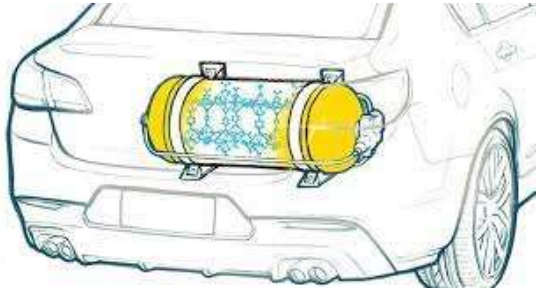
Tecnologie per lo stoccaggio di idrogeno

The New Energy Sources for Aviation
June 7, 2022

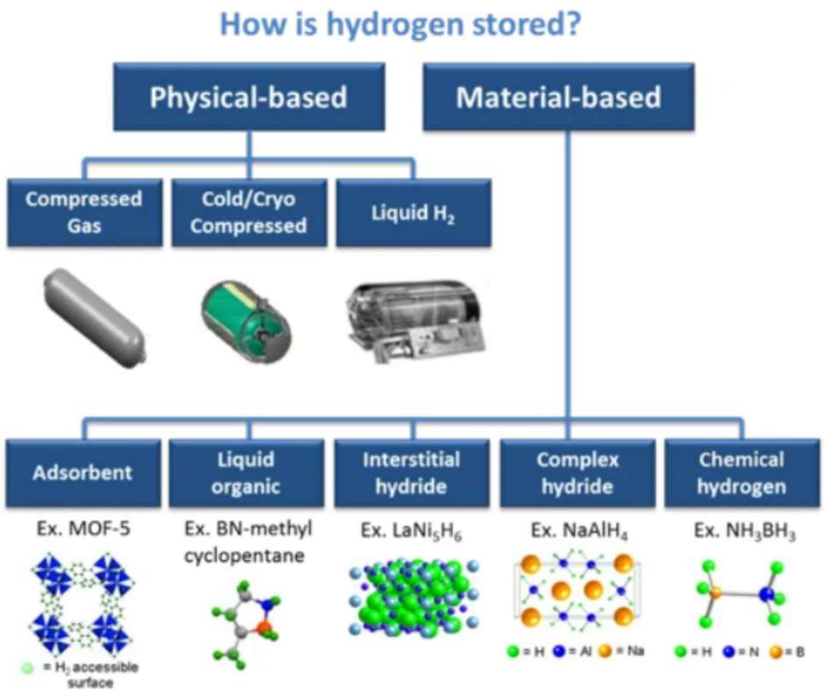


Dr. Danilo Russo

Dipartimento
di Ingegneria Chimica,
dei Materiali e della
Produzione Industriale
Università degli Studi
di Napoli Federico II

Panoramica

- Il sistema di stoccaggio ideale
- H_2 storage + fuel cell vs. batterie elettriche
- Idrogeno compresso
- Idrogeno liquido
- Idrogeno criocompresso
- Materials: MOFs, hydrides
- Materials: LOHC, chemical hydrogen



https://www.vivigreen.eu/blog/idrogeno-suo-stoccaggio/

Il sistema di stoccaggio ideale

- Densità gravimetrica e volumetrica elevate
- Cinetiche rapide di uptake e rilascio
- Operazioni in condizioni prossime a quelle ambientali
- Utilizzo sicuro
- Buon rapporto costi/efficienza

Efficienza energetica e costi H_2 vs. Batterie

Ogni trasformazione energetica determina delle perdite

Produzione

Es. Elettrolizzatore

$\boldsymbol{\eta = 86\%}$

Stoccaggio

Es. H_2 Compresso

$\boldsymbol{\eta = 80 - 95\%}$

Utilizzo

Es. PEM FC

$\boldsymbol{\eta = 60\%}$

$$\boldsymbol{Complessivamente = 41 - 49\%}$$

$$\boldsymbol{Costi\ tank + FC = 115\ \$/KWh}$$

$$\boldsymbol{Prezzo\ stimato\ H_2 = 0.24\ \$/KWh}$$

Efficienza energetica e costi H_2 vs. Batterie

Batterie

$$\boldsymbol{Efficienza\ complessiva = 59 - 62\%}$$

$$\boldsymbol{Costo\ Batterie\ Litio = 270\ \$/KWh}$$

$$\boldsymbol{Costo\ medio\ energia\ elettrica = 0.20\ \$/KWh}$$

Idrogeno compresso

È tra le tecnologie più utilizzate e mature per lo stoccaggio di idrogeno

- Densità gravimetrica e volumetrica elevate
- Cinetiche rapide di uptake e rilascio
- Operazioni in condizioni prossime a quelle ambientali
- Utilizzo sicuro
- Buon rapporto costi/efficienza

	(MJ/L)	Cost ($/kWh)
Presente (700 bar)	2.9	15
Valori desiderati (US DOE)	6.1	8

Materiale	P (bar)	Costo Materiali ($/kg)	Densità Gravimetrica (%)
I	300	83	1.7
II	200	86	2.1
III	700	700	4.2
IV	700	633	5.7

Rivard et al., 2019. 10.3390/ma12121973

Idrogeno compresso

È tra le tecnologie più utilizzate e mature per lo stoccaggio di idrogeno

- **Utilizzo sicuro**

La sicurezza dello stoccaggio ad alta pressione dipende principalmente dalle proprietà dei materiali e dalla loro capacità di resistere a:

- **Hydrogen embrittlement**
- **Liner blistering**
- **Danni alle fibre di carbonio**
- **Fuoco ed alte temperature**

Scenari Incidentali

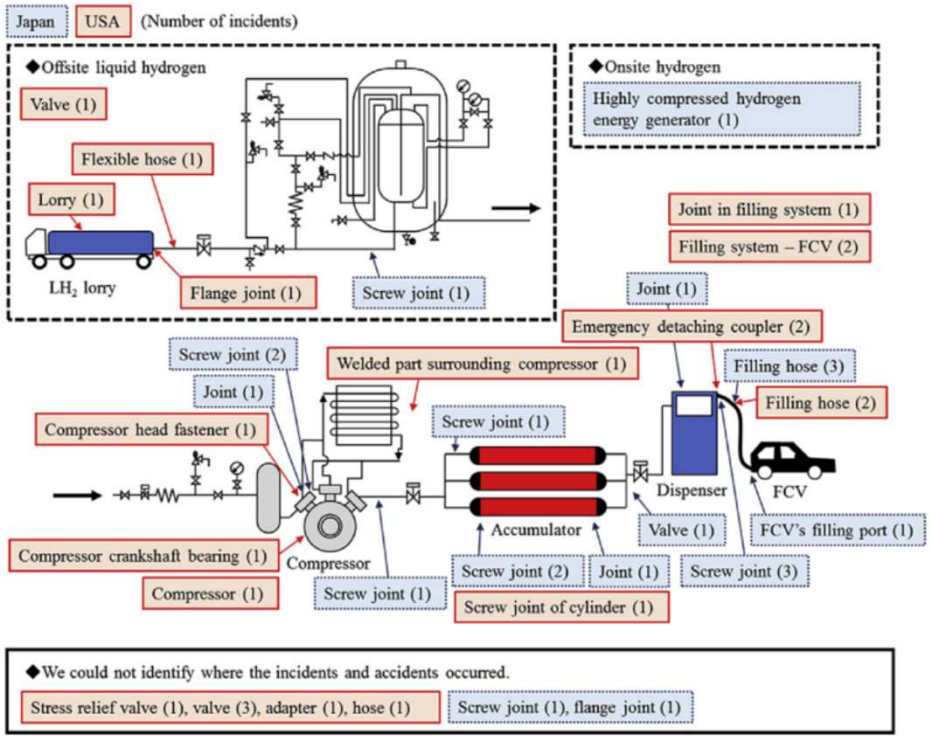
- **Rottura vessel e con rilascio incontrollato (Jet fire,VCE, Flash Fire)**
- **Leakage nelle stazioni di rifornimento**
- **Esplosioni durante la compressione**

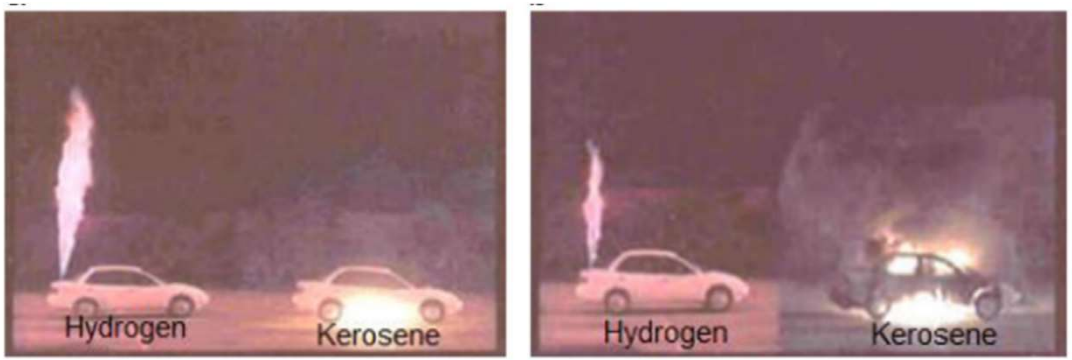
Moradi et al., 2019. 10.1016/j.ijhydene.2019.03.041
Khandelwal et al., 2013. 10.1016/j.paerosci.2012.12.002

Idrogeno compresso

Scenari Incidentali

- Rottura vessel e con rilascio incontrollato (Jet fire,VCE, Flash Fire)
- Leakage nelle stazioni di rifornimento
- Esplosioni durante la compressione





Khandelwal et al., 2013. 10.1016/j.paerosci.2012.12.002
Sakamoto et al., 2016. 10.1016/j.ijhydene.2016.08.060

Idrogeno Liquido

È tra le tecnologie più utilizzate e mature per lo stoccaggio di idrogeno

- Densità gravimetrica e volumetrica elevate
- Cinetiche rapide di uptake e rilascio
- Operazioni in condizioni prossime a quelle ambientali
- Utilizzo sicuro
- Buon rapporto costi/efficienza

Costi di liquefazione elevati 1$/kg
Per liquefare l'idrogeno (-253 °C) è necessaria molta energia ($\eta_{max} = 70\%$)
6.4 MJ/L

Boil-off di idrogeno

Tra le tecnologie mature risulta tra le più promettenti per aeromobili commerciali per l'alta densità energetica (resta comunque ¼ di quella del kerosene)

Volumi per l'isolamento termico elevati!

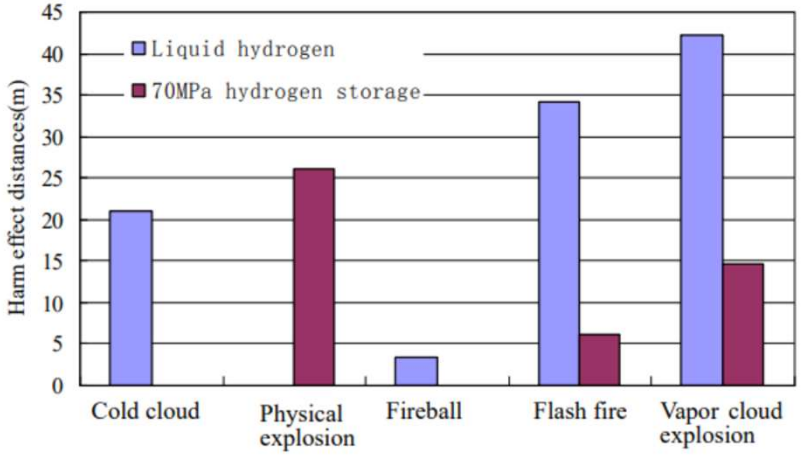
Rivard et al., 2019. 10.3390/ma12121973

Idrogeno liquido

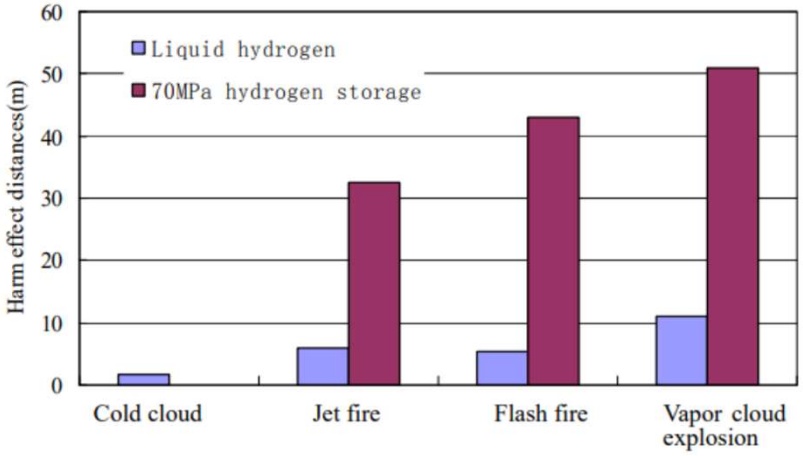
Scenari Incidentali

- Rottura vessel e con rilascio incontrollato (VCE, Flash Fire, BLEVE)
- Congelamento aria, aumento temperatura, pressurizzazione catastrofica

Item	Catastrophic rupture of tank	Leak from tank
Release inventory(kg)	3.5	
Release pressure（bar）	1	
Release direction	——	Horizontal, downwind
Release hole size (mm)	——	Vary, up to 10mm
Release height(m)	1	
Atmospheric temperature (℃)	15	
Wind velocity(m/s)	5	
Pasquill stability	D(neutral))	
Result output height(m)	1	



harm effect distances of catastrophic rupture under different storages



harm effect distances of 10mm leak under different storages

Zhiyong et al., study on the harm effect of liquid hydrogen release by consequence modeling

Idrogeno crio-compresso

Unisce vantaggi e svantaggi delle tecniche precedenti

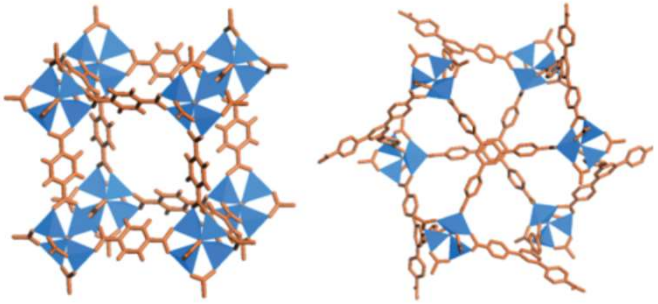
- Densità gravimetrica e volumetrica elevate
- Cinetiche rapide di uptake e rilascio
- Operazioni in condizioni prossime a quelle ambientali
- Utilizzo sicuro
- Buon rapporto costi/efficienza

Technology	High P	Crio-Liq	Liquid
Densità energetica (MJ/L)	2.9	4.0	6.4
Pressure (bar)	300-700	300	Near ambient
Temperature (°C)	Near ambient	-213 °C	-253 °C

Rivard et al., 2019. 10.3390/ma12121973

Materials: MOFs, hydrides

MOFs (Metallorganic Frameworks)



Sono materiali cristallini ad elevata porosità costituiti da cluster metallici coordinati da leganti organici

Possono adsorbire elevate quantità di idrogeno. A 100 bar e 77 K, si possono ottenere densità di 7.2 MJ/L.

La tecnologia non è ancora matura per applicazioni mobili. Il rilascio di idrogeno si ottiene abbassando la pressione ed elevando la temperatura.

La gestione termica è complessa e le strutture tendono a non essere stabili dopo un certo numero di cicli

Suh et al., 2012. 10.1021/cr200274s

Materials: MOFs, Idruri

Idruri

Sono composti chimici contenenti metalli ed idrogeno: a differenze dei materiali adsorbenti, questi rilasciano e assorbono idrogeno attraverso una vera e propria reazione chimica.

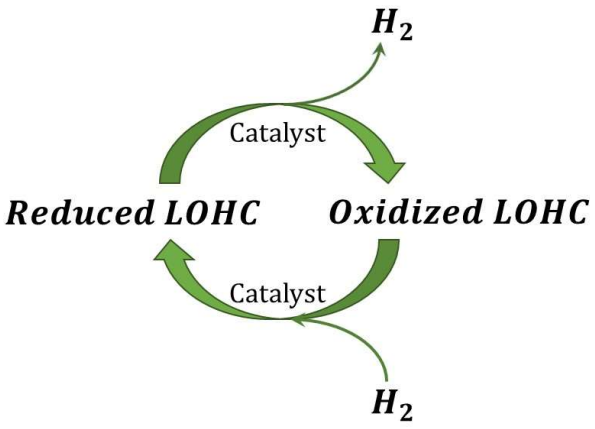
Es. $\boldsymbol{Mg + H_2 \rightarrow MgH_2}$ **13.22 MJ/L**

Svantaggi:

- **Le idrogenazioni richiedono elevate temperature e modeste pressioni di H_2; esistono metodi per ridurre le temperature di idrogenazione (Es. additivi come Pd, LiCl), ma le tecnologie non sono mature per applicazioni industriali.**
- **Le idrogenazioni/deidrogenazioni richiedono una gestione termica complessa (riduzione dell'efficienza)**
- **Alcuni idruri sono altamente reattivi e reagiscono in maniera esplosiva con l'umidità dell'aria**
- **Le cinetiche di rilascio di idrogeno sono spesso inadeguate per applicazioni ad elevata potenza**

Materiali: LOHC, chemical hydrogen

LOHC (Liquid organic hydrogen carrier)



Consistono nella idrogenazione/deidrogenazione catalitica ciclica di composti organici in forma liquida:
Es. dodecahydro-N-ethylcarbazole, methylcyclohexane, dibenzyltoluene, etc.

Vantaggi

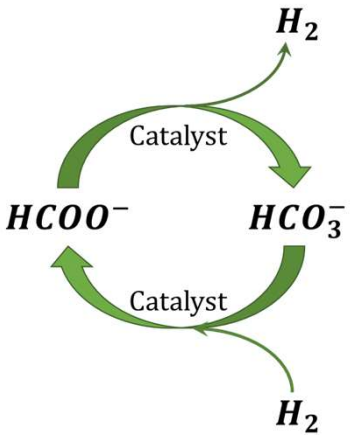
- **Elevate densità energetiche, fino a 7.7 MJ/L**
- **Facilità di manipolazione di liquidi organici**

Svantaggi

- **Necessità di catalizzatori: spesso instabili, spesso metalli preziosi**
- **Tossicità e/o infiammabilità degli organici utilizzati**
- **Gestione termica di reazione endo/esotermiche**

Materiali: LOHC

Formiato/bicarbonato



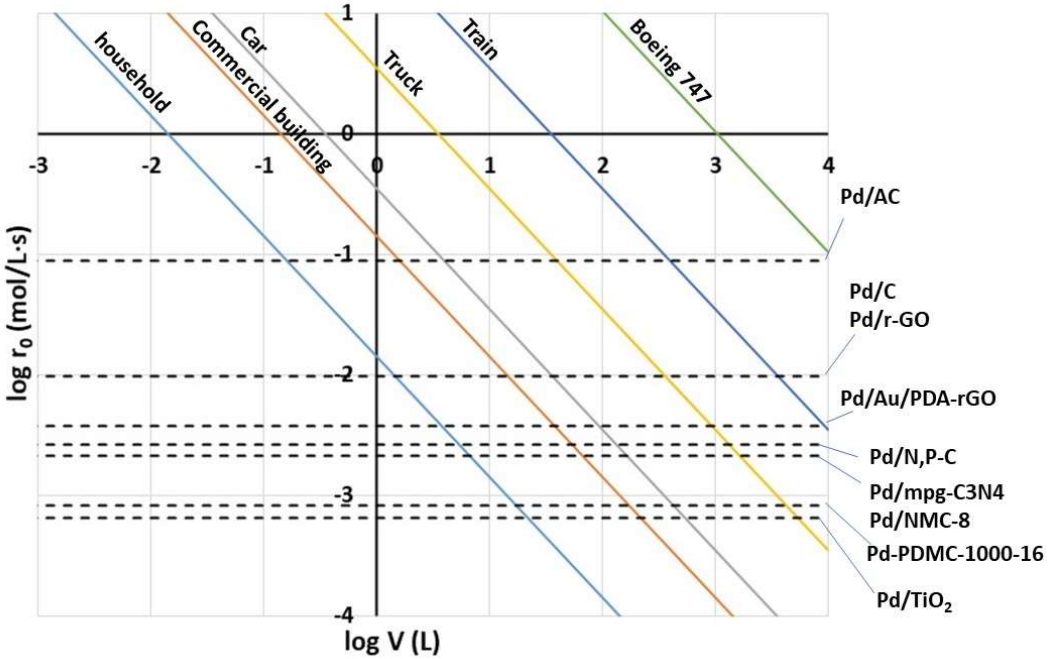
- **Densità energetiche, fino a 1.4 MJ/L (può essere aumentata in condizioni eterogenee)**
- **Facilità di manipolazione di liquidi organici**
- **Completamente atossico e sicuro**
- **Step di reazione debolmente endo/esotermici, condizioni prossime a quelle ambientali**

Svantaggi

- **Necessità di catalizzatori: spesso instabili, spesso metalli preziosi**

Materiali: LOHC

Formiato/bicarbonato, studi futuri: studi catalitici per assicurare le potenze necessarie



Materiali: Chemical Hydrogen

Altri chemicals che possono essere utilizzati per lo stoccaggio di idrogeno sono:

- **Sodio Boroidruro (19 MJ/L; esplosività delle polveri, difficoltà di rigenerazione)**
- **Ammoniaca Borano (20 MJ/L; by-product gassosi, difficoltà di controllo cinetico, difficoltà di rigenerazione)**
- **Metanolo (15 MJ/L; CO_2 emessa dalla decomposizione e per la produzione, tossicità, infiammabilità)**
- **Ammoniaca (12.7 MJ/L; tossicità, corrosività, infiammabilità)**
- **Etc.**

Conclusioni

- **L'accoppiamento stoccaggio di idrogeno/FC può essere competitivo con le batterie elettriche per il settore trasporti**

- **Le tecnologie di stoccaggio più mature offrono ancora problemi dal punto di vista della densità volumetrica (idrogeno compresso) e sicurezza (idrogeno liquido/compresso)**

- **Materiali solidi e liquidi offrono densità volumetriche elevate ma le tecnologie non sono ancora mature per le applicazioni su larga scala**

Grazie per l’attenzione

danilo.russo3@unina.it