



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Analisi numerica e sperimentale di una pompa di calore ad assorbimento a gas alimentata con miscele di idrogeno e gas naturale

Facoltà di Ingegneria Civile e Industriale

**Dipartimento di Ingegneria Astronautica, Elettrica ed Energetica
Corso di Dottorato di Ricerca in Energia e Ambiente**

Matteo Sforzini

Tutor

Prof. Livio De Santoli

ABSTRACT

Il presente lavoro di tesi ha riguardato lo studio approfondito delle miscele idrogeno e gas naturale (H₂NG), analizzando l'impatto del loro utilizzo sulle prestazioni energetico-ambientali in dispositivi commerciali. È plausibile, infatti, nel breve periodo una diffusione su larga scala di miscele H₂NG in sostituzione al gas naturale in quanto non richiede alcuna modifica all'attuale sistema di distribuzione del gas ma permette allo stesso tempo di decarbonizzare tale settore. Purtroppo, l'utilizzo dell'idrogeno puro come combustibile comporta ancora alcune criticità, soprattutto a livello di sicurezza mentre l'uso di miscele H₂NG costituisce una soluzione efficace e matura. In questo contesto, il lavoro si è focalizzato sull'analisi delle prestazioni energetico-ambientali di una pompa di calore ad assorbimento a gas (GAHP). Questi dispositivi offrono una soluzione ad alta efficienza anche in condizioni in cui gli apparecchi tradizionali non garantiscono livelli di efficienza accettabili. Le GAHP possono produrre acqua calda anche fino a 70°C, mantenendo invariate le prestazioni e questo ne permette l'utilizzo in tutti i sistemi di distribuzione ad alta temperatura, ad oggi ancora molto diffusi. A tal proposito, tali dispositivi andrebbero preferiti in quelle situazioni dove è richiesta un'elevata temperatura dell'acqua di alimentazione, senza penalizzarne l'efficienza. Nel dettaglio, è stato utilizzato un dispositivo commerciale di pompa di calore ad assorbimento, prodotta dalla Robur, come riferimento per costruire un modello di simulazione in ambiente MATLAB-Simulink. Successivamente, i risultati della simulazione sono stati validati dalla campagna sperimentale, testando sul campo e in condizioni operative reali la pompa di calore. Il modello è stato sviluppato implementando i bilanci di massa e di energia per ciascun componente. È in grado di valutare il consumo di combustibile, l'efficienza in termini di GUE, la potenza termica richiesta dalla sorgente a bassa temperatura e la temperatura dell'acqua in uscita dall'evaporatore. La campagna sperimentale per la calibrazione e la validazione del modello è stata condotta durante la stagione invernale. Sono state rilevate le prestazioni della pompa di calore quando fornisce acqua calda a 60°C e 55°C, ed è alimentata con frazioni crescenti di idrogeno, a partire da 0% vol., fino ad arrivare al 25% vol. Il processo di validazione ha permesso di valutare gli errori standard e quelli relativi che influenzano i principali parametri di uscita. Dai risultati emerge che l'errore standard relativo medio, in riferimento a tutte le condizioni di carico, è inferiore al 2.5% per il funzionamento a gas naturale. Al contrario, è compreso tra lo 0.82% e il 4.01% quando si utilizza H₂NG. Dal punto di vista ambientale, è stata condotta un'analisi per valutare l'impatto delle miscele H₂NG sulla concentrazione dei principali inquinanti, normalizzando le relative emissioni al 3% di O₂ così come previsto dalla norma UNI 10389. I principali risultati mostrano una sostanziale riduzione (30%) della concentrazione delle emissioni di CO, passando da un valore di 26.56 ppm (H₂ 0% vol.) ad un valore di 18.53 ppm (H₂ 25% vol.). Meno marcata risulta la diminuzione della concentrazione di CO₂ (8%) attestandosi al

10.83% al 25% di H₂ partendo da una concentrazione dell'11.64% con l'utilizzo di gas naturale. C'è da sottolineare il fatto che l'utilizzo delle miscele H₂NG, in dispositivi privi di sistemi di controllo del rapporto aria-combustibile, genera un aumento dell'eccesso d'aria e di conseguenza, nel caso di dispositivi a combustione, un abbassamento della temperatura di fiamma. Tale fenomeno di diluizione tende ad essere preponderante rispetto all'aumento della temperatura di fiamma causato dalla combustione di H₂. Dal punto di vista energetico, l'utilizzo delle miscele H₂NG in dispositivi privi di un sistema di recupero del calore latente dai fumi di scarico non determina un aumento dell'efficienza. Infatti, la GAHP mantiene pressoché invariata la sua efficienza in termini di GUE (Gas Utilization Efficiency) quando utilizza H₂ in miscela. Nel caso in cui le miscele H₂NG fossero applicate ad una caldaia a condensazione, il rendimento complessivo migliorerebbe grazie al maggior recupero di calore latente dai fumi. In conclusione, si può affermare che i nuovi dispositivi del futuro dovrebbero essere dotati di sistemi in grado di riconoscere autonomamente la percentuale di H₂ contenuta nella miscela in ingresso, in modo da ottimizzare il set-up aria/combustibile. Inoltre, dovrebbero essere sviluppati nuovi layout per i dispositivi non dotati di un'architettura di recupero del calore latente, in modo da sfruttare proficuamente i benefici dell'idrogeno.

INDICE

1. INTRODUZIONE	6
1.1 STRATEGIA EUROPEA SULL'IDROGENO	7
1.2 STRATEGIA NAZIONALE IDROGENO	10
1.3 LA PRODUZIONE DI IDROGENO	16
1.3.1 ELETTROLISI	18
1.3.2 PROCESSI BIOLOGICI	25
1.3.3 STEAM REFORMING	27
1.4 POWER TO GAS	29
2. MISCELA IDROGENO E GAS NATURALE (H₂NG)	33
2.1 PROPRIETÀ TERMOFISICHE DELL'H₂NG	36
2.2 GLI EFFETTI DELLA MISCELAZIONE SULLE RETI GN	40
2.3 STOCCAGGIO	46
2.4 USI FINALI	47
2.4.1 MOTORI A COMBUSTIONE INTERNA	47
2.4.2 APPARECCHIATURE DOMESTICHE	51
2.4.3 CALDAIE	53
2.4.4 CHPs	55
2.5 SICUREZZA	58
2.6 ASPETTI ECONOMICI	60
3. POMPE DI CALORE	64
3.1 POMPE DI CALORE A COMPRESSIONE DI VAPORE	65
3.2 POMPE DI CALORE AD ASSORBIMENTO A GAS	68
4. TEST RIG E METODOLOGIA D'INDAGINE	72
5. MODELLO MATLAB-SIMULINK	79
5.1 EVAPORATORE	80
5.2 ASSORBITORE	81
5.3 GENERATORE	82
5.4 RETTIFICATORE	84
5.5 CONDENSATORE	85
5.6 PRERISCALDATORE	86
5.7 SCAMBIATORE DI CALORE INTERNO	87
5.8 VALVOLA DI ESPANSIONE	88
5.9 POMPA DI SOLUZIONE	88
6. VALIDAZIONE DEL MODELLO ANALITICO	90

6.1	TEMPERATURA DELL'ACQUA IN USCITA DALL'EVAPORATORE.....	91
6.2	POTENZA TERMICA PRELEVATA ALL'EVAPORATORE.....	94
6.3	PORTATA DI COMBUSTIBILE.....	98
6.4	EFFICIENZA IN TERMINI DI GUE.....	101
7.	PRESTAZIONI ENERGETICO-AMBIENTALI.....	106
7.1	NORMALIZZAZIONE DELLE EMISSIONI IN RIFERIMENTO AL O ₂	107
7.2	DIAGRAMMA DI OSTWALD PER H ₂ NG.....	109
7.3	RISULTATI.....	114
8.	CONCLUSIONI.....	122
	NOMENCLATURA.....	124
	BIBLIOGRAFIA.....	125

1. INTRODUZIONE

La crescente consapevolezza del cambiamento climatico indotto dall'uomo sta accelerando il processo di transizione energetica. Come dimostrato dai risultati dell'IPPC¹, il rischio di superare il livello di 1.5°C di riscaldamento globale può portare a danni irreversibili agli ecosistemi e agli esseri umani. Già oggi i cambiamenti climatici hanno provocato eventi estremi più frequenti e intensi, causando impatti negativi diffusi, danneggiando i sistemi naturali e umani e peggiorando le condizioni economiche e sociali [1]. La trasformazione dei sistemi energetici è una priorità e saranno necessari sforzi significativi a livello globale per decarbonizzare l'economia mondiale. L'idrogeno può svolgere un ruolo importante nella decarbonizzazione dei sistemi energetici [2]. La quota di fonti energetiche rinnovabili è in rapido aumento e si prevede che nei prossimi decenni i sistemi energetici saranno alimentati al 100% da fonti rinnovabili [3]. Tuttavia, per integrare quote così elevate di generazione non programmabile, gli accumuli di energia a lungo termine sono fondamentali [4]. I sistemi Power-to-Gas (PtG) rappresentano un'opzione per affrontare questo problema convertendo l'elettricità in idrogeno attraverso il processo di elettrolisi [5]. L'applicazione del PtG come strategia di accoppiamento settoriale per lo stoccaggio dell'eccesso di fonti energetiche rinnovabili è stata ampiamente discussa negli ultimi anni [6][7]. Gli usi finali dell'idrogeno nei futuri sistemi di energia rinnovabile saranno numerosi. L'attuale domanda di idrogeno nell'industria è fornita principalmente dal processo di *steam reforming* del metano. Questa domanda può essere sostituita dall'idrogeno verde proveniente dall'elettrolisi dell'acqua. Inoltre, l'idrogeno verde può essere applicato nei processi industriali ad alta temperatura e nell'industria chimica, soprattutto per la produzione di ammoniaca e metanolo. L'idrogeno può, inoltre, essere utilizzato nel settore della mobilità direttamente o attraverso la conversione in carburanti alternativi [8]. I veicoli a celle a combustibile in funzione nel mondo sono pochissimi a causa della loro attuale mancanza di competitività economica rispetto ai veicoli convenzionali ed elettrici. Inoltre, per lo sviluppo della mobilità a idrogeno, sarà necessaria una diffusione capillare delle stazioni di rifornimento di idrogeno [9]. La sintesi degli elettrocarburanti consente di utilizzare l'idrogeno nei mezzi di trasporto esistenti ed è particolarmente interessante per la decarbonizzazione del trasporto pesante [10]. Il ruolo dell'idrogeno è stato studiato anche per bilanciare la fluttuazione della generazione rinnovabile sulla rete elettrica. Tuttavia, l'idrogeno non rappresenta la soluzione migliore per bilanciare la generazione variabile a causa della bassa efficienza di andata e ritorno del processo Power-to-Gas-to-Power [11]. Il principale ostacolo allo sviluppo di un'economia dell'idrogeno è la mancanza di infrastrutture di trasporto e distribuzione [12]. Inoltre, la costruzione delle nuove infrastrutture necessarie richiederà diversi miliardi di dollari nei prossimi

¹ Integrated Pollution Prevention and Control

decenni [13]. L'iniezione di idrogeno nella rete del gas naturale (GN) può rappresentare un'opzione valida per l'utilizzo dell'idrogeno durante la transizione energetica verso sistemi energetici decarbonizzati [14]. Infatti, le condutture di GN possono ospitare una bassa frazione volumetrica di idrogeno senza cambiamenti significativi nei parametri operativi della rete e dei dispositivi degli utenti finali [15]. Questa soluzione sfrutta la rete del gas come forma di stoccaggio e trasporto dell'idrogeno a basso costo e può guidare lo sviluppo iniziale dell'economia dell'idrogeno senza la necessità di infrastrutture dedicate [16]. Inoltre, l'interesse per la sostituzione diretta del GN con combustibili alternativi è cresciuto notevolmente di recente, soprattutto in Europa a causa dell'attuale crisi dei mercati energetici per motivi geopolitici. Nei Paesi basati sul GN, come Regno Unito, Italia e Stati Uniti, oltre il 50% delle abitazioni è collegato alle reti del gas [17]. Nonostante l'elettrificazione della domanda di calore sia considerata la principale strategia per la decarbonizzazione del settore edilizio, la rapida sostituzione di tutti gli impianti di riscaldamento non è realistica, poiché richiede un'ampia ristrutturazione delle abitazioni. Pertanto, in questi Paesi, le miscele di gas naturale arricchite con idrogeno (H₂NG) possono sostenere la riduzione delle emissioni del settore edilizio durante la fase di transizione energetica [18]. L'iniezione di idrogeno porta a una modifica di diversi parametri della miscela e può influire sulle reti di GN [19]. In particolare, la principale preoccupazione legata alla miscela di idrogeno è l'infragilimento da idrogeno nei tubi di ferro e acciaio, che può portare alla propagazione di crepe nelle condutture [20]. Inoltre, le variazioni delle proprietà di combustione della miscela possono influire sulle prestazioni dei dispositivi di utilizzo finale, progettati per essere alimentati dal GN [21]. I limiti di miscelazione sono dovuti alle variazioni dell'apporto termico causate dalle variazioni dell'indice di Wobbe e agli aspetti di sicurezza legati alle variazioni del rischio di ritorno di fiamma [22]. Tuttavia, diversi lavori hanno dimostrato che una miscela di idrogeno fino al 15-20% in volume dovrebbe essere consentita e non comporta particolari rischi. Inoltre, il 20% in volume sembra essere una quota di idrogeno praticabile sia per i bruciatori domestici che per tutti i dispositivi di utilizzo finale a GN [23]. In questo contesto, si inserisce lo scopo del lavoro di tesi. L'obiettivo di questa ricerca, infatti, è quello di indagare l'effetto dell'arricchimento di idrogeno sul funzionamento di una pompa di calore ad assorbimento commerciale, proponendo un modello analitico basato su dati sperimentali.

1.1 STRATEGIA EUROPEA SULL'IDROGENO

L'interesse politico per lo sviluppo di un'economia dell'idrogeno è cresciuto negli ultimi anni. Diversi Paesi hanno recentemente adottato strategie energetiche nazionali, fissando obiettivi sulla produzione di idrogeno e sull'installazione di elettrolizzatori. La priorità della Commissione Europea è quella di

sviluppare idrogeno pulito e rinnovabile, prodotto utilizzando principalmente l'energia rinnovabile, compatibilmente con l'obiettivo di neutralità climatica dell'UE a lungo termine, oltre ad essere la più coerente con un sistema energetico integrato. Tuttavia, in particolar modo nella fase di transizione a breve e medio termine, sono considerate necessarie altre forme di idrogeno a basse emissioni di carbonio per ridurre rapidamente le emissioni derivanti dalla produzione di idrogeno esistente e sostenere lo sviluppo di un mercato sostenibile su scala significativa ma questo non dovrebbe tradursi in *stranded asset*. L'8 luglio 2020, la Commissione europea ha presentato "Una strategia dell'idrogeno per un'Europa neutrale dal punto di vista climatico", che fissa obiettivi ambiziosi sulla produzione di idrogeno. Tale strategia definisce una tabella di marcia, suddivisa in tre fasi, lungo cui stabilire una traiettoria di sviluppo graduale per l'idrogeno.

- In una prima fase (2020-2024) l'UE dovrebbe decarbonizzare l'attuale produzione di idrogeno, con almeno 1 milione di tonnellate di idrogeno rinnovabile e l'installazione di almeno 6 GW di elettrolizzatori. In questa fase occorre potenziare la fabbricazione di elettrolizzatori, anche di grandi dimensioni (fino a 100 MW). Gli elettrolizzatori potrebbero essere installati accanto ai centri di domanda esistenti, quali grandi raffinerie o impianti siderurgici e chimici, e idealmente sarebbero allacciati a fonti locali di energia elettrica rinnovabile. Saranno altresì necessarie infrastrutture per la cattura e l'uso della CO₂ per facilitare determinate forme di idrogeno a basse emissioni di carbonio. Le politiche europee si concentreranno sulla definizione di un quadro normativo per un mercato dell'idrogeno liquido e ben funzionante e su incentivi, che possano favorire la crescita dell'installazione di impianti fotovoltaici ed eolici, ottenendo costi di produzione di idrogeno verde competitivi.
- Durante la seconda fase (2025-2030), l'idrogeno verde dovrebbe diventare una parte sostanziale del sistema energetico europeo, con un minimo di 10 milioni di tonnellate di idrogeno rinnovabile entro il 2030 e 40 GW di elettrolizzatori installati (a cui si sommeranno ulteriori 40 GW installati al di fuori dell'Unione Europea). In questa fase l'idrogeno potrebbe già avere mercato sufficiente per sviluppare domanda industriale, come la siderurgia, ampliarne l'uso nei trasporti pesanti e bilanciare i sistemi elettrici basati sulle rinnovabili, anche con lo sviluppo di cluster ed ecosistemi regionali autonomi (cd. *Hydrogen Valleys*). Questi ecosistemi potrebbero necessitare di ulteriore apporti di idrogeno, in caso quello autoprodotta non fosse necessario; questo comporterebbe una necessità di avere sistemi di logistica pronti a tale nuova sfida in questa seconda fase, oltre alla necessità di impianti di stoccaggio di idrogeno su vasta scala. Quest'ultimo aspetto potrebbe anche sviluppare un commercio internazionale di idrogeno, soprattutto con paesi affacciati sul Mediterraneo meridionale ed orientale. Gli investimenti in elettrolizzatori al 2030 raggiungerebbero i 24-42

Mld €. L'infrastruttura gas dovrebbe essere utilizzata in parte per fornire l'idrogeno su lunghe distanze e sviluppare strutture di stoccaggio adeguate. Nello stesso periodo, sarebbero necessari 220-340 miliardi di euro per aumentare e collegare direttamente 80-120 GW di capacità di produzione di energia solare ed eolica per fornire l'elettricità necessaria agli impianti di elettrolisi. Gli investimenti nell'adeguamento della metà degli impianti esistenti con la cattura e lo stoccaggio del carbonio (CCS) sono stimati in circa 11 miliardi di euro. Saranno inoltre necessari investimenti per 65 miliardi di euro per il trasporto, la distribuzione e lo stoccaggio dell'idrogeno e per le stazioni di rifornimento di idrogeno.

- Infine, nella terza fase (2030-2050), le tecnologie per l'idrogeno verde dovrebbero essere mature a sufficienza per uno sviluppo su larga scala, contribuendo in modo sostanziale alla decarbonizzazione dell'UE entro il 2050. In questa fase la produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili si prevede accresciuta in modo sostanziale, poiché entro il 2050 circa un quarto potrebbe essere usata per produrre idrogeno rinnovabile. Questi obiettivi saranno conseguibili anche grazie all'apporto di idrogeno prodotto da biogas sostenibile, piuttosto che dal reforming del gas naturale, con cattura e stoccaggio del carbonio a condizione che gli obiettivi di biodiversità della strategia dell'UE al 2030 vengano rispettati.

Gli investimenti cumulati nell'idrogeno rinnovabile quindi in Europa potrebbero raggiungere i 180-470 miliardi di euro entro il 2050 mentre quelli per l'idrogeno a basso tenore di carbonio potrebbero raggiungere i 3-18 miliardi di euro. Per ottenere il raggiungimento degli obiettivi prefissati saranno necessarie delle strategie europee per stimolare la domanda e potenziare la produzione. Nel breve periodo l'idrogeno verrà applicato principalmente in due settori, quello dell'industria siderurgica e chimica e quello del trasporto, sono questi quindi i mercati da facilitare. Nel campo industriale l'Europa intende procedere sostituendo l'idrogeno adoperato nelle raffinerie ad alta intensità di carbonio con l'ammoniaca o sostituendo parzialmente i combustibili fossili nella siderurgia. In questo modo si può pensare di sviluppare un progetto pilota a livello europeo per un programma sui "contratti per differenza" sul carbonio. Nel settore del trasporto pesante, che ancora non prevede una larga diffusione di centrali di rifornimento, si possono proporre alternative per una mobilità intelligente e sostenibile. Per sostenere la crescita di idrogeno pulito possono essere delineate delle politiche più stringenti sulle emissioni di carbonio, oltre ad introdurre dei criteri europei per la certificazione di questo tipo di produzione di idrogeno. La ricerca e l'innovazione hanno una rilevanza particolare sulla strategia europea per il raggiungimento degli obiettivi di idrogeno. In prima battuta per ottenere prezzi più bassi e rendimenti di conversione più alti, sarà importante la sfida tecnologia sulla generazione; saranno necessari elettrolizzatori più grandi, capaci di operare su scala di gigawatt. Per promuovere la ricerca è stato lanciato un bando di gara per un elettrolizzatore da 100 MW; altri bandi

simili riguardano la creazione di idrogeno da altre soluzioni meno mature degli elettrolizzatori, come nel caso della produzione di idrogeno dalle alghe o dalla scissione della molecola dell'acqua direttamente dal sole. In secondo luogo, verranno incentivate ricerche sullo stoccaggio, distribuzione e consegna dell'idrogeno in grande quantità, come ad esempio attraverso le infrastrutture a gas già esistenti, che però possono essere modificate e rese adatte ad ospitare idrogeno. Un altro motivo di ricerca è l'applicazione di idrogeno nei settori industriali e del trasporto, in particolar modo come rendere efficiente questa svolta ma soprattutto conveniente. Come ultimo argomento di ricerca da sviluppare spiccano le norme di sicurezza e della valutazione dell'impatto sociale e sul mercato di lavoro. Particolari metodologie sono richieste per la valutazione di impatto ambientale delle tecnologie per le diverse produzioni di idrogeno.

1.2 STRATEGIA NAZIONALE IDROGENO

All'interno di questa cornice tracciata dall'Europa si stanno iniziando a muovere i singoli Stati Membri. La Spagna conta di diventare un centro di produzione e smistamento internazionale e intende realizzare elettrolizzatori per 300-600 MW al 2024 e 4 GW al 2030, così come l'Olanda. Anche il Portogallo ha varato la propria strategia, mentre la Germania vuole raggiungere i 5 GW. Ancora più ambiziosa la Francia, che punta a 6.5 GW nel 2030.

Attualmente l'Italia ha definito delle strategie in linea agli obiettivi europei del Pacchetto Energia Pulita e al Green Deal, tra cui spicca il PNIEC² che definisce i target per la decarbonizzazione italiana e i ruoli dell'idrogeno per il raggiungimento degli obiettivi dell'UE. Conformemente alle strategie al 2030 degli altri paesi membri dell'UE i primi settori ad essere individuati sono l'industria e soprattutto la parte riguardante i trasporti, per cui il PNIEC definisce diversi obiettivi per la penetrazione anche di carburanti rinnovabili al 2030 dell'1%. Oltre a queste applicazioni, il PNIEC delinea anche qualche indicazione riguardo la gestione dell'over-generation elettrica con applicazioni di stoccaggio di idrogeno (Power-to-Gas).

² Piano Nazionale Integrato per l'Energia e il Clima

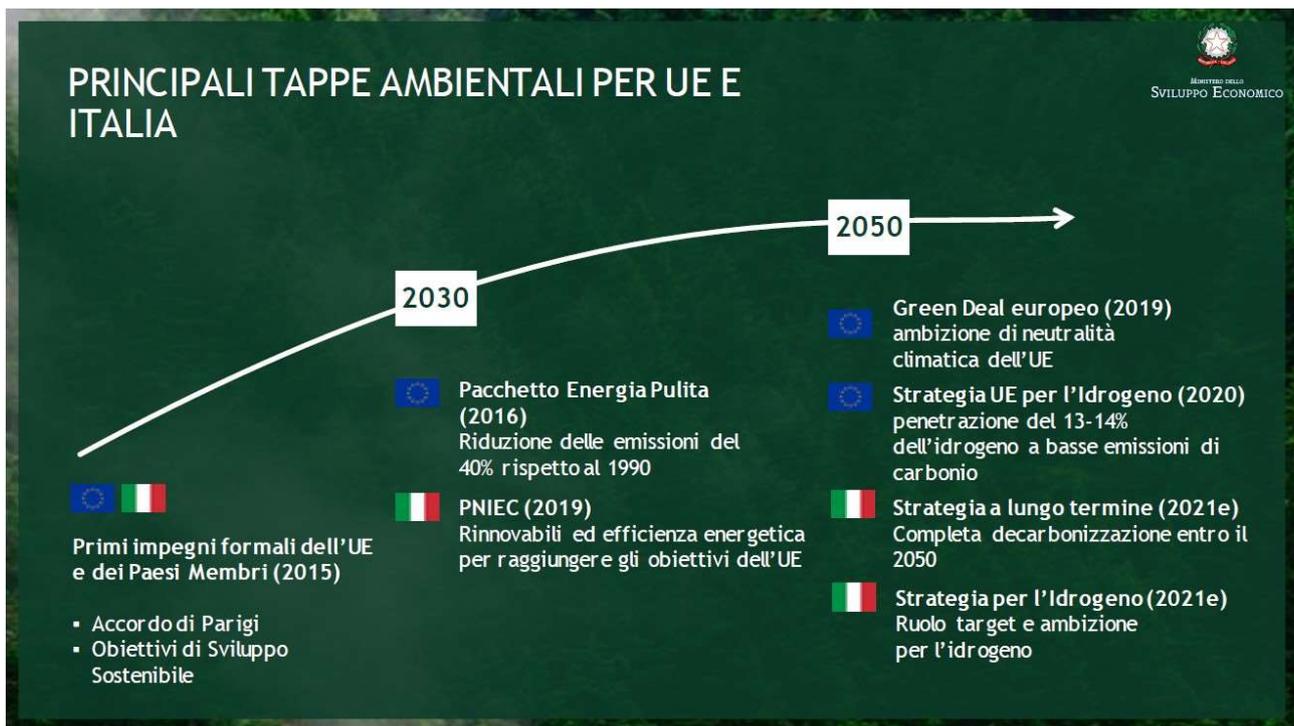


Figura 1.1. Principali tappe ambientali per UE e Italia

Le ambizioni di crescita del target di domanda italiana sono le stesse di quelle indicate nella strategia dell'UE sull'idrogeno. Nel dettaglio la conversione del settore dei trasporti all'idrogeno passa per il segmento dei camion a lungo raggio. Questi causano il 5-10% delle emissioni totali provenienti dal settore dei trasporti; dunque, attraverso una forte ricerca e sviluppo di celle a combustibile si cercherà di limare sia queste emissioni sia i costi di questi camion alimentati ad idrogeno.

Il mercato europeo dei camion a celle combustibili sta procedendo sempre di più con i dieci camion, operanti a lungo raggio, già operativi in Svizzera e questo porta a delineare un obiettivo di penetrazione di almeno il 2% dei 200 mila camion che attualmente coprono lunghe tratte sul territorio italiano. Questo obiettivo sarà possibile solo con una adeguata realizzazione di centrali di rifornimento su tratti lunghi, percorsi principalmente da questi tipi di camion. Oltre ai camion l'abbattimento delle emissioni nel campo dei trasporti sarà conseguibile anche attraverso la conversione a *fuel cell* ad idrogeno dei treni alimentati a gasolio, che attualmente coprono più del 30% del parco treni italiano. Tale operazione verrà realizzata specialmente per treni vecchi, vicino alla fine della loro vita utile e per regioni che più di tutte utilizzano questo mezzo per la mobilità regionale, come le isole maggiori ed il Piemonte.

Una possibilità di raggiungimento di più alti valori di neutralità del parco energetico italiano al 2030 legati all'idrogeno è data dalla sua applicazione a settori *hard to abate*, caratterizzati da un'alta intensità energetica e dalla mancanza di soluzioni scalabili di elettrificazione.

Tra questi settori spiccano quelli relativi alla chimica e alla raffinazione del petrolio in cui l'idrogeno è già adoperato per processi di produzione di sostanze come ammoniaca e metanolo e per alcuni processi di raffinazione. L'idrogeno utilizzato attualmente però è *idrogeno grigio*, prodotto dal reforming del gas naturale e dunque ancora colpevole di emissioni di gas serra non trascurabili. Questi centri industriali sono presenti specialmente nelle isole e nella parte centro-settentrionale della penisola e variano molto tra di loro in base alle dimensioni e alle caratteristiche fisiche. L'attuale produzione totale ammonta a circa 0.5 milioni di tonnellate di idrogeno all'anno. Oltre ai due settori analizzati vi è quello relativo alle emissioni di gas naturale nella rete di distribuzione, utilizzato per il riscaldamento. In Italia vengono distribuiti oltre 70 miliardi di metri cubi di gas naturale, che provocano emissioni dell'ordine di 160 milioni di tonnellate all'anno. Una decarbonizzazione di questo settore può essere ottenuta attraverso la miscelazione di idrogeno rinnovabile con il gas naturale, rimpiazzando circa il 2% di quest'ultimo al 2030.

In aggiunta a queste applicazioni potrebbero essercene delle altre più ambiziose come quelle che prevedono il coinvolgimento del trasporto marittimo e quello dell'aviazione nella conversione all'idrogeno. Potrebbero questi settori godere di migliori prestazioni elettriche e delle emissioni ridotte sia grazie all'applicazione di celle a combustibile sia grazie agli effetti di biofuel provenienti dall'idrogeno come il e-kerosene per l'aviazione e la e-ammonia nell'industria marittima, che risultano tra l'altro meno vincolanti dei biocarburanti per quanto concerne la disponibilità di materia prima. Entro il 2050 aumenteranno anche le applicazioni di celle a combustibile per i camion che coprono lunghi raggi e soddisfacenti risultati potrebbero provenire anche dalla conversione del parco automobilistico italiano; tali ambizioni richiedono una più capillare presenza di centri di rifornimento al 2050.

Una suggestione di crescita di penetrazione di idrogeno appare anche un ampliamento di coinvolgimento del settore industriale, dovuto al possibile impiego di idrogeno nel riscaldamento industriale, in particolare per i processi che richiedono una temperatura superiore ai 1000 °C e dove l'elettrificazione potrebbe non risultare l'alternativa migliore.

Una potenziale futura domanda di applicazione dell'idrogeno potrebbe derivare anche dal condizionamento nel settore civile. Le caldaie ad idrogeno e gli impianti di cogenerazione potrebbero avere un ruolo concorrenziale alle pompe di calore, dati gli alti rendimenti analizzate dalle caldaie, che a differenza delle pompe di calore vantano anche un molto minore ingombro e minore fluttuazione di efficienza.

L'idrogeno, infine, potrà giocare un ruolo determinante anche per la generazione elettrica, data l'ottima integrazione delle sorgenti energetiche intermittenti come quelle rinnovabili. Con tali

considerazioni si potranno raggiungere percentuali di penetrazione di idrogeno nella domanda energetica fino al 20% nel 2050. L'eccesso energetico potrà essere convertito in idrogeno, con cui alimentare turbine per generazioni elettriche di backup. Questo processo però non gode di un'alta efficienza energetica. L'altra opzione di utilizzo di idrogeno rinnovabile prodotto può riguardare la generazione di elettricità in loco per usi industriali con *fuel cell*.



Figura 1.2. Penetrazione di idrogeno nella domanda italiana 2030-2050

Per soddisfare tali previsioni di impiego di idrogeno, bisognerà adoperare delle strategie che influenzino la domanda energetica. Un quadro politico di supporto dalla comunità europea sarà necessario per la modifica di soglie di basse emissioni di carbonio con la *Carbon Border Adjustments*. Una infrastruttura di supporto sarà necessaria e l'Italia fa leva sulla infrastruttura a gas già presente per il trasporto di idrogeno, che offre opportunità di import ed export.

È grazie a questa disponibilità che l'Italia può avere un ruolo importante nell'economia dell'idrogeno, tanto da voler spingere l'installazione di elettrolizzatore a 5 GW, che rappresenta un grosso contributo ai 40 GW indicati dall'UE al 2030.

Per il raggiungimento di tali traguardi saranno necessari programmi comunitari dell'UE per incentivare nuove tecnologie di elettrolisi. Sebbene la maggior parte di idrogeno in Italia sia attualmente autoprodotta, essa non riesce ad essere sufficiente per la domanda che si registra; è

necessario avere accesso ad un *hydrogen merchant*, ovvero una quota parte di idrogeno grigio da acquistare dall'estero, e dunque risulta fondamentale lo sviluppo di un ecosistema industriale nazionale per l'idrogeno, che permetta anche un'eventuale esportazione nel futuro. La robusta crescita di installazioni di elettrolizzatori in Europa ed in Italia richiede una maggiore competenza di installazione, per il significativo aumento di produzione dall'accumulo fino all'installazione degli elettrolizzatori (end-to-end) e per l'aumento delle dimensioni degli elettrolizzatori.

Di relativa importanza saranno le tecnologie di idrogeno adeguate ai settori che saranno convertiti, come ad esempio le celle a combustibile.



Figura 1.3. Crescita del mercato degli elettrolizzatori



Figura 1.4. Investimenti, impatto economico ed ambientale al 2030

Per soddisfare le domande di idrogeno provenienti dalle varie strategie europee e nazionali si dovranno identificare le modalità ideali di produzione, trasporto e stoccaggio.

I modelli teorici attualmente individuati sono:

- “produzione totalmente in loco”: questa modalità prevede la vicinanza di installazione tra gli impianti alimentati da FER con gli elettrolizzatori e gli impieghi finali dell’idrogeno pulito generato. Questa soluzione risulta la più economica e quella che prevede meno dispersione di energia, dovuta alla quasi totale assenza di reti di distribuzione; è, tuttavia, la più difficile da realizzare a causa della scarsità di posti di installazione che permettono di ospitare un sistema del genere con la massima produzione.
- “produzione in loco con trasporto di energia elettrica”: questa tipologia di generazione prevede una installazione di impianti di fonti rinnovabili ed elettrolizzatori in aree diverse. L’energia prodotta viene, dunque, trasportata attraverso linee di trasmissione agli elettrolizzatori che la convertiranno in idrogeno pulito.
- “produzione centralizzata con trasporto di idrogeno”: in tale contesto l’elettrolizzatore è installato nell’impianto fotovoltaico o eolico, convertendo in loco l’energia elettrica proveniente dal mix rinnovabile in idrogeno. Questo idrogeno viene poi trasportato al punto di consumo attraverso metodi di trasporto, come camion o gasdotti.

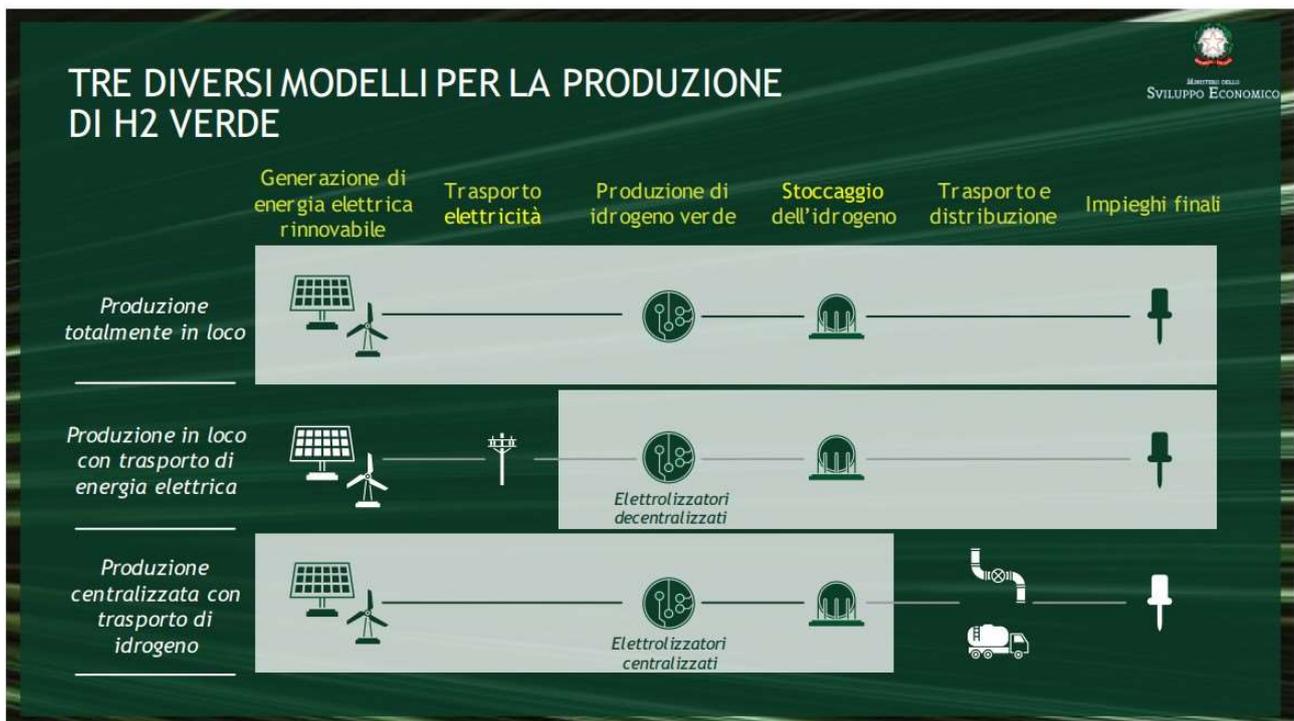


Figura 1.5. Produzione, trasporto e stoccaggio di H₂ verde

1.3 LA PRODUZIONE DI IDROGENO

Attualmente l'impiego dell'idrogeno nella generazione energetica ammonta a meno del 2% in Europa e nel mondo, e di questa percentuale la maggior parte viene prodotto da fonti fossili come carbone e gas naturale, che garantiscono prezzi competitivi ma ancora un impatto importante sulle emissioni, causando il rilascio di 70-100 milioni di tonnellate l'anno di anidride carbonica. Essendo questi valori emissivi ancora non consoni e utili alla causa di neutralità energetica, è evidente che questi metodi di produzione, sebbene convenienti, non sono ideali per il raggiungimento dei target europei al 2050. Esistono diversi processi per la produzione di questo elemento, ognuno dei quali con certi valori emissivi e costi a seconda delle fonti e tecnologie utilizzate.

- “idrogeno elettrolitico”: si intende l'idrogeno ottenuto dalla scissione della molecola dell'acqua per mezzo di un processo di elettrolisi, che sfrutta energia elettrica indipendentemente dall'origine di essa. In base al mix energetico per la produzione elettrica si registrano dei valori di emissione di gas serra *well to gate* pari a $14 \frac{Kg_{CO_2eq}}{Kg_{H_2}}$ per il mix elettrico europeo e $26 \frac{Kg_{CO_2eq}}{Kg_{H_2}}$ per il mix energetico mondiale;
- “idrogeno rinnovabile”, anche noto come “idrogeno verde” o “idrogeno pulito”. Questo tipo di idrogeno è generato per mezzo di un elettrolizzatore, che usa come energia in input solo

quella proveniente da fonti rinnovabili. Questa procedura di generazione vanta emissioni di gas serra pari a zero, ma dei costi più elevati. Tale tipo di idrogeno può essere ricavato anche da reforming di biogas o conversione biochimica della biomassa, qualora essa garantisca i requisiti di sostenibilità;

- “idrogeno di origine fossile”: è l’idrogeno attualmente più utilizzato ed è ottenuto dal reforming di gas naturale e dalla gassificazione del carbone. La produzione di questo idrogeno provoca delle emissioni di gas effetto serra pari a $9 \frac{Kg_{CO2eq}}{Kg_{H2}}$ per il reforming del gas naturale;
- “idrogeno di origine fossile con cattura del carbonio”: questo tipo di idrogeno rappresenta una sottocategoria dell’idrogeno di origine fossile; la caratteristica diversificante è che questo processo di produzione di idrogeno prevede una cattura dei gas inquinanti rilasciati dai combustibili. Questa intercettazione è variabile in base all’efficacia. Essa oscilla tra il 56 e il 90% con valori di emissioni *well to gate* che si aggirano rispettivamente verso 4 e $1 \frac{Kg_{CO2eq}}{Kg_{H2}}$;
- “idrogeno a bassa emissione di carbonio”: idrogeno di origine fossile che prevede l’assorbimento del carbonio dalle emissioni derivanti. Questo permette bassi valori di emissioni di gas serra;

Quello che in prospettiva risulta essere il migliore per il conseguimento degli obiettivi di decarbonizzazione e neutralità climatica è l’idrogeno verde, che prevede appunto l’utilizzo di fonti rinnovabili per la generazione energetica necessaria per l’elettrolisi dell’acqua.

Ogni metodo utilizza quindi una diversa materia prima e un diverso tipo di energia primaria. Acqua, biomassa, idrogeno solforato, biocarburanti e combustibili fossili sono i diversi tipi di materie prime che possono essere utilizzate per produrre idrogeno. Inoltre, l’energia primaria può essere energia elettrica, energia termica, energia fotonica, energia biochimica o una loro combinazione. Questa varietà di materie prime e di energia primaria ci permette di scegliere il metodo migliore per la produzione di idrogeno in base alle opzioni disponibili. Attualmente, il reforming a vapore del gas naturale detiene la quota più alta nella produzione di idrogeno in tutto il mondo, con quasi il 50% della produzione totale di idrogeno. A seguire, il reforming del petrolio, la gassificazione del carbone e l’elettrolisi dell’acqua, rispettivamente con il 30%, il 18% e il 3.9%.

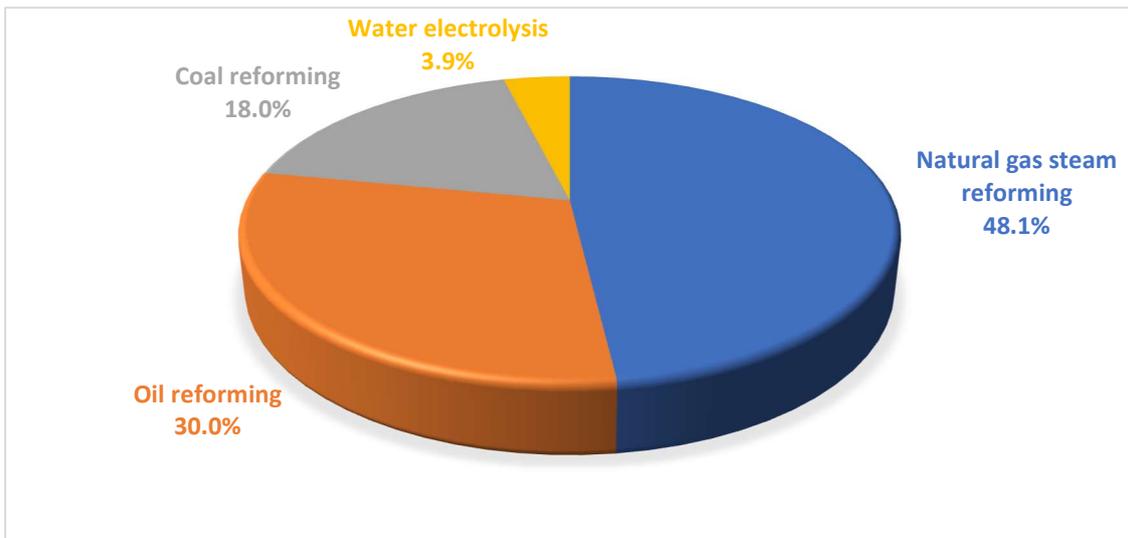


Figura 1.6. Produzione di idrogeno nel mondo

Tra i vari metodi, l'elettrolisi dell'acqua è quello più sviluppato e attualmente utilizzato in alcune industrie. Questo rende il processo di elettrolisi la migliore opzione per la produzione di idrogeno da materie prime non fossili. Un altro vantaggio del processo di elettrolisi dell'acqua è che può produrre idrogeno ad alta concentrazione, mentre la purezza dell'idrogeno prodotto dai combustibili fossili è bassa.

1.3.1 ELETTRILISI

Nel processo di elettrolisi, l'idrogeno viene prodotto attraverso la conversione elettrochimica dell'acqua in idrogeno e ossigeno. Il funzionamento dell'elettrolizzatore è esattamente l'opposto di quello della cella a combustibile. Mentre nelle celle a combustibile l'ossigeno e l'idrogeno reagiscono per produrre elettricità e acqua, nell'elettrolizzatore l'elettricità viene consumata per decomporre l'acqua in ossigeno e idrogeno. In generale, gli elettrolizzatori possono essere suddivisi in tre categorie: elettrolizzatore a membrana a scambio protonico (PEM³), elettrolizzatore alcalino ed elettrolizzatore ad ossido solido (SOEC⁴). Questa categorizzazione si basa sul loro elettrolita. Il consumo specifico di elettricità si attesta tra i 4 e i 5 kWh/Nm³ di idrogeno prodotto. Di seguito, ciascuna tipologia verrà spiegata brevemente.

³ Polymer Electrolyte Membrane

⁴ Solid Oxide Electrolyser Cell

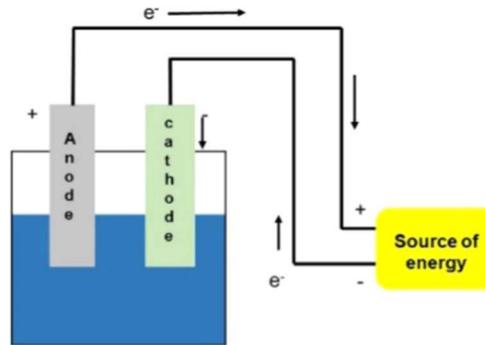


Figura 1.7. Elettrolisi [24]

Elettrolizzatore PEM

L'elettrolisi a membrana elettrolitica polimerica o a membrana a scambio protonico, a volte indicata anche come elettrolisi a polimeri solidi, è stata introdotta da General Electric negli anni '60. Una membrana a scambio protonico (nella maggior parte dei casi una membrana in Nafion®) separa le due semicelle e gli elettrodi sono solitamente montati direttamente sulla membrana formando il MEA⁵. Gli elettrolizzatori PEM sono costituiti da due elettrodi e da un elettrolita. L'acqua viene alimentata all'anodo dove viene scissa in ossigeno e H⁺. Il protone prodotto viene poi trasferito attraverso la membrana al catodo, dove riceve elettroni e forma idrogeno.

Poiché l'ossigeno e l'idrogeno sono prodotti su elettrodi diversi, non è necessaria un'unità di separazione, il che rende il sistema più semplice. Gli elettrolizzatori PEM soffrono della necessità di utilizzare materiali diversi per operare in regime acido e ad alta tensione. Di solito si utilizzano catalizzatori nobili che sono molto costosi e quindi il loro costo capitale è un pò elevato ma offrono molti vantaggi. I principali vantaggi nell'utilizzo della membrana elettrolitica polimerica sono i seguenti:

- design compatto;
- minori perdite rispetto ad altri tipi di elettrolizzatori;
- maggiore densità di corrente, grazie alla solidità dell'elettrolita, il suo spessore si riduce (20-300 µm). In effetti, gli elettrolizzatori PEM hanno il più alto tasso di densità di corrente tra tutti i tipi di elettrolizzatori. Inoltre, poiché l'elettrolita è solido, il suo tasso di crossover di gas è basso. Pertanto, quando l'input di potenza alla cella si riduce, a causa del basso tasso di crossover, il trasporto di protoni attraverso la membrana si riduce istantaneamente, senza alcun ritardo. Questa opzione consente all'elettrolizzatore PEM di funzionare anche in

⁵ Membrane Electrode Assembly

condizioni di carico parziale, mentre le prestazioni di altri tipi di elettrolizzatori si deteriorano nel funzionamento a carico parziale.

- struttura robusta nella cella che permette di operare a pressioni più elevate grazie alla solidità dell'elettrolita.

Il funzionamento ad alta pressione presenta alcuni vantaggi e svantaggi. Da un lato, l'idrogeno può essere prodotto ad alte pressioni, il che rende superfluo l'uso di un compressore per aumentare la pressione dell'idrogeno prodotto e consegnarlo al consumatore. Di conseguenza, il costo capitale e il consumo energetico sono inferiori. Inoltre, evita l'espansione o la disidratazione dell'elettrolita e aumenta la tensione termodinamica della cella. D'altra parte, il funzionamento ad alta pressione ha alcuni effetti negativi. Ad esempio, è necessario utilizzare un elettrolita più denso che aumenta la perdita ohmica. Inoltre, porta a fenomeni di permeazione incrociata.

Il layout di base degli elettrolizzatori PEM è riportato nella Figura 1.8.

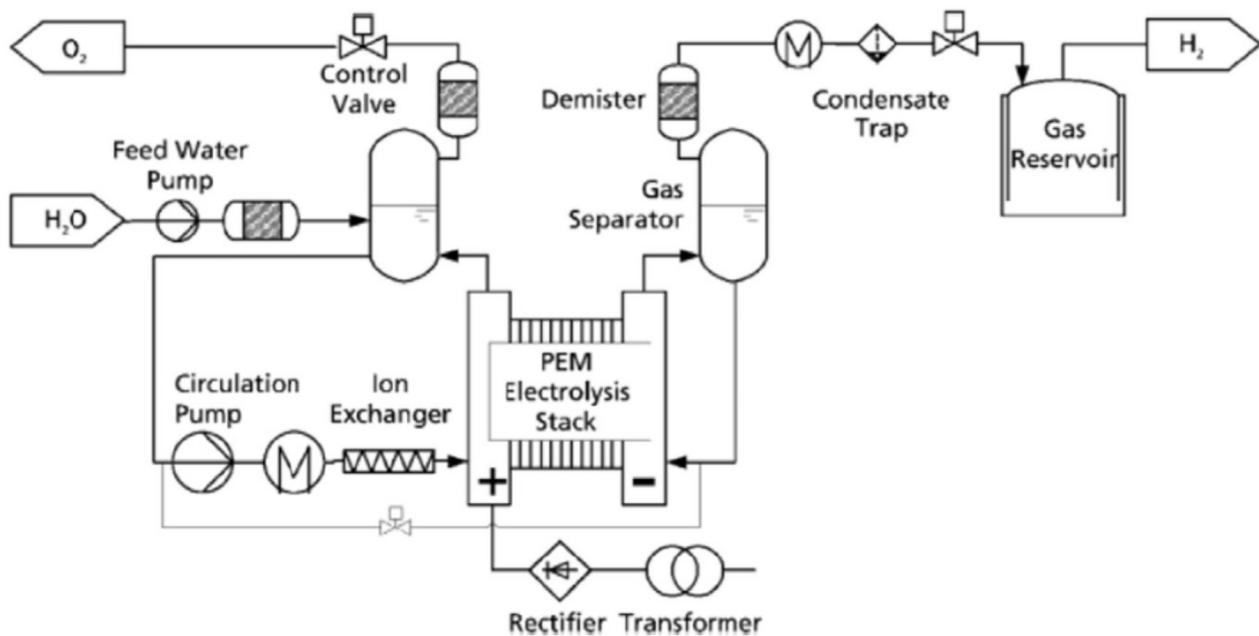


Figura 1.8. Layout di un elettrolizzatore PEM [25]

Elettrolizzatore alcalino

L'elettrolizzatore alcalino è stata la prima tipologia ad essere stata sviluppata nel 1789 da Troostwijk. Da allora, il suo utilizzo è aumentato e oggi è la tecnologia di elettrolisi più comune e matura. Ha anche il costo di capitale più basso tra i diversi tipi di elettrolizzatori. Il principio di funzionamento

di un elettrolizzatore alcalino è illustrato nella Figura 1.9. Gli elettrodi sono immersi in un'atmosfera di vapore acqueo.

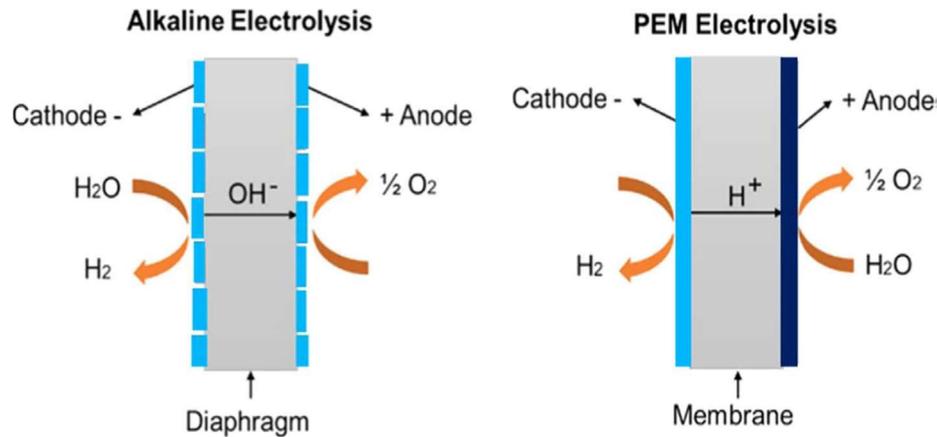


Figura 1.9. Differenze tra l'elettrolizzatore alcalino e PEM [26]

Gli elettrodi sono immersi in un elettrolita liquido separati da un diaframma. L'elettrolita negli elettrolizzatori alcalini è in forma acquosa e comprende il 30% in peso di KOH o NaOH. L'elettrolita viene fatto circolare per rimuovere le bolle di gas e il calore prodotto mediante pompe o per circolazione naturale a causa dei gradienti di temperatura e della galleggibilità delle bolle di gas. L'elettrolita viene stoccato in due fusti separati per ciascun gas prodotto (O₂ e H₂) che fungono anche da separatore gas-liquido. La qualità del gas prodotto dopo l'essiccamento è tipicamente nell'intervallo 99.5-99.9% per l'H₂ e 99-99.8% per l'O₂, che può essere aumentata fino a oltre il 99.999% mediante purificazione catalitica del gas (disossidante).

A differenza dell'elettrolizzatore PEM, nella cella alcalina l'acqua viene immessa nel catodo. Ricevendo gli elettroni dal circuito esterno, l'acqua viene scissa in idrogeno e OH⁻. L'OH⁻ viaggia attraverso l'elettrolita e raggiunge l'anodo dove si forma ossigeno e acqua. L'elettrolizzatore alcalino presenta alcuni problemi legati soprattutto all'elettrolita acquoso.

In primo luogo, la natura liquida dell'elettrolita comporta problemi di perdite. In secondo luogo, presenta un'elevata perdita ohmica che porta a una minore densità di corrente raggiungibile. Infine, le sue prestazioni si deteriorano in caso di funzionamento a carico parziale. Infatti, nel funzionamento a carico parziale, il tasso di produzione nell'anodo e nel catodo si riduce, con conseguente diminuzione della produzione di idrogeno e ossigeno. D'altra parte, la permeabilità all'idrogeno nell'elettrolita rimane invariata. In questa condizione, la concentrazione di idrogeno sul lato anodico aumenta, peggiorando le prestazioni della cella.

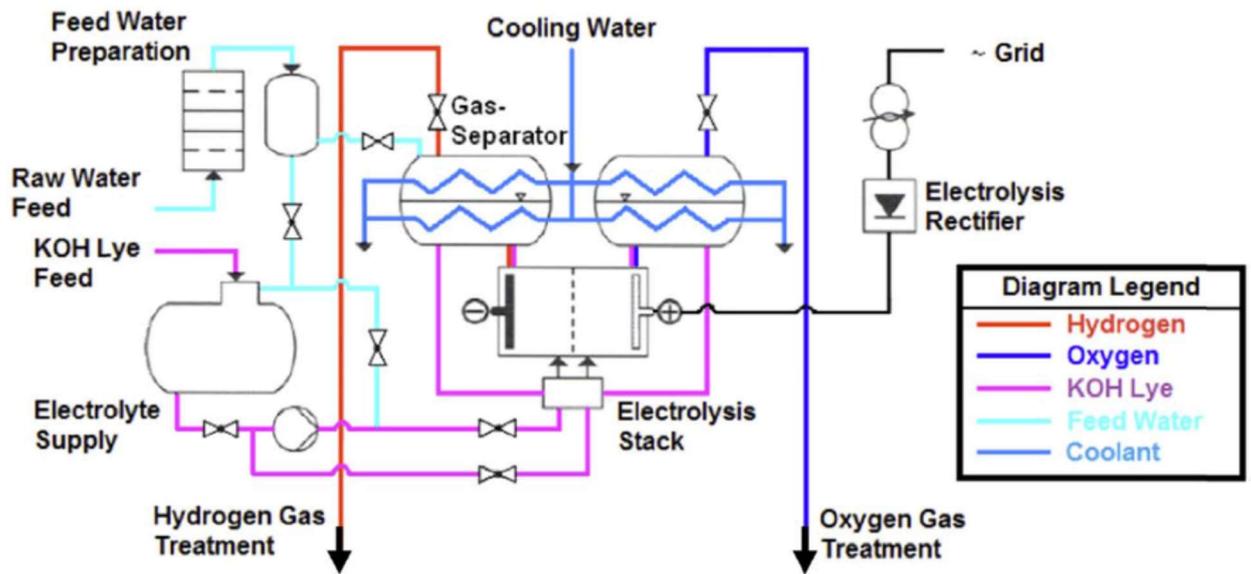


Figura 1.10 – Layout di un elettrolizzatore alcalino

Elettrolizzatore ad ossido solido

In una cella ad ossido solido, l'acqua viene alimentata al catodo dove riceve elettroni e forma ioni di idrogeno e ossigeno. Gli anioni si trasferiscono attraverso l'elettrolita e raggiungono l'anodo dove si convertono in ossigeno. A differenza degli elettrolizzatori PEM e alcalini, la temperatura di esercizio è molto elevata (900-950°C). Questa temperatura elevata riduce l'energia elettrica necessaria per il processo di elettrolisi. Infatti, in base all'energia libera di Gibbs, l'energia elettrica minima richiesta è pari a:

$$\Delta G = \Delta H - TS \quad (1.1)$$

Nell'Equazione 1.1, ΔG è l'energia elettrica minima richiesta e, come si può notare, diminuisce all'aumentare della temperatura. La variazione dell'energia totale, dell'energia elettrica e dell'energia termica necessarie per il processo di elettrolisi in un elettrolizzatore a ossidi solidi ad alta temperatura rispetto alla temperatura è mostrata nella figura seguente (Figura 1.11). Come si può notare, la richiesta di energia totale è quasi costante.

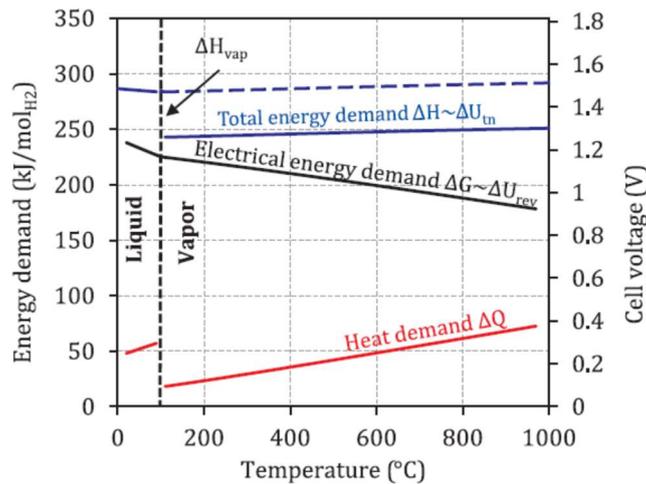


Figura 1.11. Energia necessaria per il processo di elettrolisi in elettrolizzatori ad ossidi solidi ad alta temperatura [6]

D'altra parte, l'energia elettrica e termica dipendono fortemente dalla temperatura. Quando la temperatura di esercizio della cella aumenta, l'energia elettrica diminuisce e l'energia termica richiesta aumenta. Questo comportamento è molto vantaggioso. Perché produrre energia elettrica è più costoso che produrre energia termica. Pertanto, aumentando la temperatura della cella, si può ridurre l'energia elettrica richiesta e utilizzare invece più energia termica per il processo di elettrolisi. In questo modo, il costo dell'idrogeno prodotto diminuisce.

Va detto che l'aumento della temperatura della cella implica l'utilizzo di materiali e ceramiche costosi che aumentano il costo del sistema. Inoltre, è necessaria una fonte di calore per fornire l'energia termica richiesta.

Un altro vantaggio di questa tipologia è che beneficia di un elettrolita solido. Pertanto, le perdite non sono un problema. Inoltre, il design è più compatto e riduce la perdita ohmica nella cella. Lo svantaggio più importante è il degrado a lungo termine. Esistono alcune teorie sull'origine del degrado, di seguito riportate:

- formazione di fasi secondarie e sollecitazioni meccaniche che determinano un aumento della resistenza non ohmica e ohmica;
- delaminazione dell'elettrodo di ossigeno;
- un aumento del potenziale elettrochimico anodico o un intervallo inappropriato del potenziale elettrochimico catodico.

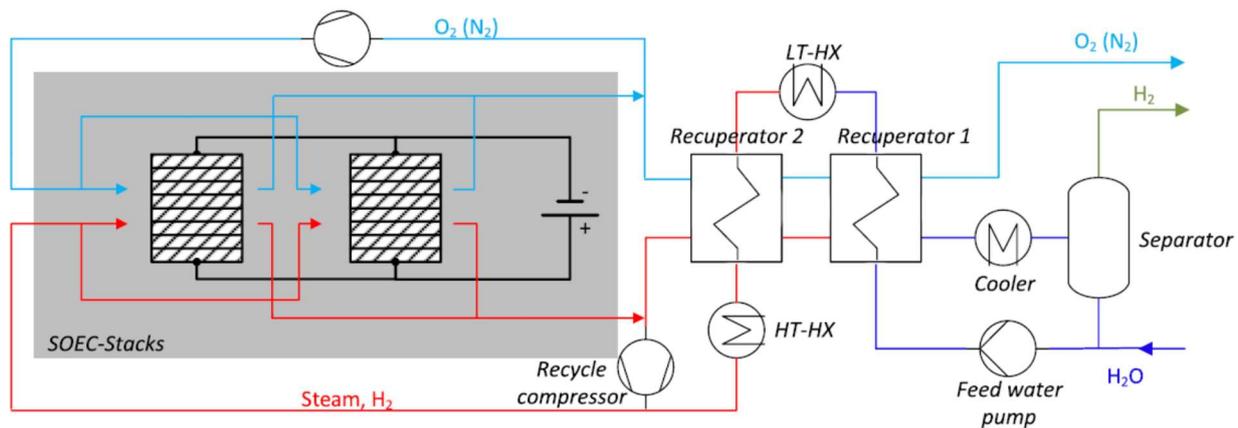


Figura 1.12. Schema semplificato di un impianto ad alta temperatura [25]

La Figura 1.12 illustra uno dei layout più tipici di un dispositivo ad ossidi solidi. L'acqua di alimentazione o il vapore sono preriscaldati in un primo recuperatore rispetto ai flussi di prodotti caldi in uscita dal camino. Inoltre, è necessario integrare il calore a bassa temperatura o il riscaldamento elettrico per tenere conto del calore di evaporazione.

Lo stack consiste tipicamente di celle planari collegate elettricamente in serie. Il vapore e l'idrogeno riciclato per mantenere le condizioni di riduzione vengono forniti al catodo e in parte convertiti in idrogeno. L'utilizzo del reagente aumenta con la densità di corrente (a flusso costante). L'utilizzo sperimentale del reagente è tipicamente compreso tra il 40 e l'80%. Opzionalmente, all'anodo può essere utilizzata aria come flusso di *sweep* per la rimozione dell'ossigeno prodotto, nonostante la penalizzazione dell'efficienza dovuta alla gestione critica dell'ossigeno puro ad alta temperatura [27]. La miscela di vapore e idrogeno viene separata mediante raffreddamento e condensazione dell'acqua. A causa delle perdite exergetiche dello scambiatore di calore e della differenza di capacità termica tra il vapore di reintegro e il gas prodotto dalla SOEC, il vapore deve essere ulteriormente surriscaldato per raggiungere la temperatura di ingresso della SOEC di 700-1000°C.

Il calore ad alta temperatura è fornito da una fonte di calore esterna o da un riscaldatore elettrico. L'integrazione del calore con i successivi processi di sintesi esotermica (ad esempio, metanolo, DME, gas naturale sostitutivo o FT Diesel) rappresenta un'applicazione interessante [28].

Le celle di elettrolisi a corrente vengono spesso fatte funzionare al di sotto della tensione termoneutrale in modalità endotermica a causa della limitazione della densità di corrente al di sotto di 1 A/cm² per motivi di degrado. Inoltre, è possibile integrare il calore ad alta temperatura allo scopo di ridurre la domanda elettrica. Tuttavia, questo aumenta l'area specifica della cella, che attualmente

non è economicamente ragionevole. Una caratteristica interessante della SOEC è la capacità di co-elettrolisi di CO₂ e vapore per produrre un syngas contenente H₂ e CO per la sintesi di carburanti.

Un'altra interessante applicazione della SOEC è il funzionamento reversibile che aumenta l'utilizzo della capacità [29].

In sintesi, la SOEC offre diverse caratteristiche interessanti con un elevato potenziale per le applicazioni PtG e PtL. Tuttavia, la SOEC è ancora allo stadio di ricerca, basato su test a cella singola o a breve distanza, anche se alcune aziende, come la Sunfire, offrono sistemi SOEC reversibili commerciali e hanno dimostrato una produzione di FT-diesel (Fisher-Tropsch) su piccola scala (1 bbl/giorno).

1.3.2 PROCESSI BIOLOGICI

La produzione di idrogeno attraverso una via biologica che utilizza biomasse di scarto rappresenta un'importante area di produzione di bioenergia. La produzione biologica di idrogeno è un processo di conversione microbica, realizzato da batteri in grado di sintetizzare enzimi produttori di idrogeno, come l'idrogenasi e la nitrogenasi, rispettivamente in buio e in fotofermentazione. La produzione biologica di idrogeno è classificata in quattro categorie:

- biofotolisi dell'acqua utilizzando l'energia solare e alghe/cianobatteri;
- fotodecomposizione di composti organici utilizzando l'energia luminosa e batteri fotosintetici;
- evoluzione fermentativa dell'idrogeno per scomporre substrati ricchi di carboidrati in idrogeno e altri prodotti come acidi e alcoli utilizzando batteri anaerobici;
- sistemi ibridi che combinano la fermentazione al buio e la fotofermentazione direttamente o in serie.

Tra tutti questi processi, la via della fermentazione al buio è la tecnologia più fattibile e con valori commerciali, poiché non richiede alcuna fonte di energia e di luce esterna e può essere gestita a basso costo. Offre inoltre un eccellente potenziale di applicazione pratica e di integrazione con le tecnologie emergenti dell'idrogeno e delle celle a combustibile.

La maggior parte delle ricerche sulla produzione di bioidrogeno dai rifiuti alimentari è stata condotta in fermentazione al buio. In generale, i rifiuti alimentari, la componente principale dei rifiuti solidi urbani, rappresentano il 20-54% dei rifiuti totali. Si tratta di rifiuti composti da alimenti crudi e cotti scartati prima o durante la preparazione dei cibi. Il loro elevato contenuto di solidi volatili, umidità e salinità è la principale fonte di odori, decadimento, attrazione di parassiti, contaminazione delle acque sotterranee ed emissione di gas a effetto serra; i rifiuti alimentari sono la componente più importante

del flusso di rifiuti in termini di peso. Pertanto, i rifiuti alimentari hanno guadagnato interesse come potenziale materia prima per la bioenergia. In generale, la produzione di bioidrogeno deriva dalla degradazione dei carboidrati attraverso le vie dell'acidogenesi e dell'acetogenesi ed è altamente sensibile a determinate condizioni ambientali come il pH, gli acidi grassi volatili, la temperatura, la pressione parziale dell'idrogeno, le fonti di inoculo e le concentrazioni di rifiuti alimentari. Con l'aumento della domanda di energia a livello mondiale, l'utilizzo di risorse rinnovabili come gli scarti alimentari e gli scarti di lavorazione degli alimenti per la produzione di bioidrogeno può essere un approccio nuovo e promettente per sostituire i combustibili fossili, risolvendo al contempo il problema dello smaltimento dei rifiuti.

In generale, i rifiuti alimentari hanno un buon potenziale per la produzione di energia attraverso la degradazione anaerobica, grazie alle loro caratteristiche come il contenuto di umidità (72-85.2%), l'elevata concentrazione di substrato (COD: 19.3-346 g/L; Carboidrati: 25.5-143 g/L) e l'elevato rapporto carbonio/azoto (C/N) (9-21). Le caratteristiche fisico-chimiche dei rifiuti alimentari sono molto importanti nella progettazione e nel funzionamento di un sistema di digestione anaerobica per la produzione di bioidrogeno.

Il pretrattamento dei rifiuti alimentari, la temperatura, il pH e la bassa pressione parziale dell'idrogeno, sono considerati parametri importanti per influenzare la produzione e la resa di bioidrogeno. Inoltre, altre caratteristiche come il contenuto di umidità, la composizione solida volatile, il contenuto di nutrienti, la dimensione delle particelle e la biodegradabilità dei rifiuti alimentari sono importanti per ottenere un'elevata resa di bioidrogeno.

Per ottenere una concentrazione ottimale di componenti alimentari, di solito si aggiunge acqua per omogeneizzare i rifiuti alimentari, stimolando così il tasso di degradazione per la produzione di bioidrogeno. La produzione ottimale di bioidrogeno si ottiene con una concentrazione di COD controllata di 200 g/L di rifiuti alimentari. Un elevato rapporto carbonio/azoto (C/N) determina una migliore produzione di bioidrogeno, sebbene l'azoto sia anche un'importante fonte di nutrienti da aggiungere nella fermentazione anaerobica. Rapporti C/N superiori a 20 comportano il declino della produzione di bioidrogeno. Pertanto, il rapporto C/N dei rifiuti alimentari dovrebbe essere compreso tra 20 e 21 per ottenere una resa ottimale.

Per bilanciare il rapporto carbonio/azoto e aumentare il contenuto proteico e migliorare la produzione di bioidrogeno da parte dei microrganismi, è possibile co-digerire i rifiuti alimentari con fanghi e rifiuti di discarica invecchiati. I fanghi digeriti anaerobicamente potrebbero essere utilizzati come nutrienti aggiuntivi per la crescita e l'attività metabolica dei batteri produttori di idrogeno. È emerso

che i rifiuti alimentari trattati termicamente possono produrre un'elevata resa di bioidrogeno senza problemi legati ai batteri che consumano idrogeno rispetto ai rifiuti alimentari non trattati.

Le industrie di trasformazione alimentare, ad esempio quelle che lavorano il tofu, i cereali, il formaggio e le patate, generano enormi quantità di acque reflue con alte concentrazioni di zuccheri e amido. L'utilizzo di questi rifiuti per la produzione di bioidrogeno è vantaggioso per le industrie alimentari, che possono utilizzare l'energia come fonte di elettricità. La sansa di mela, gli scarti di ananas, le bucce di frutta mista e i frutti completamente maturi come mele, pere e uva, che hanno un alto contenuto di zuccheri ma non hanno valore di mercato, sono substrati interessanti per produrre bioidrogeno[30]. Utilizzando frutta completamente matura e scarti della lavorazione del tofu si ottengono rese di idrogeno rispettivamente di 2.2 e 2.3 mol H² mol⁻¹ di glucosio. Tuttavia, gli scarti della lavorazione del tofu richiedono un pretrattamento, come il trattamento termico e acido del substrato, per aumentare il contenuto di carboidrati solubili nella materia prima. Anche l'uso del siero di latte del formaggio, ricco di proteine, ha portato a rese elevate di bioidrogeno.

Le microalghe sono considerate la forma di vita fotosintetica più primitiva e dominante sulla superficie terrestre. Svolgono un ruolo importante nelle dinamiche del flusso energetico di un ecosistema e sono un'immensa fonte di numerosi prodotti naturali di importanza ecologica ed economica. L'uso di alcune specie di microalghe come fonte non convenzionale di alimenti e farmaci sembra promettente. Alcuni membri delle alghe verdi e dei cianobatteri sono considerati un'eccellente fonte di biocarburanti rinnovabili come biodiesel, biogas, bio-olio e bioidrogeno. Il potenziale di produzione di idrogeno nelle microalghe verdi e nei cianobatteri dipende dalla capacità specifica del ceppo di sintetizzare diversi enzimi responsabili del metabolismo dell'idrogeno e dalle condizioni ambientali che forniscono l'energia necessaria. Inoltre, diversi approcci di ingegneria genetica, come l'ingegnerizzazione mirata di alcuni enzimi (ad esempio, idrogenasi e nitrogenasi) e vie metaboliche, possono migliorare significativamente la produzione di idrogeno [31]. Alcuni ceppi di microalghe sono stati sviluppati con un approccio di ingegneria genetica per migliorare la loro capacità di produrre idrogeno.

1.3.3 STEAM REFORMING

Il reforming a vapore (SR) può essere utilizzato con diverse materie prime: metano, etano, metanolo, etanolo, acetone e idrocarburi superiori. idrocarburi superiori, e molte ricerche sono state dedicate alla caratterizzazione dei catalizzatori che utilizzano queste materie prime. La produzione di idrogeno attraverso lo SR avviene normalmente in più fasi, come si può vedere in Figura 1.13. I catalizzatori

convenzionali per la SR sono costituiti da nichel su supporti di ossido, che sono tipicamente di alluminio o magnesio, ma questi catalizzatori hanno spesso problemi di deposizione di carbonio.

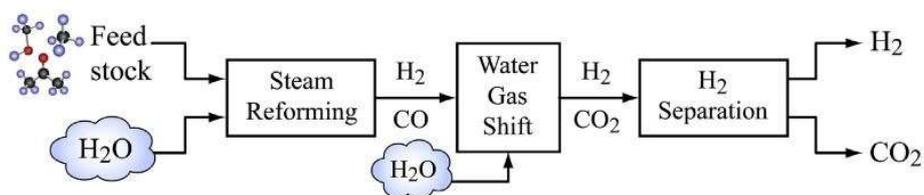


Figura 1.13. Fasi di produzione di H₂ nel processo di steam reforming

I catalizzatori SR convenzionali normalmente prevedono fasi successive alla reazione di steam reforming per rimuovere il CO. Le tipiche reazioni di steam reforming su catalizzatori al nichel vengono eseguite a temperature elevate, comprese tra 750 e 1450 °C e tra 5 e 25 atm, a causa della natura endotermica della reazione [32]. La produzione di idrogeno avviene soprattutto attraverso il reforming, anche se molte ricerche hanno studiato la sintesi di gas che produce rapporti più elevati di CO/H₂. Esistono diversi modi per aumentare il rapporto CO/H₂, ma uno dei più comuni è il DR⁶ che utilizza la CO₂ per convertire il metano [33]. La reazione di dry reforming è mostrata di seguito:



Un altro metodo comune è l'ossidazione parziale (PO⁷), che utilizza l'ossigeno per convertire il metano [34]. L'Equazione 1.3 mostra la reazione di ossidazione parziale del metano.



Varie combinazioni di queste reazioni sono state studiate per diverse condizioni, materie prime e catalizzatori con conseguenti attività e stabilità molto diverse, ma anche con rapporti H₂/CO regolabili. La combinazione di SR e PO è nota come auto reforming termico (ATR⁸). L'ATR è impiegata nel tentativo di ridurre l'apporto energetico della reazione di SR con l'aggiunta di PO, una reazione esotermica [35]. DR e PO sono stati testati in combinazione, dove l'ossigeno viene aggiunto per ridurre l'apporto di energia alla reazione SR e l'ossigeno per ridurre l'apporto energetico alla reazione [36]. La combinazione di DR e SR-DR e SR possono fornire un rapporto CO/H₂

⁶ Dry Reforming

⁷ Partial Oxidation

⁸ Autothermal Reforming

estremamente regolabile a seconda della quantità di CO/H₂. L'aggiunta di H₂O alla reazione DR può ridurre alcuni problemi di deposizione di carbonio [37]. La combinazione delle reazioni SR, DR e PO, chiamata tri-reforming ha caratteristiche molto promettenti utilizzando CO₂ e O₂ per completare le reazioni SR, anche se in pratica si è scoperto che la migliore produzione di idrogeno si ottiene senza l'aggiunta di O₂ o CO₂ [38]. Una reazione secondaria che può verificarsi durante la DR è la reazione inversa di RWGS⁹, in cui la CO₂ presente nell'alimentazione reagisce con l'H₂, e ad alte pressioni questa reazione può diventare estremamente prevalente. La reazione RWGS è mostrata di seguito.



Poiché la reazione RWGS consuma H₂, la sua presenza in DR può portare a una minore produzione di H₂, soprattutto rispetto alla SR del metano e alla WGS che possono produrre concentrazioni più elevate di H₂ in condizioni di pressione inferiori. Questo problema con la DR e la RWGS ha portato a speculare sul fatto che produzione di idrogeno in futuro non utilizzerà la DR [39].

1.4 POWER TO GAS

La miscelazione dell'idrogeno nella rete del gas naturale può rappresentare un modo economicamente vantaggioso per trasportare e immagazzinare enormi quantità di energia verde (ad esempio, l'elettricità proveniente da fonti rinnovabili intermittenti come i parchi eolici e solari). Nel 2013, E.ON ha iniziato a iniettare idrogeno nella rete tedesca del gas naturale per la prima volta su scala industriale. L'unità power-to-gas installata a Falkenhagen ha iniettato più di 2 milioni di kWh di idrogeno nella rete del gas naturale nei primi anni di funzionamento. Un secondo impianto è stato costruito a Reitbrook, nel 2015, con l'obiettivo di ottimizzare il processo. Tuttavia, l'impatto sull'integrità e la durata delle condutture rappresenta una questione fondamentale da tenere in considerazione, così come l'impatto sulle prestazioni degli apparecchi degli utenti finali. Se i bassi livelli di idrogeno (fino al 10%) non dovrebbero essere critici per le tubazioni, i compressori, le apparecchiature di misurazione e di fatturazione e le applicazioni industriali, ad esempio, turbine a gas, motori a gas, stazioni di rifornimento di gas naturale compresso (CNG¹⁰), se l'indice di Wobbe rientra nell'intervallo richiesto, esistono componenti sensibili che potrebbero invece essere danneggiati dalla presenza di idrogeno.

⁹ Reverse Water Gas Shift

¹⁰ Compressed Natural Gas

L'iniezione di idrogeno nelle reti di GN può essere utilizzata insieme alla strategia *Power-to-Heat* per aumentare l'efficienza dei sistemi energetici intelligenti e il loro livello di decarbonizzazione.

La Figura 1.14 mostra facilmente i flussi di energia relativi a un nuovo sistema energetico urbano prevedibile nel prossimo futuro.

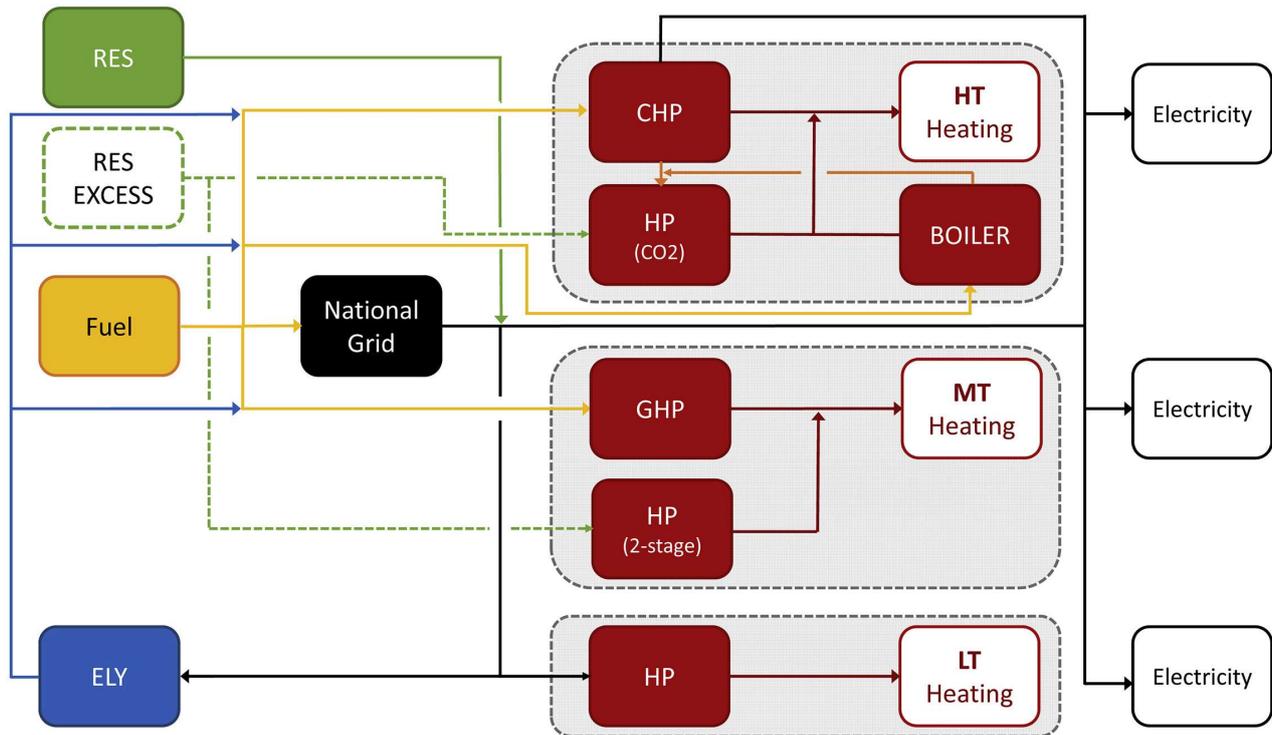


Figura 1.14. Modello aggregato del sistema energetico urbano che considera le tecnologie di riscaldamento tradizionali e quelle basate sull'elettricità per soddisfare le diverse temperature di riscaldamento attraverso la combinazione di integrazione *Power-to-Gas* e *Power-to-Heat* [40]

Un fattore importante per l'identificazione del limite di iniezione di idrogeno nella rete del gas naturale è il comportamento degli apparecchi o delle tecnologie di conversione energetica nell'atmosfera ricca di idrogeno, come i motori. A tal proposito, è stato sviluppato e proposto un modello dinamico per descrivere l'iniezione distribuita di idrogeno dal percorso energia-gas nella rete del gas naturale [41]. La miscelazione dell'idrogeno è stata studiata per quanto riguarda l'effetto sulla composizione, la pressione e la portata del gas che scorre nella rete. In particolare, alcuni risultati riguardano la garanzia della qualità del gas, che include la modifica del potere calorifico, dell'indice di Wobbe e della densità della miscela. Altri modelli dinamici hanno riguardato sia la rete elettrica che quella del gas considerando scenari energetici futuri caratterizzati da un'elevata penetrazione di fonti di energia rinnovabili variabili [42]. È stata inoltre studiata la possibilità di produrre combustibili sintetici (ad esempio, idrogeno o gas naturale sostitutivo) attraverso processi *Power-to-Gas* alimentati

da energia rinnovabile in eccesso e l'iniezione di gas naturale sintetico SNG¹¹ nella rete del gas naturale esistente, al fine di ridurre gli impianti di stoccaggio dell'idrogeno.

L'analisi è stata condotta mediante l'implementazione di un modello di dispacciamento a flusso di potenza ottimale (OPF¹²) abbinato a un'analisi transitoria della rete del gas. Sono stati presentati diversi scenari che mirano a ridurre i costi operativi del sistema e le emissioni di gas serra. Gli aspetti di sicurezza, strettamente legati alla quantità di idrogeno miscelato al flusso di gas naturale, sono punti cruciali per stabilire l'effettiva capacità della rete al di là dei requisiti determinati da questioni di qualità.

La gestione del dispacciamento dell'energia elettrica rinnovabile è fondamentale per favorire la penetrazione delle fonti rinnovabili. Lo stoccaggio di massa dell'energia elettrica rinnovabile può essere affrontato con l'impiego di tecnologie Power-to-Gas e la produzione di combustibili sintetici. L'idrogeno e il gas naturale sostitutivo possono, quindi, essere prodotti dall'elettrolisi azionata da fonti di energia rinnovabili ed essere utilizzati localmente o iniettati nella rete del gas, come discusso in precedenza.

In questo modo, il problema del dispacciamento dell'elettricità nella rete elettrica viene parzialmente alleggerito e trasferito al dispacciamento (aggiuntivo) nella rete del gas. Il legame tra reti elettriche e reti del gas nel futuro sistema energetico non si limita solo al caso dello stoccaggio di grandi quantità, ma è anche legato alla necessità di utilizzare centrali termiche a gas come fonti di riserva.

È stato infatti riconosciuto che il dispacciamento dell'elettricità richiederà una combinazione di capacità di stoccaggio e di generatori di riserva veloci per bilanciare l'intermittenza dell'alimentazione da fonti rinnovabili. Anche in questo caso, la necessità di modellare la rete del gas naturale è di fondamentale importanza.

L'accoppiamento delle reti elettriche e del gas nel quadro di una maggiore penetrazione di energia rinnovabile, soprattutto eolica, può giocare un ruolo fondamentale. Infatti, a causa dell'intermittenza della generazione eolica, sarà necessario compensare la variabilità della produzione con generatori che si attivano e si disattivano per bilanciare la domanda di elettricità [43]. In questo contesto, gli impianti a gas possono fornire una capacità di *ramping* veloce; tuttavia, è necessario comprendere il comportamento della dinamica delle reti del gas per soddisfare questo requisito di dispacciamento con risultati affidabili e convenienti. Sono state eseguite analisi di sistema della rete di trasporto del gas e dell'energia elettrica con l'obiettivo di minimizzare il costo operativo totale e di valutare il

¹¹ Synthetic Natural Gas

¹² Optimal Power Flow

comportamento complessivo della rete del gas, comprese le fonti di approvvigionamento. Si dimostra che la maggiore penetrazione delle tecnologie di energia rinnovabile ha un effetto sul funzionamento ciclico delle centrali termiche. Anche in questo caso, è necessaria un'analisi più approfondita della modellazione della rete del gas in uno scenario ad alta intensità di fonti energetiche rinnovabili.

Un'ulteriore analisi ha riguardato le interdipendenze tra le reti elettriche e del gas, concentrandosi sul modo in cui i guasti si propagano da una rete all'altra come effetto a cascata. L'analisi è stata eseguita con una simulazione matematica delle reti di elettricità e gas e i risultati riguardano la valutazione della vulnerabilità dell'intero sistema energetico [44].

L'elettrificazione del sistema di riscaldamento con l'introduzione di pompe di calore e dispositivi di cogenerazione può richiedere un'ulteriore flessibilità della rete esistente a causa dello spostamento del consumo di gas dalla rete di distribuzione a bassa pressione (ad esempio, caldaie a gas) alla rete di trasporto a media pressione (ad esempio, centrali elettriche a gas).

Infine, un modello integrato applicato al caso della Gran Bretagna ha permesso di identificare l'impatto del sistema energetico a basse emissioni di carbonio sulle reti elettriche e del gas. È stata simulata l'espansione delle reti elettriche e del gas per soddisfare i futuri scenari a basse emissioni di carbonio. Una quota significativa di fonti rinnovabili nel mix di generazione richiederà ancora l'uso di impianti a gas come generazione di riserva; di conseguenza, il fattore di capacità calcolato di questi sistemi scenderà all'11% entro il 2050 [45].

Nel capitolo successivo verranno ulteriormente approfondite le strategie Power-to-Gas.

2. MISCELA IDROGENO E GAS NATURALE (H₂NG)

La letteratura sulle miscele di idrogeno e gas naturale è ampia, così come quella relativa agli effetti dell'idrogeno sui gasdotti. In particolare, sono stati approfonditi diversi argomenti. È stata fornita una breve panoramica dell'impatto dell'idrogeno sulle condutture e sulle apparecchiature di uso finale, fornendo una rassegna tecnologica analizzando diversi percorsi di PtG. Inoltre, sono stati analizzati i principali pericoli e rischi associati alla miscelazione dell'idrogeno nella rete del gas naturale ed esaminati i più recenti progressi nelle misure di sicurezza, valutato le lacune di conoscenza e identificato i potenziali argomenti per la ricerca futura.

Il dispacciamento della generazione intermittente da fonti rinnovabili è la sfida principale nella trasformazione dei sistemi energetici. Infatti, un'elevata quota di generazione rinnovabile richiede lo sviluppo della flessibilità del sistema sul lato della domanda e all'interno del sistema stesso [46]. Solo una quota del 30% di fonti rinnovabili non programmabili può essere gestita dalle reti elettriche esistenti [8]. Diverse tecnologie di risposta alla domanda basate sull'accumulo di energia a breve termine, come le strategie *Vehicle-to-Grid* o *Power-to-Heat*, possono aumentare sostanzialmente la penetrazione delle rinnovabili. Tuttavia, il passaggio alla completa decarbonizzazione del sistema elettrico richiederà l'implementazione estensiva di accumulatori di energia a lungo termine e i sistemi PtG svolgeranno un ruolo chiave nell'integrazione della generazione rinnovabile in eccesso [47].

La strategia PtG, come già anticipato, consiste nel convertire l'elettricità rinnovabile in idrogeno attraverso il processo elettrolitico. Gli elettrolizzatori alcalini rappresentano lo standard tecnologico e sono l'opzione più disponibile in commercio [48]. Gli elettrolizzatori PEM sono caratterizzati da una maggiore densità di potenza, purezza dell'idrogeno e condizioni operative di pressione [49]. Tuttavia, questi vantaggi sono attualmente compensati da costi più elevati [50]. Le SOEC si basano sulla reazione di scissione dell'acqua ad alta temperatura (600-900°C), che aumenta significativamente l'efficienza elettrica [51]. Questa tecnologia non è ancora in fase commerciale e i costi di installazione sono molto più elevati rispetto agli elettrolizzatori a bassa temperatura [52]. La Figura 2.1 mostra una visione schematica del sistema PtG con miscelazione dell'idrogeno nella rete del gas.

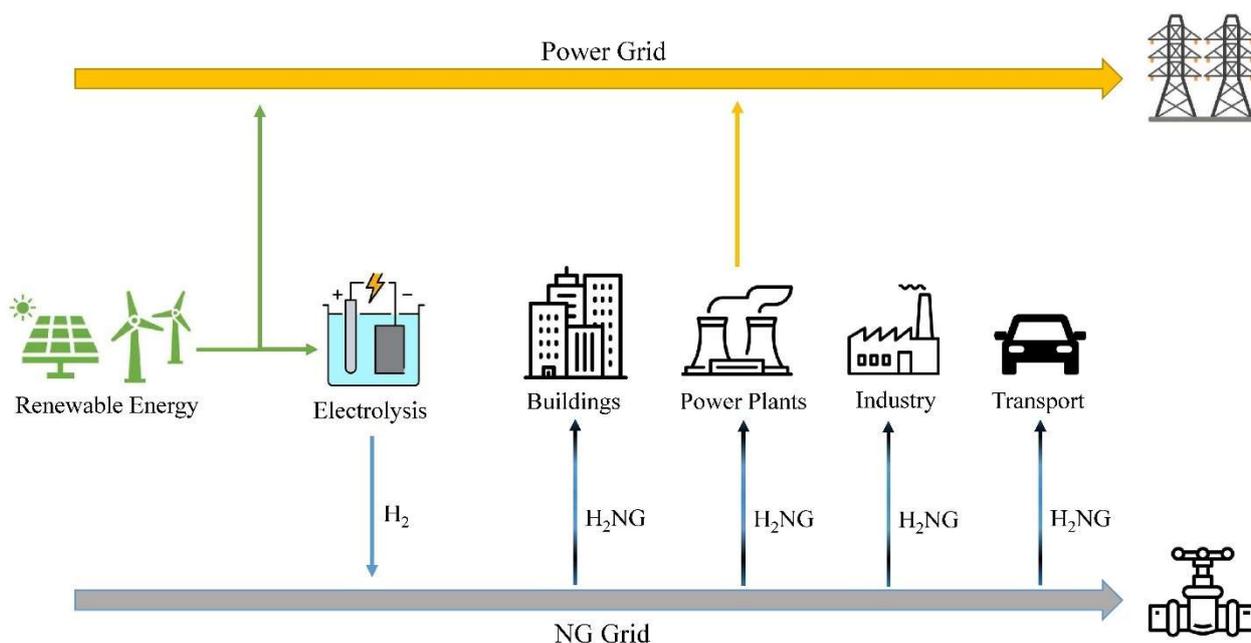


Figura 2.1. Vista schematica del sistema PtG con miscelazione dell'idrogeno nella rete del gas

L'idrogeno è un'opzione interessante per l'accumulo di energia rinnovabile, ma la sua applicazione presenta numerosi problemi. Nonostante presenti una densità energetica molto elevata (120-142 MJ/kg), l'idrogeno è il più leggero tra gli elementi conosciuti e questo comporta un basso contenuto energetico volumetrico (13 MJ/m³) [53]. Per questo motivo, i processi di compressione e liquefazione comportano perdite di energia di circa il 10% e il 40%, rispettivamente [13]. Molti problemi di sicurezza sono legati anche all'elevata infiammabilità dell'idrogeno, che rappresenta un ostacolo importante soprattutto nelle applicazioni residenziali [54]. Inoltre, nel prossimo futuro saranno necessari ingenti investimenti per sviluppare un'infrastruttura adeguata al trasporto e lo stoccaggio dell'idrogeno e la costruzione di tale rete richiederà diversi anni.

La rete di GN esistente può rappresentare un mezzo economicamente vantaggioso per lo stoccaggio e il trasporto dell'idrogeno. L'idrogeno può sostituire direttamente il GN contribuendo alla parziale decarbonizzazione della rete del gas [55]. In questo modo, le emissioni legate al consumo di gas in diversi settori energetici possono essere ridotte senza modificare le infrastrutture esistenti o i dispositivi di utilizzo finale [56].

La rapida riduzione del consumo di GN è un tema di attualità, soprattutto in Europa e in tutti i Paesi importatori. Nell'ultimo periodo, i prezzi del gas in Europa sono aumentati notevolmente, creando un impatto negativo sull'economia nella delicata fase di ripresa dell'era post-pandemica. La diffusione di miscele di H₂NG può favorire la riduzione dei consumi di gas soprattutto in quei Paesi, come

l'Italia, la Germania o il Regno Unito, che basano gran parte dei loro consumi energetici nazionali sul GN.

Diversi Stati membri hanno già sviluppato le proprie strategie e definito i propri obiettivi. La maggior parte delle strategie ha fissato come obiettivo principale la capacità di elettrolizzatori da installare in un determinato periodo. Ciò è utile in una fase iniziale per accelerare la diffusione della produzione di idrogeno, al fine di stimolare il processo di apprendimento e ridurre il costo di installazione degli elettrolizzatori e, di conseguenza, il costo livellato dell'idrogeno [57]. Infatti, la rapida riduzione del costo di produzione dell'idrogeno rappresenta il principale motore per lo sviluppo dell'intera catena del valore dell'idrogeno.

Diverse strategie nazionali prevedono la miscelazione dell'idrogeno nella rete del gas e alcuni Paesi la consentono già e dispongono di una legislazione ad hoc. Francia e Spagna hanno un limite di miscelazione dell'idrogeno rispettivamente del 6% e del 5% in volume. Altri Paesi europei fissano limiti del 4% o inferiori. Solo la Germania va oltre, consentendo fino al 10% di idrogeno, ma solo a determinate condizioni e sezioni dell'infrastruttura.

I limiti di miscelazione esistenti sono molto restrittivi rispetto a quelli testati con successo in letteratura. Altri Paesi, come l'Italia, non hanno attualmente una legislazione dedicata alla miscelazione dell'idrogeno, ma la loro strategia incoraggia tale soluzione nel prossimo decennio.

La legislazione in materia deve ancora essere sviluppata nella maggior parte dei Paesi e gran parte della normativa esistente è obsoleta e deve essere aggiornata nel prossimo futuro [17]. Nella Tabella 2.1 sono stati riassunti i limiti di miscelazione dell'idrogeno nella rete del gas previsti dalle normative nazionali vigenti.

Stato	Limite max H₂NG (% v.)
Germania	10%
Francia	6%
Spagna	5%
Austria	4%
Svizzera	2%
Finlandia	1%
Paesi Bassi	0.5%
Regno Unito	0.1%
Belgio	0.1%
Giappone	0.1%

Tabella 2.1. - Limiti per la miscelazione dell'idrogeno nella rete del gas nelle normative nazionali esistenti

2.1 PROPRIETÀ TERMOFISICHE DELL'H₂NG

Le proprietà termofisiche delle miscele di gas naturale arricchite di idrogeno sono fortemente influenzate dall'aggiunta di idrogeno. Le proprietà più importanti da menzionare, utili per scopi energetici e ambientali, sono riportate nella Tabella 2.2 al variare della frazione volumetrica di idrogeno ($f_{H_2,vol.}$) [58].

$f_{H_2,vol.}$ (% vol.)	ρ_n (kg/Nm ³)	LHV ¹³ (MJ/kg)	LHV (MJ/Nm ³)	α_{st} (kg _{air} /kg _{fuel})	α'_{st} (Nm ³ _{air} /Nm ³ _{fuel})	[CO ₂] _{th} (% vol.)	[CO] _{th} (% vol.)
0%	0.717	49.98	35.857	17.391	9.569	11.669	14.977
5%	0.686	50.46	34.6196	17.506	9.210	11.535	14.757
10%	0.655	50.99	33.3822	17.656	8.851	11.390	14.519
15%	0.623	51.57	32.1448	17.766	8.492	11.231	14.263
20%	0.592	52.22	30.9074	17.918	7.234	11.058	13.986
25%	0.561	52.93	29.67	18.087	6.900	10.869	13.684
30%	0.529	53.73	28.4326	18.275	6.566	10.661	13.355

Tabella 2.2. Elenco delle proprietà termofisiche di H₂NG al variare della frazione volumetrica di idrogeno

Come suggerito dalla Tabella 2.2, l'idrogeno finisce per aumentare il potere calorifico inferiore gravimetrico delle miscele, ma va in senso contrario rispetto a quello volumetrico. Ciò è dovuto al notevole divario tra la densità del gas naturale e quella dell'idrogeno. Infatti, l'aumento di $f_{H_2,vol.}$ nella miscela riduce tutte le proprietà termofisiche volumetriche. In sostanza, per fornire la stessa quantità di energia bruciando 1 Nm³ di GN è necessaria una maggiore portata di miscela.

Lo stesso comportamento può essere registrato facendo riferimento al rapporto stechiometrico aria-combustibile (α_{st}), che è definito come la massa d'aria necessaria per ossidare completamente 1 kg di combustibile (Equazione 2.1). In sostanza, per fornire la stessa quantità di energia bruciando 1 Nm³ di GN è necessaria una maggiore portata di miscela.

$$\alpha_{st} = \left(\frac{m_{air}}{m_{fuel}} \right)_{st} \quad (2.1)$$

Infatti, tale rapporto tende ad aumentare con l'aggiunta di idrogeno, mentre si riduce se valutato in termini volumetrici. Nell'applicazione della combustione questo problema è cruciale poiché, facendo riferimento alla reazione chimica, il coefficiente stechiometrico dell'ossigeno diminuisce. Pertanto, la combustione di miscela H₂NG nello stesso dispositivo richiede meno ossigeno, quindi meno aria, rispetto al GN puro, e quando la portata d'aria è costante il processo di combustione avviene

¹³ Lower Heating Value

automaticamente in condizioni più magre. Per questo motivo, è necessario prevedere e sviluppare sistemi di regolazione per mantenere sotto controllo il rapporto aria/combustibile a valori costanti.

La Tabella 2.2 fornisce anche i valori non diluiti di anidride carbonica e monossido, che sono parametri funzionali alla misurazione delle emissioni mediante analizzatori di gas di scarico commerciali basati sull'equazione di combustione di Ostwald. La cosiddetta concentrazione volumetrica teorica o non diluita, cioè CO_{2th} e CO_{th} , può essere derivata dall'equazione teorica per la combustione completa e incompleta [59].

$$CO_{2th} = \frac{\frac{c}{12}}{\frac{c}{12} + \frac{1-m}{m}(\frac{c}{12} + \frac{H}{4})} = \frac{m}{1+(1-m)3\frac{H}{c}} \quad (2.2)$$

Nell'Equazione 2.2, che si basa sull'equazione stechiometrica di combustione completa della reazione chimica del carbonio e dell'idrogeno separatamente, C, H e m possono essere definiti assumendo una composizione dell'aria semplificata (cioè concentrazioni volumetriche di azoto e ossigeno pari rispettivamente al 79.1% e al 20.9%).

$$m=0.209; C = 22.414c; H = 22.414h$$

dove c e h rappresentano le frazioni di massa di carbonio e idrogeno nel combustibile (kg/kg di combustibile) e 22.414 mol/Nm³ indica il volume molare in condizioni normali (T = 273.16 K, pressione 1.013 bar).

In caso di combustione incompleta, invece dell'anidride carbonica si produce monossido di carbonio. Facendo riferimento alla combustione stechiometrica e seguendo lo stesso approccio, CO_{th} può essere valutato come segue:

$$CO_{th} = \frac{\frac{c}{12}}{\frac{c}{12} + \frac{1-m}{m}(\frac{c}{24} + \frac{H}{4})} = \frac{m}{1+(1-m)(3\frac{H}{c} - \frac{1}{2})} \quad (2.3)$$

È importante sottolineare che la procedura di Ostwald è attualmente utilizzata per misurare facilmente sul campo le prestazioni energetiche di caldaie tradizionali e a condensazione per applicazioni civili e industriali. Le precedenti Equazioni 2.2 e 2.3 verranno ampiamente discusse ed applicate successivamente.

Come già detto, con l'aggiunta di idrogeno l'LHV in termini volumetrici del combustibile tende a diminuire. Pertanto, è molto importante capire quanta energia può essere trasferita ed erogata

attraverso un ugello o una tubazione quando sono disponibili miscele gassose diverse all'interno della stessa infrastruttura. Un indicatore utile per misurare l'intercambiabilità dei combustibili gassosi è rappresentato dall'indice di Wobbe, che confronta l'energia prodotta da diversi gas durante il processo di combustione. In sostanza, i gas che presentano lo stesso valore dell'indice di Wobbe, nonostante la loro composizione chimica, sono in grado di fornire la stessa quantità di energia attraverso un ugello (in condizioni di strozzamento e alla stessa pressione) [60]. Esso può essere formulato come:

$$W = \frac{H_{vol}}{\sqrt{d}} \quad (2.4)$$

Dove H_{vol} è il potere calorifico inferiore volumetrico (MJ/Nm³), d indica la densità relativa del combustibile gassoso secondo l'Equazione 2.5.

$$d = \frac{\rho_{gas}}{\rho_{air}} \quad (2.5)$$

dove ρ_{gas} , ρ_{aria} rappresentano le densità in condizioni normali (kg/Nm³).

L'indice di Wobbe diminuisce linearmente con l'aumento della frazione di H₂. La linea di tendenza raggiunge il suo valore minimo in prossimità della miscela all'80% mol. come indicato nella Figura 2.2. In questo grafico sono illustrate le variazioni dell'indice di Wobbe per tre diverse composizioni di gas naturale.

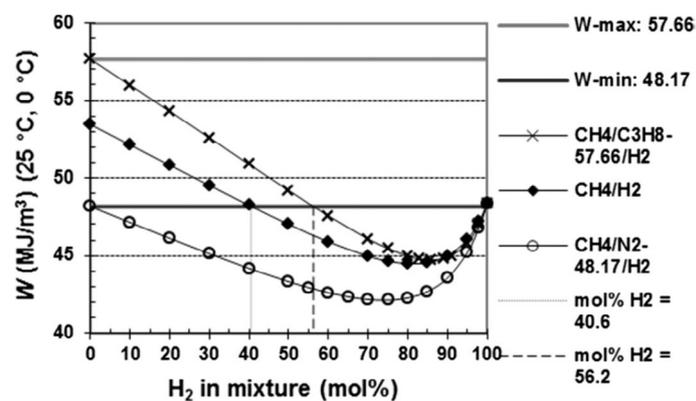


Figura 2.2. Indice di Wobbe in funzione della miscela di H₂

Una delle caratteristiche principali della combustione è nota come velocità di combustione. Si tratta di una proprietà intrinseca del combustibile che influisce direttamente sulla velocità di combustione nei motori a combustione interna ed è correlata al ritorno di fiamma, che può danneggiare i bruciatori

o causare l'estinzione della fiamma. L'arricchimento di idrogeno aumenta efficacemente la velocità di combustione [22].

L'effetto dell'aggiunta di idrogeno sulla velocità della fiamma è stato studiato sperimentalmente in letteratura. L'iniezione di idrogeno aumenta esponenzialmente la velocità della fiamma. Tale risultato è illustrato nella Figura 2.3 [61]

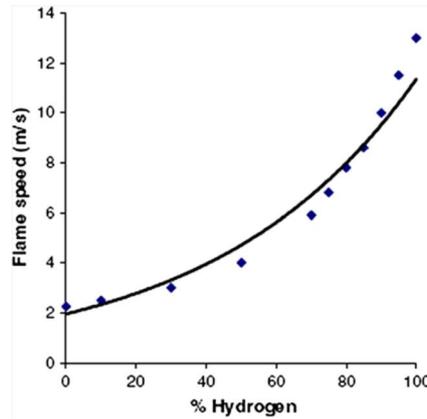


Figura 2.3. Effetto della frazione di idrogeno sulla velocità della fiamma per $\lambda = 1$ (combustione stechiometrica)

La velocità di combustione laminare è definita come la velocità con cui i gas incombusti si muovono attraverso l'onda di combustione normale alla superficie. La velocità di combustione laminare (S_μ) può essere ricavata con l'Equazione 2.6 [21].

$$S_\mu = S_n \frac{\rho_b}{\rho_u} \quad (2.6)$$

Nell'Equazione 2.6, ρ_b e ρ_u sono le densità dei gas bruciati e incombusti, rispettivamente, e S_n è la velocità di fiamma allungata, definita come:

$$S_n = \frac{dr_u}{dt} \quad (2.7)$$

Dove r_u è il raggio della fotografia della fiamma e t è il tempo trascorso dall'accensione. Il tasso di allungamento α è definito come:

$$\alpha = \frac{1}{A} \frac{dA}{dt} \quad (2.8)$$

Nella precedente, A è l'area della fiamma; per un fronte di fiamma in espansione sferica verso l'esterno, α può essere derivato come:

$$a = \frac{1}{A} \frac{dA}{dt} = \frac{2}{r_u} S \quad (2.9)$$

Infine, per quanto riguarda l'espansione precoce della fiamma, la correlazione lineare tra la velocità della fiamma e la velocità della fiamma allungata è la seguente:

$$S_\mu - S_n = L_b a \quad (2.10)$$

Nell'Equazione 2.10, L_b è la lunghezza di Markstein che caratterizza la variazione della velocità locale della fiamma dovuta all'influenza dello stiramento esterno e determina la stabilità della fiamma rispetto alla diffusione preferenziale.

L'influenza della frazione H_2 e del rapporto di equivalenza è stata misurata per rapporti di miscelazione pari a 0% vol., 5% vol., 10% vol., 25% vol. e 50% vol. ed è mostrata nella Figura 2.4. Il rapporto di equivalenza Φ è definito come segue:

$$\Phi = \frac{1}{\lambda} \quad (2.11)$$

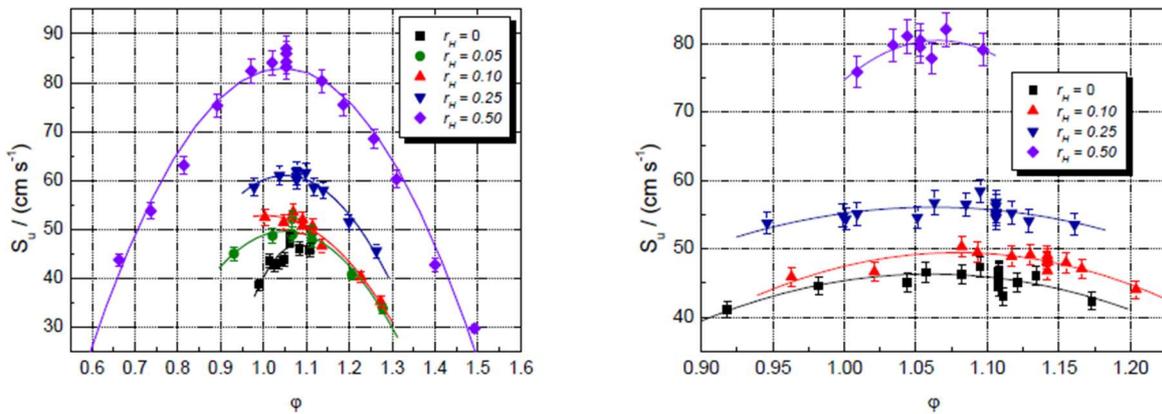


Figura 2.4. Velocità sperimentali di combustione laminare di miscele aria-combustibile singolo e aria-multi-combustibile in funzione del rapporto di equivalenza con vari r_H a H_2 -aria iniziale ambiente; (b) miscele NG- H_2 -aria

2.2 GLI EFFETTI DELLA MISCELAZIONE SULLE RETI GN

La miscelazione dell'idrogeno nei gasdotti di GN modifica alcune proprietà delle miscele, che si traducono in una diminuzione della temperatura e della pressione. Inoltre, anche la densità energetica

diminuisce (indice di Wobbe), quindi il gradiente di pressione della condotta deve essere più alto per mantenere costante il trasporto di energia [19].

Per una miscela al 10% di idrogeno, l'indice di Wobbe diminuisce del 3% ed è pari a 14.5 kWh/Sm^3 [67]. Secondo le normative dell'Unione Europea, le variazioni dell'indice di Wobbe accettabili all'interno dei gasdotti sono comprese nell'intervallo tra 12.9 e 15 kWh/Sm^3 , il che significa che una miscela al 10% in vol. potrebbe soddisfare tali requisiti. In base agli studi condotti sull'intervallo di miscelazione accettabile, il contenuto di idrogeno non dovrebbe superare il 20% in vol., in quanto si ottiene un LHV inferiore a 10 kWh/Sm^3 e la miscela non fornisce energia sufficiente. Tuttavia, non si possono trascurare i problemi di sicurezza derivanti dall' H_2NG .

Una delle caratteristiche principali è legata alla fuoriuscita di idrogeno dalle apparecchiature pressurizzate, che può provocare un'accensione imprevista a causa delle sue proprietà chimiche [62]. Questo problema deriva dal fatto che il tasso di perdita di idrogeno non è lo stesso degli idrocarburi. L'idrogeno fuoriuscito può essere pericoloso se entra in contatto con fonti di ignizione come le scintille di elettricità provenienti da apparecchiature, quali la chiusura di valvole, o dispositivi elettrostatici [63].

Altri fenomeni da tenere in considerazione sono legati all'effetto Joule-Thomson. In genere, l'espansione dei gas (partendo da un'alta pressione verso una bassa pressione) è seguita da una diminuzione della temperatura. Tuttavia, alcuni gas non obbediscono a tale legge oltre le condizioni di temperatura e pressione specificate. Questa curva è definita curva di inversione Joule-Thomson (J-T). Per l'idrogeno la temperatura massima di inversione, quando la pressione è pari a 0 bar, è di 202 K. Ciò implica che a pressioni o temperature più elevate, la temperatura dell'idrogeno aumenta durante l'espansione. Tuttavia, tale aumento non è solitamente nella scala della minaccia di accensione della miscela aria-idrogeno. Ad esempio, nel caso dell'idrogeno, espandendosi da 100 a 0.1 MPa, si verifica un aumento di 46 K a partire da 300 K [64].

L'iniezione di idrogeno nelle infrastrutture del gas naturale provoca il contatto diretto tra le molecole di idrogeno e le condutture in acciaio ed altri dispositivi presenti sulla rete. Infatti, questi componenti sono progettati specificamente per il funzionamento con il gas naturale. Il degrado dei materiali si verifica quando gli atomi di idrogeno entrano negli spazi interspaziali [20]. Questa interazione influisce sulla resistenza meccanica dell'acciaio e ne riduce la duttilità. Questo fenomeno, noto come infragilimento da idrogeno (HE^{14}) dell'acciaio, è considerato uno dei principali problemi associati alla miscelazione dell'idrogeno. Si verifica principalmente attraverso tre diversi meccanismi [65]:

¹⁴ Hydrogen Embrittlement

1. adsorbimento delle molecole di idrogeno sulla superficie del tubo da parte dell'atmosfera, seguito da un forte assorbimento del reticolo;
2. fragilimento interno da idrogeno: l'idrogeno entrato nel reticolo può fragilire l'acciaio dall'interno;
3. reazione chimica tra l'idrogeno e la superficie stessa, che può portare alla formazione di metano gassoso all'interno delle tubazioni.

Come risultato dell'fragilimento, si possono formare accumuli di micropori e propagazione di microcricche nella microstruttura dell'acciaio, che influiscono su diverse proprietà meccaniche dell'acciaio [66].

Studi di ricerca incentrati sull'effetto dell'HE sulle proprietà meccaniche dei materiali ripidi mostrano carenze significative per quanto riguarda la resistenza allo snervamento e alla trazione, l'allungamento alla rottura, la riduzione dell'area, la resistenza alla propagazione delle cricche, la durata della fatica, il tasso di incrudimento, le proprietà nano elastiche e di nano durezza [67]. Aumentando la frazione di idrogeno nella miscela H₂NG, aumenta anche la pressione parziale di H₂ [68] In base ai risultati di uno studio sperimentale, tale pressione favorisce fortemente la penetrazione dell'idrogeno nel materiale della condotta e, in ultima analisi, la HE [69]. Il risultato della prova di trazione sulle tubazioni in acciaio API L X52 è stato riportato e rappresentato nella Figura 2.5. Il risultato mostra una grave riduzione dell'allungamento a rottura pari al 38% [70].

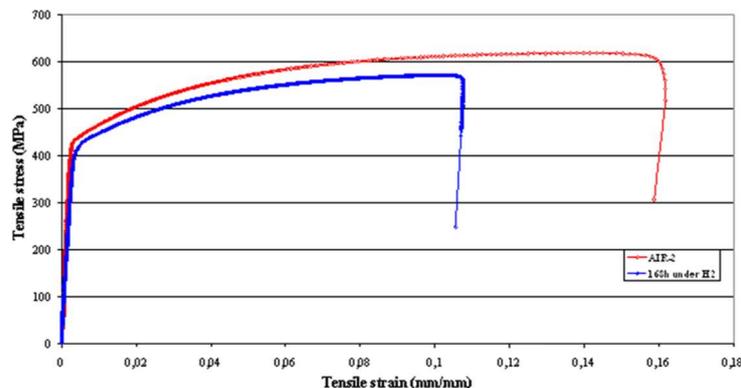


Figura 2.5. Risultato della prova di trazione su API 5L X52 dopo la miscelazione con idrogeno

La Tabella 2.3 mostra le caratteristiche meccaniche di dieci tubi d'acciaio sottoposti all'effetto HE. σ_y è la tensione di snervamento, σ_{ul} è la tensione ultima e K_{Ic} è la tenacità alla frattura [71].

Acciaio	σ_y (MPa)	σ_{ul} (MPa)	σ_o (MPa)	K_c (MPa \sqrt{m})	K_{IH}/K_c %
1080	414	784	599	111	71
A 516	364	551	457.5	102	68
API 5L Grade B	299	518	408.5	89	74
API5L X42	331	490	410.5	69	46
API5L X46	374	-	187	-	NC
API5L X52	429	597	513	108	50-97
API5L X60	422	590	506	142	73
API5L X65	506	611	558.5	180	49.5
API5L X70	566	653	609.5	197	48-95
API5L X80	566	707	636.5	56	6

Tabella 2.3. Caratteristiche meccaniche di dieci tubi di acciaio dopo l'effetto HE

Anche i fattori esterni possono influenzare il livello di guasto dell'HE. La variazione della pressione parziale dell'idrogeno può danneggiare la condotta, così come la temperatura e la portata dell'ambiente. Tali parametri alterano la dissoluzione dell'idrogeno che determina la profondità dell'HE all'interno della condotta [72]. L'applicazione delle tubazioni in acciaio può essere compromessa soprattutto quando il gas contiene quantità di H₂S. La cricca da stress solfidrico (SSC¹⁵) aumenta il rischio di corrosione e di sollecitazioni meccaniche; pertanto, è considerata uno dei principali problemi di induzione dell'idrogeno nelle condotte in ambienti acidi [73]. Quando la condotta incontra tali condizioni, gli atomi di idrogeno partecipano al processo di corrosione dell'acciaio che, alla fine, può diffondersi all'interno dell'acciaio stesso. Questo fenomeno è noto come HIC¹⁶, che si verifica iniettando un'elevata quantità di idrogeno nel materiale. Anche se la concentrazione di idrogeno è limitata a pochi ppm, può portare alla cricca se viene indotta la quantità critica di idrogeno [74].

L'attuale rete di distribuzione e trasporto del gas naturale, compresi i dispositivi di misurazione e gli apparecchi dell'utente finale, sono progettati per funzionare con le proprietà del gas naturale. Tuttavia, la miscelazione dell'idrogeno al gas naturale influenza il comportamento di ciascun componente. I potenziali impatti di tale miscela sulla rete attuale devono essere riconosciuti per evitare danni ai dispositivi e problemi di sicurezza.

Il potenziale effetto dell'H₂NG sul funzionamento dei contatori di gas è stato studiato sperimentalmente per valutare se il funzionamento a lungo termine senza problemi di sicurezza è fattibile. È stato condotto un test sulla durata di dodici contatori a membrana, considerando la portata alla massima capacità del contatore di gas per 5000 ore alla pressione nominale del contatore. I campioni di questo esperimento erano il gas naturale stesso, miscelato con 0% vol., 5% vol., 10% vol. e 15% vol. di idrogeno. I risultati non mostrano differenze metrologiche significative in termini

¹⁵ Sulphide Stress Cracking

¹⁶ Hydrogen Induced Cracking

di indicazione dell'errore del contatore tra il GN e i campioni con diverse concentrazioni di idrogeno. Inoltre, non sono stati riscontrati danni significativi che ne mettano a rischio la sicurezza di funzionamento. Un altro studio è giunto alla stessa conclusione riportando una variazione inferiore allo 0.1% tra NG e H₂NG al 17%. Al contrario, si osserva una differenza significativa nel funzionamento a lungo termine del contatore di gas. Tuttavia, ciò potrebbe essere spiegato con l'usura delle parti interne del contatore di gas per il funzionamento a lungo termine e non a causa della concentrazione di idrogeno [75]. D'altra parte, per i contatori di gas termici il comportamento non è esattamente lo stesso. A causa della variazione dei valori termofisici della miscela, come il potere calorifico e la densità, l'errore massimo consentito per ciascun dispositivo potrebbe essere violato.

Come riportato in letteratura, l'efficienza termica di questi dispositivi può diminuire in media del 5% per gli usi domestici [76]. La Figura 2.6 mostra gli errori medi ponderati dei contatori di gas termici rispetto alla concentrazione di idrogeno. Oltre il 10% vol. di rapporto di miscelazione potrebbe essere necessaria una ricalibrazione, insieme ad alcune modifiche nel design del flussometro. Inoltre, aumenta anche l'incertezza di misura, soprattutto per quanto riguarda l'accuratezza di fatturazione. Ad esempio, si prevede un errore di misura del 7% per un rapporto di miscelazione pari al 10% vol. Studi effettuati su misuratori di gas a ultrasuoni affermano che fino al 30% vol. di miscelazione non ha un grave impatto sul funzionamento [75].

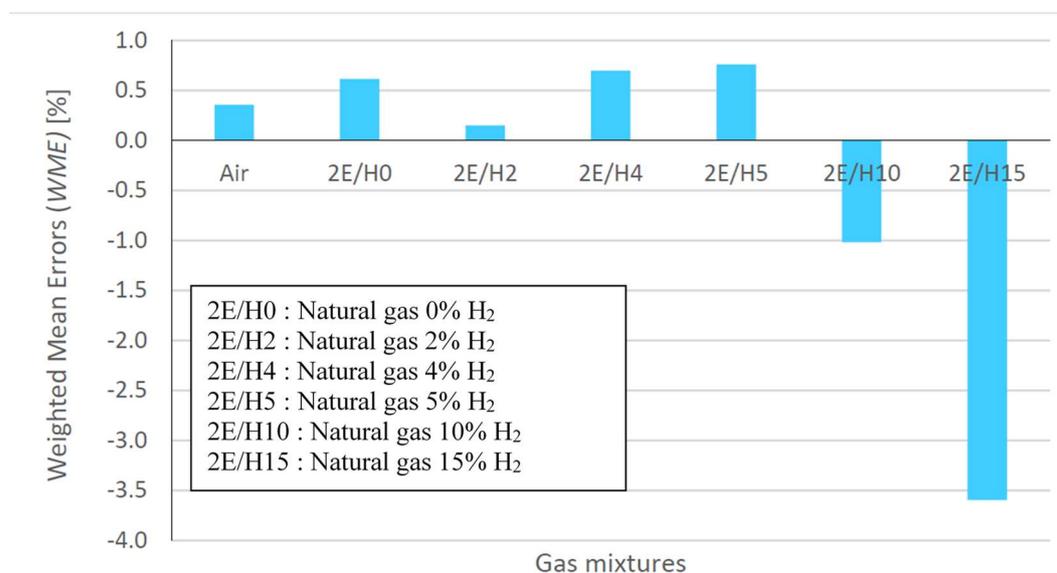


Figura 2.6. Errore medio ponderato rispetto alla concentrazione di idrogeno

Uno dei temi di ricerca che ha ottenuto una progressiva attenzione nel campo della miscelazione dell'idrogeno è la creazione di un modello di simulazione valido per prevedere il comportamento delle

reti di gas in caso di cambiamenti improvvisi, evitando potenziali guasti [77]. Tale simulazione deve fornire un modello transitorio per descrivere dinamicamente la pressione e la velocità del flusso di gas per tenere sotto controllo il trasporto del gas [78]. A tal fine, è necessario un insieme di due equazioni differenziali alle derivate parziali iperboliche non lineari del primo ordine per descrivere il comportamento della massa e della quantità di moto relative al flusso di gas, come indicato nelle Equazioni 2.12 e 2.13 [79]. Qui, p è la pressione del gas, v è la velocità assiale, T è la temperatura, D è il diametro interno della condotta, ρ è la densità, M è la massa molare, R è la costante universale dei gas, λ è il fattore di attrito e Z è il fattore di compressibilità del gas.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v}{\partial x} = 0 \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial \rho v}{\partial t} + \frac{\partial (\rho v^2 + p)}{\partial x} = - \frac{\lambda \rho v |v|}{2D} \quad (2.13)$$

$$\rho = \frac{pM}{ZRT} \quad (2.14)$$

Alcuni modelli tengono conto anche della compressibilità dei gas reali per aumentare l'accuratezza del modello [80]. L'impatto del rapporto di massa dell'idrogeno nella miscelazione è osservato proporzionalmente al valore della sovrappressione in regime transitorio. L'evoluzione periodica della domanda dei consumatori è considerata come regime transitorio. Successivamente, l'insieme delle equazioni di governo del flusso di gas può essere risolto numericamente tramite l'ausilio di un software.

Un altro modello dinamico è stato realizzato ipotizzando una composizione del gas non costante, determinando i valori di miscelazione a ogni passo temporale e in qualsiasi intervallo spaziale. In questo caso, per risolvere le equazioni è stato scelto un approccio a volume finito, dividendo il tubo in elementi discreti in cui le proprietà della miscela sono costanti. I risultati relativi alle perdite di carico in funzione del tempo e dello spazio attraverso le tubazioni sono illustrati nella Figura 2.7.a. Nella Figura 2.7.b è illustrata la caduta di pressione dettagliata lungo la condotta per ogni passo temporale. Dai dati emerge come l'effetto dell'idrogeno sulla caduta di pressione sia inferiore allo 0.1%. Al contrario, l'effetto sul profilo di densità è riportato nella Figura 2.8. Intorno ai 15 km di lunghezza si verifica un improvviso calo della densità. Tale effetto deriva dal fatto che c'è un'enorme differenza tra la densità del GN e quella dell'idrogeno, tanto che anche poche percentuali di iniezione di idrogeno possono avere un'influenza così grave [41].

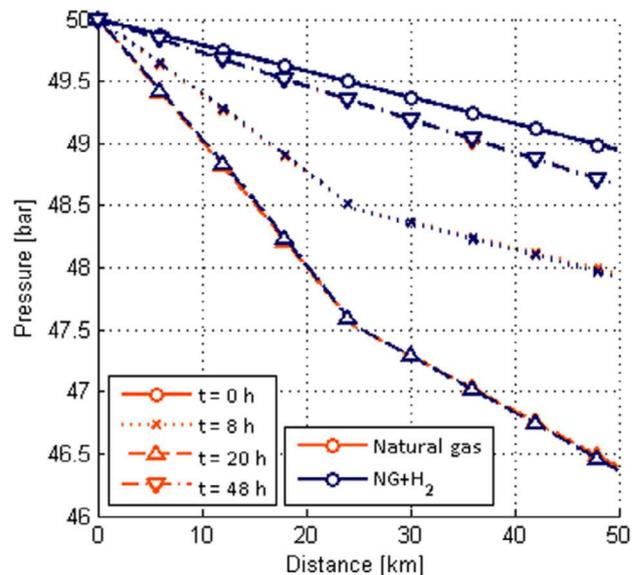
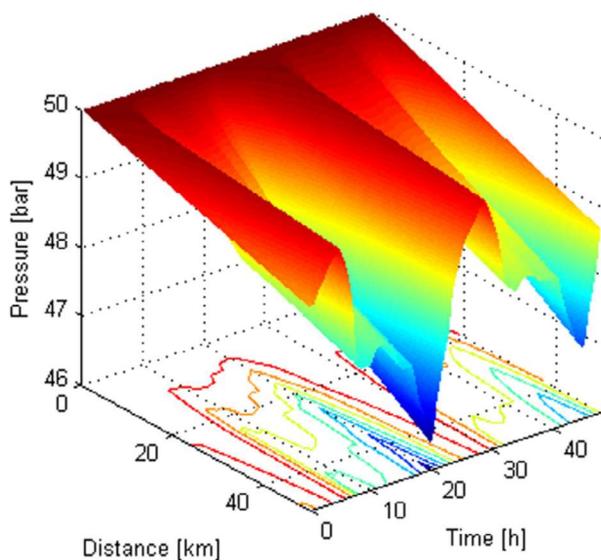


Figura 2.7. a) Risultati delle perdite di carico in funzione del tempo e della distanza; b) confronto tra H_2NG e GN

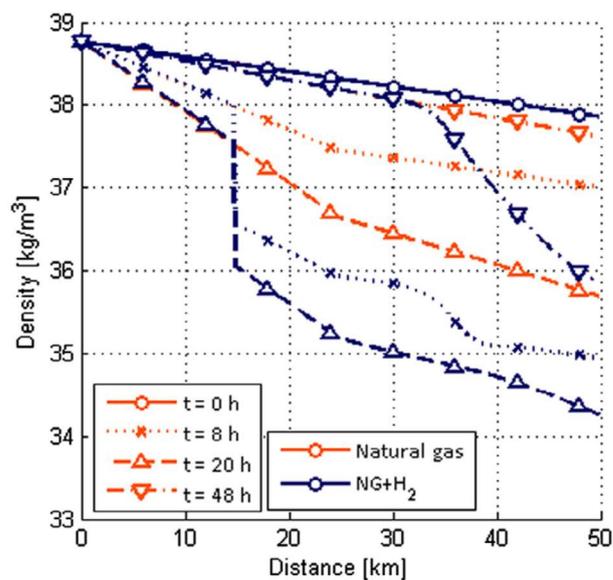
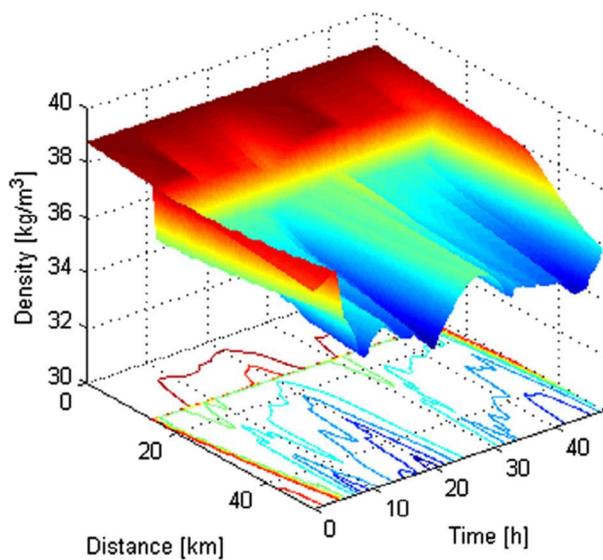


Figura 2.8. a) Calo di densità in funzione del tempo e della distanza; b) confronto tra H_2NG e GN

2.3 STOCCAGGIO

Lo stoccaggio gassoso a lungo termine richiede capacità di alcuni TWh. Le soluzioni più praticabili sono i gasdotti, le caverne saline e i raccordi (ad esempio gli impianti minerari inattivi e le caverne di roccia) [81]. Le strutture rocciose porose coperte da uno strato impermeabile, così come le rocce saline, sono caratterizzate da una grande capacità di stoccaggio. Quest'ultima ammonta tipicamente a $500,000 \text{ m}^3$ ed è caratterizzata da una buona tenuta del gas e da una pressione di esercizio compresa tra 60 bar e 180 bar [82]. Tutte le rocce porose richiedono però un'elevata quota di *gas cushion*. Nelle

rocce porose può verificarsi la reazione tra idrogeno e minerale, che porta al deterioramento e all'esaurimento dell'idrogeno e all'intasamento dei micropori. Queste soluzioni di stoccaggio gassoso non presentano problemi con percentuali di idrogeno volumetrico fino al 50% [81]. Una potenziale altra soluzione per lo stoccaggio di H₂NG è rappresentata dagli acquiferi. Tuttavia, quest'ultima rappresenta una soluzione di nicchia a causa della presenza di batteri solfidogeni che sono responsabili della generazione di idrogeno solforato.

2.4 USI FINALI

2.4.1 MOTORI A COMBUSTIONE INTERNA

Il settore dei trasporti rappresenta uno dei segmenti più discussi e analizzati per il processo di decarbonizzazione e il risparmio energetico [83][84]. L'idrogeno è una soluzione valida per la decarbonizzazione di questo settore, poiché rappresenta uno dei combustibili più adatti [85]. Infatti, l'H₂ può essere sfruttato nei veicoli elettrici a celle a combustibile (FCEV¹⁷) e nei più diffusi motori ad accensione comandata (SI¹⁸) [86][87]. In particolare, grazie alle sue proprietà, illustrate nella Tabella 2.4, l'aggiunta di idrogeno ai carburanti HC convenzionali aumenta le prestazioni dei motori SI e viceversa [88]. In particolare, nonostante l'elevata temperatura di autoaccensione dell'idrogeno, le energie di accensione delle miscele H₂-aria sono di circa un ordine di grandezza inferiori a quelle delle miscele HC-aria [89].

Grazie alla proprietà di combustione magra associata all'H₂, è possibile sfruttare rapporti di equivalenza più bassi, con un conseguente risparmio di carburante senza sacrificare le prestazioni meccaniche del motore. I principali parametri utili per valutare le prestazioni dei motori sono l'efficienza di conversione del carburante (FCE¹⁹), la potenza, la coppia, il consumo specifico di carburante (SFC²⁰) e le emissioni di CO. Questi ultimi sono influenzati dal tasso di idrogeno (H₂% vol.) e dal tempo di iniezione (IT²¹) prima del punto morto superiore. La presenza di idrogeno aumenta la velocità della fiamma, che stabilizza e accelera il processo di combustione, favorendo anche l'effetto Carnot grazie all'aumento dei valori dei picchi di pressione e temperatura all'interno dei cilindri. Pertanto, i minori gradienti di temperatura lungo i cilindri portano a una riduzione della formazione di CO e HC rispetto al caso del CNG. D'altra parte, le emissioni di NO_x più elevate si verificano quando le miscele di H₂NG vengono bruciate a causa del meccanismo di formazione

¹⁷ Fuel Cell Electric Vehicle

¹⁸ Spark Ignition

¹⁹ Fuel Conversion Efficiency

²⁰ Specific Fuel Consumption

²¹ Injection Time

termica degli NO_x, che è fortemente influenzato dalla temperatura della fiamma, dalla concentrazione di ossigeno e dal tempo di esposizione [90][91].

Un altro fattore importante che influisce sulle prestazioni dei motori ad accensione comandata è il tempo di accensione (I_gT²²) nella camera di combustione, noto anche come anticipo della scintilla. L'I_gT influisce fortemente sul rapporto aria-carburante e sulla frazione di massa bruciata [92]. Di conseguenza, influisce sulle emissioni inquinanti, oltre che sulle accensioni irregolari e sul *knocking*.

Proprietà	H ₂	CNG
Densità (kg/m ³)	0.0824	0.72
Limiti di infiammabilità (volume % in aria)	4-75	4.3-15
Limiti di infiammabilità (Φ)	0.1-7.1	0.4-1.6
Temperatura di autoaccensione in aria (K)	858	723
Energia minima di accensione (mJ)	0.02	0.28
Velocità della fiamma (m s ⁻¹)	1.85	0.38
Temperatura adiabatica della fiamma (K)	2480	2214
Distanza di spegnimento (mm)	0.64	2.1
Rapporto stechiometrico combustibile/aria	0.029	0.069
Frazione di volume stechiometrica (%)	29.53	9.48
Potere calorifico inferiore (MJ/kg)	119.7	45.8
Potere calorifico inferiore (MJ/kg _{air})	3.37	2.9

Tabella 2.4. Proprietà del H₂ e del CNG a 25 °C e 1 atm

Sono state eseguite varie analisi su diversi motori in diverse condizioni e con diversi parametri. L'efficienza di combustione del motore è definita come il rapporto tra l'energia effettivamente rilasciata dal combustibile bruciato e il contenuto energetico teorico della massa di combustibile in un ciclo completo del motore. Pertanto, l'efficienza di conversione del carburante, riportata nell'Equazione 2.15, è definita come il rapporto tra la potenza erogata dal motore e la potenza teorica disponibile in relazione alla massa di carburante.

$$FCE = \frac{P}{\dot{m}_f * LHV_f} \quad (2.15)$$

Dove P è la potenza del motore (W), m_f è la portata massica del carburante (kg/s) e LHV_f è il potere calorifico inferiore del combustibile (J/kg).

Diversi studi hanno riportato il miglioramento dell'FCE a valori più elevati di percentuale di H₂ nella miscela. In particolare, si evidenzia che la tendenza all'aumento dell'FCE si riduce a velocità di

²² Ignition Time

rotazione più elevate [93]. Facendo riferimento ad un particolare progetto di ricerca, si è dimostrato che a 4000 rpm l'FCE aumenta in funzione di I_{gT} , IT e della percentuale di H_2 nella miscela. Come è emerso dall'analisi dei dati, l'effetto dell' I_{gT} sul valore dell'FCE dipende dall' IT e viceversa. In particolare, il massimo FCE si ottiene con I_{gT} , IT e H_2 pari rispettivamente a 31° , 200 e 30% vol. a 4000 giri/min [94]. L'SFC dovrebbe seguire l'andamento opposto dell'FCE, a causa della sua proporzionalità inversa con l'FCE. L'SFC è definito come segue:

$$SFC = \frac{1}{FCE * LHV_f} \quad (2.16)$$

A causa della sua dipendenza dal LHV del carburante, l'SFC non è influenzato solo dall'aggiunta di idrogeno. Tuttavia, diminuisce all'aumentare della velocità di rotazione del motore. Inoltre, la potenza erogata non è fortemente penalizzata dall'arricchimento di idrogeno, mentre la coppia tende ad aumentare all'aumentare della velocità del motore e dell'idrogeno [93]. Inoltre, la potenza meccanica aumenta con IT e I_{gT} più elevati [94]. Questi valori sono molto più importanti della percentuale di H_2 nella miscela.

Un altro fattore cruciale che determina il comportamento del motore è la coppia. Quest'ultima è caratterizzata da una tendenza crescente mentre l' I_{gT} diminuisce a ogni livello di aggiunta di H_2 . Inoltre, anche il valore dell' IT influisce sulla coppia. La risposta del CO nei parametri prestazionali del motore rispecchia gli stessi risultati ottenuti per gli altri parametri. Tuttavia, questi valori di ottimizzazione sono stati ottenuti considerando uno per uno gli obiettivi a 4000 giri/min. La percentuale di idrogeno nella miscela deve essere variata a seconda del regime del motore. In particolare, la percentuale ottimale di $f_{H_2, vol.}$ nella miscela è pari al 30% quando sono stati impostati 3000 giri/min. Pertanto, tale percentuale deve essere diminuita in modo graduale al 20% vol. fino ad una soglia di 5000 giri/min. e oltre. A una velocità di rotazione inferiore sono necessarie frazioni di H_2 più elevate per compensare la combustione incompleta e la bassa velocità di combustione. I valori ottimali di I_{gT} e IT variano a seconda del regime del motore.

La Figura 2.9 mostra il valore ottimale dei cinque obiettivi al variare della velocità di rotazione insieme alle variabili indipendenti ottimizzate. La diminuzione dell'FCE a un numero di giri più elevato è dovuta alla maggiore potenza e alla maggiore efficienza in quelle condizioni operative [94].

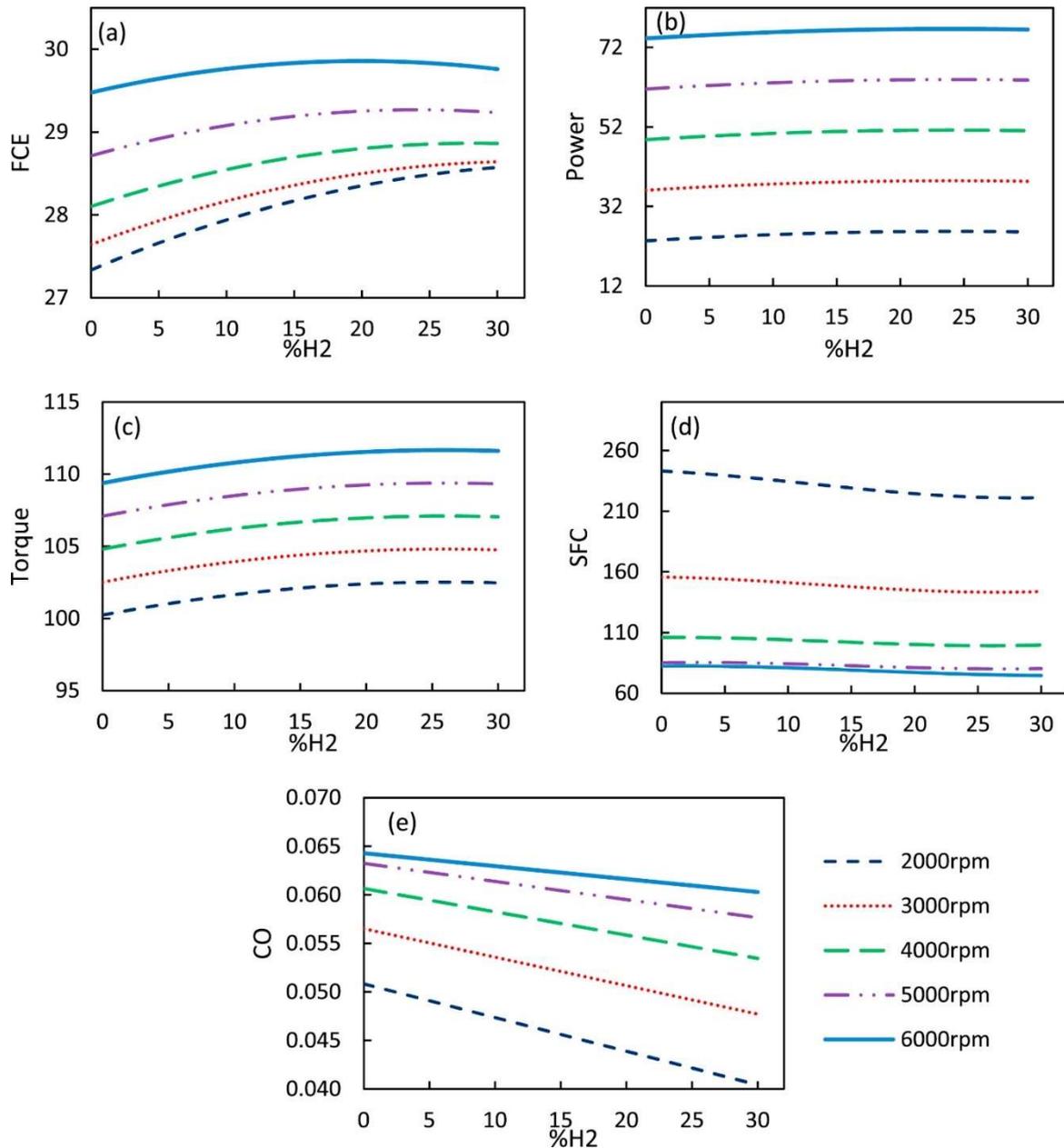


Figura 2.9. Curve delle prestazioni del motore in funzione della % di H₂ e delle variazioni del numero di giri con valori costanti di IGT = 23,2, IT = 170

Allo stesso modo, i cicli di guida influiscono sulle prestazioni del motore ad accensione comandata. A tal proposito, è stata condotta un'indagine sulle implicazioni complessive della miscelazione dell'idrogeno sulle prestazioni dei motori ad accensione comandata, valutando due diversi cicli di guida: autostradale e urbano [95]. Inoltre, sono stati analizzati diversi schemi di funzionamento del motore. Le simulazioni del ciclo di guida hanno fornito la riduzione del consumo di metano e delle emissioni di CO₂. L'applicazione di rapporti di equivalenza variabili è la strategia operativa più influenzata dall'aggiunta di idrogeno. Inoltre, l'analisi ha mostrato che per il ciclo di guida autostradale, il valore più adatto di $f_{H_2, vol.}$ è compreso tra il 10.9% vol. e il 31.3% vol. Nel ciclo urbano,

dove la velocità media è inferiore, i valori ideali di f sono compresi tra il 10.7% e il 37.6%. In ogni caso, i valori ottimali per il ciclo autostradale e urbano sono molto vicini tra loro e sono rispettivamente pari a 19.3% vol e 21.8% vol.

Con rapporti di equivalenza più magri si ottiene il miglior consumo specifico di carburante [96]. Inoltre, i limiti di combustione magra sono notevolmente influenzati dall'IgT e dalla frazione di idrogeno [97].

Infine, è stata fornita una valutazione degli effetti dell'iniezione in due fasi di H₂NG sulle prestazioni del motore e sulle emissioni inquinanti [98]. L'alimentazione consiste in una prima iniezione di CNG pari al 10% della massa totale di carburante nel collettore dell'aria (iniezione diretta); nella seconda fase le miscele di H₂NG a diverse frazioni di idrogeno vengono iniettate direttamente nella camera di combustione (iniezione diretta). Gli esperimenti hanno mostrato un aumento della potenza del motore del 2.75% e del 3.89% passando dalla modalità a fase singola a quella a due fasi, a parità di consumo di carburante. Questo risultato è dovuto a una migliore carica mista ed a una combustione più completa. Analogamente, la coppia del motore fornita nella configurazione a due fasi è migliorata dell'8% rispetto alla modalità di iniezione a fase singola. Infine, la coppia massima del motore si ottiene con il 30% di frazione di idrogeno.

2.4.2 APPARECCHIATURE DOMESTICHE

Alcuni Paesi sono caratterizzati da un'estesa rete di GN che rifornisce la maggior parte delle abitazioni. Pertanto, negli ultimi anni alcuni studi si sono concentrati sulla possibilità di alimentare gli apparecchi domestici con miscele di H₂NG. Il limite di soglia per far funzionare in sicurezza gli apparecchi domestici, senza alcuna modifica alle versioni commerciali, è pari al 30% vol. di contenuto di idrogeno [99]. La mitigazione del rischio di ritorno di fiamma è fondamentale per determinare tale limite all'arricchimento di idrogeno. Allo stesso tempo, è importante quantificare le emissioni di CO e NO_x, dato che questi dispositivi sono tipicamente installati in ambienti chiusi. A tal fine, è stata condotta una campagna sperimentale su alcuni apparecchi domestici, i cui risultati principali sono illustrati nelle Figure 2.10 e 2.11 [100].

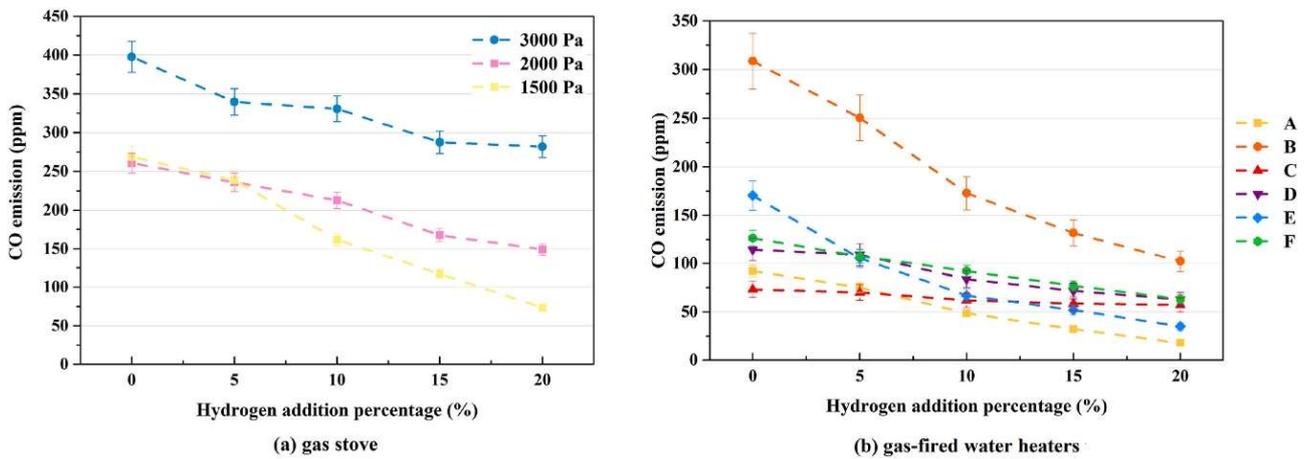


Figura 2.10. Emissioni di CO di diverse aggiunte di idrogeno (a) nella stufa a gas e (b) negli scaldacqua a gas con un apporto termico nominale del 100% (da A a F rappresentano diversi tipi di scaldacqua a gas)

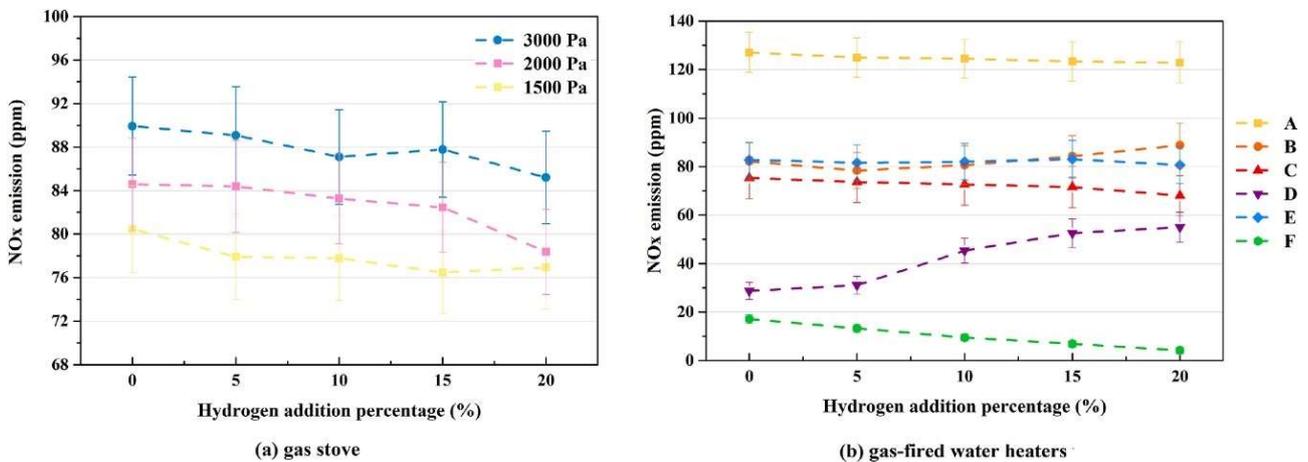


Figura 2.11. Emissioni di NOx con diverse aggiunte di idrogeno (a) nella stufa a gas e (b) negli scaldacqua a gas con una potenza termica nominale del 100% (da A a F rappresentano diversi tipi di scaldacqua a gas)

Una percentuale di idrogeno più elevata influisce fortemente sul rischio di ritorno di fiamma, a causa dell'ampio intervallo di infiammabilità dell'H₂. Se il ritorno di fiamma si manifesta, la fiamma può rientrare nella camera di combustione, causando la fuoriuscita della miscela di combustibile. L'aumento della frazione di H₂ nella miscela porta anche a una maggiore velocità di combustione, indebolendo la tendenza alla fiamma gialla e sollevata. La maggiore velocità di combustione, combinata con le miscele incombuste, aumenta anche il rischio di ritorno di fiamma, influenzando le caratteristiche di combustione e la stabilità della fiamma. La velocità di combustione cambia lentamente con l'aggiunta di idrogeno fino al 50% vol. ed è anche influenzata dal valore di eccesso d'aria [101].

Per diverse apparecchiature, una volta aumentato l'idrogeno, i coefficienti di eccesso d'aria tendono ad aumentare, ma la portata d'aria primaria e stechiometrica mostrano tendenze diverse [102]. Anche

se l'eccesso d'aria contribuisce a mitigare la formazione di NO_x , riduce il calore in ingresso influenzando l'efficienza termica e il punto di rugiada dell'acqua. Quest'ultima è leggermente influenzata dall'aggiunta di idrogeno che aumenta la temperatura del punto di rugiada entro 1°C . Infine, nella Figura 2.12 è possibile notare come il colore della fiamma del GN appare più blu e più luminoso di quello dell' H_2NG . Inoltre, la fiamma interna del GN sembra relativamente appuntita e, dopo il 20% vol. di contenuto di idrogeno, il contorno assume gradualmente la forma di un corto ellissoide. Superando il 25% vol. inizia a verificarsi il fenomeno del *flashback*. Inoltre, al crescere della frazione di H_2 si verifica un avvicinamento della fiamma alla porta del combustibile, che può portare al surriscaldamento della superficie del bruciatore e al suo malfunzionamento [103].

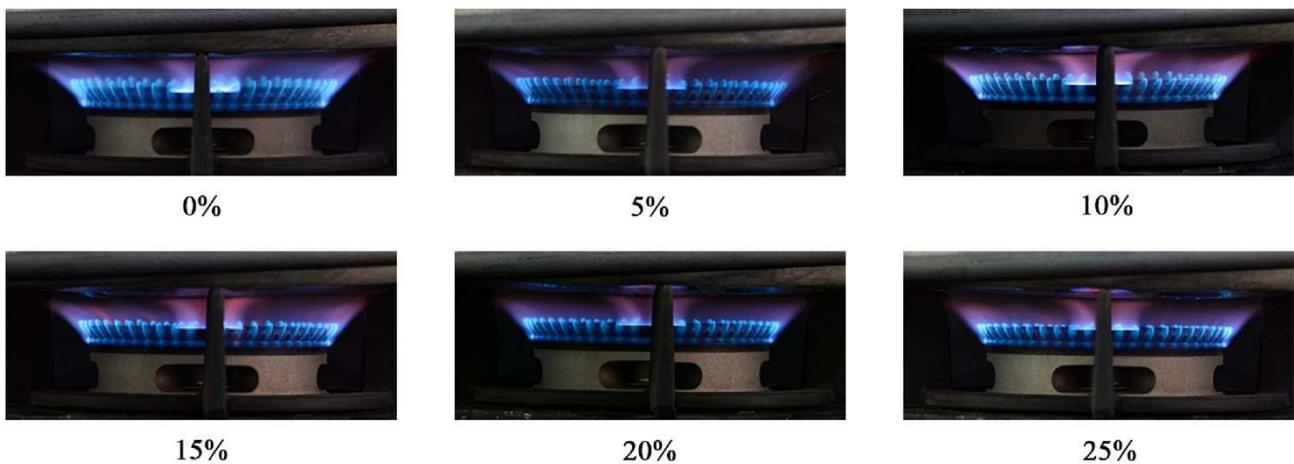


Figura 2.12. Fiamma all'aumentare della % di idrogeno

2.4.3 CALDAIE

Per le caldaie è previsto un ampio utilizzo delle miscele di H_2NG . Tuttavia, è stata registrata una lacuna nella letteratura sull'integrazione delle miscele di H_2NG nelle caldaie standard e a condensazione, rispetto a quanto pubblicato sull'uso dell' H_2NG nei bruciatori industriali [70]. Sono stati analizzati gli effetti dell'aggiunta di idrogeno sulle prestazioni delle caldaie convenzionali e a condensazione esistenti secondo gli standard e le normative vigenti [59]. In dettaglio, è stata formulata la percentuale di perdita di calore sensibile al camino in conformità alle Equazioni 2.17 e 2.18.

$$\frac{P_{loss,sens}}{P_{fuel}} = \left(\frac{K_1}{20.9 - O_2} + K_2 \right) \cdot \Delta T \quad (2.17)$$

$$\frac{P_{loss,sens}}{P_{fuel}} = \left(\frac{K_3}{CO_2} + K_2 \right) \cdot \Delta T \quad (2.18)$$

Dove:

$$\Delta T = T_{exh} - T_{air} \quad (2.19)$$

$$K_1 = R_d \cdot \alpha_{st,vol} \cdot 20.9 \cdot \frac{c_{p,exh}}{LHV} \quad (2.20)$$

$$K_2 = \frac{c_{p,exh}}{LHV} \quad (2.21)$$

$$K_3 = R_d \cdot \alpha_{st,vol} \cdot CO_{2,th} \cdot \frac{c_{p,exh}}{LHV} \quad (2.22)$$

Nelle suddette equazioni, α_{st} indica il rapporto stechiometrico aria-combustibile, R_d la densità relativa del carburante e $c_{p,exh}$ il calore specifico del gas di scarico a pressione costante. Dai dati è emerso che i valori di K_1 , K_2 e K_3 sono molto sensibili alla percentuale volumetrica di idrogeno. Infatti, i valori di K si abbassano all'aumentare della frazione di H_2 . Pertanto, a parità di temperatura dei gas di scarico registrata, l'efficienza della caldaia aumenta. Anche K_1 , K_2 e K_3 sono sensibili al calore specifico. Quest'ultimo è influenzato dalla temperatura e soprattutto dall'assetto di combustione del bruciatore e dalla concentrazione di ossigeno. Variando la concentrazione di ossigeno in un intervallo da 0% vol. al 15% vol., il calore specifico del gas di scarico diminuisce in modo non lineare, mentre quanto più grande è $f_{H_2,vol.}$, tanto più alti sono i valori di $c_{p,exh}$ come illustrato nella Figura 2.13. La riduzione massima, pari al 9.825%, si ottiene per $f_{H_2,vol.}$ pari al 30% rispetto alle condizioni stechiometriche.

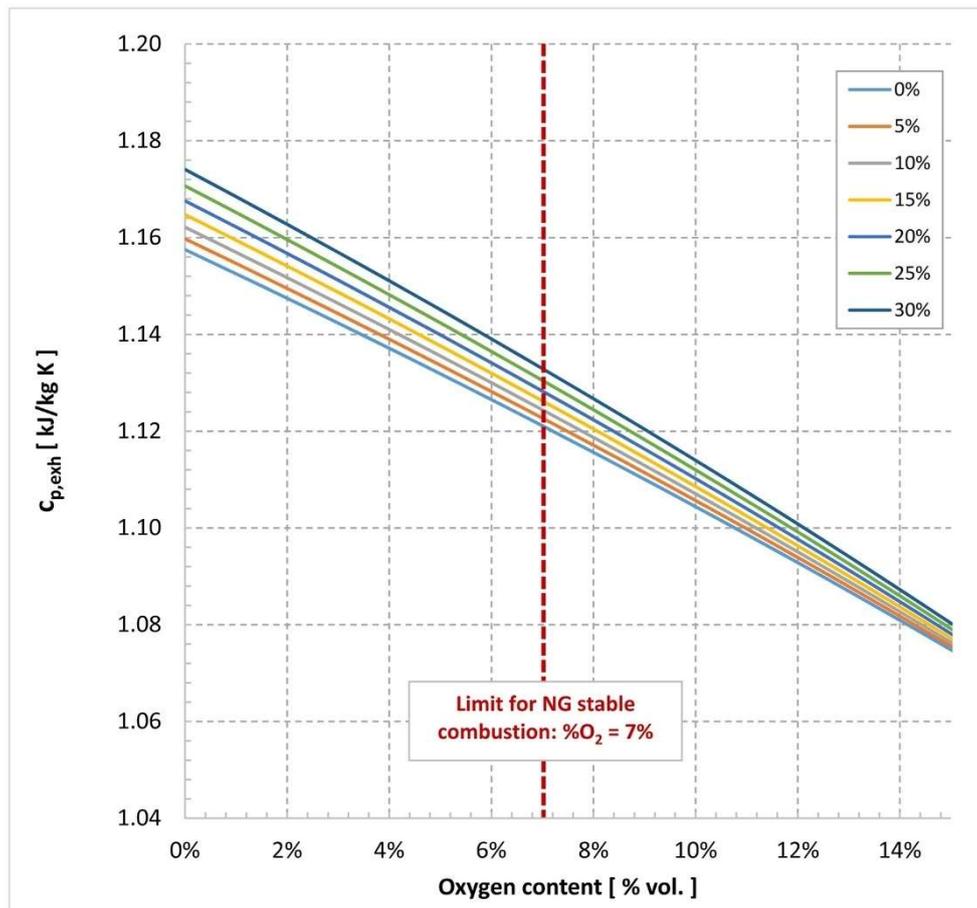


Figura 2.13. Calore specifico a pressione costante del gas di scarico rispetto alla concentrazione di ossigeno al variare della frazione di idrogeno

L'aumento del contenuto di idrogeno nella miscela, inoltre, aumenta leggermente la temperatura del punto di rugiada dell'acqua in condizioni di combustione stechiometrica, in caldaie a condensazione. Tuttavia, in tali condizioni di combustione, l'energia disponibile per unità di volume di combustibile diminuisce, così come il potere calorifico. Pertanto, l'eccesso d'aria riduce il punto di rugiada, penalizzando l'efficienza della condensazione [101].

2.4.4 CHPs

L'impatto dell'idrogeno negli impianti di cogenerazione. Come già anticipato precedentemente, l'idrogeno ha una velocità di combustione più elevata di circa sette volte rispetto al GN. Di conseguenza, la velocità della fiamma laminare aumenta linearmente con la concentrazione di idrogeno [61]. Inoltre, l'idrogeno può aumentare la temperatura della fiamma e diminuire la dimensione della fiamma, con conseguente riduzione delle emissioni di gas come CO o NO_x.

Nei motori a combustione interna (MCI), la miscela di idrogeno risulta in grado di migliorare l'efficienza termodinamica del motore. Una campagna sperimentale è stata condotta sulle prestazioni di un sistema di cogenerazione basato sui MCI e alimentato con H₂NG, sfruttando la produzione gratuita di ossigeno in loco come sottoprodotto dell'elettrolisi dell'acqua (Figura 2.14). È stato registrato un leggero aumento della potenza in uscita per l'H₂ al 5% vol. [104]. Per concentrazioni più elevate, fino al 20% vol., è necessaria una maggiore portata di ossigeno per aumentare la potenza in uscita. Altrimenti, la potenza potrebbe essere inferiore anche rispetto allo scenario alimentato a GN. Per la sezione di recupero dell'energia termica, invece, è sempre necessaria una maggiore portata di ossigeno per garantire una maggiore potenza. La potenza termica massima viene raggiunta al 10% vol. Dal punto di vista ambientale, si evince che la miscela di idrogeno è in grado di ridurre fino all'83% la concentrazione di CO.

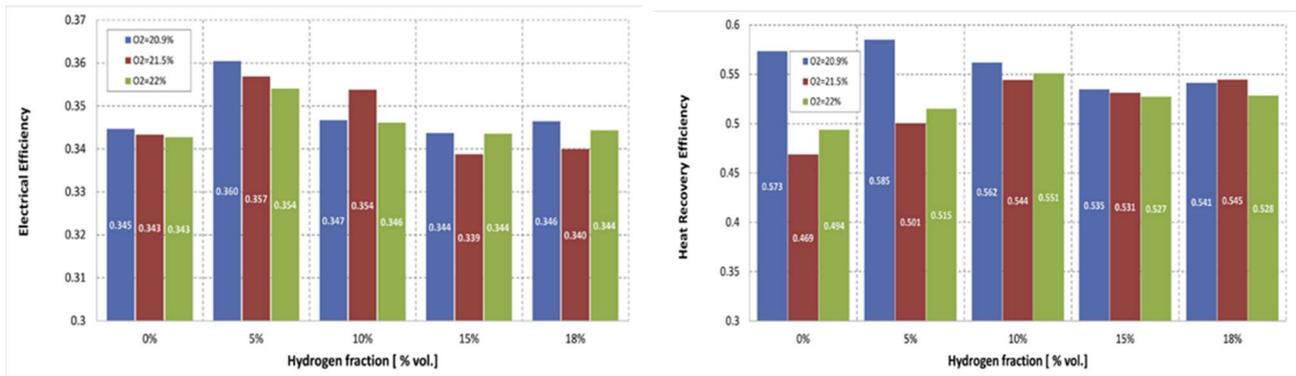


Figura 2.14. Efficienza elettrica e termica rispetto alla frazione di idrogeno in un sistema di cogenerazione basato su MCI

Un altro studio, relativo a un sistema di cogenerazione basato su una cella a combustibile a ossidi solidi (SOFC²³) funzionante a 750°C, è stato condotto per osservare le prestazioni del sistema quando è stato alimentato con GN e H₂, concludendo che utilizzando la miscela in sostituzione del metano, sebbene si verifichi una leggera diminuzione della potenza in uscita, l'efficienza complessiva aumenta [105]. Tuttavia, rispetto al sistema convenzionale alimentato solo a GN, deve essere sostituito il bruciatore di gas. Nella Figura 2.15 sono illustrati i risultati dell'efficienza dello stack rispetto alla concentrazione di metano.

²³ Solid Oxide Fuel Cell

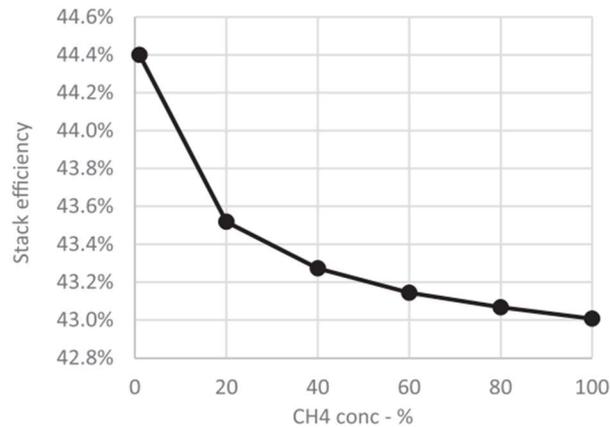


Figura 2.15. Efficienza dello stack rispetto alla concentrazione di CH_4

Anche i motori a microturbina a gas alimentati a idrogeno sono stati studiati in letteratura. È stato sviluppato un modello di combustore di tipo *can* analizzando la variazione della miscela idrogeno/metano sulle proprietà di combustione. I risultati indicano un aumento della temperatura di fiamma con l'aggiunta del 10% vol. di H_2 , che porta ad una maggiore efficienza. Tuttavia, un'ulteriore frazione di idrogeno finirà per diminuire la portata e il calore in ingresso, con un effetto negativo. È stata osservata una significativa riduzione delle emissioni di NO_x , mentre il progressivo aumento di CO riduce l'efficienza della combustione. Quindi potrebbe essere necessaria una modifica dell'iniezione del combustibile e della strategia di raffreddamento [120].

Nelle turbine a gas, anche se con alcuni aggiustamenti tecnici è possibile operare con una miscela al di sotto del 10% vol., i produttori consigliano una concentrazione nell'intervallo 1% vol. -5% vol. di idrogeno. Ad esempio, un modello di combustore commerciale del produttore GE, il DNL 2.6+, non è progettato per funzionare con una miscela superiore al 5% in volume. Per concentrazioni volumetriche più elevate, il produttore sostituisce il sistema citato con un sistema di combustione a fiamma diffusa (MNQC²⁴), al fine di prevenire problemi come autoaccensione, flashback, blowout e instabilità dinamiche [106]. Un'altra caratteristica principale è legata alla bassa densità energetica delle miscele. Per mantenere la stessa potenza di uscita, la portata deve aumentare effettivamente. In alcuni casi, è necessario regolare la turbomacchina, in particolare il compressore, per evitare il limite di sovralimentazione. L'ultimo problema importante è legato al rischio di aumento del contenuto di umidità all'interno della turbina. Di conseguenza, il flusso di calore verso le parti della sezione calda aumenta e ciò influisce sulla durata dell'hardware. Per risolvere questo problema, è necessario diminuire la temperatura di accensione [107].

²⁴ Multi Nozzle Quiet Combustion

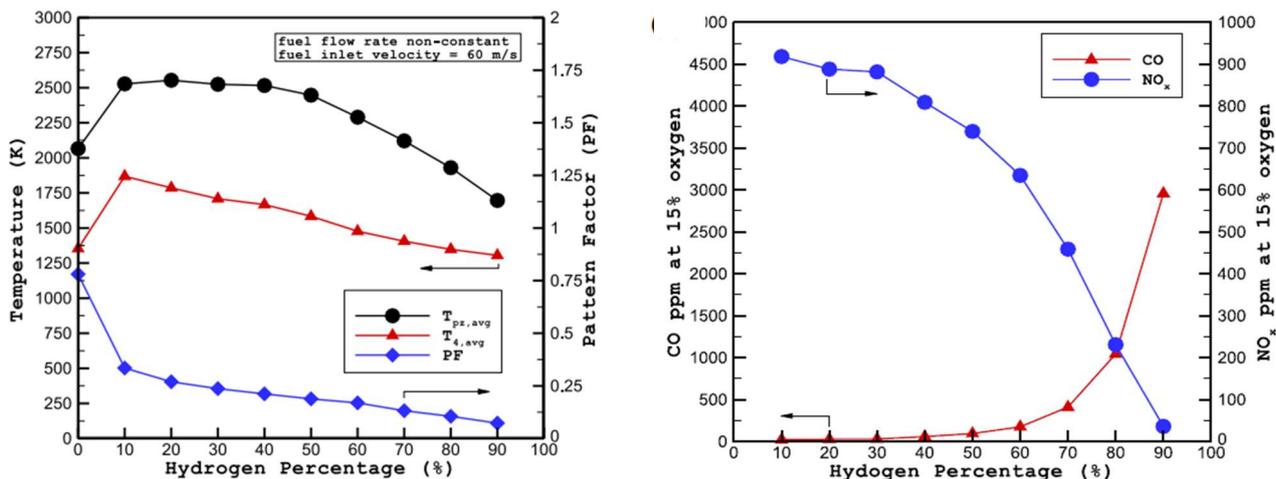


Figura 2.16. a) Variazione della temperatura media della fiamma nella zona primaria (T_{pz}), nel combustore (T_4) e del fattore di configurazione (PF); b) Variazione di CO e NOx rispetto alla frazione di idrogeno [108]

2.5 SICUREZZA

Il trasporto di idrogeno attraverso le reti del gas e la fornitura di miscele H₂NG agli utenti finali sono associati a potenziali problemi di sicurezza. I principali rischi in sono riassunti di seguito:

- accumulo di gas;
- esplosione dei serbatoi;
- rischio derivante dalle condutture di trasmissione.

Analizzando l'accumulo di gas in un piccolo locale domestico e in un locale più grande, tipico delle strutture commerciali o industriali, sono stati registrati comportamenti simili. In effetti, non si è verificata alcuna separazione di H₂ dalla miscela H₂NG. Inoltre, i rilasci a velocità di flusso più elevate hanno registrato concentrazioni di gas più elevate, ma in misura minore rispetto a quanto previsto [109]. Tali valori sono attribuibili al galleggiamento e alla ventilazione generati dalla fuoriuscita. Valori di concentrazione significativi si raggiungono a $f_{H_2,vol.}$ superiori al 70%.

Per quanto riguarda il rischio di esplosione negli ambienti chiusi, gli effetti dell'esplosione di H₂NG in aree confinate sono molto simili a quelli causati dall'esplosione di metano puro, a condizione che non si impieghi una $f_{H_2,vol.}$ superiore al 20% [110]. Percentuali maggiori di idrogeno, superiori al 50% vol., provocano una maggiore sovrappressione, aumentando il pericolo [111]. La sovrappressione di un'esplosione di nubi di vapore può essere mitigata dallo sfiato o dalla riduzione della congestione strutturale, al fine di evitare il confinamento [112]. D'altra parte, il rischio derivante dai gasdotti di trasporto è direttamente proporzionale alla frequenza dei guasti della condotta, alla probabilità di accensione e alle conseguenze dell'incendio.

Rispetto all'esplosione dei gasdotti di trasporto del gas naturale, la gravità del rischio, una volta utilizzate le miscele di H₂NG, si sposta spazialmente [95]. Infatti, il pericolo è maggiore in prossimità dell'esplosione e diminuisce allontanandosi. Nelle Figure 2.17 e 2.18 è rappresentata la probabilità annua di rischio fatale per una persona in funzione della distanza dal gasdotto per le diverse percentuali di H₂.

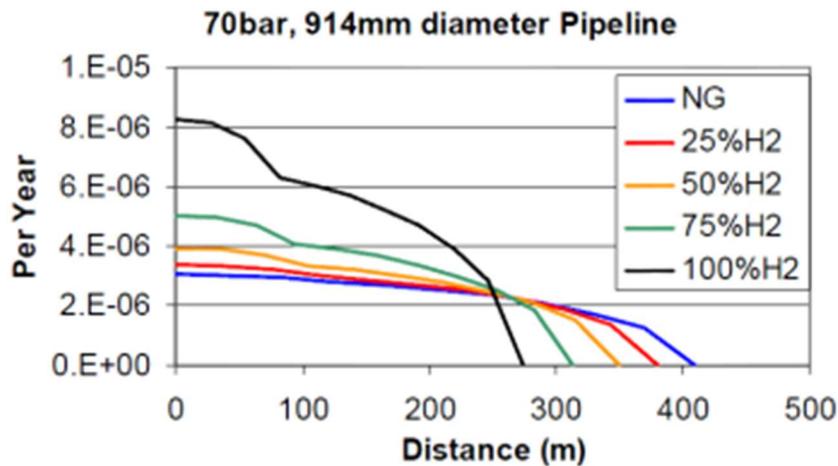


Figura 2.17. Rischio fatale annuo per un individuo in funzione della distanza dal gasdotto

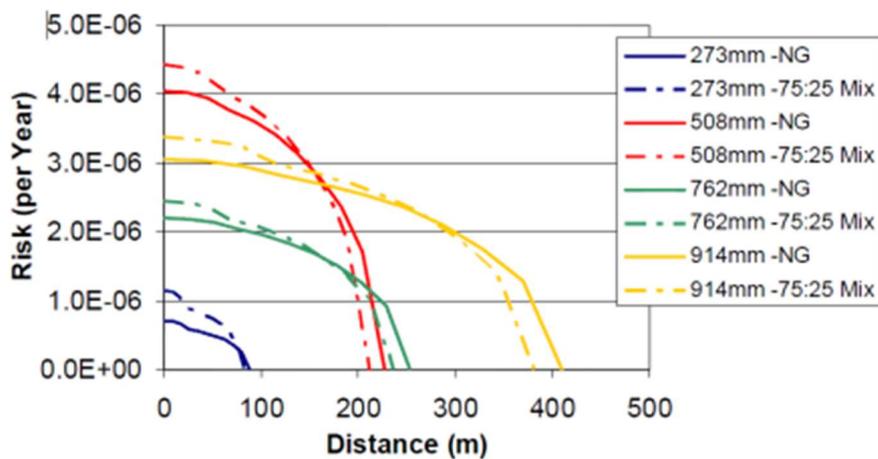


Figura 2.18. Rischio fatale annuo per un individuo per le diverse tipologie di pipeline

Dai grafici emerge come, aumentando la concentrazione di idrogeno, la distanza di pericolo si riduca e l'aumento del rischio in prossimità del gasdotto sia più significativo.

2.6 ASPETTI ECONOMICI

Gli aspetti economici dell'iniezione di idrogeno nella rete del gas non sono stati ampiamente analizzati in letteratura. È stato analizzato il potenziale impatto di una quota di idrogeno nel consumo finale di GN sui prezzi dell'elettricità e del gas in Europa [146]. Alcuni lavori si sono occupati di come la decarbonizzazione della rete del gas possa influire sul rapporto costo-efficacia degli impianti di cogenerazione. È stato quindi fornito un confronto dei prezzi previsti per il GN e l'idrogeno [56].

Altri lavori hanno analizzato i costi delle miscele di H₂NG. È stato proposto un metodo per calcolare il prezzo della miscela in funzione dei prezzi del vettore energetico, di $f_{H_2,vol}$, e della qualità del gas. Inoltre, sono stati valutati i costi di decarbonizzazione in funzione del prezzo della miscela di H₂NG [113]. Successivamente, è stato discusso come il prezzo della miscela influenzi la scelta della migliore configurazione tra le diverse strategie di ristrutturazione degli edifici [18].

Armonizzando le formulazioni presenti in letteratura, il prezzo energetico delle miscele di H₂NG ($p_{H_2NG,E}$) può essere definito secondo l'Equazione 2.23. Tale prezzo indica il costo per energia delle miscele di H₂NG. Tale prezzo indica il costo per unità di energia della miscela ed è funzione del prezzo dell'idrogeno (p_{H_2}), espresso in €/kgH₂, e del prezzo del GN (p_{NG}), espresso in €/MWh.

$$p_{H_2NG,E} = \frac{p_{H_2}}{LHV_{H_2, mass}} \cdot f_{H_2, vol} \cdot \frac{LHV_{H_2, vol}}{LHV_{H_2NG, vol}} + p_{NG} \cdot (1 - f_{H_2, vol}) \cdot \frac{LHV_{NG, vol}}{LHV_{H_2NG, vol}} = \left(\frac{\text{€}}{\text{MWh}} \right) \quad (2.23)$$

Tuttavia, i contatori esistenti misurano il gas in Sm³. Pertanto, è necessario analizzare anche l'effetto dell'aggiunta di idrogeno sul prezzo volumetrico delle miscele di H₂NG ($p_{H_2NG,vol}$). Tale prezzo indica il costo per unità di volume della miscela e può essere calcolato secondo l'Equazione 2.24.

$$p_{H_2NG, vol} = p_{H_2} \cdot \rho \cdot f_{H_2, vol} + p_{NG} \cdot (1 - f_{H_2, vol}) \cdot LHV_{NG, vol} = \left(\frac{\text{€}}{\text{m}^3} \right) \quad (2.24)$$

È stato applicato anche il concetto di sovrapprezzo per quantificare l'aumento di prezzo dovuto all'aggiunta di idrogeno [18]. L'EOP²⁵ può essere definito secondo l'Equazione 2.25.

$$EOP = p_{H_2NG,E} - p_{NG} = \frac{p_{H_2}}{LHV_{H_2, mass}} \cdot f_{H_2, vol} \cdot \frac{LHV_{H_2, vol}}{LHV_{H_2NG, vol}} + p_{NG} \cdot \left\{ \left[(1 - f_{H_2, vol}) \cdot \frac{LHV_{NG, vol}}{LHV_{H_2NG, vol}} \right] - 1 \right\} \quad (2.25)$$

²⁵ Energy Over Price

Inoltre, il sovrapprezzo volumetrico (VOP²⁶) può essere calcolato in base all'Equazione 2.26.

$$VOP = p_{H_2NG,vol} - p_{NG,vol} = p_{H_2} \cdot \rho \cdot f_{H_2,vol} - p_{NG} \cdot f_{H_2,vol} \cdot LHV_{NG,vol} \quad (2.26)$$

Nella Figura 2.19 è rappresentato il prezzo della miscela H₂NG per energia in funzione del prezzo dell'idrogeno e della frazione volumetrica, in due diversi scenari di prezzo del GN. In questi scenari, il prezzo del gas è stato fissato rispettivamente a 30 €/MWh e 80 €/MWh. Inoltre, nella Figura 2.20, è stato rappresentato il prezzo volumetrico della miscela H₂NG in funzione del prezzo dell'idrogeno e della frazione volumetrica negli stessi scenari di GN.

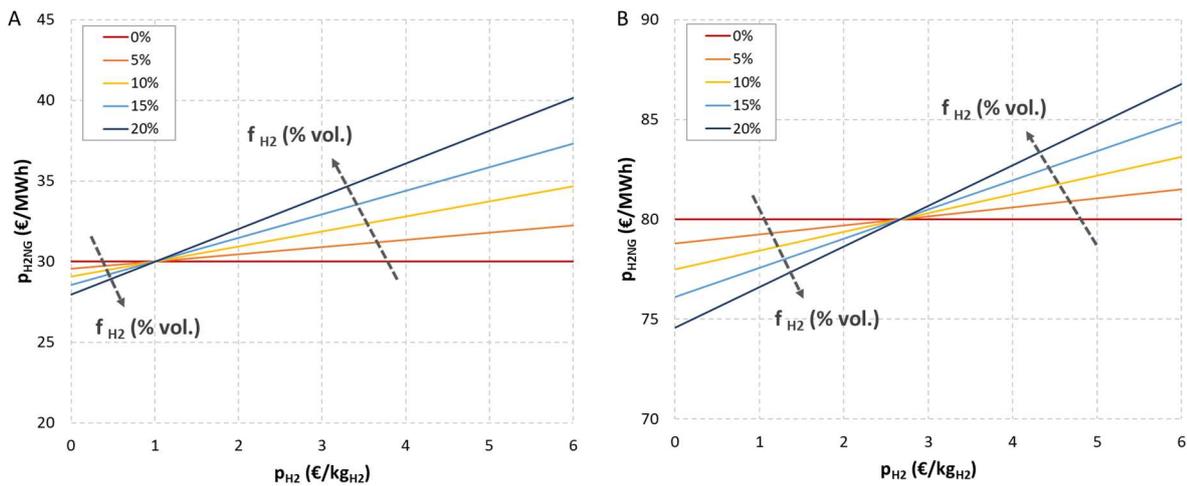


Figura 2.19. Prezzo energetico della miscela H₂NG in funzione del prezzo dell'idrogeno e della frazione volumetrica: A) Prezzo del GN pari a 30 €/MWh; B) Prezzo del GN pari a 80 €/MWh

²⁶ Volumetric Over Price

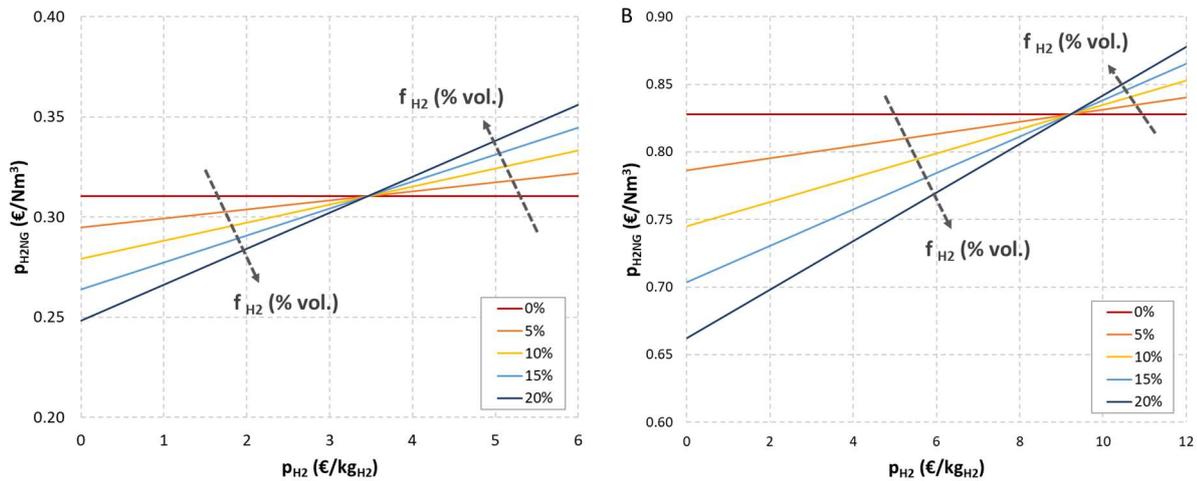


Figura 2.20. Prezzo volumetrico della miscela H_2NG in funzione del prezzo dell'idrogeno e della frazione volumetrica: A) Prezzo del GN pari a 30 €/MWh; B) Prezzo del GN pari a 80 €/MWh

Si può notare che esiste un valore del prezzo dell'idrogeno che porta a un EOP pari a zero. Tale valore rappresenta il prezzo per il quale l'aggiunta di idrogeno nella miscela non causa una variazione del prezzo della miscela H_2NG . Inoltre, i prezzi dell'idrogeno associati a valori di EOP o VOP nulli non dipendono dalla frazione volumetrica di idrogeno e sono esclusivamente funzione dei prezzi del GN.

I valori di EOP e VOP, in funzione dei prezzi del GN e dell'idrogeno, sono rappresentati rispettivamente nella Figura 2.21 e nella Figura 2.22.

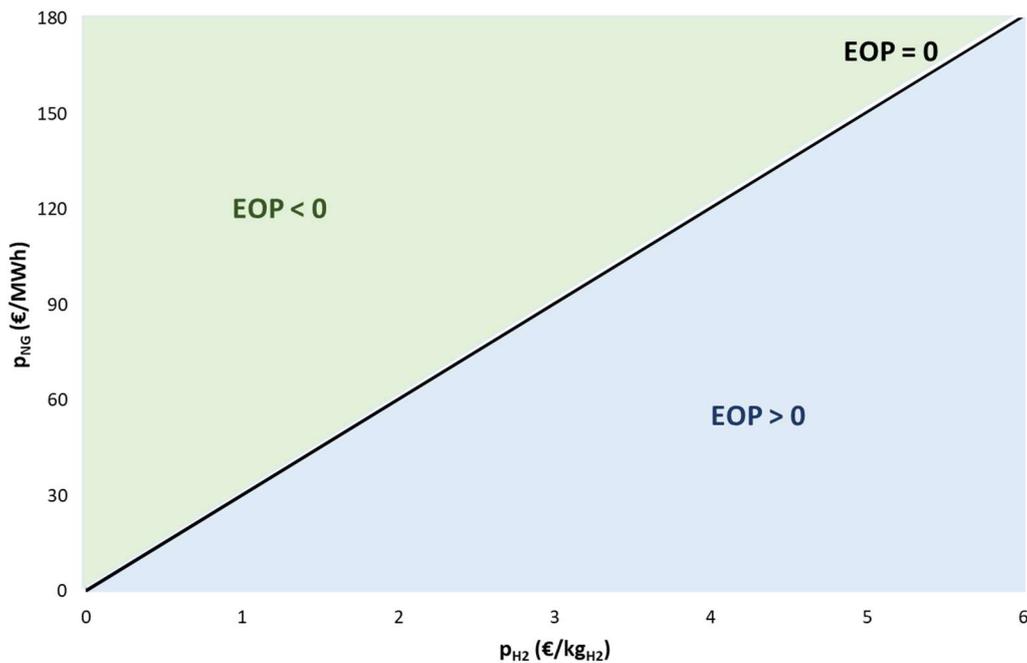


Figura 2.21. Supplemento energetico in funzione dei prezzi del GN e del H_2

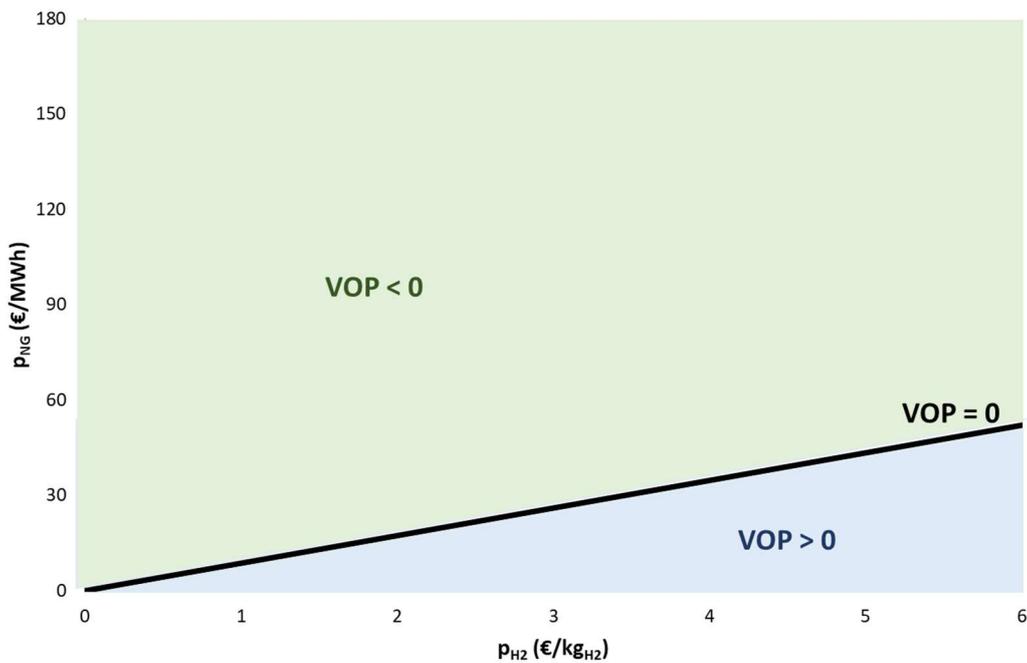


Figura 2.22. Sovraprezzo volumetrico in funzione dei prezzi del GN e del H_2

I grafici mostrano come la coppia di prezzi del vettore energetico determini un sovrapprezzo maggiore, minore o uguale a zero. A parità di prezzo del gas, per ottenere un EOP pari a zero è necessario un prezzo dell'idrogeno inferiore a quello necessario per ottenere un VOP pari a zero.

Ciò è dovuto alla riduzione dell'LHV volumetrico all'aumentare di $f_{H_2,vol}$. Infatti, il bilanciamento del prezzo volumetrico non tiene conto del fatto che è necessario aumentare il volume totale del consumo di miscela per avere la stessa energia rilasciata. Tuttavia, la comune misurazione del gas naturale si basa su parametri volumetrici e non energetici. Pertanto, le fluttuazioni del contenuto di idrogeno nel corso dell'anno renderanno incomplete le informazioni necessarie per una corretta fatturazione dell'energia nel prossimo futuro.

Tali questioni non sono ampiamente trattate in letteratura e dovrebbero essere ulteriormente sviluppate concentrandosi sui nuovi contatori intelligenti del gas e sul potenziale impatto economico sugli utenti finali.

3. POMPE DI CALORE

L'argomento affrontato in questo lavoro di tesi ha contribuito positivamente alle conoscenze nel campo delle pompe di calore a gas ed in particolare al loro funzionamento con miscele di H₂NG. Le pompe di calore sono macchine operatrici in grado di trasferire calore da una sorgente a bassa temperatura (sorgente o pozzo freddo) ad una sorgente ad alta temperatura (sorgente o pozzo caldo), attraverso un apporto di energia. Una pompa di calore è costituita da diversi componenti, generalmente, un evaporatore, un compressore, un condensatore e una valvola di espansione. Le pompe di calore, siano esse elettriche o a gas, ad aria o ad acqua, sono, tra le tecnologie per la produzione del calore per il riscaldamento più promettenti ed efficienti disponibili oggi sul mercato. Negli ultimi anni, queste apparecchiature hanno subito un notevole sviluppo tecnologico e prestazionale, grazie anche alla loro capacità di utilizzare buona parte di energia, prelevandola dall'ambiente esterno. Possono essere aerotermiche, cioè in grado di prelevare calore dall'aria esterna, idro-termiche, ovvero quelle che assorbono energia dall'acqua e le geotermiche, che sfruttano il calore del terreno.

Le pompe di calore possono oggi essere utilizzate sia nel settore residenziale che in quello industriale sia per la climatizzazione degli ambienti (produzione di acqua calda o refrigerata) sia per la produzione di acqua calda sanitaria, presentando notevoli vantaggi. Le pompe di calore possono essere classificate in numerosi modi. Da un punto di vista tecnico una prima classificazione molto utilizzata è secondo il principio di funzionamento: pompa di calore a compressione di vapore e pompa di calore ad assorbimento. A sua volta questa categoria può essere ulteriormente suddivisa in base alle fonti di calore utilizzate. Altre classificazioni includono la fonte di energia utilizzata. Questa può essere il gas, l'elettricità o il calore residuo. Una panoramica delle pompe di calore più comunemente utilizzate e la loro sotto-classificazione vengono mostrate in Figura 3.1.

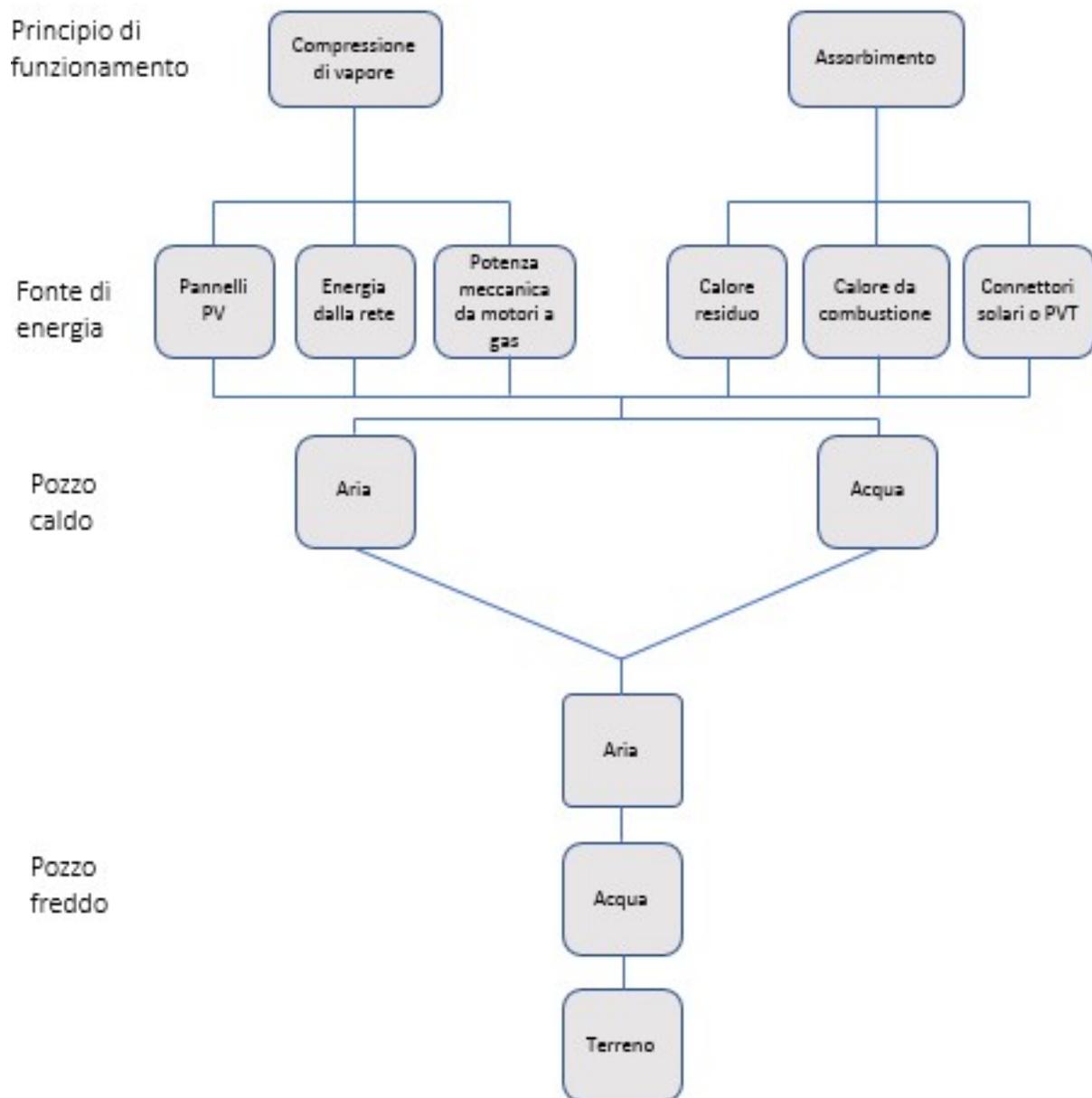


Figura 3.1. Classificazione delle pompe di calore

3.1 POMPE DI CALORE A COMPRESSIONE DI VAPORE

Nelle pompe di calore a compressione di vapore all'ingresso dell'evaporatore, il refrigerante si trova allo stato liquido ed è caratterizzato da una bassa pressione e da una bassa temperatura rispetto alla temperatura della sorgente di calore. Per tale ragione all'interno dell'evaporatore avviene il trasferimento di calore dalla sorgente esterna (aria, acqua o terreno) al fluido di lavoro, causando l'evaporazione del refrigerante liquido ed aumentando di poco la sua temperatura. Questo fluido a bassa pressione e bassa temperatura passa poi in un compressore (azionato attraverso motore elettrico o termico), il compressore ha il compito di aumentare la pressione del refrigerante e, di conseguenza, la sua temperatura. All'uscita del compressore il fluido caldo attraversa il condensatore dove la

temperatura del circuito lato utenza è inferiore alla temperatura del refrigerante, il calore si trasferisce così dal refrigerante al fluido secondario (lato utenza), causando la condensazione del refrigerante gassoso. Infine, il fluido di lavoro ad alta pressione viene portato alla pressione e alla temperatura dell'evaporatore da una valvola di espansione tornando allo stato originale ed entrando nuovamente nell'evaporatore.

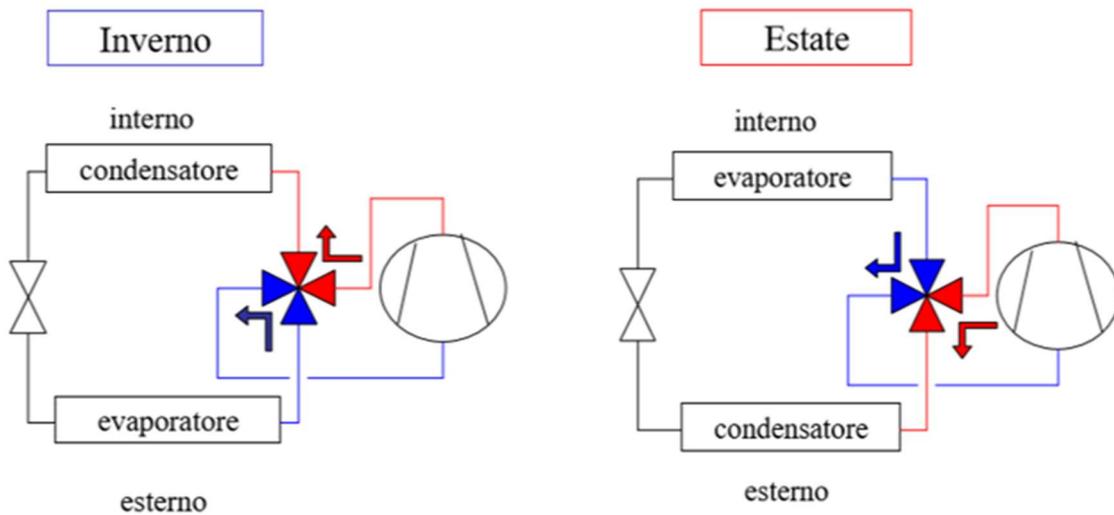


Figura 3.2: Schema di funzionamento invernale ed estivo di una pompa di calore a compressione

Uno dei vantaggi delle pompe di calore è che il loro ciclo è completamente reversibile. Infatti, le pompe di calore comprendono solitamente valvole di inversione e scambiatori di calore ottimizzati in modo che la direzione del flusso possa essere invertita, così da poter essere utilizzata sia per la refrigerazione sia per riscaldamento. Nelle condizioni invernali è il condensatore a cedere calore all'ambiente da riscaldare, mentre d'estate, il condensatore funziona da evaporatore e quest'ultimo da condensatore. L'efficienza di una pompa di calore con compressore di tipo elettrico è misurata dal coefficiente di prestazione (COP²⁷) che rappresenta il rapporto tra l'energia ceduta dalla sorgente calda (Q_1) e l'energia elettrica assorbita dal compressore (L).

Per il primo principio della termodinamica, si può affermare che:

$$Q_1 = Q_2 + L \quad (3.1)$$

$$\frac{Q_1}{L} = \frac{Q_2}{L} + 1 \quad (3.2)$$

²⁷ Coefficient of Performance

$$COP = \frac{Q_1}{L} \quad (3.3)$$

Di conseguenza:

$$COP = \frac{Q_2}{L} + 1 \quad (3.4)$$

$$COP = EER + 1 \quad (3.5)$$

$$EER = \frac{Q_2}{L} \quad (3.6)$$

L'EER²⁸ rappresenta l'indice di prestazione in modalità refrigerazione, in quanto l'effetto utile è l'energia prelevata dalla sorgente fredda (Q_2), in questo caso rappresentata dall'utenza.

Il COP varia a seconda della tipologia di pompa di calore e delle condizioni di funzionamento ed è tanto maggiore quanto più bassa è la temperatura a cui il calore viene ceduto (nel condensatore) e quanto più alta è quella della sorgente da cui viene assorbito (nell'evaporatore).

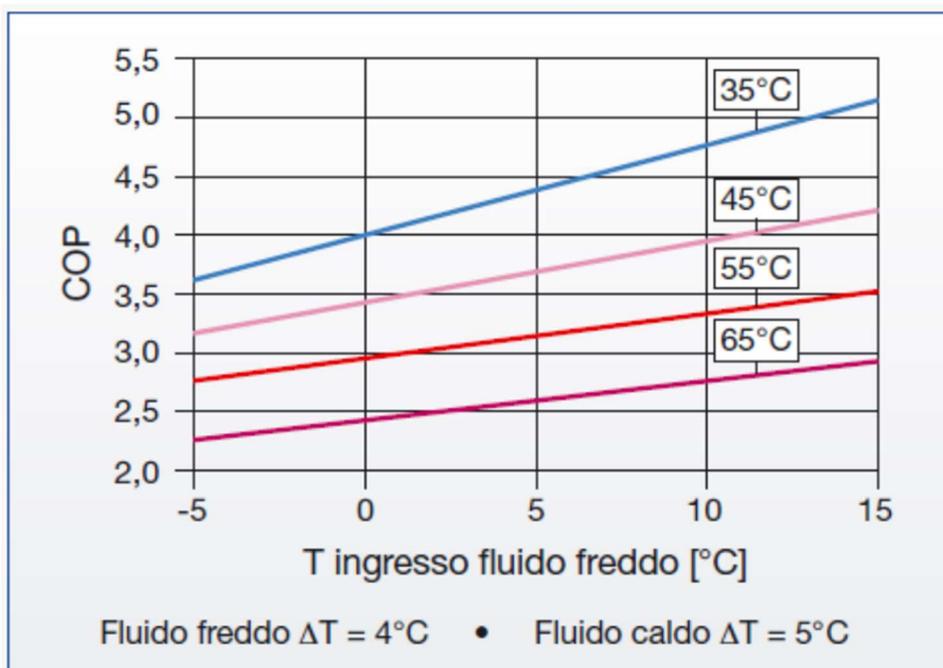


Figura 3.3. COP in funzione della temperatura di mandata in una pompa di calore a compressione di vapore

Oltre alle pompe di calore elettriche, sono disponibili anche pompe di calore a compressione azionate da motore endotermico. Essendo anch'esse dotate di un compressore, queste pompe di calore hanno un ciclo termodinamico simile a quello delle convenzionali pompe di calore elettriche. Il compressore, però, invece di essere alimentato dall'energia elettrica, può essere azionato da un motore

²⁸ Energy Efficiency Ratio

a gas. La connessione tra motore primo e il compressore può essere diretta, quindi di tipo meccanico (trascinamento con giunto meccanico), oppure indiretta nel caso in cui il motore termico azioni un generatore elettrico che alimenta un motore elettrico per il trascinamento del compressore dell'impianto frigorifero. Possono essere dotate di un sistema di recupero termico dai gas di scarico e/o dal circuito di raffreddamento del motore primo, con produzione di calore utile integrativa nel caso di funzionamento del sistema per produzione di calore. I vantaggi di questo recupero sono:

- la possibile produzione di acqua calda sanitaria;
- l'eliminazione delle inversioni di ciclo per lo sbrinamento dell'evaporatore, che rappresentano un limite delle pompe di calore elettriche in quanto comportano un peggioramento dei rendimenti energetici e provocano un funzionamento discontinuo con conseguenti peggioramenti in termini di prestazioni e comfort ambientale;
- il mantenimento di una potenza resa in riscaldamento praticamente invariata anche con temperature esterne molto basse (-15°C e oltre), quindi un riscaldamento sempre garantito.

In generale la quantità di calore di recupero dal motore utilizzata nell'evaporatore è inversamente proporzionale alla temperatura esterna, per cui al diminuire della temperatura esterna aumenta la frazione di calore proveniente dal motore, consentendo così al sistema di operare a temperatura di evaporazione pressoché costante e di contrastare la diminuzione di potenza termica resa nei periodi invernali più freddi. Per questi motivi le prestazioni delle pompe di calore a gas risultano poco sensibili alle variazioni della temperatura esterna. Al contrario, il comportamento tipico delle pompe di calore elettriche tradizionali ad aria porta ad una drastica riduzione della potenza termica resa e del COP della macchina proprio in concomitanza di basse temperature dell'aria esterna, a causa sia della diminuzione della temperatura di evaporazione, sia dei periodici cicli di sbrinamento necessari per l'evaporatore.

3.2 POMPE DI CALORE AD ASSORBIMENTO A GAS

A differenza delle pompe di calore elettriche che, attraverso il lavoro di un compressore su di un fluido, sono in grado di effettuare il trasferimento di calore tra le due sorgenti, le pompe di calore ad assorbimento a gas (GAHP²⁹) realizzano questa operazione attraverso fasi di lavoro differenti. La differenza principale si ritrova nelle fasi di lavoro, in quanto, negli apparecchi ad assorbimento, non c'è la fase di compressione. Questa è invece totalmente sostituita con due fasi distinte: la generazione e l'assorbimento. La prima avviene grazie ad un bruciatore, utilizzato come fonte energetica primaria,

²⁹ Gas Adsorption Heat Pump

il secondo tramite un liquido specifico, di solito acqua, denominato assorbente. Le Figure 3.4 e 3.5 mostrano come la fase di compressione viene sostituita dalle due fasi sopra menzionate.

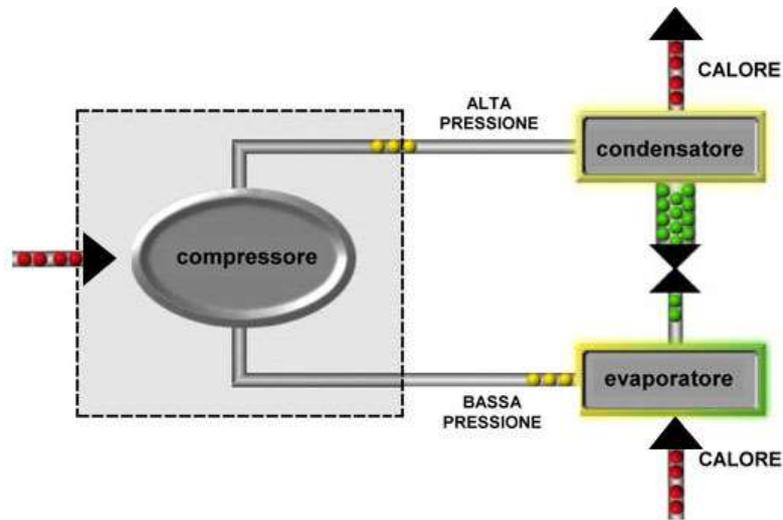


Figura 3.4. Flussi energetici in una pompa di calore a compressione di vapore

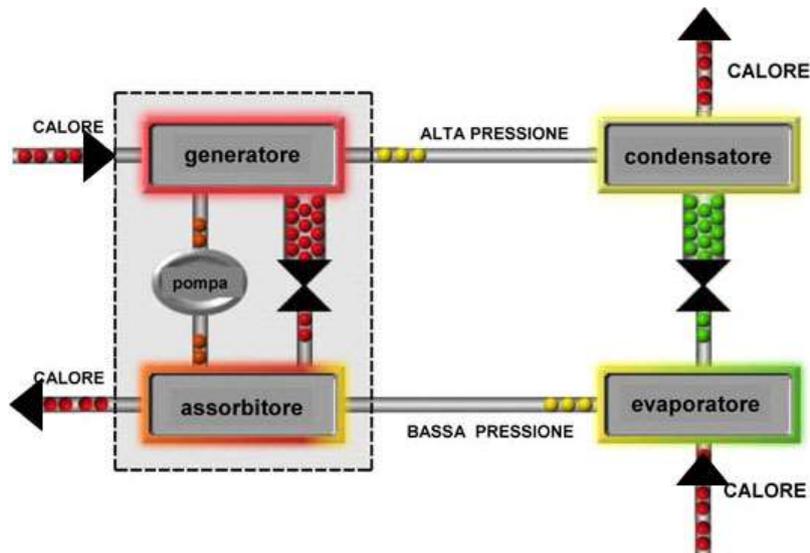


Figura 3.5. Flussi energetici in una pompa di calore ad assorbimento

Durante la generazione, un bruciatore, generalmente a gas, è utilizzato per aumentare la temperatura della soluzione refrigerante-assorbente. Questo innalzamento di temperatura crea la separazione dei due componenti per evaporazione del refrigerante. Dopo la separazione, il fluido refrigerante, in forma di vapore, passa attraverso un rettificatore, dove si separa ulteriormente dall'eventuale residuo d'acqua, per poi entrare nello scambiatore di calore, ovvero il parallelo del condensatore nelle pompe di calore elettriche. In questo scambiatore avviene la condensazione e quindi la cessione di calore dal fluido refrigerante ad un fluido secondario e quindi all'ambiente da riscaldare. A questo punto, il

refrigerante passa attraverso una serie di laminazioni successive, dove diminuisce progressivamente di pressione e dove diminuisce la sua temperatura fino a quella che permetterà al fluido di raffreddare ulteriormente l'ambiente più freddo, sottraendo il calore necessario alla sua evaporazione. A questo punto avvengono una serie di passaggi che permettono di surriscaldare progressivamente il liquido refrigerante all'interno di un pre-assorbitore e di miscelarlo poi con l'acqua, dando così luogo alla fase di assorbimento. Questa trasformazione è fortemente esotermica, ossia per funzionare deve cedere molta energia termica, che viene utilizzata all'interno del pre-assorbitore per preriscaldare la soluzione acqua-refrigerante. Quest'ultima è inviata nuovamente al generatore ed il ciclo frigorifero si ripete.

Le GAHP oggi maggiormente utilizzate sono quelle con ciclo ammoniaca-acqua o bromuro di litio-acqua:

- *Ammoniaca – acqua*: l'ammoniaca in fase vapore che lascia il generatore non è pura. Pertanto, deve essere purificata in un cosiddetto raddrizzatore prima di entrare nel condensatore. Inoltre, vi è spesso uno scambiatore di calore tra il generatore e l'assorbitore al fine di diminuire la quantità di calore necessaria per ottenere ammoniaca in fase vapore nel generatore e quindi aumenta l'efficienza del ciclo [114].
- *Bromuro di litio – acqua*: l'acqua agisce come refrigerante. In questo tipo di sistema è l'acqua da fungere da refrigerante, per questo motivo i sistemi LiBr-acqua non possono avere temperature dell'evaporatore molto basse. In pratica la temperatura minima raggiungibile dell'evaporatore è di circa 4 °C. Motivo per cui le pompe di calore LiBr-acqua non possono utilizzare l'aria esterna come fonte di calore [115].

L'efficienza delle pompe di calore ad assorbimento viene misurata in GUE³⁰, ovvero il rapporto tra l'energia ceduta all'ambiente e l'energia fornita al bruciatore. Il valore di questo rapporto varia a seconda della pompa di calore utilizzata e delle condizioni operative, ma si attesta generalmente intorno ad 1.6, un valore più basso rispetto a quello del COP nelle pompe di calore tradizionali, che si attesta generalmente intorno a 4. Questa tecnologia è stata originariamente sviluppata per la fornitura di acqua refrigerata, ma il suo coefficiente di prestazione supera di poco lo 0.7, a meno che non venga adottato un layout multistadio. Tuttavia, grazie all'inversione del ciclo del refrigerante, le moderne GAHP sono in grado di fornire calore con un COP superiore all'unità [116]. Tali macchine possono inoltre essere integrate con altre fonti di energia rinnovabile o con un cascame termico per migliorare l'efficienza complessiva del sistema e ridurre il consumo di energia primaria fossile [117][118].

³⁰ Gas Utilization Efficiency

È opportuno notare che, quando c'è una notevole differenza di temperatura tra l'ambiente da riscaldare e l'ambiente dal quale prelevare calore, per esempio quando si vuole riscaldare un ambiente con temperature esterne rigide, è necessario più lavoro per trasferire il calore. Se la pompa di calore è all'esterno, è possibile che il COP di una macchina elettrica scenda anche sotto l'unità e che l'umidità dell'aria tenda a ghiacciarsi sulle alette del dispositivo con conseguente necessità di un ciclo di sbrinamento. Per le pompe di calore ad assorbimento, dato il particolare ciclo termodinamico, non vi sono particolari limiti di temperatura esterna ed il GUE rimane a valori costanti, anche se la temperatura esterna scende a -20 °C [119].

Le pompe di calore ad assorbimento offrono quindi una soluzione ad alta efficienza, anche in condizioni in cui gli apparecchi tradizionali non garantiscono livelli di efficienza accettabili, senza richiedere peraltro particolari accorgimenti tecnici. Lo stesso vale per la temperatura di mandata che possono raggiungere. Le GAHP possono fornire acqua calda fino a 70 °C mantenendo invariate le prestazioni e questo ne permette l'utilizzo in tutti i sistemi di distribuzione ad alta temperatura, ad oggi ancora molto diffusi. Infatti, nonostante il processo di elettrificazione dei consumi termici degli ultimi anni, tali dispositivi dovrebbero essere preferiti in quelle situazioni che presentano sistemi di distribuzione ad alta temperatura (per esempio radiatori) dove le pompe di calore elettriche a compressione di vapore presentano basse prestazioni. Per questo motivo, sono tipicamente adatte agli interventi di ristrutturazione degli edifici dove è richiesta un'elevata temperatura dell'acqua di alimentazione [120].

4. TEST RIG E METODOLOGIA D'INDAGINE

Lo scopo di questo lavoro è stato quello di studiare come l'arricchimento di idrogeno possa influenzare il funzionamento di un GAHP commerciale, proponendo un modello analitico basato su dati sperimentali. Si è quindi reso necessario lo sviluppo di un modello analitico di una pompa di calore commerciale ad assorbimento a gas che utilizza acqua come sorgente esterna, al fine di simularne le prestazioni energetiche. In particolare, sono stati calcolati i parametri operativi più rilevanti quando la pompa di calore è alimentata con miscele di H₂NG. Il dispositivo di riferimento è stato prodotto da Robur Company (modello GAHP-WS), caratterizzato da una potenza termica nominale di 35.8 kW quando la GAHP opera nelle condizioni tipiche della sua certificazione (temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 65°C, temperatura dell'acqua in ingresso all'evaporatore pari a 10°C). In tali condizioni il GUE nominale è di 1.42. La coppia refrigerante/assorbente è costituita da una soluzione di acqua e ammoniaca. La Tabella 4.1 riporta i dati tecnici.

Classe di efficienza energetica stagionale del riscaldamento d'ambiente (ErP)	Applicazione a media temperatura (55 °C)	A++
Potenza termica unitaria	W10W65	35.8 kW
Efficienza GUE	W10W65	142%
Temperatura mandata acqua riscaldamento	massima per riscaldamento	65°C
Salto termico	Nominale	10°C
Portata acqua riscaldamento	Nominale	3570 l/h
	Massima	4000 l/h
	minima	1400 l/h
Temperatura aria ambiente (bulbo secco)	Massima	45°C
	Minima	0°C
Potenza recuperata sorgente rinnovabile	W10W65	10.6 kW
Portata acqua sorgente rinnovabile	Nominale	2850 l/h
	Massima	4700 l/h
	Minima	2300 l/h
Consumo gas	Metano (G20)	2.72 m ³ /h
Fluido frigorifero	Ammoniaca R717	7.7 kg
	Acqua H ₂ O	10kg

Tabella 4.1. Dati tecnici Robur GAHP_WS

La Figura 4.1 illustra lo schema funzionale della Robur GAHP-WS.

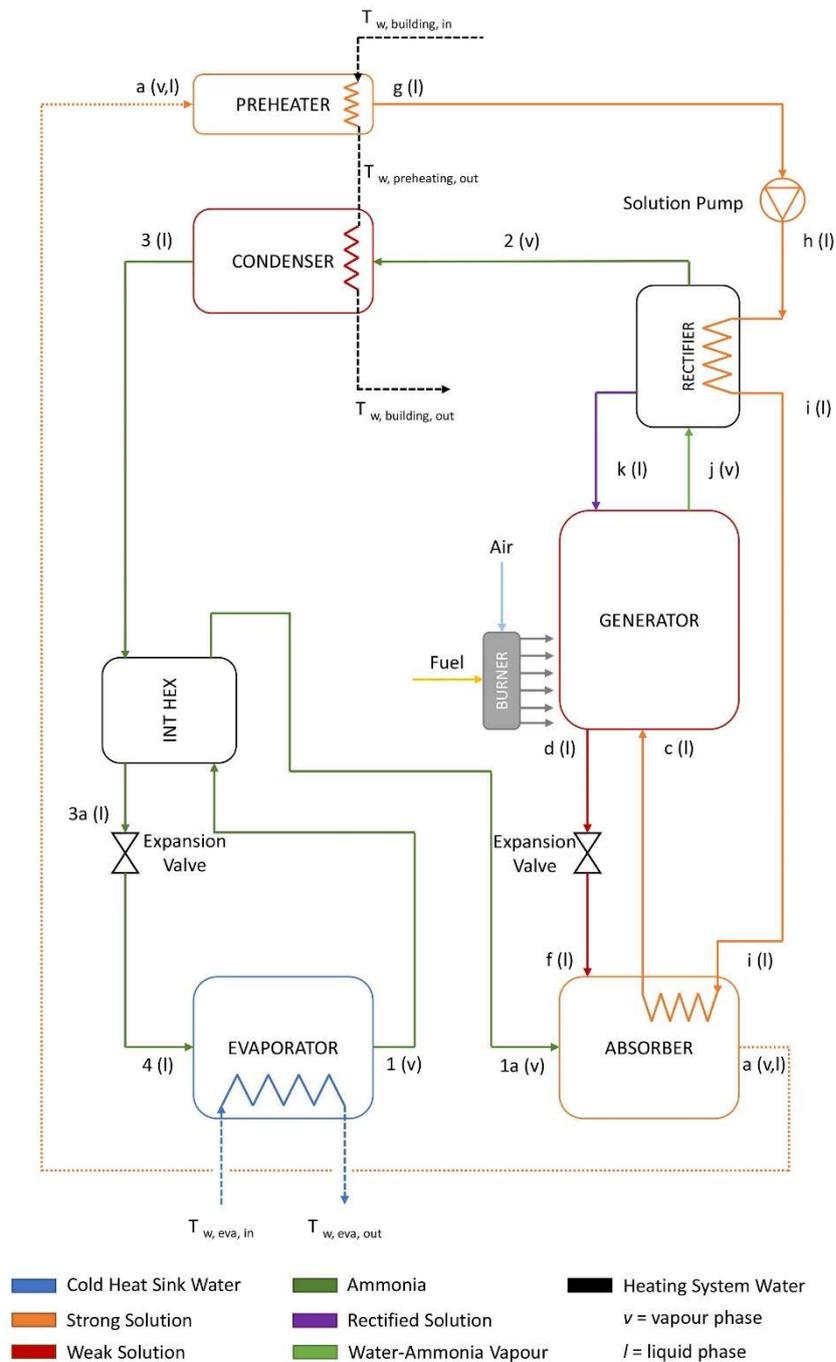


Figura 4.1. Schema funzionale della Robur GAHP-WS

Facendo riferimento alla Figura 4.1, allo stato 1a l'ammoniaca in fase di vapore passa attraverso l'assorbitore, dove viene diluita e poi viene miscelata con la soluzione debole proveniente dal generatore (flusso f). La soluzione debole è una miscela di acqua e ammoniaca, dove generalmente la concentrazione di acqua è maggiore di quella di ammoniaca. All'interno dell'assorbitore si verifica una reazione chimica esotermica, per cui è necessario rimuovere il calore rilasciato. A tal fine, viene installato uno scambiatore di calore per preriscaldare la soluzione forte (cioè dallo stato i allo stato

c). Grazie a questa architettura di recupero è possibile ridurre il consumo di combustibile, aumentando l'efficienza della pompa di calore. A valle dell'assorbitore è possibile notare una soluzione bifase, caratterizzata da un'elevata temperatura e quindi utilizzata per il recupero di calore. Tale recupero avviene all'interno del preriscaldatore, dove la soluzione bifase viene raffreddata fino alle condizioni di saturazione, condensando anche la parte di vapore rimanente. La pompa della soluzione aumenta la pressione di esercizio della soluzione forte (flusso g), partendo dalle condizioni di esercizio dell'evaporatore. In questo modo, la soluzione liquida (dallo stato h) passa attraverso il raddrizzatore dove viene riscaldata (stato i) e infine passa allo scambiatore di calore dell'assorbitore. In questo modo, è possibile condensare l'umidità residua (stato k) proveniente dal generatore allo stato j. In questo modo, l'ammoniaca pura lascia il raddrizzatore verso il condensatore (cioè lo stato 2) in modo da completare il rilascio di calore all'utente finale. Il bruciatore a gas fornisce energia termica per separare il più possibile l'ammoniaca dall'acqua. Tuttavia, allo stato j l'ammoniaca non è ancora completamente pura. Dal lato inferiore del generatore, la soluzione debole ad alta pressione viene inviata ad una valvola di espansione per ripristinare la giusta concentrazione di soluzione all'interno dell'assorbitore, per chiudere il ciclo termodinamico. Per quanto riguarda il condensatore, va notato che il vapore di ammoniaca allo stato 2 è leggermente surriscaldato. Pertanto, all'interno del condensatore è necessario recuperare il calore sensibile e latente per ottenere il set point di temperatura dell'acqua di alimentazione. Infine, un ulteriore scambiatore di calore rigenerativo viene utilizzato per raffreddare l'ammoniaca a valle del condensatore e per riscaldare il vapore di ammoniaca in uscita dall'evaporatore. Ovviamente, nell'evaporatore avviene un cambiamento di fase, estraendo calore a bassa temperatura dalla fonte d'acqua cui è collegata.

La campagna sperimentale è stata condotta presso il laboratorio di microgenerazione distribuita dell'università Sapienza. La pompa di calore è stata testata in condizioni operative reali in modalità di riscaldamento, alimentando la batteria di scambio del sistema di ventilazione a servizio del laboratorio. I test si riferiscono ad un ampio arco di tempo nel corso della stagione invernale. I parametri di funzionamento sono stati rilevati da un PLC virtuale, di cui è dotata la pompa di calore, e il tempo di campionamento è stato fissato a 15 minuti. I parametri, registrati dal PLC, sono stati la temperatura di mandata e ritorno dell'acqua, la temperatura dell'aria esterna, la temperatura della soluzione acqua-ammoniaca e la temperatura delle alette del generatore. Il sistema di distribuzione è dotato di due valvole elettroniche a due vie in grado di tenere sotto controllo i valori di portata e di calcolare potenza termica ed energia. Questi dispositivi sono stati prodotti dall'azienda Belimo e sono stati installati nel circuito idraulico primario e secondario dell'utenza. I dati sono registrati con un tempo di campionamento pari a 1 minuto ed accessibili anche da remoto.

Il carico termico si riferisce quindi ad un edificio a bassa efficienza utilizzato come laboratorio universitario. Il sistema HVAC fornisce riscaldamento all'ambiente interno per mezzo di una batteria di scambio che opera con una temperatura dell'acqua di alimentazione compresa tra 50°C e 60°C. Pertanto, la campagna sperimentale è stata condotta fissando due diversi set point, ovvero temperature dell'acqua di mandata pari a 60°C e 55°C, in modo tale da poter ottimizzare il funzionamento del modello analitico a temperature diverse da quelle nominali. Inoltre, sono state utilizzate miscele di H₂NG per alimentare la GAHP in entrambe le condizioni operative, con una frazione di idrogeno variabile da 0% vol. a 25% vol. L'idrogeno necessario è stato prodotto in loco da un elettrolizzatore AEM prodotto dall'azienda Enapter. L'elettricità dedicata alla produzione di idrogeno proviene dall'impianto FV/T situato sul tetto del laboratorio e dalla rete elettrica nazionale.

La capacità nominale dell'elettrolizzatore è di 0.5 Nm³/h. La Tabella 4.2 riporta le principali specifiche tecniche.

Produzione	500 NL/h, 1.0785 kg/24h
Purezza idrogeno in uscita	35 bar: 99.9% (1000 - 1500 ppm H ₂ O) 8 bar: > 7000 - 9000 ppm H ₂ O
Pressione in uscita	Fino a 35 bar
Potenza	2.4 kW
Potenza di picco	3 kW
Massimo calore dissipato	1 kW
Alimentazione	200 - 240 V(AC), 50/60 Hz
Massima conduttività dell'acqua in ingresso	20 µS/cm a 25 °C
Consumo d'acqua	~ 400 mL/h
Temperatura ambiente di esercizio	5 °C a 45 °C
Umidità ambiente di esercizio	Fino a 95%
IP	IP20
Dimensioni	482mm×635mm×266 mm
Peso	38 kg

Controllo e monitoraggio	Tramite app Enapter EMS via 2.4 GHz Wi-Fi e bluetooth, Modbus TCP via ethernet
Conformità	CE (2006/42/CE), S.E.P. Classified (2014/68/EU PED), EN ISO 12100, IEC 61508, EN IEC 61000-6-3, EN IEC 61000-6-2, ISO 22734

Tabella 4.2. Caratteristiche e specifiche tecniche dell'elettrolizzatore Enapter AEM EL 4.0

L'idrogeno prodotto è immediatamente utilizzabile, evitando dispositivi di stoccaggio, e può essere miscelato con gas naturale. La composizione della miscela desiderata è gestita da un ulteriore PLC mediante due misuratori di portata massica, le cui caratteristiche sono riportate in Tabella 4.3.

Componente	Range di misura	Precisione
Bronkhorst H ₂ misuratore di portata massica	0-1.5 Nm ³ /h	±0.5% RD plus ±0.1% FS
Bronkhorst GN misuratore di portata massica	0-20 Nm ³ /h	±0.5% RD plus ±0.1% FS
PT100 Alta temperatura	-60 + 600 °C	±0.3 °C @ 0 °C
PT100 Bassa temperatura	-30 + 200 °C	±0.15 °C @ 0 °C

Tabella 4.3. Caratteristiche dei misuratori utilizzati

La validazione del modello analitico sviluppato è stata condotta su quattro principali output: consumo di combustibile, GUE, potenza termica prelevata dalla sorgente rinnovabile (pozzo freddo) e temperatura d'uscita dell'acqua dall'evaporatore.

Il dato reale del consumo di combustibile, in termini di portata, è stato ricavato dalla lettura diretta del valore dal PLC a servizio dell'elettrolizzatore mentre il GUE è stato ricavato come il rapporto di quest'ultima grandezza e la potenza utile ricavata dalla lettura della portata e delle temperature fornite dalla valvola elettronica installata sul circuito primario. La potenza termica prelevata dalla sorgente rinnovabile e la temperatura d'uscita dell'acqua dall'evaporatore sono parametri entrambi ricavati dai dati registrati dalla valvola elettronica installata sul circuito secondario.

Dal punto di vista ambientale, la misura della concentrazione di O₂ nei gas di scarico ha permesso di valutare l'eccesso d'aria in termini di rapporto tra la differenza della quantità d'aria utilizzata per la combustione e la quantità d'aria stechiometrica e la quantità stechiometrica stessa. È stata infine condotta l'analisi ambientale valutando le principali emissioni specifiche di inquinanti al variare della percentuale di H₂ utilizzata in combustione.



Figura 4.2. Analizzatore di gas combustibili TESTO 350-S

La Tabella 4.4 riporta le specifiche tecniche dell'analizzatore fumi utilizzato.

Peso	4,800 g	
Dimensioni	330 x 128 x 438	
Temperatura di lavoro	-5 a 45 °C	
Materiale custodia	plastica ABS	
Classe di protezione	IP40	
Sonde collegabili	1 x sonda temperatura aria comburente; 1 x sonda fumi; 1 x sonda di temperatura; 1 x pressione differenziale	
Colore prodotto	Nero	
Tipo batteria	Litio	
Durata batteria	5 h	
Alimentazione	AC 100-240 V	
Ingresso tensione CC	11 V.....40V	
Portata pompa	1 l/min con controllo di flusso	
Lunghezza tubo flessibile	max 16.2 m	
Memoria	250,000 misure	
Temperatura di stoccaggio	-20 a 50 °C	
Parametro	Campo di misura	Risoluzione
O ₂	0...25 vol.%	0.01 vol.%
CO	0...10,000ppm	1 ppm
CO low	0...500ppm	0.1 ppm
NO	0...4,000ppm	1 ppm
NO low	0...300ppm	0.1 ppm
NO ₂	0...500ppm	0.1ppm
CO ₂	0...50 vol.%	0.01 vol. % 0.1 vol. %
Pressione differenziale 1	-40...40hPa	0.01 hPa
Pessione differenziale 2	-200...200hPa	0.1 hPa
NTC (incorporato fisso)	-20...50°C	0.1 °C
Parametro	Precisione	Tempo di risposta
O₂	±0,2 vol. %	<20s
CO	±10ppm (0...199ppm)	<40s

CO low	±2ppm (0...39,9ppm CO) ±5% d. v.m. (fascia restante)	<30s
NO	±5ppm (0...99ppm) ±5% d. v.m. (100...1999,9ppm) ±10% d. v.m. (fascia restante)	<30s
NO low	±2ppm (0...39,9ppm) ±5% d. v.m. (fascia restante)	<30s
NO₂	±5ppm (0...99,9ppm) ±5% d. v.m. (fascia restante)	<40s
CO₂	±0,3vol.% ±1% d. v.m. (0...25 vol.%) ±0,5vol.% ±1,5% d. v.m. (fascia restante)	<10s

Tabella 4.4. Specifiche analizzatore fumi TESTO 350-S

5. MODELLO MATLAB-SIMULINK

Il modello di simulazione è stato sviluppato in ambiente MATLAB-SIMULINK implementando le equazioni di bilancio di massa ed energia di tutti i componenti, ovvero evaporatore, assorbitore, generatore, raddrizzatore, condensatore, preriscaldatore, scambiatore di calore interno, valvola di espansione e pompa di soluzione. Il modello presenta sei input principali: la potenza termica da fornire all'utente finale, la portata massica dell'acqua e la temperatura dell'acqua in ingresso all'evaporatore (pozzo freddo), la temperatura dell'acqua e la differenza di temperatura richiesta dall'utenza (pozzo caldo) e l'eccesso d'aria in termini di λ . In questo modo, è in grado di valutare il consumo di combustibile, il GUE, la potenza termica richiesta dall'evaporatore e la temperatura dell'acqua in uscita dall'evaporatore. Il GUE è stato ricavato come il rapporto tra la potenza fornita all'utenza (P_{load}) e la potenza chimica del combustibile (P_{fuel}), come riportato nell'Equazione 5.1.

$$GUE = \frac{P_{load}}{P_{fuel}} \quad (5.1)$$

Per valutare correttamente alcuni parametri termodinamici sconosciuti, sono state fatte delle ipotesi tecniche relative a ciascun componente. Tali valori sono stati delineati in una panoramica sistematica nella Tabella 5.1.

Componenti	Parametri					
Evaporatore	$\dot{m}_{w,eva}$ [kg/s]	$T_{w,eva,in}$ [°C]	UA_{eva} [kW/K]			
	0.50	Valore misurato	2.25			
Assorbitore	T_{sat} [°C]	ΔT_{c-f} [°C]				
	$T_{w,out} + 5$ [121]	5				
Generatore	T_{gen} [°C]	$\Delta T_{gen,weak}$ [°C]	$\Delta T_{gen,vap}$ [°C]	$\epsilon_{exchange}$	η_{burner} [%]	λ
	178	15 [122]	15	0.54	94	Valore misurato
Rettificatore	T_{rect} [°C]	$\Delta T_{rect,vap}$ [°C]	y_j			
	76 [122]	20 [122]	0.96 [121]			
Condensatore	$\Delta T_{w,load}$ [°C]	$\Delta T_{cond, NH3}$ [°C]	P_{load}	UA_{cond} [kW/K]		
	Valore misurato	30	Valore misurato	2.73		
Preriscaldatore	$T_{w,out}$ [°C]	ΔT_{sub} [°C]	T_{sat} [°C]			
	55 or 60	5	$T_{w,out} + 5$ [121]			
Scambiatore di calore interno	ΔT_{1a-3} [°C]					
	20 [122]					
Pompa di soluzione	$\eta_{is,pump}$ [%]	η_{mech} [%]				
	60 [123]	98 [121]				

Tabella 5.1. Assunzioni e parametri del modello analitico

5.1 EVAPORATORE

La potenza termica prelevata dal pozzo freddo ($P_{\text{cold source}}$) può essere calcolata come segue:

$$P_{\text{th,cold source}} = \dot{m}_{\text{NH}_3} * l_{\text{h,NH}_3} \quad (5.2)$$

dove la portata di ammoniaca (\dot{m}_{NH_3}) è calcolata dal bilancio termico del condensatore, mentre il calore latente dell'ammoniaca ($l_{\text{h,NH}_3}$) è funzione della pressione di esercizio dell'evaporatore (p_{eva}). Tale pressione può essere calcolata con l'equazione di Antoine, che dipende dalla temperatura di saturazione dell'ammoniaca all'interno dell'evaporatore (T_1), secondo l'Equazione 5.3. Tuttavia, la temperatura di saturazione non è nota e può essere valutata con il cosiddetto metodo ϵ -NTU per lo scambiatore di calore, come riportato nell'Equazione 5.4.

$$\ln p_{\text{eva}} = 10.3279 - \frac{2132.5}{T_1 - 32.98} \quad (5.3)$$

$$T_1 = \frac{T_{\text{w,eva,out}} - T_{\text{w,eva,in}} * e^{-NTU_{\text{eva}}}}{(1 - e^{-NTU_{\text{e}}})} \quad (5.4)$$

$$NTU_{\text{eva}} = \frac{UA_{\text{eva}}}{\dot{m}_{\text{w,eva}} * Cp_{\text{w}}} \quad (5.5)$$

Una volta determinati p_{eva} e T_1 , è possibile dedurre il valore dell'entalpia specifica allo stato 1 (h_1).

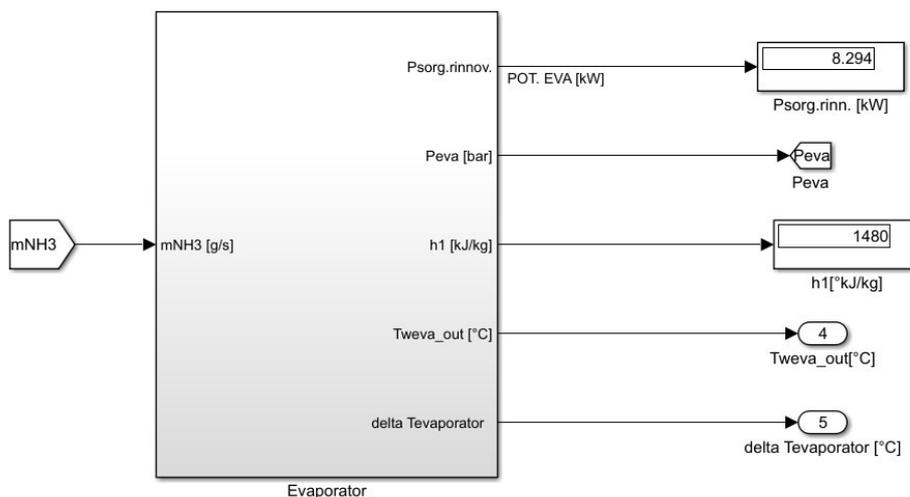


Figura 5.1. Blocco simulink "Evaporatore"

5.2 ASSORBITORE

Le concentrazioni delle soluzioni forti e deboli sono calcolate per interpolazione lineare, poiché dipendono dalla pressione e dalla temperatura secondo il diagramma di Othmer relativo alla soluzione acqua-ammoniaca [124]. In particolare, la concentrazione della soluzione forte (x_{strong}) è correlata alla pressione operativa dell'evaporatore (p_{eva}) e alla temperatura di saturazione (T_{sat}), mentre la concentrazione della soluzione debole (x_{weak}) dipende dalla pressione del condensatore (p_{cond}) e dalla temperatura del generatore (T_{gen}). Il bilancio di massa per calcolare la portata massica della soluzione forte (\dot{m}_{strong}) e debole (\dot{m}_{weak}) è riportato nell'Equazione 5.6 e nell'Equazione 5.7.

$$\dot{m}_{\text{strong}} = \frac{\dot{m}_{\text{NH}_3} (1 - x_{\text{weak}})}{(x_{\text{strong}} - x_{\text{weak}})} \quad (5.6)$$

$$\dot{m}_{\text{weak}} = \dot{m}_{\text{strong}} - \dot{m}_{\text{NH}_3} \quad (5.7)$$

La temperatura allo *stato c* (T_c) viene calcolata sfruttando una delle ipotesi tecniche secondo l'Equazione 5.8.

$$T_c = T_f - \Delta T_{c-f} \quad (5.8)$$

dove la temperatura allo *stato f* (T_f) è funzione della concentrazione della soluzione debole (x_{weak}) e della pressione di evaporazione (p_{eva}). Ciò premesso, essa può essere determinata mediante un'equazione empirica reperita in letteratura [124].

$$T(p, x) = T_0 \sum_i a_i (1 - x)^{m_i} \left[\ln \left(\frac{p_0}{p} \right) \right]^{n_i} \quad (5.9)$$

Infine, l'entalpia della soluzione bifase allo *stato a* (h_a) può essere facilmente dedotta dall'equazione di bilancio energetico (Equazione 5.10), ipotizzando l'assorbitore adiabatico.

$$h_a = \frac{\dot{m}_{\text{NH}_3} * h_{1a} + \dot{m}_{\text{weak}} * h_f + \dot{m}_{\text{strong}} * h_i - \dot{m}_{\text{strong}} * h_c}{\dot{m}_{\text{strong}}} \quad (5.10)$$

L'entalpia specifica allo *stato c* (h_c) è una funzione della concentrazione della soluzione forte (x_{strong}) e della temperatura T_c . Anche in questo caso, i valori numerici possono essere calcolati mediante una correlazione empirica [124].

$$h(T, x) = h_0 \sum_i a_i \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right)^{m_i} * x^{n_i} \quad (5.11)$$

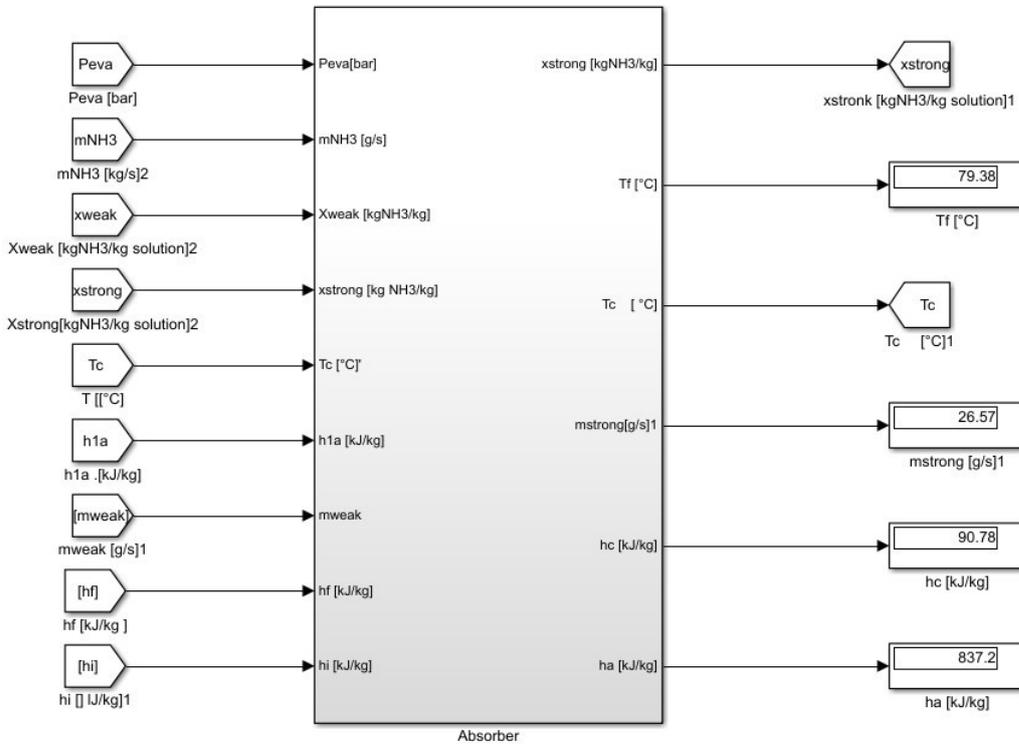


Figura 5.2. Blocco simulink "Assorbitore"

5.3 GENERATORE

Il generatore è caratterizzato da una temperatura interna variabile e da una temperatura uniforme che presenta un gradiente termico verticale di 30°C circa. La temperatura di uscita della soluzione debole allo stato *d* ($T_{gen,weak,out}$) e la temperatura di uscita del vapore allo stato *j* ($T_{gen,vap,out}$) sono stati calcolati come segue:

$$T_{gen,weak,out} = T_{gen} - \Delta T_{gen,weak} \quad (5.12)$$

$$T_{gen,vap,out} = T_{gen} - \Delta T_{gen,vap} \quad (5.13)$$

Una volta note la temperatura di uscita della soluzione debole e la concentrazione allo stato *d*, l'entalpia specifica ($h_d = h_f$) viene calcolata con l'Equazione 5.11. Diversamente, allo stato *j*, l'entalpia specifica dell'ammoniaca (h_j) si riferisce allo stato di vapore, per cui è stata utilizzata un'ulteriore correlazione empirica (Equazione 5.14) [124].

$$h(T, y) = h_0 \sum_i a_i \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)^{m_i} * (1 - y)^{\frac{n_i}{4}} \quad (5.14)$$

In accordo con la letteratura, è ragionevole assumere che la portata massica di ammoniaca (\dot{m}_j), allo stato di vapore in uscita dal generatore, sia caratterizzata da una frazione di massa pari a 0.92 kg di ammoniaca per kg di soluzione [125]. Quindi, fissata l'efficacia dello scambiatore di calore ($\epsilon_{\text{exchange}}$), l'energia fornita dal bruciatore (P_{fuel}) può essere determinata dall'Equazione 5.15.

$$P_{\text{fuel}} = \frac{\dot{m}_j * h_j + \dot{m}_{\text{weak}} * h_d - \dot{m}_{\text{strong}} * h_c - \dot{m}_k * h_k}{\epsilon_{\text{exchange}} * \eta_{\text{burner}}} \quad (5.15)$$

La portata massica dei gas di scarico (\dot{m}_{exhaust}) e la portata massica del combustibile (\dot{m}_{fuel}) sono calcolate dal bilancio energetico all'interno della camera di combustione.

$$\dot{m}_{\text{exhaust}} = \frac{P_{\text{fuel}}}{C_{p,\text{exhaust}} * [T_{\text{comb}} - (T_{\text{gen}} + 10)]} \quad (5.16)$$

$$T_{\text{comb}} = (T_{\text{gen}} + 10) + \frac{\text{LHV}_{\text{fuel}} * \eta_{\text{burner}}}{(\alpha_{\text{st}} * \lambda + 1) * C_{p,\text{exhaust}}} \quad (5.17)$$

$$\dot{m}_{\text{fuel}} = \frac{P_{\text{fuel}}}{\text{LHV}_{\text{fuel}} * \eta_{\text{burner}}} \quad (5.18)$$

Il calore specifico a pressione costante dei gas di scarico ($c_{p,\text{exhaust}}$) è calcolato dalla media ponderata del calore specifico a pressione costante relativo a ciascun sottoprodotto della combustione ($c_{p,i}$). Per i calcoli, è stata considerata una composizione semplificata dei gas di scarico, dove (w_i) è la frazione di massa e sono stati presi in considerazione solo H₂O, CO₂, N₂ e O₂. Inoltre, i valori del calore specifico a pressione costante sono stati calcolati come funzione dipendente dalla temperatura mediante la formula binomiale di Langen.

$$c_{p,\text{exhaust}} = \sum_i c_{p,i} * w_i \quad (5.19)$$

$$c_{p,i} = a + b * T(\text{K}) \quad (5.20)$$

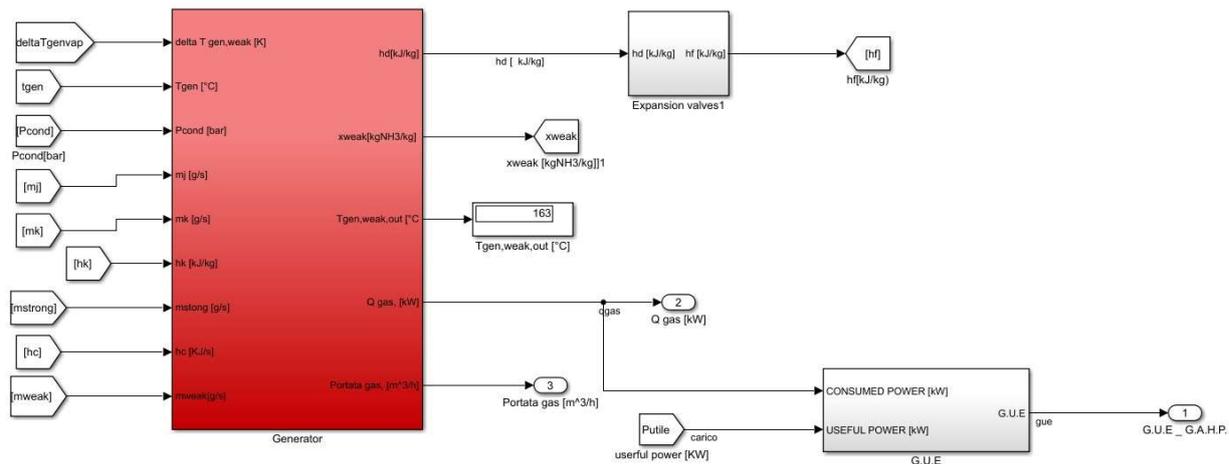


Figura 5.3. Blocco simulink “Generatore”

5.4 RETTIFICATORE

All'interno di questo componente, la composizione del flusso rettificato (x_k) è correlata alla pressione di esercizio del condensatore (p_{cond}) e alla temperatura del raddrizzatore (T_{rect}). Come riportato nel precedente paragrafo, tali valori sono stati dedotti mediante l'utilizzo del diagramma di Othmer [126]. Partendo dal bilancio di massa è possibile calcolare la portata massica della soluzione rettificata (\dot{m}_k) che ritorna al generatore mediante l'Equazione 5.21. Quindi, il valore dell'entalpia specifica della soluzione forte (h_i) all'uscita dal raddrizzatore (cioè allo *stato i*) può essere dedotto riorganizzando il bilancio energetico del raddrizzatore secondo l'Equazione 5.22.

$$\dot{m}_k = \frac{\dot{m}_j(1-y_i)}{(1-x_k)} \quad (5.21)$$

$$h_i = \frac{\dot{m}_j h_j - \dot{m}_k h_k + \dot{m}_{strong} h_h - \dot{m}_{NH_3} h_2}{\dot{m}_{strong}} \quad (5.22)$$

È importante sottolineare che l'entalpia specifica allo *stato 2* (h_2) e k (h_k) sono già state determinate rispettivamente con l'Equazione 5.14 (assumendo $y = 1$) e con l'Equazione 5.11.

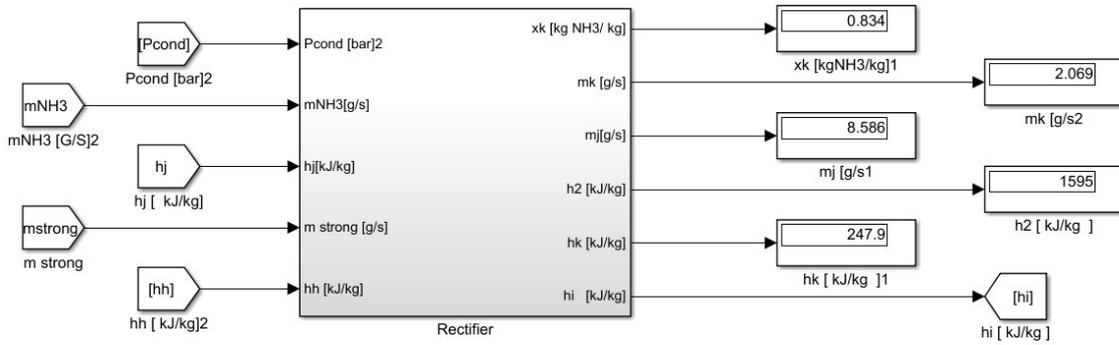


Figura 5.4. Blocco simulink "Rettificatore"

5.5 CONDENSATORE

La portata massica di ammoniaca (\dot{m}_{NH_3}) viene calcolata immediatamente a partire dalla potenza termica, che è il primo input del modello GAHP. Il bilancio energetico del condensatore tiene conto del trasferimento di calore sensibile e latente, per cui la portata massica di ammoniaca è possibile ricavare come:

$$\dot{m}_{\text{NH}_3} = \frac{P_{\text{load}}}{(c_{p,\text{NH}_3} * \Delta T_{\text{cond},\text{NH}_3}) + l_{h,\text{NH}_3}} \quad (5.23)$$

La pressione operativa dell'evaporatore (p_{cond}) è stata determinata utilizzando lo stesso approccio applicato al condensatore. Infatti, la (T_3) può essere valutata con il metodo ϵ -NTU e il valore della pressione di esercizio si ottiene utilizzando l'equazione di Antoine (Equazione 5.3).

$$T_3 = \frac{T_{w,\text{out}} - T_{w,\text{preheater,out}} * e^{-NTU_{\text{cond}}}}{(1 - e^{-NTU_c})} \quad (5.24)$$

$$NTU_{\text{cond}} = \frac{UA_{\text{cond}}}{\dot{m}_{w,\text{cond}} * c_{p_w}} \quad (5.25)$$

$$\dot{m}_{w,\text{cond}} = \frac{P_{\text{load}}}{c_{p_w} * \Delta T_{w,\text{load}}} \quad (5.26)$$

Di conseguenza, una volta noti p_{cond} e T_3 , il valore dell'entalpia specifica dell'ammoniaca (h_3) a valle del condensatore può essere facilmente valutata.

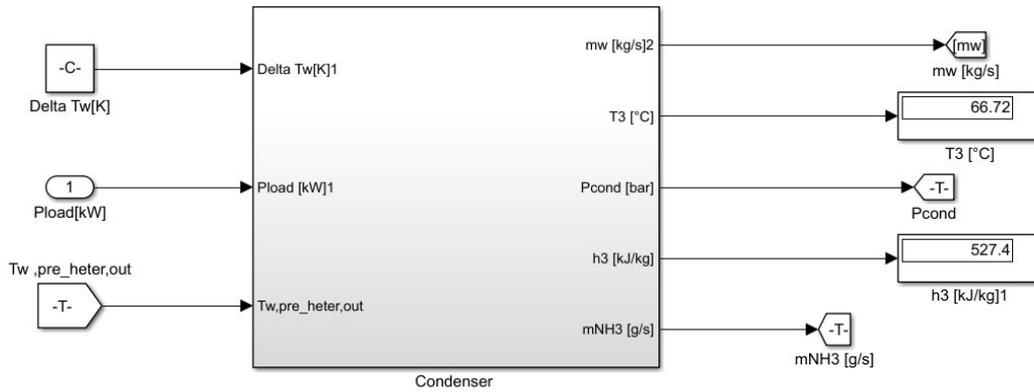


Figura 5.5. Blocco simulink "Condensatore"

5.6 PRERISCALDATORE

La temperatura della soluzione forte allo *stato g* (T_g) è definita come segue:

$$T_g = T_{\text{sat}} - \Delta T_{\text{sub}} \quad (5.27)$$

Si noti che i valori di T_g e x_{strong} sono necessari per calcolare l'entalpia specifica allo *stato g* (h_g) mediante l'Equazione 5.11. Successivamente, dal bilancio energetico dello scambiatore di calore, riferito al lato freddo, la temperatura dell'acqua in uscita dal preriscaldatore ($T_{w,\text{preheater,out}}$) si calcola come:

$$T_{w,\text{preheater,out}} = (T_{w,\text{out}} - \Delta T_{w,\text{load}}) + \frac{Q_{\text{solution}}}{C_{p_w} \cdot \dot{m}_{w,\text{cond}}} \quad (5.28)$$

Dove il calore rilasciato dalla soluzione è calcolato in base all'Equazione 5.29.

$$Q_{\text{solution}} = \dot{m}_{\text{strong}}(h_a - h_g) \quad (5.29)$$

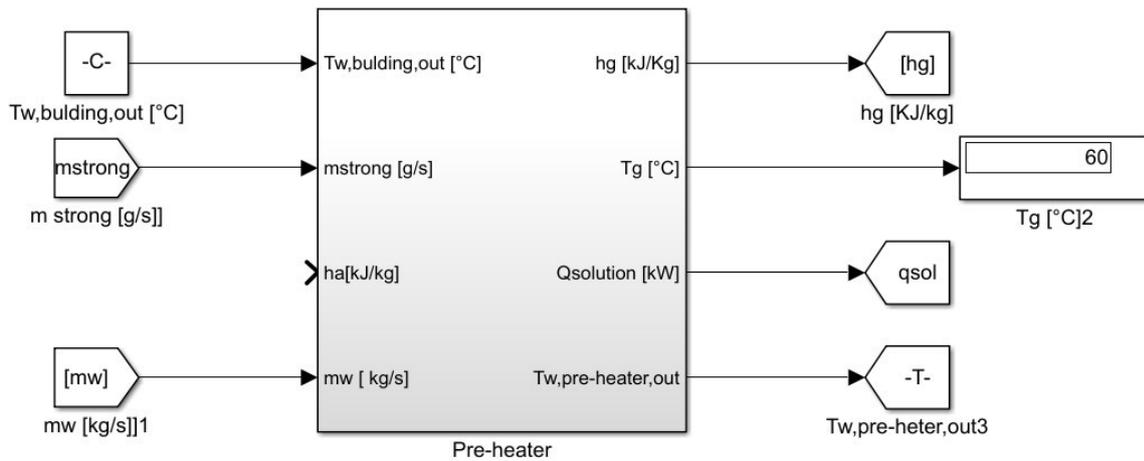


Figura 5.6. Blocco simulink "Preriscaldatore"

5.7 SCAMBIATORE DI CALORE INTERNO

Lo scambiatore di calore rigenerativo è del tipo in controcorrente ed è stato modellato in condizioni adiabatiche.

$$T_{1a} = T_3 - \Delta T_{1a-3} \quad (5.30)$$

Conoscendo il valore della pressione allo *stato 1a* ($p_{1a} = p_{\text{cond}}$), insieme a quello della temperatura (T_{1a}), è possibile calcolare il corrispondente valore di entalpia specifica (h_{1a}). Pertanto, l'entalpia specifica allo *stato 3a* (h_{3a}) deriva dal bilancio energetico secondo l'Equazione 5.31.

$$h_{3a} = h_3 + h_1 - h_{1a} \quad (5.31)$$

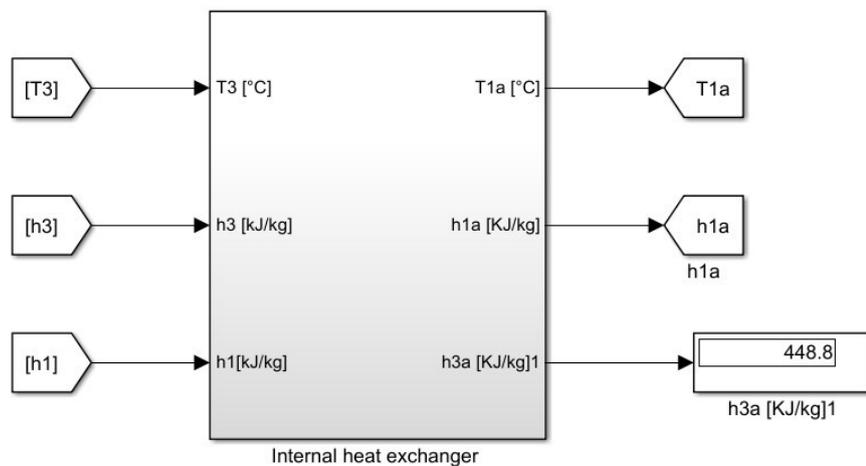


Figura 5.7. Blocco simulink “Scambiatore di calore interno”

5.8 VALVOLA DI ESPANSIONE

La modellazione della valvola di espansione è risultata semplice sotto opportune ipotesi. Infatti, è ben noto come la trasformazione termodinamica possa essere considerata isoentalpica. Detto questo, il flusso di ammoniaca pura liquida, passando attraverso la valvola, diminuisce la sua temperatura e la sua pressione da (p_{cond}) a (p_{eva}). Pertanto, le condizioni termodinamiche dell'ammoniaca in ingresso all'evaporatore sono ora completamente determinate.

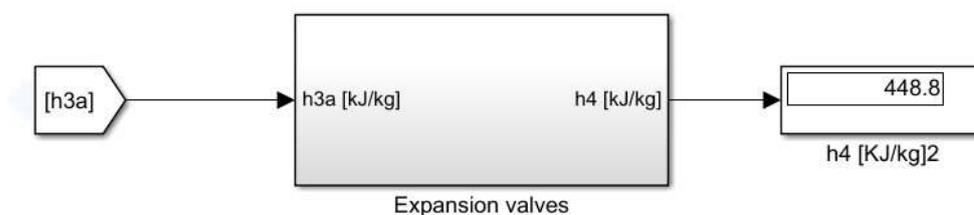


Figura 5.8. Blocco simulink “Valvola di espansione”

5.9 POMPA DI SOLUZIONE

Il lavoro termodinamico associato alla pompa della soluzione ($W_{\text{sol,pump}}$) è utile per valutare l'entalpia specifica della soluzione forte liquida allo *stato h*. Per fare ciò, si può utilizzare l'Equazione 5.32, una volta fatte alcune assunzioni tecniche sull'efficienza isentropica e meccanica, insieme al calcolo del

volume specifico della soluzione forte (v_{sol}). Quest'ultimo dipende dalla frazione di massa ed è stato calcolato mediante un adattamento numerico riportato in letteratura [124].

$$W_{sol,pump} = \frac{v_{sol} * \dot{m}_{strong}(P_{cond} - P_{eva})}{\eta_{is,pump} * \eta_{mech}} \quad (5.32)$$

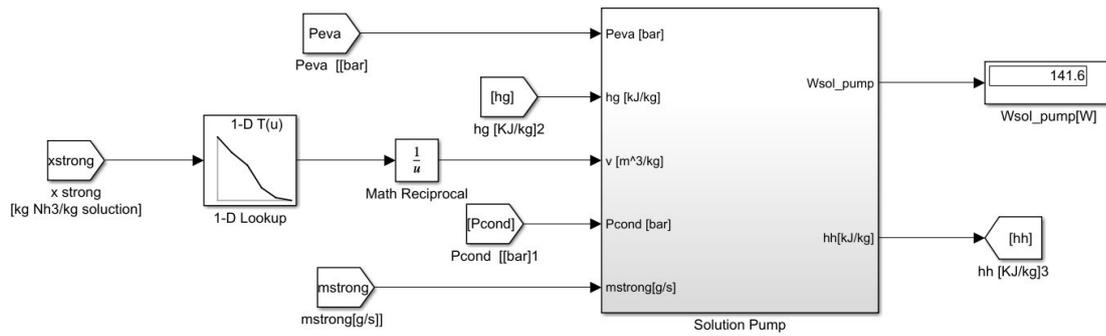


Figura 5.9. Blocco simulink “Pompa di soluzione”

6. VALIDAZIONE DEL MODELLO ANALITICO

La validazione del modello analitico sviluppato in ambiente MATLAB-Simulink della GAHP consente di verificare l'accuratezza del modello, di identificare le limitazioni, di migliorare la qualità dei dati e di migliorare le prestazioni del modello stesso. La validazione del modello aiuta a identificare le limitazioni del modello, ovvero le situazioni in cui il modello potrebbe non funzionare bene. Ciò consente di comprendere le situazioni in cui il modello potrebbe essere meno utile. Inoltre, aiuta a identificare eventuali problemi di qualità dei dati e aiuta a identificare le aree in cui il modello potrebbe essere migliorato. Ciò consente di apportare modifiche al modello per migliorare le sue prestazioni. In questo modo il modello può essere applicato anche ad altre realtà per simulazioni e previsioni in ambito energetico.

La validazione è stata svolta quando la macchina funziona in condizioni operative reali ed è alimentata con combustibili gassosi non convenzionali. Il processo di validazione del modello è stato effettuato raccogliendo e filtrando tutte le serie temporali di dati relativi ai quattro parametri di uscita: la temperatura dell'acqua in uscita dall'evaporatore, la potenza termica prelevata dal pozzo freddo, il consumo di combustibile e l'efficienza della GAHP in termini di GUE. Confrontando i valori previsti con quelli misurati, sono stati calcolati gli errori standard relativi e gli errori standard assoluti associati a tali parametri per ogni set up. Per errore standard relativo si intende il rapporto tra l'errore massimo e il valore medio, generalmente espresso in percentuale, mentre l'errore assoluto viene espresso con la stessa unità di misura del valore della grandezza.

6.1 TEMPERATURA DELL'ACQUA IN USCITA DALL'EVAPORATORE

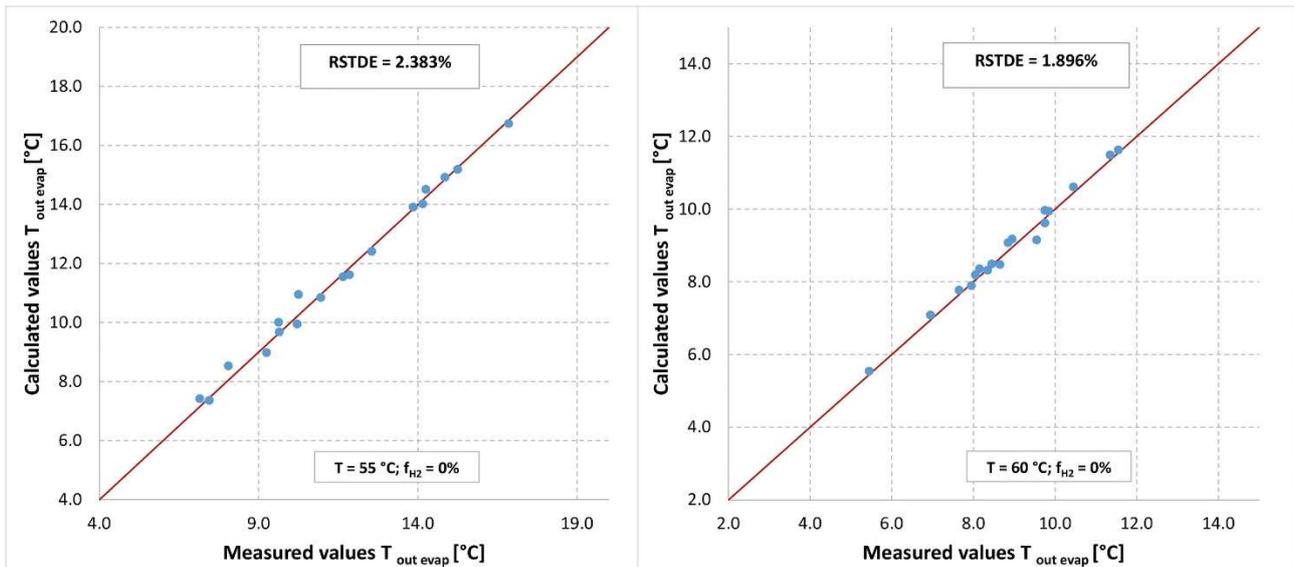


Figura 6.1. Confronto tra valori misurati e quelli calcolati della temperatura dell'acqua in uscita dall'evaporatore: 0%vol. di frazione H₂ e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 55°C (a sinistra); 0%vol. di frazione H₂ e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 60°C (a destra)

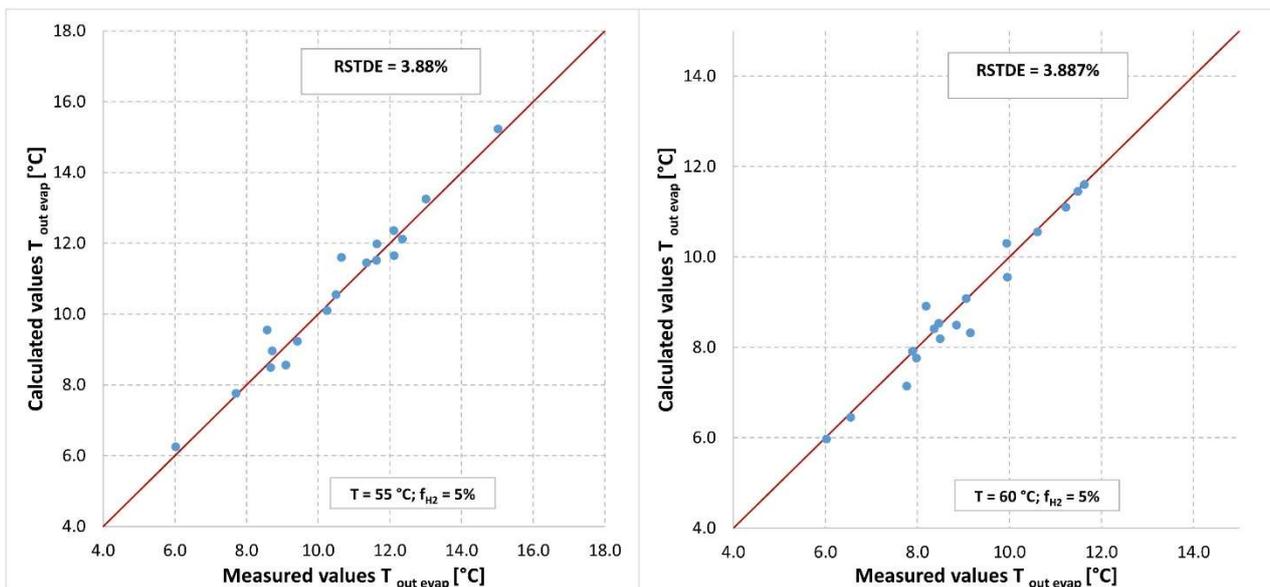


Figura 6.2. Confronto tra valori misurati e quelli calcolati della temperatura dell'acqua in uscita dall'evaporatore: 5%vol. di frazione H₂ e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 55°C (a sinistra); 5%vol. di frazione H₂ e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 60°C (a destra)

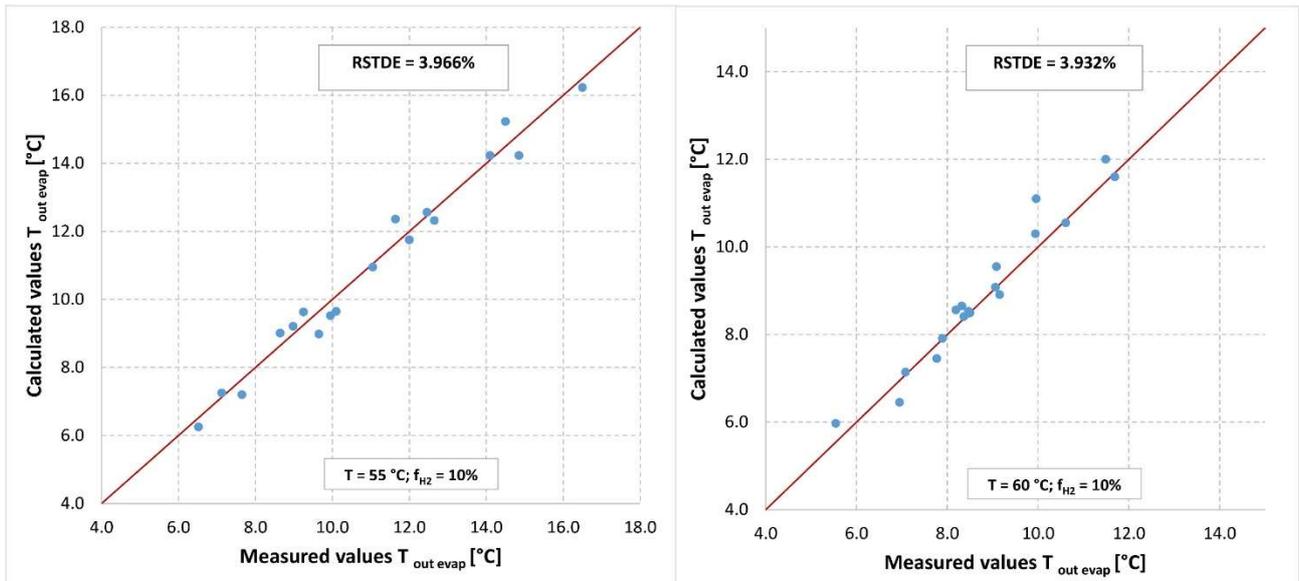


Figura 6.3. Confronto tra valori misurati e quelli calcolati della temperatura dell'acqua in uscita dall'evaporatore: 10%vol. di frazione H_2 e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 55°C (a sinistra); 10%vol. di frazione H_2 e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 60°C (a destra)

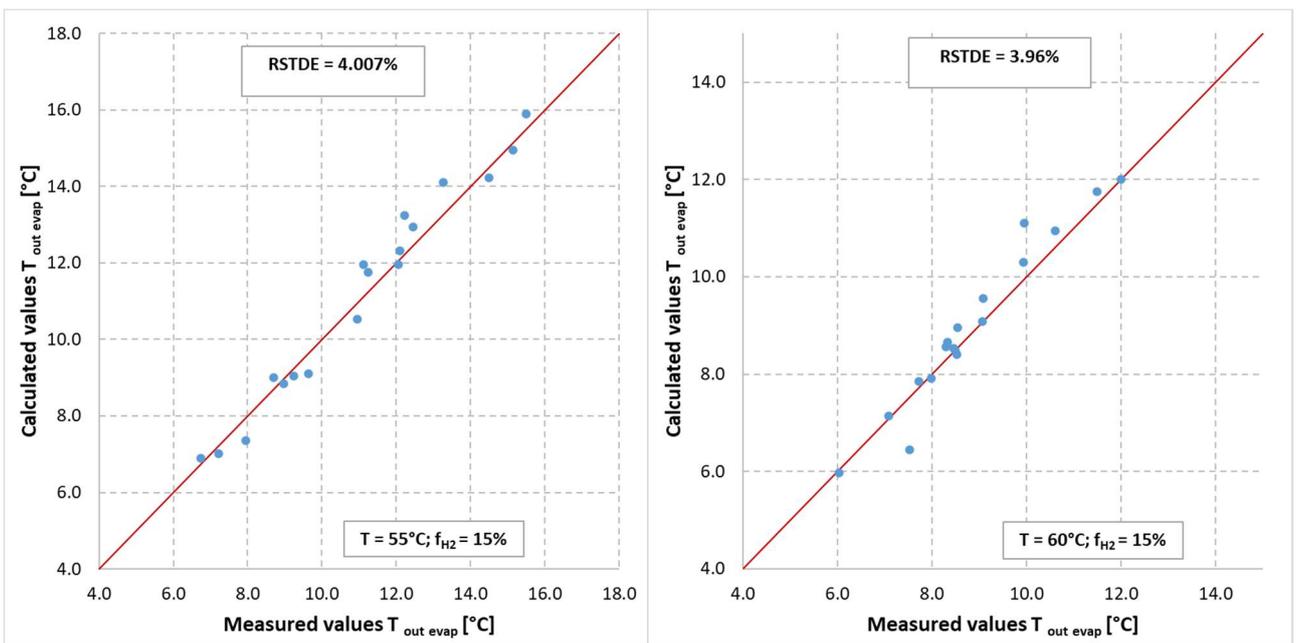


Figura 6.4. Confronto tra valori misurati e quelli calcolati della temperatura dell'acqua in uscita dall'evaporatore: 15%vol. di frazione H_2 e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 55°C (a sinistra); 15%vol. di frazione H_2 e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 60°C (a destra)

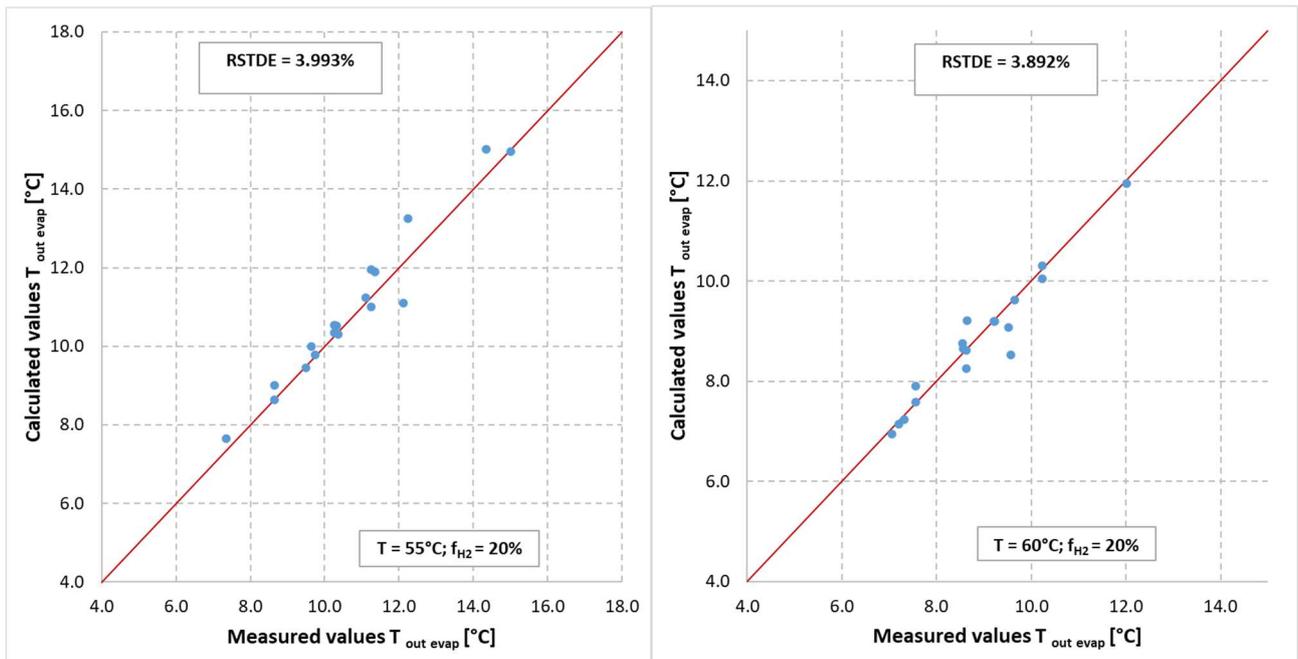


Figura 6.5. Confronto tra valori misurati e quelli calcolati della temperatura dell'acqua in uscita dall'evaporatore: 20%vol. di frazione H₂ e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 55°C (a sinistra); 20%vol. di frazione H₂ e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 60°C (a destra)

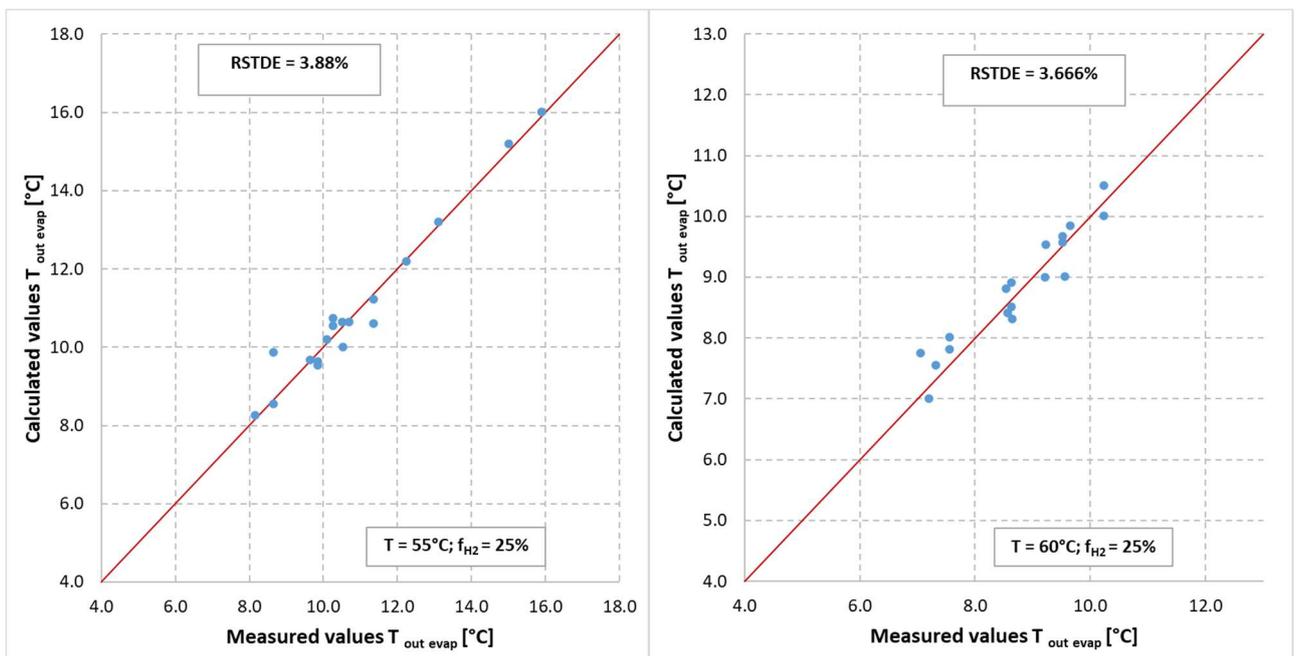


Figura 6.6. Confronto tra valori misurati e quelli calcolati della temperatura dell'acqua in uscita dall'evaporatore: 25%vol. di frazione H₂ e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 55°C (a sinistra); 25%vol. di frazione H₂ e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 60°C (a destra)

Facendo riferimento alle precedenti, è possibile affermare che l'errore standard relativo medio associato a $T_{out, evap}$ è inferiore al 2.5% quando la GAHP è alimentata a gas naturale.. Al contrario, è compreso tra il 3.88% e il 4.00% quando si brucia H_2NG fino al 25% in volume di frazione di idrogeno. Vale la pena notare che i dati rappresentati in questi grafici corrispondono a diverse condizioni di carico sul lato utenza. Pertanto la $T_{out, evap}$ è fortemente influenzata dalla temperatura dell'acqua disponibile al pozzo freddo. Al crescere della percentuale di H_2 in miscela, il modello tende a sovrastimare il valore calcolato, registrando il massimo discostamento al 15% di H_2 (Figura 6.4) pur mantenendo l'errore relativo al 4%.

6.2 POTENZA TERMICA PRELEVATA ALL'EVAPORATORE

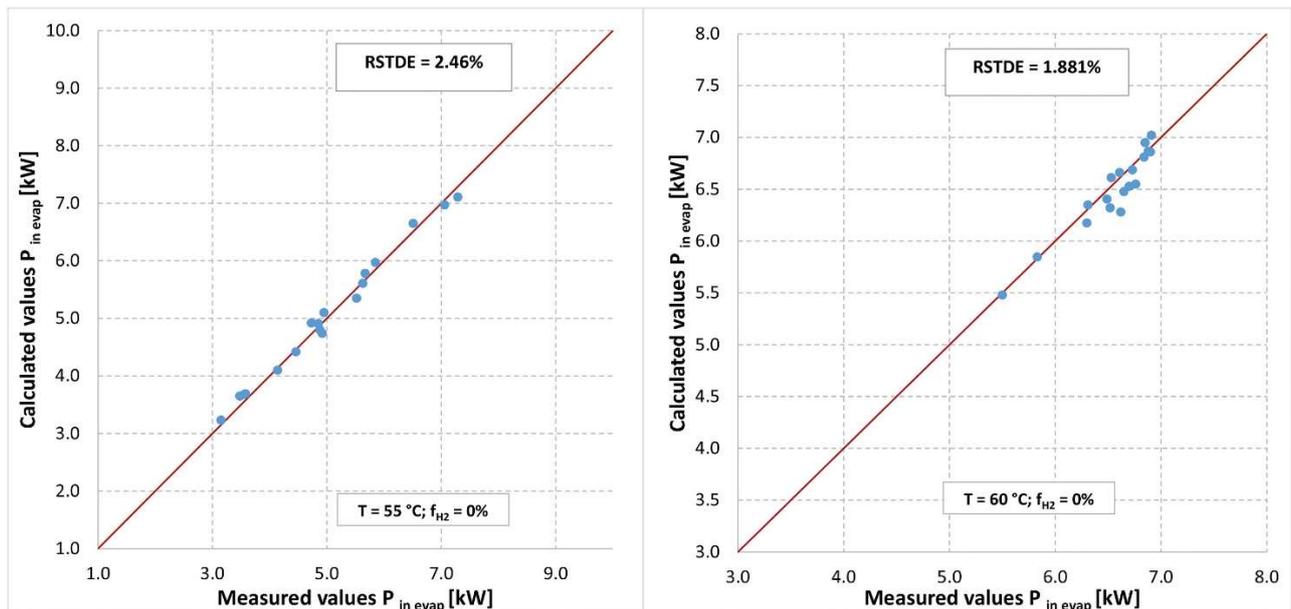


Figura 6.7. Confronto tra valori misurati e quelli calcolati della potenza termica prelevata all'evaporatore: 0%vol. di frazione H_2 e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 55°C (a sinistra); 0%vol. di frazione H_2 e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 60°C (a destra)

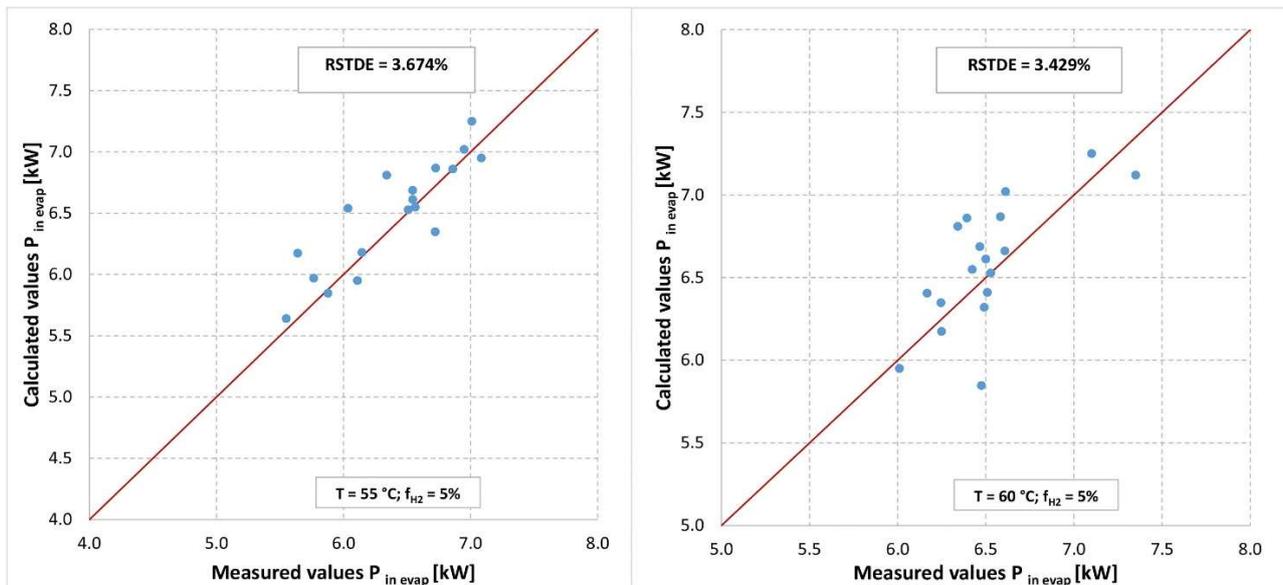


Figura 6.8. Confronto tra valori misurati e quelli calcolati della potenza termica prelevata all'evaporatore: 5%vol. di frazione H₂ e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 55°C (a sinistra); 5%vol. di frazione H₂ e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 60°C (a destra)

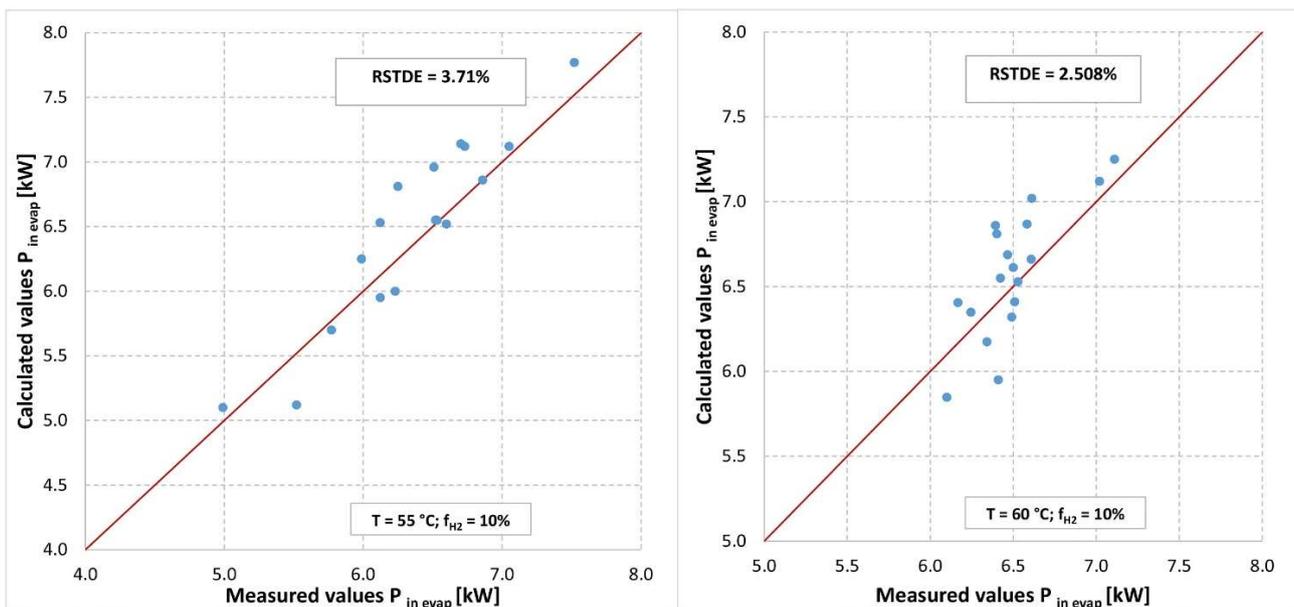


Figura 6.9. Confronto tra valori misurati e quelli calcolati della potenza termica prelevata all'evaporatore: 10%vol. di frazione H₂ e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 55°C (a sinistra); 10%vol. di frazione H₂ e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 60°C (a destra)

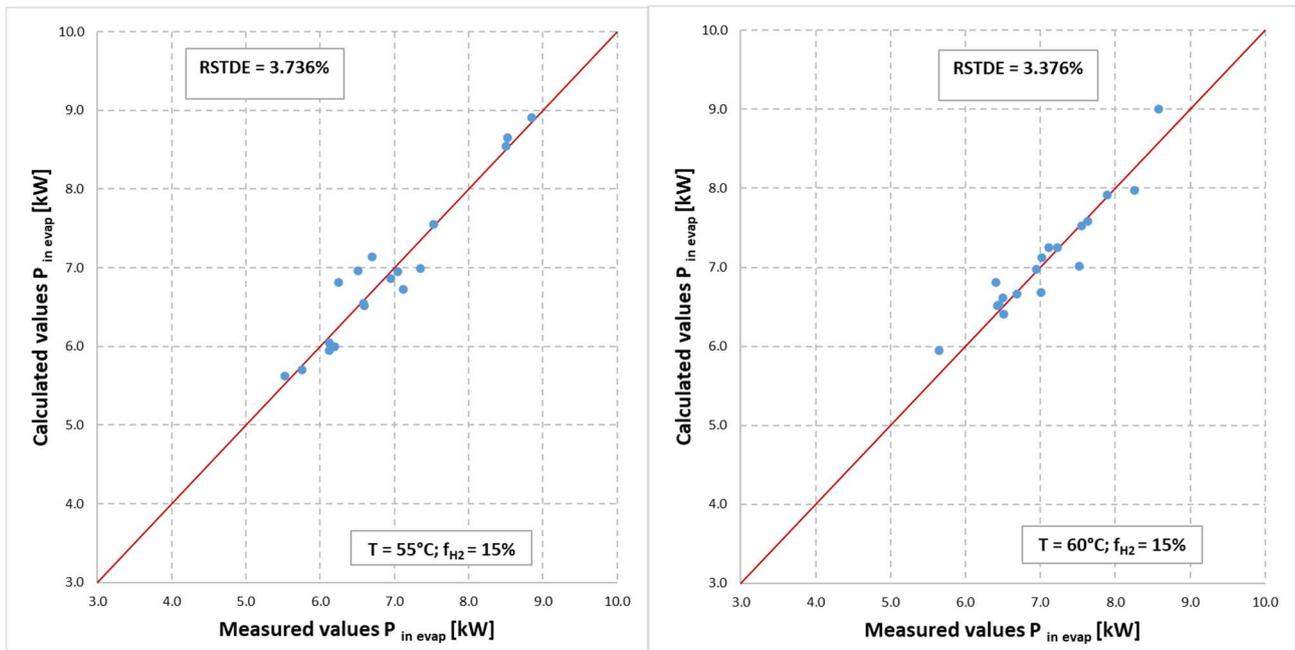


Figura 6.10. Confronto tra valori misurati e quelli calcolati della potenza termica prelevata all'evaporatore: 15%vol. di frazione H₂ e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 55°C (a sinistra); 15%vol. di frazione H₂ e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 60°C (a destra)

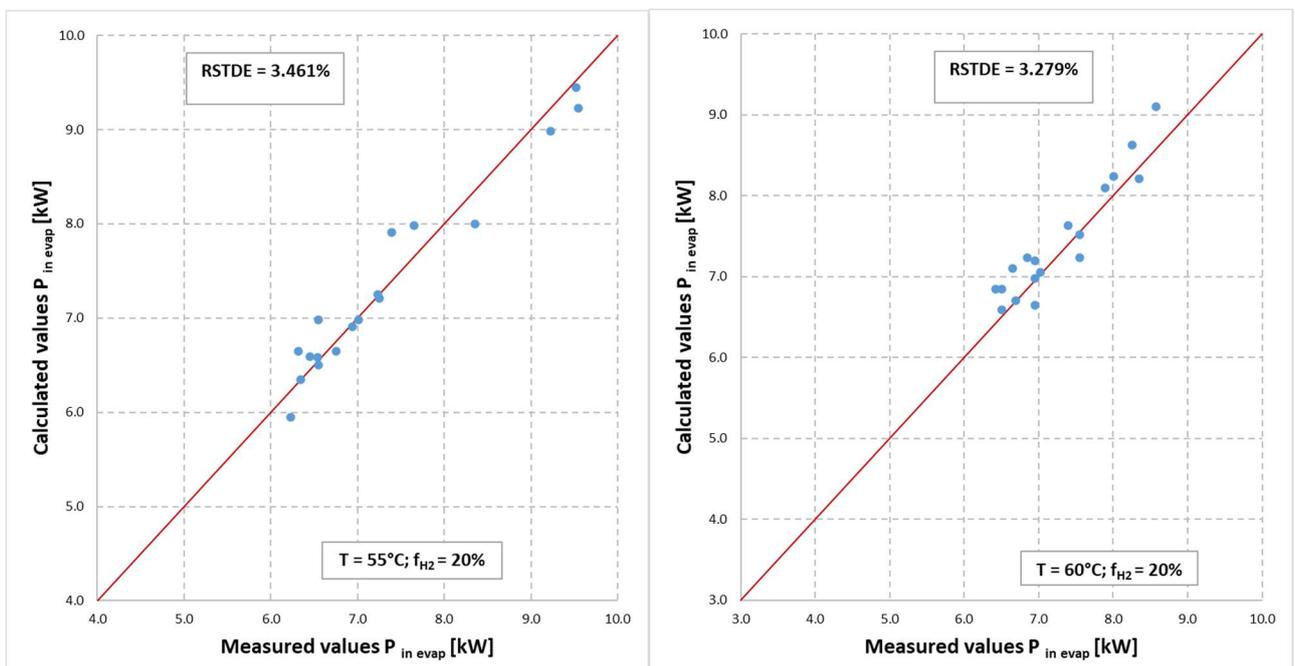


Figura 6.11. Confronto tra valori misurati e quelli calcolati della potenza termica prelevata all'evaporatore: 20%vol. di frazione H₂ e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 55°C (a sinistra); 20%vol. di frazione H₂ e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 60°C (a destra)

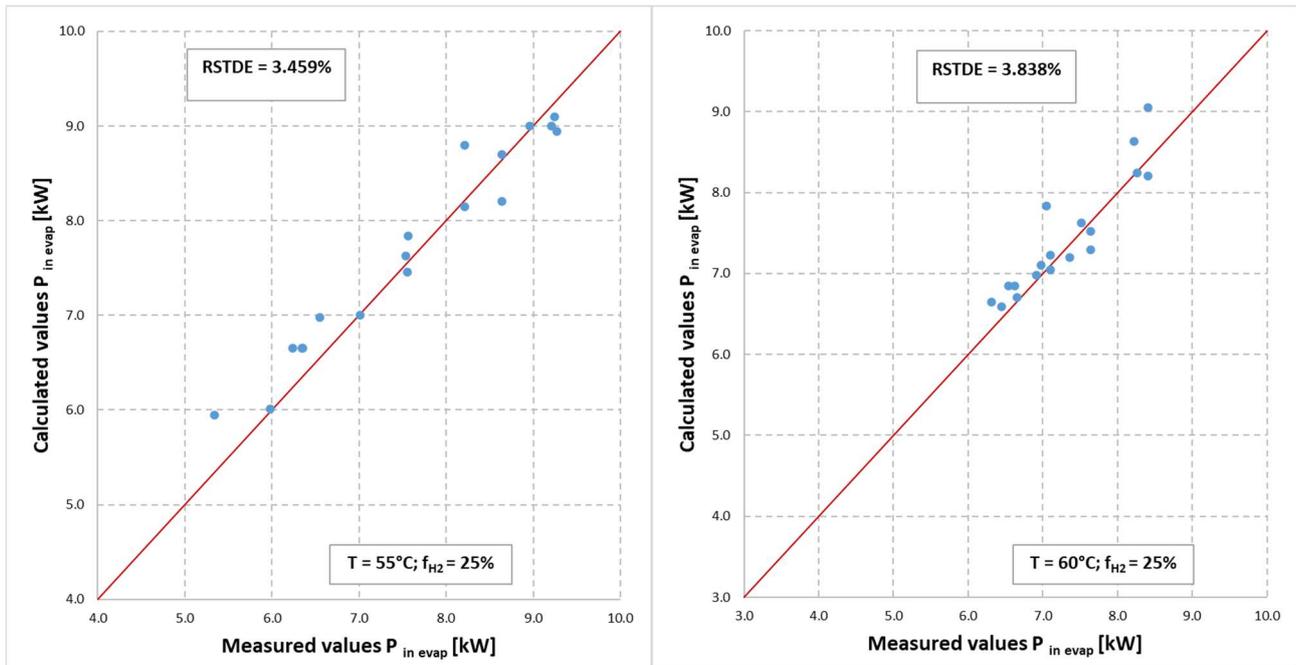


Figura 6.12. Confronto tra valori misurati e quelli calcolati della potenza termica prelevata all'evaporatore: 25%vol. di frazione H_2 e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a $55^\circ C$ (a sinistra); 25%vol. di frazione H_2 e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a $60^\circ C$ (a destra)

Per quanto riguarda la potenza prelevata all'evaporatore, le figure precedenti illustrano i risultati della validazione. In particolare, è possibile notare come il modello si adatti abbastanza bene ai dati misurati quando si utilizza il GN. Infatti, l'errore standard relativo è inferiore al 2.5%. Al contrario, all'aumentare della frazione di idrogeno aumenta anche l'errore standard relativo, ma non supera il 4%. Ciò è dovuto al fatto che la dipendenza dall'idrogeno aumenta leggermente la temperatura di combustione all'interno del bruciatore. Tuttavia, questo effetto è mitigato dai valori più elevati dell'eccesso d'aria λ . Di conseguenza, anche la temperatura interna del generatore (T_{gen}) aumenta, modificando le condizioni termodinamiche del rettificatore. Ciò comporta una leggera diminuzione della portata di vapore di ammoniaca (\dot{m}_{NH_3}), per cui sia il bilancio energetico del condensatore che quello dell'evaporatore sono influenzati da questo comportamento.

Per attenuare la discrepanza tra i dati simulati e quelli previsti, è necessario implementare nel modello un coefficiente di trasferimento di calore globale variabile U , relativo a entrambi gli scambiatori di calore (condensatore ed evaporatore). In questo modo, i risultati calcolati con l'applicazione del metodo ϵ -NTU si adatteranno meglio ai parametri misurati. Inoltre, la potenza prelevata dal pozzo freddo è molto più influenzata da questi aspetti. Infatti, un errore associato alla temperatura di saturazione all'interno dell'evaporatore (e di conseguenza sulla P_{eva}) implica un diverso valore di calore latente, penalizzando il bilancio energetico.

6.3 PORTATA DI COMBUSTIBILE

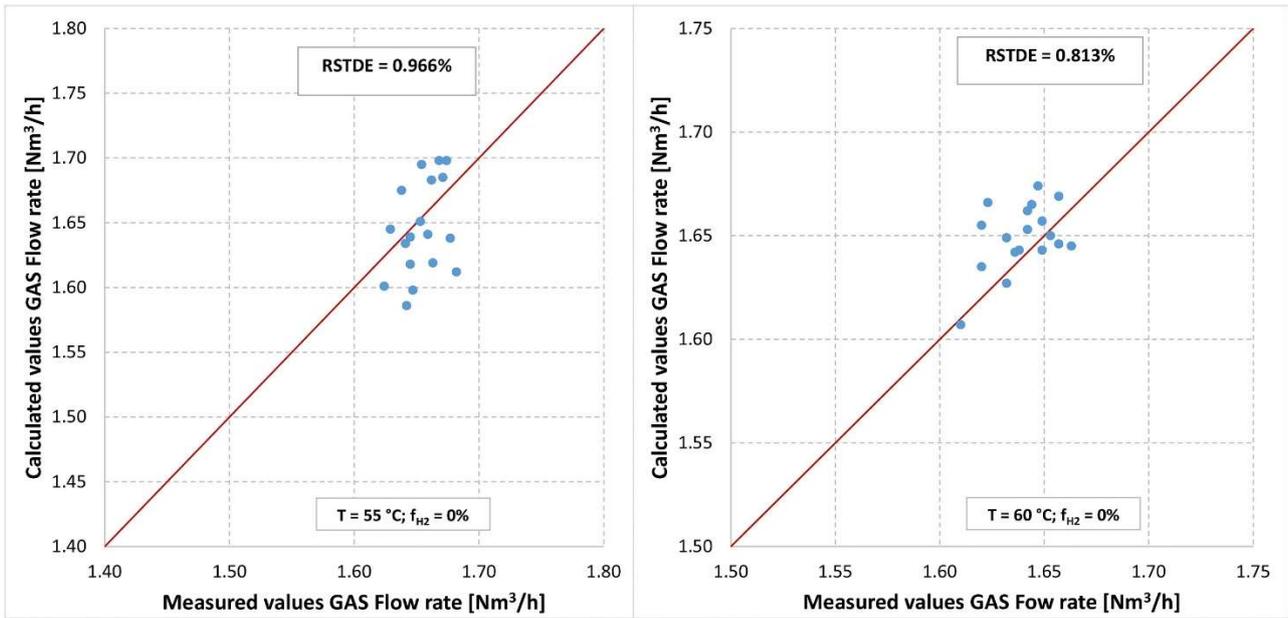


Figura 6.13. Confronto tra valori misurati e quelli calcolati della portata di gas consumata: 0%vol. di frazione H_2 e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a sinistra); 0%vol. di frazione H_2 e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a destra)

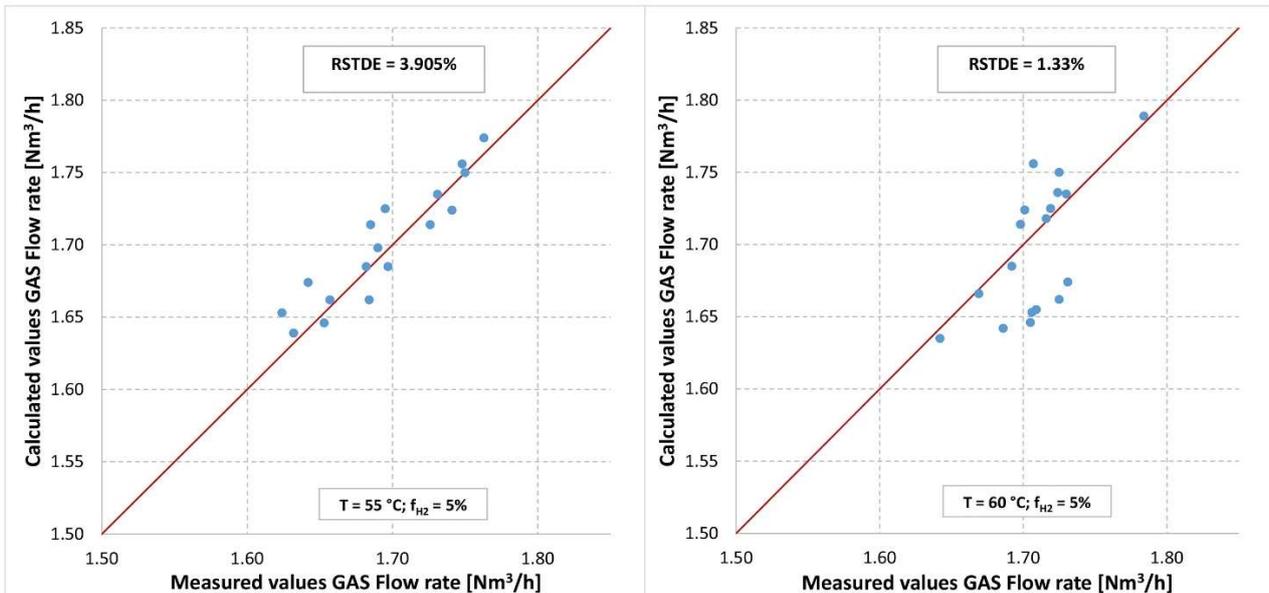


Figura 6.14. Confronto tra valori misurati e quelli calcolati della portata di gas consumata: 5%vol. di frazione H_2 e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a sinistra); 5%vol. di frazione H_2 e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a destra)

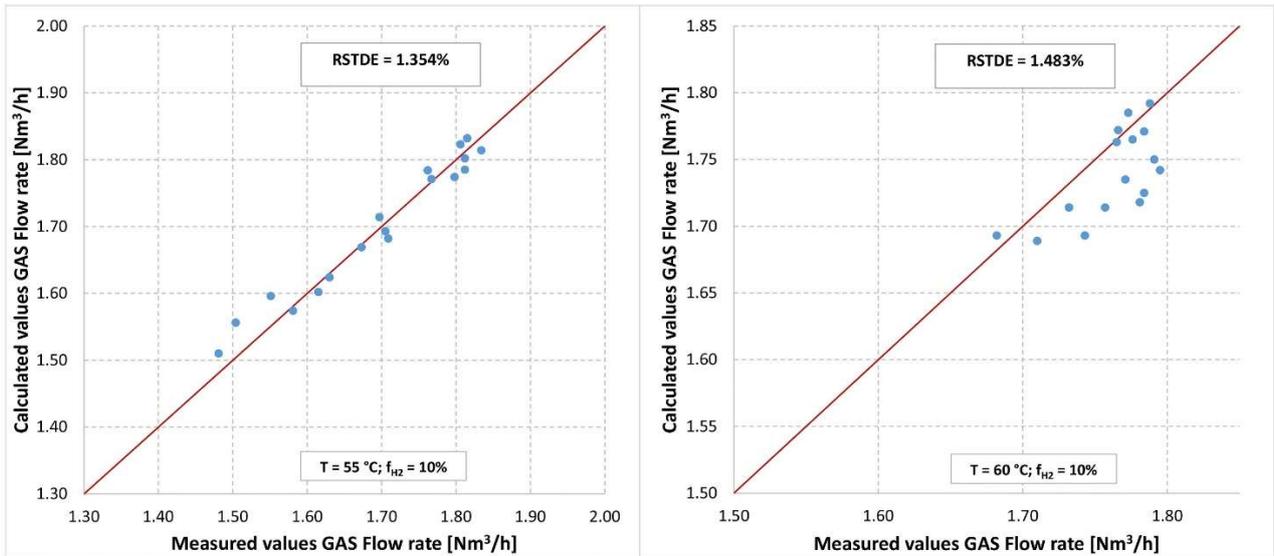


Figura 6.15. Confronto tra valori misurati e quelli calcolati della portata di gas consumata: 10%vol. di frazione H_2 e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 55°C (a sinistra); 10%vol. di frazione H_2 e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 60°C (a destra)

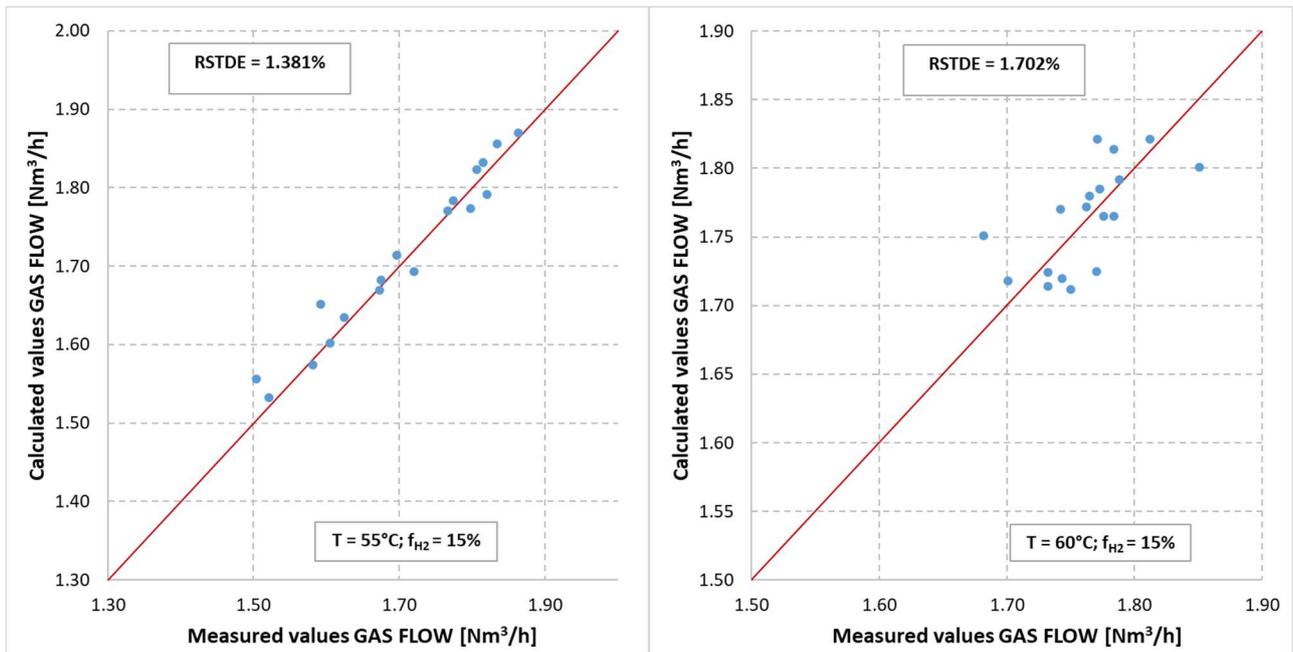


Figura 6.16. Confronto tra valori misurati e quelli calcolati della portata di gas consumata: 15%vol. di frazione H_2 e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 55°C (a sinistra); 15%vol. di frazione H_2 e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 60°C (a destra)

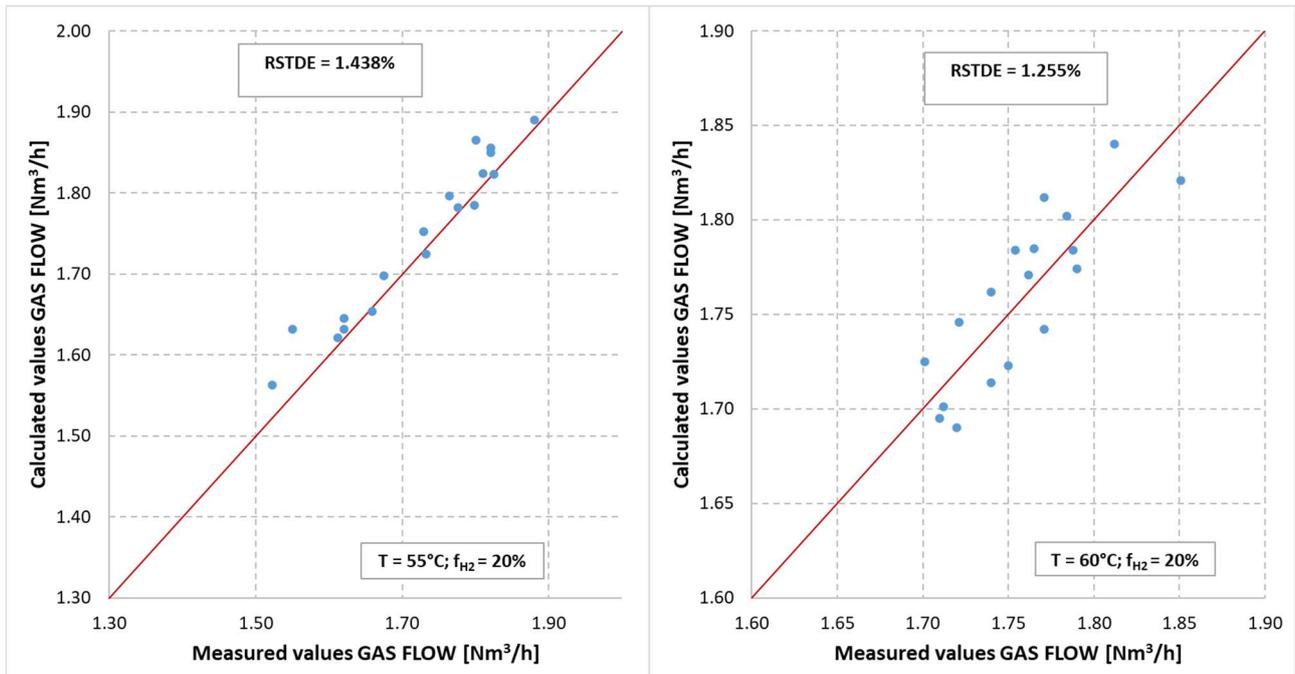


Figura 6.17. Confronto tra valori misurati e quelli calcolati della portata di gas consumata: 20%vol. di frazione H₂ e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 55°C (a sinistra); 20%vol. di frazione H₂ e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 60°C (a destra)

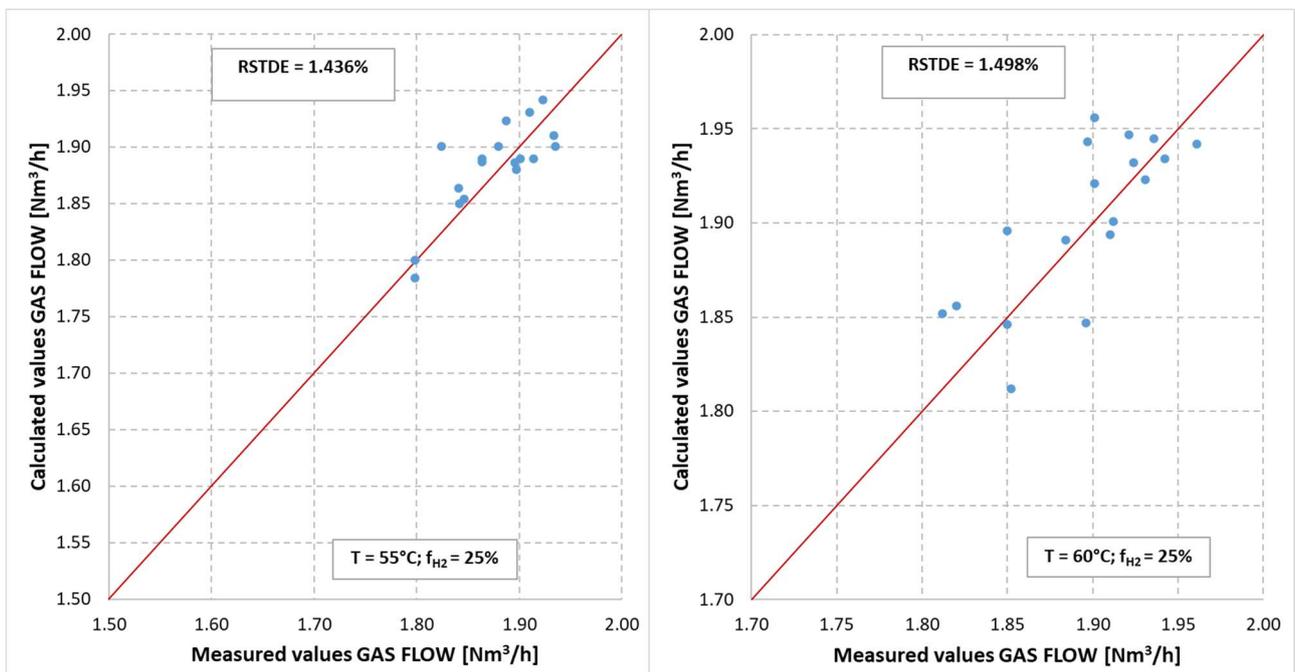


Figura 6.18. Confronto tra valori misurati e quelli calcolati della portata di gas consumata: 25%vol. di frazione H₂ e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 55°C (a sinistra); 25%vol. di frazione H₂ e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 60°C (a destra)

Le figure precedenti mostrano il confronto tra i valori misurati e previsti relativi al consumo di gas. Alimentando la GAHP con miscele di H₂NG, l'errore standard relativo è molto più limitato rispetto ai casi precedenti. In ogni caso, gli errori standard assoluti sul consumo di carburante (riassunti nella Tabella 6.1) sono appena al di sopra della banda di precisione degli strumenti. L'analisi quantitativa mostra che l'errore standard relativo è del 3.9% quando si utilizza il 5% vol. di frazione di idrogeno (Figura 6.14). In dettaglio, il modello tende a sovrastimare le misure reali. Ciò è dovuto al fatto che le ultime prove sperimentali (con temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 55°C) sono state effettuate con temperature più alte dell'aria esterna. L'aumento della temperatura ambientale esterna comporta un leggero riscaldamento dell'aria all'interno della camera di combustione, favorendo la riduzione della portata di combustibile. La struttura del modello non tiene conto della temperatura dell'aria in ingresso e quindi i risultati della simulazione sono affetti da errore.

6.4 EFFICIENZA IN TERMINI DI GUE

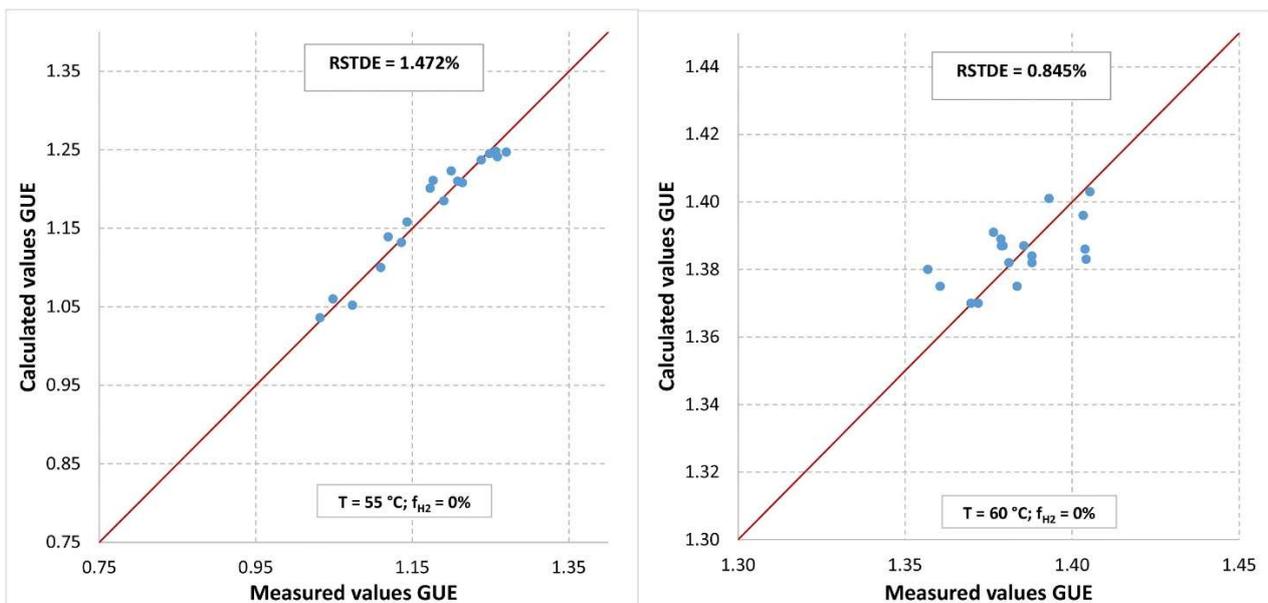


Figura 6.19. Confronto tra valori misurati e quelli calcolati del GUE: 0%vol. di frazione H₂ e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 55°C (a sinistra); 0%vol. di frazione H₂ e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 60°C (a destra)

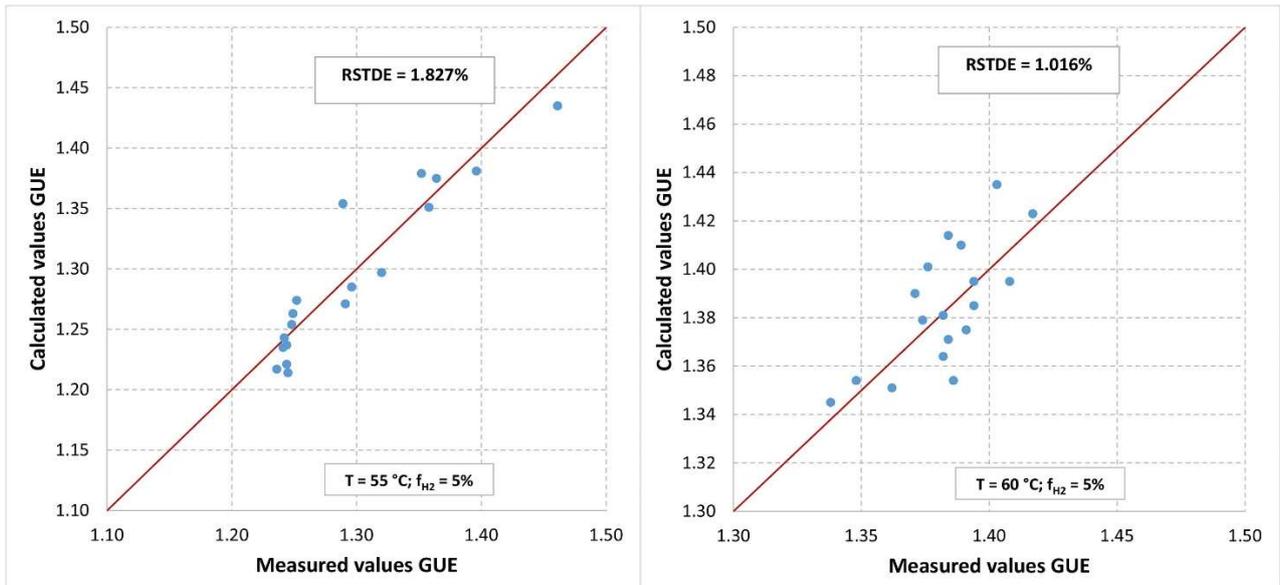


Figura 6.20. Confronto tra valori misurati e quelli calcolati del GUE: 5%vol. di frazione H_2 e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a sinistra); 5%vol. di frazione H_2 e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a destra)

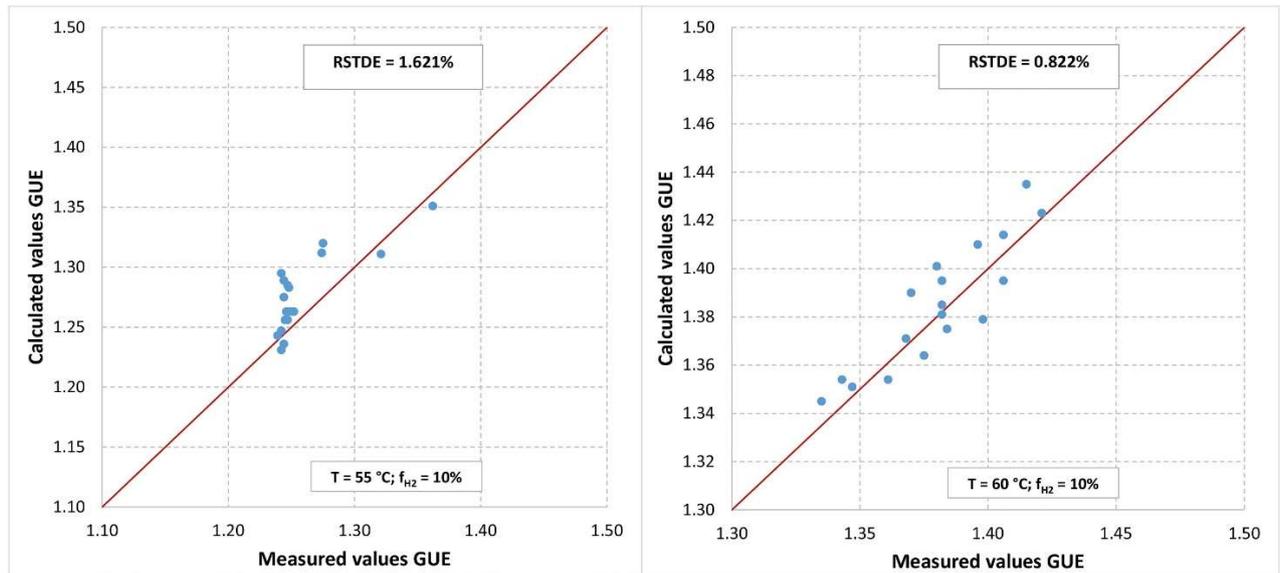


Figura 6.21. Confronto tra valori misurati e quelli calcolati del GUE: 10%vol. di frazione H_2 e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a sinistra); 10%vol. di frazione H_2 e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a destra)

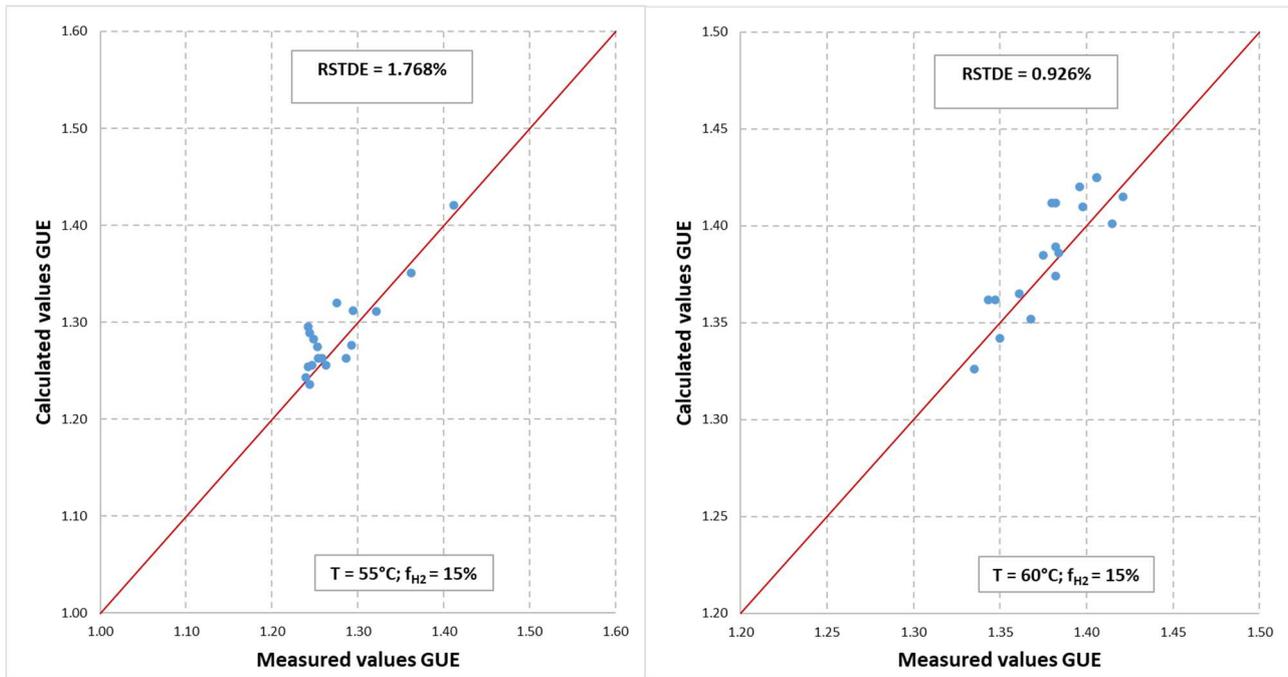


Figura 6.22. Confronto tra valori misurati e quelli calcolati del GUE: 15%vol. di frazione H_2 e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 55°C (a sinistra); 15%vol. di frazione H_2 e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 60°C (a destra)

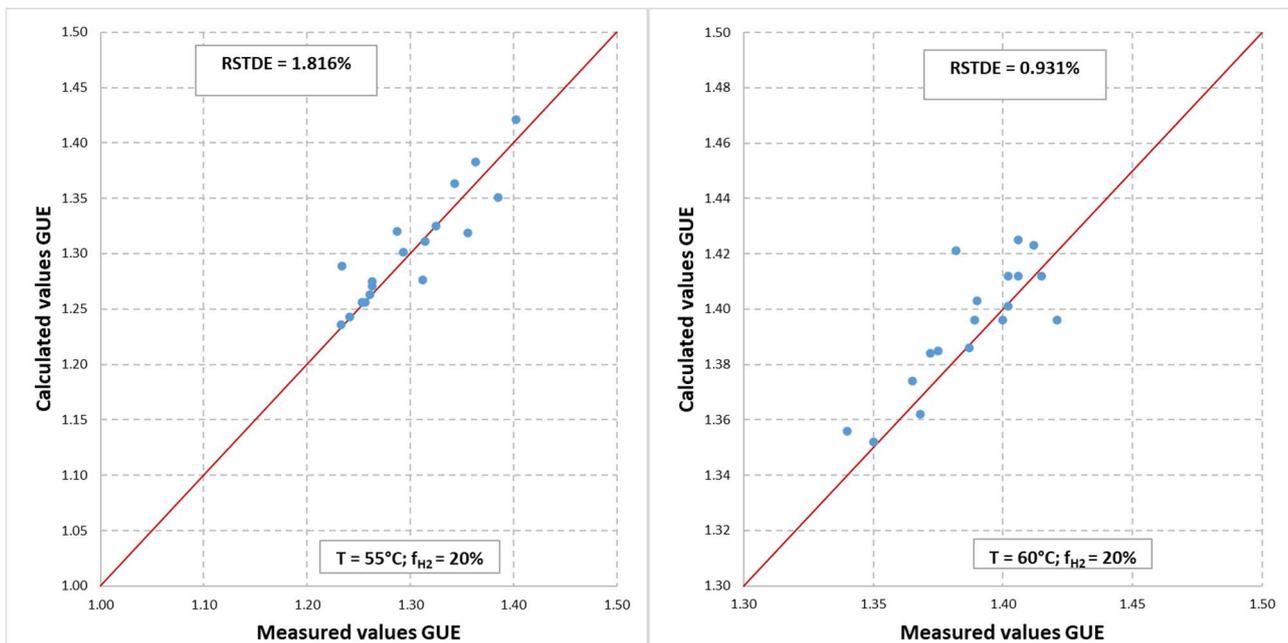


Figura 6.23. Confronto tra valori misurati e quelli calcolati del GUE: 20%vol. di frazione H_2 e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 55°C (a sinistra); 20%vol. di frazione H_2 e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 60°C (a destra)

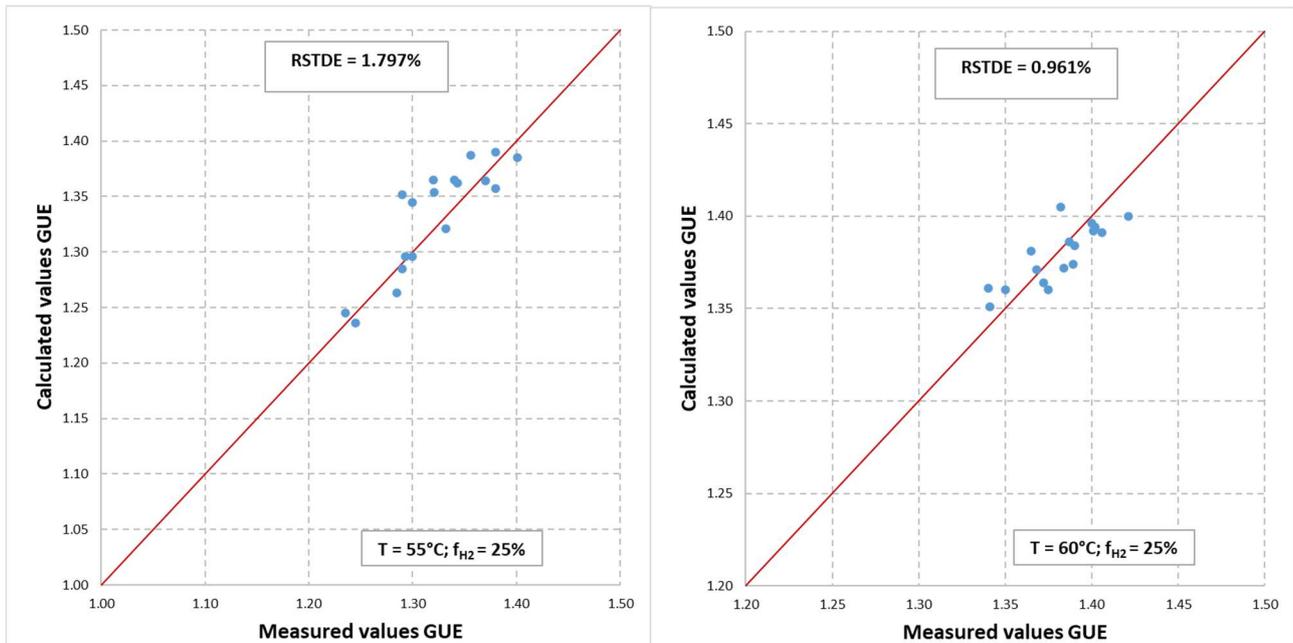


Figura 6.24. Confronto tra valori misurati e quelli calcolati del GUE: 25%vol. di frazione H₂ e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 55°C (a sinistra); 25%vol. di frazione H₂ e temperatura dell'acqua di alimentazione pari a 60°C (a destra)

Infine, sono state riportate le serie di dati relativi all'efficienza della GAHP in termini di GUE, come definito precedentemente. Dal punto di vista analitico, il GUE è un rapporto tra due quantità. Nel modello proposto, il numeratore (P_{load}) è un valore di ingresso per tutte le condizioni operative, quindi non può essere influenzato da errori. Di conseguenza, l'unico parametro che contribuisce alla propagazione dell'errore è il denominatore (P_{fuel}). Per questo motivo, l'errore standard relativo del GUE è caratterizzato da un andamento iperbolico che dipende dall'errore della portata di combustibile. Infatti, maggiore è l'errore standard del consumo di combustibile, minore è l'errore standard del GUE. Detto questo, è possibile capire perché l'errore standard relativo più alto, 1.827%, (Figura 6.20) è stato registrato quando la GAHP fornisce acqua calda a 55°C ed è alimentato con H₂NG al 5% vol. di contenuto di idrogeno.

La Tabella 6.1 mostra gli errori standard in termini assoluti. Questi possono essere confrontati con l'accuratezza di banda associata a ciascun strumento riportata precedentemente.

Parametri	T_{w,out,condenser}	0% H₂	5% H₂	10% H₂	15% H₂	20% H₂	25% H₂
T_{w,out,evaporatore} [°C]	55 °C	0.276	0.411	0.433	0.445	0.436	0.424
	60 °C	0.169	0.345	0.351	0.356	0.342	0.322
P_{in,evaporatore} [kW]	55 °C	0.124	0.238	0.244	0.258	0.254	0.266
	60 °C	0.122	0.225	0.165	0.240	0.244	0.285
Portata di gas [Nm³]	55 °C	0.016	0.066	0.023	0.024	0.025	0.027
	60 °C	0.013	0.022	0.026	0.030	0.022	0.028
GUE	55 °C	0.017	0.024	0.021	0.023	0.025	0.024
	60 °C	0.012	0.014	0.011	0.013	0.013	0.013

Tabella 6.1. Errore standard dei principali outputs

La campagna sperimentale ha permesso quindi da un lato di validare il modello MATLAB Simulink, dall'altro di dimostrare l'idoneità dell'uso dell'idrogeno con dispositivi commerciali. Dall'analisi dei dati emerge che non si verificano penalizzazioni e inconvenienti. Il processo di validazione mostra poi come il modello si adatti bene ai dati reali, dato che gli errori standard relativi variano tra lo 0.813% e il 2.46% per il caso di alimentazione a gas naturale. Quando si utilizzano frazioni crescenti di idrogeno, gli errori sui parametri stimati variano tra lo 0.82% e il 4.01%. Da un punto di vista energetico, si può notare che l'aggiunta di idrogeno non influenza visibilmente le prestazioni della macchina. Infatti, la co-combustione dell'idrogeno con altri combustibili fossili consente di ottenere una maggiore concentrazione di acqua nei gas di scarico. Tuttavia, la GAHP testata non è in grado di sfruttare il calore latente condensando il contenuto d'acqua dei gas di scarico. Bisognerebbe implementare uno scambiatore di calore in modo da preriscaldare l'acqua in ingresso, condensando il vapore contenuto nei fumi di scarico.

7. PRESTAZIONI ENERGETICO-AMBIENTALI

Come ampiamente esposto nella prima parte del presente lavoro di tesi, l'utilizzo delle miscele H₂NG può portare benefici ambientali oltre che prestazionali, contribuendo alla decarbonizzazione durante questa prima fase di transizione energetica. La sostituzione del gas naturale con l'idrogeno genera indubbiamente una riduzione delle emissioni inquinanti. Tuttavia, l'analisi delle emissioni dipende dalle condizioni di normalizzazione fissate sulla base delle quali vengono illustrati i risultati. Inoltre, per valutare la concentrazione di inquinanti, le frazioni di volume relative al gas di scarico devono riferirsi ad un volume secco. Ciò implica che non si deve tener conto dell'acqua prodotta dalla combustione degli idrocarburi e del contenuto di umidità del combustibile originale.

Infatti, applicando questa soluzione tecnica è possibile evitare misurazioni errate e non realistiche degli inquinanti causate dalla potenziale diluizione del gas mediante l'iniezione di acqua a monte delle sonde. Per questo motivo, l'intero contenuto d'acqua del campione viene solitamente rimosso per mezzo di dispositivi di condensazione integrati negli analizzatori di gas.

È noto che la combustione di qualsiasi combustibile può risultare completa o incompleta (con formazione di CO), in relazione ai valori di eccesso d'aria impostati ($\lambda=1$ per la combustione stechiometrica, $\lambda>1$ per la combustione magra e $\lambda<1$ per la combustione ricca). Una volta valutate le concentrazioni di ossigeno e anidride carbonica con un analizzatore di gas, e data la composizione elementare del combustibile, è possibile risalire alla concentrazione di monossido di carbonio e all'eccesso di aria presenti nei gas di scarico, o viceversa. Infatti, oltre all'azoto, che non partecipa alla reazione, come prodotti di combustione si ottengono CO₂, CO, O₂ e H₂O (che non viene preso in considerazione come detto in precedenza).

La concentrazione volumetrica dell'inquinante può variare ampiamente con la diluizione del gas di scarico, ovvero con l'entità dell'aria aggiunta in condizioni di combustione normali rispetto alla stessa quantità assoluta di emissioni. Pertanto, la specifica del contenuto di ossigeno nei gas di scarico anidri è sempre richiesta come tasso di diluizione di riferimento. Di solito, le normative ambientali indicano il contenuto di ossigeno di riferimento per la misurazione delle emissioni in funzione della tipologia del sistema di conversione e anche dei combustibili. La Tabella 7.1 riassume queste disposizioni per gli apparecchi più comuni, in accordo alla norma UNI 10389.

Dispositivo	Combustibili liquidi	Combustibili gassosi	Carbone	Altri combustibili solidi
Caldaia	3%	3%	6%	11%
MCI	5%	5%	-	-
Turbina a gas	-	15%	-	-

Tabella 7.1. Contenuto di O₂ di riferimento nei gas di scarico anidri [% vol.]

7.1 NORMALIZZAZIONE DELLE EMISSIONI IN RIFERIMENTO AL O₂

La parte per milione di volume secco (ppm_{vd}) è l'unità di misura ampiamente utilizzata per la concentrazione delle emissioni ed è definita come:

$$1 \text{ ppm}_{vd} = 10^{-6} \cdot \frac{\text{mole}_{\text{inquinante}}}{\text{mole}_{\text{gas di scarico secco}}} = 10^{-6} \cdot X_{\text{inquinante}} \quad (7.1)$$

dove $X_{\text{inquinante}}$ indica la frazione molare di inquinante nel gas di scarico secco. Per rispettare i limiti imposti dalla normativa, il contenuto effettivo di ossigeno deve essere registrato insieme alla frazione volumetrica dell'inquinante e poi deve essere convertito nella concentrazione di ossigeno specificata applicando la seguente procedura.

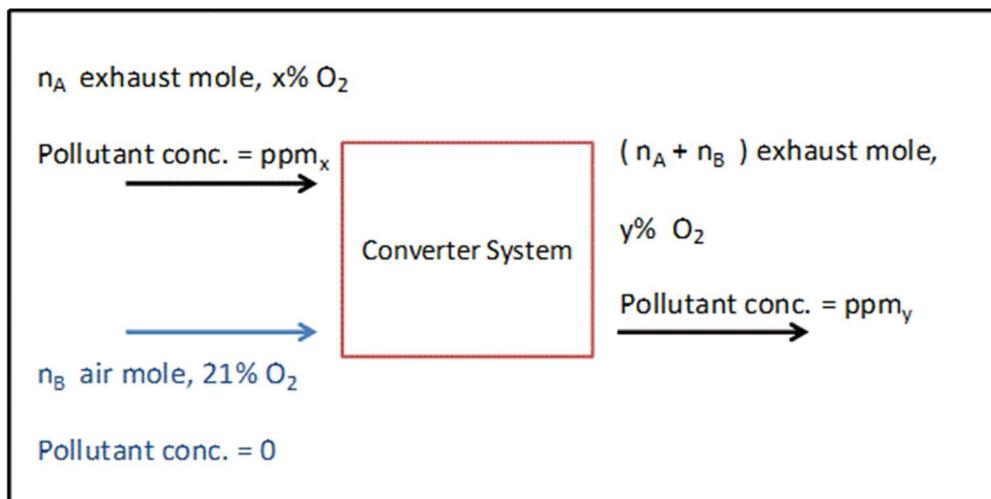


Figura 7.1. Contenuto di O₂ di riferimento nei gas di scarico anidri [% vol.]

Facendo riferimento al sistema di conversione illustrato nella Figura 7.1, n_A moli di gas di scarico, che hanno una generica frazione inquinante x , vengono miscelate con n_B moli di aria. Per calcolare la concentrazione di inquinanti y all'interno del gas diluito, è necessario considerare il bilancio di massa dell'ossigeno:

$$n_A \cdot x + n_B \cdot 0.209 = y \cdot (n_A + n_B) \rightarrow \frac{n_B}{n_A} = \frac{y-x}{0.209} \quad (7.2)$$

Utilizzando la definizione di ppm_{vd}:

$$n_A \cdot \frac{ppm_x}{10^6} + n_B \cdot 0 = \frac{ppm_y}{10^6} \cdot (n_A + n_B) \rightarrow ppm_x = \left(1 + \frac{n_B}{n_A}\right) \cdot ppm_y \quad (7.3)$$

Infine, il valore convertito per le emissioni normalizzate è mostrato in Equazione 7.4.

$$ppm_y = ppm_x \cdot \frac{0.209-y}{0.209-x} \quad (7.4)$$

In sostanza, utilizzando questa procedura di conversione, le emissioni inquinanti effettive possono essere ulteriormente diluite o concentrate a seconda del contenuto di ossigeno di riferimento relativo al dispositivo. Ad esempio, facendo riferimento ad un motore a combustione interna che funziona in condizioni di combustione stechiometrica, il contenuto di ossigeno nei gas di scarico è molto vicino allo 0%. Ciò significa che la portata dei gas di scarico è la più bassa e di conseguenza il valore di concentrazione degli inquinanti sarà il più alto. Una volta che le emissioni sono state normalizzate alla quantità di ossigeno richiesta, ad esempio 5% vol., il valore numerico diminuisce linearmente risultando più diluito ed è in grado di raggiungere più facilmente le soglie di regolamentazione ambientale. Ciò premesso, è importante sottolineare la reale correttezza di questo approccio per la misurazione quando le proprietà ambientali delle miscele di H₂NG devono essere confrontate con quelle relative al GN.

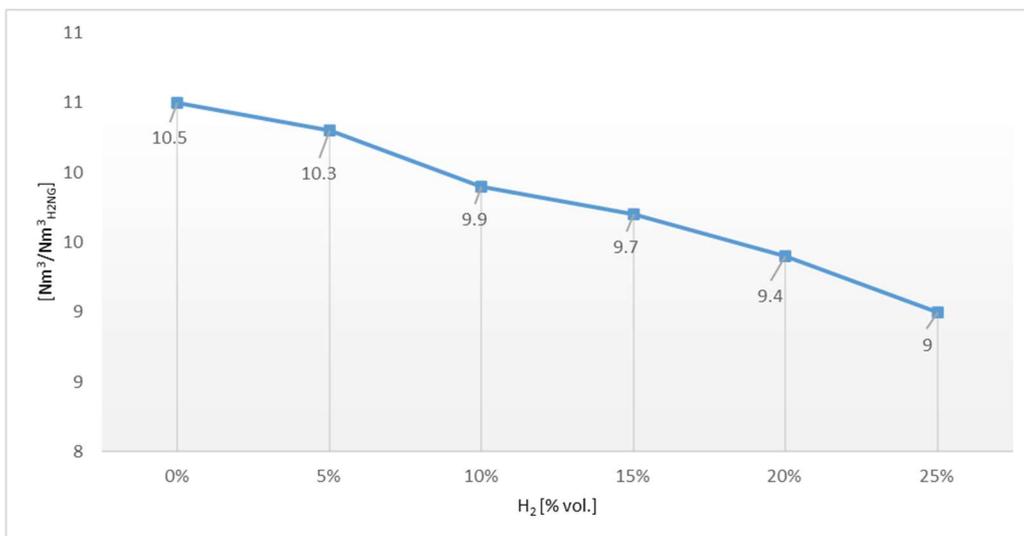


Figura 7.2. Volume di gas di scarico anidri al variare della frazione H₂, riferiti al 3% di O₂ [Nm³/Nm³_{H2NG}]

Dalla Figura 7.2, emerge che il volume specifico dei gas di scarico anidri diminuisce quando al GN viene aggiunto più idrogeno. La combustione di H₂ genera infatti una maggiore quantità di acqua nei gas di scarico. Ciò implica che, a parità di condizioni di combustione (ad esempio, O₂=3%vol.), il volume di gas di scarico richiesto per il calcolo della concentrazione di inquinanti in relazione all'H₂NG è inferiore a quello del GN, con un conseguente valore numerico maggiore. Ovviamente questa è un'affermazione corretta nell'ipotesi che la formazione di inquinanti non sia influenzata da fenomeni cinetici chimici durante il processo di combustione, o che comunque siano trascurabili. Tuttavia, il risultato finale potrebbe portare ad affermare che le miscele H₂NG risultano meno ecologiche considerando che la combustione dell'idrogeno aumenta la temperatura della fiamma e la formazione di NOx.

7.2 DIAGRAMMA DI OSTWALD PER H₂NG

In questa sezione verrà presentata la procedura analitica per la costruzione dei diagrammi di Ostwald per le miscele di H₂NG, al variare della frazione H₂ vol.

Considerando separatamente le reazioni chimiche del carbonio e dell'idrogeno, le equazioni di combustione complete e stechiometriche sono le seguenti:



Dato un qualsiasi combustibile idrocarburico e i relativi risultati dell'analisi elementare, è possibile valutare il volume del gas secco di scarico e la concentrazione dei prodotti. Assumendo:

c = frazione di massa di carbonio nel combustibile [kg/kg_{combustibile}];

h = frazione di massa di idrogeno nel carburante [kg/kg_{combustibile}];

l'equazione per il volume d'aria specifico stechiometrico [Nm³/kg_{combustibile}] può essere espressa come:

$$V_{air,st} = \frac{22,414}{0,209} \left(\frac{c}{12} + \frac{h}{4} \right) \quad (7.7)$$

considerando la composizione dell'aria semplificata, in cui la concentrazione volumetrica di azoto è pari al 79.1% vol. e quella di ossigeno al 20.9% vol.

Inoltre, definendo i seguenti parametri:

$m = 0.209$; $C = 22.414 c$; $H = 22.414 h$; dove 22.414 mol/Nm^3 rappresenta il volume molare in condizioni normali ($T=0^\circ\text{C}$; pressione = $1,013 \text{ bar}$).

Il volume d'aria stechiometrico si esprime come:

$$V_{O_2,st} = \frac{C}{12} + \frac{H}{4} \quad (7.8)$$

$$V_{air,st} = \frac{V_{O_2,st}}{m} \quad (7.9)$$

Quindi, il volume specifico dei gas di scarico anidri è riportato nell'Equazione 7.10.

$$V_{dry\ exhaust} = \frac{C}{12} + \frac{1-m}{m} \left(\frac{C}{12} + \frac{H}{4} \right) \quad (7.10)$$

Moltiplicando questa grandezza per la densità normale del combustibile ($\rho_n = MW_{fuel}/22,414$) si ottiene il volume dei gas di scarico per unità di volume di combustibile ($\text{Nm}^3_{dry,ex}/\text{Nm}^3_{fuel}$).

Osservando l'Equazione 7.10 è possibile notare che il primo termine sul lato destro rappresenta la produzione di anidride carbonica e il secondo corrisponde al volume di azoto, poiché il vapore acqueo derivante dalla combustione dell'idrogeno è stato trascurato o condensato fisicamente.

Di conseguenza, la concentrazione teorica di anidride carbonica riferita ai gas di scarico anidri si può esprimere come:

$$[CO_2]_{th} = \frac{\frac{C}{12}}{\frac{C}{12} + \frac{1-m}{m} \left(\frac{C}{12} + \frac{H}{4} \right)} = \frac{m}{1 + (1-m)3\frac{H}{C}} \quad (7.11)$$

Dall'Equazione 7.11, si evince che, quando il rapporto idrogeno-carbonio aumenta, la concentrazione teorica di anidride carbonica diminuisce.

Quando si verifica una combustione incompleta, si registra la formazione di monossido di carbonio (CO) anziché di anidride carbonica. Ciò è dovuto principalmente ai meccanismi cinetici chimici che intervengono durante il processo di combustione all'interno di domini confinati.

Facendo riferimento alle seguenti equazioni:





Utilizzando lo stesso approccio mostrato in precedenza e identificando con un apice tutte le quantità relative a questo caso, si sono ottenute le seguenti equazioni:

$$V'_{O_2,st} = \frac{C}{24} + \frac{H}{4} \quad (7.14)$$

$$V'_{air,st} = \frac{V'_{O_2,st}}{m} \quad (7.15)$$

$$V'_{dry\ exhaust} = \frac{C}{12} + \frac{1-m}{m} \left(\frac{C}{24} + \frac{H}{4} \right) \quad (7.16)$$

$$[CO]_{th} = \frac{\frac{C}{12}}{\frac{C}{12} + \frac{1-m}{m} \left(\frac{C}{24} + \frac{H}{4} \right)} = \frac{m}{1 + (1-m) \left(3\frac{H}{C} - \frac{1}{2} \right)} \quad (7.17)$$

dove $[CO]_{th}$ rappresenta il contenuto teorico di monossido di carbonio. Questo termine è anche chiamato CO stechiometrico, CO corretto e CO non diluito.

Quando si verifica un processo di combustione parzialmente incompleto e in condizioni di combustione magra, CO, CO₂, N₂ e O₂ sono i componenti principali del gas di scarico. Pertanto, è possibile scrivere le seguenti equazioni:

$$V_{CO_2} = [CO_2]_{th} V_{dry\ exhaust} = [CO_2]_{real} V_{dry\ exhaust,TOT} \quad (7.18)$$

$$V_{CO} = [CO]_{th} V'_{dry\ exhaust} = [CO]_{real} V_{dry\ exhaust,TOT} \quad (7.19)$$

$$V_{O_2} = m V_{air\ excess} = [O_2] V_{dry\ exhaust,TOT} \quad (7.20)$$

$$V_{dry\ exhaust} + V'_{dry\ exhaust} + V_{air\ excess} = V_{dry\ exhaust,TOT} \quad (7.21)$$

Dove:

- $V_{dry\ exhaust}$ e $V'_{dry\ exhaust}$ indicano i volumi teorici dei gas di scarico in condizioni stechiometriche;
- $V_{air\ excess}$ rappresenta il volume di azoto e soprattutto di ossigeno che non partecipa alle reazioni di combustione;
- $V_{dry\ exhaust,TOT}$ corrisponde al volume complessivo dello scarico a secco;

- V_{CO_2} , V_{CO} , V_{O_2} sono i volumi effettivi delle specie chimiche;
- $[CO_2]_{real}$, $[CO]_{real}$, $[O_2]$ indicano le concentrazioni misurate;

Riordinando l'Equazione 7.21 emerge che il volume complessivo dei gas di scarico dipende dalla concentrazione di ossigeno misurata al camino.

$$V_{dry\ exhaust} + V'_{dry\ exhaust} + \frac{[O_2]}{m} V_{dry\ exhaust, TOT} = V_{dry\ exhaust, TOT} \quad (7.22)$$

Pertanto, l'espressione per il volume complessivo dei gas di scarico si può esprimere come:

$$V_{dry\ exhaust, TOT} = \frac{V_{dry\ exhaust} + V'_{dry\ exhaust}}{\left(1 - \frac{[O_2]}{m}\right)} \quad (7.23)$$

La procedura di calcolo sopra descritta consente di costruire diversi grafici per determinare direttamente il bilancio del carbonio e il volume teorico dei gas di scarico, variando l'eccesso d'aria e il tasso di completezza relativi a qualsiasi combustibile. Le Figure 7.3 e 7.4 mostrano l'andamento del contenuto teorico di CO_2 e di CO per miscele di H_2NG fino al 25% di H_2 in volume.

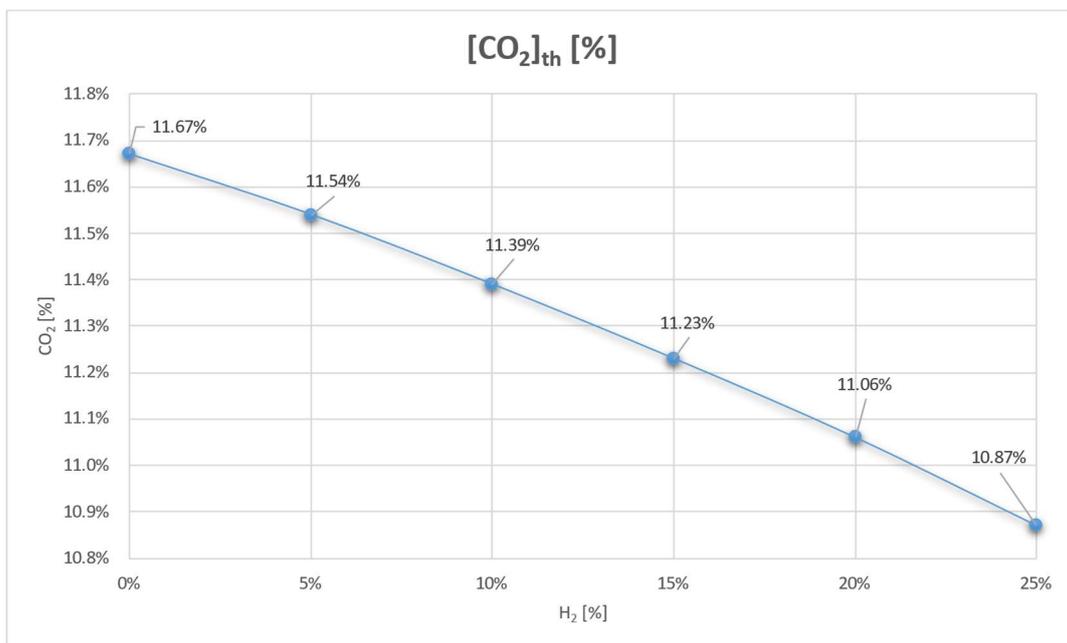


Figura 7.3. Concentrazione di $[CO_2]_{th}$ al variare della frazione H_2 [% vol.]

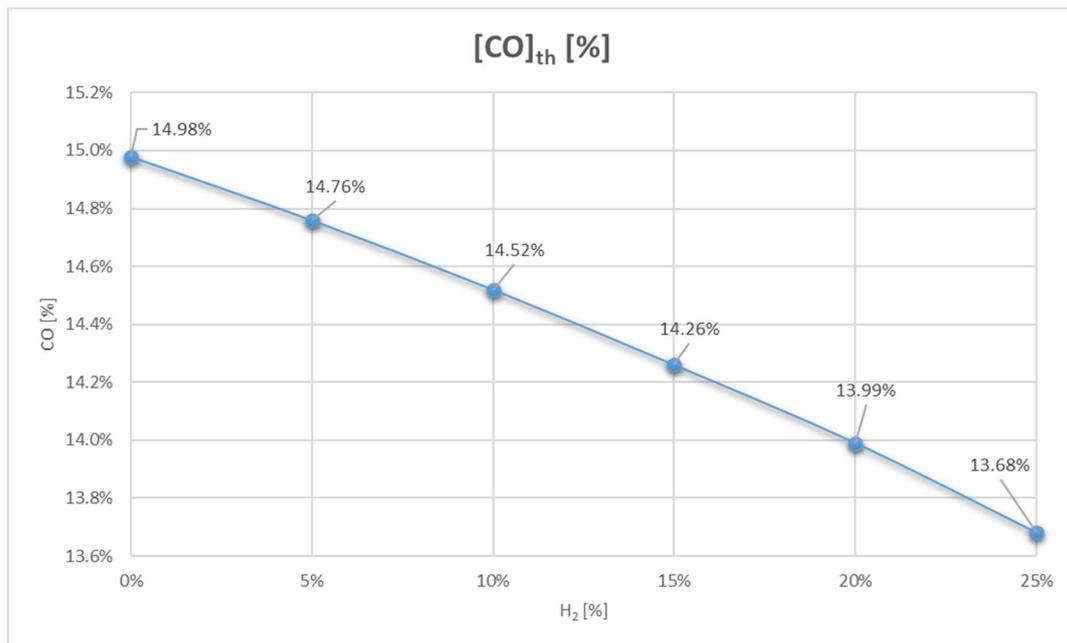


Figura 7.4. Concentrazione di $[CO]_{th}$ al variare della frazione H_2 [% vol.]

Infine, manipolando le Equazioni 7.22 e 7.23 si è ottenuta la cosiddetta equazione di Ostwald per la combustione:

$$\frac{[CO_2]}{[CO_2]_{th}} + \frac{[CO]}{[CO]_{th}} + \frac{[O_2]}{m} = 1 \quad (7.24)$$

Da un punto di vista analitico, questa equazione può essere rappresentata su un diagramma cartesiano ($[CO_2]; [O_2]$) mediante un fascio di linee parallele utilizzando la concentrazione di monossido di carbonio $[CO]$ come valore parametrico.

Le coordinate dei punti di intersezione con l'asse di riferimento possono essere calcolate come segue:

$$([O_2]; 0) = \left[m \left(1 - \frac{[CO]}{[CO]_{th}} \right); 0 \right] \quad (7.25)$$

$$(0; [CO_2]) = \left[0; [CO_2]_{th} \left(1 - \frac{[CO]}{[CO]_{th}} \right) \right] \quad (7.26)$$

Nei grafici di Ostwald per i combustibili, le curve di eccesso d'aria con valore costante sono sovrapposte. Queste curve sono utili quando si dispone di uno strumento di misura per la valutazione del λ o dell'eccesso d'aria percentuale. In questo caso, il contenuto di ossigeno e la concentrazione di composti del carbonio possono essere dedotti immediatamente per via grafica, o viceversa.

L'eccesso d'aria percentuale può essere definito come:

$$e = \frac{V_{air} - V_{air,st}}{V_{air,st}} = \frac{V_{air\ excess}}{V_{air,st}} \quad (7.27)$$

Assumendo:

$$C = C_{CO} + C_{CO_2} = 12 V_{dry\ exhaust, TOT} ([CO_2]_{real} + [CO]_{real}) \quad (7.28)$$

è possibile sottolineare che C risulta come il valore sommato di due termini diversi: il primo è relativo alla massa di carbonio che reagisce per la formazione di anidride carbonica; il secondo rappresenta la massa di carbonio che contribuisce alla formazione di monossido di carbonio.

Di conseguenza, è stata definita un'espressione più sofisticata per l'eccesso percentuale di aria:

$$e = \frac{\left(V_{air\ excess} - \frac{[CO]_{real} V_{dry\ exhaust, TOT}}{2m} \right) (1-m)[CO_2]_{th}}{V_{dry\ exhaust, TOT} ([CO_2]_{real} + [CO]_{real})(1-[CO_2]_{th})} \quad (7.29)$$

$$e = \frac{\left(\frac{[O_2]}{m} - \frac{[CO]_{real}}{2m} \right) (1-m)[CO_2]_{th}}{([CO_2]_{real} + [CO]_{real})(1-[CO_2]_{th})} \quad (7.30)$$

Sostituendo l'Equazione 7.30 nell'equazione di Ostwald per la combustione (Eq. 7.24), sono state determinate le curve di eccesso d'aria percentuale e le relative intersezioni degli assi:

$$\left(0; \frac{\left[\frac{(1-m)}{2m} [CO_2]_{th} [CO]_{th} + e(1-[CO_2]_{th})[CO]_{th} \right]}{\left[\frac{(1-m)}{m} [CO_2]_{th} \left(1 + \frac{[CO]_{th}}{2m} \right) + \frac{e}{m} (1-[CO_2]_{th})[CO]_{th} \right]} \right) \quad (7.31)$$

$$\left(\frac{\left[\frac{-(1-m)}{2m} [CO_2]_{th} [CO]_{th} + e(1-[CO_2]_{th})[CO]_{th} \right]}{\left[e(1-[CO_2]_{th}) \left(1 + \frac{[CO]_{th}}{[CO_2]_{th}} \right) - \frac{[CO]_{th}(1-m)}{2m} \right]}; 0 \right) \quad (7.32)$$

7.3 RISULTATI

In questa sezione sono mostrati i principali risultati dell'analisi ambientale elaborata sulla base delle misure sperimentali eseguite. La campagna sperimentale ha permesso di raccogliere dati sui principali inquinanti come CO, CO₂, NO_x, al variare della frazione di H₂, che insieme a parametri prestazioni,

quali portate, temperature e potenze, hanno permesso di elaborare alcune parametrizzazioni significative.

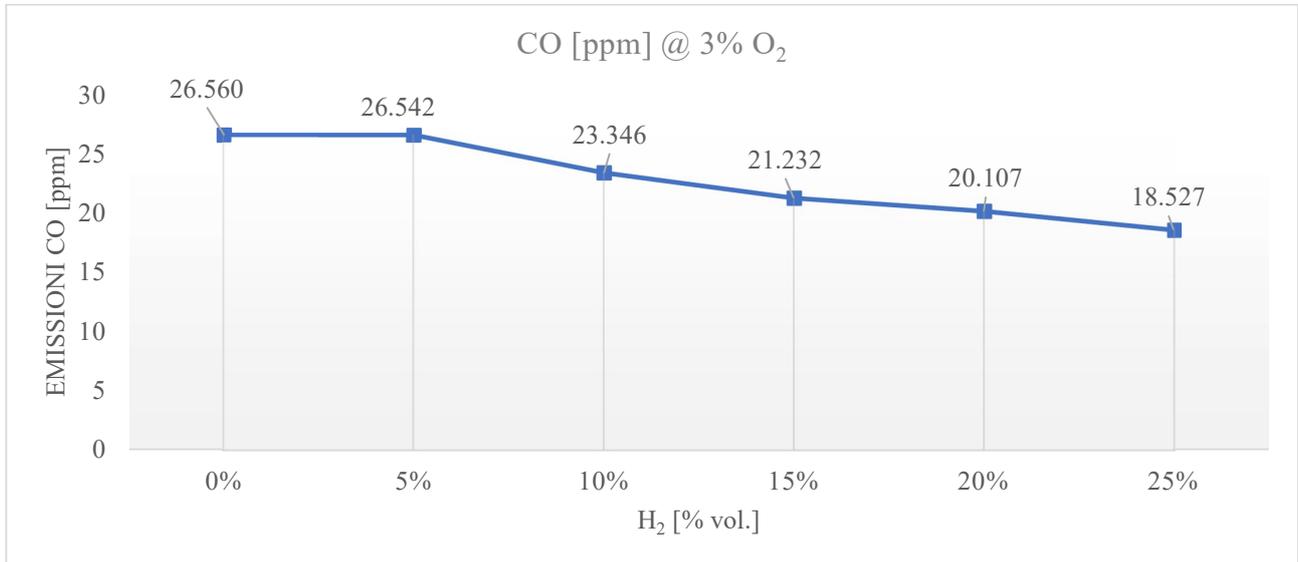


Figura 7.5. Emissioni di CO al 3% O₂ [ppm] al variare della frazione H₂ [% vol.]

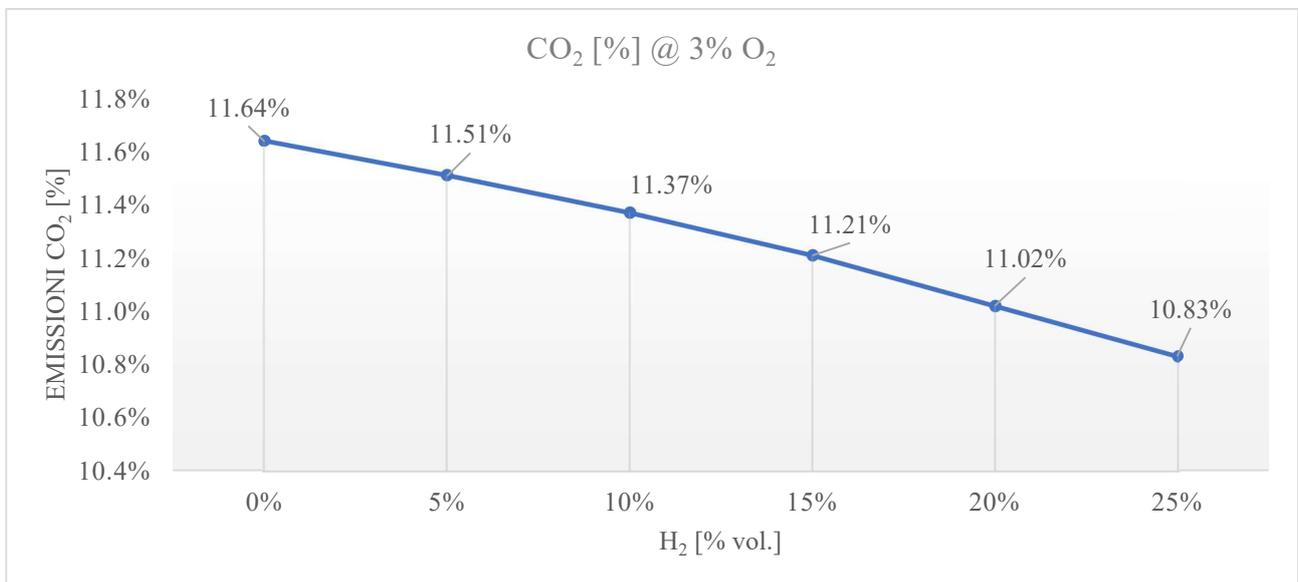


Figura 7.6. Emissioni di CO₂ al 3% O₂ [%] al variare della frazione H₂ [% vol.]

Le Figure 7.5 e 7.6 mostrano rispettivamente le emissioni di monossido di carbonio (CO) e di anidride carbonica (CO₂) al variare della frazione di H₂ in miscela, normalizzate al 3% di O₂.

In riferimento alla Figura 7.5, all'aumentare della frazione di H₂ in miscela, la concentrazione delle emissioni di CO tende a diminuire in modo approssimativamente lineare passando da un valore di 26.56 ppm a 18.527 ppm, con una percentuale di riduzione di circa il 30% quando si utilizza una miscela al 25% di H₂. L'emissione di CO₂ (Figura 7.6), pur mantenendo un andamento di riduzione lineare, si attesta al 10.83% al 25% di H₂ con una riduzione di circa il 7%.

La diminuzione delle emissioni inquinanti, all'aumentare dell'H₂, avviene grazie al miglioramento della combustione accelerando il processo di conversione del CO in CO₂. Infatti, l'H₂ ha la capacità di stimolare la combustione avendo una propagazione del fronte di fiamma circa 8 volte più veloce rispetto a quella del gas naturale. Per questo motivo, l'emissione di CO₂ subisce una minore riduzione percentuale rispetto al CO.

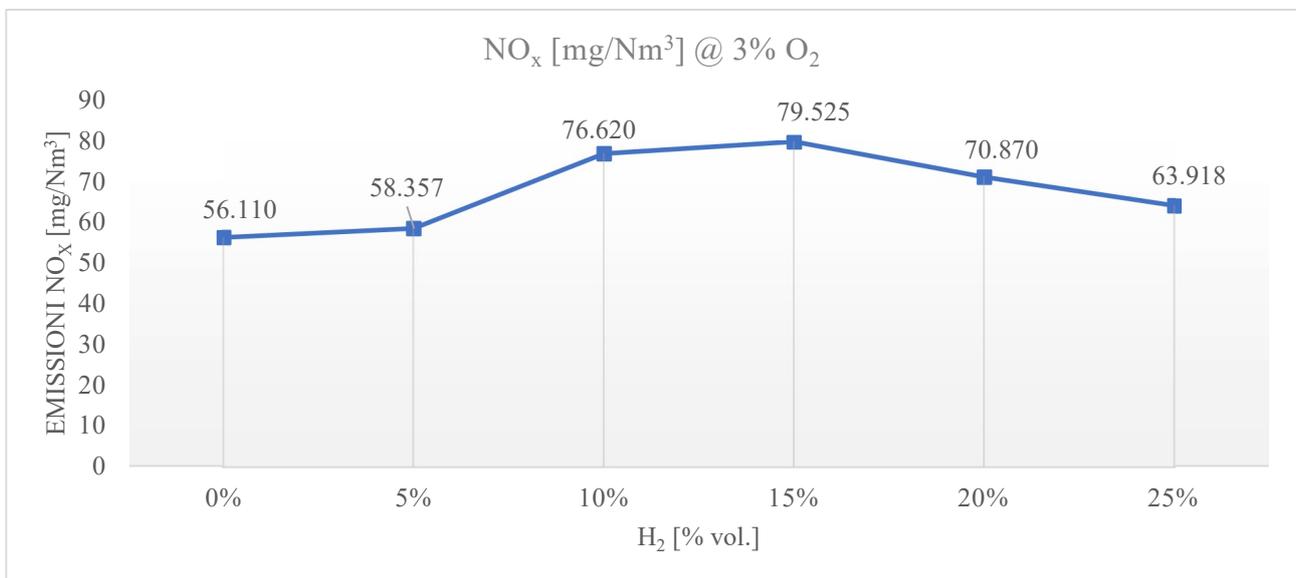


Figura 7.7. Emissioni di NO_x al 3% O₂ [mg/Nm³] al variare della frazione H₂ [% vol.]

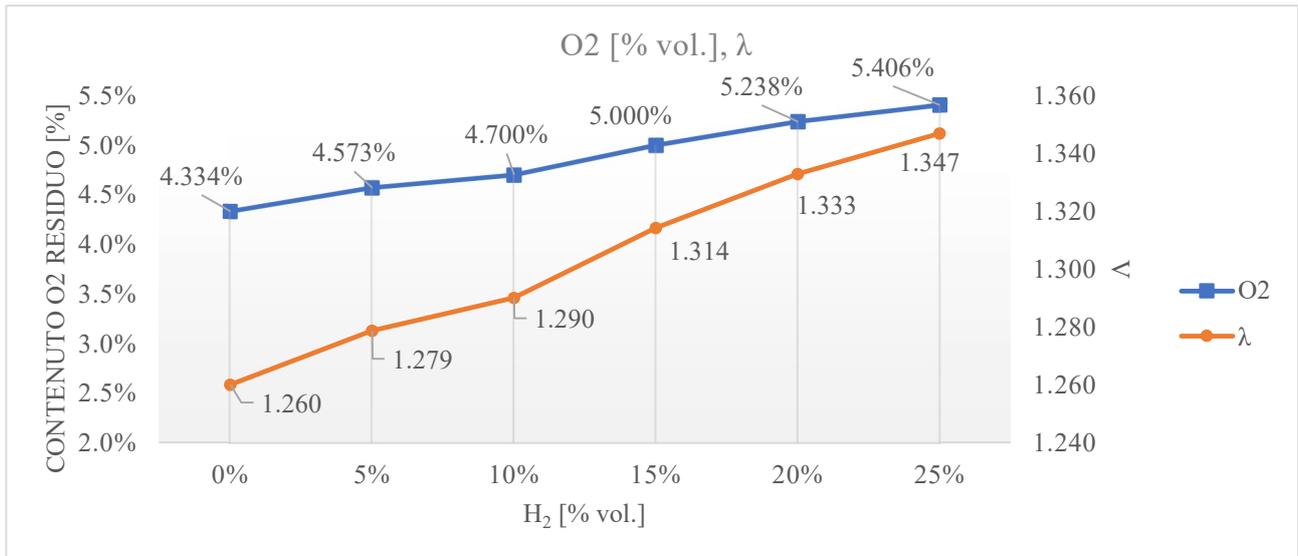


Figura 7.8. Contenuto residuo di O₂ [%] ed eccesso d'aria al variare della frazione H₂ [% vol.]

Per quanto riguarda le emissioni di NO_x, in accordo alla Figura 7.7, si può notare un andamento decrescente, in funzione della frazione di H₂, a differenza della concentrazione di O₂ allo scarico che segue un andamento inverso. La formazione degli NO_x può avvenire in seguito ad un aumento della temperatura di fiamma adiabatica e ad una presenza maggiore di ossigeno come comburente (Thermal NO_x) oppure possono formarsi dalla presenza più o meno elevata di azoto nel combustibile (Fuel NO_x). L'azoto è un composto inerte che non partecipa alla reazione di combustione. A tal proposito, un aumento dell'eccesso d'aria (λ), come mostrato in Figura 7.8, tende a diminuire la temperatura di fiamma e di conseguenza la formazione di NO_x. L'effetto sostanziale di riduzione si nota dal 10% di H₂, in seguito ad una prima fase (da 0% al 10%) di incremento della concentrazione. Tale incremento è dovuto al fatto che, a percentuali ridotte di H₂ in miscela, l'effetto preponderante è quello dell'aumento della temperatura di fiamma adiabatica, con conseguente aumento degli NO_x, rispetto all'effetto di diluizione dovuto all'aumento di O₂. Infatti, la concentrazione di O₂ allo scarico aumenta di circa l'8% passando dallo 0% al 10% di H₂, mentre aumenta di oltre l'11% dal 10% al 20% di H₂.

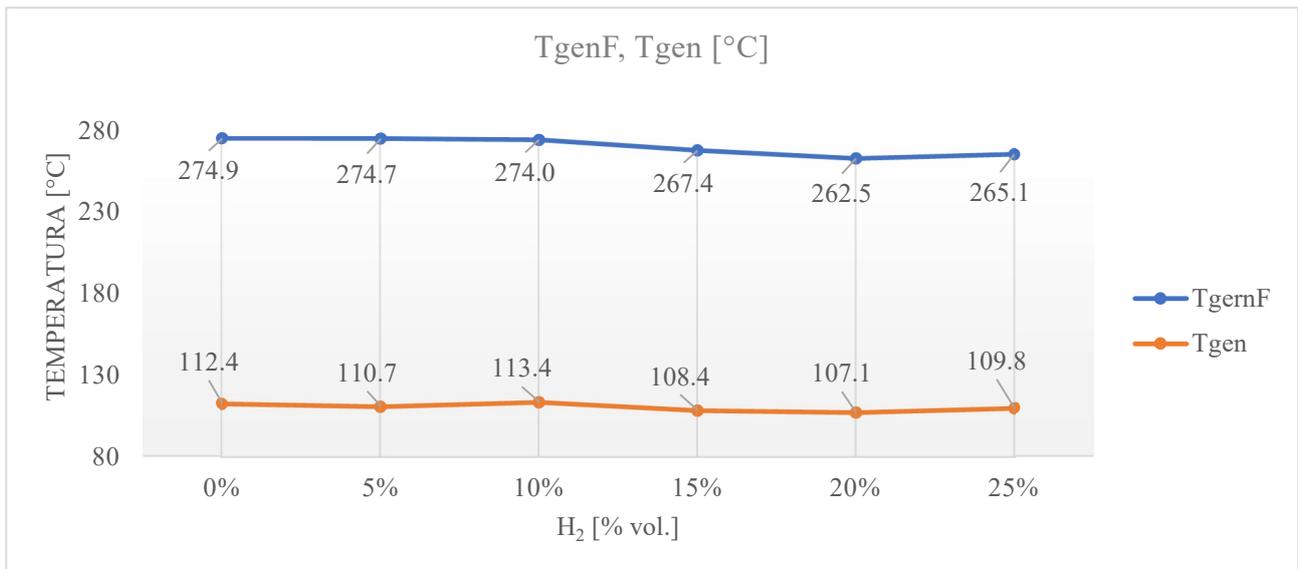


Figura 7.9. Temperatura delle alette del generatore T_{genF} [°C] e temperatura della soluzione acqua-ammoniaca T_{gen} [°C] al variare della frazione H_2 [% vol.]

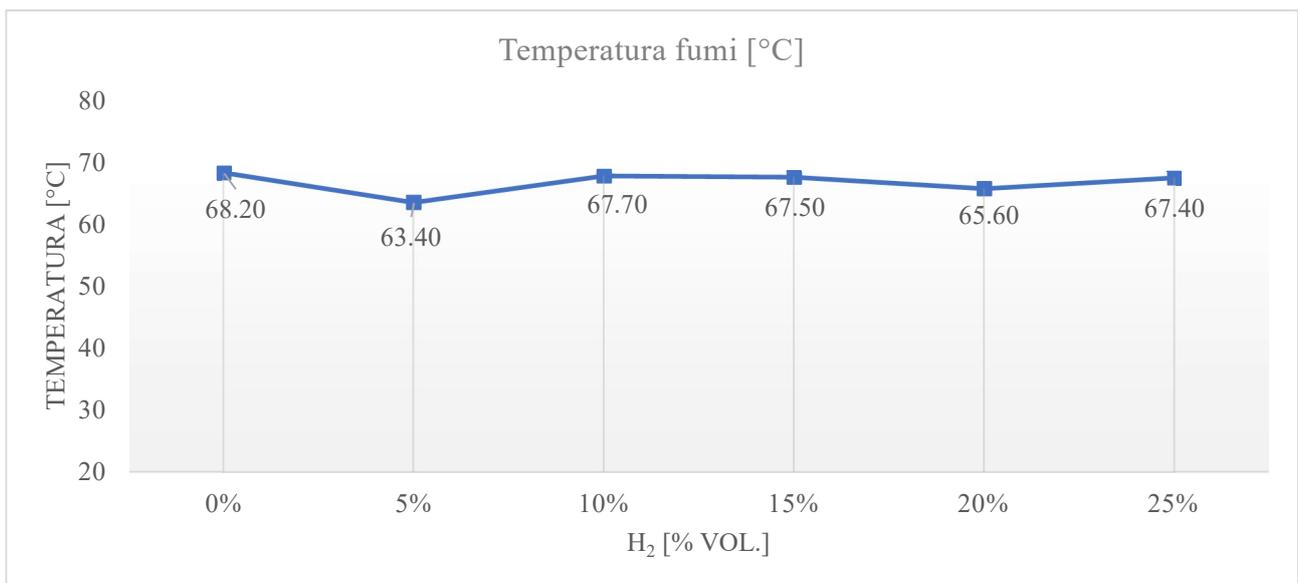


Figura 7.10. Temperatura dei fumi [°C] al variare della frazione H_2 [% vol.]

La Figura 7.9 mostra l'andamento della temperatura di parete del generatore (T_{genF}) in confronto alla temperatura della soluzione acqua-ammoniaca (T_{gen}). La T_{genF} ha un andamento decrescente all'aumentare della frazione di H_2 in quanto è strettamente correlata alla temperatura di fiamma che, come esposto precedentemente, diminuisce a causa dell'effetto di diluzione dovuto alla maggior concentrazione di O_2 allo scarico. La T_{genF} è funzione dei meccanismi di scambio termico interni al generatore e per poter valutare tale meccanismo nel suo complesso occorre implementare un modello analitico di calcolo della camera di combustione. È da notare che quando la frazione di H_2 in miscela

supera il 20% si verifica un aumento della temperatura di parete del generatore dovuto al fatto che l'effetto di diminuzione della temperatura di fiamma non è preponderante rispetto alla diminuzione di potenza termica specifica del combustibile. Ne consegue un aumento della T_{genF} correlato ad un aumento della temperatura dei fumi di scarico (Figura 7.10). Anche la temperatura della soluzione acqua-ammoniaca (T_{gen}) che mantiene un andamento pressoché costante, tende ad aumentare di oltre 2°C quando la frazione di H_2 aumenta dal 20% al 25%.

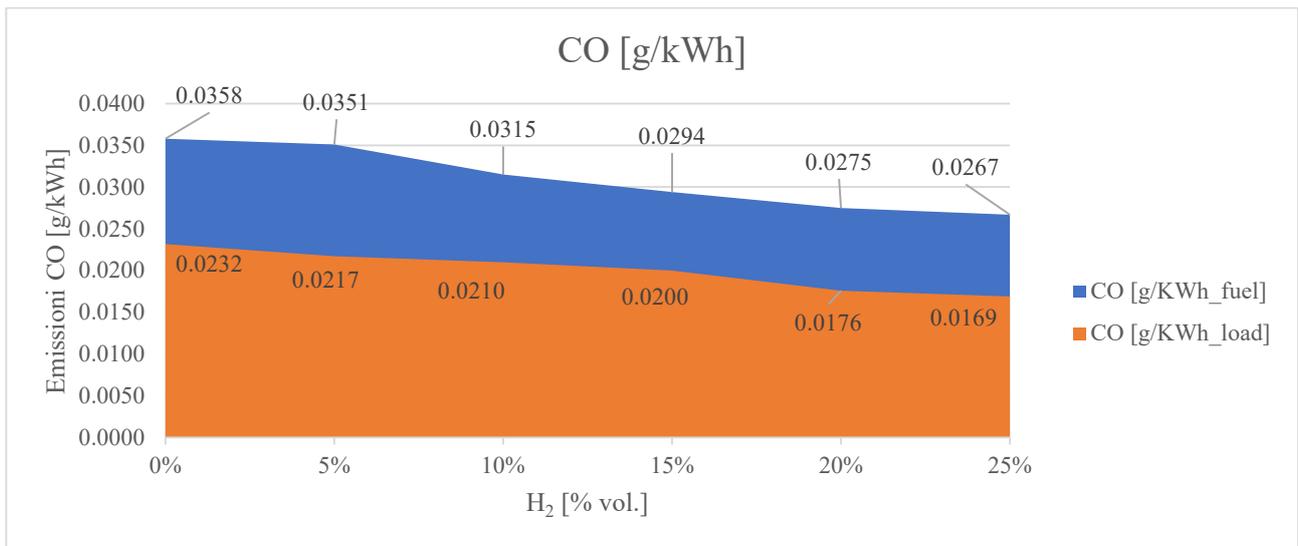


Figura 7.11. Emissione specifica di CO per unità di energia di combustibile e per unità di energia utile [g/kWh] al variare della frazione H_2 [% vol.]

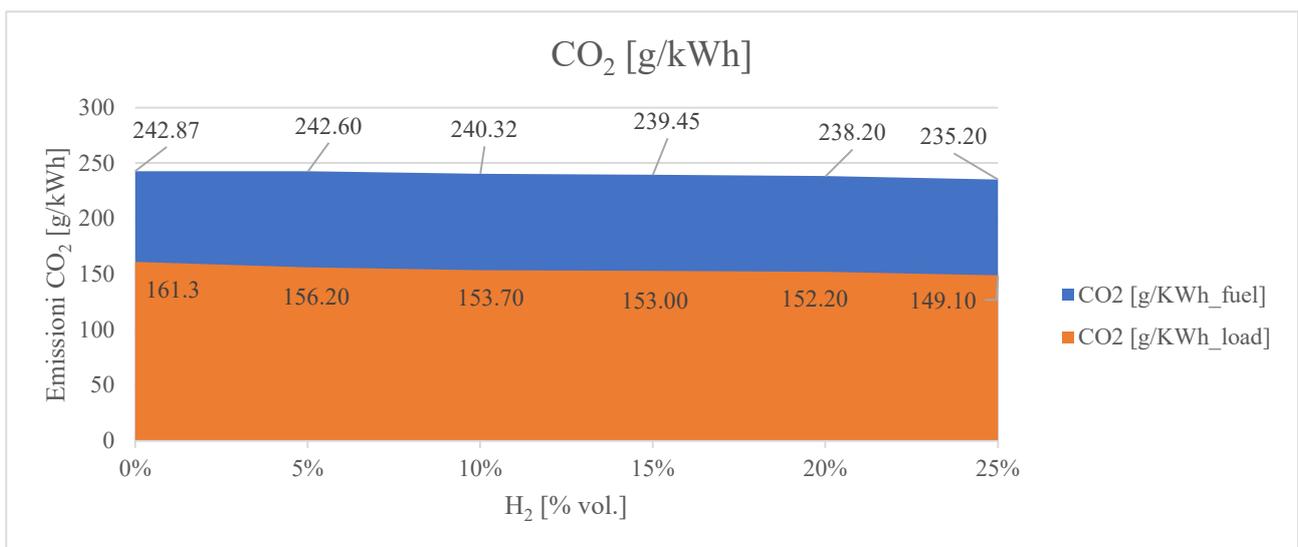


Figura 7.12. Emissione specifica di CO₂ per unità di energia di combustibile e per unità di energia utile [g/kWh] al variare della frazione H_2 [% vol.]

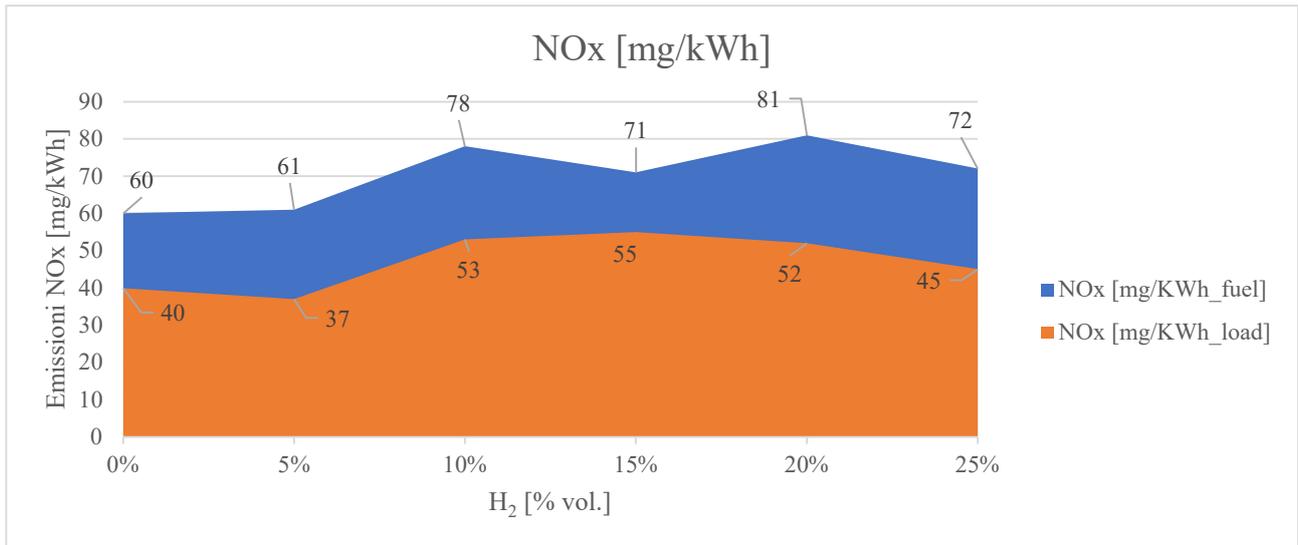


Figura 7.13. Emissione specifica di NO_x per unità di energia di combustibile e per unità di energia utile [g/kWh] al variare della frazione H₂ [% vol.]

Le Figure 7.11, 7.12 e 7.13 mostrano l'andamento delle emissioni riferite all'unità di energia del combustibile e all'unità di energia riferita alla potenza utile. Si può notare che l'emissione specifica riferita all'unità di energia di combustibile è sempre maggiore rispetto alla stessa riferita all'energia utile. Ciò è dovuto al fatto che la GAHP è caratterizzato da un coefficiente di prestazione superiore all'unità (Figura 7.14) e pertanto le emissioni specifiche riferite all'energia utile sono più basse rispetto a quelle riferite al combustibile risultando scalate di un fattore pari al GUE. Nel caso in cui le miscele fossero applicate al bruciatore di una caldaia tradizionale, essendo questa caratterizzata da un rendimento di conversione inferiore all'unità, l'andamento risulterebbe l'opposto.

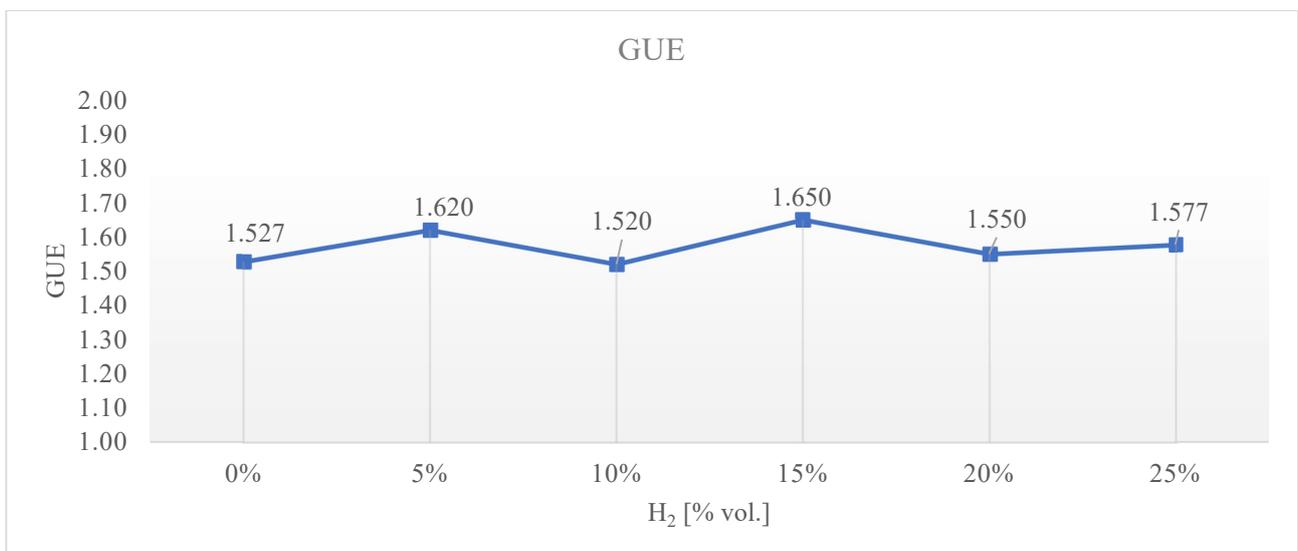


Figura 7.14. Efficienza in termini di GUE al variare della frazione H₂ [% vol.]

Da un punto di vista energetico, l'aggiunta di idrogeno non influenza visibilmente le prestazioni della macchina (Figura 7.14). Ciò è dovuto al fatto che l'architettura di recupero del calore della GAHP testata non è in grado di sfruttare il calore latente condensando il contenuto d'acqua dei gas di scarico. Vale la pena notare che la co-combustione dell'idrogeno con altri combustibili fossili consente di ottenere una maggiore concentrazione di acqua nei gas di scarico. Pertanto, per migliorare l'efficienza del GAHP, in modo da sfruttare proficuamente i benefici dell'idrogeno, è necessario analizzare e sviluppare nuovi layout in grado di recuperare il calore latente dai fumi di scarico.

8. CONCLUSIONI

Questo lavoro di tesi ha permesso di ampliare la conoscenza sull'utilizzo delle miscele H₂NG. L'idrogeno giocherà un ruolo fondamentale nel prossimo futuro contribuendo al processo di decarbonizzazione per il raggiungimento degli obiettivi imposti al livello comunitario. Tale processo infatti prevede un massiccio incremento delle fonti rinnovabili e l'idrogeno rappresenta un'opzione interessante per l'accumulo di energia, ma la sua applicazione pura presenta numerosi problemi. Rispetto al gas naturale ha un basso contenuto energetico volumetrico (13 MJ/Nm³) e i processi di compressione e liquefazione comportano perdite di energia di circa il 10% e il 40% rispettivamente. Dal punto di vista della sicurezza, l'elevata infiammabilità dell'idrogeno rappresenta un ostacolo importante soprattutto per la sua diffusione ed utilizzo nelle applicazioni residenziali. Quindi, la rete di distribuzione del gas naturale esistente può rappresentare un mezzo economicamente vantaggioso per lo stoccaggio e il trasporto dell'idrogeno. In questo modo, le emissioni legate al consumo di gas in diversi settori energetici possono essere ridotte senza modificare le infrastrutture esistenti o i dispositivi di utilizzo finale. A tal proposito, i dispositivi di utilizzo finale dovrebbero essere testati per valutarne il comportamento e le prestazioni energetico-ambientali. Anche lo sviluppo di modelli analitici, opportunamente validati, può contribuire alla valutazione delle prestazioni energetiche dei dispositivi commerciali quando utilizzano miscele di H₂. A tal proposito, è stato sviluppato un modello numerico per simulare il comportamento di una GAHP quando viene alimentata con miscele di gas naturale arricchite di idrogeno. La campagna sperimentale ha permesso da un lato di validare il modello MATLAB-Simulink, dall'altro di dimostrare l'idoneità dell'uso dell'idrogeno con dispositivi commerciali. Dall'analisi dei dati emerge che non si verificano penalizzazioni e inconvenienti nell'utilizzo della miscela. Il processo di validazione mostra poi come il modello si adatti bene ai dati reali, dato che gli errori standard relativi variano tra lo 0.82% e il 2.46% per il caso di alimentazione a gas naturale. Quando si utilizzano frazioni crescenti di idrogeno, gli errori sui parametri stimati variano tra lo 0.82% e il 4.01%. Da un punto di vista energetico, le prestazioni della macchina non vengono influenzate dall'aggiunta di idrogeno. Diversamente da quanto potrebbe accadere con generatori a condensazione, il maggior contenuto d'acqua nei fumi di scarico non viene condensato e pertanto non è possibile sfruttare il calore latente dai fumi. Per poter migliorare l'efficienza in termini di GUE occorre sviluppare un nuovo layout adattabile all'uso con miscele H₂NG. Dal punto di vista ambientale, l'utilizzo delle miscele H₂NG genera benefici. Le emissioni di CO e CO₂ tendono a diminuire anche se con andamenti diversi. La concentrazione di CO, all'aumentare della frazione di H₂, diminuisce di circa il 30% attestandosi a 18.5 ppm. La presenza di H₂ favorisce una migliore combustione permettendo alla reazione del CO di completarsi. Di conseguenza, la riduzione della concentrazione di CO₂ non è così netta, riducendosi del 7% al 25%

di H₂. È da notare il fatto che anche la concentrazione degli NO_x presenta un andamento decrescente quando la frazione di H₂ raggiunge il 10%. Infatti, il dispositivo si attesta automaticamente su valori di eccesso d'aria crescenti, all'aumentare di H₂, e questo tende a diluire la concentrazione degli NO_x che altrimenti dovrebbero aumentare la propria concentrazione a causa dell'aumento della temperatura di fiamma provocata dalla combustione di H₂.

In conclusione, la distribuzione di miscele di idrogeno e gas naturale rappresenta una delle maggiori sfide tecniche ed economiche per la transizione energetica. È necessario prestare particolare attenzione a diverse problematiche, tra cui l'infragilimento e la maggiore permeazione, che potrebbero compromettere la sicurezza dell'uso di queste soluzioni. Tuttavia, l'uso di miscele di H₂NG comporta notevoli vantaggi ambientali, e pertanto si auspica una loro sempre maggiore diffusione. Per ottimizzare l'utilizzo di queste miscele, in futuro sarà necessario sviluppare dispositivi in grado di riconoscere automaticamente la percentuale di idrogeno contenuta nella miscela e regolare di conseguenza il set-up aria/combustibile, al fine di evitare di lavorare in condizioni fuori progetto.

NOMENCLATURA

P	Potenza termica [kW]
p	Pressione [bar]
\dot{m}	Portata in massa [kg/s]
T	Temperatura [°C]
h	Entalpia specifica [kJ/kg]
ΔT	Differenza di temperatura [°C]
c_p	Calore specifico a pressione costante [kJ/kgK]
W	Lavoro termodinamico [kW]
x	Frazione molare dell'ammoniaca in fase liquida [% vol.]
y	Frazione molare dell'ammoniaca in fase vapore [% vol.]
w	Frazione in massa [% wt.]
P_{load}	Carico termico dell'utenza [kW]
P_{fuel}	Potenza del combustibile [kW]
l_h	Calore latente [kJ/kg]
ρ_n	Densità normale [kg/Nm ³]
v	Volume specifico [m ³ /kg]
$\epsilon_{exchange}$	Efficienza di scambio termico
η_{burner}	Efficienza di combustione
λ	Rapporto di equivalenza relativa
$\eta_{is,pump}$	Efficienza isoentropica della pompa
η_{mech}	Efficienza meccanica della pompa
α_{st}	Rapporto stechiometrico aria-combustibile
UA	Coefficiente globale di trasferimento del calore [W/K]
Pedici	
w	Water (Acqua)
in	Inlet (Ingresso)
out	Outlet (Uscita)
sat	Saturation (Saturazione)
vap	Vapour state (Stato vapore)
sub	Subcooling (Sottoraffreddamento)
weak	Weak solution (Soluzione debole)
strong	Strong solution (Soluzione forte)
eva	Evaporator (Evaporatore)
cond	Condenser (Condensatore)
rect	Rectifier (Rettificatore)
gen	Generator (Generatore)
exhaust	Exhaust gases (Gas di scarico)
sol	Solution (Soluzione)
Abbreviazioni ed acronimi	
GN	Gas Naturale
GUE	Gas Utilization Efficiency
COP	Coefficient of Performance
PLC	Programmable Logic Controller
H ₂ NG	Hydrogen Enriched Natural Gas Blends
HVAC	Heating Ventilation and Air Conditioning
NTU	Number of Transfer Units
LHV	Lower Heating Value
PV/T	Photovoltaic-Thermal collectors
GAHP	Gas Adsorption Heat Pump
MCI	Motore a combustione interna

BIBLIOGRAFIA

- [1] C. B. Field *et al.*, *Climate change 2014 impacts, adaptation and vulnerability: Part A: Global and sectoral aspects: Working group II contribution to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change*. Cambridge University Press, 2014. doi: 10.1017/CBO9781107415379.
- [2] E. S. Hanley, J. P. Deane, and B. P. Ó. Gallachóir, “The role of hydrogen in low carbon energy futures—A review of existing perspectives,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, pp. 3027–3045, Feb. 2018, doi: 10.1016/J.RSER.2017.10.034.
- [3] K. Hansen, C. Breyer, and H. Lund, “Status and perspectives on 100% renewable energy systems,” *Energy*, vol. 175, pp. 471–480, May 2019, doi: 10.1016/J.ENERGY.2019.03.092.
- [4] T. Brown, D. Schlachtberger, A. Kies, S. Schramm, and M. Greiner, “Synergies of sector coupling and transmission reinforcement in a cost-optimised, highly renewable European energy system,” *Energy*, vol. 160, pp. 720–739, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.ENERGY.2018.06.222.
- [5] H. Blanco and A. Faaij, “A review at the role of storage in energy systems with a focus on Power to Gas and long-term storage,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, pp. 1049–1086, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.RSER.2017.07.062.
- [6] A. Buttler and H. Spliethoff, “Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82. Pergamon, pp. 2440–2454, Feb. 01, 2018. doi: 10.1016/j.rser.2017.09.003.
- [7] G. Glenk and S. Reichelstein, “Reversible Power-to-Gas systems for energy conversion and storage,” *Nat. Commun. 2022 131*, vol. 13, no. 1, pp. 1–10, Apr. 2022, doi: 10.1038/s41467-022-29520-0.
- [8] H. Stančin, H. Mikulčić, X. Wang, and N. Duić, “A review on alternative fuels in future energy system,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 128, p. 109927, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.rser.2020.109927.
- [9] A. Ajanovic and R. Haas, “Prospects and impediments for hydrogen and fuel cell vehicles in the transport sector,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 16, pp. 10049–10058, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2020.03.122.
- [10] S. Brynolf, M. Taljegard, M. Grahn, and J. Hansson, “Electrofuels for the transport sector: A review of production costs,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, pp. 1887–1905, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.RSER.2017.05.288.
- [11] B. V. Mathiesen *et al.*, “Smart Energy Systems for coherent 100% renewable energy and transport solutions,” *Appl. Energy*, vol. 145, pp. 139–154, May 2015, doi: 10.1016/J.APENERGY.2015.01.075.
- [12] M. van der Spek *et al.*, “Perspective on the hydrogen economy as a pathway to reach net-zero CO₂ emissions in Europe,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 15, no. 3, pp. 1034–1077, Mar. 2022, doi: 10.1039/D1EE02118D.
- [13] C. Acar and I. Dincer, “Review and evaluation of hydrogen production options for better environment,” *J. Clean. Prod.*, vol. 218, pp. 835–849, May 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.02.046.

- [14] D. Haeseldonckx and W. D'haeseleer, "The use of the natural-gas pipeline infrastructure for hydrogen transport in a changing market structure," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 10–11, pp. 1381–1386, Jul. 2007, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2006.10.018.
- [15] M. Qadrdan, M. Abeysekera, M. Chaudry, J. Wu, and N. Jenkins, "Role of power-to-gas in an integrated gas and electricity system in Great Britain," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 17, pp. 5763–5775, May 2015, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2015.03.004.
- [16] B. Nastasi and G. Lo Basso, "Hydrogen to link heat and electricity in the transition towards future Smart Energy Systems," *Energy*, vol. 110, pp. 5–22, Sep. 2016, doi: 10.1016/J.ENERGY.2016.03.097.
- [17] C. J. Quarton and S. Samsatli, "Should we inject hydrogen into gas grids? Practicalities and whole-system value chain optimisation," *Appl. Energy*, vol. 275, p. 115172, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.115172.
- [18] L. M. Pastore, M. Sforzini, G. Lo Basso, and L. de Santoli, "H2NG environmental-energy-economic effects in hybrid energy systems for building refurbishment in future National Power to Gas scenarios," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 21, pp. 11289–11301, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.11.154.
- [19] J. A. Schouten, J. P. J. Michels, and R. Janssen-Van Rosmalen, "Effect of H₂-injection on the thermodynamic and transportation properties of natural gas," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 29, no. 11, pp. 1173–1180, Sep. 2004, doi: 10.1016/j.ijhydene.2003.11.003.
- [20] A. Laureys, R. Depraetere, M. Cauwels, T. Depover, S. Hertelé, and K. Verbeken, "Use of existing steel pipeline infrastructure for gaseous hydrogen storage and transport: A review of factors affecting hydrogen induced degradation," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 101. Elsevier, p. 104534, May 01, 2022. doi: 10.1016/j.jngse.2022.104534.
- [21] S. Zheng, X. Zhang, J. Xu, and B. Jin, "Effects of initial pressure and hydrogen concentration on laminar combustion characteristics of diluted natural gas-hydrogen-air mixture," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 17, pp. 12852–12859, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.05.089.
- [22] H. de Vries, A. V. Mokhov, and H. B. Levinsky, "The impact of natural gas/hydrogen mixtures on the performance of end-use equipment: Interchangeability analysis for domestic appliances," *Appl. Energy*, vol. 208, pp. 1007–1019, Dec. 2017, doi: 10.1016/J.APENERGY.2017.09.049.
- [23] J. Wahl and J. Kallo, "Quantitative valuation of hydrogen blending in European gas grids and its impact on the combustion process of large-bore gas engines," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 56, pp. 32534–32546, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.08.184.
- [24] K. G. dos Santos *et al.*, "Hydrogen production in the electrolysis of water in Brazil, a review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 68. Elsevier Ltd, pp. 563–571, Feb. 2017. doi: 10.1016/j.rser.2016.09.128.
- [25] A. Buttler, R. Koltun, R. Wolf, and H. Spliethoff, "A detailed techno-economic analysis of heat integration in high temperature electrolysis for efficient hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 1, pp. 38–50, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.10.048.
- [26] M. Lin and S. Haussener, "Techno-economic modeling and optimization of solar-driven high-temperature electrolysis systems," *Sol. Energy*, vol. 155, pp. 1389–1402, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.solener.2017.07.077.

- [27] J. E. O'Brien, M. G. McKellar, E. A. Harvego, and C. M. Stoots, "High-temperature electrolysis for large-scale hydrogen and syngas production from nuclear energy - summary of system simulation and economic analyses," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 10, pp. 4808–4819, May 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.09.009.
- [28] W. L. Becker, R. J. Braun, M. Penev, and M. Melaina, "Production of Fischer-Tropsch liquid fuels from high temperature solid oxide co-electrolysis units," *Energy*, vol. 47, no. 1, pp. 99–115, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.energy.2012.08.047.
- [29] Karen Wonsyld, Lone Bech, Jens Ulrik Nielsen, and Claus Friis Pedersen, "Operational Robustness Studies of Solid Oxide Electrolysis Stacks," *J. Energy Power Eng.*, vol. 9, no. 2, Feb. 2015, doi: 10.17265/1934-8975/2015.02.002.
- [30] N. H. M. Yasin, T. Mumtaz, M. A. Hassan, and N. Abd Rahman, "Food waste and food processing waste for biohydrogen production: A review," *Journal of Environmental Management*, vol. 130. Academic Press, pp. 375–385, Nov. 30, 2013. doi: 10.1016/j.jenvman.2013.09.009.
- [31] W. Khetkorn *et al.*, "Microalgal hydrogen production – A review," *Bioresource Technology*, vol. 243. Elsevier, pp. 1194–1206, Nov. 01, 2017. doi: 10.1016/j.biortech.2017.07.085.
- [32] A. P. Simpson and A. E. Lutz, "Exergy analysis of hydrogen production via steam methane reforming," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 18, pp. 4811–4820, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.08.025.
- [33] T. J. Huang and S. Y. Jhao, "Ni-Cu/samaria-doped ceria catalysts for steam reforming of methane in the presence of carbon dioxide," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 302, no. 2, pp. 325–332, Apr. 2006, doi: 10.1016/j.apcata.2006.02.027.
- [34] V. A. Tsipouriari, Z. Zhang, and X. E. Verykios, "Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni-based catalysts: I. Catalyst performance characteristics," *J. Catal.*, vol. 179, no. 1, pp. 283–291, Oct. 1998, doi: 10.1006/jcat.1998.2182.
- [35] J. C. Escritori, S. C. Dantas, R. R. Soares, and C. E. Hori, "Methane autothermal reforming on nickel-ceria-zirconia based catalysts," *Catal. Commun.*, vol. 10, no. 7, pp. 1090–1094, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.catcom.2009.01.001.
- [36] A. Jahangiri, H. Aghabozorg, and H. Pahlavanzadeh, "Effects of Fe substitutions by Ni in La-Ni-O perovskite-type oxides in reforming of methane with CO₂ and O₂," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 25, pp. 10407–10416, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.05.080.
- [37] B. Huang, X. Li, S. Ji, B. Lang, F. Habimana, and C. Li, "Effect of MgO promoter on Ni-based SBA-15 catalysts for combined steam and carbon dioxide reforming of methane," *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 17, no. 3, pp. 225–231, Sep. 2008, doi: 10.1016/S1003-9953(08)60055-9.
- [38] J. M. García-Vargas, J. L. Valverde, A. De Lucas-Consuegra, B. Gómez-Monedero, F. Dorado, and P. Sánchez, "Methane tri-reforming over a Ni/ β -SiC-based catalyst: Optimizing the feedstock composition," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 11, pp. 4524–4532, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.02.001.
- [39] S. T. Oyama, P. Hacırlıoğlu, Y. Gu, and D. Lee, "Dry reforming of methane has no future for hydrogen production: Comparison with steam reforming at high pressure in standard and membrane reactors," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 13, pp. 10444–10450, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.09.149.

- [40] B. Nastasi and G. Lo Basso, "Power-to-Gas integration in the Transition towards Future Urban Energy Systems," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 38, pp. 23933–23951, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.07.149.
- [41] G. Guandalini, P. Colbertaldo, and S. Campanari, "Dynamic modeling of natural gas quality within transport pipelines in presence of hydrogen injections," *Appl. Energy*, vol. 185, pp. 1712–1723, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.03.006.
- [42] S. Clegg and P. Mancarella, "Integrated Modeling and Assessment of the Operational Impact of Power-to-Gas (P2G) on Electrical and Gas Transmission Networks," *IEEE Trans. Sustain. Energy*, vol. 6, no. 4, pp. 1234–1244, Oct. 2015, doi: 10.1109/TSTE.2015.2424885.
- [43] M. Qadrdan, M. Chaudry, J. Wu, N. Jenkins, and J. Ekanayake, "Impact of a large penetration of wind generation on the GB gas network," *Energy Policy*, vol. 38, no. 10, pp. 5684–5695, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.enpol.2010.05.016.
- [44] P. Eser, A. Singh, N. Chokani, and R. S. Abhari, "Effect of increased renewables generation on operation of thermal power plants," *Appl. Energy*, vol. 164, pp. 723–732, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.12.017.
- [45] B. C. Erdener, K. A. Pambour, R. B. Lavin, and B. Dengiz, "An integrated simulation model for analysing electricity and gas systems," *Int. J. Electr. Power Energy Syst.*, vol. 61, pp. 410–420, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.ijepes.2014.03.052.
- [46] L. M. Pastore, G. Lo Basso, M. Sforzini, and L. De Santoli, "Heading towards 100% of Renewable Energy Sources Fraction: A critical overview on Smart Energy Systems planning and flexibility measures," in *E3S Web of Conferences*, Oct. 2020, vol. 197, p. 01003. doi: 10.1051/e3sconf/202019701003.
- [47] M. Child and C. Breyer, "Vision and initial feasibility analysis of a recarbonised Finnish energy system for 2050," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 66. Pergamon, pp. 517–536, Dec. 01, 2016. doi: 10.1016/j.rser.2016.07.001.
- [48] M. Götz *et al.*, "Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review," *Renewable Energy*, vol. 85. Pergamon, pp. 1371–1390, Jan. 01, 2016. doi: 10.1016/j.renene.2015.07.066.
- [49] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten, "A comprehensive review on PEM water electrolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 12. Pergamon, pp. 4901–4934, Apr. 22, 2013. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.151.
- [50] J. Proost, "State-of-the art CAPEX data for water electrolysers, and their impact on renewable hydrogen price settings," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 9, pp. 4406–4413, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.07.164.
- [51] Z. Li, H. Zhang, H. Xu, and J. Xuan, "Advancing the multiscale understanding on solid oxide electrolysis cells via modelling approaches: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 141. Pergamon, p. 110863, May 01, 2021. doi: 10.1016/j.rser.2021.110863.
- [52] H. Böhm, S. Goers, and A. Zauner, "Estimating future costs of power-to-gas – a component-based approach for technological learning," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 59, pp. 30789–30805, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.09.230.
- [53] Z. Abdin, A. Zafaranloo, A. Rafiee, W. Mérida, W. Lipiński, and K. R. Khalilpour, "Hydrogen as an energy vector," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 120. Pergamon, p. 109620, Mar. 01, 2020. doi: 10.1016/j.rser.2019.109620.

- [54] J. Jeon and S. J. Kim, “Recent progress in hydrogen flammability prediction for the safe energy systems,” *Energies*, vol. 13, no. 23, p. 6263, Nov. 2020, doi: 10.3390/en13236263.
- [55] L. M. Pastore, G. Lo Basso, and L. de Santoli, “Towards a dramatic reduction in the European Natural Gas consumption: Italy as a case study,” *J. Clean. Prod.*, vol. 369, p. 133377, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.133377.
- [56] L. M. Pastore, G. Lo Basso, and L. de Santoli, “Can the renewable energy share increase in electricity and gas grids takes out the competitiveness of gas-driven CHP plants for distributed generation?,” *Energy*, vol. 256, p. 124659, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.energy.2022.124659.
- [57] L. M. Pastore, G. Lo Basso, M. Sforzini, and S. Livio de, “Technical, economic and environmental issues related to electrolyzers capacity targets according to the Italian Hydrogen Strategy: A critical analysis,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 166, p. 112685, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.rser.2022.112685.
- [58] L. De Santoli, R. Paiolo, and G. Lo Basso, “An overview on safety issues related to hydrogen and methane blend applications in domestic and industrial use,” in *Energy Procedia*, Sep. 2017, vol. 126, pp. 297–304. doi: 10.1016/j.egypro.2017.08.224.
- [59] G. Lo Basso, B. Nastasi, D. Astiaso Garcia, and F. Cumo, “How to handle the Hydrogen enriched Natural Gas blends in combustion efficiency measurement procedure of conventional and condensing boilers,” *Energy*, vol. 123, pp. 615–636, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.energy.2017.02.042.
- [60] J. L. Zachariah-Wolff, T. M. Egyedi, and K. Hemmes, “From natural gas to hydrogen via the Wobbe index: The role of standardized gateways in sustainable infrastructure transitions,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 9, pp. 1235–1245, Jun. 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.07.024.
- [61] M. Ilbas, A. P. Crayford, I. Yilmaz, P. J. Bowen, and N. Syred, “Laminar-burning velocities of hydrogen-air and hydrogen-methane-air mixtures: An experimental study,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 12, pp. 1768–1779, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.ijhydene.2005.12.007.
- [62] H. J. Pasma, “Challenges to improve confidence level of risk assessment of hydrogen technologies,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 3, pp. 2407–2413, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.05.019.
- [63] Z. Labidine Messaoudani, F. Rigas, M. D. Binti Hamid, and C. R. Che Hassan, “Hazards, safety and knowledge gaps on hydrogen transmission via natural gas grid: A critical review,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 39. Pergamon, pp. 17511–17525, Oct. 19, 2016. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.171.
- [64] F. Rigas and P. Amyotte, “Myths and facts about hydrogen hazards,” in *Chemical Engineering Transactions*, 2013, vol. 31, pp. 913–918. doi: 10.3303/CET1331153.
- [65] E. Ohaeri, U. Eduok, and J. Szpunar, “Hydrogen related degradation in pipeline steel: A review,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 31. Pergamon, pp. 14584–14617, Aug. 02, 2018. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.06.064.
- [66] O. Bouledroua, Z. Hafsi, M. B. Djukic, and S. Elaoud, “The synergistic effects of hydrogen embrittlement and transient gas flow conditions on integrity assessment of a precracked steel pipeline,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 35, pp. 18010–18020, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.04.262.

- [67] M. B. Djukic, V. Sijacki Zeravcic, G. M. Bakic, A. Sedmak, and B. Rajjicic, "Hydrogen damage of steels: A case study and hydrogen embrittlement model," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 58, pp. 485–498, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.engfailanal.2015.05.017.
- [68] S. K. Dwivedi and M. Vishwakarma, "Hydrogen embrittlement in different materials: A review," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 46, Pergamon, pp. 21603–21616, Nov. 15, 2018. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.201.
- [69] M. B. Djukic, G. M. Bakic, V. Sijacki Zeravcic, A. Sedmak, and B. Rajjicic, "The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: Localized plasticity and decohesion," *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 216, Pergamon, p. 106528, Jul. 01, 2019. doi: 10.1016/j.engfracmech.2019.106528.
- [70] L. Kouchachvili and E. Entchev, "Power to gas and H₂/NG blend in SMART energy networks concept," *Renew. Energy*, vol. 125, pp. 456–464, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.renene.2018.02.088.
- [71] G. Pluvinage, J. Capelle, and M. H. Meliani, "Pipe networks transporting hydrogen pure or blended with natural gas, design and maintenance," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 106, p. 104164, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.engfailanal.2019.104164.
- [72] S. Zhang *et al.*, "Investigating the influence mechanism of hydrogen partial pressure on fracture toughness and fatigue life by in-situ hydrogen permeation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 39, pp. 20621–20629, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.03.183.
- [73] G. T. Park, S. U. Koh, H. G. Jung, and K. Y. Kim, "Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel," *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 7, pp. 1865–1871, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.corsci.2008.03.007.
- [74] C. Lam and W. Zhou, "Statistical analyses of incidents on onshore gas transmission pipelines based on PHMSA database," *Int. J. Press. Vessel. Pip.*, vol. 145, pp. 29–40, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.ijpvp.2016.06.003.
- [75] J. Jaworski and A. Dudek, "Study of the effects of changes in gas composition as well as ambient and gas temperature on errors of indications of thermal gas meters," *Energies*, vol. 13, no. 20, p. 5428, Oct. 2020, doi: 10.3390/en13205428.
- [76] R. Wojtowicz, "An analysis of the effects of hydrogen addition to natural gas on the work of gas appliances," *Naft. - Gaz*, vol. 2019, no. 8, pp. 465–473, 2019, doi: 10.18668/NG.2019.08.03.
- [77] S. Elaoud, Z. Hafsi, and L. Hadj-Taieb, "Numerical modelling of hydrogen-natural gas mixtures flows in looped networks," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 159, pp. 532–541, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.petrol.2017.09.063.
- [78] Z. Zhang, I. Saedi, S. Mhanna, K. Wu, and P. Mancarella, "Modelling of gas network transient flows with multiple hydrogen injections and gas composition tracking," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 4, pp. 2220–2233, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.10.165.
- [79] R. Alamian, M. Behbahani-Nejad, and A. Ghanbarzadeh, "A state space model for transient flow simulation in natural gas pipelines," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 9, pp. 51–59, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.jngse.2012.05.013.
- [80] Z. Hafsi, S. Elaoud, and M. Mishra, "A computational modelling of natural gas flow in looped network: Effect of upstream hydrogen injection on the structural integrity of gas

pipelines,” *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 64, pp. 107–117, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jngse.2019.01.021.

- [81] I. A. Gondal, “Hydrogen integration in power-to-gas networks,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 3, pp. 1803–1815, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.11.164.
- [82] S. Schiebahn, T. Grube, M. Robinius, V. Tietze, B. Kumar, and D. Stolten, “Power to gas: Technological overview, systems analysis and economic assessment for a case study in Germany,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 12, pp. 4285–4294, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.01.123.
- [83] D. Pyza, P. Gołda, and E. Sendek-Matysiak, “Use of hydrogen in public transport systems,” *J. Clean. Prod.*, vol. 335, p. 130247, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.130247.
- [84] M. Raab, S. Maier, and R. U. Dietrich, “Comparative techno-economic assessment of a large-scale hydrogen transport via liquid transport media,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 21, pp. 11956–11968, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.12.213.
- [85] S. V. Khandal, N. R. Banapurmath, and V. N. Gaitonde, “Effect of hydrogen fuel flow rate, fuel injection timing and exhaust gas recirculation on the performance of dual fuel engine powered with renewable fuels,” *Renew. Energy*, vol. 126, pp. 79–94, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.renene.2018.01.049.
- [86] A. Mariani, M. V. Prati, A. Unich, and B. Morrone, “Combustion analysis of a spark ignition i. c. engine fuelled alternatively with natural gas and hydrogen-natural gas blends,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 3, pp. 1616–1623, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.11.051.
- [87] P. Rahnama, A. Paykani, and R. D. Reitz, “A numerical study of the effects of using hydrogen, reformer gas and nitrogen on combustion, emissions and load limits of a heavy duty natural gas/diesel RCCI engine,” *Appl. Energy*, vol. 193, pp. 182–198, May 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.02.023.
- [88] C. Rudolph and B. Atakan, “Investigation of natural gas/hydrogen mixtures for exergy storage in a piston engine,” *Energy*, vol. 218, p. 119375, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.energy.2020.119375.
- [89] C. M. White, R. R. Steeper, and A. E. Lutz, “The hydrogen-fueled internal combustion engine: a technical review,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 10, pp. 1292–1305, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.ijhydene.2005.12.001.
- [90] R. Mathai, R. K. Malhotra, K. A. Subramanian, and L. M. Das, “Comparative evaluation of performance, emission, lubricant and deposit characteristics of spark ignition engine fueled with CNG and 18% hydrogen-CNG,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 8, pp. 6893–6900, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.01.083.
- [91] V. Chintala and K. A. Subramanian, “Hydrogen energy share improvement along with NO_x (oxides of nitrogen) emission reduction in a hydrogen dual-fuel compression ignition engine using water injection,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 83, pp. 249–259, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.enconman.2014.03.075.
- [92] J. Deng *et al.*, “Experimental study on combustion and emission characteristics of a hydrogen-enriched compressed natural gas engine under idling condition,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 20, pp. 13150–13157, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.07.036.
- [93] J. Zareei, A. Rohani, and W. M. F. Wan Mahmood, “Simulation of a hydrogen/natural gas

- engine and modelling of engine operating parameters,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 25, pp. 11639–11651, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.047.
- [94] J. Zareei and A. Rohani, “Optimization and study of performance parameters in an engine fueled with hydrogen,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 1, pp. 322–336, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.250.
- [95] Q. Ma, Q. Zhang, L. Pang, Y. Huang, and J. Chen, “Effects of hydrogen addition on the confined and vented explosion behavior of methane in air,” *J. Loss Prev. Process Ind.*, vol. 27, no. 1, pp. 65–73, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.jlp.2013.11.007.
- [96] P. Geng, E. Cao, Q. Tan, and L. Wei, “Effects of alternative fuels on the combustion characteristics and emission products from diesel engines: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 71. Pergamon, pp. 523–534, May 01, 2017. doi: 10.1016/j.rser.2016.12.080.
- [97] X. Wang *et al.*, “Experimental study on factors affecting lean combustion limit of S.I engine fueled with compressed natural gas and hydrogen blends,” *Energy*, vol. 38, no. 1, pp. 58–65, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.energy.2011.12.042.
- [98] J. Zareei, A. Rohani, F. Mazari, and M. V. Mikkhailova, “Numerical investigation of the effect of two-step injection (direct and port injection) of hydrogen blending and natural gas on engine performance and exhaust gas emissions,” *Energy*, vol. 231, p. 120957, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.energy.2021.120957.
- [99] D. R. Jones, W. A. Al-Masry, and C. W. Dunnill, “Hydrogen-enriched natural gas as a domestic fuel: An analysis based on flash-back and blow-off limits for domestic natural gas appliances within the UK,” *Sustainable Energy and Fuels*, vol. 2, no. 4. The Royal Society of Chemistry, pp. 710–723, Mar. 28, 2018. doi: 10.1039/c7se00598a.
- [100] Y. Zhao, V. McDonell, and S. Samuelsen, “Experimental assessment of the combustion performance of an oven burner operated on pipeline natural gas mixed with hydrogen,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 47, pp. 26049–26062, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.011.
- [101] M. Sun, X. Huang, Y. Hu, and S. Lyu, “Effects on the performance of domestic gas appliances operated on natural gas mixed with hydrogen,” *Energy*, vol. 244, p. 122557, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.energy.2021.122557.
- [102] A. Namkhat and S. Jugjai, “Primary air entrainment characteristics for a self-aspirating burner: Model and experiments,” *Energy*, vol. 35, no. 4, pp. 1701–1708, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.energy.2009.12.020.
- [103] S. Choudhury, V. G. McDonell, and S. Samuelsen, “Combustion performance of low-NO_x and conventional storage water heaters operated on hydrogen enriched natural gas,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 3, pp. 2405–2417, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.043.
- [104] L. de Santoli, R. Paiolo, and G. Lo Basso, “Energy-environmental experimental campaign on a commercial CHP fueled with H₂NG blends and oxygen enriched air hailing from on-site electrolysis,” *Energy*, vol. 195, p. 116820, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.energy.2019.116820.
- [105] G. Cinti, G. Bidini, and K. Hemmes, “Comparison of the solid oxide fuel cell system for micro CHP using natural gas with a system using a mixture of natural gas and hydrogen,” *Appl. Energy*, vol. 238, pp. 69–77, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.01.039.

- [106] S. Taamallah, K. Vogiatzaki, F. M. Alzahrani, E. M. A. Mokheimer, M. A. Habib, and A. F. Ghoniem, "Fuel flexibility, stability and emissions in premixed hydrogen-rich gas turbine combustion: Technology, fundamentals, and numerical simulations," *Applied Energy*, vol. 154. Elsevier, pp. 1020–1047, Sep. 15, 2015. doi: 10.1016/j.apenergy.2015.04.044.
- [107] Y. S. Kim, J. J. Lee, T. S. Kim, and J. L. Sohn, "Effects of syngas type on the operation and performance of a gas turbine in integrated gasification combined cycle," *Energy Convers. Manag.*, vol. 52, no. 5, pp. 2262–2271, May 2011, doi: 10.1016/j.enconman.2011.01.009.
- [108] H. Y. Shih and C. R. Liu, "A computational study on the combustion of hydrogen/methane blended fuels for a micro gas turbines," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 27, pp. 15103–15115, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.07.046.
- [109] B. J. Lowesmith, G. Hankinson, C. Spataru, and M. Stobbart, "Gas build-up in a domestic property following releases of methane/hydrogen mixtures," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 14, pp. 5932–5939, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.01.060.
- [110] Q. Zhang and D. Li, "Comparison of the explosion characteristics of hydrogen, propane, and methane clouds at the stoichiometric concentrations," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 21, pp. 14794–14808, May 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.04.201.
- [111] K. Prasad, "High-pressure release and dispersion of hydrogen in a partially enclosed compartment: Effect of natural and forced ventilation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 12, pp. 6518–6532, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.01.189.
- [112] B. J. Lowesmith, G. Hankinson, and D. M. Johnson, "Vapour cloud explosions in a long congested region involving methane/hydrogen mixtures," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 89, no. 4, pp. 234–247, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.psep.2011.04.002.
- [113] L. De Santoli, G. Lo Basso, and D. Bruschi, "A small scale H₂NG production plant in Italy: Techno-economic feasibility analysis and costs associated with carbon avoidance," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 12, pp. 6497–6517, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.02.003.
- [114] W. Wu, B. Wang, W. Shi, and X. Li, "An overview of ammonia-based absorption chillers and heat pumps," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 31. Pergamon, pp. 681–707, Mar. 01, 2014. doi: 10.1016/j.rser.2013.12.021.
- [115] L. Ji, S. K. Shukla, Z. Zuo, X. Lu, X. Ji, and C. Wang, "An overview of the progress of new working pairs in absorption heat pumps," *Energy Reports*, vol. 9, pp. 703–729, 2023, doi: 10.1016/j.egy.2022.11.143.
- [116] A. Alahmer, S. Ajib, and X. Wang, "Comprehensive strategies for performance improvement of adsorption air conditioning systems: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 99. Pergamon, pp. 138–158, Jan. 01, 2019. doi: 10.1016/j.rser.2018.10.004.
- [117] M. Hamdy, A. A. Askalany, K. Harby, and N. Kora, "An overview on adsorption cooling systems powered by waste heat from internal combustion engine," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 51. Pergamon, pp. 1223–1234, Nov. 01, 2015. doi: 10.1016/j.rser.2015.07.056.
- [118] G. Leonzio, "Solar systems integrated with absorption heat pumps and thermal energy storages: state of art," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 70. Pergamon, pp. 492–505, Apr. 01, 2017. doi: 10.1016/j.rser.2016.11.117.
- [119] H. Demir, M. Mobedi, and S. Ülkü, "A review on adsorption heat pump: Problems and

solutions,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 12, no. 9. pp. 2381–2403, Dec. 2008. doi: 10.1016/j.rser.2007.06.005.

- [120] J. M. Pinheiro, S. Salústio, J. Rocha, A. A. Valente, and C. M. Silva, “Adsorption heat pumps for heating applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 119. Pergamon, p. 109528, Mar. 01, 2020. doi: 10.1016/j.rser.2019.109528.
- [121] Jelmer Vellema, “Gas absorption heat pumps in the built environment,” 2012.
- [122] H. T. Chua, H. K. Toh, and K. C. Ng, “Thermodynamic modeling of an ammonia-water absorption chiller,” in *International Journal of Refrigeration*, Nov. 2002, vol. 25, no. 7, pp. 896–906. doi: 10.1016/S0140-7007(01)00101-3.
- [123] N. Velázquez and R. Best, “Methodology for the energy analysis of an air cooled GAX absorption heat pump operated by natural gas and solar energy,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 22, no. 10, pp. 1089–1103, Jul. 2002, doi: 10.1016/S1359-4311(02)00028-5.
- [124] J. Pátek and J. Klomfar, “Simple functions for fast calculations of selected thermodynamic properties of the ammonia-water system,” *Int. J. Refrig.*, vol. 18, no. 4, pp. 228–234, May 1995, doi: 10.1016/0140-7007(95)00006-W.
- [125] H. T. Chua, H. K. Toh, and K. C. Ng, “Thermodynamic modeling of an ammonia-water absorption chiller,” in *International Journal of Refrigeration*, Nov. 2002, vol. 25, no. 7, pp. 896–906. doi: 10.1016/S0140-7007(01)00101-3.
- [126] M. Conde-Petit, “Thermophysical Properties of {NH₃+H₂O} Mixtures for the Industrial Design of Absorption Refrigeration Equipment,” 2006.