometrici o meno [42]. Un classico esempio è l'idruro di lantanio-nichel, realizzato per la prima volta nel 1968 nei Philips Laboratories in Eindhoven [39]:



Mentre per il LaH_2 per ottenere una pressione di equilibrio di 2 bar bisogna raggiungere temperature di 1300°C , nel caso del LaNi_5H_6 il plateau di pressione a 2 bar è raggiunto già a 20°C [45].

Da allora questi idruri vennero rapidamente impiegati per la realizzazione di batterie ricaricabili Ni-MH che hanno sostituito le tradizionali batterie al nichel-cadmio in molte applicazioni [41]. Gli idruri intermetallici possono essere raggruppati in accordo alla loro stechiometria come in tabella 3.1:

Composto	A	B	IC
A_2B	Mg, Zr	Ni, Fe, Co	$\text{Mg}_2\text{Ni}, \text{Mg}_2\text{Co}, \text{Zr}_2\text{Fe}$
AB	Ti, Zr	Ni, Fe	$\text{TiNi}, \text{TiFe}, \text{ZrNi}$
AB_2	Zr, Ti, Y, La	V, Cr, Mn, Fe, Ni	$\text{LaNi}_2, \text{YNi}_2, \text{YMn}_2, \text{ZrCr}_2, \text{ZrMn}_2, \text{ZrV}_2, \text{TiMn}_2$
AB_3	La, Y, Mg	Ni, Co	$\text{LaCo}_3, \text{YNi}_3, \text{LaMg}_2\text{Ni}_9$
AB_5	Ca, La, Terre Rare	Ni, Cu, Co, Pt, Fe	$\text{CaNi}_5, \text{LaNi}_5, \text{CeNi}_5, \text{LaCu}_5, \text{LaPt}_5, \text{LaFe}_5$

Tabella 3.1: Esempi di idruri intermetallici [45]

Nonostante gli idruri intermetallici abbiano pressioni e temperature di esercizio contenute, presentano anche una bassa capacità gravimetrica di stoccaggio, intorno al 2-3 wt.%.

Un secondo tipo di classificazione degli idruri si basa sulla temperatura di assorbimento/desorbimento dell'idrogeno [33]:

- **Idruri a bassa temperatura:** ne fanno parte sia gli idruri covalenti sia gli idruri interstiziali, materiali con un elevato peso molecolare, una veloce cinetica di reazione ed una bassa pressione di equilibrio;
- **Idruri ad alta temperatura:** ne fanno parte idruri ionici e sono caratterizzati da elevate temperature di equilibrio per l'assorbimento/desorbimento ma da un basso peso molecolare [33].

In tabella viene mostrato il confronto delle proprietà di stoccaggio dell'idrogeno per alcuni degli idruri metallici più comuni [33]:

Idruro	wt.%	p_{eq} [bar]	T [K]
LaNi ₅ H ₆	1.4	2	298
TiV ₂ H ₄	2.60	10	313
FeTiH ₂	1.89	5	303
MgNiH ₄	3.59	1	555

Tabella 3.2: Proprietà di alcuni idruri metallici [33]

3.2 Termodinamica degli idruri

La termodinamica del processo di assorbimento/desorbimento dell'idrogeno ha un'influenza determinante sulle performance del sistema di stoccaggio. Molti dei metalli e delle leghe presentate nel precedente paragrafo reagiscono con l'idrogeno secondo la reazione:



dove, M è un metallo, una soluzione solida o un composto intermetallico, MH_x è il rispettivo idruro, x è il rapporto atomico idrogeno-metallo e Q il calore della reazione. Dato che l'entropia dell'idruro è minore rispetto a quella dei reagenti, la reazione diretta, detta assorbimento, è esotermica mentre la reazione inversa, il desorbimento, è endotermica [45]. Durante la reazione 3.4, si verificano una serie di interazioni intermedie con il metallo illustrate in figura [43]:

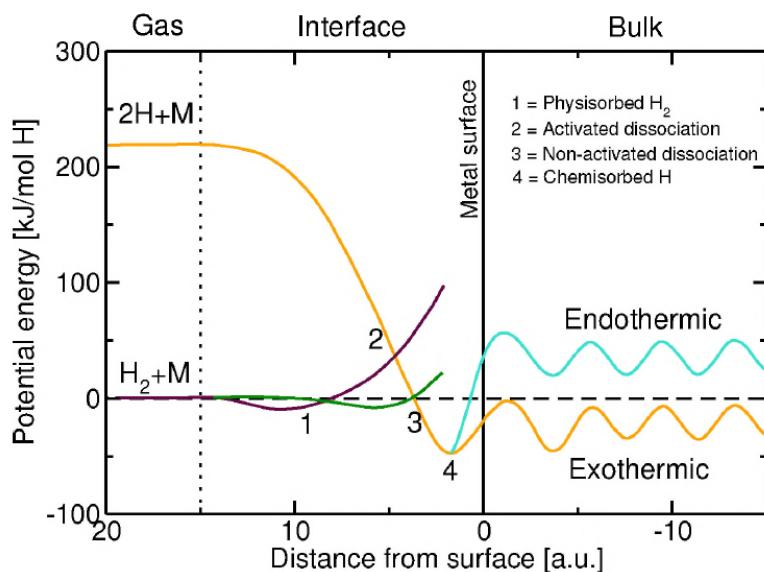


Figura 3.4: Diagramma dell'energia potenziale di *Lennard-Jones* per il chemisorbimento dell'idrogeno nei metalli [43]

In figura la linea arancione indica il potenziale mono-dimensionale dell'atomo di idrogeno mentre il potenziale della molecola H_2 è mostrato in viola. Lontano dalla superficie metallica le due linee sono separate dall'energia di dissociazione, pari a 218 kJ/mol H_2 . La prima interazione che si manifesta tra la generica molecola di idrogeno e la superficie del metallo è dovuta alle forze attrattive di van der Waals. Quando l'idrogeno si avvicina ulteriormente alla superficie del metallo l'energia di potenziale aumenta per via delle forze di repulsione. L'energia di potenziale della molecola di idrogeno finisce per intersecare il potenziale di *Lennard-Jones*: dopo questo punto, è energeticamente favorita la dissociazione della molecola di H_2 in due atomi di idrogeno che creano un legame con la superficie del metallo [43]. Se l'intersezione avviene in corrispondenza di un energia di potenziale maggiore di quella corrispondente alla molecola di idrogeno H_2 , la dissociazione deve essere "attivata" e l'altezza del punto 2 indica la barriera di potenziale del processo (dell'ordine dei $E_{chem} = 20-150$ kJ/mol H_2 [45]); al contrario, se l'intersezione è in prossimità di una energia di potenziale pari a zero non è presente alcuna barriera di potenziale. Dopo la dissociazione, il potenziale di *Lennard-Jones* mostra un minimo (punto 4 in figura) che corrisponde al chemisorbimento sulla superficie del metallo. Se il legame H-M è più stabile rispetto al legame H-H il chemisorbimento è esotermico, endotermico altrimenti [43]. Dopo la dissociazione sulla superficie del metallo, gli atomi di idrogeno si diffondono all'interno del bulk per formare una soluzione solida M-H chiamata fase α [45]. In figura 3.5 è presente una visualizzazione schematica dell'intero processo di assorbimento dell'idrogeno nel metallo, che, riassumendo, si può descrivere attraverso una serie di reazioni "elementari" [43]:

1. Dissociazione-Adsorbimento;
2. Penetrazione attraverso la superficie metallica (punto 3 di figura 3.4);
3. Diffusione nel bulk metallico (punto 4 di figura 3.4);
4. Formazione dell'idruro (punto 5 di figura 3.4).

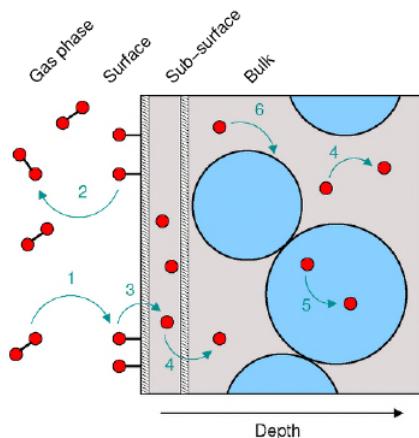


Figura 3.5: Schematizzazione del processo di assorbimento dell'idrogeno nel metallo [43]

Per il desorbimento dell'idrogeno il processo è l'inverso di quello appena descritto.

3.2.1 Diagramma PCI

Gli aspetti termodinamici della reazione di assorbimento/desorbimento dell'idrogeno nei metalli vengono descritti dal diagramma PCI (*pressure-composition-isotherms*), un grafico che mostra la variazione della concentrazione di idrogeno nel metallo in funzione della pressione e della temperatura del sistema:

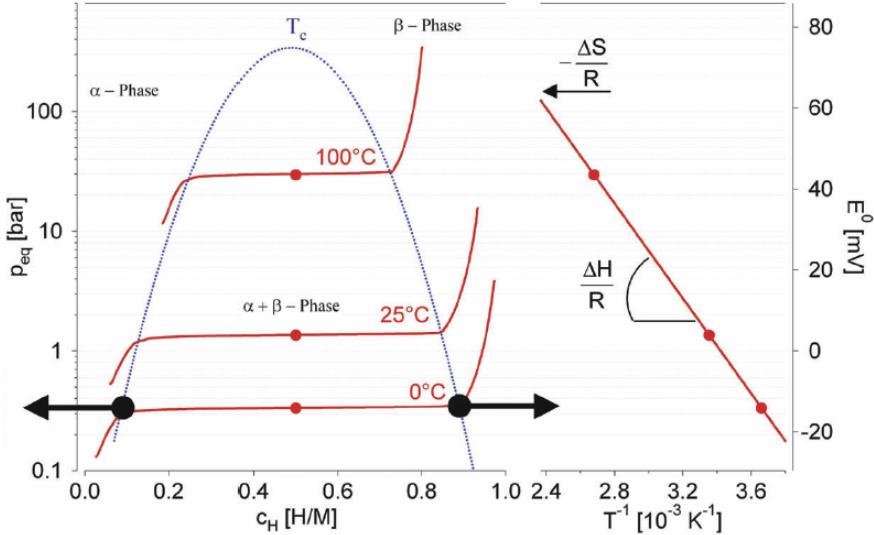


Figura 3.6: Sinistra: diagramma PCI per un generico idruro metallico dell'idrogeno; Destra: Diagramma di van't Hoff per un generico idruro metallico [43]

A basse concentrazioni, aumentando isotermicamente la pressione dell'idrogeno si innesca la sua diffusione nel reticolo cristallino del metallo formando la fase α [41]. Quando viene raggiunto il massimo della solubilità dell'idrogeno nella fase α (per valori del rapporto atomico $H/M=0.1$ [46]) ha inizio la nucleazione della fase β , ovvero il metallo idrurato. A questo punto, si è all'interno della zona chiamata "gap di miscibilità", in cui si ha la co-esistenza delle due fasi α e β . La regione bi-fasica termina nel punto critico caratterizzato dalla temperatura T_c al di sopra della quale si ha la transizione diretta dalla fase α alla fase β . All'interno di questa regione, un incremento ulteriore della pressione dell'idrogeno gassoso non comporta un sostanziale aumento del suo assorbimento nel metallo. Questo fenomeno viene spiegato attraverso la legge delle fasi di Gibbs [41]:

$$f = C - p + 2 \quad (3.5)$$

dove f indica i gradi di libertà del sistema, p il numero delle fasi e C il numero di componenti. Perciò, essendo presenti due componenti (idrogeno e metallo) e tre fasi (α , β e l'idrogeno gassoso) il sistema è caratterizzato da un unico grado di libertà, con conseguente bloccaggio della pressione del sistema (oltre alla temperatura essendo la trasformazione isoterma) [41]. Un aumento della pressione dell'idrogeno

gassoso ha come effetto la sola variazione delle quantità relative di fase α e β . Il plateau di pressione ottenuto caratterizza l'intero processo di assorbimento/desorbimento dell'idrogeno ed identifica quindi la pressione di equilibrio p_{eq} . L'ampiezza del plateau corrisponde alla capacità reversibile di stoccaggio del sistema, cioè la quantità di H_2 che può essere assorbita (in maniera reversibile) dal metallo, indicata con $\Delta(H/M)_r$; la sua posizione ad una data temperatura è indicativa invece della stabilità dell'idruro: più l'idruro è stabile più sono elevate le temperature per ottenere un certo plateau di pressione [43]. La capacità di stoccaggio dell'idrogeno può essere riportata in termini del rapporto atomico (H/M) o come percentuale in peso (wt.%) [41]. Quando si ha la scomparsa della fase α il sistema tornerà a due gradi di libertà: aumentando di nuovo la pressione dell'idrogeno crescerà la concentrazione c_H nel metallo [41].

3.2.2 Equazione di van't Hoff

Per basse pressioni ($p < 100$ bar) l'idrogeno può essere considerato un gas ideale e la costante di equilibrio della reazione 3.4 è:

$$K^{-1} = \frac{p}{p_0} \quad (3.6)$$

Dalla definizione di costante di equilibrio si ha:

$$-RT\ln(K) = \Delta G^0 \quad (3.7)$$

dove $R=8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ è la costante universale dei gas e ΔG^0 è l'energia libera di Gibbs standard di reazione (con lo stato standard corrispondente a $p_0=1\text{bar}$ e $T_0=298\text{K}$):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3.8)$$

Sostituendo la 3.8 nell'equazione 3.7 si ottiene:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad (3.9)$$

dove ΔH^0 e ΔS^0 sono le variazioni di entalpia ed entropia standard, corrispondenti alla transizione $\alpha \rightarrow \beta$ (denominate anche entalpia ed entropia di formazione dell'idruro metallico) [43, 41]. Dalla 3.9, nota come equazione di van't Hoff, si possono costruire le curve di van't Hoff per qualunque idruro metallico tracciando i valori medi del plateau di pressione in funzione del reciproco della temperatura di equilibrio del sistema (grafico a destra di figura 3.6). La pendenza della curva di van't Hoff è pari a $\Delta H/R$ mentre l'intercetta è pari a $-\Delta S/R$. Dato che la variazione di entropia è principalmente legata alla dissociazione delle molecole di idrogeno, può essere approssimata con l'entropia standard dell'idrogeno molecolare $S^0_{H_2}=130.8 \text{ J/K/mol}_{H_2}$

e perciò assume un valore pressoché costante per tutti i sistemi idrogeno-metallo [40]. All'entropia di formazione dell'idruro è associata un quantità di calore data da:

$$\Delta Q = T \Delta S \quad (3.10)$$

dove T è la temperatura di equilibrio corrispondente alla p_{eq} . La stessa quantità di calore deve essere fornita all'idruro metallico per il desorbimento dell'idrogeno (reazione endotermica).

La variazione di entalpia nell'equazione 3.9 caratterizza la stabilità del legame H-M ed assume valori negativi per l'assorbimento (esotermico) e negativi per il desorbimento (endotermico). Proprio la stabilità degli idruri metallici viene usualmente presentata attraverso i plots di van't Hoff, in accordo con la 3.9, come in figura 3.7:

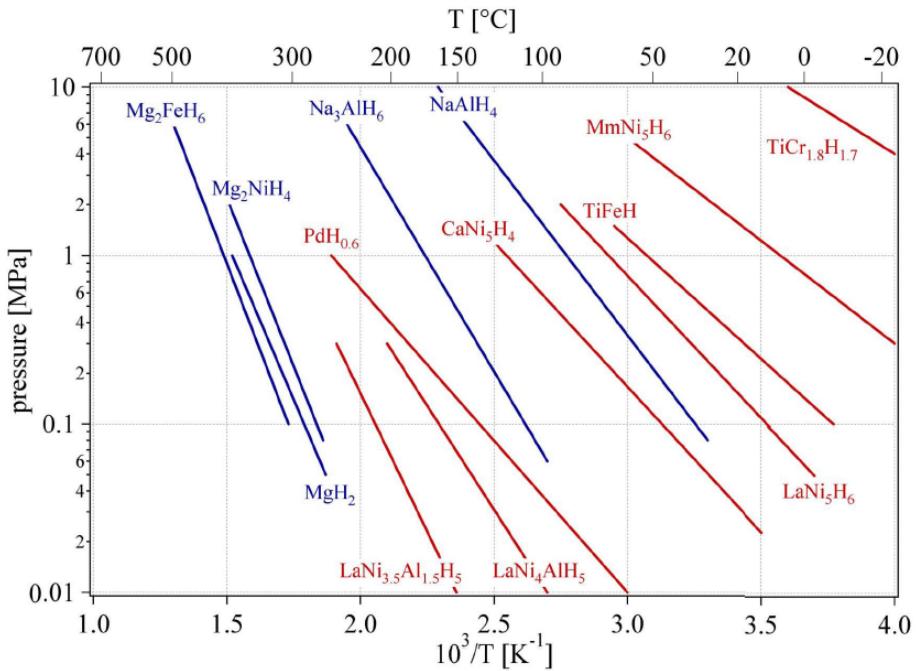


Figura 3.7: Grafici di van't Hoff per alcuni idruri metallici [40]

3.2.3 Isteresi

L'isteresi è un fenomeno per cui il plateau di pressione per l'assorbimento è maggiore rispetto al plateau di pressione per il desorbimento. Ciò comporta la formazione del ciclo di isteresi mostrato in figura:

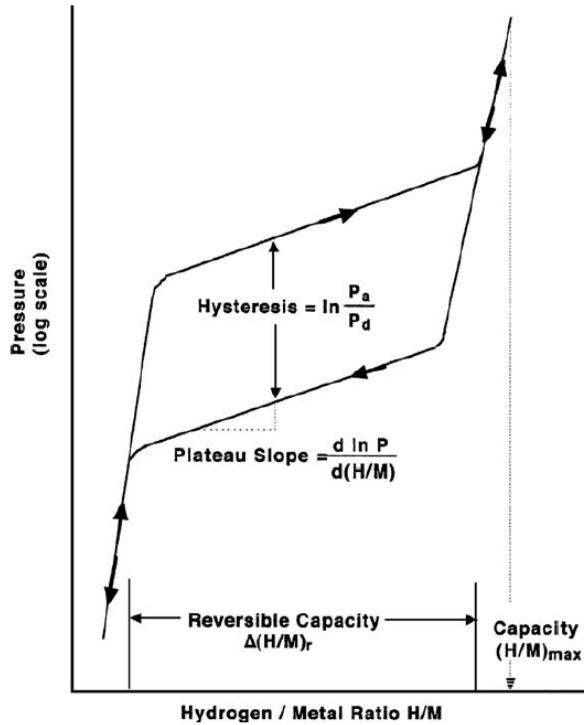


Figura 3.8: Ciclo di isteresi negli idruri metallici [41]

La presenza del ciclo di isteresi può essere spiegata attraverso le diverse energie di deformazione elastica/plastica associate al processo di assorbimento e desorbimento [41]. Quantitativamente, l'isteresi viene rappresentata dalla variazione di energia libera:

$$\Delta G_{H_2} = RT \ln\left(\frac{P_A}{P_D}\right) \quad (3.11)$$

dove P_A e P_D sono le pressioni di equilibrio per l'assorbimento e per il desorbimento. Dalla figura 3.8 si nota come il plateau di pressione non è mai perfettamente piatto ma presenta una pendenza data dalla relazione:

$$slope = \frac{d(\ln P)}{d(H/M)} \quad (3.12)$$

Tale pendenza inoltre non è necessariamente costante lungo tutta l'ampiezza del plateau: la causa principale è legata alla non omogeneità compositzionale dell'idruro. Per le applicazioni pratiche è preferibile che sia il ciclo di isteresi che la pendenza del plateau di pressione vengano ridotti al minimo [41].

3.3 Cinetica chimica

Lo studio della cinetica di reazione permette di stimare, insieme alla termodinamica, la velocità di assorbimento o desorbimento dell'idrogeno all'interno del materiale. Il tasso di assorbimento di idrogeno da parte del metallo, infatti non è un'proprietà esclusivamente dipendente dal materiale impiegato per lo stoccaggio: le dimensioni, la gestione termica del sistema e molti altri parametri termodinamici possono influenzarne la cinetica di reazione.

È opportuno fare una prima distinzione tra la capacità reversibile di stoccaggio (precedentemente introdotta) e la velocità di reazione: la prima è una misura teorica in condizioni di equilibrio termodinamico, indipendente dal tempo impiegato per raggiungere tale equilibrio; il tasso di reazione invece dà informazioni su come e quanto velocemente il sistema raggiunge l'equilibrio e quali fattori influenzano la velocità di assorbimento dell'idrogeno nel metallo. Quindi, in generale un materiale potrebbe avere una elevata capacità di accumulo ma una lenta cinetica di reazione, caratteristica che limiterebbe il suo impiego nelle applicazioni pratiche. Il confronto delle prestazioni degli idruri metallici perciò va fatto non solo in termini di capacità di stoccaggio ma anche rispetto le relative cinematiche di reazione. Un modo comune per poter effettuare tale confronto si basa sul tasso medio d'assorbimento (*average kinetic rate*), definito come il tempo necessario per raggiungere il 95% della saturazione del materiale:

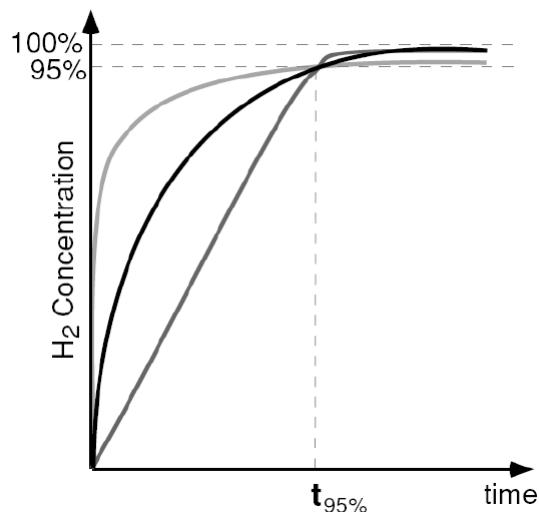


Figura 3.9: Curva di concentrazione di idrogeno in funzione del tempo: in questo esempio i tre materiali hanno differenti cinematiche di reazione ma la stessa concentrazione a $t_{95\%}$ [42]

Come evidenziato in figura, diversi materiali possono avere lo stesso tasso medio di assorbimento ma un comportamento cinetico completamente diverso. Per questo, è importante confrontare anche la forma delle curve di assorbimento.

Molti degli idruri metallici non possono lavorare alle temperature previste dalla termodinamica, in quanto avrebbero una cinetica di reazione troppo lenta. La figura 3.10 mostra le curve di assorbimento e desorbimento del MgH₂:

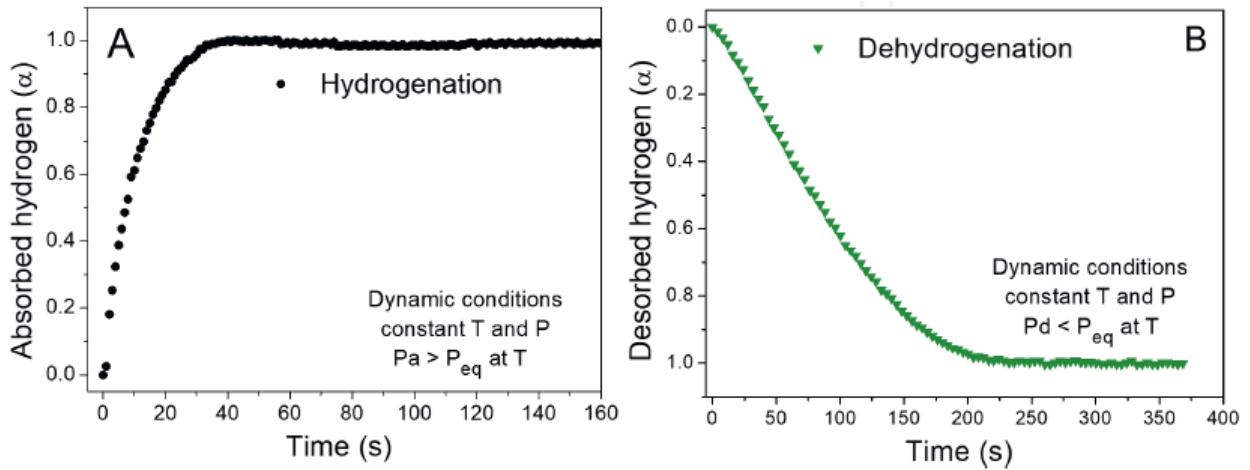


Figura 3.10: Curva di concentrazione di idrogeno per l'assorbimento/desorbimento del MgH₂ [46]

La grandezza α rappresenta il rapporto tra la concentrazione di idrogeno assorbito/desorbito al tempo t rispetto la massima concentrazione di idrogeno che può essere assorbita/desorbita. In condizioni dinamiche (lontane dall'equilibrio termodinamico), la reazione di idrogenazione avviene ad una pressione operativa p_a maggiore della pressione di equilibrio p_{eq} dell'idruro alla temperatura T . Al contrario, per la deidrogenazione in condizioni dinamiche, la pressione operativa deve essere inferiore alla pressione di equilibrio dell'idruro. La procedura per costruire le curve cinetiche di assorbimento/desorbimento consiste nell'introdurre il metallo all'interno di un vessel connesso ad una alimentazione di idrogeno: lentamente viene aumentata (o diminuita) la pressione a temperatura costante fino al raggiungimento di un valore di pressione $p_a > p_{eq}$ che viene mantenuto costante. La misurazione è completata una volta raggiunta la saturazione del materiale ($\alpha=1$) [46].

Per studiare i meccanismi che governano la velocità di carica/scarica dell'idrogeno dagli idruri vengono utilizzati dei modelli matematici. Attraverso il fit dei dati sperimentali con quelli numerici ottenuti dal modello matematico utilizzato, si può risalire al meccanismo che limita la cinetica di reazione dell'idruro [42]. In generale, il rate di assorbimento/desorbimento dell'idrogeno è funzione di temperatura, pressione e morfologia del materiale utilizzato. La cinetica negli idruri metallici può essere modellata matematicamente attraverso la seguente relazione:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)F(p)G(\alpha) \quad (3.13)$$

dove la velocità di reazione $d\alpha/dt$ è espressa in funzione di tre termini dipendenti da temperatura, pressione e dal rapporto α . L'influenza di ciascun contributo sulla cinetica di reazione può essere studiato in maniera indipendente, mantenendo costanti due grandezze per volta. Le dipendenze funzionali dalle tre variabili (T, p, α) possono essere espresse attraverso più funzioni matematiche, ad ognuna delle quali

corrisponde un modello differente. Uno dei modelli più utilizzati, adottato in particolare per lo studio della cinetica di nucleazione sulla superficie e nel bulk del metallo, è quello di *Johnson-Mehl-Avrami* (JMA) [43, 42, 46]:

$$\alpha(t) = 1 - e^{(-kt)^n} \quad (3.14)$$

Le grandezze che descrivono la velocità di nucleazione sono contenute all'interno della costante di velocità della reazione k . La dipendenza di k dalla temperatura è espressa attraverso la relazione di *Arrhenius*:

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (3.15)$$

dove A è un fattore pre-esponenziale, E_A è l'energia di attivazione del processo ed R la costante universale dei gas. Dall'equazione 3.15 si può quindi ricavare l'energia di attivazione E_A della reazione di idrogenazione [42]. Nel diagramma di *Arrhenius* in figura 3.11 viene mostrata ad esempio l'energia di attivazione della reazione di idrogenazione per il $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ [42]:

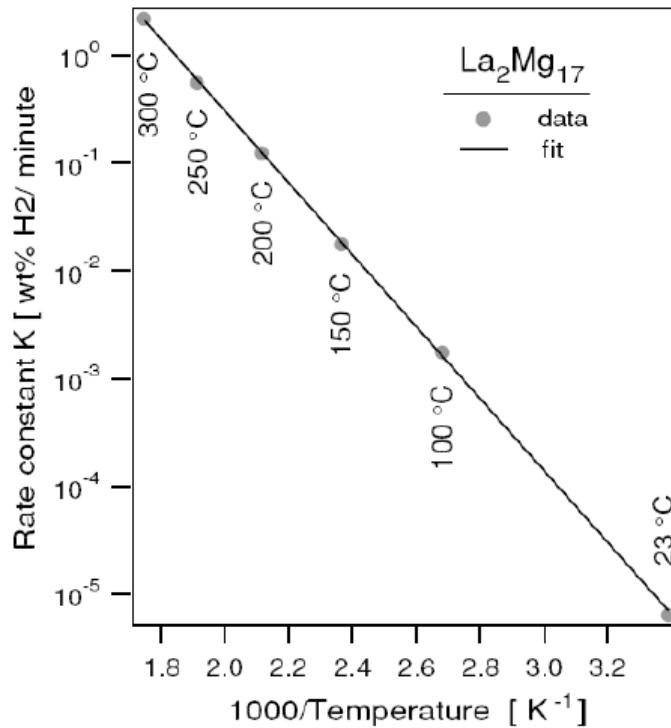


Figura 3.11: Diagramma di *Arrhenius* della costante di reazione k per l'assorbimento dell'idrogeno nel $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ [42]

3.4 Il problema della gestione termica degli idruri metallici

L'utilizzo di idruri metallici per lo stoccaggio dell'idrogeno richiede una delicata gestione termica del sistema: l'energia termica rilasciata/assorbita durante le reazioni di assorbimento/desorbimento può equivalere a circa il 10-20% del potere calorifico

superiore dell'idrogeno, in base al plateau di pressione, alla temperatura di equilibrio e al tipo di materiale impiegato [47]. Questo calore deve essere prontamente smaltito (o fornito) per poter mantenere delle condizioni termodinamiche tali da non compromettere la cinetica del processo. La sfida maggiore è legata all'utilizzo di questi sistemi nelle *Fuel cells*, in quanto è necessario fornire idrogeno in funzione della richiesta dell'utente. Nelle applicazioni mobili il tempo di carica dovrebbe essere il più breve possibile, quindi è necessario smaltire velocemente grandi quantità di calore. Per esempio, per alimentare un sistema di stoccaggio che utilizza un idruro intermetallico AB_2 con 0.9 kg di idrogeno in 10 minuti, è necessaria una potenza di refrigerazione di 13 kW per smaltire il calore di reazione pari a 8 MJ. Per le applicazioni stazionarie, invece, la velocità di ricarica non è un problema vincolante; nonostante ciò, il sistema di stoccaggio dovrebbe essere in grado di assorbire l'idrogeno alla stessa velocità con cui viene fornito/prodotto [47] (ad esempio da un elettrolizzatore). Inoltre, tipicamente gli idruri metallici sono caratterizzati da una bassa conducibilità termica (in un range di 0.1-1 W/mK), la quale compromette la cinetica delle reazioni di assorbimento/desorbimento. Le tecniche più convenzionali adottate per la gestione termica dell'accumulo di idrogeno negli idruri metallici mirano a:

- aumentare la conducibilità termica del letto di idruro tramite matrici metalliche (ad esempio con rame o nichel). Alcuni studi di letteratura hanno dimostrato che l'introduzione di schiume metalliche (MF, *Metal Foams*) nel letto di idruro riduce del 60% i tempi per raggiungere il 90% di saturazione del reattore;
- aumentare la superficie di scambio termico attraverso tubi di raffreddamento interni al sistema o tramite la realizzazione di una serie di alettature (*fins*) esterne al vessel;
- utilizzare un sistema di riscaldamento/raffreddamento attivo (*active cooling*) o passivo come tubi di calore (*heat pipes*);
- immergere il reattore in un fluido refrigerante (ad esempio in acqua) ed utilizzare scambiatori di calore integrati all'interno e/o esterno del sistema.

Il principale limite di alcune di queste tecniche è dovuto alla perdita di efficienza per via dell'ingente dispendio energetico necessario per riscaldare/raffreddare il sistema di stoccaggio.

3.4.1 Materiali a cambiamento di fase

Una delle soluzioni più efficienti per la gestione termica dei sistemi di stoccaggio dell'idrogeno con idruri metallici consiste nell'accumulare il calore generato durante l'assorbimento dell'idrogeno per utilizzarlo durante il desorbimento. Ciò è possibile

mediante sistemi di accumulo termico a calore latente (LHTS, *Latent Heat Thermal Storage*). Questi sistemi sfruttano materiali a cambiamento di fase (PCM, *Phase Changing Materials*) che hanno il grande vantaggio di poter immagazzinare e rilasciare calore in un intervallo di temperature molto ristretto, compreso tra le temperature di fusione e solidificazione del PCM [48].

La figura 3.12 mostra schematicamente il processo di assorbimento del calore negli LHTS [49]:

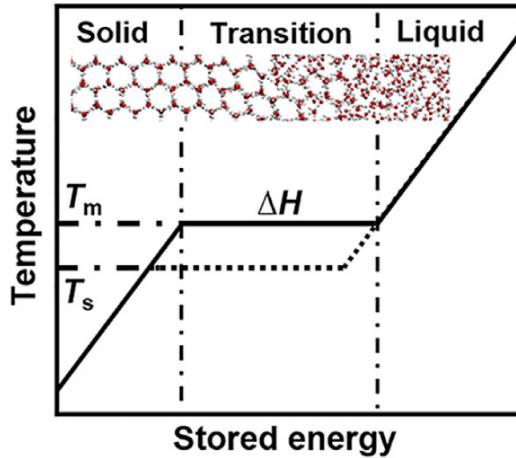


Figura 3.12: Curva transizione di fase solido-liquido di un generico PCM [49]

I PCM permettono di accumulare o rilasciare energia termica a seguito del loro passaggio di fase: si può sfruttare la transizione solido-liquido, liquido-gas o solido-solido (e viceversa). La capacità di accumulo di un sistema LHS con PCM è data dalla relazione [50]:

$$Q = \int_{T_i}^{T_m} mC_p dT + ma_m \Delta h_m + \int_{T_m}^{T_f} mC_p dT \quad (3.16)$$

dove Q [J] è il calore immagazzinato nel sistema, m è la massa di PCM [kg], c_p è il calore specifico del materiale [J/kgK], Δh_m è il calore di fusione per unità di massa [J/kg] e a_m è la frazione di massa fusa. Le temperature T_i e T_f sono rispettivamente la temperatura iniziale e finale del sistema mentre T_m è la temperatura di fusione del materiale. I PCM possono essere suddivisi in tre principali gruppi in funzione del range di temperatura caratteristico della transizione di fase del materiale [51]:

1. **PCM a bassa temperatura:** caratterizzati da una temperatura di transizione di fase inferiore ai 15°C. Vengono impiegati principalmente per l'industria alimentare;
2. **PCM a media temperatura:** sono i più comuni, con una temperatura di transizione di fase tra i 15-90°C. Vengono impiegati nell'industria tessile, per

applicazioni mediche, nell'elettronica e nell'edilizia;

3. **PCM ad alta temperatura:** la transizione di fase per questi materiali avviene sopra i 90°C e trovano impiego in applicazioni industriali ed aerospaziali.

Le applicazioni dei PCM con transizione solido-gas o liquido-gas sono molto limitate nei sistemi di accumulo termico a causa delle elevate variazioni di volume associate al passaggio di stato del materiale. Delle variazioni significativamente inferiori, tipicamente del 10%, si verificano impiegando PCM con transizione solido-solido o solido-liquido [51]. Nella transizione solido-solido il calore assorbito dal PCM produce un riarrangiamento della forma cristallina del materiale. Idealmente un PCM dovrebbe possedere una serie di caratteristiche termofisiche, cinetiche e chimiche [51, 50]:

- **Proprietà termofisiche:** il materiale dovrebbe avere una temperatura di fusione compatibile con le condizioni di operatività del sistema di accumulo termico. Per massimizzare la quantità di calore assorbito dal PCM e contemporaneamente minimizzare le dimensioni del sistema, è richiesto un elevato calore latente per unità di volume. Per velocizzare l'accumulo/rilascio di calore dal sistema, il PCM dovrebbe avere una conducibilità termica più alta possibile (per entrambe le fasi). È richiesta inoltre una piccola variazione di volume del materiale durante la transizione di stato;
- **Proprietà cinetiche:** il materiale deve possedere un'elevata velocità di nucleazione e un adeguato tasso di cristallizzazione. Bisogna evitare poi il fenomeno del sottoraffreddamento (*subcooling*), a causa del quale il PCM viene mantenuto allo stato liquido nonostante la temperatura sia inferiore a quella di solidificazione;
- **Proprietà chimiche:** il PCM deve essere chimicamente stabile e deve essere in grado di compiere numerosi cicli di fusione/solidificazione. Non deve essere corrosivo, tossico o infiammabile sia per ragioni di sicurezza sia per compatibilità con i materiali strutturali dell'intero sistema di accumulo termico.

Allo stato attuale non vi sono materiali in grado di garantire contemporaneamente tutte queste caratteristiche. Ad esempio, la maggior parte dei PCM ha una conducibilità termica piuttosto bassa, dell'ordine di 1 W/mK (per confronto, i metalli hanno una conducibilità termica dell'ordine dei 100 W/mK) e per questo si sta studiando la possibilità di integrare nel PCM delle matrici o particelle di materiali ad elevata conducibilità per migliorarne le performance nello scambio termico. In figura 3.13 sono mostrate le principali tipologie di PCM [50]:

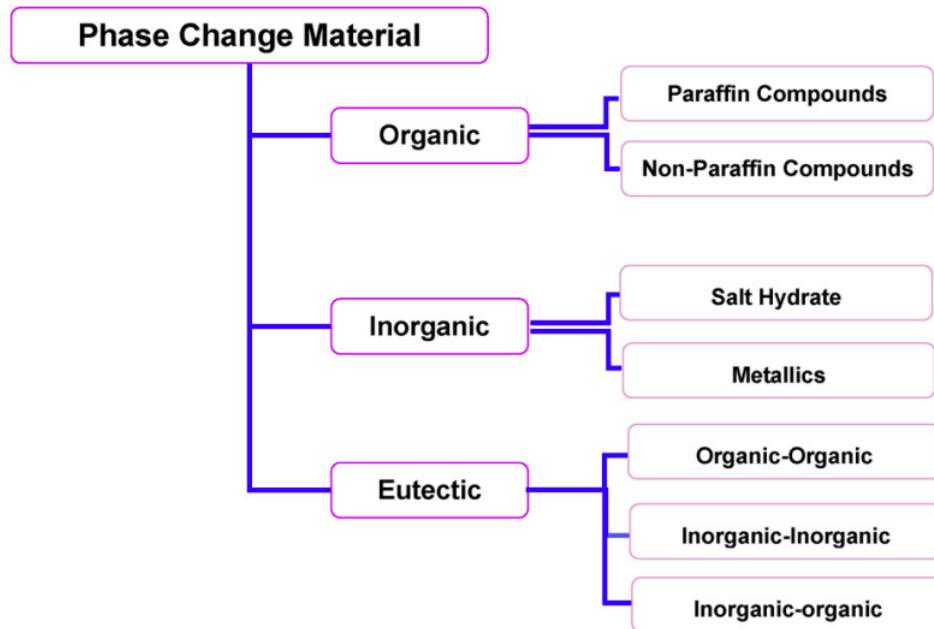


Figura 3.13: Classificazione dei PCM [50]

Con riferimento alla figura 3.13, i materiali che ad oggi trovano maggiore impiego come sistemi LHTS sono quelli organici ed inorganici, di cui vengono di seguito presentate le rispettive caratteristiche.

3.4.2 PCM organici

I PCM organici sono materiali che riescono ad effettuare più cicli di fusione-solidificazione senza segregazione e degradazione nel tempo del calore latente di fusione. Inoltre, solidificano senza o con un minimo sottoraffreddamento e sono tendenzialmente poco corrosivi [50, 52]. Come mostrato in figura 3.13, i PCM organici vengono distinti in paraffine e non-paraffine.

Le paraffine

Le paraffine sono una miscela di idrocarburi solidi, prevalentemente alcani, le cui molecole presentano catene lineari, contenenti in genere da 20 a 40 atomi di carbonio, del tipo $\text{CH}_3\text{-}(\text{CH}_2)\text{-}\text{CH}_3$. Sono tipicamente ricavate dal petrolio e si presentano come una sostanza cerosa bianca, insolubile in acqua e negli acidi.

La cristallizzazione della catena (CH_3) rilascia un'ingente quantità di calore latente. Sia la temperatura di fusione che il calore latente aumentano con la lunghezza della catena molecolare (cioè con il numero di atomi di carbonio) [50]. Il loro potenziale come materiale per l'accumulo termico deriva dall'ampio range di temperature a cui possono operare, dalla loro economicità e non corrosività. Inoltre, fino a temperature di 500°C sono sostanze inerti e stabili, e mostrano modeste variazioni di volume durante la fusione. Le paraffine più comuni hanno un calore latente di fusione pari a 200-300 kJ/kg e temperature di fusione che vanno da 5.5°C (con 14 atomi

di carbonio) fino a 75.9°C (34 atomi di carbonio). Queste sostanze presentano però anche alcuni svantaggi come la bassa conducibilità termica (dell'ordine dei 0.2 W/mK), la non compatibilità con container plastici ed una moderata infiammabilità [52].

Le non-paraffine

Le non-paraffine rappresentano la categoria di materiali a cambiamento di fase numericamente più grande, e hanno quindi proprietà differenti da sostanza a sostanza. I PCM organici non-paraffinici si dividono in: acidi grassi, esteri ed alcoli [50]. Questi materiali hanno un costo pari a 2-2.5 volte quello delle paraffine "technical grade" [50] e sono mediamente corrosivi ed infiammabili, pertanto non dovrebbero essere esposti a temperature troppo elevate o ad agenti ossidanti. Gli acidi grassi, costituiti da catene di carbonio del tipo $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$, si trovano a livello naturale in molte alghe e negli oli [53] e vengono distinti in saturi ed insaturi a seconda del tipo di legame C-C (semplice o multiplo rispettivamente). La maggioranza degli acidi grassi hanno un numero di atomi di carbonio che varia da 3 a 9, un punto di fusione di 17-74°C e un calore latente di fusione di circa 150-220 J/g [53]. Gli esteri, poco diffusi commercialmente, sono formati dalla combinazione di acidi ed alcoli e possono essere generati a partire da fonti rinnovabili di origine vegetale o animale. Presentano un ampio range di temperature di fusione, da -25°C e 100°C, e hanno un calore latente di fusione di circa 50-100 J/g [53]. Infine, i poli-alcoli hanno entalpie di fusione di 100-400 kJ/kg e temperature di transizione di fase da -15°C fino a 250°C. Avendo origine naturale non sono tossici ma, a causa di alcune criticità come il sottoraffreddamento, la stabilità chimica alle elevate temperature, gli elevati costi e fenomeni di isteresi, il loro impiego come sistemi di accumulo termico è piuttosto limitato.

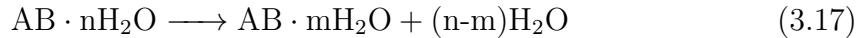
In tabella 3.3 sono illustrate alcune proprietà delle paraffine e degli acidi grassi impiegati come PCM:

Nome	Tipo	L_f [kJ/kg]	C_p [kJ/kg]	T_f [°C]
Ottadecano	Paraffina	244	2150 (sol), 2180 (liq)	29
Eneicosano	Paraffina	294.9	2386 (liq)	41
Tetracosano	Paraffina	207.7	2924 (liq)	51.5
Acido oleico	Acidi grassi	75.5	1744 (liq)	13
Acido palmitico	Acidi grassi	185	2200 (sol), 2480 (liq)	64
Acido stearico	Acidi grassi	202	2830 (sol), 2380 (liq)	69

Tabella 3.3: Proprietà di alcuni PCM organici [52]

3.4.3 PCM non organici: i sali idrati

I sali idrati sono solidi cristallini formati da sali inorganici ed acqua, con formula $AB \cdot nH_2O$, e rappresentano il più importante gruppo di PCM per l'accumulo termico. I cristalli idrati possono scomporsi in un sale meno idrato e acqua (3.17) oppure nella loro forma anidra (3.18) [50]:



Queste sostanze hanno una struttura chimica tridimensionale che permette di allocare le molecole d'acqua all'interno del reticolo cristallino. I sali e i sali idrati hanno un ampio range di temperature di fusione, da 10°C a 900°C: non vengono impiegati nelle applicazioni a bassa temperatura (sotto i 100°C), dove le loro caratteristiche termofisiche si sovrappongono con quelle dei PCM organici [52]. I PCM inorganici divengono invece la prima scelta per le applicazioni ad alta temperatura, come per gli impianti CSP (*Concentrating Solar Plants*). Le principali qualità dei sali idrati sono l'elevato calore latente di fusione per unità di volume, una buona conducibilità termica e le ridotte variazioni di volume durante la transizione di fase. Presentano poi una densità maggiore rispetto ai PCM organici, e ciò può essere un vantaggio o svantaggio a seconda dell'applicazione; in linea generale possono accumulare una maggiore quantità di calore per unità di massa ma sono caratterizzati da un peso superiore che ne limita le potenzialità di applicazione. Tra gli svantaggi più penalizzanti, invece, è presente il problema della fusione incongruente, causata dal fatto che l'acqua rilasciata dalla cristallizzazione non è sufficiente per disciogliere tutta la fase solida presente. Inoltre, molti sali idrati hanno modeste proprietà di nucleazione che portano al *subcooling* del liquido prima che inizi la cristallizzazione. Ulteriori problemi sono legati alla loro stabilità e tendenza ad attaccare chimicamente differenti materiali di rivestimento.

In tabella 3.4 sono riportate le proprietà termofisiche dei PCM inorganici più comuni:

Formula chimica	T_f [°C]	L_f [kJ/kg]	ρ [kg/m ³]
MgCl ₂ ·6H ₂ O	117	168.6	1450(liq), 1569 (sol)
CaCl ₂ ·6H ₂ O	29	170-192	1562 (liq), 1802 (sol)
NaSO ₄ ·10H ₂ O	32	251	1485 (sol)
NaNO ₃	307	172	2260 (sol)
KNO ₃	333	266	2110 (sol)

Tabella 3.4: Proprietà di alcuni PCM inorganici [52]

Capitolo 4

Caso studio: analisi CFD di un sistema integrato MH-PCM per l'accumulo di idrogeno

In questo capitolo è presentata un'analisi CFD (*Computational Fluid Dynamics*) delle prestazioni di un reattore per l'accumulo di idrogeno a bassa temperatura ($\text{LaNi}_5\text{-H}_2$) accoppiato a materiali a transizione di fase. Lo studio in esame si pone come naturale proseguimento del lavoro di Krastev e Bartolucci [54], estendendo i loro risultati anche per la fase di desorbimento e aggiungendo delle considerazioni sulla tipologia di discretizzazione spaziale adottata per il dominio di calcolo. Grazie al software commerciale *ANSYS Fluent* è stato sviluppato un modello CFD 2D che permette di simulare il processo di idrogenazione e deidrogenazione nel reattore: in particolare, dato che in *Fluent* non è implementata nativamente la cinetica chimica degli idruri metallici, sono state scritte ad-hoc delle UDFs (*User Defined Functions*) per tenere conto della cinetica di assorbimento/desorbimento e del rilascio/assorbimento del calore di reazione. L'obiettivo principale è quello di determinare le performances di stoccaggio del sistema, stabilendo:

- l'influenza delle proprietà termofisiche di differenti PCM (organici ed inorganici);
- l'influenza della geometria del reattore, cambiandone il design ma vincolando i volumi a disposizione dell'idruro e del PCM e mantenendo la stessa superficie di scambio termico.

Inoltre, si approfondiranno alcune questioni attualmente aperte in letteratura: come osservato in [54], molti studi di simulazione sullo stoccaggio dell'idrogeno in sistemi MH-PCM [48, 55] assumono nei loro modelli che l'effetto di convezione naturale durante la fusione/solidificazione del PCM sia trascurabile, senza effettivamente giustificarlo. Pertanto, nelle analisi svolte è stata considerata la convezione naturale associata all'effetto di galleggiamento (*buoyancy*) nel PCM. Una seconda assunzione

ricorrente è quella di imporre che le proprietà termofisiche del PCM siano costanti ed uniformi, anche tra la fase solida e liquida del materiale e talvolta in assenza di opportune misurazioni delle proprietà stesse. Nel capitolo verrà presentato il sistema oggetto di studio, a partire dalle geometrie utilizzate fino alle ipotesi alla base del modello di simulazione. Successivamente saranno mostrati i modelli matematici che caratterizzano il sistema MH-idrogeno ed il PCM per passare poi al setup numerico delle simulazioni in assorbimento e desorbimento. Conclusa la fase preliminare dedicata alla metodologia dell'analisi, verrà validato il modello in assorbimento e desorbimento tramite dei confronti con riferimenti di letteratura e verranno quindi esposti i principali risultati delle simulazioni. Si conclude infine con un riepilogo dell'intero caso studio, cercando di sintetizzare i risultati fondamentali ottenuti.

4.1 Descrizione del problema

Il sistema è costituito da un reattore cilindrico assialsimmetrico che si presenta con le due differenti configurazioni mostrate in figura 4.1:

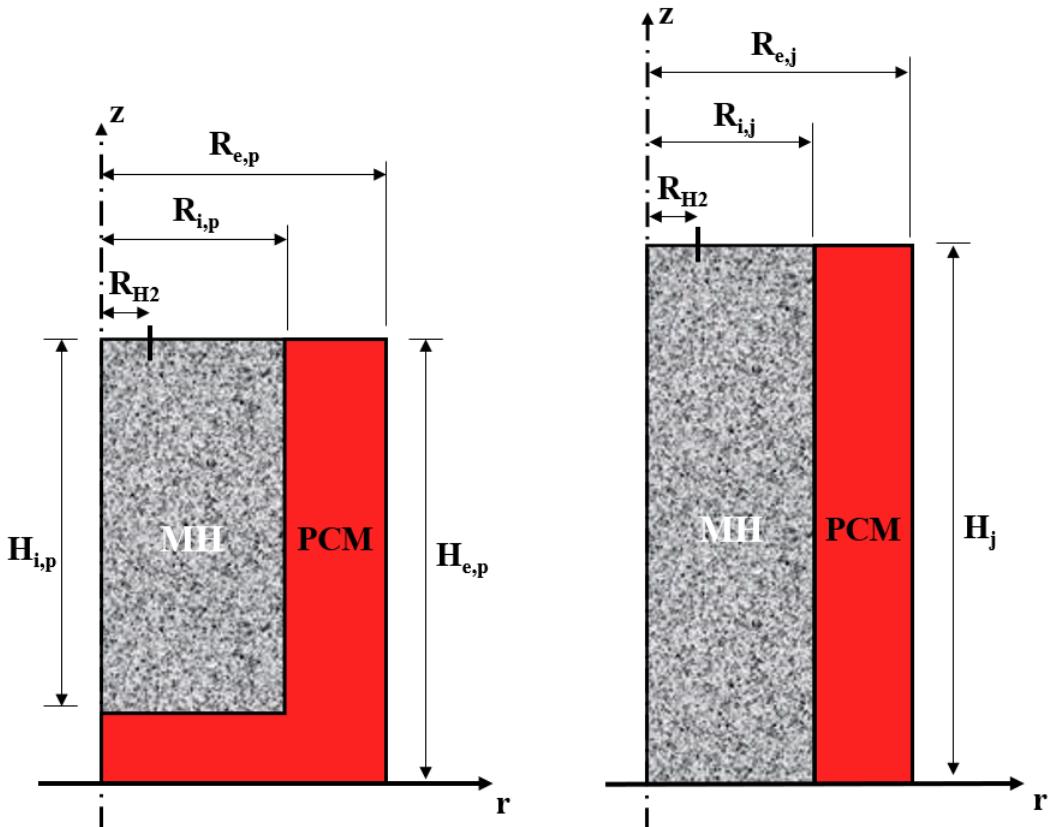


Figura 4.1: Geometrie reattore MH-PCM: a sinistra la configurazione *pool* e a destra la configurazione *jacket*. Gli assi z ed r indicano rispettivamente l'asse di simmetria del reattore e la direzione radiale del sistema [54]

In tabella 4.1 vengono riportate le dimensioni caratteristiche del reattore in entrambe le configurazioni:

Parametri	Descrizione	Valore
R_{H_2}	Raggio inlet reattore	0.5 cm
R_{ip}	Raggio interno (<i>pool</i>)	2.5 cm
R_{ep}	Raggio esterno (<i>pool</i>)	3.8 cm
R_{ij}	Raggio interno (<i>jacket</i>)	2.1 cm
R_{ej}	Raggio esterno (<i>jacket</i>)	3.45 cm
H_{pi}	Altezza interna (<i>pool</i>)	6 cm
H_{pe}	Altezza esterna (<i>pool</i>)	7 cm
H_j	Altezza (<i>jacket</i>)	8.5 cm
V_{MH}	Volume MH (frazione solida)	$\sim 59 \text{ cm}^3$
V_{PCM}	Volume PCM	$\sim 200 \text{ cm}^3$
A_{HE}	Superficie scambio termico MH-PCM	$\sim 113 \text{ cm}^2$

Tabella 4.1: Parametri geometrici per le configurazioni del reattore MH-PCM [54]

Verranno confrontate le prestazioni di tre differenti PCM: il PCM1 è un sale idrato inorganico ($\text{LiNO}_3\text{-}3\text{H}_2\text{O}$) mentre il PCM2 (inorganico) e PCM3 (organico) sono materiali commerciali studiati per applicazioni di tipo LHTES. Le proprietà di ogni PCM sono riportate in tabella 4.2:

Parametri	PCM1	PCM2	PCM3
	($\text{LiNO}_3\text{-}3\text{H}_2\text{O}$)	(SP29)	(RT28HC)
$C_{pl,PCM} [\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}]$	2770	2000	2000
$C_{ps,PCM} [\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}]$	1730	2000	2000
$L_f [\text{J kg}^{-1}]$	296000	132000	224000
$T_m [\text{K}]$	303	302	301
$T_{solidus} [\text{K}]$	302	301	300
$T_{liquidus} [\text{K}]$	304	303	302
$\lambda_{l,PCM} [\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}]$	0.58	0.5	0.2
$\lambda_{s,PCM} [\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}]$	1.32	0.5	0.2
$\mu_{PCM} [\text{Pa s}]$	0.0042	0.05	0.0031
$\rho_{l,PCM} [\text{kg m}^{-3}]$	1780	1500	770
$\rho_{s,PCM} [\text{kg m}^{-3}]$	2140	1550	880
$\beta [\text{K}^{-1}]$	0.00085	0.0005	0.001

Tabella 4.2: Proprietà termofisiche dei tre PCM [54]

Per l'analisi è stata adottata la seguente serie di ipotesi e vincoli [54]:

- a. il reattore è rappresentato da geometrie 2D assialsimmetriche;
- b. i volumi occupati dall'idruro e dal PCM sono mantenuti costanti per entrambe le geometrie e per tutti i PCM;
- c. la superficie di scambio termico è costante per entrambe le geometrie e per tutti i PCM;
- d. le pareti esterne del reattore, ad eccezione dell'inlet, sono considerate adiabatiche;
- e. le fasi di carica e scarica dell'idrogeno nel reattore avvengono ad una pressione nota e costante;
- f. si assume che l'idrogeno segua la legge dei gas ideali;
- g. l'idruro è considerato un mezzo poroso ed isotropo, con porosità e permeabilità uniformi;
- h. all'interno del sistema $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ si assume localmente l'equilibrio termico;
- i. durante la fusione/solidificazione del PCM sono considerati sia lo scambio termico per conduzione sia la convezione associata al galleggiamento;
- j. la densità dei PCM è considerata costante ed uguale al valore medio tra le densità del solido e del liquido;
- k. le altre proprietà termofisiche dei PCM variano con la temperatura in accordo con i dati a disposizione.

I vincoli *b* e *c* permettono di fare un confronto delle prestazioni termiche dei PCM a parità di volume e di valutare gli effetti di differenti geometrie con un rapporto superficie-volume fissato. Le assunzioni *e-h* invece sono considerate standard per i modelli di assorbimento/desorbimento dell'idrogeno in idruri metallici. Riguardo il punto *g*, è pratica comune ricavare sperimentalmente i valori medi di porosità e permeabilità per poi utilizzarli nei modelli numerici. L'ipotesi *h* è stata già approfondita in letteratura, in modo particolare per il sistema $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$: assumere l'equilibrio termico nel sistema solido-gas è una rappresentazione sufficientemente vicina alla sua effettiva evoluzione termica. Il punto *i* è stato precedentemente introdotto: molti lavori in letteratura tendono a tralasciare gli effetti di *buoyancy*, sostenendo che la convezione sia essenzialmente trascurabile durante i processi di fusione/solidificazione del PCM, senza però giustificarlo/dimostrarlo. Per l'ipotesi *j*, la variazione di densità può essere significativa sia per i PCM organici che inorganici ma studi precedenti hanno mostrato che non influisce di per sé sui fenomeni

termici nel PCM. Con il punto k , infine, si vuole verificare se la variazione di proprietà quali λ , C_p o loro combinazioni (come la diffusività termica α) possa avere un impatto rilevante sull'evoluzione del campo di temperatura e pertanto sarà oggetto di approfondimento nel capitolo dedicato ai risultati.

4.2 Metodologia numerica in Fluent

Prima di entrare nel merito delle equazioni che caratterizzano i processi di assorbimento/desorbimento dell'idrogeno nell'idruro, viene riportata una breve descrizione della metodologia numerica utilizzata in *ANSYS Fluent*. Si supponga che la variazione della generica grandezza Φ sia descritta da un polinomio del tipo [56]:

$$\Phi = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_m x^m \quad (4.1)$$

Anziché ricavare esplicitamente tutti i coefficienti dell'equazione, i metodi numerici si concentrano nel valutare la grandezza Φ solamente in dei punti di interesse, ottenendo un set finito di valori, a partire dai quali può essere ricostruita la distribuzione spaziale della variabile. In questo modo si rimpiazza "l'informazione continua" contenuta nella soluzione esatta della 4.1 con una "informazione discreta" rappresentata dai valori assunti dalla variabile dipendente in specifici punti del dominio chiamati nodi. Le equazioni algebriche associate alle variabili incognite ai nodi vengono quindi chiamate equazioni discretizzate. Un punto chiave per passare dalle equazioni continue a quelle discretizzate è l'assunzione fatta sul profilo di variazione della grandezza Φ tra un nodo e l'altro. In generale, sia la scelta del metodo di discretizzazione delle equazioni sia le assunzioni sui profili di variazione locale assumono un'importanza fondamentale ai fini di una corretta descrizione del fenomeno fisico che si intende studiare. Nello specifico, *ANSYS Fluent* sfrutta il metodo dei volumi finiti per convertire l'equazione differenziale per il trasporto della generica grandezza scalare in un'equazione algebrica che può essere risolta numericamente. Il primo passo del metodo consiste nel suddividere il dominio fisico in un numero finito di volumi di controllo e, per ciascuno di questi, integrare l'equazione di trasporto della grandezza scalare. Per esempio, la discretizzazione delle equazioni di governo può essere descritta considerando l'equazione di trasporto della generica variabile scalare Φ nel dominio spazio-temporale [57]:

$$\frac{\partial \rho \Phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \Phi \vec{v}) = \nabla \cdot (\Gamma \nabla \Phi) + S_\Phi \quad (4.2)$$

in cui i vari termini rappresentano:

- velocità di variazione della proprietà Φ in un particella materiale elementare (con ρ densità della particella);
- flusso specifico di Φ uscente dalla particella elementare;
- flusso specifico di Φ dovuto alla diffusione (con Γ coefficiente di diffusione);
- incremento specifico di Φ dovuto a sorgenti generiche.

Per passare dalla forma differenziale alla forma integrale, si integra la 4.2 su un volume di controllo di riferimento:

$$\int_{CV} \frac{\partial(\rho\Phi)}{\partial t} dV + \int_{CV} \nabla \cdot (\rho\Phi \vec{v}) dV = \int_{CV} \nabla \cdot (\Gamma \nabla \Phi) dV + \int_{CV} S_\Phi dV \quad (4.3)$$

Applicando il teorema di Gauss ad alcuni termini della precedente equazione si ottiene:

$$\int_{CV} \frac{\partial(\rho\Phi)}{\partial t} dV + \int_{CV} (\rho\Phi \vec{v}) \cdot d\vec{A} = \int_{CV} (\Gamma \nabla \Phi) \cdot d\vec{A} + \int_{CV} S_\Phi dV \quad (4.4)$$

la quale costituisce la forma base dell'equazione di trasporto impiegata per l'applicazione del metodo dei volumi finiti in *Fluent*. Ad ogni termine nell'equazione è associato il seguente significato fisico (da sinistra verso destra) [56]:

- velocità di accumulo della proprietà Φ all'interno del volume di controllo;
- bilancio netto del flusso convettivo di Φ attraverso la superficie di contorno del volume di controllo (termine convettivo);
- bilancio netto del flusso diffusivo di Φ attraverso la superficie di contorno del volume di controllo (termine diffusivo);
- incremento di Φ dovuto a sorgenti generiche all'interno del volume di controllo.

Con riferimento alla generica cella di calcolo, la forma discretizzata dell'equazione 4.4 assume la forma [57]:

$$\frac{\partial \rho \Phi}{\partial t} V + \sum_f^{N_f} (\rho_f \vec{v}_f \Phi_f) \cdot \vec{A}_f = \sum_f^{N_f} (\Gamma_f \nabla \Phi_f) \cdot \vec{A}_f + S_\Phi V \quad (4.5)$$

dove V è il volume della cella, f indica la generica faccia della cella e N_f rappresenta il numero di facce. L'equazione 4.5 contiene sia il valore nodale della variabile incognita Φ sia i valori nodali delle celle vicine. Questa equazione, in generale, può essere non lineare rispetto a queste variabili. Una sua forma linearizzata può essere scritta come:

$$a_p \Phi = \sum_{nb} a_{nb} \Phi_{nb} + b \quad (4.6)$$

dove il pedice nb (*neighbour*) si riferisce alle celle adiacenti a quella di riferimento. Equazioni simili possono essere scritte per ciascuna cella del dominio discretizzato (*mesh*). Si ottiene quindi un sistema di equazioni algebriche che viene risolto dal software tramite metodi di algebra lineare "parenti" del metodo di eliminazione di Gauss.

4.2.1 Discretizzazione spaziale

I valori discreti della generica grandezza scalare Φ vengono allocati da *ANSYS Fluent* al centro delle celle. Per stabilire i valori Φ_f all'interfaccia della cella, ad esempio nel caso dei termini convettivi, viene utilizzato lo schema di interpolazione *upwind*. Questo schema è direzionale, poiché all'interfaccia viene assegnato un valore di Φ pari a quello del nodo immediatamente a monte rispetto al verso del flusso convettivo. In particolare, per il caso in esame è stato impiegato uno schema *upwind* del secondo ordine, in cui il valore all'interfaccia Φ_f è ottenuto attraverso la seguente espressione [57]:

$$\Phi_f = \Phi + \nabla \Phi \cdot \vec{r} \quad (4.7)$$

dove Φ e $\nabla \Phi$ sono rispettivamente il valore dell'incognita a centro cella ed il suo gradiente nella cella a monte, mentre \vec{r} è il vettore posizione dal centro della cella a monte verso l'interfaccia.

4.2.2 Discretizzazione temporale

Dato che il problema oggetto di studio prevede delle simulazioni transitorie, le equazioni di governo devono essere discretizzate oltreché rispetto lo spazio anche rispetto il tempo. Ciò implica l'integrazione di ciascun termine nell'equazione differenziale 4.4 sul generico intervallo temporale finito (time-step) Δt . Una espressione generica per l'evoluzione temporale della variabile Φ è data da [57]:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = F(\Phi) \quad (4.8)$$

dove la funzione F include una qualsiasi discretizzazione spaziale. Con una discretizzazione temporale al primo ordine si ottiene:

$$\frac{\Phi^{n+1} - \Phi^n}{\Delta t} = F(\Phi) \quad (4.9)$$

con:

- $n+1$ = valore di Φ al tempo $t+\Delta t$;
- n = valore di Φ al tempo t .

Una volta che è stata discretizzata la derivata temporale di Φ , è necessario scegliere a quale istante temporale valutare $F(\Phi)$. Nel caso studio è stata utilizzata una integrazione temporale implicita (*Implicit Time Integration*), in cui $F(\Phi)$ è valutata al tempo $t+\Delta t$:

$$\frac{\Phi^{n+1} - \Phi^n}{\Delta t} = F(\Phi^{n+1}) \quad (4.10)$$

4.3 Modello matematico del letto di idruro metallico

In accordo con l'ipotesi di equilibrio termico locale, l'equazione dell'energia per il sistema MH-gas può essere scritta come:

$$(\rho C_p)_{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot [\vec{v}(\rho C_{p,g} T)] = \nabla \cdot (\lambda_{\text{eff}} \nabla T) + S_E \quad (4.11)$$

dove, rispetto la forma più generale dell'equazione dell'energia, viene trascurato il calore generato dall'attrito viscoso ed il lavoro di compressione. La capacità termica e la conduttività termica vengono calcolate come media dei rispettivi valori assunti dal solido e dal gas:

$$(\rho C_p)_{\text{eff}} = \epsilon \rho_g C_{p,g} + (1 - \epsilon) \rho_s C_{p,s} \quad (4.12)$$

$$\lambda_{\text{eff}} = \epsilon \lambda_g + (1 - \epsilon) \lambda_s \quad (4.13)$$

Con i pedici g ed s si fa riferimento alle proprietà del solido (idruro) e del gas (idrogeno), riportate in tabella 4.3. Con i valori riportati in tabella 4.3 la conduttività termica effettiva risulta pari a 1.09 W/mK. Il termine sorgente nell'equazione 4.11 dipende dal tasso di assorbimento/desorbimento dell'idrogeno e dall'entalpia di reazione:

$$S_E = m_{H_2} [\Delta H_R + T(C_{p,g} - C_{p,s})] \quad (4.14)$$

La massa di idrogeno assorbita/desorbita per unità di tempo e per unità di volume è definita positiva per l'assorbimento e negativa per il desorbimento [58]. In questo

modello, la reazione può essere di idrogenazione o deidrogenazione a seconda che la pressione locale dell'idrogeno sia maggiore/minore della pressione di equilibrio:

$$\dot{m}_{\text{H}_2} = C_a \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \ln\left(\frac{p_g}{p_{\text{eq},a}}\right) (\rho_{\text{sat}} - \rho_s) > 0, \quad \text{per } p_g > p_{\text{eq},a} \quad (4.15)$$

$$\dot{m}_{\text{H}_2} = 0, \quad \text{per } p_{\text{eq},a} > p_g > p_{\text{eq},d} \quad (4.16)$$

$$\dot{m}_{\text{H}_2} = C_d \left(-\frac{E_d}{RT} \right) \left(\frac{p_g - p_{\text{eq},d}}{p_{\text{eq},d}} \right) (\rho_s - \rho_{\text{emp}}) < 0, \quad \text{per } p_g < p_{\text{eq},d} \quad (4.17)$$

Nelle equazioni 4.15 e 4.17 i parametri C_a , C_d sono le costanti di reazione per l'assorbimento e desorbimento; analogamente, E_a e E_d rappresentano l'energia di attivazione per i due processi. Le pressioni di equilibrio sono calcolate dall'equazione di van't Hoff come funzione della temperatura del sistema:

$$\ln\left(\frac{p_{\text{eq},a}}{p_{\text{ref}}}\right) = A_a - \frac{B_a}{T} \quad (4.18)$$

$$\ln\left(\frac{p_{\text{eq},d}}{p_{\text{ref}}}\right) = A_d - \frac{B_d}{T} \quad (4.19)$$

I valori dei coefficienti $A = \Delta S/R$ e $B = \Delta H/R$, riportati in tabella 4.3 sono ricavati dal *Hydride Material Listing Database*; ΔS e ΔH sono rispettivamente le variazioni di entropia ed entalpia del processo di assorbimento/desorbimento [55]. La differenza tra i valori dei coefficienti A è dovuta all'isteresi tra l'assorbimento e il desorbimento. Per il sistema LaNi_5-H_2 l'isteresi è pari a [58]:

$$\ln\left(\frac{p_{\text{eq},a}}{p_{\text{eq},d}}\right) = 0.13 \quad (4.20)$$

Durante l'assorbimento, la 4.15 rappresenta un termine pozzo nell'equazione di conservazione della massa per l'idrogeno gassoso all'interno del letto di idruro:

$$\epsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g \vec{v}) = -\dot{m}_{\text{H}_2} \quad (4.21)$$

Lo stesso termine agisce invece come sorgente di massa per l'equazione di conservazione della massa dell'idruro:

$$(1 - \epsilon) \frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \dot{m}_{\text{H}_2} \quad (4.22)$$

vale il discorso inverso nel caso del desorbimento (in cui \dot{m}_{H_2} è negativo). Il flusso

dell'idrogeno all'interno del metallo è descritto dalla seguente forma vettoriale dell'equazione di conservazione della quantità di moto:

$$\frac{\partial \rho_g \vec{v}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p_g + \nabla \cdot \vec{r} + S_M \quad (4.23)$$

dove S_M è un termine sorgente (di perdita) dovuto alla porosità del mezzo, ed è espresso dalla relazione:

$$S_M = -\frac{\mu_g}{K} \vec{v} \quad (4.24)$$

con μ_g viscosità dinamica del gas e K permeabilità del mezzo poroso. La forma dell'equazione 4.23 è basata sull'ipotesi di velocità superficiale, utilizzata per trattare un flusso attraverso un mezzo poroso [57]. La velocità superficiale viene definita come il rapporto tra il flusso volumetrico del fluido rispetto l'area di attraversamento, ed è rappresentata nelle equazioni di governo in *Fluent* come:

$$\vec{v}_{\text{sup}} = \epsilon \vec{v}_{\text{phy}} \quad (4.25)$$

dove ϵ è la porosità del mezzo e \vec{v}_{phy} è la velocità effettiva del fluido. Il termine sorgente S_M (equazione 4.24), invece, trascura le perdite per inerzia e pertanto corrisponde di fatto alla legge di Darcy per un flusso laminare in un mezzo poroso, in cui la caduta di pressione è proporzionale alla velocità del fluido. Entrambe le ipotesi appena descritte sono considerate standard per questo tipo di problema per via della bassa velocità dell'idrogeno gassoso all'interno dell'idruro.

4.3.1 User Defined Functions

Per poter modellare i processi di assorbimento e desorbimento dell'idrogeno nel metallo, sono state scritte delle UDFs (riportate in Appendice) per caratterizzare i termini sorgente di massa e di energia \dot{m}_{H_2} ed S_E . Le UDFs non sono altro che funzioni scritte in C o C++ che possono essere caricate all'interno di *Fluent* per ampliarne le funzionalità. Poiché all'interno delle espressioni di \dot{m}_{H_2} compare esplicitamente la densità del solido ρ_s è stato necessario combinare le equazioni 4.15-4.17 con la 4.22 per ottenere un'equazione di trasporto per lo scalare ρ_s (UDS, User Defined Scalar) che ne descriva l'evoluzione temporale. Tutti i termini sorgente hanno la seguente espressione [59]:

$$S_\Phi = A + B\Phi \quad (4.26)$$

dove:

- Φ è la variabile dipendente;

- A è la parte esplicita del termine sorgente;
- $B\Phi$ è la parte implicita del termine sorgente.

Come altro parametro di input viene poi inserita la derivata di S_Φ rispetto la variabile dipendente Φ . Per ciascun time-step, il valore ottenuto di ρ_s (che in generale varia tra ρ_{emp} e ρ_{sat}) viene usato per calcolare il sorgente di energia dell'equazione 4.11 ed il sorgente di massa dell'equazione 4.21. Di seguito è presente una tabella che richiama tutte le proprietà termofisiche di interesse dell'idruro e dell'idrogeno:

Parametri	Descrizione	Valori
A_a	Coefficiente Plateau (assorbimento)	10.7
B_a	Coefficiente Plateau (assorbimento)	3704.6 K
C_a	Costante cinetica (assorbimento)	59.187 s ⁻¹
A_d	Coefficiente Plateau (desorbimento)	10.570
B_d	Coefficiente Plateau (desorbimento)	3704.6 K
C_d	Costante cinetica (desorbimento)	9.57 s ⁻¹
$C_{p,g}$	Calore specifico (gas)	14890 J kg ⁻¹ K ⁻¹
$C_{p,s}$	Calore specifico (solido)	419 J kg ⁻¹ K ⁻¹
E_a	Energia di attivazione (assorbimento)	21179.6 J mol ⁻¹
E_d	Energia di attivazione (desorbimento)	16473 J mol ⁻¹
ΔH_R	Entalpia di reazione	30478 J mol ⁻¹
K	Permeabilità letto idruro	10 ⁻⁸ m ²
M_g	Peso molecolare (gas)	2.016 g mol ⁻¹
R	Costante universale dei gas	8.314 J mol ⁻¹ K ⁻¹
P_{ref}	Pressione di riferimento	10 ⁶ Pa
λ_g	Conduttività termica (gas)	0.1815 W m ⁻¹ K ⁻¹
λ_s	Conduttività termica (solido)	2 W m ⁻¹ K ⁻¹
ϵ	Porosità letto idruro	0.5
μ_g	Viscosità dinamica (gas)	8.4 10 ⁻⁶ Pa s
ρ_{sat}	Densità del metallo saturo di H ₂	7259 kg m ⁻³
ρ_{emp}	Densità del metallo privo di H ₂	7164 kg m ⁻³
w.%	Capacità gravimetrica	1.32 %
m_{LaNi5}	Massa di metallo	~ 0.422 kg

Tabella 4.3: Proprietà termofisiche dell'idruro e dell'idrogeno [54]

4.4 Modello matematico PCM

In *ANSYS Fluent*, i processi di fusione/solidificazione sono gestiti attraverso il metodo *enthalpy-porosity* [57]. Invece di tracciare esplicitamente il fronte di fusione/solidificazione, la regione di miscelamento delle fasi liquido-solido è trattata come un mezzo "pseudo" poroso, con porosità pari alla frazione liquida γ del PCM, compresa tra 0 e 1. La frazione liquida viene calcolata ad ogni iterazione attraverso un bilancio entalpico. L'entalpia totale del materiale è calcolata come somma dell'entalpia sensibile h e del calore latente ΔH :

$$H = h + \Delta H \quad (4.27)$$

dove

$$h = h_{\text{ref}} + \int_{T_{\text{ref}}}^T C_p dT \quad (4.28)$$

$$\Delta H = \gamma L_f \quad (4.29)$$

con h_{ref} e T_{ref} entalpia e temperatura di riferimento. La frazione liquida γ è definita in funzione della temperatura:

$$\begin{cases} \gamma = 0, & \text{se } T < T_{\text{solidus}} \\ \gamma = 1, & \text{se } T > T_{\text{liquidus}} \\ \gamma = \frac{T - T_{\text{solidus}}}{T_{\text{liquidus}} - T_{\text{solidus}}}, & \text{se } T_{\text{solidus}} < T < T_{\text{liquidus}} \end{cases} \quad (4.30)$$

Per i problemi di solidificazione/fusione, l'equazione dell'energia può essere scritta come:

$$\frac{\partial \rho_{\text{PCM}} H}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_{\text{PCM}} \vec{v} H) = \nabla(\lambda_{\text{PCM}} \nabla T) \quad (4.31)$$

La soluzione per il campo di temperatura si ottiene attraverso una iterazione tra le equazioni 4.31 e 4.30. Nello specifico, in *ANSYS Fluent* viene utilizzata la procedura suggerita da Voller e Swaminathan per $T_{\text{solidus}} \neq T_{\text{liquidus}}$. Nelle regioni completamente solidificate la porosità crolla a zero, abbattendo le velocità in tali zone. Il termine di perdita di quantità di moto generato dalla riduzione di porosità è:

$$S_{\text{M,EP}} = \frac{(1 - \gamma)^2}{(\beta^3 + \psi)} A_{\text{mz}} (\vec{v} - \vec{v}_p) \quad (4.32)$$

dove ψ è un numero positivo (di default 10^{-3}) per prevenire la divisione per zero, A_{mz} (fissata a $5 \cdot 10^6$) è la costante della "mushy zone" (regione di coesistenza delle fasi) e v_p è la velocità del solido dovuta all'eventuale estrazione di materiale solidificato fuori dal dominio. La costante di A_{mz} misura l'ampiezza dello smorzamento di velocità; maggiore è questo valore, maggiore è la pendenza della transizione della velocità del materiale a zero mentre si solidifica [57]. Quando la frazione liquida $\gamma=1$ il termine di perdita si annulla e si riottiene la forma standard dell'equazione della quantità di moto per un mezzo liquido.

4.4.1 Galleggiamento e approssimazione di Boussinesq

In questo problema, la convezione naturale dovuta all'effetto di galleggiamento del fluido può essere descritta dall'approssimazione di *Boussinesq* esprimendo la densità del fluido (fase liquida del PCM) in funzione della temperatura. Questo modello tratta la densità come una costante in tutte le equazioni di governo ad eccezione dell'equazione di conservazione della quantità di moto in cui compare un termine sorgente legato al galleggiamento [57]:

$$S_{M,\beta} = -\rho_{PCM}g\beta\Delta T \quad (4.33)$$

dove ρ è la densità (costante e pari al valore medio della densità della fase solida e liquida del PCM) del materiale e β è il coefficiente di espansione termica.

4.5 Setup delle simulazioni

La soluzione numerica delle simulazioni di assorbimento/desorbimento è basata sull'implementazione dell'algoritmo *SIMPLE* non-stazionario, con un massimo di 5 sub-iterazioni per time-step. Come già accennato, la discretizzazione del dominio spaziale è del secondo ordine per tutti i termini, mentre il time-step utilizzato è di 0.1 s, costante per tutte le simulazioni. Per la discretizzazione del dominio sono stati usati due tipi di *mesh* per ciascuna configurazione della geometria del sistema (*pool* e *jacket*): una *mesh* con spaziatura uniforme ed una *mesh* con infittimento della griglia (lato PCM) a ridosso dell'interfaccia MH-PCM. Nelle figure 4.2 e 4.3 si possono osservare i dettagli delle due *mesh* per la configurazione *jacket* del reattore. In tabella viene riportato il numero di elementi di ciascuna *mesh*:

Configurazione	Mesh uniforme	Mesh fine
<i>pool</i>	10640 celle	15132 celle
<i>jacket</i>	11730 celle	13600 celle

Tabella 4.4: Numero di celle delle *mesh*

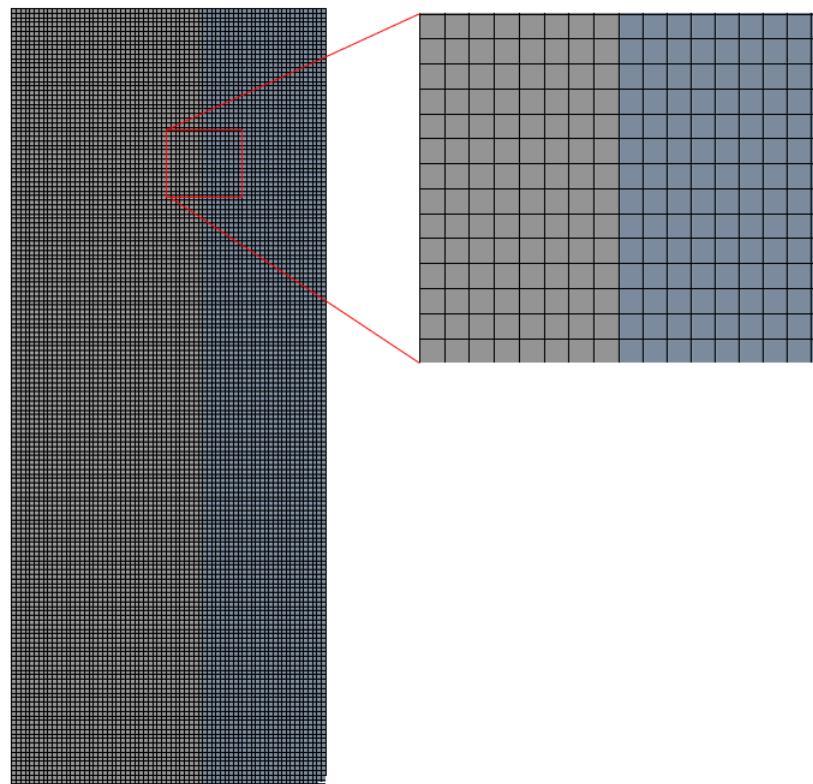


Figura 4.2: *Mesh* uniforme configurazione *jacket*

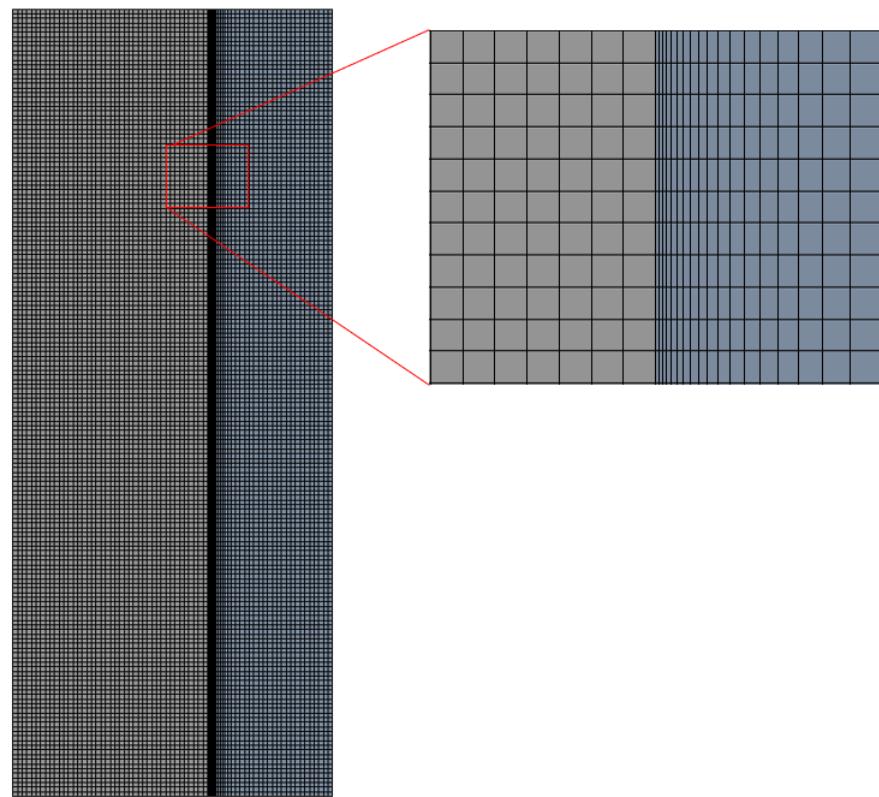


Figura 4.3: *Mesh* con infittimento all’interfaccia configurazione *jacket*

La spaziatura delle celle per le *mesh* uniformi è pari a 0.5 mm; nelle *mesh* con infittimento la spaziatura degli elementi della griglia diminuisce progressivamente da 0.5 mm a 0.05 mm. Con riferimento alla figura 4.4, in tabella 4.5 sono riportate le boundary conditions (BCs) del sistema per le simulazioni in assorbimento e desorbimento in entrambe le configurazioni:

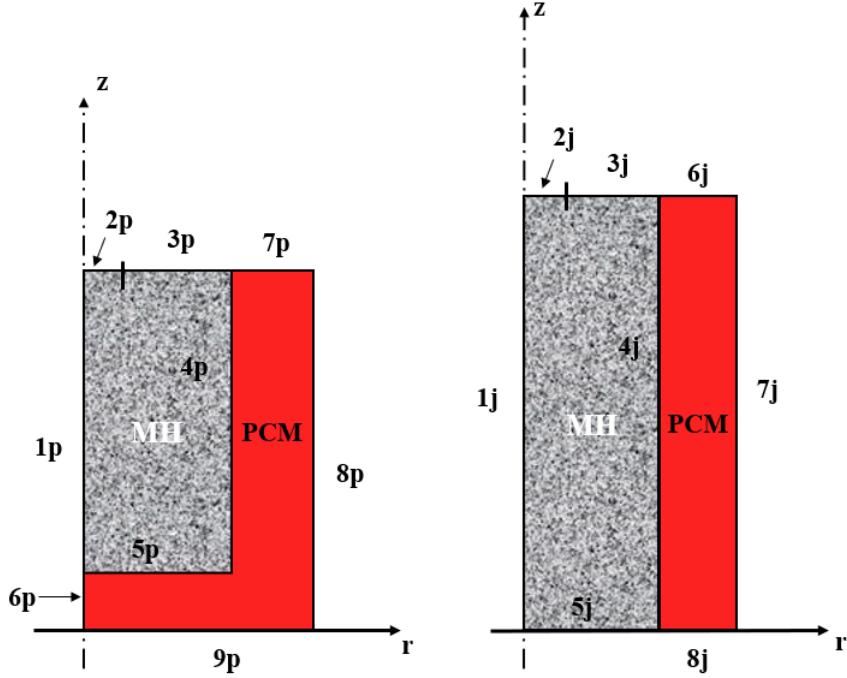


Figura 4.4: Boundary conditions del sistema

Parametri	pool	jacket
Parete adiabatica	3p,7p,8p,9p	3j,6j,7j,8j,5j
Interfaccia	4p,5p	4j
Inlet/outlet (<i>pressure-inlet/pressure-outlet</i>)	2p	2j
Asse di simmetria	1p,6p	1j

Tabella 4.5: Boundary conditions per le configurazioni del sistema. Le condizioni di *pressure-inlet* e *pressure-outlet* fanno riferimento alle simulazioni in assorbimento e desorbimento rispettivamente

La parete di separazione tra il dominio dell'idruro e il dominio del PCM è considerata come un interfaccia accoppiata termicamente a spessore nullo. In tabella 4.6 vengono illustrate infine le condizioni iniziali del sistema MH-PCM (temperatura e pressione di inizializzazione del sistema) e le pressioni per la carica/scarica dell'idrogeno nel reattore. Dato che per flussi comprimibili, la BC di *pressure-inlet/outlet*

richiede di specificare la temperatura dell'idrogeno all'inlet/outlet, in assenza di dati sperimentali tale temperatura è stata fissata a quella di equilibrio del sistema LaNi₅-H₂ in corrispondenza delle pressioni di carica/scarica adottate per il caso in esame, calcolata attraverso le equazioni 4.18 e 4.20 con p_{ref}=10bar:

Parametri	Assorbimento	Desorbimento
Temperatura iniziale	293 K	313 K
Pressione iniziale	8 bar	1 bar
Temperatura H ₂ inlet/outlet	339.14 K	287.79 K
ρ_s	7164	7259

Tabella 4.6: Condizioni iniziali del sistema. Le temperature di inizializzazione valgono per tutto il dominio del sistema.

4.6 Validazione del modello

La prima fase dello studio svolto in *Fluent* è stata la validazione del modello di idrogenazione e deidrogenazione, implementato nel software con le UDFs, tramite un confronto con i dati sperimentali di Jemni et al. [60] e i risultati numerici di Chung e Ho [58]. Per il confronto non viene preso in considerazione il PCM: è stata quindi utilizzata una *mesh* uniforme con la medesima configurazione (*pool*) di figura 4.4 ma in cui i confini del dominio 3p-5p sono trattati come pareti esterne che scambiano calore per convezione con un fluido refrigerante mantenuto a temperatura costante (con il coefficiente di scambio termico convettivo h pari a $1652 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [58]). Per i modelli in assorbimento e desorbimento, l'evoluzione della temperatura nel reattore è relativa ai punti di misurazione A [60] e D [58] di figura 4.5 rispettivamente:

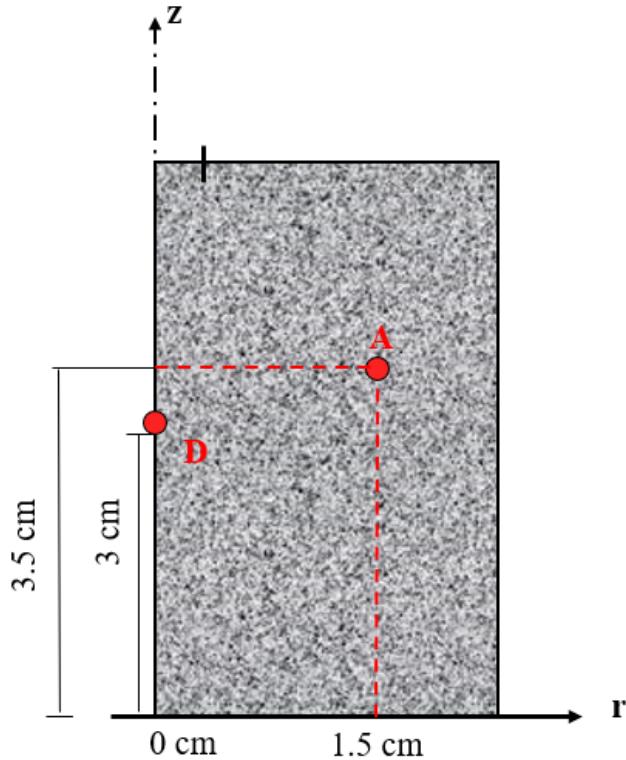


Figura 4.5: Punti di misurazione della temperatura nel reattore per la validazione del modello [60, 58]

In figura 4.6 è mostrato l'andamento della temperatura nel reattore per differenti temperature del fluido refrigerante (293K e 313K) e con una pressione per la carica dell'idrogeno pari ad 8 bar. Segue, in figura 4.7, l'andamento della massa di idrogeno assorbita nell'idruro in un confronto con i risultati sperimentali di Chung e Ho. I medesimi grafici vengono poi riproposti per il modello in desorbimento, associati questa volta ad una temperatura del fluido refrigerante pari a $T_f=313\text{K}$ e ad una pressione per la scarica dell'idrogeno di $p_{out}=1\text{bar}$:

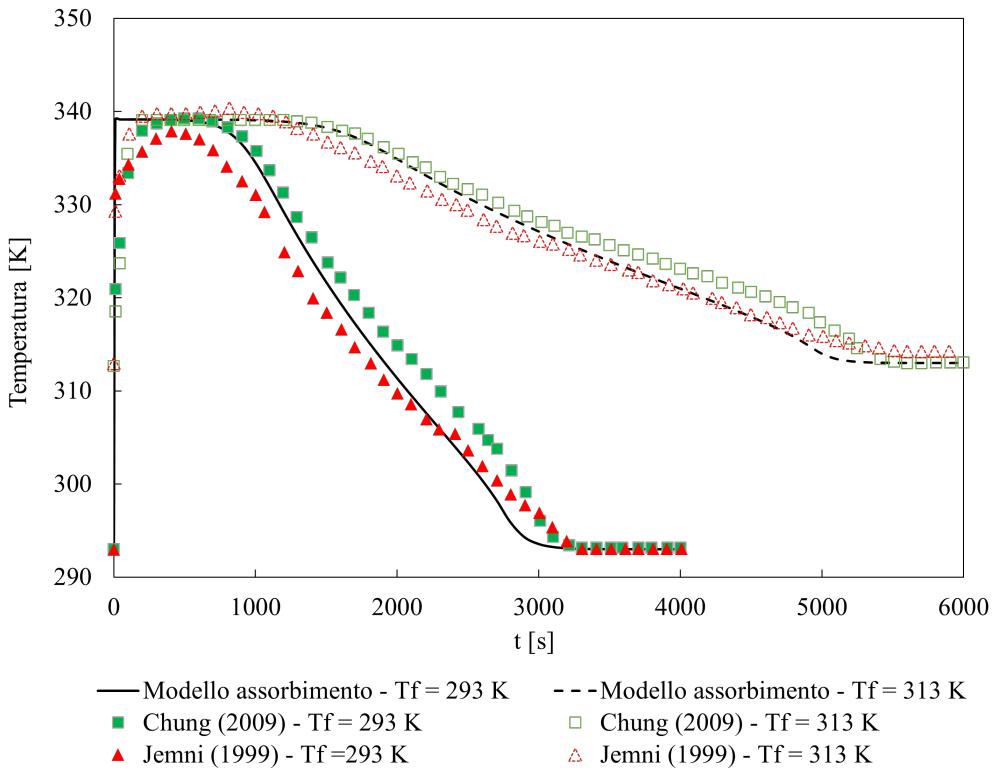


Figura 4.6: Validazione modello in assorbimento: evoluzione della temperatura nel punto A per $T_f=293\text{K}$ e $T_f=313\text{K}$, pressione in carica $p_{in}=8\text{ bar}$ [60, 58]

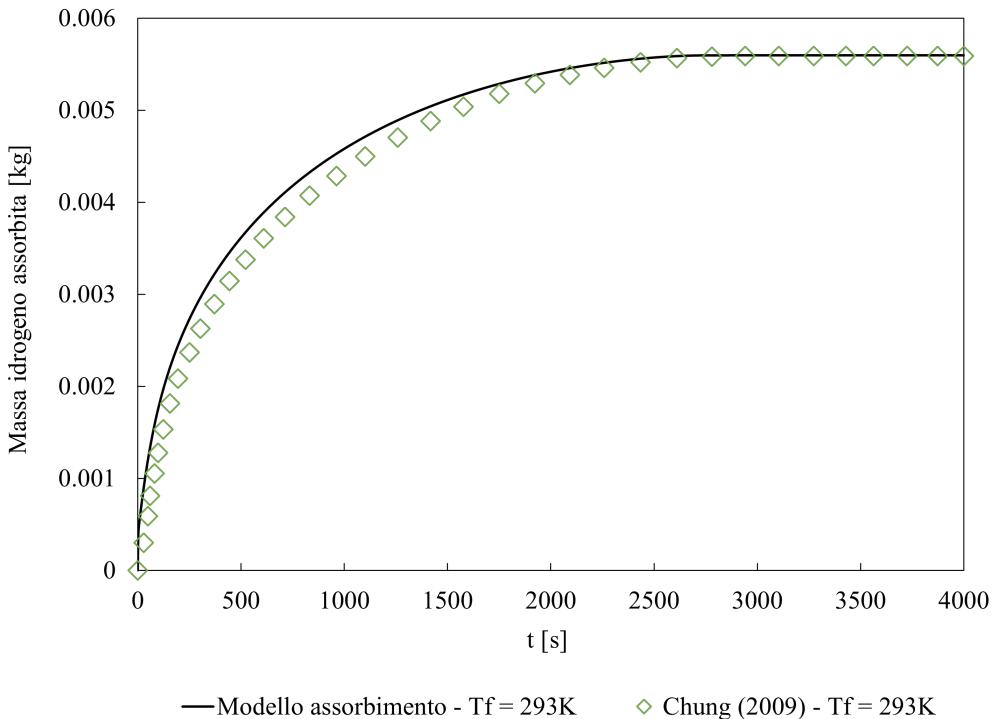


Figura 4.7: Validazione modello in assorbimento: andamento della massa di idrogeno assorbita nel reattore per $T_f=293\text{K}$ e pressione in carica $p_{in}=8\text{ bar}$ [58]

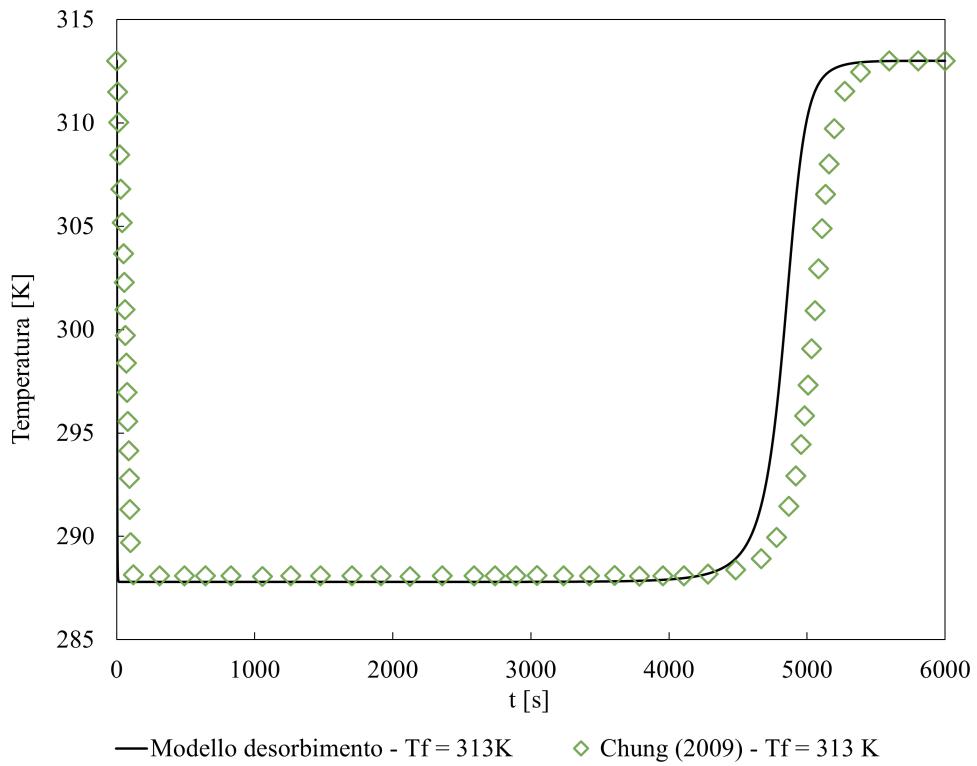


Figura 4.8: Validazione modello in desorbimento: evoluzione della temperatura nel punto D per $T_f=313\text{K}$, pressione in scarica $p_{out}=1\text{ bar}$ [58]

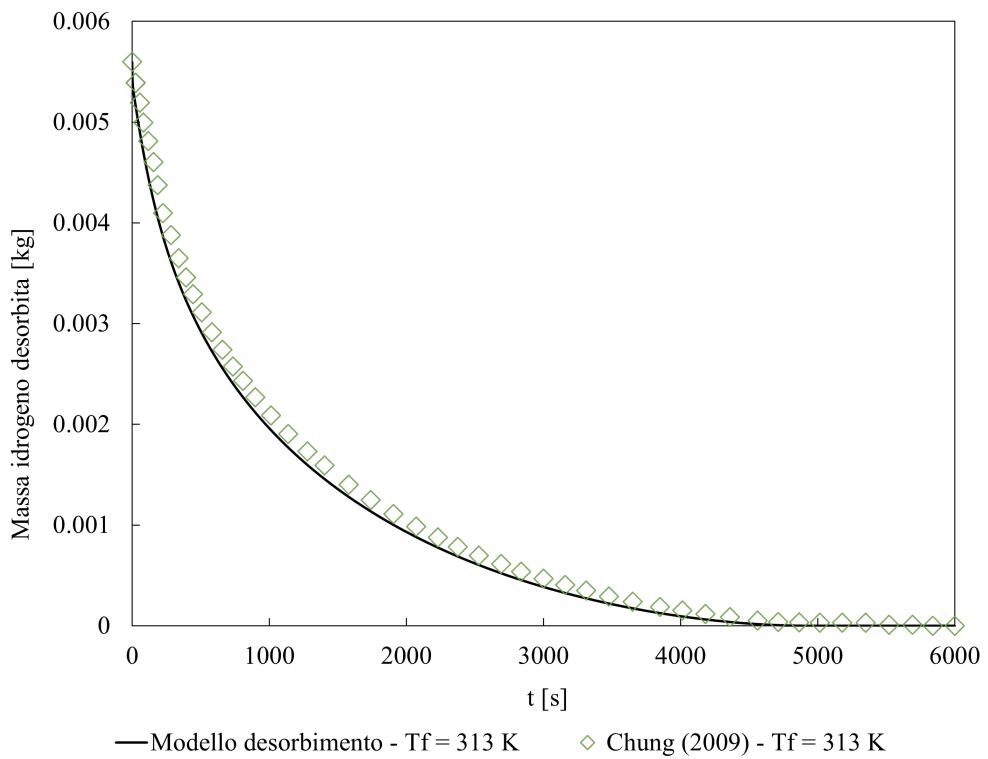


Figura 4.9: Validazione modello in desorbimento: andamento della massa di idrogeno assorbita nel reattore per $T_f=313\text{K}$, pressione in scarica $p_{out}=1\text{ bar}$ [58]

Dai grafici si può osservare come il modello in assorbimento sia in accordo con i dati di riferimento, con una lieve sovrastima della temperatura nella fase iniziale della simulazione, comune per entrambi gli studi numerici, seguita da un raffreddamento leggermente più rapido durante la seconda parte del processo di assorbimento. I risultati in termini di massa di idrogeno assorbita nel reattore, di figura 4.7, confermano che il modello sia molto vicino alla soluzione numerica di riferimento. Anche per la deidrogenazione il modello è coerente con i risultati numerici di riferimento, rispetto ai quali si può notare unicamente un modesto anticipo nel riscaldamento del reattore nella seconda fase del desorbimento dell'idrogeno.

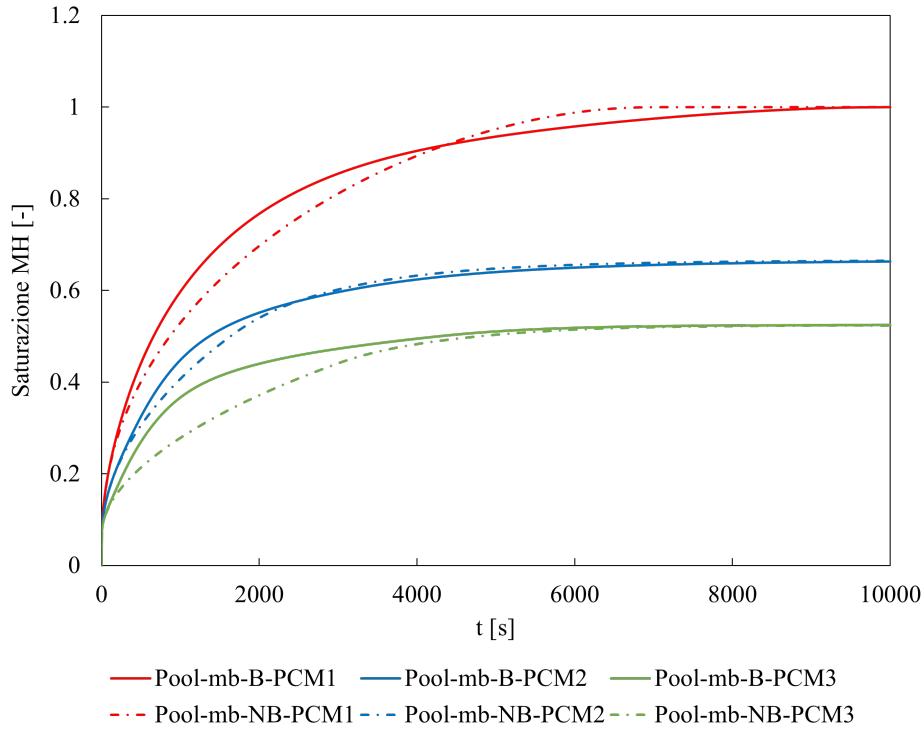
4.7 Simulazioni assorbimento

Una volta validato il modello, sono state svolte un totale di 24 simulazioni per studiare l'influenza delle proprietà dei PCM, delle geometrie, delle *mesh* e dell'effetto di galleggiamento sul processo di assorbimento dell'idrogeno nell'idruro metallico. Le simulazioni hanno una durata di 10^4 s come tempo fisico (ovvero 10^5 time-step) e per ognuna di queste sono state monitorate una serie di caratteristiche, tra le quali:

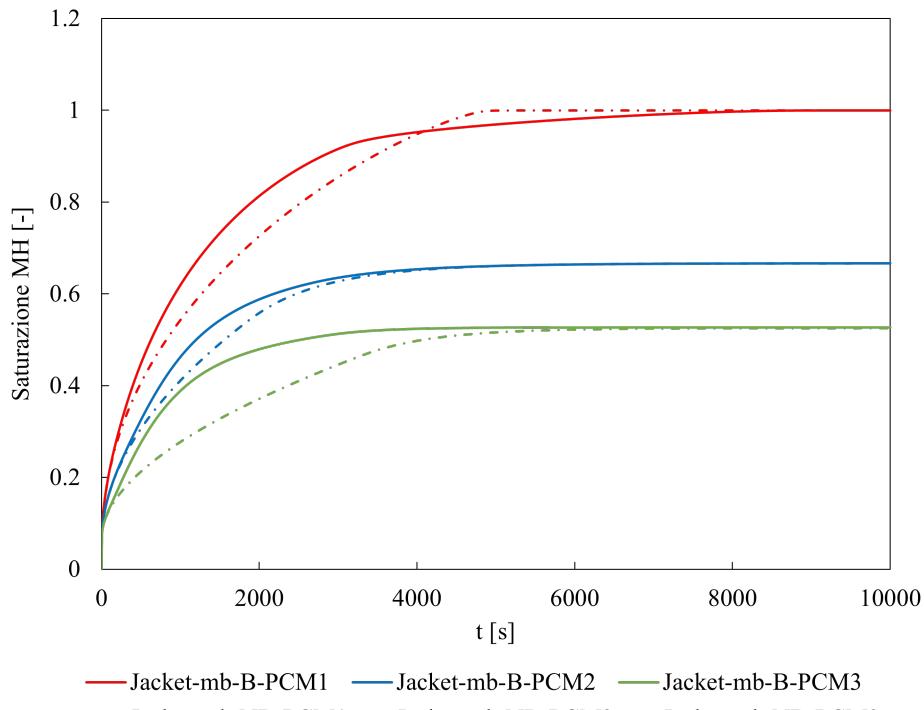
- massa di idrogeno assorbita nell'idruro;
- frazione liquida del PCM;
- temperatura del PCM;
- temperatura del letto di idruro;
- la potenza termica totale trasferita attraverso la superficie di scambio termico MH-PCM;
- il numero di Nusselt medio di superficie (*Surface Nusselt Number*).

4.7.1 Influenza dei PCM

In figura 4.10 è mostrato il livello di saturazione dell'idruro per le due configurazioni del reattore, sia con che senza effetto di galleggiamento:



(a)



(b)

Figura 4.10: Livello di saturazione del letto di idruro nell'assorbimento dell'idrogeno - configurazione *pool* (a) e configurazione *jacket* (b)

Dalla figura 4.11, nella quale è mostrato il confronto dei livelli di saturazione tra la *mesh* uniforme e la *mesh* fine per la configurazione *jacket*, si evidenzia come la variazione di griglia non abbia un effetto rilevante sull'andamento dell'idrogeno assorbito nel metallo, in quanto le curve sono del tutto sovrapponibili a quelle di figura 4.10b:

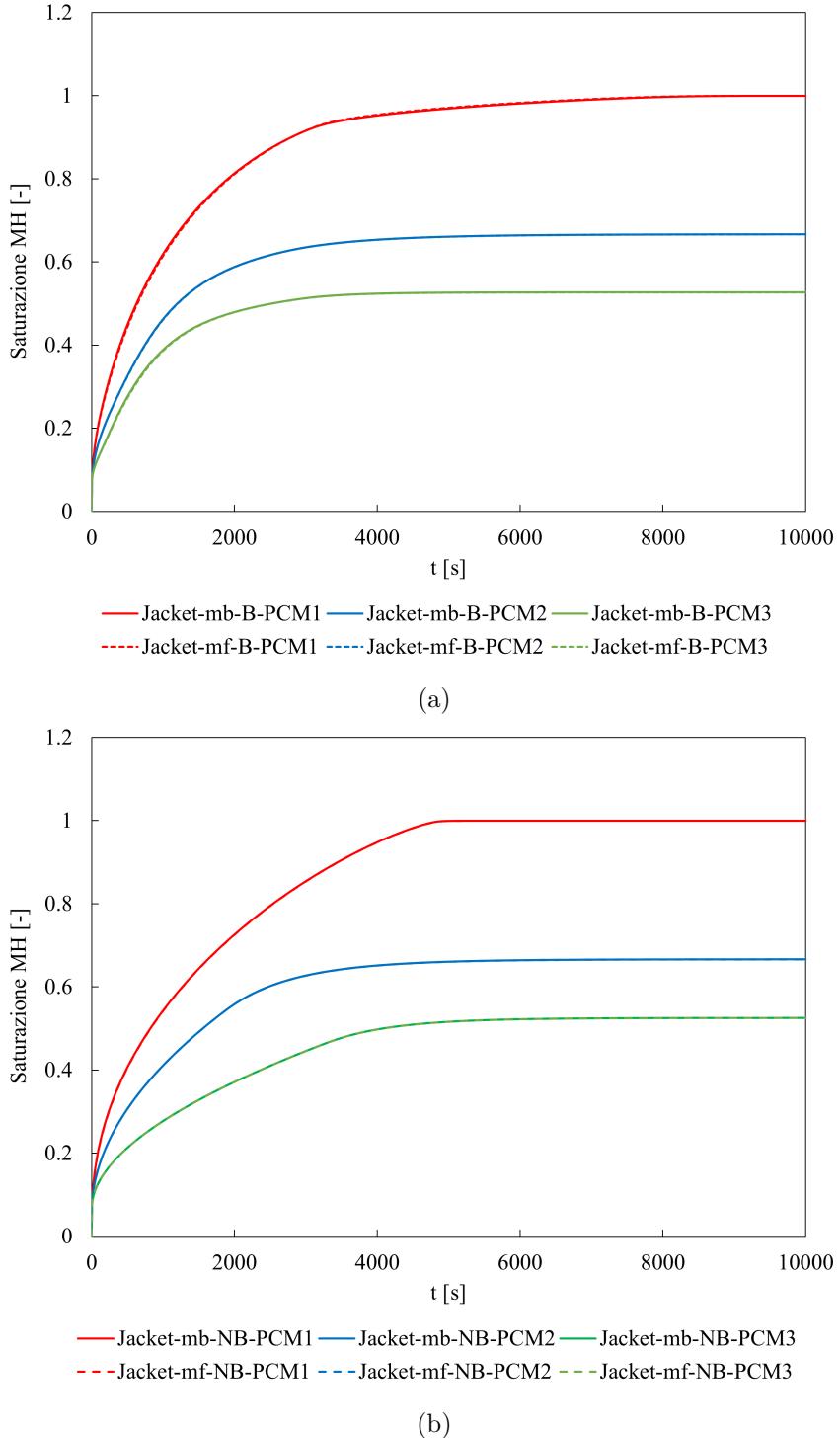
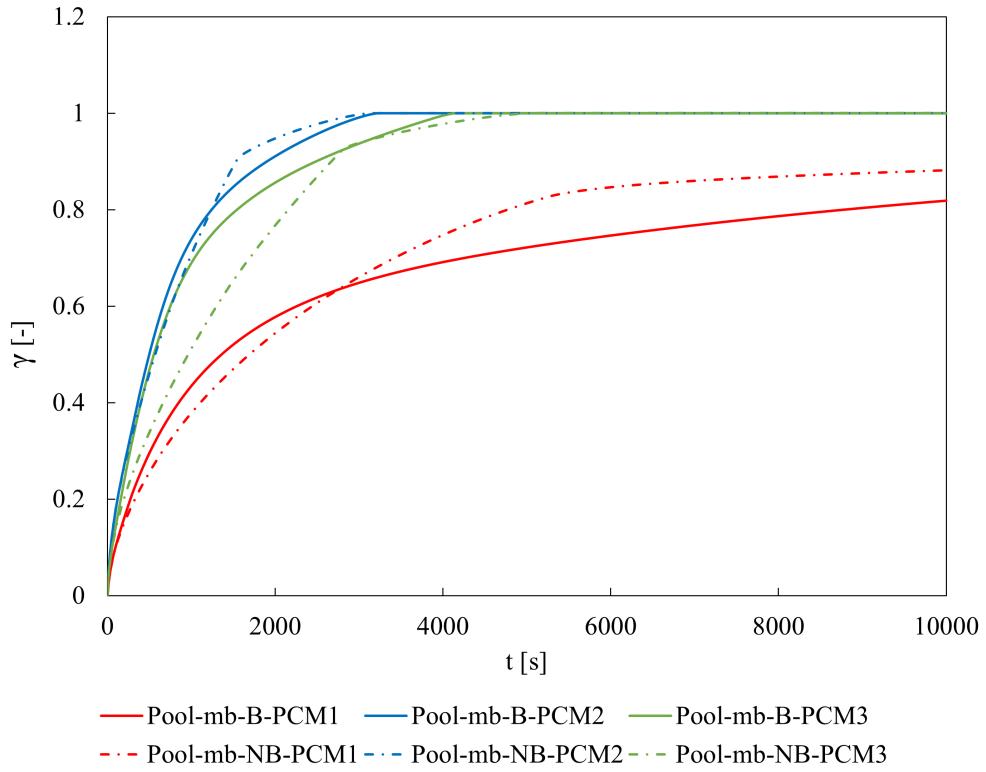
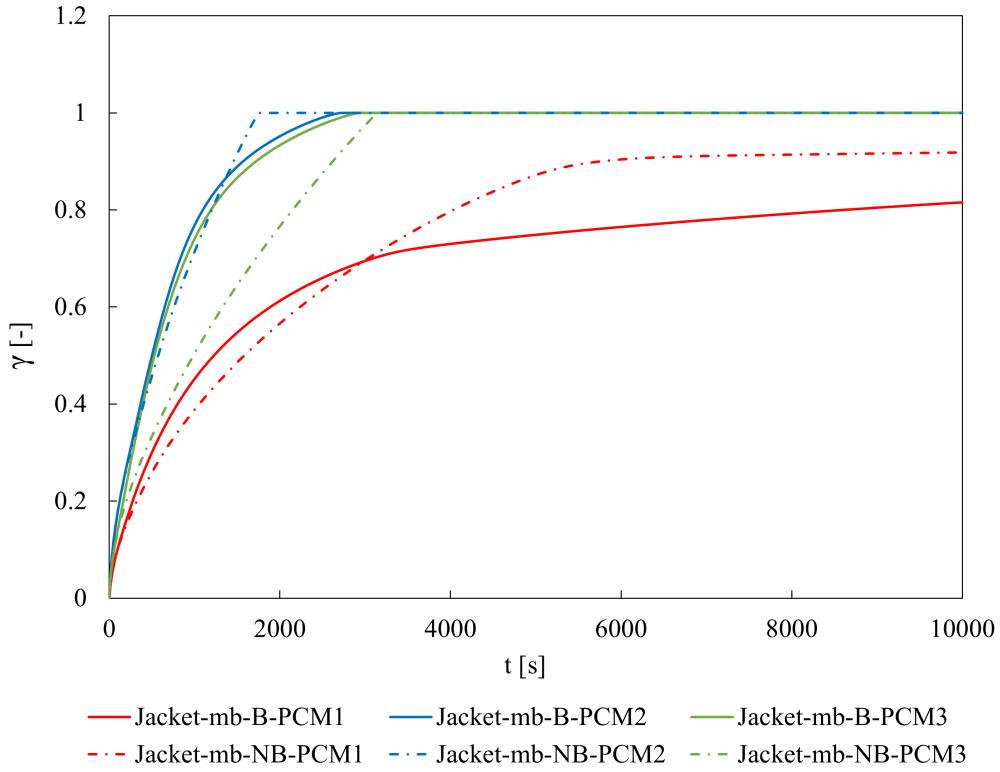


Figura 4.11: Livello di saturazione del letto di idruro nell'assorbimento dell'idrogeno - configurazione *jacket* con galleggiamento (a) e senza galleggiamento (b) - confronto tra *mesh* base e *mesh* fine

Seguono in figura 4.12 gli andamenti della frazione liquida per i differenti PCM:



(a)



(b)

Figura 4.12: Frazione liquida PCM - configurazioni *pool* (a) e *jacket* (b) - *mesh base*

Dai *plots* 4.10 e 4.12 si possono estrarre delle prime considerazioni, analoghe a quelle evidenziate in [54]: alla pressione per la carica dell'idrogeno (8 bar) solamente il PCM1 riesce a garantire la completa saturazione della capacità di accumulo dell'idruro, mentre per gli altri PCM i livelli di saturazione raggiunti variano in un range che va da 0.52 (PCM3, configurazione *pool*) a 0.66 (PCM2, configurazione *jacket*). Allo stesso tempo, il PCM1 è l'unico materiale che non fonde completamente prima del raggiungimento della massima saturazione dell'idrogeno, con valori della frazione liquida γ , relativi al termine delle simulazioni, compresi tra 0.82 (con galleggiamento) e 0.92 (per la configurazione *jacket*, in assenza di galleggiamento). Da notare come, per tutti i casi, la presenza del galleggiamento abbia un'influenza significativa sulla dinamica dell'assorbimento dell'idrogeno e sul processo di fusione del PCM, mentre non ha effetto sul livello di saturazione finale raggiunto dall'idruro metallico. Nello specifico, il PCM2 è il materiale meno sensibile al galleggiamento, al contrario del PCM3 che mostra un incremento nella velocità di fusione e assorbimento dell'idrogeno. Il PCM1 esibisce invece un comportamento peculiare in entrambe le geometrie, con delle performances iniziali migliori nel caso con galleggiamento seguite da una seconda fase per le curve di assorbimento e fusione dove i casi senza galleggiamento sono apparentemente più efficienti. Come detto precedentemente poi, l'infittimento della *mesh* all'interfaccia MH-PCM non sembra avere degli effetti rilevanti sulle dinamiche di assorbimento e fusione del PCM. Per investigare più in profondo le prestazioni termiche dei PCM sono stati definiti i sei parametri caratteristici riportati in tabella 4.7:

Parametri	Descrizione	Valori Liv.5
$\rho L_f \text{ [J m}^{-3}]$	Calore latente volumetrico	$5.80 \cdot 10^8$
$(\rho C_p)_l \text{ [J m}^{-3} \text{ K}^1]$	Capacità termica volumetrica (liquido)	$5.43 \cdot 10^6$
$(\rho C_p)_s \text{ [J m}^{-3} \text{ K}^{-1}]$	Capacità termica volumetrica (solido)	$3.39 \cdot 10^6$
$\alpha_l \text{ [m}^2 \text{ s}^{-1}]$	Diffusività termica (liquido)	$1.64 \cdot 10^{-7}$
$\alpha_s \text{ [m}^2 \text{ s}^{-1}]$	Diffusività termica (solido)	$3.89 \cdot 10^{-7}$
$\lambda_l (\beta/\nu\alpha)^{3/4} \text{ [kg m}^{-2} \text{ s}^{-3/2} \text{ K}^{-7/4}]$	CHTF	$8.12 \cdot 10^6$

Tabella 4.7: Descrizione dei parametri caratteristici dei PCM

I primi tre rappresentano il calore latente per unità di volume e le capacità termiche volumetriche della fase solida e liquida. Il quarto e quinto parametro sono la diffusività termica del solido e del liquido, la quale è rappresentativa dell'efficienza dello scambio termico per conduzione ed è definita come:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho C_p} \quad [m^2 s^{-1}] \quad (4.34)$$

Il sesto parametro è il fattore di scambio termico convettivo (CHTF, Convection Heat Transfer Factor): creato *ad hoc* dagli autori in [54], la sua definizione deriva dall'osservazione per cui, in accordo con la letteratura disponibile sui processi di fusione dei PCM in cavità chiuse, in un regime di scambio termico dominato dalla convezione e nel limite di $Pr \gg 1$, vale la seguente legge di proporzionalità:

$$Nu \propto Ra^{\frac{3}{4}} \quad (4.35)$$

dove Nu e Ra sono rispettivamente il numero di Nusselt e il numero di Rayleigh, grandezze adimensionali che esprimono, la prima, il rapporto tra il flusso termico scambiato per convezione e il flusso termico scambiato per conduzione, la seconda il regime di moto del fluido in convezione naturale. Dalla definizione generale del numero di Nusselt:

$$Nu = \frac{hL}{\lambda} \quad (4.36)$$

è lecito assumere che, in presenza di un dominante regime di scambio termico convettivo, valga la seguente proporzionalità:

$$h \propto \lambda \cdot Ra^{\frac{3}{4}} \quad (4.37)$$

dalla quale è possibile ricavare il parametro CHTF di tabella 4.7, tenendo conto che:

$$Ra \propto \frac{\beta}{\nu\alpha} \quad (4.38)$$

I risultati dell'analisi dei sei parametri sono sinteticamente riportati nel grafico *radar* in figura 4.13: il PCM1 supera significativamente il PCM2 e PCM3 in termini di capacità termica volumetrica, coerentemente alla parziale fusione già osservata in figura 4.12. Inoltre, il PCM1 possiede un CHTF molto maggiore degli altri due materiali (vedi tabella 4.8), fattore che suggerisce una più rapida velocità di trasferimento del calore durante il regime prettamente convettivo.

A supporto di questa affermazione, viene effettuata un'ulteriore valutazione, partendo dal rapporto tra la potenza termica totale scambiata attraverso la superficie attiva di scambio termico nei casi con galleggiamento e quella scambiata nei casi in assenza di galleggiamento. La figura 4.14 evidenzia che il regime di scambio termico dominato dalla convezione si estende per circa $t = 1000-1200$ s per tutti i PCM, con un'attivazione della convezione particolarmente rapida per il PCM3.

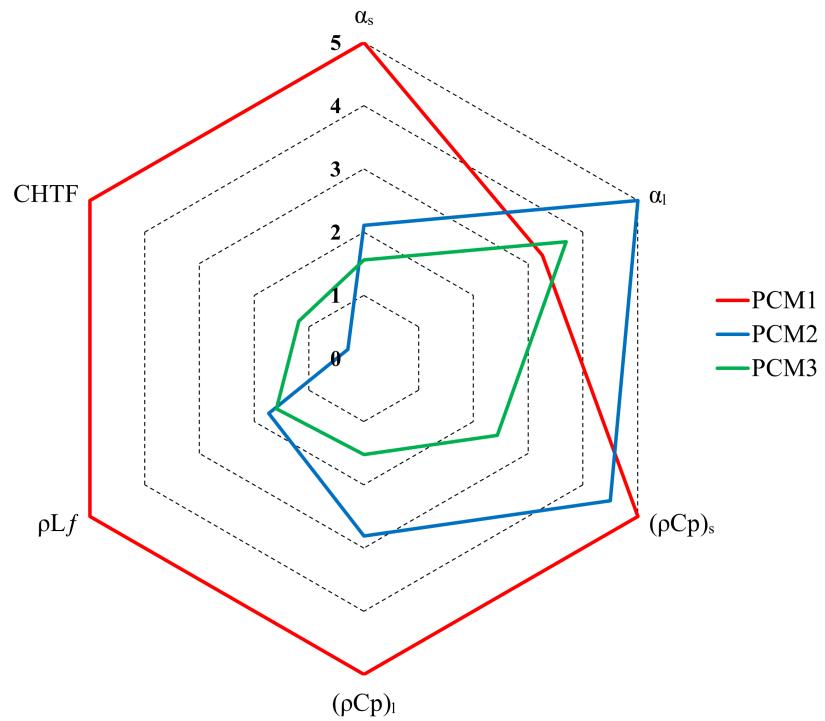
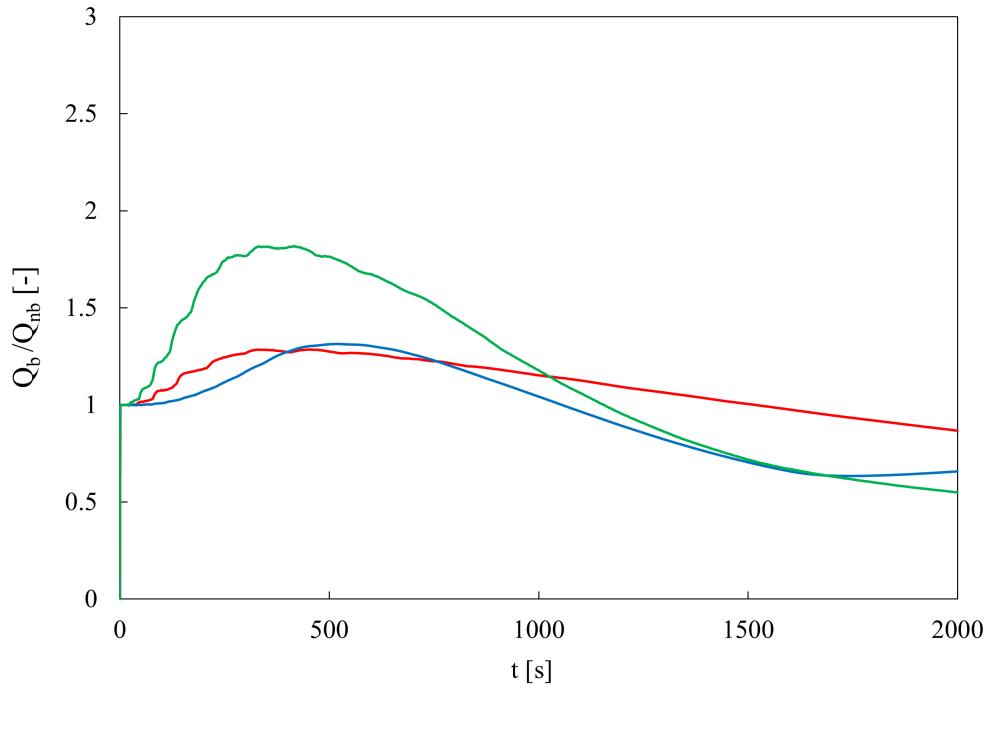


Figura 4.13: Grafico radar normalizzato a 5 livelli

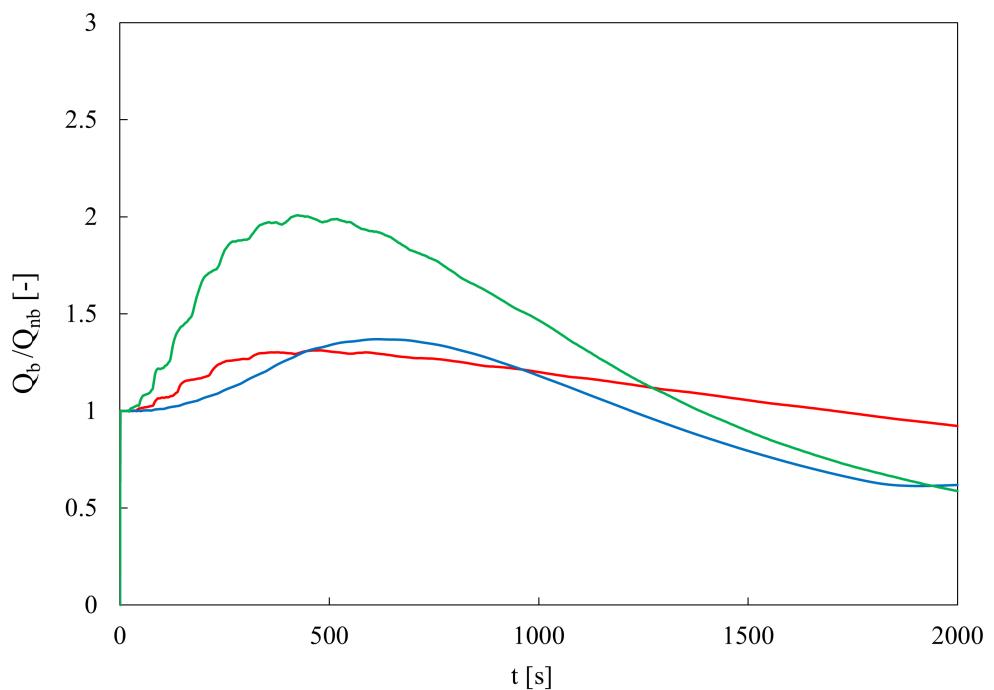
Parametri	PCM1	PCM2	PCM3
$\rho L_f [J \text{ m}^{-3}]$	$5.80 \cdot 10^8$	$2.01 \cdot 10^8$	$1.85 \cdot 10^8$
$(\rho C_p)_l [J \text{ m}^{-3} \text{ K}^1]$	$5.43 \cdot 10^6$	$3.05 \cdot 10^6$	$1.65 \cdot 10^6$
$(\rho C_p)_s [J \text{ m}^{-3} \text{ K}^1]$	$3.39 \cdot 10^6$	$3.05 \cdot 10^6$	$1.65 \cdot 10^6$
$\alpha_l [\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$	$1.07 \cdot 10^{-7}$	$1.64 \cdot 10^{-7}$	$1.21 \cdot 10^{-7}$
$\alpha_s [\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$	$3.89 \cdot 10^{-7}$	$1.64 \cdot 10^{-7}$	$1.21 \cdot 10^{-7}$
$\lambda_l (\beta / \nu \alpha)^{3/4} [\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-3/2} \text{ K}^{-7/4}]$	$8.12 \cdot 10^6$	$4.68 \cdot 10^5$	$1.93 \cdot 10^6$

Tabella 4.8: Valori dei parametri caratteristici dei PCM

Per lo stesso rapporto Q_b/Q_{nb} è riportato in figura 4.15 un confronto tra gli andamenti relativi alla *mesh* base e quelli relativi alla *mesh* con infittimento.

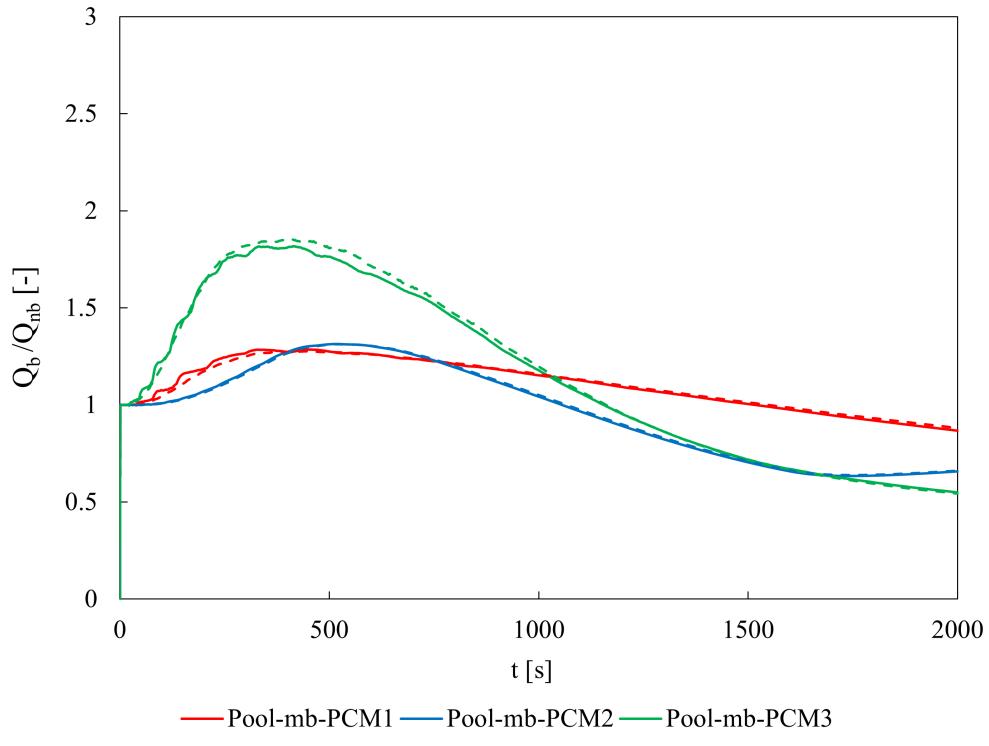


(a)

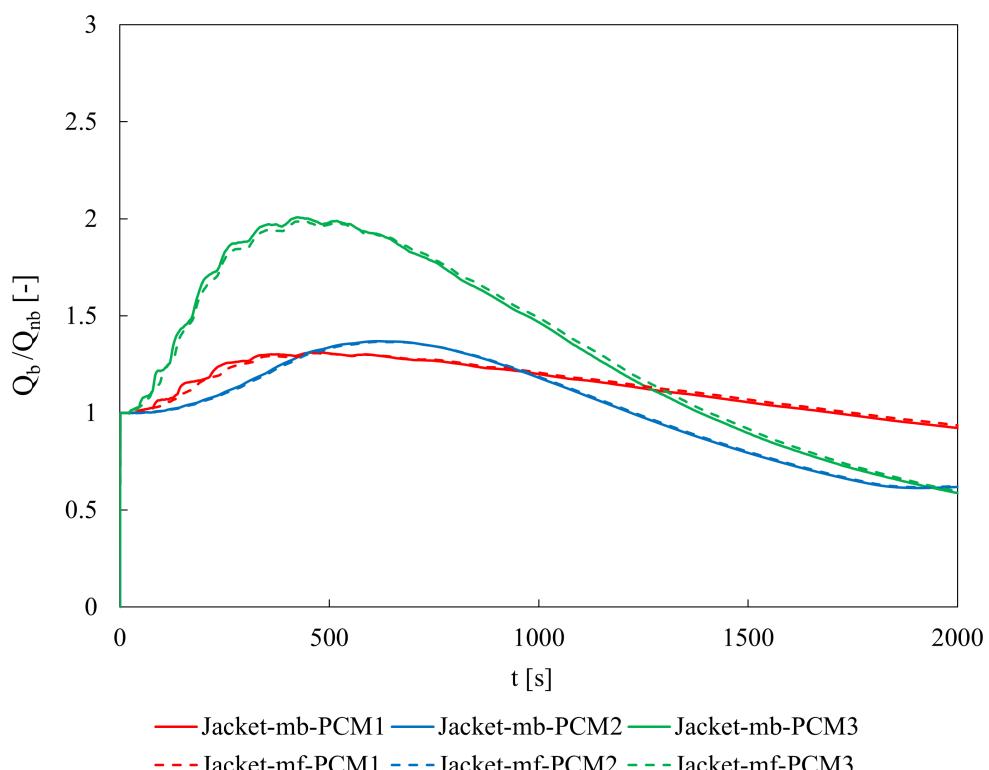


(b)

Figura 4.14: Rapporto tra la potenza termica totale scambiata nei casi con galleggiamento e la potenza termica totale nei casi senza galleggiamento (pura conduzione); configurazione *pool* (a) e configurazione *jacket* (b) - *mesh base*



(a)



(b)

Figura 4.15: Rapporto tra la potenza termica totale scambiata nei casi con galleggiamento e la potenza termica totale nei casi senza galleggiamento (pura conduzione); configurazione *pool* (a) e configurazione *jacket* (b) - confronto tra *mesh base* e *mesh* con infittimento

Per ogni PCM è stato mediato il valore della potenza termica totale trasferita attraverso l'interfaccia nell'intervallo in cui $Q_b > 1.1 Q_{nb}$:

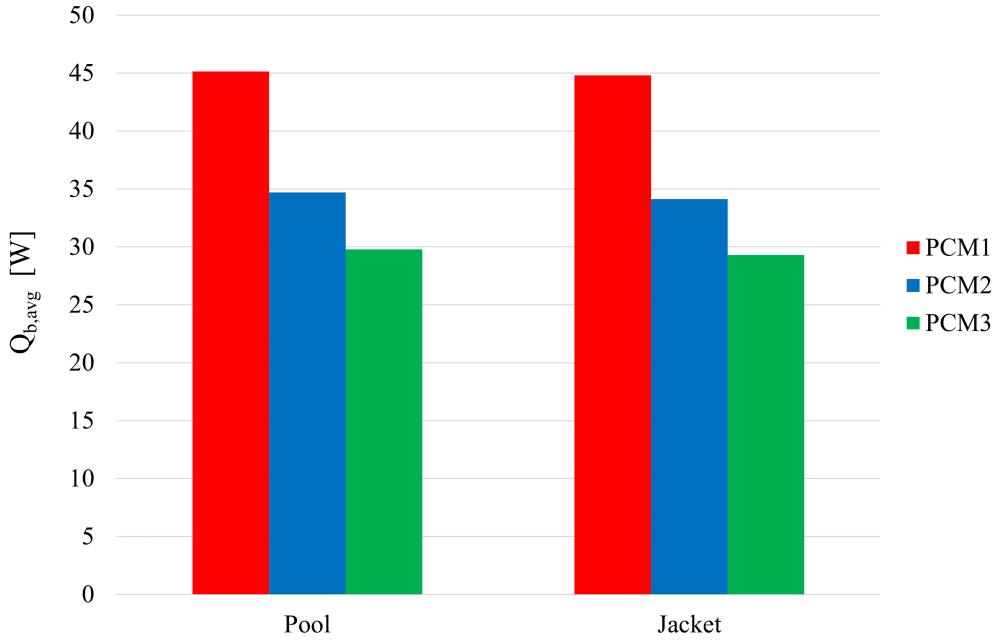


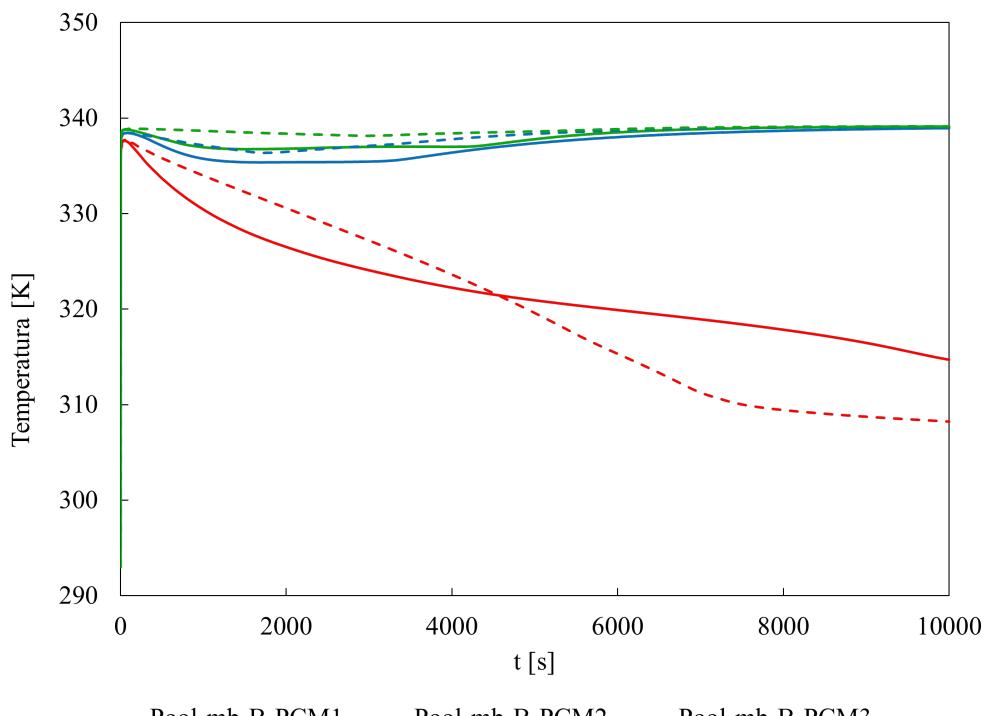
Figura 4.16: Potenza termica totale mediata nell'intervallo $Q_b > 1.1 Q_{nb}$ - *mesh base*

Per il PCM1 la potenza termica media scambiata attraverso l'interfaccia è maggiore di circa il 33% rispetto il PCM2 e del 50% rispetto il PCM3.

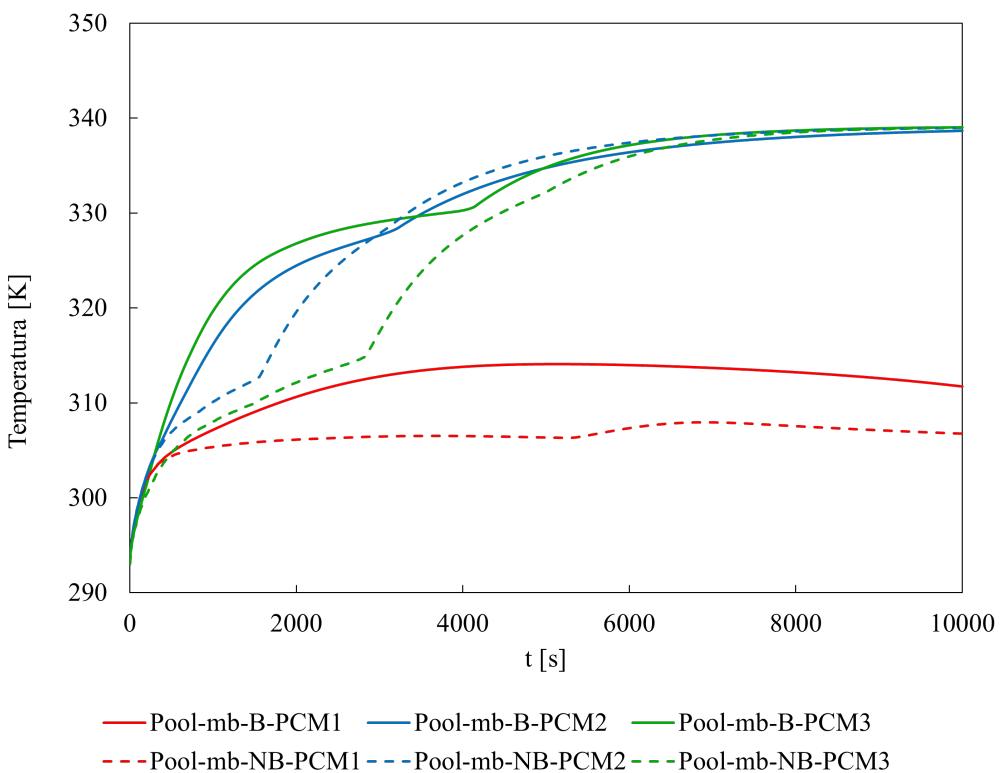
Di seguito vengono presentati gli andamenti della temperatura all'interno del letto di idruro e all'interno del PCM. La temperatura è calcolata come media di volume secondo la relazione [57]:

$$\frac{1}{V} \int T dV = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n T_i |V_i| \quad (4.39)$$

dove con il pedice i si indica il numero di celle nel dominio e V_i è il volume associato a ciascuna cella. Si può notare nelle figure 4.17a e 4.18a che l'andamento della temperatura nell'idruro accoppiato con il PCM1 è coerente con l'osservazione fatta in precedenza riguardo le curve di saturazione e frazione liquida: nella prima fase dell'idrogenazione, il galleggiamento favorisce lo smaltimento termico e la riduzione di temperatura nell'idruro, mentre nella seconda fase l'assenza di galleggiamento risulta più efficiente.

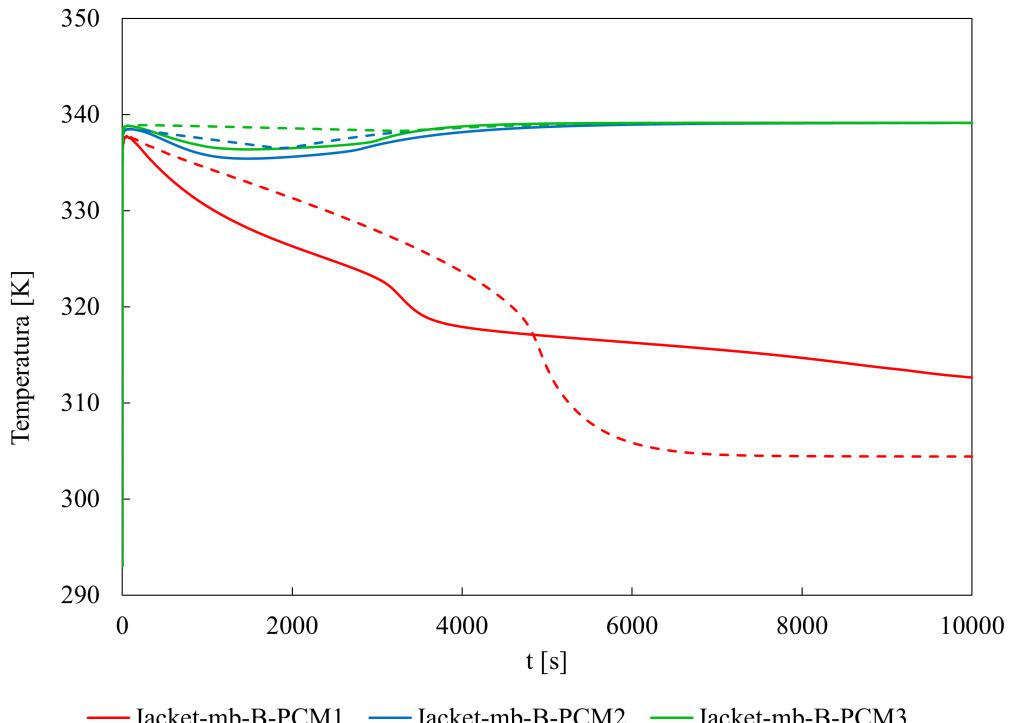


(a)

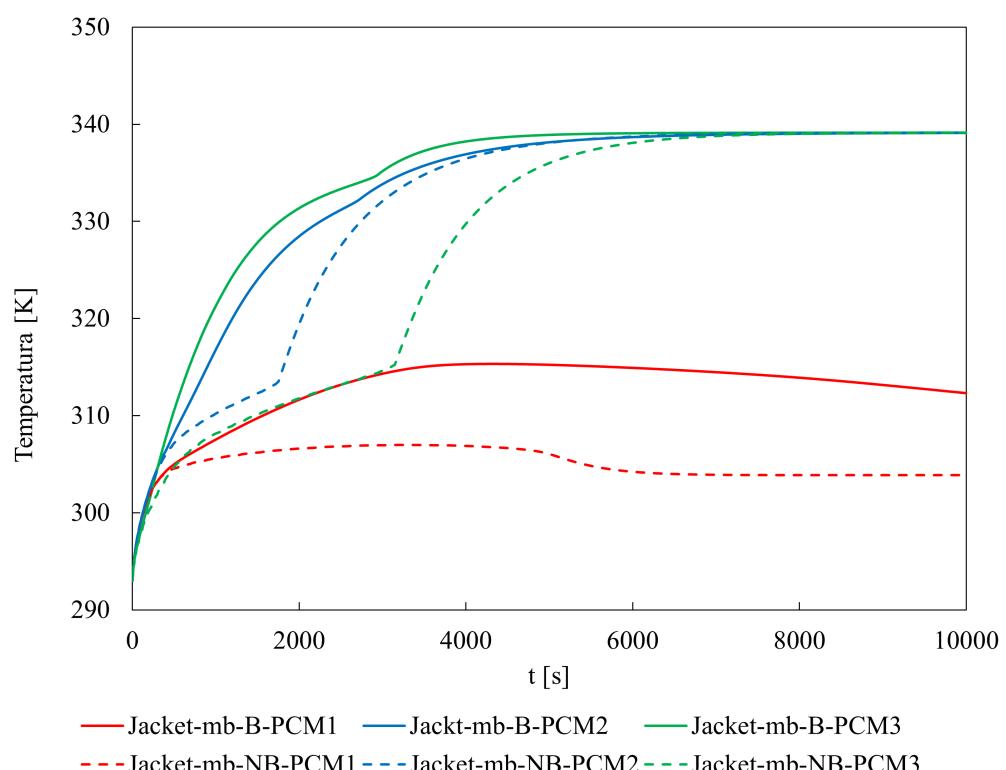


(b)

Figura 4.17: Evoluzione della temperatura nel letto di idruro (a) e all'interno dei PCM (b) durante l'assorbimento; configurazione *pool - mesh base*



(a)



(b)

Figura 4.18: Evoluzione della temperatura nel letto di idruro (a) e all'interno dei PCM (b) durante l'assorbimento; configurazione *jacket - mesh base*

Quando l'idruro è accoppiato con il PCM2 e con il PCM3, la riduzione di temperatura è limitata alla fase iniziale del processo di assorbimento, in quanto già dopo circa 2000s i PCM sono completamente liquefatti e manifestano quindi, al termine del processo di carica dell'idrogeno, un elevato ΔT rispetto al valore di temperatura iniziale (293K). Infine, anche in questo caso, l'infittimento della *mesh* non comporta cambiamenti apprezzabili nell'evoluzione delle curve di temperatura rispetto alla *mesh* base.

4.7.2 Valutazione del numero di Nusselt

Un ulteriore aspetto di interesse per l'analisi è il monitoraggio del valore medio del numero di Nusselt all'interfaccia MH-PCM (*Surface Nusselt Number*), il quale viene calcolato in *Fluent* attraverso la seguente relazione:

$$Nu = \frac{h_{\text{eff}} L_{\text{ref}}}{\lambda} \quad (4.40)$$

dove λ è la conducibilità termica del liquido, L_{ref} è una grandezza dimensionale relativa alla lunghezza della superficie attiva di scambio termico (pari a 0.085 m per entrambe le configurazioni geometriche) mentre h_{eff} è il coefficiente di scambio termico convettivo, calcolato come:

$$h_{\text{eff}} = \frac{q}{T_{\text{wall}} - T_{\text{ref}}} \quad (4.41)$$

con q potenza termica per unità di superficie, T_{wall} è la temperatura di parete e T_{ref} è una temperatura di riferimento inserita dall'utente (293K per i casi in assorbimento). La teoria alla base del processo di fusione dei PCM all'interno di cavità è ben nota in letteratura [61]. Nella prima fase del processo di fusione, la conduzione pura è il principale meccanismo di scambio termico. Il fronte di fusione si muove parallelamente alla parete e lo spessore dello strato liquido può essere espresso in funzione del tempo:

$$s \propto H\theta^{\frac{1}{2}} \quad (4.42)$$

dove H è l'estensione dell'interfaccia di scambio termico e θ è una grandezza equivalente ad un tempo adimensionalizzato:

$$\theta = \frac{C_p(T_w - T_f)}{L_f} \frac{\alpha t}{H^2} = Ste \cdot Fo \quad (4.43)$$

con T_f temperatura di fusione e L_f calore latente di fusione. Il tempo θ è ottenuto

quindi dal prodotto tra il numero di Stefan, utilizzato per studiare l'evoluzione dello strato di separazione tra due fasi di un materiale che sta fondendo (problema di Stefan), e il numero di Fourier che invece caratterizza il trasferimento termico per conduzione. Il numero di Nusselt in questa fase di pura conduzione è dato da:

$$Nu \propto \theta^{-\frac{1}{2}} \quad (4.44)$$

Ancora prima della fine del regime puramente conduttivo, si sviluppa un iniziale effetto di trasferimento termico convettivo associato ad un flusso di liquido che circola in senso orario e che risale verticalmente l'interfaccia di scambio termico. La velocità del moto convettivo è:

$$v \propto \frac{g\beta(T_w - T_f)}{\nu} s^2 \quad (4.45)$$

con s dato dalla equazione 4.42. Una volta instaurato il meccanismo di convezione termica nella fase liquida, si genera una disuniformità nella distribuzione del flusso di calore attraverso l'interfaccia ed uno spostamento non uniforme del fronte di fusione. Si entra in un regime di transizione (conduzione più convezione) in cui risulta:

$$\frac{s_{top}}{s} \propto (1 + Ra\theta^{3/2})^{\frac{1}{2}} \quad (4.46)$$

ovvero la porzione superiore dell'interfaccia liquido-solido fonde più velocemente rispetto al resto dell'interfaccia e la zona di convezione si espande più rapidamente all'aumentare del numero di Rayleigh. Il trasferimento di calore nella restante porzione di liquido ($H-z$) continua ad essere governato dalla conduzione. Pertanto in questa fase il Nusselt è influenzato da due termini, uno legato alla convezione e uno legato alla conduzione:

$$Nu \propto \theta^{-1/2} + Ra\theta^{3/2} \quad (4.47)$$

La competizione tra convezione pura e convezione naturale limita la diminuzione del Nusselt, che passa per un minimo per poi aumentare quando il regime di scambio termico diventa dominato dalla convezione. Il regime di scambio termico puramente convettivo, in cui lo scambio termico per convezione coinvolge tutto lo spazio occupato dal liquido lungo l'interfaccia (il liquido a questo punto ha raggiunto la parete inferiore della cavità), esiste solo se:

$$Ra^{1/4} > \frac{H}{L} \quad (4.48)$$

dove L indica la larghezza della cavità in figura 4.20. Se questo criterio non è soddisfatto, il regime transitorio di scambio termico termina prima che la curva $\text{Nu}(\theta)$ rivelì il suo minimo:

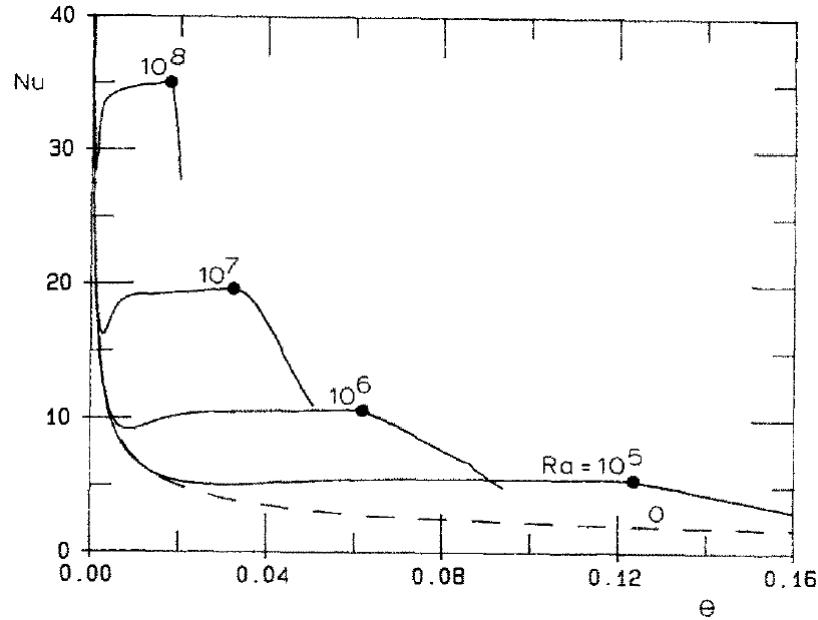


Figura 4.19: Soluzioni numeriche del numero di Nusselt medio di superficie, funzione del tempo adimensionalizzato θ e del numero di Rayleigh [61]

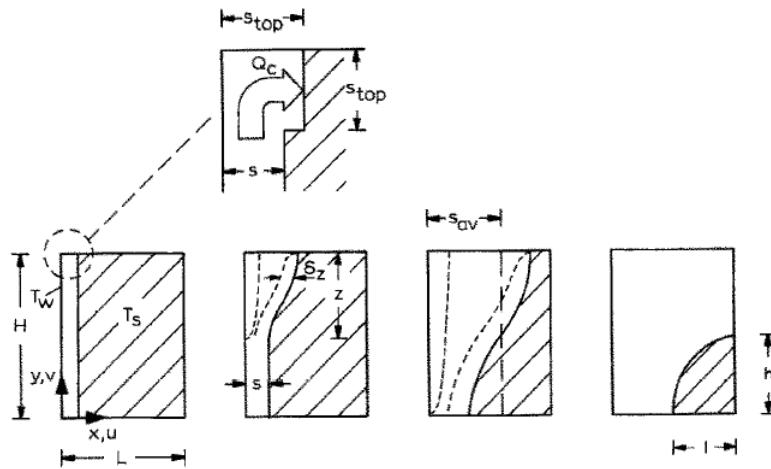
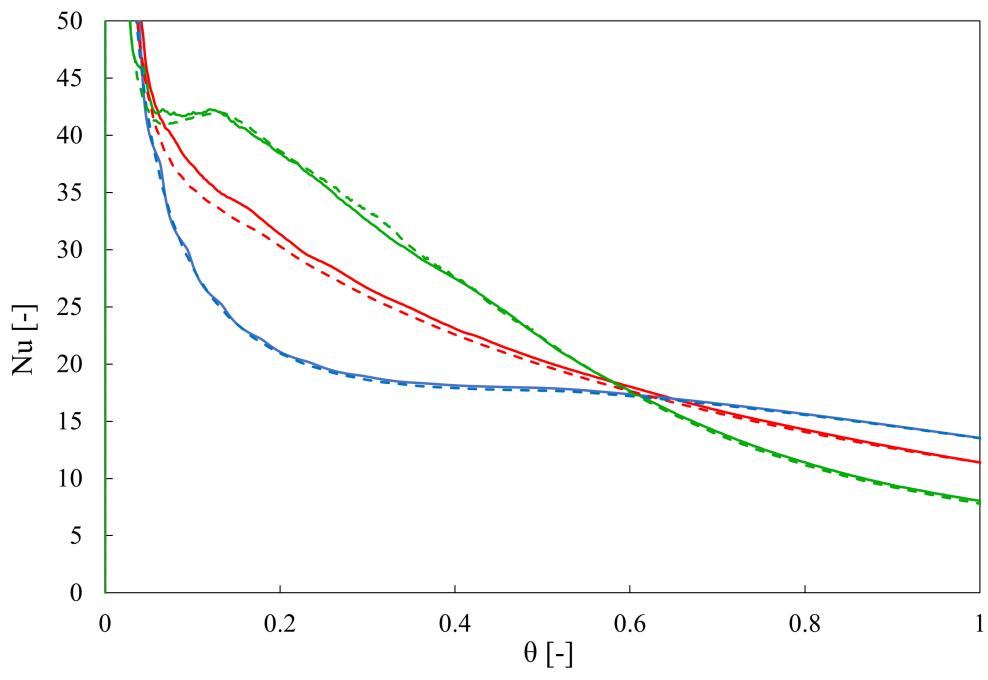
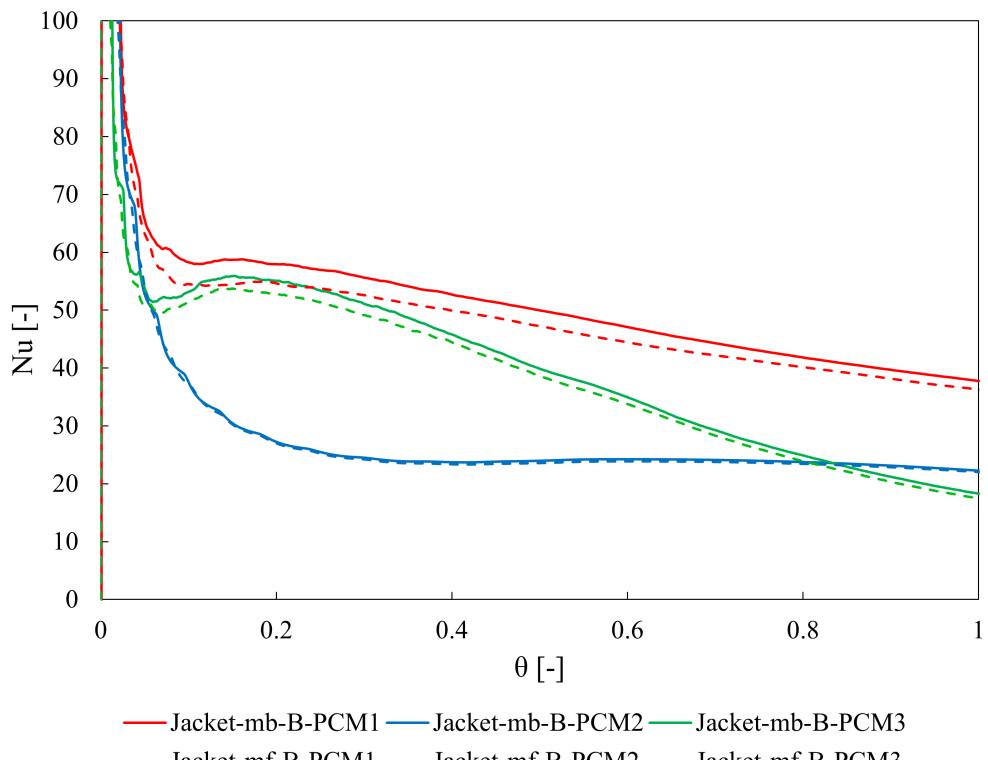


Figura 4.20: Visualizzazione del processo di fusione del PCM nella cavità durante i principali regimi di scambio termico [61].

Infine, quando il fronte di fusione raggiunge la parete esterna della cavità si instaura un nuovo regime di scambio termico non più dominato dalla convezione. Di seguito vengono riportati gli andamenti del Nusselt medio al variare della geometria e della *mesh* impiegata:



(a)



(b)

Figura 4.21: Andamento del Nusselt medio per i casi con galleggiamento; configurazione *pool* (a) e configurazione *jacket* (b) - confronto tra *mesh* base e *mesh* con infittimento

Dai precedenti grafici si può notare che:

- la curva del PCM3 presenta in entrambe le configurazioni un minimo del valore medio del Nusselt, a conferma che durante la fusione di questo materiale si manifesta un rilevante regime convettivo in grado di competere con lo scambio termico per conduzione;
- il PCM2 non mostra un significativo regime di scambio termico convettivo in nessuno dei casi analizzati;
- la convezione per il PCM1 ha un'influenza maggiore nel caso con configurazione *jacket*;
- l'infittimento della *mesh*, in generale, comporta un moderato effetto di *smoothing* delle curve $\text{Nu}(\theta)$, in particolare per il PCM1 e PCM2.

4.7.3 Influenza della geometria e del galleggiamento

L'impatto delle geometrie e del galleggiamento sulla dinamica di assorbimento dell'idrogeno può essere approfondito attraverso l'analisi dei tempi di saturazione relativa, ovvero il tempo impiegato in ogni simulazione per raggiungere la quantità massima di idrogeno assorbito nell'idruro. In figura 4.22 sono mostrati i tempi impiegati, in tutte le casistiche, per raggiungere il 100% di saturazione relativa:

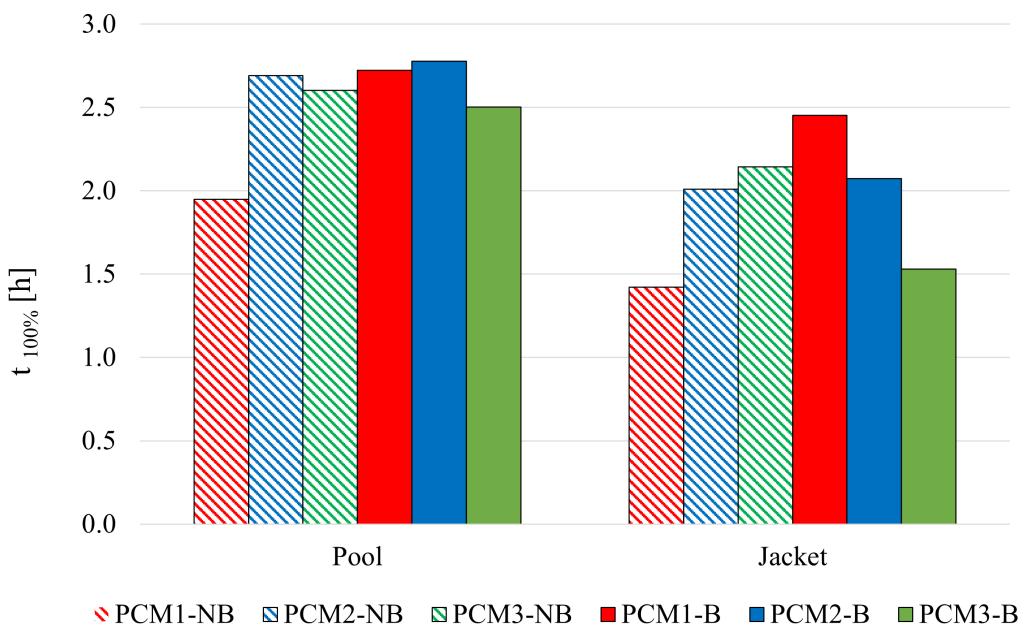


Figura 4.22: Tempi per raggiungere il 100% di saturazione (relativa) per i casi con e senza galleggiamento in entrambe le geometrie - *mesh* base

Gli stessi risultati sono condensati in figura 4.23 dove sono stati mediati i tempi di saturazione relativa per i casi con e senza galleggiamento:

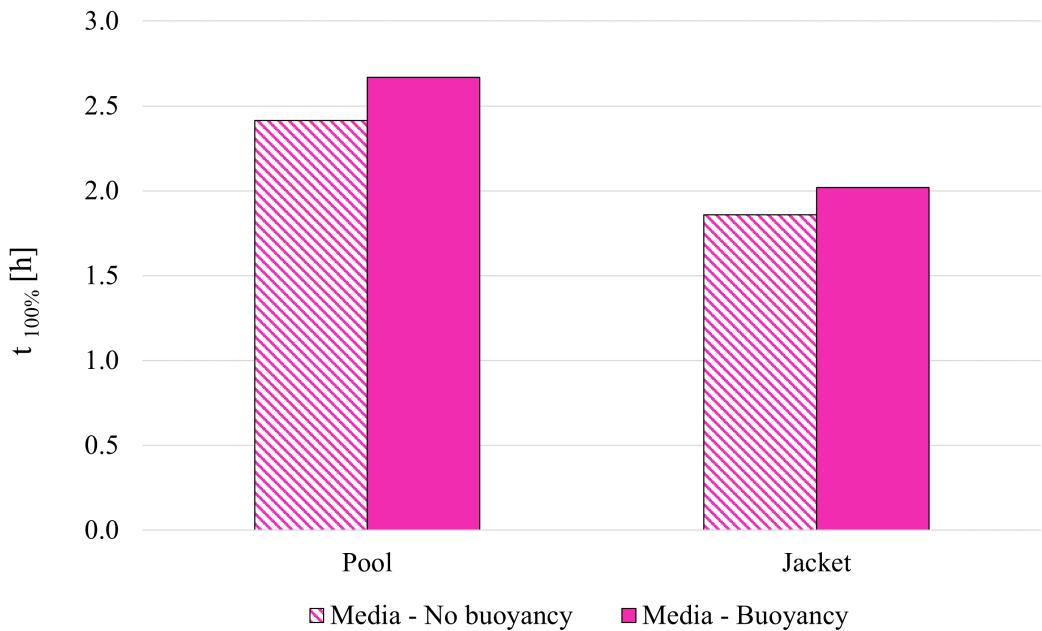


Figura 4.23: Tempi medi per raggiungere il 100% di saturazione (relativa) per i casi con e senza galleggiamento in entrambe le geometrie - *mesh base*

In maniera analoga, vengono riportati di seguito i tempi relativi all'80% di saturazione relativa:

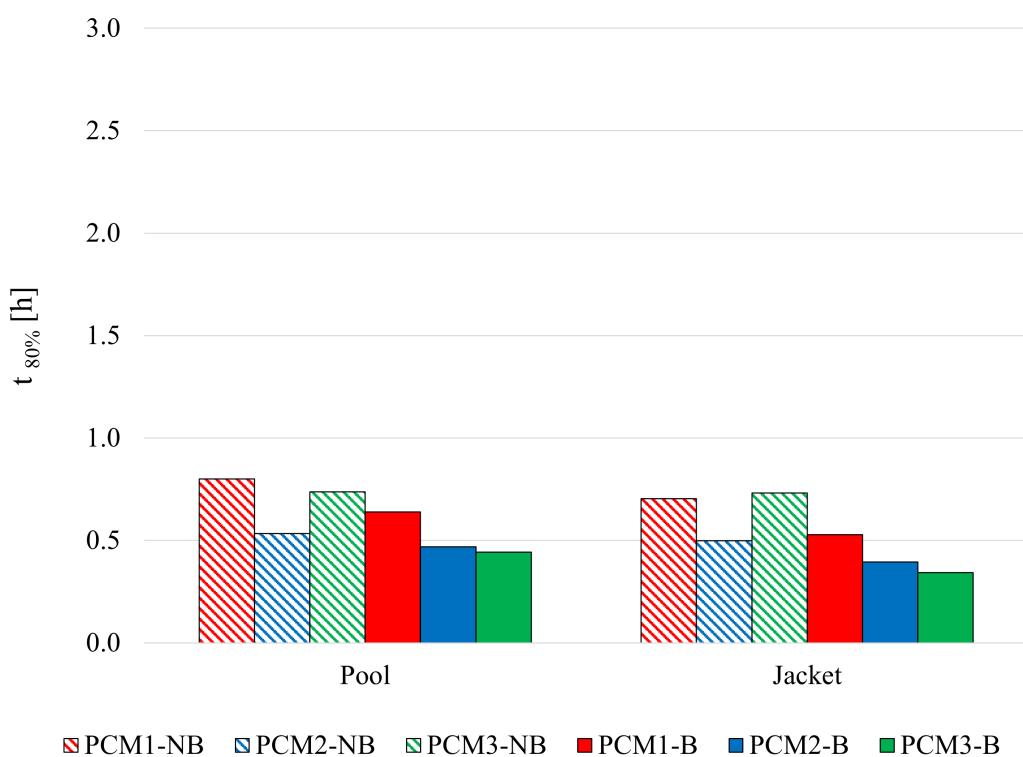


Figura 4.24: Tempi per raggiungere l'80% di saturazione (relativa) per i casi con e senza galleggiamento in entrambe le geometrie - *mesh base*

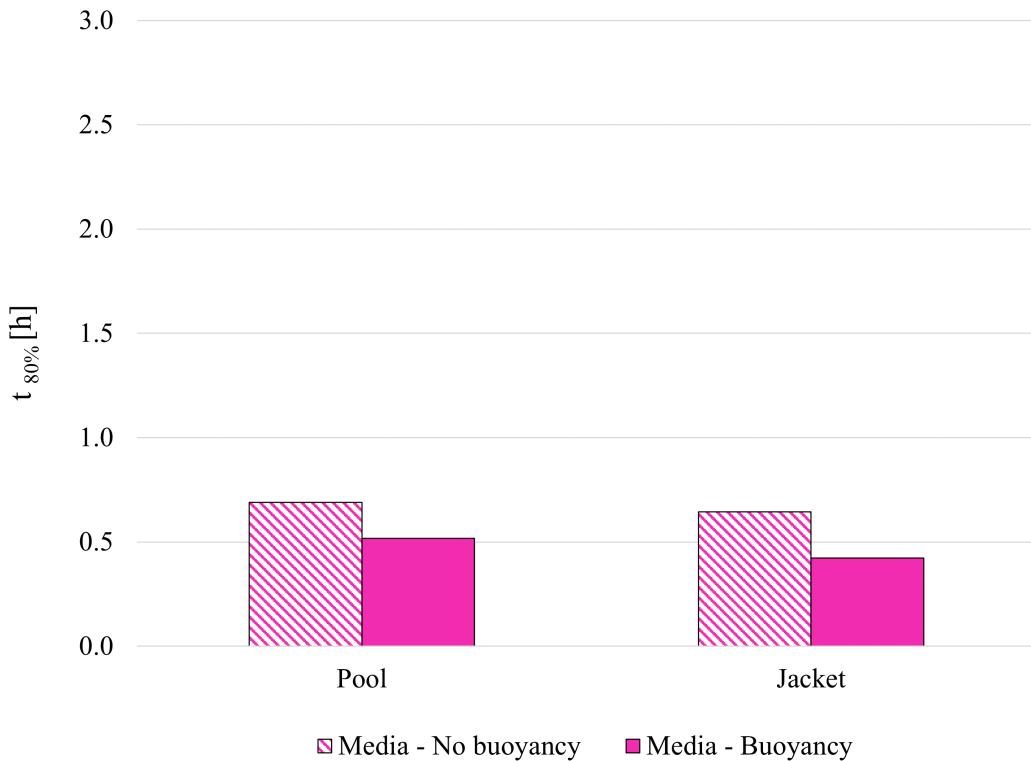


Figura 4.25: Tempi medi per raggiungere il l’80% di saturazione (relativa) per i casi con e senza galleggiamento in entrambe le geometrie - *mesh base*

Attraverso i precedenti grafici si possono trarre le seguenti osservazioni:

1. la configurazione *jacket* del sistema migliora in ogni caso le dinamiche di assorbimento. In media, $t_{100\%}$ è ridotto di circa il 23% e $t_{80\%}$ è ridotto del 7%;
2. in tutti i casi, il galleggiamento accelera la cinetica di assorbimento in termini di $t_{80\%}$, con margini di variazione compresi tra il 12% (*PCM2, pool*) al 53% (*PCM3, jacket*);
3. per il *PCM1*, la presenza del galleggiamento aumenta significativamente i tempi per ottenere il 100% di saturazione relativa, indipendentemente dalla geometria;
4. ancora una volta si evidenzia come il *PCM2* sia il materiale meno sensibile al galleggiamento, al contrario del *PCM3* che invece riceve un miglioramento delle prestazioni.

A questo punto è interessante visualizzare graficamente la soluzione numerica associata alle diverse simulazioni mediante dei *contours* della temperatura e della frazione liquida, grazie ai quali si ha l’opportunità di chiarire più nel dettaglio i punti 3 e 4 appena descritti. In figura 4.26 è presente il *contour* del campo di temperatura

per $t = 5500s$ del PCM2 e del PCM3, per i casi in configurazione *jacket* con e senza galleggiamento:

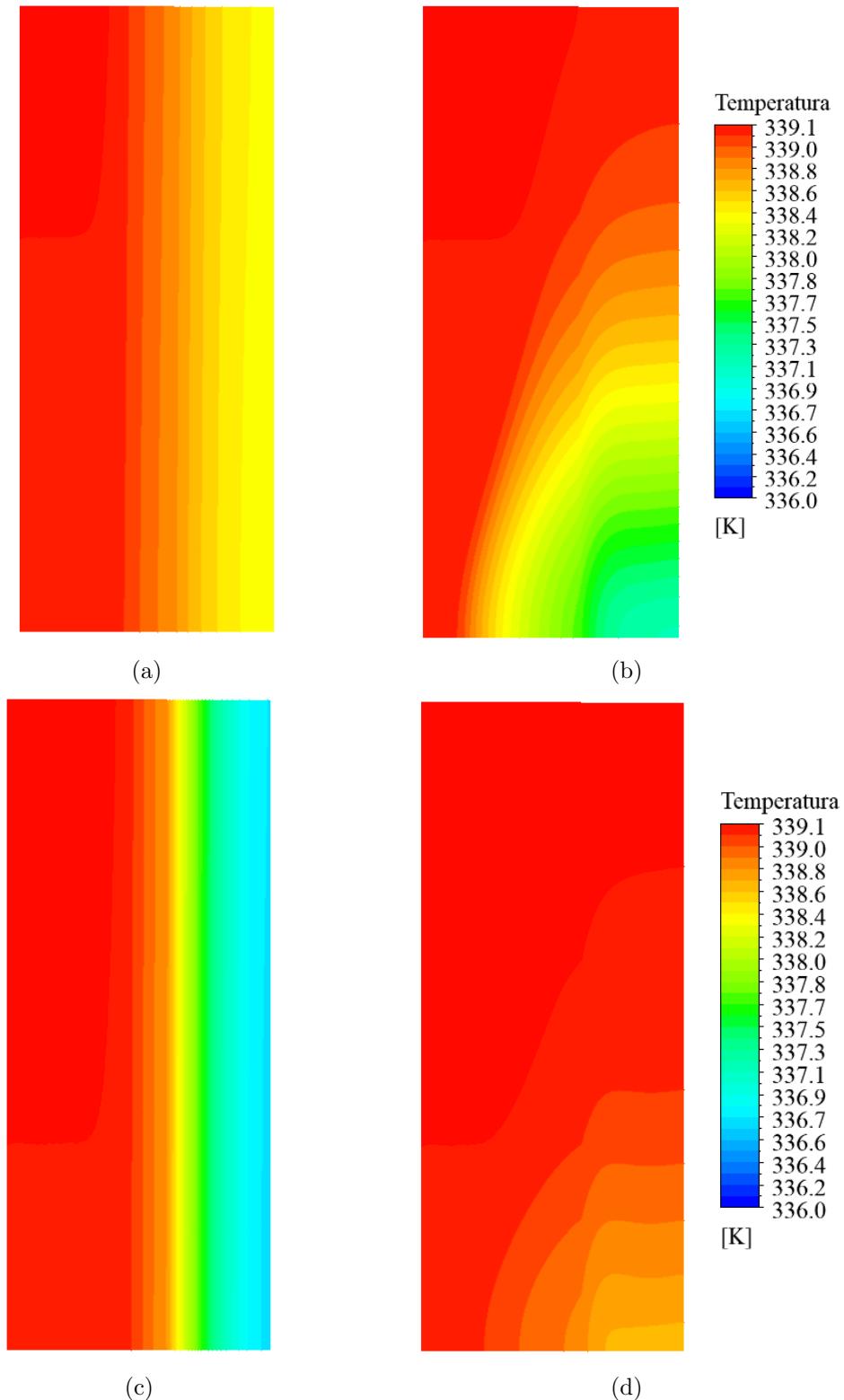


Figura 4.26: *Contour* del campo di temperatura a $t=5500s$ per il caso in configurazione *jacket* dei PCM2 (a,b) e PCM3 (c,d); confronto tra i casi con galleggiamento (destra) e i casi senza galleggiamento (sinistra)

La scelta di questo specifico tempo fisico di simulazione è dovuta alla sua prossimità al tempo di saturazione relativa $t_{100\%}$ per il caso del PCM3 con geometria *jacket* e galleggiamento. Infatti, dalla 4.26d si può osservare come il campo di temperatura per questo caso appaia quasi uniforme e molto vicino all'equilibrio termico. Al contrario, lo stesso caso in assenza di galleggiamento mostra significativi gradienti termici, i quali sono dovuti al trasferimento di calore sensibile in corso all'interno del PCM completamente liquefatto. Nei *contour* 4.26a e 4.26b invece, il PCM2 mostra dei gradienti termici piuttosto simili con e senza galleggiamento, dove, nel secondo caso, il campo di temperatura appare asimmetrico, in virtù dei moti convettivi verticali innescati nella fase iniziale del processo di assorbimento. Le figure 4.27 e 4.28 mostrano i *contour* di temperatura e frazione liquida a $t=5000\text{s}$ per il PCM1, relativi ai casi in configurazione *jacket* con e senza galleggiamento:

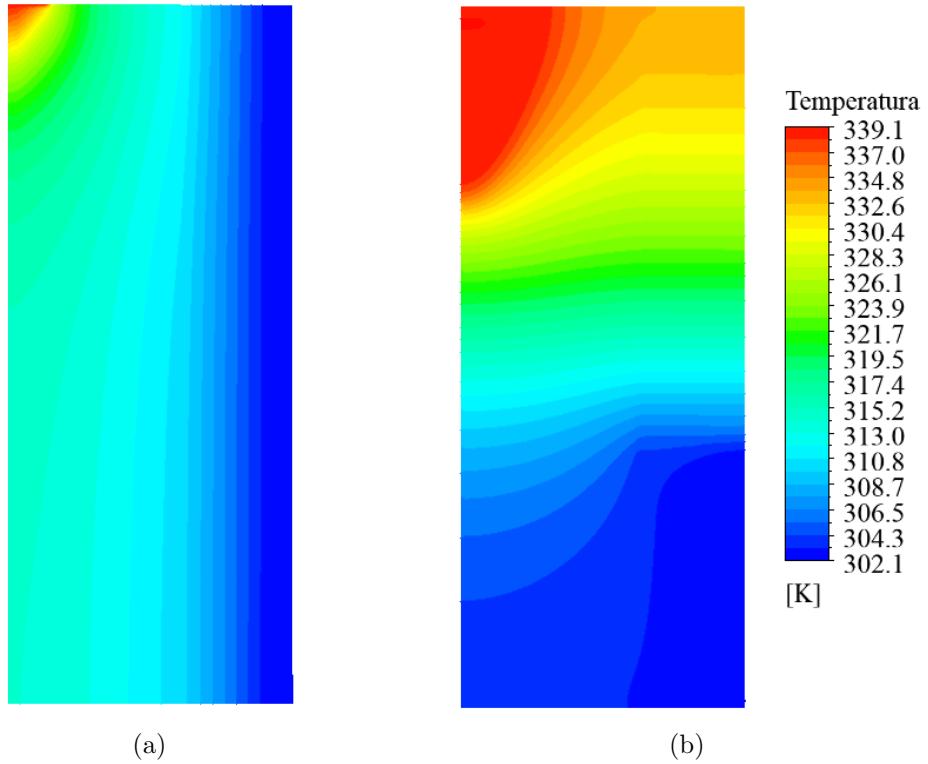


Figura 4.27: *Contour* del campo di temperatura a $t=5000\text{s}$ per il caso in configurazione *jacket* del PCM1; confronto tra caso con galleggiamento (b) e caso senza galleggiamento (a)

Il tempo fisico di simulazione è stato scelto in quanto vicino al 100% di saturazione relativa al PCM1 senza *buoyancy*. A differenza dei precedenti *contour* di temperatura, in assenza di galleggiamento (4.27a), la maggior parte del letto di idruro è stata raffreddata ben al di sotto della temperatura di equilibrio del processo di assorbimento a 8 bar (339.14K). L'unica regione termicamente più attiva è quella in corrispondenza dell'inlet del reattore. Il caso in presenza di galleggiamento (4.27b) mostra una forte stratificazione termica attraverso tutto il sistema MH-PCM, con

ampi gradienti termici tra la parte superiore (zona più calda) ed inferiore del sistema (zona più fredda). In figura 4.28 viene mostrato come per il caso senza *buoyancy* (4.28a) la quasi totalità del PCM1 si trovi in fase liquida, con un fronte di fusione uniforme che si muove dall'interfaccia di scambio termico alla parete adiabatica esterna del sistema:

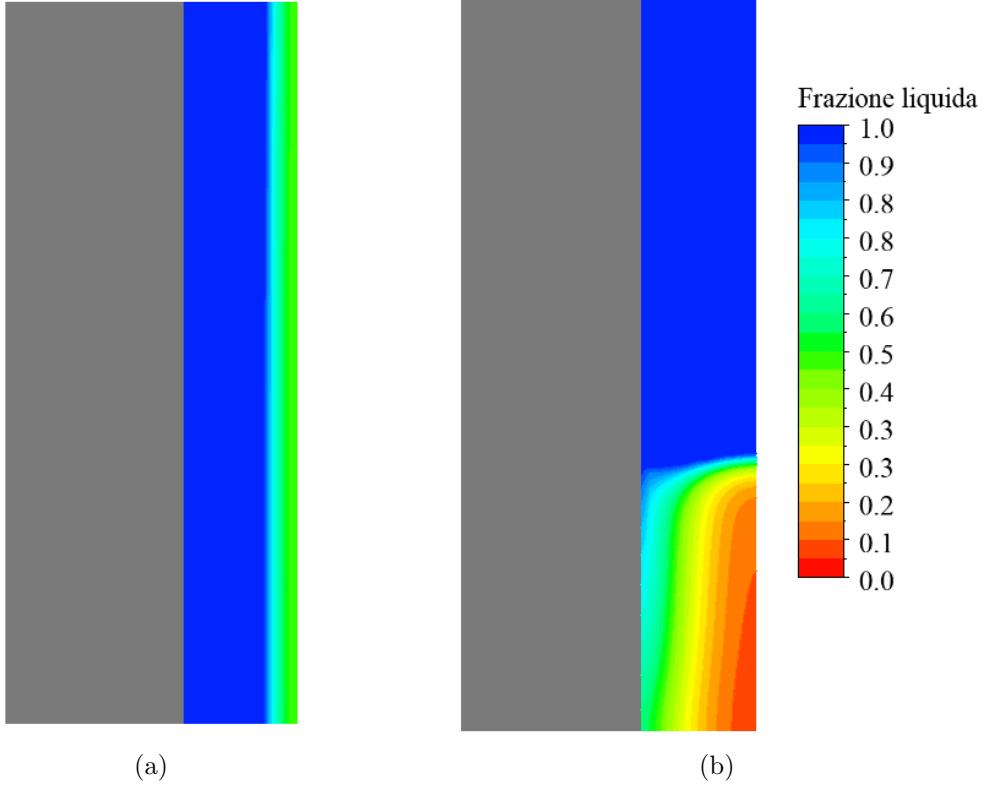


Figura 4.28: *Contour* della frazione liquida a $t=5000\text{s}$ per il caso in configurazione jacket del PCM1; confronto tra caso con galleggiamento (b) e caso senza galleggiamento (a)

Al contrario, nel caso con galleggiamento (4.28b) la fase liquida occupa circa 2/3 del volume a disposizione del PCM mentre la fase solida occupa il restante 1/3. Tale differenza può essere correlata alla diffusività termica della fase liquida del PCM1, che è circa quattro volte minore di quella che caratterizza la fase solida (tabella 4.8): pertanto, la porzione superiore del PCM1 fonde efficacemente durante l'inizio del regime di scambio termico dominato dalla convezione ma, successivamente, la massa liquida agisce come una resistenza termica, rallentando l'estrazione di calore (e quindi il processo di assorbimento) dalla regione superiore del letto di idruro.

Di seguito vengono riportati, sempre per $t=5000\text{s}$, i *contour* di temperatura e della frazione liquida per i casi in configurazione *pool*. Come ci si aspettava, la geometria *pool* mostra una idrogenazione più lenta: dai *contour* si può ipotizzare che ciò sia dovuto all'orientazione non uniforme della superficie attiva di scambio termico, rispetto alla direzione preferenziale (quella assiale) del flusso di idrogeno all'interno

del letto di idruro:

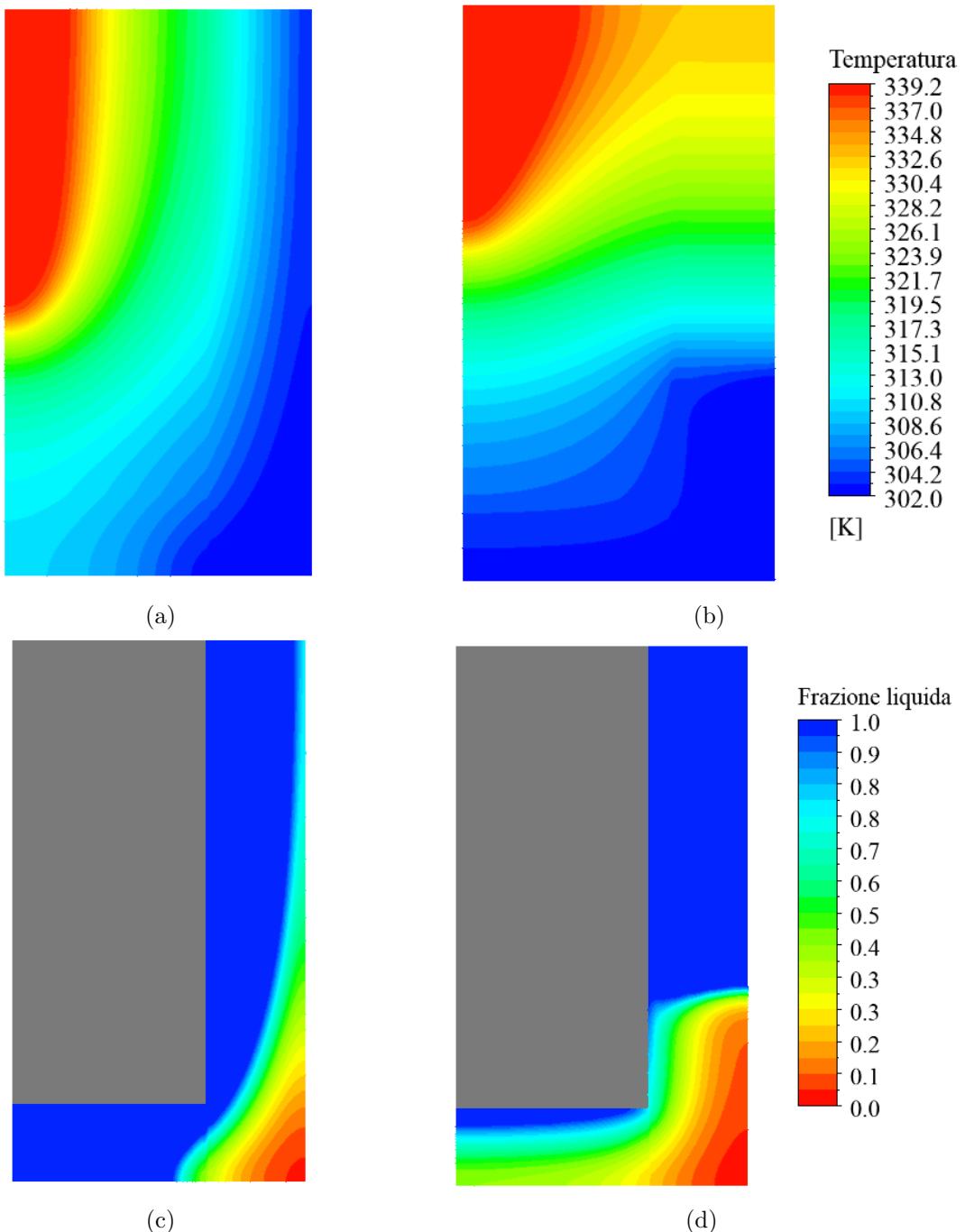
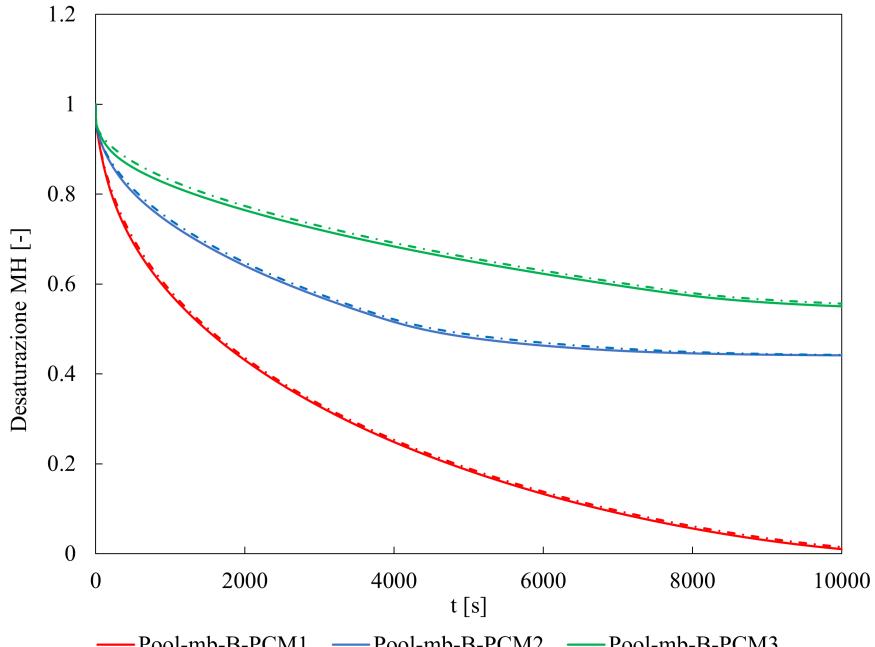


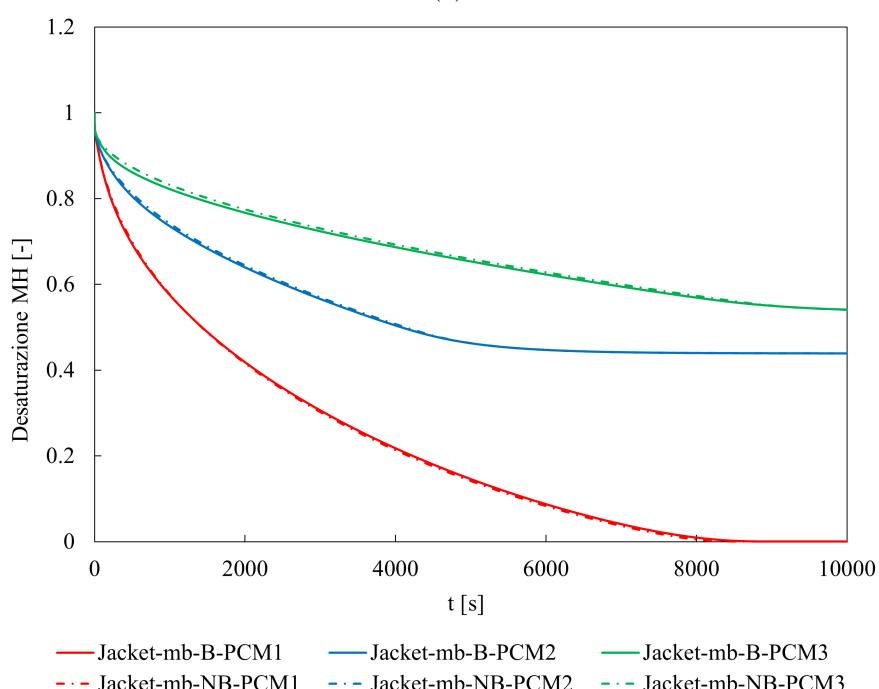
Figura 4.29: *Contour* del campo di temperatura e della frazione liquida a $t=5000$ s per il caso in configurazione *pool* del PCM1; confronto tra caso con galleggiamento (b,d) e caso senza galleggiamento (a,c)

4.8 Simulazioni desorbimento

Anche per il processo di deidrogenazione sono state svolte un totale di 24 simulazioni di durata pari a 10^4 s come tempo fisico, monitorando le medesime grandezze già illustrate all'inizio del paragrafo 4.7.1. Di seguito vengono riportati gli andamenti nel tempo della massa di idrogeno desorbita dall'idruro:



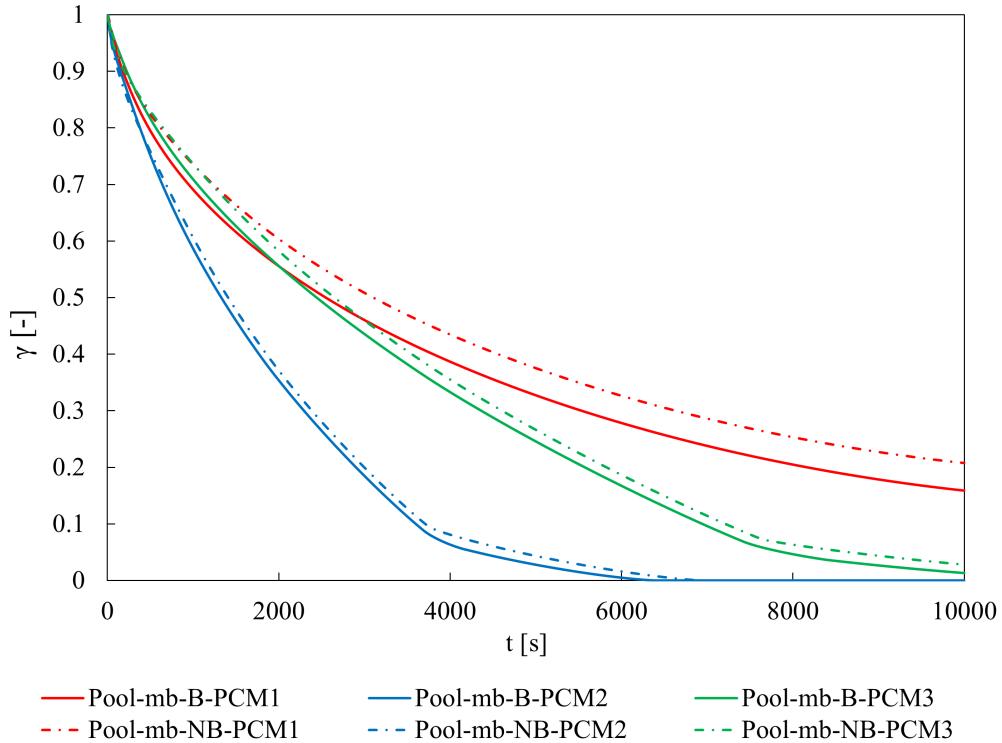
(a)



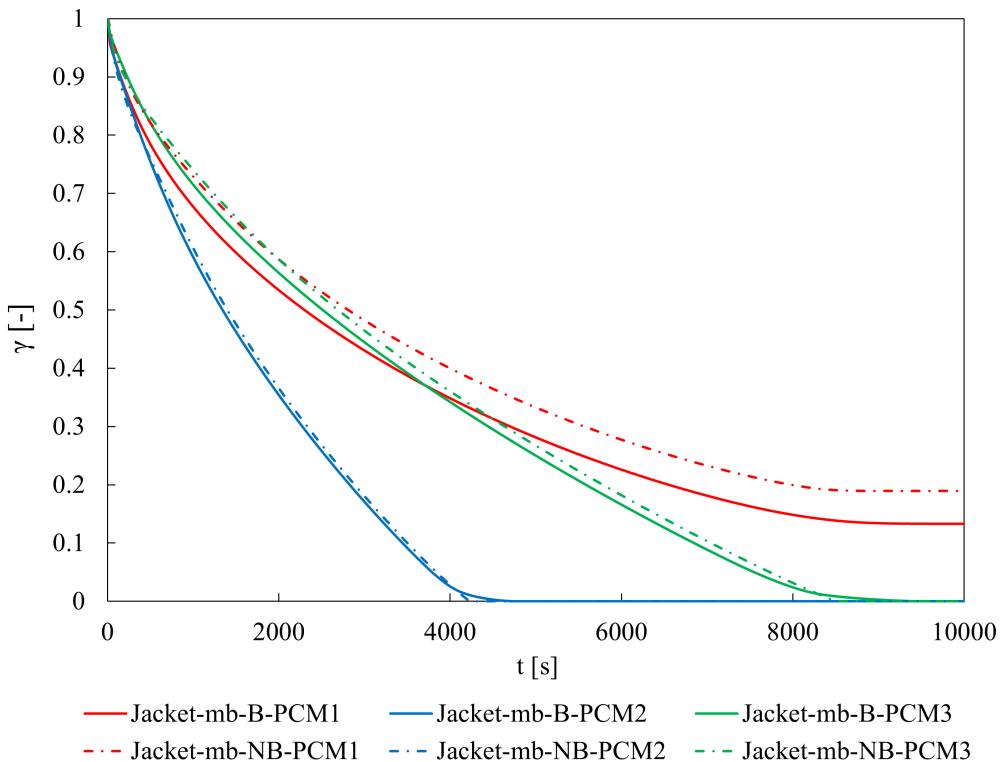
(b)

Figura 4.30: Livello di desaturazione del letto di idruro durante il desorbimento dell'idrogeno - configurazione *pool* (a) e configurazione *jacket* (b) - *mesh base*

Seguono gli andamenti della frazione liquida dei PCM al variare della geometria per i casi con e senza galleggiamento:



(a)



(b)

Figura 4.31: Frazione liquida PCM - configurazioni *pool* (a) e *jacket* (b) - *mesh base*

Dalle precedenti figure si può osservare come alla pressione per la scarica dell'idrogeno (1 bar) solo il PCM1 in configurazione *jacket* permette il desorbimento di tutto l'idrogeno stoccatto, mentre per gli altri PCM i livelli di saturazione del letto di idruro raggiunti a fine deidrogenazione variano tra 0.43 (PCM2 con geometria *jacket*) a 0.55 (PCM3 con geometria *pool*). Come per il processo di assorbimento, l'effetto di galleggiamento non influisce sulla quantità di idrogeno residuo nel letto di idruro al termine della simulazione; inoltre, a differenza dell'assorbimento, per la deidrogenazione non ci sono differenze sostanziali nelle curve di desorbimento considerando o meno il galleggiamento. Dalla figura 4.31b si nota come la presenza del galleggiamento accelera moderatamente la solidificazione dei materiali in entrambe le geometrie, in particolare per il PCM1. Allo stesso modo, la configurazione *jacket* anticipa la solidificazione dei PCM. Rispetto i casi in assorbimento, in cui il PCM2 ed il PCM3 fondono totalmente già dopo 2000s, nel desorbimento il passaggio di stato è più lento ed il PCM2 è l'unico a solidificare completamente in tutti i casi analizzati. L'infittimento della *mesh* all'interfaccia, come per l'idrogenazione, non comporta variazioni apprezzabili nelle curve di desorbimento e della frazione liquida. A titolo di esempio, vengono riproposte le curve di desorbimento relative alla configurazione *pool* per la *mesh* fine:

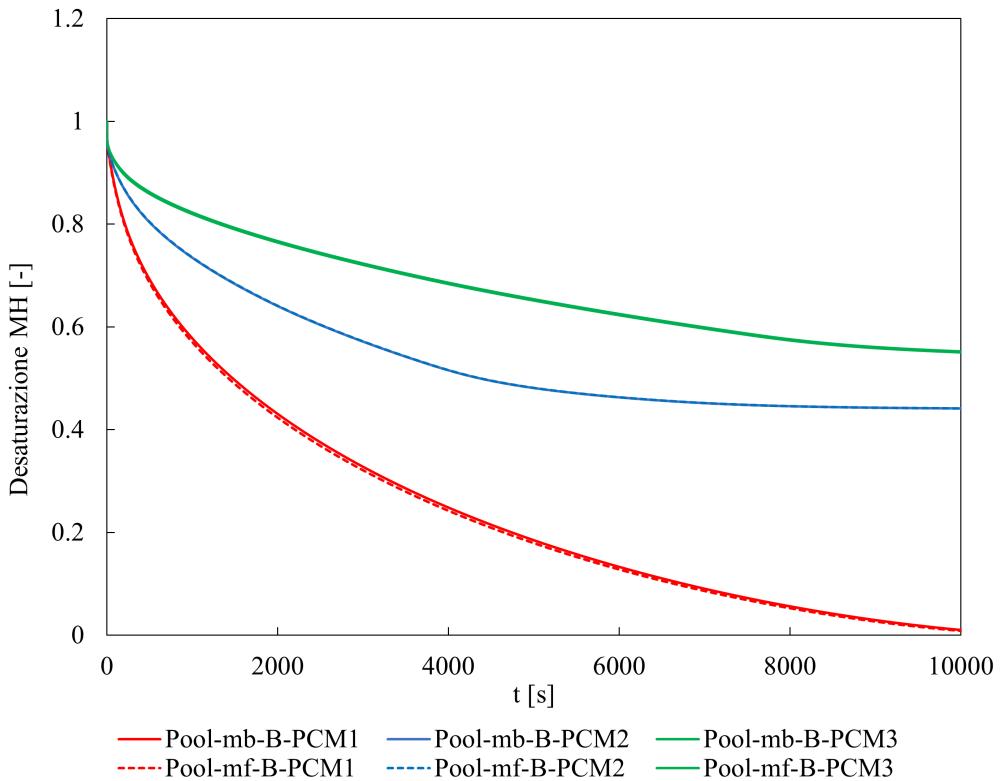
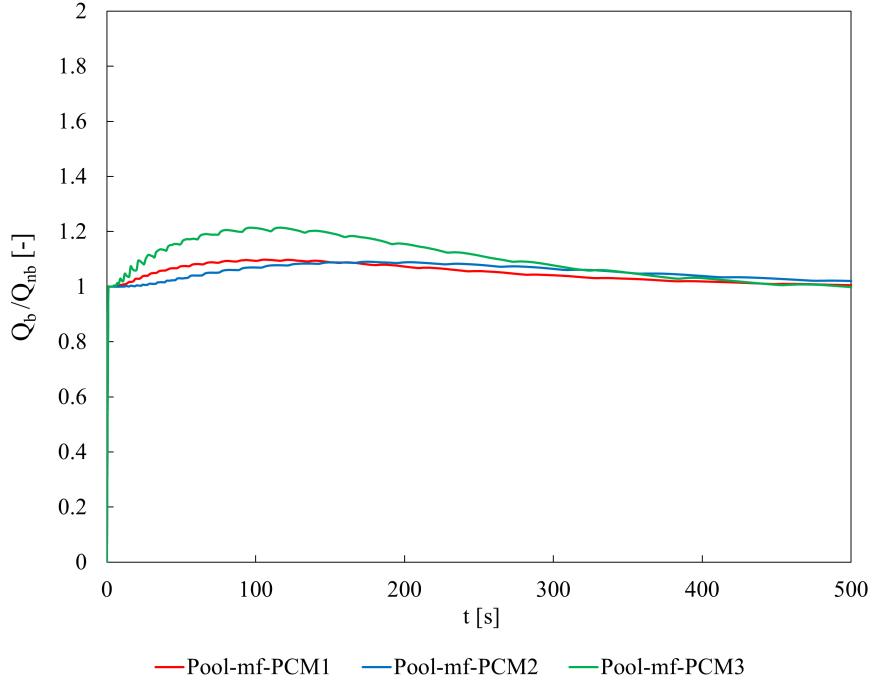


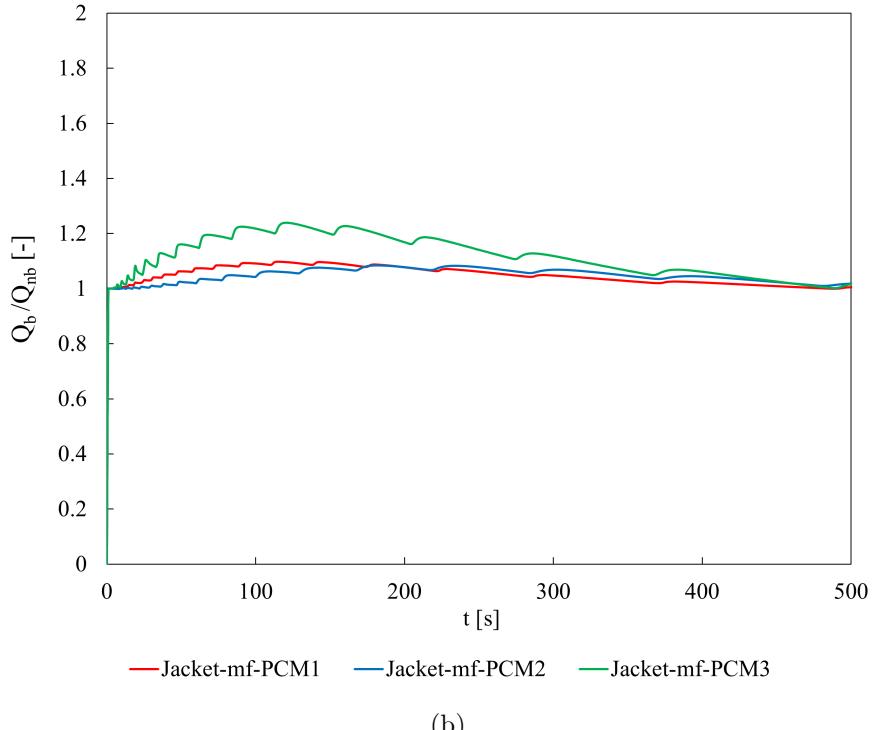
Figura 4.32: Curve di desorbimento idrogeno per la configurazione *pool* - confronto *mesh* base e *mesh* fine

In figura 4.33 è mostrato il rapporto tra la potenza termica totale scambiata attraverso la superficie attiva di scambio termico nei casi con galleggiamento rispetto

a quelli in assenza di galleggiamento per la *mesh* fine:



(a)

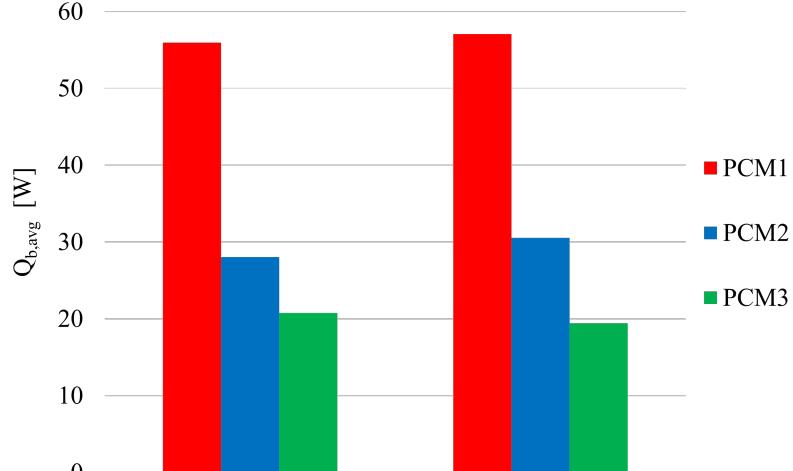


(b)

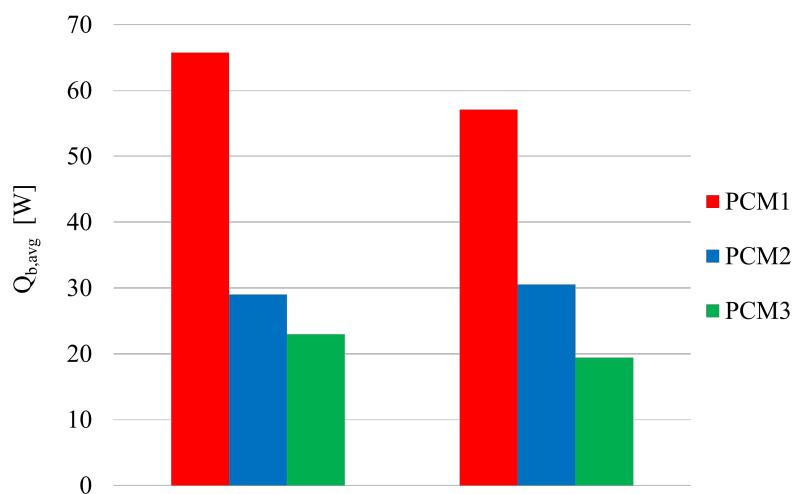
Figura 4.33: Rapporto tra la potenza termica totale scambiata nei casi con galleggiamento e la potenza termica totale nei casi senza galleggiamento (pura conduzione); configurazione *pool* (a) e configurazione *jacket* (b) - *mesh* con infittimento

Le curve equivalenti associate alla *mesh* uniforme producono delle oscillazioni molto forti, limitate ad un tempo iniziale di circa 300s, probabilmente dovute a oscillazioni numeriche nell'algoritmo *enthalpy-porosity* (il quale rappresenta un pro-

blema noto in presenza di forti gradienti termici). Per tutti i casi, il regime di scambio termico dominato dalla convezione si estende per un tempo piuttosto limitato, intorno ai 500s. Per ogni PCM è stato mediato il valore della potenza termica totale trasferita attraverso l'interfaccia nell'intervallo in cui $Q_b > Q_{nb}$:



(a)



(b)

Figura 4.34: Potenza termica totale mediata nell'intervallo $Q_b > Q_{nb}$ - confronto tra geometria *pool* e *jacket* (a) e confronto, per la geometria *jacket*, tra *mesh uniforme* e *mesh fine* (b)

In figura 4.34b, prendendo come esempio i risultati relativi alla geometria *jacket*, si mostra come le oscillazioni iniziali presenti per la *mesh* base hanno un impatto limitato sul trend complessivo: in entrambi i casi infatti, per il PCM1 la potenza termica media scambiata attraverso l'interfaccia è maggiore di circa il 93% rispetto

il PCM2 e del 180% rispetto il PCM3. Vengono riportati ora gli andamenti della temperatura all'interno del letto di idruro e all'interno dei PCM. Solamente il sistema accoppiato con il PCM1 permette di fornire sufficiente calore da sostenere la cinetica della reazione di desorbimento; con gli altri due PCM, la temperatura del letto di idruro rimane praticamente costante e pari alla T_{eq} di deidrogenazione.

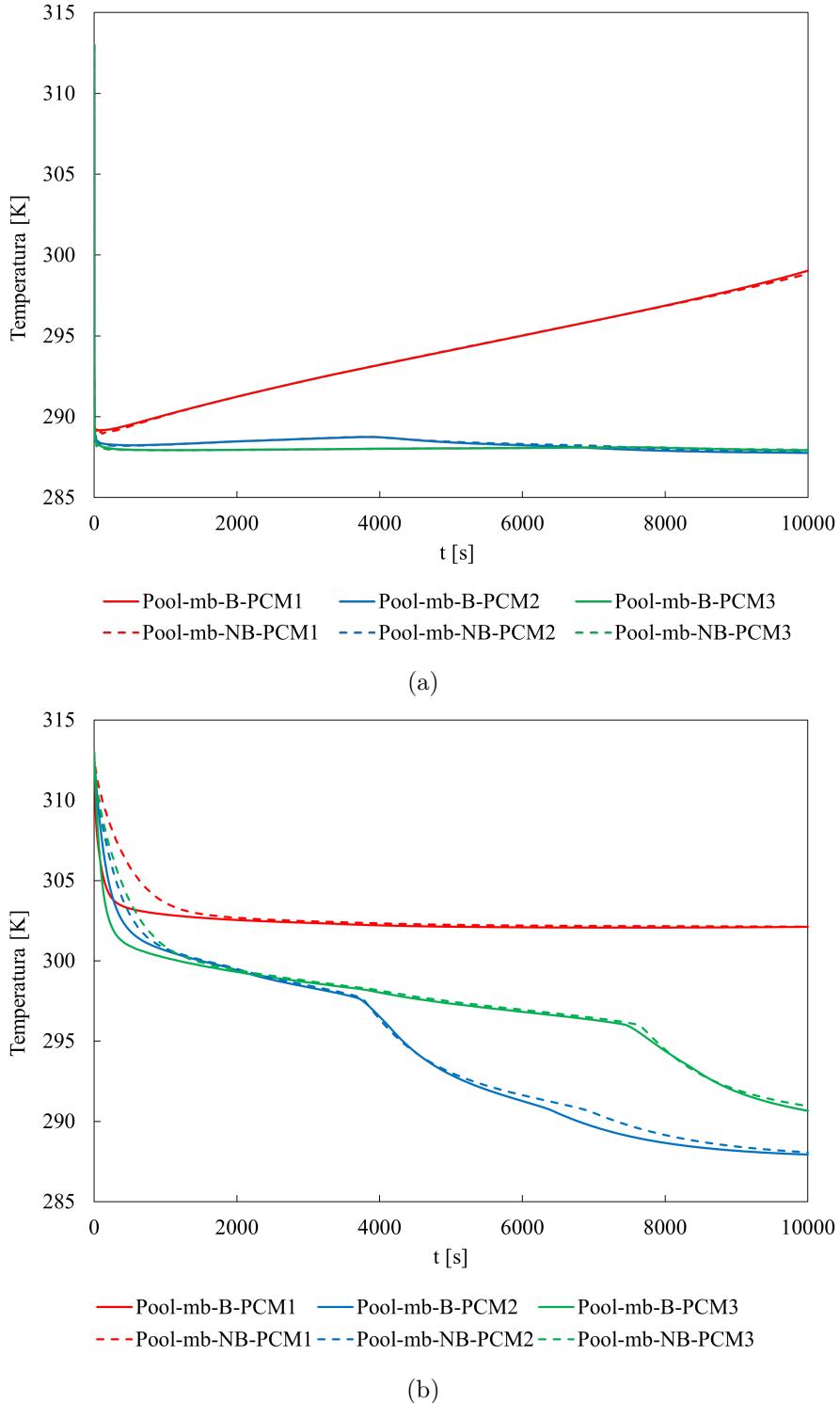
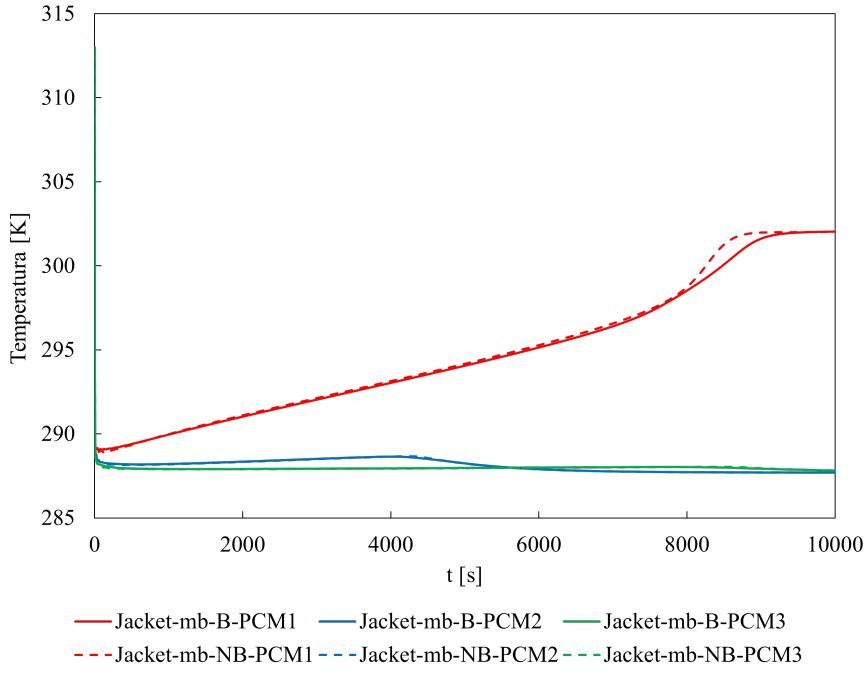
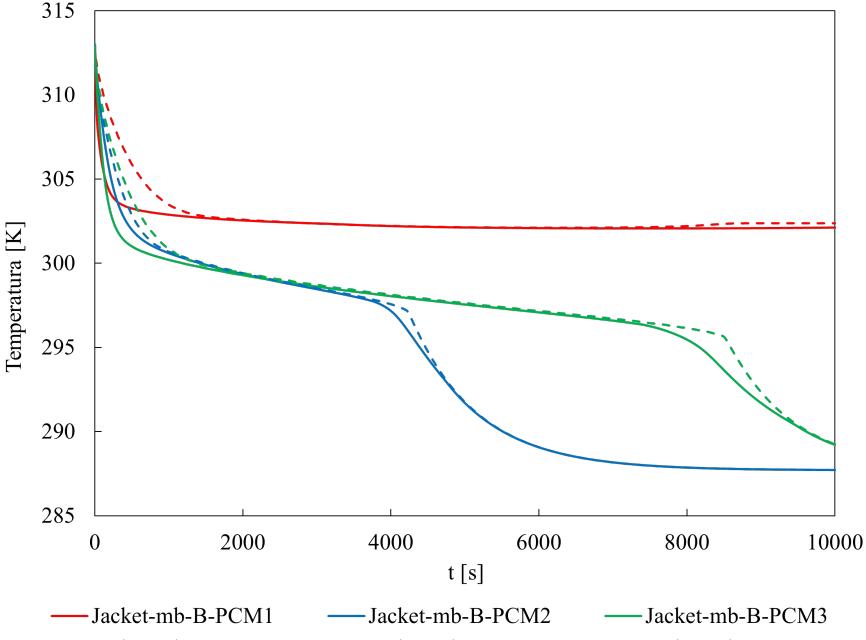


Figura 4.35: Evoluzione della temperatura nel letto di idruro (a) e all'interno dei PCM (b) durante il desorbimento; configurazione *pool - mesh* base



(a)



(b)

Figura 4.36: Evoluzione della temperatura nel letto di idruro (a) e all'interno dei PCM (b) durante il desorbimento; configurazione *jacket - mesh base*

L'effetto di galleggiamento non comporta variazioni significative negli andamenti della temperatura all'interno dell'idruro. In figura 4.35b la temperatura del PCM1, dopo una iniziale riduzione dovuta al rilascio di calore sensibile, si mantiene costante nell'intorno della temperatura di solidificazione del materiale; per il PCM2 e PCM3 si presenta un avvallamento, nell'intervallo temporale in cui avviene la completa solidificazione dei due materiali, superato il quale la temperatura tende alla T_{eq}

del processo. In figura 4.35b, il galleggiamento sembra accelerare la diminuzione di temperatura nei PCM nella fase iniziale del desorbimento. Delle osservazioni analoghe a quelle appena esposte valgono per i grafici 4.36, dove inoltre si osserva come, al termine della simulazione, i sistemi accoppiati ai PCM1 e PCM2 abbiano raggiunto l'equilibrio termico. Infine, in figura 4.37 si mostra come l'infittimento della *mesh* non influenzia gli andamenti delle curve di temperatura:

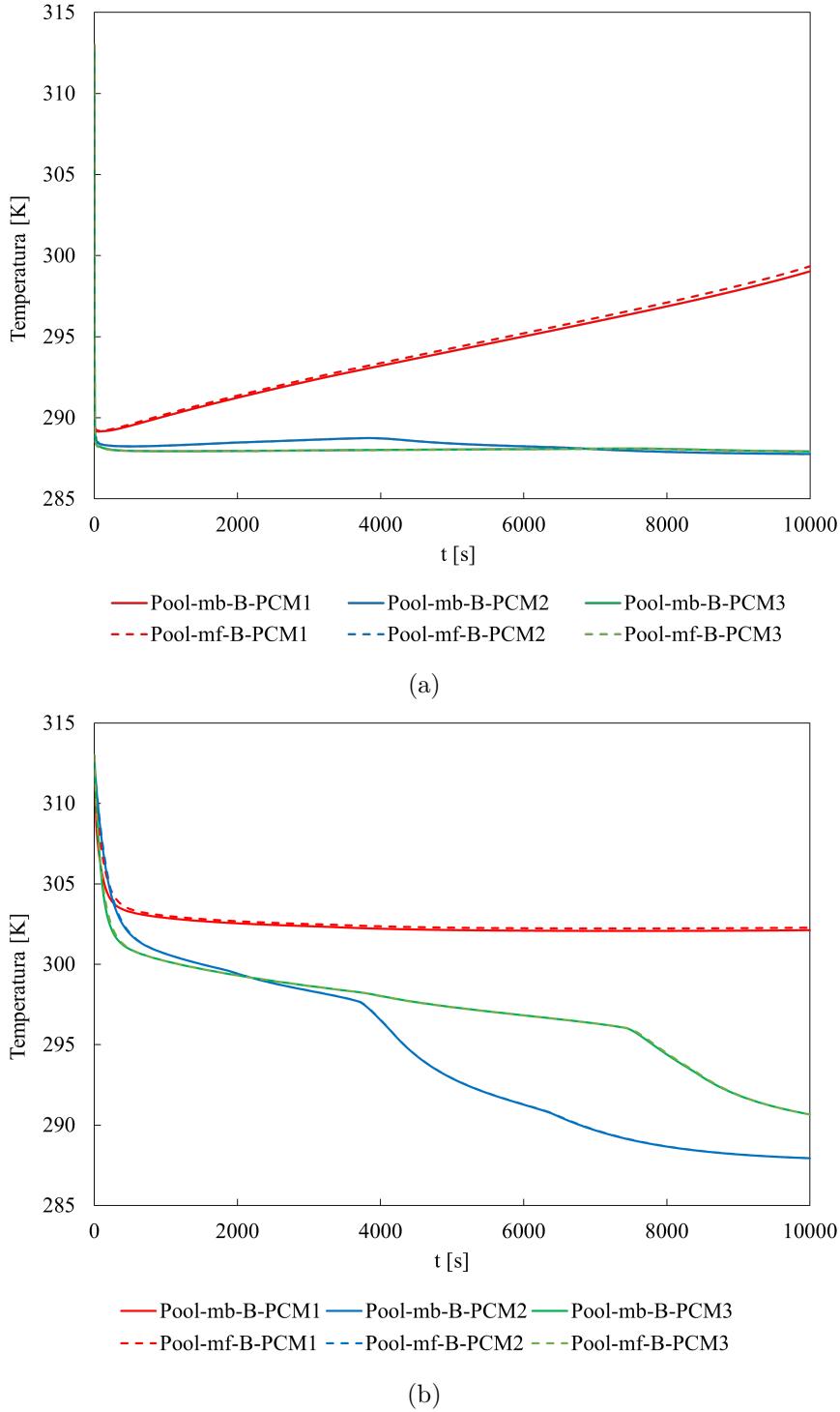
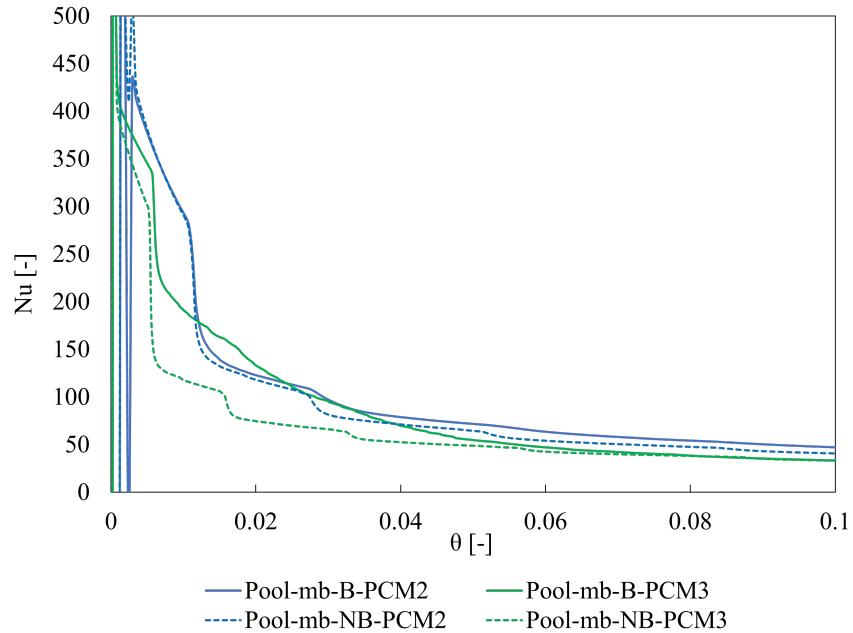


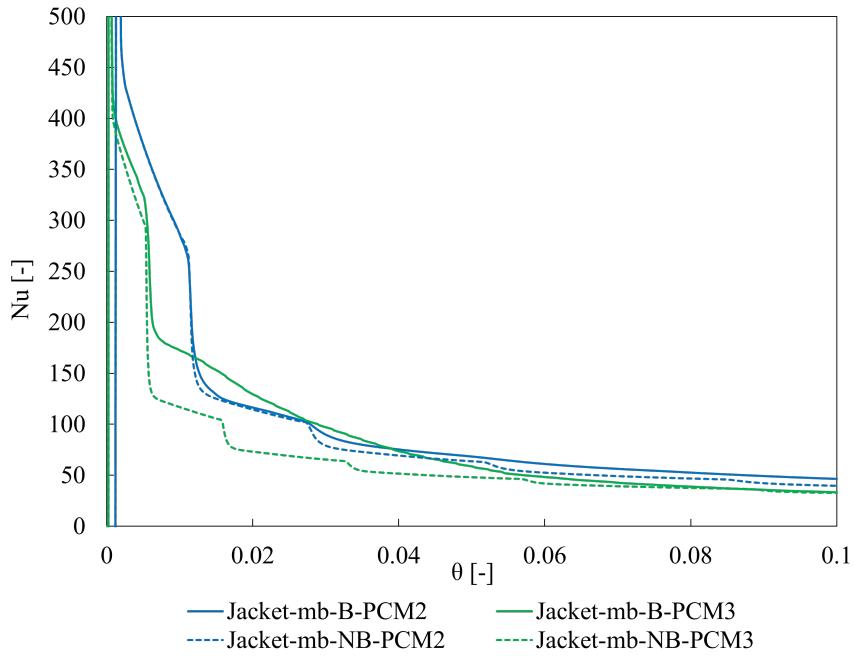
Figura 4.37: Evoluzione della temperatura nel letto di idruro (a) e all'interno dei PCM (b) durante il desorbimento; configurazione *pool* - confronto *mesh* base e *mesh* fine

4.8.1 Valutazione del numero di Nusselt

Vengono riportati di seguito gli andamenti del Nusselt medio per il PCM2 e PCM3 al variare della geometria del sistema per i casi con e senza *buoyancy*:



(a)



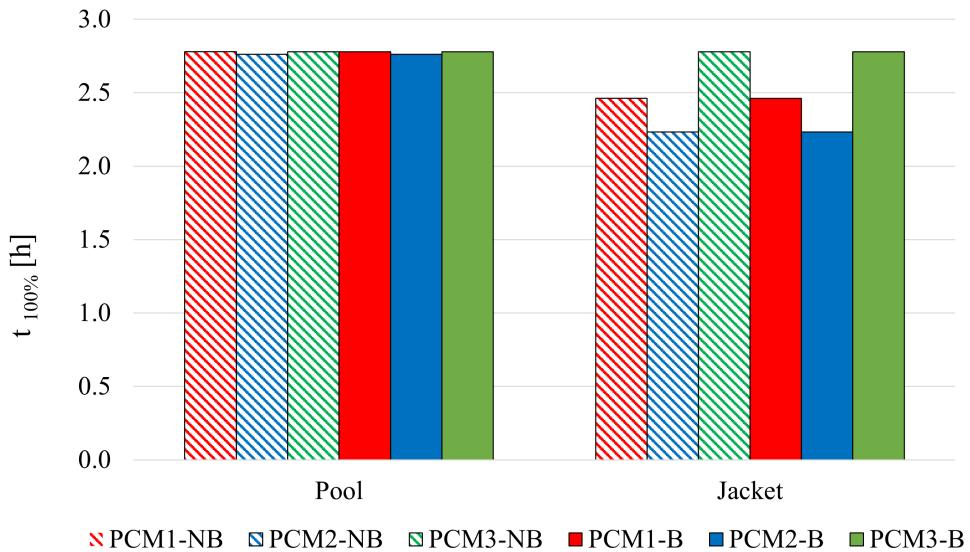
(b)

Figura 4.38: Andamento del numero di Nusselt medio all’interfaccia di scambio termico per il PCM2 e PCM3; confronto tra geometria *pool* (a) e geometria *jacket* (b) - *mesh base*

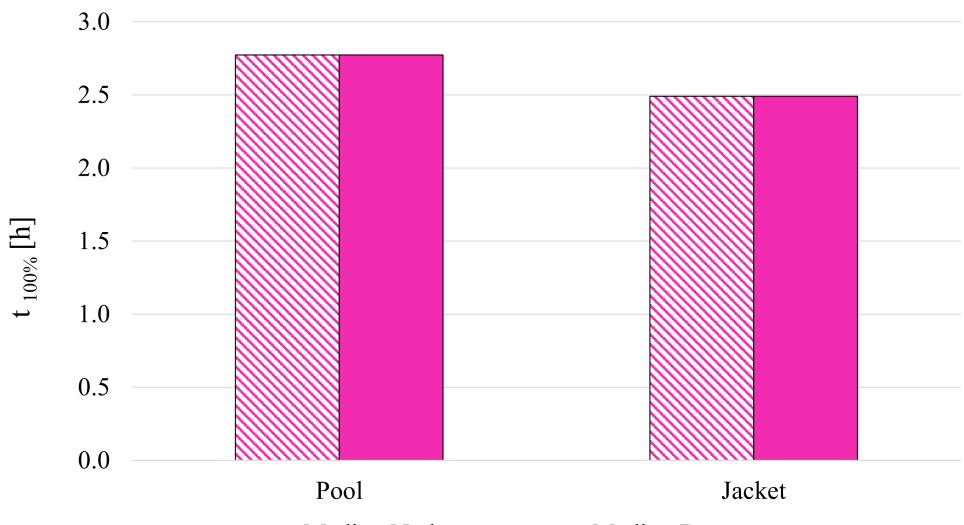
Gli andamenti del Nu medio relativi al PCM1 presentano delle oscillazioni iniziali simili a quelle già commentate per il rapporto Q_b/Q_{nb} , legate a delle oscillazioni numeriche del metodo *enthalpy-porosity*.

4.8.2 Influenza della geometria e del galleggiamento

Per quantificare l'effetto della variazione di geometria del sistema e della presenza del galleggiamento sulla dinamica di desorbimento dell'idrogeno, si procede con il calcolo dei tempi di svuotamento (relativo) del reattore, ovvero il tempo impiegato in ogni simulazione per raggiungere la quantità minima di idrogeno nell'idruro metallico. Si procede quindi in maniera duale al caso in assorbimento, individuando i tempi necessari per raggiungere il 100% e l'80% di svuotamento (relativo) dell'idrogeno:



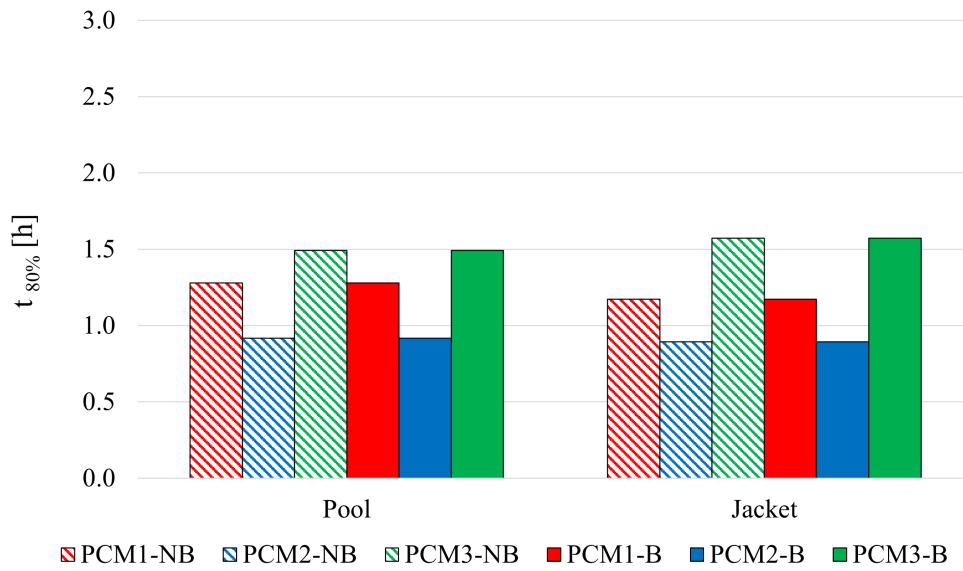
(a)



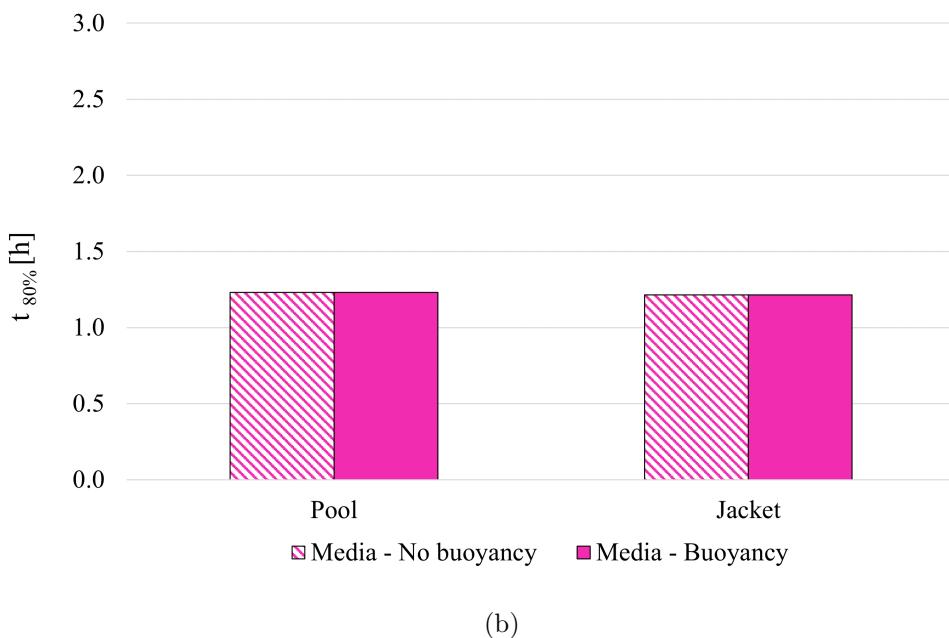
(b)

Figura 4.39: Tempi per raggiungere il 100% di svuotamento relativo del reattore al variare di geometrie con e senza galleggiamento (a); tempi medi per raggiungere il 100% di svuotamento relativo del reattore (b)

Dai grafici è chiaro che l'unico fattore ad influire sui tempi di scarica dell'idrogeno sia la geometria del sistema.



(a)



(b)

Figura 4.40: Tempi per raggiungere l'80% di svuotamento relativo del reattore al variare di geometrie con e senza galleggiamento (a); tempi medi per raggiungere l'80% di svuotamento relativo del reattore (b)

L'utilizzo della geometria *jacket* permette di ridurre i tempi di svuotamento (relativo) $t_{100\%}$ e $t_{80\%}$ di circa il 10% e 2% rispettivamente. È necessario precisare che i tempi di svuotamento $t_{80\%}$ e $t_{100\%}$ di ciascun PCM corrispondono a valori di massa desorbita profondamente diversi. In figura 4.41 è mostrata la massa totale di idrogeno desorbita per ciascun PCM in corrispondenza del rispettivo $t_{80\%}$:

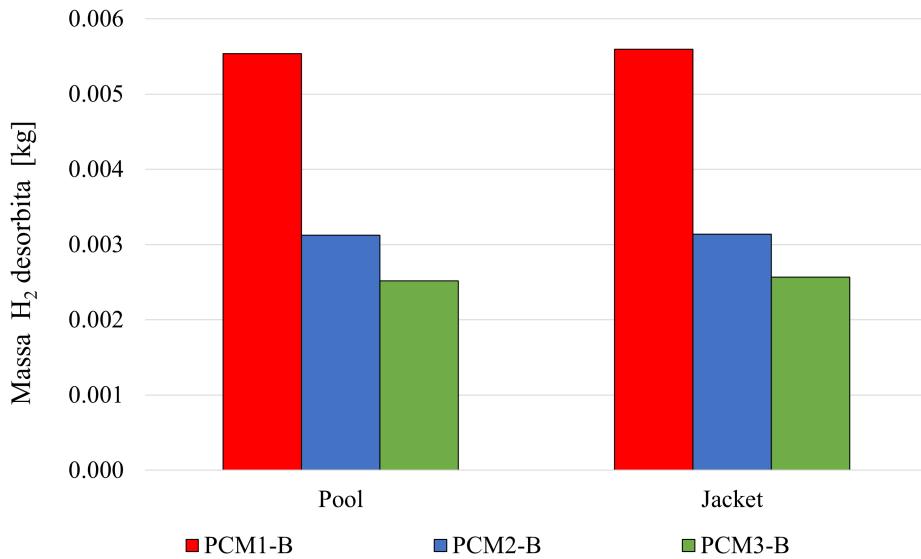


Figura 4.41: Massa totale di idrogeno desorbita corrispondente al tempo di svuotamento (relativo) $t_{80\%}$ di ciascun PCM

Inoltre, durante il desorbimento è fondamentale sostenere una certa capacità di portata di idrogeno per lunghi periodi, dato che il sistema di accumulo in oggetto si presume che stia alimentando un utilizzatore (come una *Fuel Cell*). Pertanto in figura 4.42 è riportata la potenza disponibile associata ad ogni PCM, calcolata come prodotto della portata media di idrogeno desorbito da $t=0$ a $t=t_{80\%}$ per il potere calorifico inferiore dell'idrogeno ($H_i=120 \text{ MJ/kg}$):

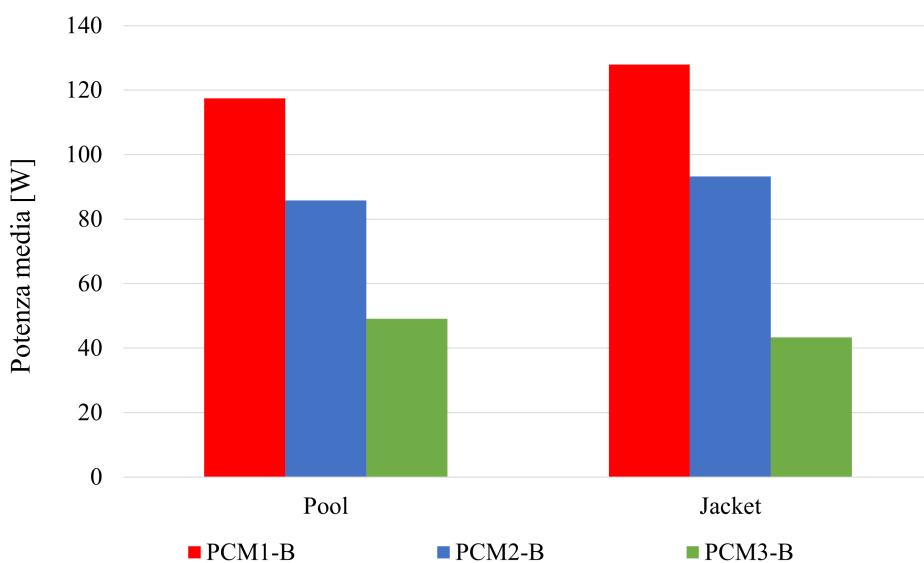


Figura 4.42: Potenza media disponibile al variare dei PCM accoppiati all'idruro e della geometria

In entrambe le geometrie il PCM1 è il materiale più performante, con una poten-

za media disponibile maggiore del 40% circa rispetto al PCM2 e del 140% rispetto il PCM3.

L'aspetto delle soluzioni numeriche viene valutato attraverso i *contours* della temperatura del sistema e della frazione liquida dei PCM. In questo modo si intende studiare:

- come avanza il fronte di solidificazione dei differenti PCM in funzione della geometria e della presenza del galleggiamento;
- la configurazione dei campi di temperatura nell'idruro e nei PCM.

Prima di tutto è interessante osservare in che modo si propaga il fronte di solidificazione negli istanti iniziali del processo di deidrogenazione:

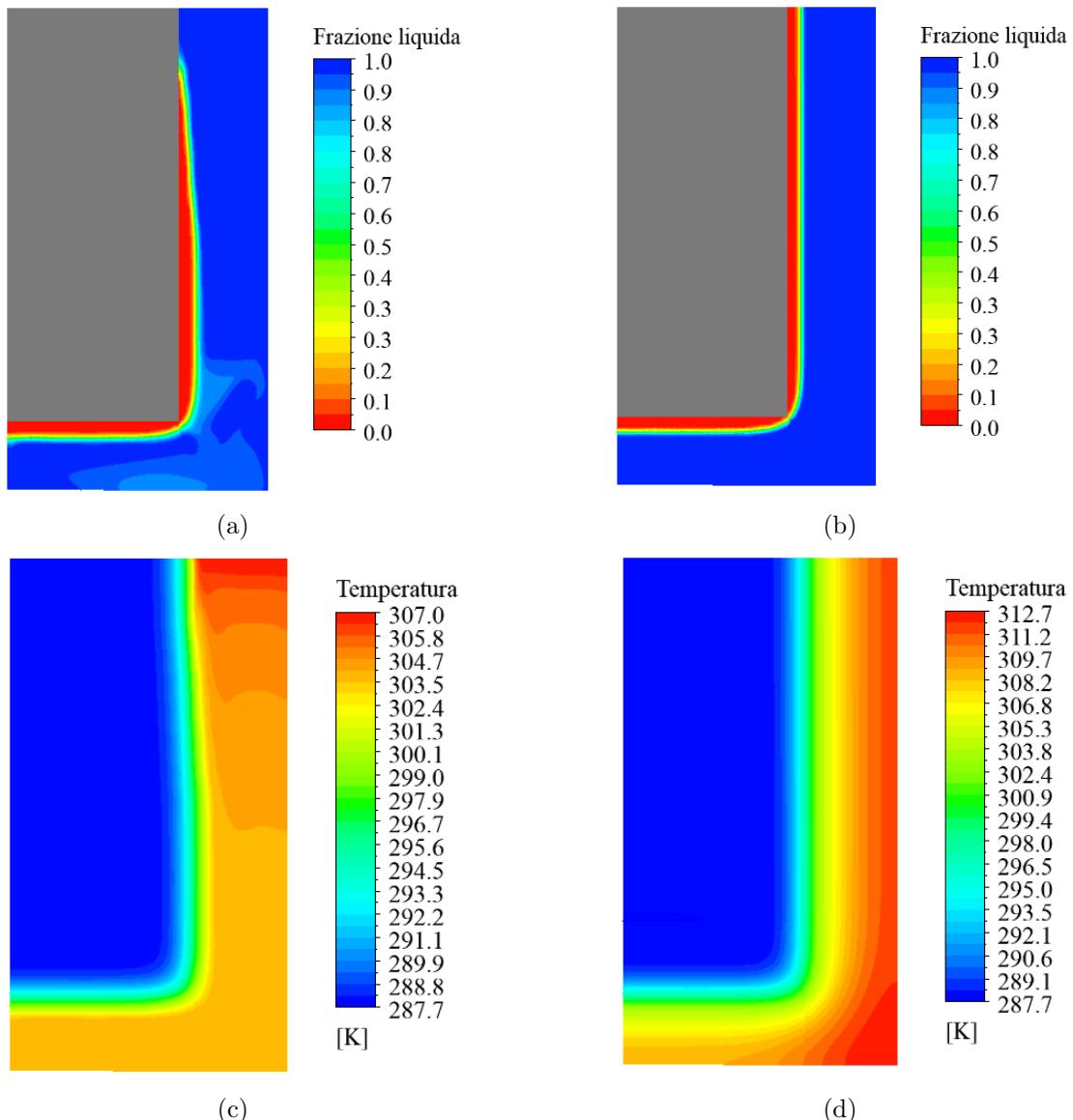


Figura 4.43: *Contour* del campo di temperatura (c,d) e della frazione liquida (a,b) a $t=250s$ per il caso in configurazione *pool* del PCM1; confronto tra i casi con galleggiamento (sinistra) e i casi senza galleggiamento (destra)

Nella figura 4.43 l'iniziale fronte di solidificazione ha origine lungo l'intera estensione dell'interfaccia nel caso in assenza di galleggiamento, mentre nel caso in presenza di *buoyancy* viene coinvolta una porzione inferiore. Riguardo le figure 4.43c e 4.43d si verifica come mentre nel caso privo di galleggiamento i gradienti termici sono ortogonali rispetto alla superficie di scambio termico, per il caso con galleggiamento si presentano dei gradienti lungo la direzione verticale: ciò può essere spiegato considerando i moti convettivi nel liquido che tendono a riscaldare la regione superiore del sistema.

Nelle figure 4.44 e 4.45 sono mostrati i *contours* del campo di temperatura e della frazione liquida del PCM1, per $t = 8000\text{s}$, in un confronto tra i casi con e senza galleggiamento. Si è scelto questo tempo fisico di simulazione in quanto vicino al raggiungimento del 100% di svuotamento relativo nel caso con PCM1 e geometria *jacket*. Dai *contours* di temperatura si nota come i gradienti termici siano molto simili, sebbene la loro configurazione sia differente, a conferma del fatto che la presenza del galleggiamento non influisce in modo significativo sulla dinamica di desorbimento. Riguardo la frazione liquida, nel caso con galleggiamento è presente nell'estremità superiore del reattore una regione in cui il PCM si trova ancora in completa fase liquida.

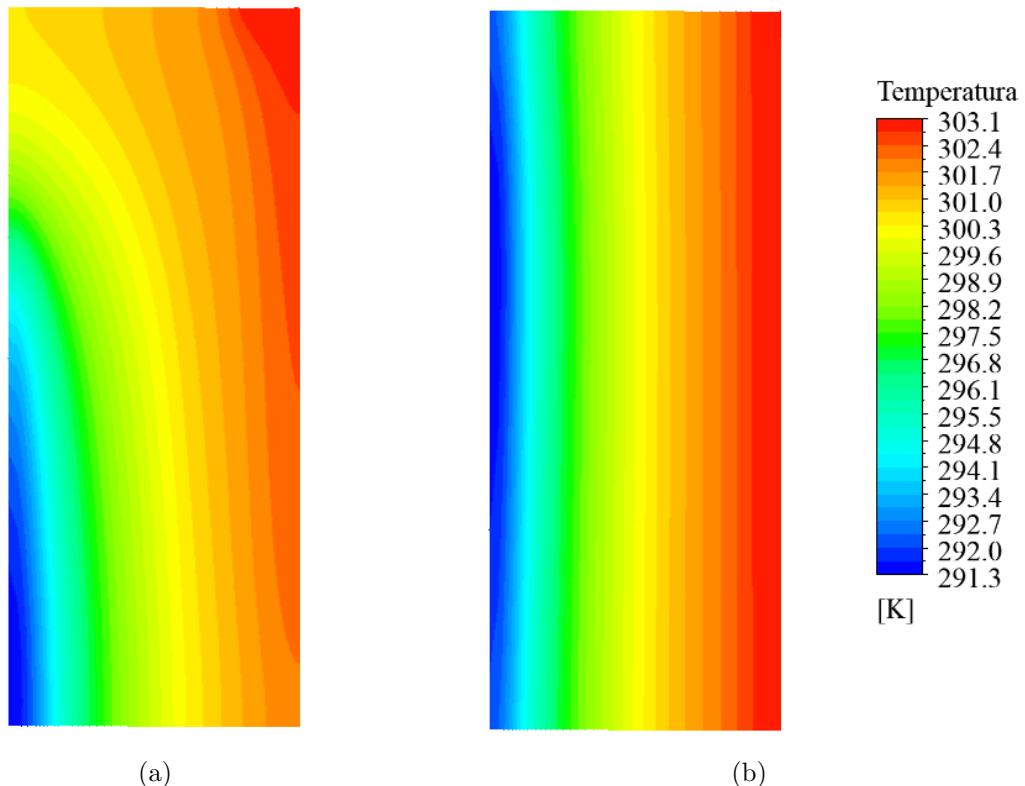


Figura 4.44: *Contour* del campo di temperatura a $t=8000s$ per il caso in configurazione *jacket* del PCM1; confronto tra il caso con galleggiamento (a) e il caso senza galleggiamento (b)

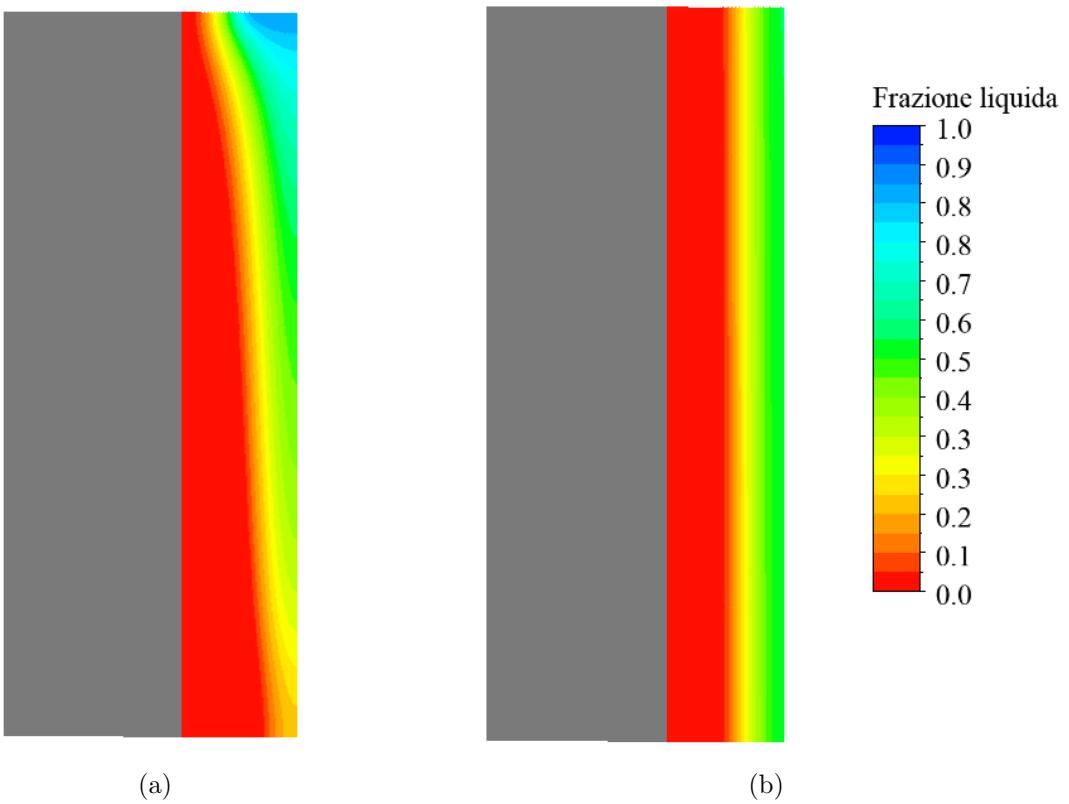


Figura 4.45: *Contour* della frazione liquida a $t=8000\text{s}$ per il caso in configurazione *jacket* del PCM1; confronto tra il caso con galleggiamento (a) e il caso senza galleggiamento (b)

Nella pagina seguente viene mostrato un confronto dei *contours* di temperatura e frazione liquida, al variare della geometria, per il PCM2 (con galleggiamento) a $t=4000\text{s}$, tempo a ridosso del completo svuotamento relativo del reattore nel caso con PCM2 e configurazione *jacket*. Nei *contours* 4.46a e 4.46b si evidenzia come la temperatura del letto di idruro sia praticamente pari a quella di equilibrio per il processo di desorbimento indipendentemente dalla geometria; lato PCM invece, i gradienti termici hanno configurazioni differenti, in particolare si può notare come per la geometria *pool* siano presenti degli spot termici alle due estremità del reattore. I valori assoluti registrati nei campi di temperatura restano comunque molto simili. Riguardo i *contours* 4.46c e 4.46d invece, nella geometria *jacket* la fase liquida residua si concentra lungo la parete adiabatica esterna mentre per la geometria *pool* viene isolata nell'estremità inferiore del reattore.

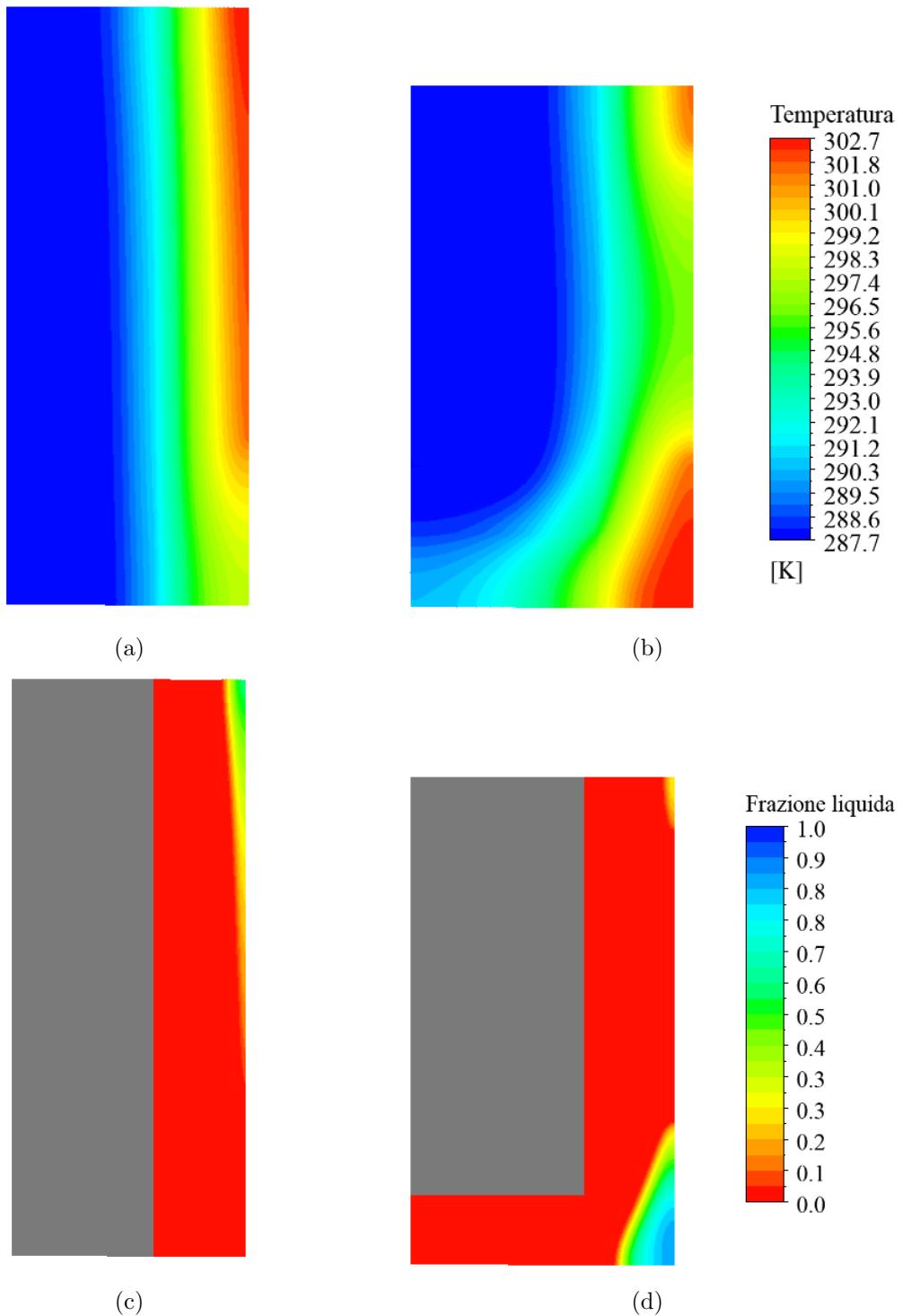


Figura 4.46: *Contours* del campo di temperatura (a,b) e della frazione liquida (c,d) a $t=4000s$ per i casi in configurazione *pool* e *jacket* del PCM2 - caso con galleggiamento

I precedenti *contours* sembrano confermare come la presenza del galleggiamento non abbia un impatto significativo sulla dinamica di desorbimento: nonostante ciò, sono comunque presenti degli effetti non trascurabili, legati in particolare alla forma dei *contours* di frazione liquida e all'andamento nel tempo del suo valore medio (in particolare per il PCM1, figure 4.31a e 4.31b). Considerare quindi l'effetto di

buoyancy anche per la deidrogenazione è opportuno, soprattutto in casi di cicli di carica/scarica sequenziali (parziali o completi), in quanto i moti convettivi residui della fase di assorbimento possono influenzare le prime fasi della scarica dell'idrogeno.

Conclusioni

In questa tesi è stata condotta un'analisi CFD 2D relativa al processo di idrogenazione e deidrogenazione di un sistema di accumulo di idrogeno costituito da un idruro metallico (LaNi_5) accoppiato a differenti materiali a transizione di fase. L'obiettivo dello studio è stato valutare quantitativamente l'influenza della geometria del reattore, delle proprietà dei PCM e della tipologia di discretizzazione spaziale sulle dinamiche di assorbimento/desorbimento dell'idrogeno, cercando di approfondire ed estendere i risultati di letteratura [54], presi come riferimento per questo elaborato. Sono state implementate all'interno del software commerciale *ANSYS Fluent* delle *User Defined Functions* per poter modellare la cinetica chimica relativa ai processi di assorbimento e desorbimento dell'idrogeno. La validità delle UDFs è stata confermata attraverso un confronto con i risultati numerici e sperimentali di letteratura [58] e [60]. I principali risultati delle simulazioni numeriche per il processo di assorbimento sono coerenti con lo studio [54], nello specifico:

- il galleggiamento e/o la variazione di geometria del sistema non influiscono sul livello di saturazione finale raggiungibile dal letto di idruro metallico accoppiato con i diversi PCM. Allo stesso tempo, entrambi i precedenti parametri influenzano la dinamica di assorbimento dell'idrogeno (profilo delle curve di assorbimento);
- l'effetto di galleggiamento riduce in modo consistente i tempi per raggiungere l'80% di saturazione di idrogeno, fino a riduzioni del 50% circa;
- la configurazione *jacket* del reattore migliora in ogni caso le dinamiche di assorbimento. In media, $t_{100\%}$ è ridotto di circa il 23% e $t_{80\%}$ è ridotto del 7%;
- l'impiego di una mesh più fine in corrispondenza dell'interfaccia idruro-PCM non altera in maniera significativa i principali parametri di performance simulati, ma può contribuire a stabilizzare l'algoritmo di simulazione basato sul metodo *enthalpy-porosity*.

Riguardo i risultati delle simulazioni del processo di deidrogenazione, risulta che, in generale, considerare l'effetto di galleggiamento non ha un impatto significativo sulla dinamica di desorbimento dell'idrogeno, inoltre:

- la geometria e l'effetto di galleggiamento non impattano sul livello di svuotamento finale raggiungibile dal sistema al variare dei PCM;
- la geometria *jacket* tende ad accelerare la solidificazione dei PCM in tutti i casi e riduce i tempi per raggiungere il 100% e l'80% di svuotamento (relativo) dell'idruro rispettivamente del 10% e del 2%;
- il galleggiamento ha comunque un effetto non trascurabile sulla forma dei *contours* della frazione liquida (in particolare il PCM1) e sul suo andamento medio nel tempo;
- la potenza media disponibile generata dal sistema accoppiato con il PCM1, riferita al tempo di svuotamento relativo $t_{80\%}$, è maggiore del 40% circa rispetto al PCM2 e del 140% rispetto il PCM3;
- l'infittimento della *mesh* non produce variazioni significative nella dinamica di desorbimento dell'idrogeno.

Potenziali sviluppi del presente elaborato possono riguardare la rimozione del vincolo associato al volume a disposizione dei PCM per poter effettuare un confronto a parità di massa, oppure l'introduzione di una matrice metallica all'interno del materiale a transizione di fase con lo scopo di aumentarne la conducibilità termica e quindi le prestazioni relative alla gestione termica del sistema e alla portata di idrogeno erogabile in maniera continuativa durante la fase di desorbimento.

Appendice

Vengono qui riportate le UDFs implementate in *ANSYS Fluent* per modellare il processo di assorbimento/desorbimento dell'idrogeno nell'idruro metallico:

```
1 #include "udf.h"
3
5 real C_ABS = 59.187; /* Rate coeff. for absorption [1/s] */
7 real C_DES = 9.57; /* Rate coeff. for desorption [1/s] */
9 real E_ABS = 21179.6; /* Activation energy for absorption [J/mol] */
11 real E_DES = 16473; /* Activation energy for desorption [J/mol] */
13 real A_VF_ABS = 10.7; /* vant Hoff A coefficient for absorption [-]*/
15 real A_VF_DES = 10.57; /* vant Hoff A coefficient for desorption [-]*/
17 real B_VF_ABS = 3704.6; /* vant Hoff B coefficient for absorption [-] */
19 real B_VF_DES = 3704.6; /* vant Hoff B coefficient for desorption [-] */
21 real P_REF_EQ_ABS = 1.0e6; /* reference pressure for p_eq calculation [Pa] */
23 real P_REF_EQ_DES = 1.0e6; /* reference pressure for p_eq calculation [Pa] */
25 real MHPOR = 0.5; /* Metal Hydride bed porosity [-] */
27 real RHOSAT = 7259.0; /*Hydrogen-saturated MH density*/
29 real RHOEMP = 7164.0; /*Free-Hydrogen MH density*/
31 real RGAS = 8.314; /*Universal gas constant [J/mol*K]*/
33 real CPH2 = 14890.0; /*Hydrogen specific heat [J/kg*K]*/
35 real CPMH = 419.0; /*MH specific heat [J/kg*K]*/
37 real DHREACT = 15118055.556; /*Enthalpy of reaction [J/kg]*/
39
41 DEFINE_SOURCE(cell_uds0_source , cell , thread , dS , eqn)
43
45 {
47 real source_uds;
49 real p_eq_abs;
51 real p_eq_des;
53
55 real p_op;
57 p_op = RP_Get_Real("operating-pressure");
59 real dt;
61 dt = RP_Get_Real("physical-time-step");
63
65 real Q;
```

```

37 real Q1;
  real Q2;
39 real Q3;

41 p_eq_abs=P_REF_EQ_ABS*(exp(A_VF_ABS)/exp(B_VF_ABS/C_T_M1(cell ,thread )));

43 p_eq_des=P_REF_EQ_DES*(exp(A_VF_DES)/exp(B_VF_DES/C_T_M1(cell ,thread )));

45 if (((C_P(cell , thread))+ p_op) > p_eq_abs)

47 {

49 /*printf("\n p_eq= %g",p_eq_abs);*/
Q1 = C_ABS*exp(-E_ABS/(R_GAS*C_T_M1(cell , thread )));

51 /*printf("\n Q1 = %g",Q1);*/
Q2 = log((C_P_M1(cell , thread)+p_op)/p_eq_abs );

53 /*printf("\n Q2 = %g",Q2);*/
Q = Q1*Q2;

55 /*printf("\n Q = %g",Q);*/
Q3 = (1-MHPOR)/dt ;

57
source_uds = -Q3*C_UDSI(cell , thread , 0)+(Q3-Q)*C_UDSI_M1(cell , thread , 0)
59 +Q*RHO_SAT;
dS[eqn]=-Q3;

61 }

63
else if (((C_P_M1(cell , thread))+ p_op) < p_eq_des)

65 {
67
/*printf("\n p_eq= %g",p_eq_abs);*/
Q1 = C_DES*exp(-E_DES/(R_GAS*C_T_M1(cell , thread )));

/*printf("\n Q1 = %g",Q1);*/
Q2 =((C_P_M1(cell , thread)+p_op)- p_eq_des)/p_eq_des;

/*printf("\n Q2 = %g",Q2);*/
Q = Q1*Q2;

/*printf("\n Q = %g",Q);*/
Q3 = (1-MHPOR)/dt ;

77 source_uds = -Q3*C_UDSI(cell , thread ,0)+(Q3+Q)*C_UDSI_M1(cell , thread , 0)
79 -Q*RHO_EMP;
dS[eqn]=-Q3;

81 }

83 else

```

```

85 {
87 Q3 = (1-MHLPOR)/dt;

89 source_uds = Q3*(C_UDSI_M1( cell ,thread ,0)-C_UDSI( cell ,thread ,0));
dS[eqn]=-Q3;
91
93 }
95 /*printf("\n source_uds = %g",source_uds);*/
96 return source_uds;
97 }

99 DEFINE_SOURCE( cell_mass_source ,cell ,thread ,dS ,eqn)
100 {
101 real source_mass;
102 real p_eq_abs;
103 real p_eq_des;
104 real Q;
105
106 real p_op;
107 p_op = RP_Get_Real( "operating-pressure" );
108
109 p_eq_abs=P_REF_EQ_ABS*(exp(A_VF_ABS)/exp(B_VF_ABS/C_T_M1( cell ,thread )));
110
111 p_eq_des=P_REF_EQ_DES*(exp(A_VF_DES)/exp(B_VF_DES/C_T_M1( cell ,thread )));
112
113 if ((C_P_M1( cell , thread ) + p_op) > p_eq_abs)
114 {
115   Q = C_ABS*exp(-E_ABS/(R_GAS*C_T_M1( cell ,thread )))*
116     log((C_P_M1( cell ,thread )+p_op)/p_eq_abs);
117
118 source_mass = -Q*(RHO_SAT-C_UDSI_M1( cell , thread , 0));
dS[eqn]=0.0;
119
120 }

121
122 else if((C_P_M1( cell , thread ) + p_op) < p_eq_des)
123 {
124   Q = C_DES*exp(-E_DES/(R_GAS*C_T_M1( cell , thread )))*
125     (((C_P_M1( cell , thread )+p_op)- p_eq_des)/p_eq_des);
126
127 source_mass = -Q*(C_UDSI_M1( cell , thread , 0)-RHO_EMP);
dS[eqn]=0.0;
128
129 }

130
131 }

```

```

133 else

135 {
    source_mass = 0;
137 dS[eqn]= 0;
}
139
return source_mass;

141 }

143
DEFINESOURCE( cell_energy_source , cell , thread ,dS , eqn)

145 {
147 real source_en;
    real p_eq_abs;
149 real p_eq_des;
    real Q;
151 real m_hydro;

153 real p_op;
    p_op = RP_Get_Real( "operating-pressure" );
155
    p_eq_abs=P_REF_EQ_ABS*(exp(A_VF_ABS)/exp(B_VF_ABS/C_T_M1( cell ,thread )));
157
    p_eq_des=P_REF_EQ_DES*(exp(A_VF_DES)/exp(B_VF_DES/C_T_M1( cell ,thread )));

159
if ((C_P_M1( cell , thread)+ p_op) > p_eq_abs)
161
{
163
    Q = C_ABS*exp(-E_ABS/(R_GAS*C_T_M1( cell ,thread )))*
165      log((C_P_M1( cell ,thread)+p_op)/p_eq_abs);

167 m_hydro=Q*(RHO_SAT-C_UDSI_M1( cell , thread , 0));

169 source_en = m_hydro*(DHREACT+C_T_M1( cell ,thread )*(CPH2-CPMH));
    dS[eqn]= m_hydro*(CPH2-CPMH);
171
}

173
else if ((C_P_M1( cell , thread ) + p_op) < p_eq_des)
175
{
177
    Q = C_DES*exp(-E_DES/(R_GAS*C_T_M1( cell ,thread )))*
179      (((C_P_M1( cell ,thread)+p_op)- p_eq_des)/p_eq_des);

```

```

181 m_hydro= Q*(C_UDSI_M1( cell , thread , 0)-RHO_EMP);

183 source_en = m_hydro*(DH.REACT+C_T_M1( cell , thread)*(CPH2-CPMH));
dS[ eqn]= m_hydro*(CPH2-CPMH);
185 }

187 else

189 {
source_en = 0.0;
191 dS[ eqn]= 0.0;
}
193
return source_en;
195
}

```

Elenco delle figure

1.1	Proiezioni delle emissioni di CO ₂ negli scenari elaborati in AR6 [5]	5
1.2	Variazione globale di temperatura negli scenari elaborati in AR6 [5]	6
1.3	Emissioni nette di GHG, 2009-2019 [7]	7
1.4	Emissioni di GHG per area geografica, 2009-2019 [7]	8
1.5	Costi unitari delle principali fonti di energia rinnovabile, 2010-2020 [7]	9
1.6	Variazione percentuale delle emissioni di CO _{2eq} , EU-27, 1990-2020 [8]	11
1.7	Emissioni di CO _{2eq} per settore di origine, EU-27, 1990-2020 [9]	12
1.8	Quota delle FER rispetto ai consumi energetici finali lordi, EU-27, 2004-2020 [9]	13
1.9	Consumo di energia primaria e consumo finale di energia, EU-27, 2000–2020 [9]	14
1.10	Dipendenza dalle importazioni energetiche per combustibile, EU-27, 2000-2020 [9]	14
1.11	Green Deal europeo [10]	15
1.12	Obiettivi dei Piani Nazionali per l’Energia ed il Clima (PNEC) presentati dai membri dell’UE [11]	16
1.13	Sustainable Europe Investment Plan [12]	17
1.14	Fondi Next Generation EU	18
1.15	Risorse RRF investite dall’Italia per le 6 missioni del PNRR [14]	19
1.16	Iniziative programma IPCEI Hy2Tech [16]	24
2.1	Percorsi di produzione dell’idrogeno in funzione di risorse prime e fonti di energia primaria [21]	28
2.2	Produzione globale di idrogeno per risorsa [22]	29
2.3	Impianto di produzione dell’idrogeno tramite SMR	29
2.4	Assorbimento e <i>stripping</i> della CO ₂	32
2.5	Perdita percentuale in peso di un campione di carbone nel processo di gassificazione [24]	33
2.6	Tipologie di gassificatori in commercio [26]	33
2.7	Schema concettuale impianto di gassificazione del carbone	35
2.8	Tecnologie di elettrolisi AEL e PEM [21]	35
2.9	Emissioni di CO ₂ derivanti dalla produzione di idrogeno [31]	37
2.10	Trend domanda globale di idrogeno per settore [31]	38

2.11	Previsione della domanda di idrogeno elaborata secondo diversi scenari di decarbonizzazione al 2050 [32]	39
2.12	Costo di produzione dell'idrogeno dal gas naturale per regione [31] . .	40
2.13	Costo di produzione dell'idrogeno "verde" [31]	40
2.14	Costi di produzione dell'idrogeno in Cina; la voce <i>Fuel costs</i> per <i>Renewable electricity</i> si riferisce al costo dell'energia elettrica da fonti rinnovabili (30 \$/MWh) per un numero di ore di funzionamento a pieno carico dell'elettrolizzatore pari a 4000 [31]	41
2.15	Costi di produzione dell'idrogeno per i principali produttori mondiali [31]	42
2.16	Limiti per il <i>blending</i> dell'idrogeno nelle reti gas nazionali [31] . . .	43
2.17	Serbatoio in pressione Tipo IV per lo stoccaggio dell'idrogeno gassoso [37]	45
2.18	Vessel criogenico per lo stoccaggio dell'idrogeno liquido [38]	46
2.19	Illustrazione concettuale dell'assorbimento fisico dell'idrogeno sulle superfici di nanotubi di carbonio	47
2.20	Illustrazione concettuale dell'assorbimento chimico dell'idrogeno all'interno di un metallo, con formazione delle fasi α e β	47
3.1	Tavola periodica degli idruri metallici binari [40]	51
3.2	Diagramma di van't Hoff per gli idruri metallici binari dei metalli di transizione [41]	53
3.3	Elementi chimici per la formazione di idruri intermetallici [45]	53
3.4	Diagramma dell'energia potenziale di <i>Lennard-Jones</i> per il chemisorbimento dell'idrogeno nei metalli [43]	55
3.5	Schematizzazione del processo di assorbimento dell'idrogeno nel metallo [43]	56
3.6	Sinistra: diagramma PCI per un generico idruro metallico dell'idrogeno; Destra: Diagramma di van't Hoff per un generico idruro metallico [43]	57
3.7	Grafici di van't Hoff per alcuni idruri metallici [40]	59
3.8	Ciclo di isteresi negli idruri metallici [41]	60
3.9	Curva di concentrazione di idrogeno in funzione del tempo: in questo esempio i tre materiali hanno differenti cinetiche di reazione ma la stessa concentrazione a $t_{95\%}$ [42]	61
3.10	Curva di concentrazione di idrogeno per l'assorbimento/desorbimento del MgH ₂ [46]	62
3.11	Diagramma di <i>Arrhenius</i> della costante di reazione k per l'assorbimento dell'idrogeno nel La ₂ Mg ₁₇ [42]	63
3.12	Curva transizione di fase solido-liquido di un generico PCM [49] . . .	65
3.13	Classificazione dei PCM [50]	67

4.1	Geometrie reattore MH-PCM: a sinistra la configurazione <i>pool</i> e a destra la configurazione <i>jacket</i> . Gli assi z ed r indicano rispettivamente l'asse di simmetria del reattore e la direzione radiale del sistema [54]	71
4.2	<i>Mesh</i> uniforme configurazione <i>jacket</i>	83
4.3	<i>Mesh</i> con infittimento all'interfaccia configurazione <i>jacket</i>	83
4.4	Boundary conditions del sistema	84
4.5	Punti di misurazione della temperatura nel reattore per la validazione del modello [60, 58]	86
4.6	Validazione modello in assorbimento: evoluzione della temperatura nel punto A per $T_f=293K$ e $T_f=313K$, pressione in carica $p_{in}=8$ bar [60, 58]	87
4.7	Validazione modello in assorbimento: andamento della massa di idrogeno assorbita nel reattore per $T_f=293K$ e pressione in carica $p_{in}=8$ bar [58]	87
4.8	Validazione modello in desorbimento: evoluzione della temperatura nel punto D per $T_f=313K$, pressione in scarica $p_{out}=1$ bar [58]	88
4.9	Validazione modello in desorbimento: andamento della massa di idrogeno assorbita nel reattore per $T_f=313K$, pressione in scarica $p_{out}=1$ bar [58]	88
4.10	Livello di saturazione del letto di idruro nell'assorbimento dell'idrogeno - configurazione <i>pool</i> (a) e configurazione <i>jacket</i> (b)	90
4.11	Livello di saturazione del letto di idruro nell'assorbimento dell'idrogeno - configurazione <i>jacket</i> con galleggiamento (a) e senza galleggiamento (b) - confronto tra <i>mesh</i> base e <i>mesh</i> fine	91
4.12	Frazione liquida PCM - configurazioni <i>pool</i> (a) e <i>jacket</i> (b) - <i>mesh</i> base	92
4.13	Grafico radar normalizzato a 5 livelli	95
4.14	Rapporto tra la potenza termica totale scambiata nei casi con galleggiamento e la potenza termica totale nei casi senza galleggiamento (pura conduzione); configurazione <i>pool</i> (a) e configurazione <i>jacket</i> (b) - <i>mesh</i> base	96
4.15	Rapporto tra la potenza termica totale scambiata nei casi con galleggiamento e la potenza termica totale nei casi senza galleggiamento (pura conduzione); configurazione <i>pool</i> (a) e configurazione <i>jacket</i> (b) - confronto tra <i>mesh</i> base e <i>mesh</i> con infittimento	97
4.16	Potenza termica totale mediata nell'intervallo $Q_b>1.1Q_{nb}$ - <i>mesh</i> base	98
4.17	Evoluzione della temperatura nel letto di idruro (a) e all'interno dei PCM (b) durante l'assorbimento; configurazione <i>pool</i> - <i>mesh</i> base	99
4.18	Evoluzione della temperatura nel letto di idruro (a) e all'interno dei PCM (b) durante l'assorbimento; configurazione <i>jacket</i> - <i>mesh</i> base	100
4.19	Soluzioni numeriche del numero di Nusselt medio di superficie, funzione del tempo adimensionalizzato θ e del numero di Rayleigh [61]	103

4.20 Visualizzazione del processo di fusione del PCM nella cavità durante i principali regimi di scambio termico [61].	103
4.21 Andamento del Nusselt medio per i casi con galleggiamento; configurazione <i>pool</i> (a) e configurazione <i>jacket</i> (b) - confronto tra <i>mesh base</i> e <i>mesh</i> con infittimento	104
4.22 Tempi per raggiungere il 100% di saturazione (relativa) per i casi con e senza galleggiamento in entrambe le geometrie - <i>mesh base</i>	105
4.23 Tempi medi per raggiungere il 100% di saturazione (relativa) per i casi con e senza galleggiamento in entrambe le geometrie - <i>mesh base</i>	106
4.24 Tempi per raggiungere l'80% di saturazione (relativa) per i casi con e senza galleggiamento in entrambe le geometrie - <i>mesh base</i>	106
4.25 Tempi medi per raggiungere il l'80% di saturazione (relativa) per i casi con e senza galleggiamento in entrambe le geometrie - <i>mesh base</i>	107
4.26 <i>Contour</i> del campo di temperatura a t=5500s per il caso in configurazione <i>jacket</i> dei PCM2 (a,b) e PCM3 (c,d); confronto tra i casi con galleggiamento (destra) e i casi senza galleggiamento (sinistra)	108
4.27 <i>Contour</i> del campo di temperatura a t=5000s per il caso in configurazione <i>jacket</i> del PCM1; confronto tra caso con galleggiamento (b) e caso senza galleggiamento (a)	109
4.28 <i>Contour</i> della frazione liquida a t=5000s per il caso in configurazione <i>jacket</i> del PCM1; confronto tra caso con galleggiamento (b) e caso senza galleggiamento (a)	110
4.29 <i>Contour</i> del campo di temperatura e della frazione liquida a t=5000s per il caso in configurazione <i>pool</i> del PCM1; confronto tra caso con galleggiamento (b,d) e caso senza galleggiamento (a,c)	111
4.30 Livello di desaturazione del letto di idruro durante il desorbimento dell'idrogeno - configurazione <i>pool</i> (a) e configurazione <i>jacket</i> (b) - <i>mesh base</i>	112
4.31 Frazione liquida PCM - configurazioni <i>pool</i> (a) e <i>jacket</i> (b) - <i>mesh base</i>	113
4.32 Curve di desorbimento idrogeno per la configurazione <i>pool</i> - confronto <i>mesh base</i> e <i>mesh fine</i>	114
4.33 Rapporto tra la potenza termica totale scambiata nei casi con galleggiamento e la potenza termica totale nei casi senza galleggiamento (pura conduzione); configurazione <i>pool</i> (a) e configurazione <i>jacket</i> (b) - <i>mesh</i> con infittimento	115
4.34 Potenza termica totale mediata nell'intervallo $Q_b > Q_{nb}$ - confronto tra geometria <i>pool</i> e <i>jacket</i> (a) e confronto, per la geometria <i>jacket</i> , tra <i>mesh</i> uniforme e <i>mesh</i> fine (b)	116
4.35 Evoluzione della temperatura nel letto di idruro (a) e all'interno dei PCM (b) durante il desorbimento; configurazione <i>pool</i> - <i>mesh base</i> . .	117

4.36 Evoluzione della temperatura nel letto di idruro (a) e all'interno dei PCM (b) durante il desorbimento; configurazione <i>jacket - mesh</i> base .	118
4.37 Evoluzione della temperatura nel letto di idruro (a) e all'interno dei PCM (b) durante il desorbimento; configurazione <i>pool - confronto mesh base e mesh fine</i>	119
4.38 Andamento del numero di Nusselt medio all'interfaccia di scambio termico per il PCM2 e PCM3; confronto tra geometria <i>pool</i> (a) e geometria <i>jacket</i> (b) - <i>mesh</i> base	120
4.39 Tempi per raggiungere il 100% di svuotamento relativo del reattore al variare di geometrie con e senza galleggiamento (a); tempi medi per raggiungere il 100% di svuotamento relativo del reattore (b)	121
4.40 Tempi per raggiungere l'80% di svuotamento relativo del reattore al variare di geometrie con e senza galleggiamento (a); tempi medi per raggiungere l'80% di svuotamento relativo del reattore (b)	122
4.41 Massa totale di idrogeno desorbita corrispondente al tempo di svuotamento (relativo) $t_{80\%}$ di ciascun PCM	123
4.42 Potenza media disponibile al variare dei PCM accoppiati all'idruro e della geometria	123
4.43 <i>Contour</i> del campo di temperatura (c,d) e della frazione liquida (a,b) a $t=250s$ per il caso in configurazione <i>pool</i> del PCM1; confronto tra i casi con galleggiamento (sinistra) e i casi senza galleggiamento (destra)	124
4.44 <i>Contour</i> del campo di temperatura a $t=8000s$ per il caso in configurazione <i>jacket</i> del PCM1; confronto tra il caso con galleggiamento (a) e il caso senza galleggiamento (b)	125
4.45 <i>Contour</i> della frazione liquida a $t=8000s$ per il caso in configurazione <i>jacket</i> del PCM1; confronto tra il caso con galleggiamento (a) e il caso senza galleggiamento (b)	126
4.46 <i>Contours</i> del campo di temperatura (a,b) e della frazione liquida (c,d) a $t=4000s$ per i casi in configurazione <i>pool</i> e <i>jacket</i> del PCM2 - caso con galleggiamento	127

Bibliografia

- [1] *IPCC - Focalpoint for Italy - Che cos'è l'IPCC.* (n.d). Retrieved from: <https://ipccitalia.cmcc.it/cose-lipcc/>.
- [2] *IPCC - Focalpoint for Italy - SSP, gli scenari dell'IPCC.* (n.d). Retrieved from: <https://ipccitalia.cmcc.it/ssp-gli-scenari-dellipcc/>.
- [3] *IPCC - Focalpoint for Italy - Climate Change 2021: le basi fisico-scientifiche.* (9 agosto 2021). Retrieved from: <https://ipccitalia.cmcc.it/climate-change-2021-le-basi-fisico-scientifiche/>.
- [4] *I temi generali del Rapporto Climate change 2022 – Impatti, adattamento e vulnerabilità (IPCC WG2 – AR6).* (28 febbraio 2022). Retrieved from: <https://ipccitalia.cmcc.it/il-rapporto-ipcc-spiegato-dagli-esperti-italiani-con-i-contenuti-principali-su-europa-mediterraneo-e-italia/>.
- [5] V. Masson-Delmotte, Zhai, et al. *Summary for Policymakers In: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2021.
- [6] *Cambiamenti climatici: una minaccia al benessere delle persone e alla salute del pianeta. Versione italiana del comunicato stampa ufficiale dell'IPCC - WG II.* (28 febbraio 2022). <https://ipccitalia.cmcc.it/cambiamenti-climatici-una-minaccia-al-benessere-delle-persone-e-alla-salute-del-pianeta-agire-ora-puoi-mettere-al-sicuro-il-nostro-futuro/>.
- [7] J. Skea P.R. Shukla et al. *Summary for Policymakers In: Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2022.
- [8] Sabine Gores Hannah Förster et al. *European Environment Agency. Trends and projections in Europe 2021.* Luxembourg: Publications Office of the European Union, (2021). Retrieved from: <https://www.eea.europa.eu/publications/trends-and-projections-in-europe-2021>.

- [9] *Sustainable development in the European Union. Monitoring report on progress towards the SDGs in an EU context.* (Maggio 2022). Retrieved from: <https://ec.europa.eu/eurostat/documents/3217494/14665254/KS-09-22-019-EN-N.pdf/2edcc6a-c90d-e2ed-ccda-7e3419c7c271?t=1654253664613>.
- [10] *Comunicazione della Commissione al Parlamento europeo, al Consiglio, al Comitato economico e sociale europeo e al Comitato delle regioni. Il Green Deal europeo.* (Bruxelles, Dicembre 2019). Retrieved from: https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:b828d165-1c22-11ea-8c1f-01aa75ed71a1.0006.02/DOC_1&format=PDF.
- [11] *Piani nazionali per l'energia e il clima.* (Novembre 2020). Retrieved from: <https://www.consilium.europa.eu/it/infographics/national-energy-and-climate-plans/>.
- [12] *The European Green Deal Investment Plan and Just Transition Mechanism explained.* (Bruxelles, Gennaio 2020). Retrieved from: https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/qanda_20_24.
- [13] *Finanziare la transizione verde: il piano di investimenti del Green Deal europeo e il meccanismo per una transizione giusta.* (Gennaio 2020). Retrieved from: https://ec.europa.eu/regional_policy/it/newsroom/news/2020/01/14-01-2020-financing-the-green-transition-the-european-green-deal-investment-plan-and-just-transition-mechanism.
- [14] *Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza - Italia domani.* (Maggio 2021). Retrieved from: <https://www.governo.it/sites/governo.it/files/PNRR.pdf>.
- [15] *Una strategia per l'idrogeno per un'Europa climaticamente neutra.* (Bruxelles, Luglio 2020). Retrieved from: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/PDF/?uri=CELEX:52020DC0301&from=EN>.
- [16] *Remarks by Executive Vice-President Vestager on Important Project of Common European Interest in the hydrogen technology value chain.* (Bruxelles, Luglio 2022). Retrieved from: https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/speech_22_4549.
- [17] *REPowerEU: energia sicura, sostenibile e a prezzi accessibili per l'Europa.* Confindustria, (Maggio 2022). Retrieved from: https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal/repowereu-affordable-secure-and-sustainable-energy-europe_it#documents.
- [18] *Da Bruxelles via libera all'IPCEI Hy2Tech: la lista delle aziende italiane ammesse.* (Roma, Luglio 2022). Retrieved from: <https://hydronews.it/da-bruxelles-via-libera-all-ipcei-hy2tech-la-lista-delle-aziende-italiane-ammesse>.

xelles-via-libera-allipcei-hy2tech-la-lista-delle-aziende-italiane-ammesse/.

- [19] *Enel Green power's hydrogen industrial lab wins IPCEI HY2TECH european funding.* (Roma, Agosto 2022). Retrieved from: <file:///C:/Users/valer/Downloads/enel-green-power-hydrogen-industrial-lab-ipcei-hy2tech-european-funding.pdf>.
- [20] *H2 ITALY 2050 - Una filiera nazionale dell'idrogeno per la crescita e la decarbonizzazione dell'Italia.* Snam, (2020). Retrieved from: https://www.snam.it/export/sites/snam-rp/repository/file/Media/news_eventi/2020/H2_Italy_2020_ITA.pdf.
- [21] Mengdi Ji and Jianlong Wang. Review and comparison of various hydrogen production methods based on costs and life cycle impact assessment indicators. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(78):38612–38635, 2021.
- [22] Pavlos Nikolaidis and Andreas Poullikkas. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and sustainable energy reviews*, 67:597–611, 2017.
- [23] Reza Soltani, MA Rosen, and Ibrahim Dincer. Assessment of co2 capture options from various points in steam methane reforming for hydrogen production. *International journal of hydrogen energy*, 39(35):20266–20275, 2014.
- [24] M. Gambini M. Vellini. *Appunti lezioni corso: Sistemi energetici avanzati - Università di Roma Tor Vergata.* (2022).
- [25] James G Speight. *Heavy oil recovery and upgrading.* Gulf Professional Publishing, 2019.
- [26] Christopher Higman and Samuel Tam. Advances in coal gasification, hydrogenation, and gas treating for the production of chemicals and fuels. *Chemical reviews*, 114(3):1673–1708, 2014.
- [27] Guang Li, Ke Zhang, Bin Yang, Fan Liu, Yujing Weng, Zheyu Liu, and Yitian Fang. Life cycle analysis of a coal to hydrogen process based on ash agglomerating fluidized bed gasification. *Energy*, 174:638–646, 2019.
- [28] Alessia Cemmi Alfonso Pozio. *La produzione dell'idrogeno mediante elettrolisi - ENEA - Unità Tecnica Fonti Rinnovabili Santa Maria di Galeria (Roma).* 2010. Retrieved from: http://www.soc.chim.it/sites/default/files/chimind/pdf/2010_10_108_ca.pdf.
- [29] G.Guandalini (Dipartimento di Energia Politecnico di Milano) S.Campanari, P.Colbertaldo. *Elettrolisi: le tecnologie che trasformano l'elettricità in idrogeno.* 2021. Retrieved from: <https://rienergia.staffettaonline.com/articolo>

/34856/Elettrolisi:+le+tecniche+che+trasformano+l%E2%80%99elett
rifici%C3%A0+in+idrogeno/S.+Campanari,+P.+Colbertaldo,+G.+Guandal
ini.

- [30] IEA. *Global Hydrogen Review 2021*. 2021. Retrieved from: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/5bd46d7b-906a-4429-abda-e9c507a62341/GlobalHydrogenReview2021.pdf>.
- [31] IEA. *The Future of Hydrogen*. 2019. Retrieved from: https://iea.blob.core.windows.net/assets/9e3a3493-b9a6-4b7d-b499-7ca48e357561/The_Future_of_Hydrogen.pdf.
- [32] IRENA. *Geopolitics of the Energy Transformation - The Hydrogen Factor*. 2022. Retrieved from: https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2022/Jan/IRENA_Geopolitics_Hydrogen_2022.pdf.
- [33] John O Abe, API Popoola, Emmanueal Ajenifuja, and OM Popoola. Hydrogen energy, economy and storage: review and recommendation. *International journal of hydrogen energy*, 44(29):15072–15086, 2019.
- [34] Ministero dello Sviluppo Economico. *Strategia Nazionale Idrogeno Linee Guida Preliminari*. n.d. Retrieved from: https://www.mise.gov.it/images/stories/documenti/Strategia_Nazionale_Idrogeno_Linee_guida_preliminari_nov20.pdf.
- [35] Etienne Rivard, Michel Trudeau, and Karim Zaghib. Hydrogen storage for mobility: a review. *Materials*, 12(12):1973, 2019.
- [36] IA Hassan, Haitham S Ramadan, Mohamed A Saleh, and Daniel Hissel. Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: Review, analysis and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 149:111311, 2021.
- [37] M Kunowsky, JP Marco-Lózar, and A Linares-Solano. Material demands for storage technologies in a hydrogen economy. *Journal of Renewable Energy*, 2013, 2013.
- [38] Arvind Gangoli Rao, Feijia Yin, and Henri GC Werij. Energy transition in aviation: The role of cryogenic fuels. *Aerospace*, 7(12):181, 2020.
- [39] Robert A Varin, Tomasz Czujko, and Zbigniew S Wronski. *Nanomaterials for solid state hydrogen storage*. Springer Science & Business Media, 2009.
- [40] R.Griesssen. *Sustainability and hydrogen - Dispense del corso "Science and Technology of Hydrogen in Metals: chapter IX, - Vrije Universiteit*. 2009. Retrieved from: <https://www.nat.vu.nl/~griesssen/>.

- [41] Michael Hirscher. *Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage*. 2010. Retrieved from: [http://nozdr.ru/data/media/biblio/kolxoz/Ch/Hirscher%20M.%20\(ed.\)%20Handbook%20of%20Hydrogen%20Storage%20\(Wiley,%202009\) \(ISBN%203527322736\) \(0\) \(375s\)_Ch_.pdf](http://nozdr.ru/data/media/biblio/kolxoz/Ch/Hirscher%20M.%20(ed.)%20Handbook%20of%20Hydrogen%20Storage%20(Wiley,%202009) (ISBN%203527322736) (0) (375s)_Ch_.pdf).
- [42] Karl J Gross, K Russell Carrington, Steven Barcelo, Abhi Karkamkar, Justin Purewal, Shengqian Ma, Hong-Cai Zhou, Pierre Dantzer, Kevin Ott, Yevheniy Pivak, et al. Recommended best practices for the characterization of storage properties of hydrogen storage materials. Technical report, EMN-HYMARC (EMN-HyMARC); National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO . . . , 2016.
- [43] Anders Andreasen. Hydrogen storage materials with focus on main group i-ii elements. 2005.
- [44] Gary Sandrock. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *Journal of alloys and compounds*, 293:877–888, 1999.
- [45] Martin Dornheim. Thermodynamics of metal hydrides: Tailoring reaction enthalpies of hydrogen storage materials. In Juan Carlos Moreno-Pirajan, editor, *Thermodynamics*, chapter 33. IntechOpen, Rijeka, 2011.
- [46] Julián Atilio Puszkiel. Tailoring the kinetic behavior of hydride forming materials for hydrogen storage. In Mohammed Rahman and Abdullah Mohammed Asiri, editors, *Gold Nanoparticles*, chapter 7. IntechOpen, Rijeka, 2018.
- [47] Huy Quoc Nguyen and Bahman Shabani. Review of metal hydride hydrogen storage thermal management for use in the fuel cell systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(62):31699–31726, 2021.
- [48] Hafsa El Mghari, Jacques Huot, and Jinsheng Xiao. Analysis of hydrogen storage performance of metal hydride reactor with phase change materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(54):28893–28908, 2019.
- [49] Antoni Gil, Marc Medrano, Ingrid Martorell, Ana Lázaro, Pablo Dolado, Belén Zalba, and Luisa F Cabeza. State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. part 1—concepts, materials and modellization. *Renewable and sustainable energy reviews*, 14(1):31–55, 2010.
- [50] Atul Sharma, V Veer Tyagi, Carl R Chen, and Dharam Buddhi. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable energy reviews*, 13(2):318–345, 2009.
- [51] Kinga Pielichowska and Krzysztof Pielichowski. Phase change materials for thermal energy storage. *Progress in materials science*, 65:67–123, 2014.

- [52] Amy S Fleischer. *Thermal energy storage using phase change materials: fundamentals and applications*. Springer, 2015.
- [53] Saman Nimali Gunasekara, Camila Barreneche, A Inés Fernández, Alejandro Calderón, Rebecca Ravotti, Alenka Ristić, Peter Weinberger, Halime Ömur Paksoy, Burcu Koçak, Christoph Rathgeber, et al. Thermal energy storage materials (tesms)—what does it take to make them fly? *Crystals*, 11(11):1276, 2021.
- [54] Lorenzo Bartolucci and Vesselin Krastev. On the thermal integration of metal hydrides with phase change materials: Numerical simulation developments towards advanced designs. 09 2022.
- [55] Hafsa El Mghari, Jacques Huot, Liang Tong, and Jinsheng Xiao. Selection of phase change materials, metal foams and geometries for improving metal hydride performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(29):14922–14939, 2020.
- [56] V. Krastev G. Falcucci. *Appunti lezioni corso: Gasdinamica dei processi industriali - Università di Roma Tor Vergata*. (2021).
- [57] ANSYS Inc. *ANSYS Fluent Theory Guide 2020R2*. 2020.
- [58] CaA Chung and Ci-Jyun Ho. Thermal–fluid behavior of the hydriding and dehydriding processes in a metal hydride hydrogen storage canister. *international journal of hydrogen energy*, 34(10):4351–4364, 2009.
- [59] ANSYS Inc. *ANSYS Fluent Customization Manual 2020R2*. 2020.
- [60] Abdelmajid Jemni, Sassi Ben Nasrallah, and Jilani Lamloumi. Experimental and theoretical study of ametal–hydrogen reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 24(7):631–644, 1999.
- [61] Peter Jany and Adrian Bejan. Scaling theory of melting with natural convection in an enclosure. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 31(6):1221–1235, 1988.