UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MODENA E REGGIO EMILIA
Dipartimento di Ingegneria "Enzo Ferrari"

Corso di Laurea Magistrale in

Ingegneria del Veicolo

Analisi dello spessore ottimale delle soluzioni di isolamento avanzate per serbatoi di trasporto e stoccaggio di idrogeno liquido e gas naturale liquido

Relatore:
Prof. ***Alberto Muscio***

Tesi di Laurea di
Szymon Piotr Szwarc

Anno Accademico 2024/2025

Indice

Indice **3**

Introduzione **8**

1. Comprensione delle problematiche legate al trasporto di combustibili refrigerati **12**

1.1. I combustibili presi in esame 12

1.1.1. Idrogeno e idrogeno liquido 12

1.1.2. Conversione da orto-idrogeno a para-idrogeno. 15

1.1.3. Gas naturale e gas naturale liquefatto 18

1.2. Panoramica sui sistemi di stoccaggio dell'idrogeno e del gas naturale 21

1.2.1. Stoccaggio dell'idrogeno 21

1.2.2. Stoccaggio del gas naturale 29

1.3. Dinamiche del Boil-Off per GNL e LH_2: Definizioni, Cause e Principi di Gestione 33

1.3.1. Definizione di Boil-Off Gas (BOG) e Boil-Off Rate (BOR) 33

1.3.2. Le Cause del Boil-Off 35

1.3.3. Introduzione alle Strategie di Gestione del Boil-Off 38

1.4. Trasporto di Combustibili Refrigerati 42

1.4.1. Serbatoio intermodale ISO T75 45

1.4.2. Trasporto Marittimo 47

1.4.3. Trasporto su Strada 50

1.4.4. Trasporto Ferroviario 52

1.5. Quadro normativo per il trasporto e lo stoccaggio di LH_2 e GNL 54

1.6. Principali ambiti di interesse. Integrazione, sicurezza e applicazioni 59

1.6.1. Integrazione dei serbatoi nei veicoli 60

1.6.2. Gestione del gas di evaporazione e tecnologie a perdita zero 62

1.6.3. Applicazioni pratiche 64

1.6.4. Infrastrutture di rifornimento e protocolli di sicurezza 72

1.6.5. Valutazione della sicurezza e analisi del comportamento del gas 74

1.6.6. Tecnologie di isolamento avanzate e riduzione del peso 77

1.6.7. Sviluppi futuri e direzioni di ricerca 78

1.6.8. Conclusione: la strada da seguire per i carburanti criogenici per il trasporto 79

1.7. Processo di liquefazione 81

1.7.1. Liquefazione del gas naturale 83

1.7.2. Liquefazione dell'idrogeno 88

2. Mantenimento della temperatura del combustibile liquefatto 91

2.1. I materiali isolanti 91

2.1.1 Dipendenza dalla temperatura 94

2.1.2 Dipendenza dal grado di sottovuoto 101

2.1.3 Caratteristiche antincendio 109

2.1.4 Proprietà meccaniche 111

2.2. Panoramica dei principali materiali isolanti 116

2.2.1 Multi Layer Insulation 116

2.2.2 Perlite 123

2.2.3 Aerogel 126

2.2.4 Schiume 135

2.2.5 Microsfere o bolle di vetro e Syntactic foams 151

2.2.6 Isolamento composito a strati 160

2.2.7 Materiali isolanti in legno 166

2.2.8 Materiali compositi rinforzati con fibre 177

2.3. Sistemi di Rivestimento per Applicazioni Criogeniche 193

2.3.1. Vernici e rivestimenti riflettenti per applicazioni criogeniche 198

2.3.2. Considerazioni su durata e applicazione 203

2.3.3. Requisiti applicativi specifici del settore 207

2.4. Thermal Barrier Coating 210

2.4.1. Struttura e materiali 211

2.4.2. Proprietà e requisiti 213

2.4.3. Posizionamento e integrazione nelle architetture dei serbatoi criogenici 216

2.4.4. Considerazioni specifiche per l'applicazione nel trasporto marittimo, ferroviario e stradale 218

2.4.5. Esempi di integrazione di TBC con sistemi di isolamento 221

2.4.6. Considerazioni economiche e ambientali 223

2.4.7. Esempi, prospettive future e direzioni di ricerca emergenti 226

2.5. Prelievo di liquidi per il condizionamento termico 228

2.6. Schermi a raffreddamento evaporativo 239

2.6.1. Vantaggi prestazionali degli schermi raffreddati a vapore 240

2.6.2. VCS: un sistema di raffreddamento passivo in contrasto con gli approcci attivi e ibridi 242

2.6.3. Fabbricazione, materiali, integrazione di VCS nei sistemi di isolamento 246

2.6.4. Divergenze di progettazione: Schermi a raffreddamento evaporativo per idrogeno liquido vs. gas naturale liquefatto 251

2.6.5. Prospettive future 255

3. Stato dell'arte 258

3.1 Serbatoi per lo stoccaggio e il trasporto di LH_2 e GNL 258

3.2 Aerogel per isolamento criogenico 267

3.3 Modellazione di serbatoi criogenici e isolamento 272

4. Metodologia di modellazione e impostazione del modello MATLAB 277

4.1. Caratteristiche dei serbatoi criogenici considerati 277

4.1.1. Tipologia e Geometria dei Serbatoi: Panoramica e Giustificazione della Scelta per la Modellazione 277

4.1.2. Materiali per sistemi di stoccaggio e trasporto criogenici 283

4.1.3. I Materiali Isolanti: Gli Aerogel Presi in Esame 289

4.1.4. Sistemi di isolamento sotto vuoto nei serbatoi criogenici di stoccaggio e trasporto per idrogeno liquido e gas naturale liquefatto 296

4.1.5. Supporti per i serbatoi e la scelta del G10 301

4.2. Formulazione del modello matematico 308

4.2.1. Ipotesi e semplificazioni fondamentali 308

4.2.2. Equazioni e bilanci energetici 315

4.3. Implementazione e simulazione su MATLAB 319

5. Risultati della modellazione 325

5.1. Il Caso di Riferimento: Analisi Dettagliata del Serbatoio T75 Per il GNL 325

5.2. Analisi di Scalabilità e Versatilità del Modello 337

5.2.1. Serbatoio T75 20 piedi, LH2 337

5.2.2. Serbatoio T75 40 piedi 340

5.2.3. Serbatoio per Semirimorchio 343

5.2.4. Serbatoio per Applicazioni Veicolari 346

5.2.5. Serbatoio di tipo C per uso navale 352

5.3. Conclusioni 357

6. Caso di Studio Applicativo: Valutazione del Modello in uno Scenario Operativo 360

6.1. Definizione dello Scenario Operativo 360

6.2. Performance del Semirimorchio per LH_2 nello Scenario Operativo 363

6.3. Performance del Serbatoio GNL del Trattore Stradale nello Scenario Operativo 369

Conclusioni 378

Appendice A **382**

Bibliografia **390**

Introduzione

La bassa densità energetica volumetrica dell'idrogeno e del gas naturale allo stato gassoso rappresenta il principale ostacolo tecnico al loro stoccaggio e trasporto efficiente in grandi quantità. Per superare questo limite fisico, la liquefazione si impone come la tecnologia di riferimento, offrendo un guadagno di densità straordinario: il gas naturale liquefatto (GNL) occupa un volume circa 600 volte inferiore rispetto alla sua controparte gassosa [1], mentre l'idrogeno liquido (LH_2) riduce il suo ingombro di oltre 800 volte [2]. È questo guadagno in densità che rende possibile il trasporto di grandi quantità di energia in spazi contenuti, come i serbatoi di navi, treni o veicoli pesanti.

È opportuna una premessa di carattere terminologico. Nel corso di questa trattazione, per il gas naturale in stato criogenico si utilizzerà la dicitura tecnica standard di "Gas Naturale Liquefatto, discostandosi dalla forma più sintetica impiegata nel titolo. Questa scelta risponde a una convenzione consolidata nel settore industriale e scientifico. Si osserva, infatti, una distinzione nell'uso comune: mentre per gli elementi puri come l'idrogeno la dicitura più diffusa è "idrogeno liquido" (LH_2), per una miscela come il gas naturale si tende a privilegiare un termine che richiama il processo di liquefazione a cui è sottoposta. La coerenza terminologica adottata da questo punto in avanti è volta a garantire il massimo rigore espositivo, allineandosi alla documentazione tecnica e normativa di riferimento.

Sebbene la liquefazione offra un decisivo vantaggio in termini di densità volumetrica, essa comporta una notevole sfida ingegneristica. Il processo di liquefazione richiede di mantenere i fluidi a temperature estremamente basse: circa -162 °C (111 K) per il GNL [1] e -253 °C (20 K) per l'LH_2 [2]. In queste condizioni criogeniche, il sistema diventa estremamente sensibile a qualsiasi ingresso di calore dall'ambiente esterno. Ogni trasferimento termico, sia per conduzione attraverso le pareti, per convezione o per irraggiamento, fornisce energia al liquido, provocandone l'inevitabile evaporazione, un fenomeno noto come boil-off. [3]

Il fenomeno del boil-off non costituisce un aspetto secondario, ma rappresenta la sfida tecnica centrale nella progettazione di qualsiasi sistema di stoccaggio e trasporto criogenico. La gestione del gas evaporato (Boil-Off Gas, BOG) è cruciale: un suo accumulo incontrollato porta a un pericoloso aumento della pressione interna, mentre una sua perdita si traduce in uno spreco economico diretto del combustibile. Di

conseguenza, l'efficacia del sistema di isolamento è il fattore determinante nella progettazione di un serbatoio criogenico. [3]

La selezione del materiale isolante e, in particolare, la determinazione del suo spessore ottimale non costituiscono, pertanto, scelte progettuali di secondaria importanza, ma rappresentano un complesso problema di ottimizzazione. Una soluzione ingegneristica deve infatti bilanciare molteplici requisiti, spesso in competizione tra loro: la minimizzazione della perdita di carburante, il rispetto dei vincoli di massa (efficienza gravimetrica) e di ingombro (efficienza volumetrica), e la sostenibilità economica dell'intero ciclo di vita del serbatoio. [3]

Di fronte a questa complessità, emerge la necessità di strumenti di analisi quantitativa che permettano di confrontare in modo sistematico e oggettivo le diverse opzioni progettuali. Tale strumento deve essere in grado di simulare il comportamento del serbatoio non solo da un punto di vista puramente energetico, ma anche economico e dimensionale, fornendo al progettista una visione d'insieme a supporto delle decisioni.

È in questo contesto che si inserisce il presente lavoro di tesi. Per dimostrare le potenzialità di una piattaforma di calcolo integrata, è stata condotta un'analisi comparativa applicando il modello a una selezione di materiali isolanti a base di aerogel. Tra questi, sono state incluse formulazioni di natura sperimentale, al fine di testare la capacità del modello di gestire dati eterogenei e di fornire una valutazione prestazionale robusta.

L'obiettivo principale di questa tesi è, pertanto, lo sviluppo e l'applicazione di un modello di simulazione parametrico e scalabile in ambiente MATLAB, finalizzato all'analisi termo-economica e gravimetrica di serbatoi criogenici di Tipo C per il trasporto di GNL e LH_2. Lo scopo finale è determinare, per ogni configurazione, gli spessori ottimali di isolamento secondo molteplici criteri (energetico, economico, massico), fornendo così una metodologia robusta per la selezione e la progettazione preliminare di sistemi di isolamento criogenico.

È fondamentale, infine, delineare il perimetro di validità del modello in relazione ai due fluidi criogenici analizzati. Sebbene la simulazione sia applicata sia al GNL che all'LH_2, l'analisi per l'idrogeno liquido in un sistema non sottovuoto deve essere interpretata

come un'esplorazione accademica dei limiti del modello, piuttosto che come una rappresentazione delle attuali pratiche industriali.

Le applicazioni reali per l'LH_2, data la sua bassissima temperatura di ebollizione, richiedono infatti quasi universalmente l'impiego di sistemi di isolamento ad alto vuoto, spesso in configurazione multistrato (MLI). Tale tecnologia è imprescindibile per eliminare quasi completamente il trasferimento di calore per convezione e per la conduzione gassosa, raggiungendo così tassi di boil-off economicamente sostenibili. La presente precisazione è essenziale per contestualizzare correttamente i risultati relativi all'idrogeno liquido, che rappresentano quindi un'analisi delle prestazioni intrinseche dei materiali in uno scenario idealizzato e termicamente estremo. [4]

Per affrontare questo complesso problema di ottimizzazione, il presente lavoro di tesi si è concentrato sullo sviluppo di un modello di simulazione completo in ambiente MATLAB. Il modello si basa sull'analogia della resistenza termica per calcolare il trasferimento di calore in regime stazionario ed è stato strutturato in modo modulare per garantire flessibilità e scalabilità, separando la definizione degli input, il motore di calcolo e la visualizzazione dei risultati.

Attraverso tale strumento, sono state condotte diverse analisi quantitative per ogni configurazione di serbatoio, tra cui la determinazione del Boil-Off Rate (sia assoluto in kg/giorno che relativo in %/giorno), la valutazione del costo annualizzato (bilanciando il costo dell'isolante, del combustibile perso e del mancato guadagno) e il calcolo del tasso di auto-pressurizzazione (bar/giorno).

Questa architettura software riflette una precisa filosofia progettuale, incentrata sulla creazione di uno strumento non solo performante, ma anche flessibile e resiliente. Tale approccio metodologico rappresenta una continuità con precedenti esperienze accademiche, in particolare con il lavoro di tesi triennale, che ha comportato lo sviluppo di un'applicazione scalabile in ambiente Unity. Pur nella diversità delle tecnologie e dei contesti applicativi, il principio di sviluppare soluzioni robuste e modulari è rimasto un elemento centrale del percorso formativo.

La presente tesi si articola in un percorso che muove dai principi fondamentali della criogenia fino all'applicazione pratica del modello di simulazione sviluppato.

I primi capitoli costruiscono il quadro teorico necessario. Il Capitolo 1 introduce le problematiche legate ai combustibili criogenici, descrivendo le proprietà di idrogeno e gas naturale liquefatto, le dinamiche del boil-off e le diverse modalità di trasporto. Il Capitolo 2 approfondisce le tecnologie di isolamento, presentando una rassegna critica dei materiali e dei sistemi impiegati per il mantenimento delle basse temperature. Il Capitolo 3 delinea lo stato dell'arte, focalizzandosi sulla progettazione dei serbatoi e sulla modellazione dei sistemi di isolamento.

Su queste fondamenta si innesta la parte originale di questo lavoro. Il Capitolo 4 descrive in dettaglio la metodologia di modellazione e l'architettura del codice MATLAB sviluppato per l'analisi. Il Capitolo 5 presenta i risultati numerici, identificando gli spessori ottimali per diversi materiali isolanti secondo criteri energetici ed economici. Infine, il Capitolo 6 contestualizza l'analisi in uno scenario operativo realistico, applicando il modello a un caso di studio per valutarne le implicazioni pratiche e consolidarne la validità.

1. Comprensione delle problematiche legate al trasporto di combustibili refrigerati

1.1. I combustibili presi in esame

1.1.1. Idrogeno e idrogeno liquido

L'idrogeno, l'elemento più leggero e abbondante nell'universo, costituito da un protone e un elettrone, senza neutroni nel suo isotopo più comune (prozio), e si ritiene che costituisca circa il 91% del cosmo. L'idrogeno è emerso come una figura centrale nel dibattito sui sistemi energetici sostenibili, ci si aspetta che l'H_2 potesse essere un valido sostituto dei combustibili fossili. Con lo spostamento dell'attenzione globale verso la decarbonizzazione e la sostituzione dei combustibili fossili, l'idrogeno viene sempre più riconosciuto non solo come combustibile, ma anche come un vettore energetico versatile con uno straordinario potenziale. Sia che venga impiegato nelle sue forme gassose, liquide o solide, l'idrogeno rappresenta un'opzione interessante per un futuro energetico più pulito, adattabile e sicuro. Tra le sue varie forme, l'idrogeno liquido, in particolare, riveste un'importanza unica grazie alla sua elevata densità energetica volumetrica e al ruolo essenziale in settori ad alta domanda come l'aerospaziale e il trasporto pesante.

L'idrogeno esiste in natura come molecola biatomica (H_2) composta da due atomi di idrogeno, ciascuno con un protone e un elettrone. Nel suo isotopo più comune, il prozio (^1H), l'idrogeno è privo di neutroni, ma si trovano anche isotopi più pesanti come il deuterio (^2H) e il trizio (^3H), con applicazioni nella fusione nucleare e nella diagnostica medica. Nonostante la sua ubiquità nell'universo, l'idrogeno libero si trova raramente sulla Terra nella sua forma elementare e deve essere prodotto attraverso processi ad alta intensità energetica come l'elettrolisi dell'acqua, il reforming del metano con vapore acqueo, la gassificazione della biomassa o cicli termochimici. [5], [6]

L'interesse dell'idrogeno come vettore energetico deriva da diverse notevoli proprietà fisiche e chimiche. Ha la più alta densità energetica gravimetrica tra tutti i combustibili – circa 120 MJ/kg in base al suo potere calorifico inferiore (PCI), che è circa tre volte superiore a quella della benzina. Questa elevata energia specifica rende l'idrogeno particolarmente prezioso per applicazioni in cui il peso è un fattore critico, come nei

sistemi di propulsione aerospaziale e nei veicoli a celle a combustibile. [7] Tuttavia, a questo punto di forza si contrappone una sfida significativa: la bassa densità energetica volumetrica dell'idrogeno in condizioni ambientali. Come gas a temperatura ambiente e pressione atmosferica, l'idrogeno ha una densità di soli 0,0899 kg/m³, il che significa che occupa un volume elevato rispetto al suo contenuto energetico. Di conseguenza, metodi di stoccaggio efficienti sono essenziali per l'applicazione pratica.

Una delle principali strategie per superare questa limitazione è la liquefazione dell'idrogeno. L'idrogeno liquido (LH_2) si ottiene raffreddando l'idrogeno gassoso a temperature criogeniche inferiori al suo punto di ebollizione di -252,87 °C (20,28 K). A questa temperatura, l'idrogeno condensa in un liquido pallido e trasparente con una densità di circa 70,85 kg/m³. Ciò rappresenta un notevole miglioramento della densità energetica volumetrica rispetto allo stoccaggio gassoso, rendendo l'idrogeno liquido indispensabile in aree in cui i vincoli di spazio e peso sono fondamentali, come nei serbatoi di carburante per i veicoli di lancio spaziali. [8]

La transizione dall'idrogeno gassoso a quello liquido, tuttavia, è tecnologicamente impegnativa. La liquefazione è un processo ad alta intensità energetica, che richiede circa il 30-40% del contenuto energetico dell'idrogeno stesso. Inoltre, le temperature criogeniche dell'idrogeno liquido presentano notevoli sfide per lo stoccaggio e il trasporto. Per mantenere temperature così basse sono necessari serbatoi criogenici specializzati, e i materiali utilizzati in questi sistemi devono presentare eccezionali proprietà meccaniche, stabilità termica e resistenza all'infragilimento da idrogeno a temperature criogeniche. L'acciaio inossidabile rimane il materiale più utilizzato per i serbatoi di stoccaggio dell'idrogeno liquido grazie alle sue prestazioni ben bilanciate in questi parametri. Tuttavia, materiali ad alta resistenza e basso peso come leghe di alluminio, leghe di titanio e compositi avanzati vengono esplorati e adottati, in particolare nelle applicazioni aerospaziali in cui la riduzione della massa è fondamentale. I materiali compositi, sebbene promettenti per i loro vantaggi in termini di peso, devono affrontare ostacoli significativi legati alla permeabilità all'idrogeno, rendendo necessaria un'ulteriore innovazione nelle tecnologie di tenuta.

La natura criogenica dell'idrogeno liquido introduce anche rischi associati all'evaporazione dovuta all'ingresso del calore dall'ambiente (boil-off gas) che deve essere gestita tramite meccanismi di isolamento e mantenimento della temperatura. La

duplice esigenza di integrità strutturale e isolamento termico ha stimolato un'ampia ricerca su materiali avanzati in grado di resistere alle sollecitazioni meccaniche e ai gradienti di temperatura tipici degli ambienti di stoccaggio dell'idrogeno liquido.

Anche le caratteristiche di combustione dell'idrogeno lo distinguono dai combustibili convenzionali. Presenta un intervallo straordinariamente ampio di infiammabilità in aria (4-75% in volume), una bassa energia minima di ignizione (~0,02 mJ) e un'elevata velocità di fiamma (~2,65 m/s), che insieme richiedono una manipolazione attenta, soprattutto in ambienti chiusi o scarsamente ventilati. Al contrario, queste stesse proprietà possono essere sfruttate in sistemi controllati per ottenere una combustione ad alta efficienza o una conversione elettrochimica nelle celle a combustibile, con l'acqua come unica emissione, un vantaggio ambientale fondamentale rispetto ai combustibili a base di idrocarburi.

Nonostante le sue potenzialità, l'implementazione su larga scala dell'idrogeno, soprattutto in forma liquida, è stata limitata da limitazioni infrastrutturali, problemi di sicurezza e costi elevati di produzione e stoccaggio. Sebbene lo stoccaggio di gas ad alta pressione (ad esempio, a 700 bar) sia più semplice dal punto di vista tecnologico, è spesso meno efficiente dal punto di vista energetico e occupa meno spazio rispetto allo stoccaggio criogenico, in particolare per applicazioni che richiedono uno stoccaggio su larga scala e ad alta densità. Pertanto, l'idrogeno liquido rimane una componente fondamentale nella pianificazione strategica delle infrastrutture per l'idrogeno, in particolare per i trasporti pesanti, lo stoccaggio di energia a lungo termine e l'aviazione. [9]

Nel panorama in evoluzione delle tecnologie dell'idrogeno, l'idrogeno liquido svolge un ruolo fondamentale di transizione energetica. La sua elevata densità energetica, unita ai progressi tecnologici nei materiali criogenici e nei sistemi di stoccaggio, potrebbe consentirgli di fungere da ponte tra l'innovazione in laboratorio e la scalabilità commerciale. Man mano che le nazioni investono in roadmap e infrastrutture per l'idrogeno, l'idrogeno liquido è destinato a ricoprire un ruolo centrale nella decarbonizzazione di settori altrimenti difficili da elettrificare. Tuttavia, affinché il suo potenziale venga pienamente realizzato, è fondamentale proseguire con la ricerca e lo sviluppo, in particolare nell'ambito dell'ingegneria criogenica, della scienza dei materiali e delle soluzioni di stoccaggio sicuro.

1.1.2. Conversione da orto-idrogeno a para-idrogeno.

Nel contesto della gestione criogenica dell'idrogeno liquido (LH_2), un aspetto fondamentale che incide profondamente sull'efficienza di stoccaggio e trasporto è la conversione orto-para dell'idrogeno (O/P). Questa trasformazione fisica non è semplicemente un dettaglio strutturale della molecola di idrogeno (H_2), ma un processo che rilascia calore, con implicazioni dirette sulla perdita per evaporazione (boil-off) e sui requisiti energetici dei sistemi criogenici. Comprendere la natura, la rilevanza, i meccanismi e le conseguenze di questa conversione è imperativo per la progettazione e l'ottimizzazione dei materiali isolanti e dei sistemi di stoccaggio e trasporto di LH_2.

La molecola di idrogeno (H_2) esiste in due isomeri nucleari di spin, distinti dall'orientamento dei rispettivi spin dei protoni: l'orto-idrogeno (o-H_2) e il para-idrogeno (p-H_2). L'orto-idrogeno si caratterizza per uno spin nucleare totale J[1]=1, mentre il para-idrogeno presenta uno spin nucleare J=0. Secondo il principio di esclusione di Pauli, gli stati di spin nucleare J=1 (orto) e J=0 (para) sono accoppiati rispettivamente con gli stati rotazionali a numeri quantici dispari e pari. [11]

A temperatura ambiente, l'idrogeno normale è una miscela che consiste approssimativamente al 75% di o-H_2 e al 25% di p-H_2. Tuttavia, la proporzione di questi isomeri è fortemente dipendente dalla temperatura: man mano che essa diminuisce, l'equilibrio si sposta progressivamente verso lo stato di para-idrogeno. In condizioni di idrogeno liquefatto a circa 20 K, la frazione di para-idrogeno in equilibrio raggiunge il 99,8%. [12] Questo rapido spostamento di equilibrio spiega perché tenere conto della conversione O/P a basse temperature sia di fondamentale importanza.

La conversione da orto-idrogeno a para-idrogeno è un processo esotermico. L'orto-idrogeno nello stato rotazionale J=1 possiede un'energia superiore rispetto allo stato J=0 del para-idrogeno. La differenza di energia tra lo stato orto più basso e lo stato para è di circa 14,7 meV, equivalente a circa 170 K. Questo rilascio di energia rotazionale, corrispondente alla transizione $J=1 \rightarrow 0$, è di circa 15 meV, un valore superiore all'energia di evaporazione dell'idrogeno liquefatto (circa 12 meV). [11]

[1] Si noti che, sebbene la convenzione scientifica standard utilizzi la lettera 'I', in questo contesto si adotta la notazione 'J' per mantenere la coerenza con le fonti citate. [10]

Come ribadito in precedenza, le conseguenze operative di tale rilascio di energia sono particolarmente rilevanti. La conversione O/P rappresenta infatti una fonte interna di calore nei serbatoi di stoccaggio che, se non opportunamente gestita, può determinare perdite significative di idrogeno liquido per evaporazione, comunemente note come "boil-off". Secondo la revisione condotta da Abe et al. [13], circa il 55% dell'idrogeno liquefatto può essere perso se l'idrogeno convenzionale (con un rapporto O/P di 3 a temperatura ambiente) viene lasciato equilibrarsi a 20 K senza interventi catalitici. Per usi industriali è quindi necessario che il contenuto di para-idrogeno superi il 95%. [14]

La conversione naturale da orto a para è però lenta, con una costante di tempo di circa 100 ore a 20 K, rendendo indispensabile l'impiego di catalizzatori. [13] Perciò il solo processo spontaneo non è sufficiente a garantire condizioni stabili nei serbatoi.

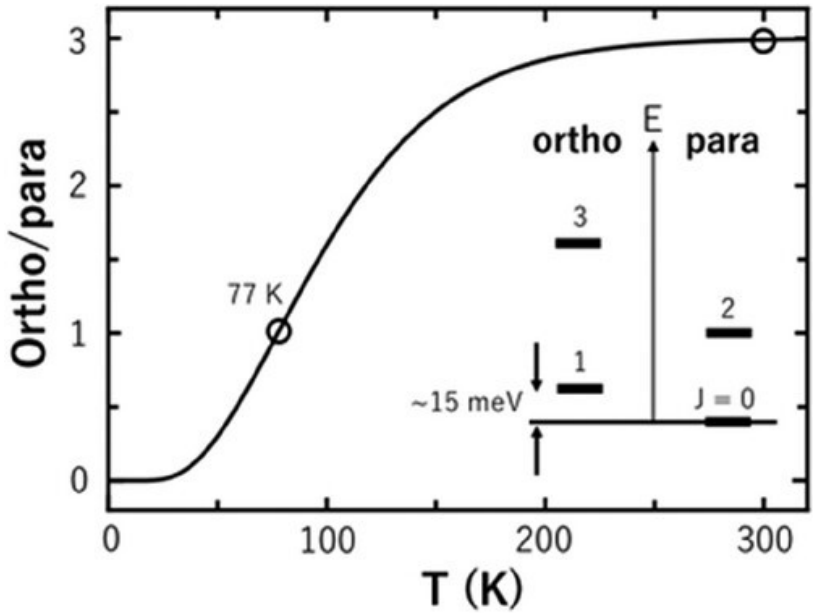


Figura 1.1 Rapporto di equilibrio tra la concentrazione di H2 orto/para. A temperatura ambiente si ha un rapporto 75% di o-H_2 e al 25% di p-H_2, ovvero un rapporto 3 a 1, mentre a temperature prossime allo zero assoluto la frazione di para-idrogeno in equilibrio raggiunge il 99,8%, pertanto il rapporto orto/para tende a zero. [13]

Storicamente, la teoria di Wigner (1933) propose che la conversione fosse indotta sull'H_2 adsorbito su materiali magnetici da campi magnetici disomogenei. Da allora, numerosi catalizzatori sono stati sviluppati, inclusi ossidi di metalli di transizione come Cr_2O_3 e $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$. [13] La conversione può avvenire anche su materiali non magnetici, come il ghiaccio amorfo, portando a una comprensione più ampia dei possibili meccanismi: campi magnetici, trasferimento di carica e campi elettrici. [13]

In termini pratici, ciò significa che la scelta del materiale catalitico è determinante. I fattori chiave per un'elevata attività sono la natura non metallica del materiale e la presenza di cationi con raggi ionici inferiori a 74,1 pm. Al contrario, i materiali metallici mostrano un'attività quasi nulla. Ossidi con cationi piccoli, come V^{5+} e Sb^{5+}, presentano un'elevata efficacia grazie alla capacità di polarizzare fortemente le molecole di H_2. [13]

Un ulteriore contributo viene dal momento magnetico dei cationi: materiali come Mn_3O_4, in cui campi elettrici e magnetici agiscono in sinergia, risultano particolarmente attivi. Anche il CeO_2 si è dimostrato efficace, grazie alla presenza di vacanze di ossigeno cariche che generano campi elettrici anisotropi. [13]

La conversione può dipendere anche dalle interazioni di dipolo magnetico tra molecole orto vicine, proporzionali a R^{-8}. L'equilibrio energetico implica la creazione di fononi, e quindi un legame tra il tasso di conversione e lo spettro vibrazionale del cristallo. [15]

Dal punto di vista applicativo, i liquefattori moderni integrano catalizzatori negli scambiatori di calore, consentendo una conversione continua che elimina progressivamente il calore generato. [16] Questa soluzione riduce i consumi energetici e migliora l'efficienza complessiva del processo.

Un aspetto interessante riguarda l'ottimizzazione della frazione di para-idrogeno in funzione della durata dello stoccaggio. Per tempi brevi (meno di un giorno), la conversione completa non è necessaria e può anzi ridurre la produttività del liquefattore, mentre per stoccaggi superiori a cinque giorni è indispensabile ottenere un contenuto vicino al 100% di para-idrogeno. [17]

Infine, alcune strategie innovative esplorano persino l'impiego della conversione inversa. In questo caso, la trasformazione endoenergetica da para a orto (P/O) viene sfruttata per sottrarre calore ai serbatoi, riducendo così il boil-off. Studi hanno evidenziato riduzioni del 10–25% nelle perdite applicando questa tecnica in serbatoi dotati di tubi di sfiato catalitici. [16], [18]

Pertanto, la conversione orto-para dell'idrogeno non è un dettaglio marginale, ma un fenomeno che influenza direttamente la stabilità e l'efficienza dei sistemi criogenici. La sua gestione, tramite catalizzatori e processi ottimizzati, si rivela fondamentale non solo per ridurre le perdite per evaporazione, ma anche per migliorare la sostenibilità complessiva delle tecnologie basate sull'idrogeno liquido. [13], [14], [16]

1.1.3. Gas naturale e gas naturale liquefatto

Il gas naturale è una materia prima energetica importante nel panorama energetico globale, sempre più riconosciuto per il suo ruolo nella transizione verso fonti energetiche più pulite. È considerato un elemento cruciale del mix energetico pulito, con una comprovata capacità di ridurre le emissioni rispetto ai combustibili fossili tradizionali come carbone e petrolio. Il gas naturale si è affermato come combustibile preferito grazie ai suoi intrinseci benefici ambientali, alla maggiore efficienza e al rapporto costi-benefici. Le tendenze indicano che il mercato del gas naturale, in particolare nella sua forma liquefatta, sta maturando e offrirà opzioni più diversificate sia per la produzione che per l'approvvigionamento, per servire diverse tipologie di clienti. [1] [19]

In sostanza, il gas naturale è un combustibile fossile atossico, incolore, inodore e non corrosivo. Il suo costituente principale è il metano, che in alcuni casi ne costituisce oltre il 95%. Può anche contenere quantità variabili di altri idrocarburi paraffinici come etano, propano e butano, insieme a tracce di azoto, ossigeno, anidride carbonica, composti solforati e acqua. [20], [21]

Uno dei processi chiave che facilita l'utilizzo globale del gas naturale è la liquefazione. La conversione del gas naturale in gas naturale liquefatto (GNL) prevede il raffreddamento a temperature criogeniche estremamente basse, a circa -162 °C, a pressione atmosferica. Il processo di liquefazione richiede la rimozione dal gas naturale di alcuni componenti non metanici, come acqua e anidride carbonica per evitare che la formazione di solidi indesiderati quando il gas viene raffreddato alla temperatura di liquefazione. Il GNL risultante è tipicamente composto principalmente da metano. A differenza della forma gassosa, il GNL è un liquido limpido, inodore, atossico e non corrosivo. Ha una bassa densità, circa 0,4-0,5 kg/L a seconda di temperatura, pressione e composizione, rispetto a quella dell'acqua, che ha una densità di 1,0 kg/L. In caso di fuoriuscita in acqua, il GNL galleggia e vaporizza rapidamente, disperdendosi rapidamente senza lasciare residui, il che significa che non è necessaria alcuna bonifica ambientale in caso di fuoriuscite in acqua o a terra. Sebbene il GNL sia considerato una sostanza sicura che non brucia direttamente, il vapore che genera, ovvero il gas naturale, è infiammabile. Tuttavia, allo stato gassoso, il gas naturale brucia solo se miscelato con aria in concentrazioni comprese tra il 5% e il 15%. Il vapore di gas naturale può causare

asfissia in un ambiente non ventilato, come qualsiasi altro materiale gassoso diverso da aria e ossigeno. [1], [19], [22]

Il motivo principale per cui si converte il gas naturale in GNL è la significativa riduzione di volume che si ottiene. Raffreddando il gas fino a raggiungere uno stato liquido, il suo volume si riduce di circa 600 volte. Questa drastica riduzione di volume rende lo stoccaggio e il trasporto del gas naturale molto più economici e fattibili su lunghe distanze, in particolare attraverso i continenti, in navi appositamente progettate, dove i sistemi di condotte tradizionali potrebbero essere meno attraenti dal punto di vista economico, tecnicamente impegnativi o politicamente impraticabili. Questa flessibilità logistica offerta dal GNL, rispetto alle condotte fisse, è un fattore molto importante per il suo potenziale di espansione. La tecnologia del GNL rende quindi le risorse di gas naturale disponibili in tutto il mondo. [1], [22]

Il gas naturale è considerato un ottimo combustibile per la generazione di elettricità e calore. [23] La sua attrattiva è notevolmente accresciuta dal suo profilo ambientale. La combustione del gas naturale produce emissioni considerevolmente inferiori rispetto ad altri combustibili fossili. Ad esempio, la combustione del gas naturale produce fino al 30% in meno di emissioni di anidride carbonica (CO2) rispetto al petrolio e fino al 50% in meno rispetto al carbone.[24] Le emissioni di CO2 dei motori alimentati a gas naturale possono ridursi di circa il 20%. [25] Il gas naturale produce anche livelli inferiori di inquinanti come ossidi di zolfo (SOx) e ossidi di azoto (NOx). È praticamente privo di emissioni di monossido di carbonio (CO). Sebbene il metano sia di per sé un gas serra con un impatto maggiore della CO2, il gas naturale ha le minori emissioni di CO2 per unità di energia tra i combustibili fossili. [20] Nel complesso, l'industria del gas naturale è considerata in una buona posizione in termini di sostenibilità rispetto ad altri combustibili fossili. [1]

Il contenuto energetico del gas naturale è spesso descritto dal suo Potere Calorifico Superiore (PCS), che è il calore prodotto dalla combustione completa di un volume unitario di gas in ossigeno, incluso il calore recuperato dalla condensazione del vapore acqueo generato. Il gas naturale offre una maggiore efficienza termica e un consumo energetico specifico inferiore rispetto a benzina e petrolio, posizionandosi come un combustibile promettente per il futuro. È particolarmente ideale per l'uso in centrali elettriche a ciclo combinato, che combinano turbine a gas e a vapore per un'efficienza

molto maggiore rispetto agli impianti a ciclo a vapore convenzionali. La produzione di energia elettrica a gas naturale si basa su tecnologie note a basso rischio tecnologico, offrendo un'energia costante e affidabile a condizione di una fornitura di gas stabile. [1], [19]

Il gas naturale serve a una varietà di importanti usi domestici oltre al riscaldamento e alla cottura degli ambienti residenziali. Una delle principali applicazioni è la produzione di energia. Il gas naturale può anche essere utilizzato come combustibile nei trasporti, nell'industria e negli edifici commerciali. Può facilitare la sostituzione di combustibili più costosi e dannosi per l'ambiente, sfruttando al contempo le risorse interne di un paese. Inoltre, il gas naturale viene utilizzato come materia prima per vari impianti industriali, come quelli che producono fertilizzanti, metanolo, prodotti petrolchimici e gas-to-liquids (GtL). Il processo GtL può convertire il gas naturale in prodotti liquidi come il gasolio, che offre vantaggi come la quasi totale assenza di zolfo o aromatici, rendendolo adatto a soddisfare i requisiti di combustibili più puliti. I componenti del gas naturale possono anche essere utilizzati come materia prima o precursori di materie plastiche. Il mercato del gas naturale comprende segmenti di fornitura, vendita all'ingrosso e al dettaglio, ciascuno con potenziali variazioni nella struttura in termini di esclusività e regolamentazione dei prezzi. Determinare la struttura di mercato appropriata è fondamentale per lo sviluppo dei mercati del gas locali e regionali e può influenzare la fattibilità di importanti sviluppi nelle risorse di gas. Per i paesi che intendono sviluppare risorse di gas o mercati interni, la creazione di un Gas Master Plan (GMP) è un utile punto di partenza, che funge da quadro olistico per identificare e valutare le opzioni per l'uso del gas naturale. [19], [22], [23]

Tabella 1-1 confronto del contenuto energetico dei principali combustibili *[6]*

Combustibile	**Potere calorifico inferiore (MJ/kg)**	**Potere calorifico superiore (MJ/kg)**
Idrogeno gassoso	119.96	141.88
Idrogeno liquido	120.04	141.77
Gas Naturale	47.13	52.21
Gas Naturale Liquefatto (GNL)	48.62	55.19
Petrolio greggio	42.68	45.53
Gas di petrolio liquefatto (GPL)	46.60	50.14
Benzina convenzionale	43.44	46.52
Benzina riformulata o a basso tenore di zolfo	42.35	45.42
Gasolio (convenzionale)	42.78	45.76
Metanolo	20.09	22.88
Etanolo	26.95	29.84

1.2. Panoramica sui sistemi di stoccaggio dell'idrogeno e del gas naturale

1.2.1. Stoccaggio dell'idrogeno

L'idrogeno è un'importante promessa per un futuro energetico decarbonizzato. Le sue applicazioni spaziano dai trasporti, ai sistemi di alimentazione fissi e ai processi industriali. Tuttavia, lo stoccaggio efficace dell'idrogeno rimane una sfida tecnologica ed economica fondamentale per la realizzazione di un'economia dell'idrogeno pienamente funzionale. La natura diversificata dell'idrogeno, essendo la molecola più leggera e piccola con una bassa densità energetica volumetrica in condizioni ambientali, richiede sistemi di stoccaggio avanzati che siano sicuri, efficienti, convenienti e scalabili. Le

tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno sono ampiamente classificate in tre categorie principali: stoccaggio fisico, stoccaggio chimico e approcci ibridi. Ognuna di queste categorie comprende diverse sotto tecnologie, ciascuna con i suoi vantaggi e limiti specifici, a seconda dello specifico contesto applicativo.

1.2.1.1. Stoccaggio fisico dell'idrogeno

Lo stoccaggio fisico si riferisce allo stoccaggio dell'idrogeno nella sua forma molecolare, sia gassosa che liquida. Questo include l'idrogeno gassoso compresso, l'idrogeno liquido criogenico e lo stoccaggio dell'idrogeno criocompresso.

Idrogeno gassoso compresso

Il metodo più convenzionale per lo stoccaggio dell'idrogeno è in forma gassosa compressa, tipicamente ad alte pressioni di 350 bar (5.000 psi) o 700 bar (10.000 psi). Questo metodo è ampiamente utilizzato nei veicoli a celle a combustibile (FCV), grazie alla sua semplicità e maturità. Tuttavia, la compressione è ad alta intensità energetica e contribuisce a elevati costi di sistema. Ad esempio, comprimere l'idrogeno a 700 bar richiede circa il 10-15% del contenuto energetico dell'idrogeno stesso. [5]

I serbatoi di stoccaggio dell'idrogeno compresso devono anche essere in grado di resistere ad alte pressioni senza una significativa degradazione del materiale. I moderni serbatoi di stoccaggio sono in genere realizzati in compositi rinforzati con fibra di carbonio per soddisfare i requisiti di sicurezza e peso delle applicazioni veicolari. Questi serbatoi sono classificati in quattro tipi, dal Tipo I (tutto in metallo) al Tipo IV (composito con rivestimento in polimero), ognuno dei quali offre compromessi in termini di costo, peso e durata [9]

Idrogeno liquido criogenico

Lo stoccaggio dell'idrogeno in forma liquida costituisce, unitamente a quello del gas naturale liquefatto, il fulcro del presente lavoro di tesi. La liquefazione dell'idrogeno aumenta significativamente la sua densità energetica volumetrica, consentendo di immagazzinare più idrogeno in un dato volume rispetto al gas compresso. L'idrogeno liquido ha una densità di circa 70,85 kg/m³ e una densità energetica volumetrica di circa 8,5 MJ/L, che è comunque inferiore a quella della benzina (circa 32 MJ/L), ma di gran lunga superiore a quella dell'idrogeno gassoso. Il processo di liquefazione è altamente dispendioso in termini energetici, consumando fino al 30-40% dell'energia utilizzabile

dell'idrogeno. Inoltre, il mantenimento dell'idrogeno in forma liquida richiede condizioni di stoccaggio criogenico inferiori a -252,87 °C (20,28 K), che richiedono sistemi di isolamento e refrigerazione complessi e costosi. Questi sistemi criogenici devono ridurre al minimo l'evaporazione e garantire l'integrità meccanica in presenza di gradienti termici estremi. [8]

Il trasporto marittimo rappresenta la modalità più promettente per le lunghe distanze internazionali. Il primo esempio commerciale è la nave Suiso Frontier sviluppata da Kawasaki Heavy Industries, che ha completato con successo il primo trasporto internazionale di idrogeno liquido dall'Australia al Giappone nel 2022. Questa nave pilota, con una capacità di trasporto di 1.250 m^3, utilizza serbatoi sferici a doppio guscio con isolamento sotto vuoto per mantenere le condizioni criogeniche durante la navigazione.[26]

Le navi per il trasporto di LH_2 richiedono sistemi di contenimento specializzati simili a quelli utilizzati per le navi metaniere, ma ottimizzati per temperature ancora più basse. I serbatoi sono tipicamente realizzati in acciaio inossidabile austenitico, che mantiene le proprietà meccaniche necessarie a temperature criogeniche. La gestione del boil-off gas (BOG) rappresenta la problematica principale per i combustibili criogenici. L'evaporazione è causata dall'inevitabile ingresso del calore dall'esterno e movimenti interni (sloshing) durante il trasporto. Un'analisi dettagliata delle problematiche relative al trasporto criogenico e delle soluzioni ingegneristiche per la minimizzazione delle perdite verrà fornita nei capitoli successivi.

Per quanto riguarda il trasporto ferroviario di LH_2, vengono utilizzati carri cisterna criogenici specializzati, simili nella concezione a quelli utilizzati per altri gas liquefatti ma con specifiche più stringenti per l'isolamento termico. I serbatoi ferroviari per LH_2 richiedono sistemi di isolamento multi-strato sotto vuoto (Multi-Layer insulation, MLI) e possono avere capacità tipiche di 20-40 m^3 per carro. La gestione del BOG durante il trasporto ferroviario rappresenta una sfida particolare, poiché i tempi di trasporto possono essere prolungati e non sempre è possibile utilizzare il gas evaporato come combustibile per la propulsione del treno. [27]

Infine, per il trasporto su gomma, i rimorchi criogenici per LH_2 rappresentano l'ultimo anello della catena distributiva e richiedono design particolarmente robusti per resistere alle sollecitazioni dinamiche del trasporto stradale. La sicurezza strutturale di questi

sistemi è cruciale, considerando le sollecitazioni dovute a frenate, accelerazioni e vibrazioni stradali che possono influire sull'integrità del sistema di isolamento.[21], [28]

Il controllo termico rimane la problematica principale in tutte le modalità di trasporto, richiedendo sistemi di monitoraggio continuo della temperatura, pressione e livello del liquido, oltre a protocolli di sicurezza specifici per la manipolazione di fluidi criogenici in ambienti dinamici.

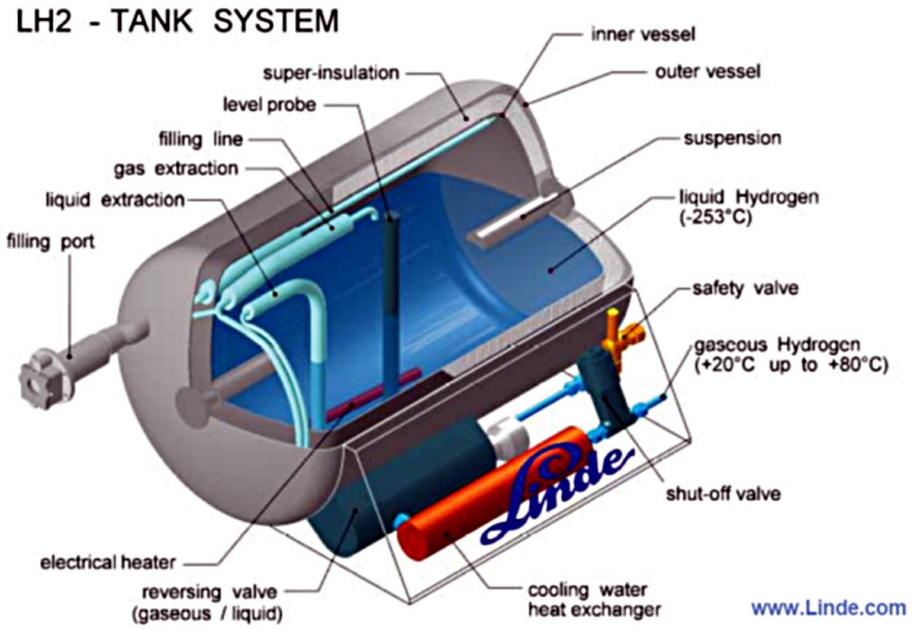


Figura 1.2 Serbatoio per lo stoccaggio di idrogeno liquido [29]

Idrogeno *criocompresso*

Oltre alle tecnologie consolidate del gas compresso e del liquido criogenico, un approccio ibrido sta emergendo per combinarne i vantaggi: lo stoccaggio criocompresso. Si tratta di un metodo ibrido che combina l'alta pressione dello stoccaggio di gas compresso con le basse temperature dello stoccaggio criogenico. L'idrogeno viene stoccato a temperature criogeniche e contemporaneamente sotto pressione, garantendo una densità energetica volumetrica ancora maggiore rispetto a entrambi i metodi utilizzati singolarmente. Sebbene promettente, lo stoccaggio criocompresso è ancora nelle prime fasi di sviluppo commerciale a causa della complessità della tecnologia e dei costi. [5]

1.2.1.2. Stoccaggio chimico dell'idrogeno

I metodi di stoccaggio chimico prevedono il legame dell'idrogeno a materiali solidi tramite adsorbimento fisico (interazioni fisiche deboli) o adsorbimento chimico (legami chimici forti). Questi metodi includono idruri metallici, idruri chimici e materiali a base di sorbenti.

Idruri metallici

Gli idruri metallici sono tra i supporti chimici per lo stoccaggio dell'idrogeno più studiati. L'adsorbimento dell'idrogeno avviene attraverso reazioni reversibili per formare composti metallo-idrogeno. Esempi includono l'idruro di magnesio (MgH_2), il boroidruro di sodio ($NaBH_4$) e l'idruro di litio (LiH). Questi composti possono immagazzinare idrogeno a pressioni relativamente basse e temperature moderate e sono considerati sicuri e compatti. [6], [7]

Sviluppi recenti includono tecniche di nanoconfinamento, in cui gli idruri metallici vengono incorporati in matrici nanoporose (ad esempio, nanotubi di carbonio o strutture metallo-organiche), migliorando significativamente le velocità di adsorbimento/desorbimento e riducendo la temperatura operativa. Queste strategie sono promettenti, ma attualmente rimangono in fase di ricerca e pilota a causa di problemi di scalabilità, costi e stabilità ciclica a lungo termine. [6], [7]

Idruri chimici

Gli idruri chimici come il borano di ammonio (NH_3BH_3) e il boroidruro di sodio ($NaBH_4$) rilasciano idrogeno attraverso reazioni irreversibili, che in genere richiedono un'attivazione termica o catalitica. Sebbene offrano un'elevata densità di idrogeno, la rigenerazione di questi materiali dopo il rilascio di idrogeno è ad alta intensità energetica e non ancora economicamente sostenibile su larga scala. [7]

Materiali a base di adsorbenti

Lo stoccaggio basato sull'adsorbimento fisico utilizza materiali come carbone attivo, nanotubi di carbonio, grafene, zeoliti e strutture metallo-organiche (metal-organic frameworks, MOF) per adsorbire fisicamente l'idrogeno in siti ad elevata area superficiale. Sebbene questi materiali consentano un assorbimento di idrogeno relativamente rapido e reversibile, le loro prestazioni sono significativamente limitate a

temperatura e pressione ambiente. Uno stoccaggio efficace richiede in genere temperature criogeniche, il che compromette alcuni dei vantaggi in termini di sicurezza e costi. [7]

Trasportatori di idrogeno organico liquido (Liquid Organic Hydrogen Carriers, LOHC)

I LOHC sono composti organici in fase liquida, come il dibenziltoluene o il metilcicloesano, in grado di legare e rilasciare chimicamente idrogeno attraverso reazioni reversibili. Offrono uno stoccaggio sicuro, non pressurizzato e non criogenico e possono essere gestiti utilizzando le infrastrutture esistenti per i combustibili liquidi. Sebbene i LOHC offrano una buona densità volumetrica dell'idrogeno e una buona sicurezza, i loro principali svantaggi includono elevate temperature di deidrogenazione (150–300 °C), cinetiche lente e la dipendenza da costosi catalizzatori. Queste limitazioni attualmente ne ostacolano la scalabilità economica. [7]

In conclusione, i sistemi a gas compresso sono i più maturi e ampiamente utilizzati, ma presentano una scarsa efficienza volumetrica. L'idrogeno liquido offre una densità migliore, ma a scapito dell'inefficienza energetica e della complessità del sistema. Gli idruri metallici offrono soluzioni sicure e compatte, ma richiedono miglioramenti nella cinetica e nella gestione termica. Nel frattempo, i sorbenti e gli idruri chimici rimangono in gran parte in fase sperimentale e le prospettive di commercializzazione rimangono incerte. [6]

Anche l'infrastruttura di rifornimento e il controllo termico svolgono ruoli cruciali per le prestazioni e la praticità dello stoccaggio dell'idrogeno. Il rifornimento rapido di sistemi ad alta pressione può portare a significativi aumenti di temperatura dovuti al riscaldamento dovuto alla compressione, che può danneggiare i serbatoi e ridurre l'efficienza di riempimento. Strategie come il preraffreddamento, la pressurizzazione multistadio e il controllo della portata sono in fase di sviluppo per mitigare questi problemi e garantire protocolli di rifornimento sicuri e ripetibili. [9]

Non esiste una soluzione ideale per lo stoccaggio dell'idrogeno, si tratta di un argomento complesso in cui diverse tecnologie devono essere adattate a specifiche applicazioni finali. Ogni metodo di stoccaggio, sia fisico che chimico, offre un equilibrio unico tra sicurezza, costi, efficienza energetica e scalabilità. I continui progressi nella scienza dei materiali, nella termodinamica e nell'ingegneria dei sistemi sono essenziali per superare

gli attuali limiti e realizzare il pieno potenziale dell'idrogeno nella transizione energetica globale. Nello scenario di una transizione verso un'economia dell'idrogenot, l'innovazione nelle tecnologie di stoccaggio sarà fondamentale per colmare il divario tra produzione e applicazione, garantendo che l'idrogeno possa essere fornito in modo sicuro, conveniente ed efficiente ovunque sia necessario. [7]

Tabella 1-2 Confronto dei principali parametri delle tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno.

Tecnologia di stoccaggio	**Forma**	**Denistà di energia gravimetrica**	**Densità di energia volumetrica**	**Sicurezza**	**Costo**
Gas compresso	Fisica (gas)	Elevata (~120 MJ/kg)	Bassa (~10 MJ/L a 700 bar)	Elevata (design robusto)	Moderato-Elevato
Idrogeno liquido	Fisica (liquida)	Elevata (~120 MJ/kg)	Moderata (~8.5 MJ/L)	Media (criogenica)	Elevato
Crio-compresso	Ibrida, fisica	Elevata	Elevata	Media	Elevato
Idruri metallici	Chimica (solida)	Bassa-moderata (1–7 wt%)	Elevata	Molto elevata	Moderato-Elevato
Idruri chimici	Chimica (solida/liquida)	Elevata(8–12 wt%)	Elevata	Medium	Basso–Moderato
Materiali adsorbenti	Fisica (adsorbimento)	Bassa (1–3 wt%)	Bassa-moderata	Elevata	Moderato–Elevato
LOHC	Chimica (liquida)	Moderata (5–7 wt%)	Moderata	Elevata	Moderato

Tabella 1-3 Sintesi di vantaggi, svantaggi e maturità tecnologica dei sistemi di stoccaggio dell'idrogeno.

Tecnologia di stoccaggio	**Maturità tecnologica**	**Vantaggi principali**	**Principali sfide**
Gas compresso	Elevata (utilizzata nei veicoli)	Sistema semplice, rifornimento rapido, infrastruttura relativamente diffusa	Bassa densità energetica, rischi legati all'alta pressione, serbatoi di stoccaggio pesanti, perdita di energia durante la compressione
Idrogeno liquido	Medio	Elevata densità di stoccaggio, adatta al settore aerospaziale e settori ad alta domanda	Liquefazione costosa, perdite per evaporazione, gestione termica complessa, infragilimento dei materiali
Crio-compresso	Medio-basso	Combina i vantaggi di densità dello stoccaggio in forma gassosa e liquida	Sistemi complessi, in fase di sviluppo, elevati requisiti di isolamento e pressione
Idruri metallici	Medio	Stoccaggio reversibile, compatto, intrinsecamente sicuro	Sistemi pesanti, cinetica lenta, alte temperature di desorbimento, riciclabilità limitata
Idruri chimici	Bassa	Alta capacità teorica, possibile funzionamento a temperatura ambiente	Reazioni irreversibili, rigenerazione difficile, sottoprodotti tossici
Materiali adsorbenti	Medio-bassa	Elevata area superficiale, cinetica rapida, potenziale a temperature criogeniche	Efficace solo a basse temperature, bassa capacità a temperatura ambiente, costo elevato dello sviluppo di materiali
LOHC	Medio-bassa	Forma liquida sicura, utilizzo dell'infrastruttura di combustibile esistente	Elevata energia di deidrogenazione, dipendenza dal catalizzatore, cinetica lenta

1.2.2. Stoccaggio del gas naturale

A differenza dell'idrogeno, il gas naturale offre meno opzioni di stoccaggio, principalmente a causa della sua struttura molecolare stabile e dell'infrastruttura consolidata già esistente. La maggior parte dei metodi di stoccaggio si concentra sul contenimento fisico, come la compressione o la liquefazione, piuttosto che sulla trasformazione chimica. Di conseguenza, sebbene le tecnologie di stoccaggio del gas naturale siano più mature, offrono una minore diversificazione rispetto all'ampia gamma di percorsi di stoccaggio fisici e chimici dell'idrogeno.

Il gas naturale richiede metodi di stoccaggio specifici a causa delle sue proprietà intrinseche e la sua liquefazione in GNL ne facilita lo stoccaggio e il trasporto, in particolare su lunghe distanze. [22] Il processo di conversione del gas naturale in GNL prevede il raffreddamento a circa -162 °C (-256 °F) a pressione atmosferica, il che ne riduce il volume di oltre 600 volte. [1] Questa significativa riduzione di volume rende lo stoccaggio e il trasporto di GNL più economici e fattibili attraverso i continenti in recipienti appositamente progettati, a differenza del trasporto tramite gasdotto che può essere tecnicamente o politicamente irrealizzabile o meno economicamente conveniente su lunghe distanze. [1], [22]

Il GNL viene trasportato e stoccato principalmente in serbatoi specializzati e altamente isolati. Sulle navi metaniere, questi serbatoi criogenici mantengono la bassa temperatura necessaria per mantenere lo stato liquido. C'è una differenza di temperatura significativa, di oltre 160 °C, tra il serbatoio interno e la parte esterna esposta all'atmosfera. La gestione del trasferimento di calore attraverso l'isolamento del serbatoio è fondamentale nella progettazione dei sistemi di contenimento del carico. I due principali tipi di serbatoi utilizzati sulle navi metaniere sono il sistema NO 96 e il sistema Mark III, entrambi progettati da GTT (Gaztransport e Technigaz, Francia) [30]. Le navi metaniere includono un sistema di contenimento criogenico del carico insieme a un adeguato supporto del serbatoio, una struttura a doppio scafo e una barriera secondaria. [20]

Nonostante le avanzate tecnologie di isolamento, il boil-off gas (BOG) è una realtà inevitabile nel trasporto e nello stoccaggio di GNL a causa della sua natura criogenica. La continua vaporizzazione del GNL comporta una perdita di volume del carico. [21]

La presenza di boil-off significa che il GNL non è generalmente adatto allo stoccaggio di energia a lungo termine, tipicamente superiore a poche settimane. Tuttavia, in scenari

specifici in cui il consumo di gas naturale è approssimativamente uguale alla quantità di boil-off gas generato, il GNL potrebbe potenzialmente essere utilizzato come mezzo di stoccaggio di energia. Inoltre, il GNL è riconosciuto come una forma di stoccaggio energetico in cui la sua energia fredda intrinseca può essere recuperata e utilizzata durante il processo di rigassificazione. L'efficacia dell'utilizzo del GNL come mezzo di stoccaggio di energia termica (essenzialmente stoccaggio a freddo) aumenta con la diminuzione della domanda di energia del processo di liquefazione e la riduzione delle perdite di stoccaggio e trasporto. [25]

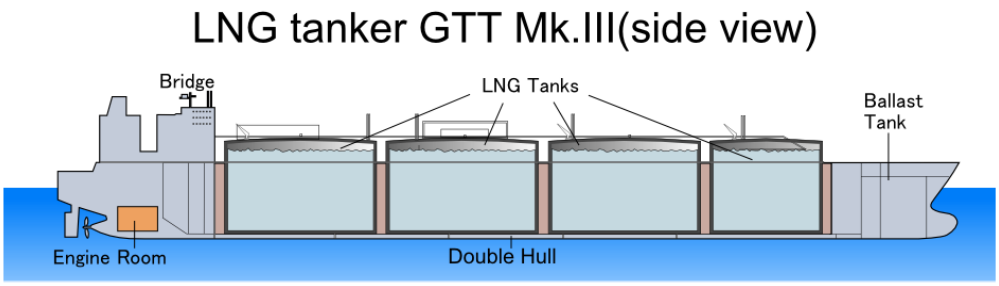


Figura 1.3 Esempio di una nave adibita al trasporto di GNL [31]

Il gas naturale può anche essere immagazzinato sotto forma di gas compresso. Il gas naturale compresso (compressed natural gas, CNG) è gas naturale compresso ad alta pressione e immagazzinato in serbatoi in grado di resistere alle forti pressioni dovute alla compressione del gas. Le pressioni variano comunemente da 120 a 250 bar. Il CNG ha generalmente la stessa composizione del gas naturale trasportato tramite gasdotto, il che significa che è stato sottoposto a lavorazione per rimuovere l'acqua e ridurre altri elementi a tracce per prevenire la corrosione. Rispetto al gas naturale liquefatto (GNL), il CNG ha una densità energetica inferiore. A 200 bar, la densità energetica del CNG è di 175 kg/m³, mentre quella del GNL è di 435 kg/m³. Questa differenza significa che un veicolo alimentato a GNL può percorrere fino a 2,4 volte la distanza di un veicolo a CNG con la stessa capacità del serbatoio, oppure richiede un serbatoio 2,4 volte più piccolo per la stessa autonomia. Il CNG è spesso utilizzato come carburante per il trasporto di veicoli e viene immesso nel motore sotto forma di vapore a bassa pressione. [1], [22], [23]

Un'altra opzione per lo stoccaggio del gas naturale è il concetto di stoccaggio gas-solido. Il "Gas to Solid" o GtS viene discusso come uno dei diversi metodi per trasportare l'energia ricavata dal gas naturale da luoghi in cui il gas non è necessario a livello nazionale verso potenziali mercati. Questo approccio prevede la conversione del gas

naturale in forma solida. In particolare, il GtS utilizza l'idrato di gas naturale (Natural gas hydrate, NGH). L'NGH è una sostanza stabile, cristallina, simile al ghiaccio, che si forma miscelando gas naturale con acqua liquida in specifiche condizioni di pressione e temperatura. In questa struttura, le molecole di gas, in particolare metano, etano e propano, sono intrappolate all'interno di strutture a gabbia di molecole d'acqua tenute insieme da legami a idrogeno. Queste strutture, note come clatrati, conferiscono al solido risultante un aspetto simile alla neve. [23]

Il processo GtS, che utilizza l'NGH, prevede tre fasi principali: produzione, trasporto e rigassificazione. Per la produzione, l'NGH può essere prodotto intenzionalmente miscelando gas naturale e acqua a 80-100 bar e 2-10 °C. Il processo richiede una minima preparazione del gas, come la pulizia, prima della formazione dell'idrato. Un gruppo di ricerca ha descritto il processo semplicemente come "basta aggiungere acqua e mescolare". Per quanto riguarda il trasporto, è stato scoperto che, se la sospensione di NGH viene refrigerata a circa -15 °C, si decompone molto lentamente a pressione atmosferica. Ciò consente il trasporto dell'idrato via nave in semplici navi portarinfuse isolate, descritte come economiche rispetto alle navi metaniere. Il trasporto funziona essenzialmente come un grande "thermos" in condizioni quasi adiabatiche. Una volta a destinazione, la fase di rigassificazione prevede un riscaldamento controllato per fondere nuovamente la sospensione in gas e acqua. Il gas richiede quindi un'adeguata essiccazione prima dell'uso. Il trasporto di NGH è considerato una valida alternativa al GNL o ai gasdotti. Il vantaggio del GtS rispetto ad altri processi di trasporto senza gasdotti risiede nella sua intrinseca semplicità, il che suggerisce che dovrebbe essere molto più facile da implementare a fronte di costi di capitale inferiori. Questo approccio potrebbe essere particolarmente utile per monetizzare il gas inutilizzato (gas senza mercato), il gas associato che non può essere bruciato in torcia o reiniettato, o il gas proveniente da piccoli giacimenti altrimenti non economicamente redditizi. [23]

Tra le alternative principali per lo stoccaggio del gas naturale, figura anche l'ANG, adsorbed natural gas (gas naturale adsorbito). Il gas naturale adsorbito, o ANG, rappresenta un approccio promettente per lo stoccaggio del gas naturale, offrendo potenziali vantaggi rispetto ai metodi tradizionali come il gas naturale compresso (compressed natural gas, CNG) e il gas naturale liquefatto (GNL). Invece di stoccare il gas a pressioni estremamente elevate o a temperature criogeniche, la tecnologia ANG prevede lo stoccaggio del gas naturale in stato adsorbito all'interno dei pori di un materiale

adsorbente solido. Ciò consente lo stoccaggio a pressioni significativamente inferiori rispetto al CNG e a temperature ambiente o quasi ambiente, evitando la necessità di condizioni criogeniche richieste per il GNL. [32], [33]

Il componente principale di un sistema di stoccaggio ANG è il materiale adsorbente poroso. L'efficacia di un sistema ANG dipende fortemente dalle proprietà di questo adsorbente. Le caratteristiche principali includono la microporosità, che si riferisce a pori con dimensioni tipicamente inferiori a 2 nanometri (nm). Questi micropori, in particolare quelli con dimensioni paragonabili o leggermente più grandi delle molecole di metano, sono essenziali per l'adsorbimento e lo stoccaggio efficace del gas. L'area superficiale dell'adsorbente, in particolare l'area superficiale dei micropori, fornisce una misura della capacità di stoccaggio del gas. Un'elevata densità di riempimento del materiale adsorbente è fondamentale per ottenere un'elevata capacità di stoccaggio volumetrica.[33]

Un fattore significativo che influenza la capacità di stoccaggio dell'ANG e la progettazione degli impianti di stoccaggio è l'effetto termico associato ai processi di adsorbimento e desorbimento. L'adsorbimento è un processo esotermico, che rilascia calore, mentre il desorbimento è endotermico, che richiede calore. Durante la carica rapida di un sistema di accumulo di ANG, il calore rilasciato dall'adsorbimento può causare un aumento considerevole della temperatura dell'adsorbente, riducendo a sua volta la quantità di gas che può essere adsorbito. Al contrario, durante lo scarico, può verificarsi un raffreddamento, che influisce sull'erogazione del gas. La gestione di questi effetti termici è fondamentale per ottimizzare le prestazioni del sistema ANG. [32], [33]

I sistemi di stoccaggio ANG offrono una maggiore sicurezza contro incendi ed esplosioni rispetto al CNG o al GNL, poiché il gas si trova in uno "stato legato" con la superficie adsorbente. La tecnologia può essere utilizzata per applicazioni di stoccaggio stazionario su larga scala, per la compensazione dei picchi di carico o per garantire un approvvigionamento ininterrotto di gas naturale, spesso utilizzando condotte di grande diametro riempite con adsorbente. Per le applicazioni veicolari, l'ANG consente lo stoccaggio a pressioni inferiori, consentendo potenzialmente l'utilizzo di serbatoi più economici e leggeri e facilitando il rifornimento domestico con piccoli compressori. Nonostante l'autonomia ridotta rispetto alla benzina, l'ANG offre vantaggi ambientali e potenziali vantaggi economici. La ricerca attuale continua a concentrarsi sullo sviluppo di adsorbenti con una maggiore capacità volumetrica, sulla gestione efficiente degli effetti

termici e sulla risoluzione di sfide come l'adsorbimento competitivo delle impurità. [32], [33]

1.3. Dinamiche del Boil-Off per GNL e LH_2: Definizioni, Cause e Principi di Gestione

1.3.1. Definizione di Boil-Off Gas (BOG) e Boil-Off Rate (BOR)

Il fenomeno del boil-off è un processo inevitabile nella gestione dei fluidi criogenici, innescato dal trasferimento di calore dall'ambiente esterno verso i serbatoi di stoccaggio. Questa graduale evaporazione genera il cosiddetto Boil-Off Gas (BOG). L'entità del fenomeno è quantificata dal Boil-Off Rate (BOR), definito come la percentuale di massa di liquido che evapora su base giornaliera rispetto alla massa iniziale caricata. Il BOR è un parametro cruciale per misurare l'efficienza termica dei sistemi di contenimento e ha implicazioni dirette sulla gestione e sulla valutazione economica del carico. [34]

Specificità e implicazioni per il Gas Naturale Liquefatto (GNL)

Il GNL è una miscela di idrocarburi leggeri, costituita principalmente da metano, con percentuali minori di etano, propano, idrocarburi leggeri e azoto. L'evaporazione non è omogenea; i componenti più volatili, come l'azoto e il metano, tendono a evaporare per primi. Questo processo selettivo è noto come “invecchiamento” o “weathering” del GNL. Questa evaporazione selettiva altera la composizione del GNL residuo, incrementandone progressivamente la densità e il potere calorifico. Tale modifica qualitativa ha ripercussioni dirette sulla valutazione economica del carico al terminale di arrivo, poiché il GNL è spesso venduto in base al suo contenuto energetico, misurato tipicamente in GJ, GWh o MMBTU. Pertanto, dal punto di vista economico, il BOR rappresenta un parametro contrattuale di importanza critica nel trasporto marittimo di GNL. [34] [35]

I tassi tipici di BOR per le moderne navi metaniere si attestano tra lo 0,10 % e lo 0,15 % al giorno durante i viaggi a pieno carico e tra lo 0,06 % e lo 0,10 % al giorno durante i viaggi in zavorra. Ad esempio, per serbatoi Mark III con barriere isolanti di 270 mm, il BOR può variare attorno allo 0,09 %, mentre con uno spessore di 400 mm si riduce allo 0,06 %. La progettazione dei serbatoi gioca quindi un ruolo cruciale nell’economia complessiva della catena di approvvigionamento del GNL. [34] [35]

Specificità e criticità per l'Idrogeno Liquido (LH_2)

La gestione del boil-off per l'idrogeno liquido (LH_2) presenta sfide molto più critiche rispetto al GNL, a causa delle sue proprietà criogeniche estreme e della sua bassa entalpia di vaporizzazione. [3] Nonostante l'impiego di isolamenti avanzati, il trasferimento di calore dall'ambiente esterno è inevitabile. [34] La caratteristica più critica dell'LH_2 è la sua entalpia di vaporizzazione, che è estremamente bassa, una minima quantità di calore provoca una grande evaporazione, rendendo il boil-off un problema molto più severo. [3] Il processo di liquefazione dell'idrogeno richiede un ordine di grandezza in più circa dell'energia necessaria per liquefare il GNL. [36]

A queste sfide si aggiunge un fenomeno unico, la conversione esotermica orto-para, che costituisce una delle principali cause di boil-off e sarà analizzata nel dettaglio nella sezione seguente.

Per quanto riguarda gli ordini di grandezza, i tassi di BOR per l'LH_2 variano in base alle dimensioni e al design del serbatoio. Per un serbatoio criogenico da 50 m^3, la generazione di BOG può essere dell'ordine dello 0,4 % al giorno, mentre per un serbatoio di LH_2 da 20.000 m^3 si attesta intorno allo 0,06 % al giorno. [37] In contesti navali, il BOR per navi che trasportano LH_2 può raggiungere l'1,063 % al giorno, a fronte dello 0,1204 % di una nave GNL simile. Un trasportatore di LH_2 con lo stesso volume di serbatoio e spessore di isolamento di un trasportatore di GNL ha un BOR nove volte superiore ed è due volte più sensibile allo sloshing. [38]

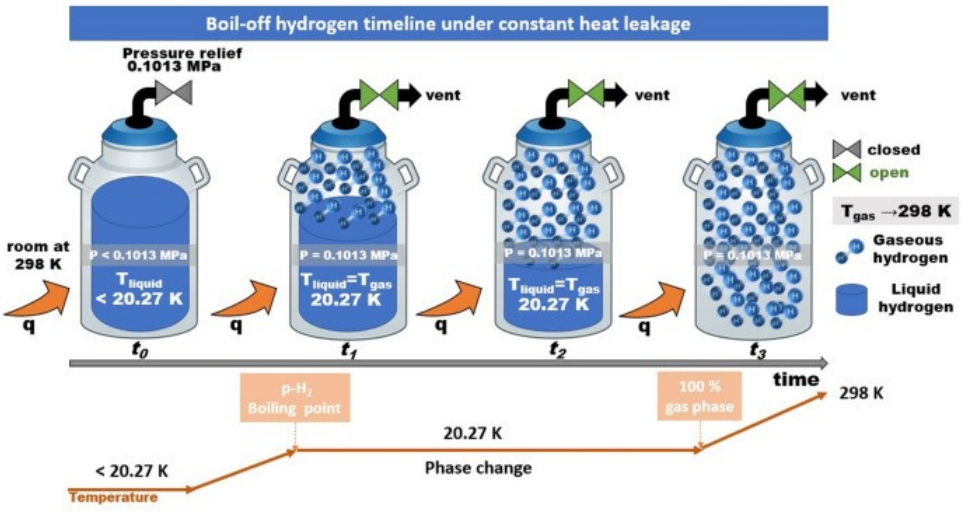


Figura 1.4. Rappresentazione grafica della formazione di Boil-Off Hydrogen (BOH) in seguito a un costante ingresso di calore. [36]

La Figura **1.4** mostra una rappresentazione grafica sequenziale di come un trasferimento di calore, q, possa portare alla formazione di BOH. Inizialmente, al tempo t0, la temperatura interna del sistema può essere leggermente inferiore al punto di ebollizione dell'H_2 e il fluido viene immagazzinato solo in forma liquida in un serbatoio criogenico dotato di un dispositivo di sicurezza, che mantiene la pressione del serbatoio a 0,1013 MPa o inferiore. In qualsiasi momento tra t0 e t1, il calore può essere in grado di superare qualsiasi resistenza al trasferimento di energia imposta dagli strati isolanti del serbatoio. Sebbene l'evaporazione dell'LH_2 sia un processo endotermico, il raffreddamento fornito dalla vaporizzazione è insufficiente a contrastare l'aumento di temperatura dell'LH_2 dovuto alla perdita di calore. Pertanto, a un certo tempo t1, la temperatura dell'LH_2 raggiunge il punto di ebollizione, che apre la valvola di sicurezza e provoca l'ebollizione dell'H_2. Il BOH ottenuto è in equilibrio con l'LH_2 e, pertanto, la densità di ciascuna fase non varia nel tempo a pressione di serbatoio costante. Una volta raggiunta la pressione ammissibile nel serbatoio, il dispositivo di sicurezza si attiva per controllare la pressione interna del serbatoio. Man mano che la perdita termica all'interno del serbatoio continua, il livello di LH_2 (come mostrato al tempo t_2 in Figura **1.4**) diminuisce in modo analogo, facendo sì che il BOH occupi lo spazio che LH_2 non ha più. Infine, a un certo istante t_2, l'LH_2 si sarà completamente trasformato in gas, con la temperatura del gas che aumenterà fino a raggiungere la temperatura ambiente. [36]

1.3.2. Le Cause del Boil-Off

Il fenomeno del boil-off, che si manifesta come una vaporizzazione continua e graduale del fluido criogenico, rappresenta una sfida intrinseca alla gestione dei liquidi a temperature estremamente basse, quali il gas naturale liquefatto (GNL) e l'idrogeno liquido (LH_2). La sua comprensione approfondita è essenziale per ottimizzare i sistemi di stoccaggio e trasporto, minimizzando le perdite di prodotto e i relativi impatti economici ed energetici. [34] [39] [40] In questa prospettiva, è utile distinguere le cause comuni, presenti in tutti i fluidi criogenici, da quelle specifiche che caratterizzano in modo peculiare l'idrogeno liquido.

Cause Fisiche Comuni

L'ingresso di calore dall'ambiente esterno costituisce il principale motore del boil-off. Data la notevole differenza di temperatura tra il fluido criogenico (ad esempio, il GNL a circa -162 °C o l'LH_2 a circa -253 °C) e l'ambiente circostante, un trasferimento di energia

è inevitabile. Per contrastare questo fenomeno, i serbatoi di stoccaggio sono dotati di barriere isolanti avanzate, impiegando materiali criogenici specializzati, come schiume, MLI, microsfere e sistemi a vuoto. Una descrizione approfondita delle tipologie di isolanti e delle loro proprietà è riportata nel Capitolo 2.2. L'efficacia dell'isolamento dipende fortemente dallo spessore e dalle proprietà termiche dei materiali. [34] [40] Le perdite per boil-off sono proporzionali al rapporto superficie/volume, il che spiega perché serbatoi di maggiori dimensioni tendano a presentare tassi di boil-off inferiori. [36]

Oltre alle dispersioni attraverso le pareti, il calore generato internamente o lungo i condotti contribuisce significativamente al boil-off. Durante le fasi di mantenimento, il GNL che circola nelle tubazioni assorbe calore dall'ambiente esterno e subisce un riscaldamento dovuto all'energia dissipata dalle pompe e alle turbolenze del flusso, generando ulteriore gas. L'energia fornita dalle pompe può, in particolare, convertirsi quasi integralmente in calore a causa di attrito e turbolenza, portando a un aumento del boil-off. [35]

Le operazioni di carico e scarico del criogenico sono tra le fonti più impattanti di generazione di boil-off. Anche differenze di pressione operative molto contenute possono indurre vaporizzazione significativa, con effetti misurabili sulle portate di scarico. Analogamente, il raffreddamento dei serbatoi caldi prima del carico comporta la vaporizzazione di parte del criogenico iniziale. Tali perdite rappresentano una delle principali voci nel percorso logistico dell'idrogeno liquido. [35] [41]

Il movimento del carico, noto come *sloshing*, durante il trasporto, specialmente in contesti marittimi, costituisce un'altra causa rilevante. Lo sloshing converte l'energia cinetica del fluido in energia termica attraverso impatti e agitazione, promuovendo l'evaporazione. Questo fenomeno incrementa anche l'area interfacciale tra la fase liquida e quella vapore, favorendo lo scambio termico sensibile. Per le applicazioni navali, trascurare gli effetti dello sloshing può introdurre errori significativi nella stima del tasso di boil-off; per questo motivo i serbatoi navali sono spesso progettati con paratie interne per ridurne l'intensità. [36] [42]

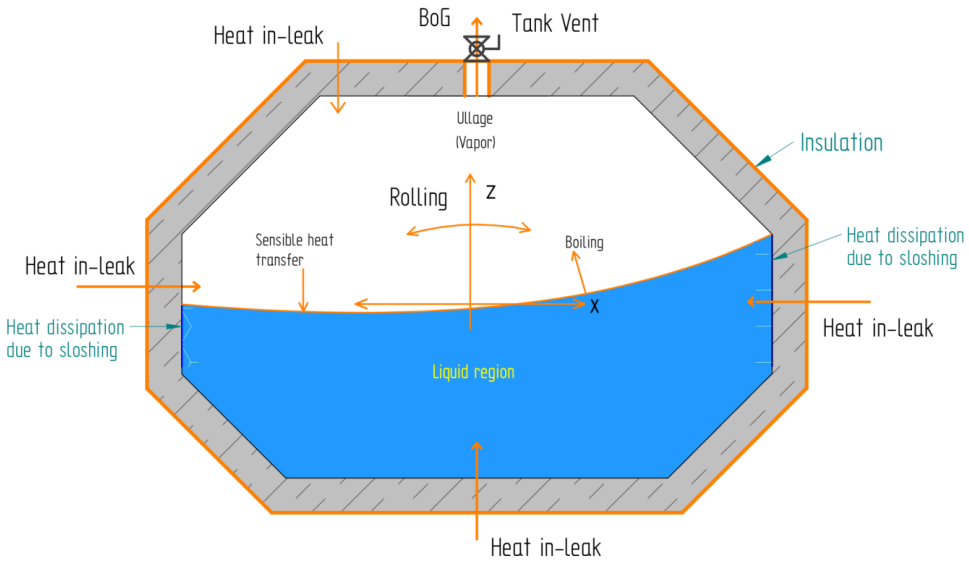


Figura 1.5 rappresentazione grafica dello "sloshing" [42]

Fenomeni come il *flashing*, ovvero la vaporizzazione rapida che si verifica durante il trasferimento tra serbatoi a diverse pressioni, e la stratificazione termica, caratterizzata dalla formazione di strati di liquido a temperature diverse, contribuiscono anch'essi al boil-off. La pressione nel serbatoio tende a seguire la tensione di vapore dello strato più caldo, accelerando la vaporizzazione e riducendo il tempo di permanenza tra gli sfiati. [40]

Cause Specifiche e Fondamentali per l'Idrogeno Liquido (LH_2)

Diverso è il caso dell'idrogeno liquido, che oltre alle cause comuni presenta un fenomeno unico. La principale causa di boil-off peculiare è la **conversione orto-para**, che non trova analogo in altri fluidi criogenici. Come già discusso nel Capitolo 1.1, la conversione orto-para è un fenomeno intrinseco dell'idrogeno liquido. In questa sede, tuttavia, è importante sottolinearne il ruolo diretto come causa di boil-off.

Le molecole di idrogeno (H_2) possono esistere in due isomeri di spin nucleare distinti: ortoidrogeno (o-H_2) e paridrogeno (p-H_2). Nell'ortoidrogeno, gli spin nucleari sono paralleli, mentre nel paridrogeno sono antiparalleli. L'equilibrio tra i due isomeri dipende fortemente dalla temperatura. A temperatura ambiente, l'idrogeno "normale" è composto per circa il 75 % da ortoidrogeno e per il 25 % da paridrogeno. Con il raffreddamento, l'equilibrio si sposta progressivamente verso il paridrogeno, raggiungendo quasi il 99,8 % al punto di ebollizione dell'idrogeno liquido (20,3 K). [36] [37]

La transizione spontanea da ortoidrogeno a paridrogeno è un processo esotermico che rilascia una quantità significativa di calore. L'entalpia di questa conversione è stimata in circa 527 kJ/kg, un valore paragonabile o superiore al calore di vaporizzazione del p-H_2 (circa 447 kJ/kg). Tale rilascio energetico, se non gestito, impone un onere termico "extra" ai sistemi di refrigerazione. [40]

L'impatto di questo calore sulla stabilità dell'LH_2 stoccato è critico. Se la conversione orto-para non viene catalizzata e controllata durante la liquefazione, il calore rilasciato spontaneamente può provocare l'evaporazione fino al 64 % dell'idrogeno liquido originariamente caricato nel serbatoio. [36] Pertanto, la conversione orto-para non controllata è riconosciuta come una delle principali cause di boil-off nell'idrogeno liquido. [40] Per prevenire tali perdite, a livello industriale si impiegano catalizzatori a base di ossidi metallici, che accelerano la conversione già nella fase di liquefazione e assicurano che l'equilibrio sia raggiunto prima dello stoccaggio. In questo modo si evita che la liberazione di calore avvenga successivamente, quando il criogenico è già in serbatoio. Sebbene teoricamente una conversione inversa, endotermica, da para- a ortoidrogeno possa verificarsi nella fase gassosa se riscaldata, questa reazione è estremamente lenta in assenza di catalizzatori specifici. [37]

1.3.3. Introduzione alle Strategie di Gestione del Boil-Off

La gestione del fenomeno del boil-off rappresenta una sfida ingegneristica di primaria importanza per il trasporto e lo stoccaggio di gas criogenici, quali il gas naturale liquefatto (GNL) e l'idrogeno liquido (LH_2). Sebbene l'isolamento termico costituisca la prima linea di difesa contro l'ingresso di calore, le filosofie di gestione moderne vanno oltre le soluzioni passive, incorporando strategie attive volte a minimizzare le perdite di prodotto e a massimizzare l'efficienza economica ed energetica complessiva. L'evaporazione continua del liquido criogenico, infatti, genera il cosiddetto Boil-Off Gas (BOG), che, se non adeguatamente gestito, conduce a un aumento della pressione all'interno dei serbatoi, rendendo necessario il rilascio del gas nell'atmosfera e comportando significative perdite energetiche e finanziarie. Le strategie di gestione mirano dunque non solo a contenere il BOG, ma anche a valorizzarlo, trasformando una potenziale perdita in una risorsa utile. [36] [35]

In questo quadro generale, le principali filosofie di gestione possono essere raggruppate in tre approcci complementari. Esse comprendono il recupero del carburante in forma

liquida, l'utilizzo del BOG come risorsa energetica diretta e la gestione del BOG in forma gassosa per stoccaggio o combustione controllata. Nel caso dell'LH_2, un ruolo particolare è ricoperto dal concetto di "Zero Boil-Off" (ZBO), tecnologia avanzata che, attraverso il raffreddamento attivo, intercetta l'ingresso di calore e previene la formazione di BOG, mostrando un potenziale concreto nel ridurre drasticamente le perdite. L'adozione di ciascuna strategia dipende da molteplici fattori, tra cui il tipo di criogenico, le dimensioni del serbatoio, le condizioni operative e le implicazioni economiche e di sicurezza. [36]

Utilizzo del BOG come Risorsa Energetica

L'impiego diretto del BOG come fonte energetica rappresenta una delle metodologie più consolidate per la gestione di questo fenomeno, riducendo le perdite di carico e contribuendo all'efficienza operativa dei sistemi di trasporto e stoccaggio.

Per il GNL, la pratica più diffusa a bordo delle navi metaniere è l'utilizzo del BOG come combustibile per la propulsione navale. Storicamente, ciò è avvenuto principalmente tramite sistemi di propulsione a turbina a vapore, apprezzati per la loro affidabilità e per la capacità di utilizzare in sicurezza il gas evaporato. Tuttavia, in tempi recenti, l'industria navale si è progressivamente orientata verso motori dual-fuel diesel o diesel-elettrici, più efficienti rispetto alle turbine a vapore. Questi motori, pur garantendo un'efficienza superiore, sono spesso integrati con impianti di riliquefazione del BOG per massimizzare il recupero del carico utile. La gestione del BOG, in questo scenario, assume un carattere operativo continuo e incide in modo diretto sui costi complessivi di esercizio. [43] [35]

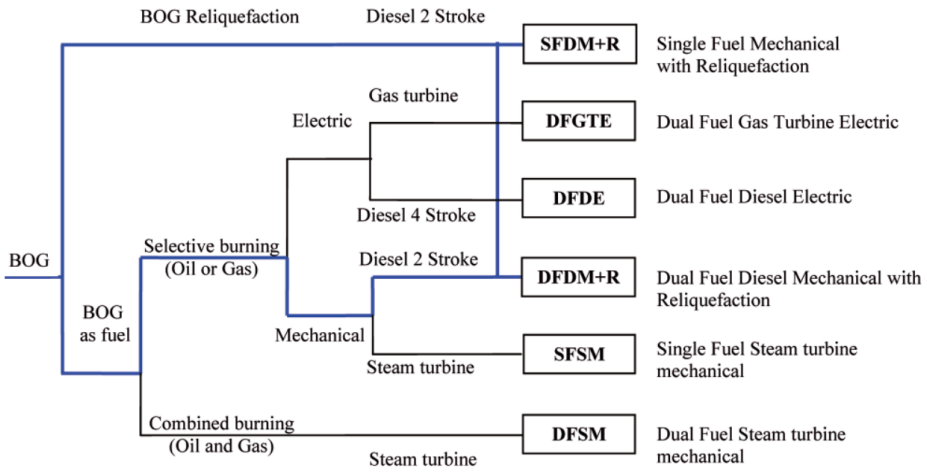


Figura 1.6 Diagramma delle diverse opzioni di propulsione per le navi metaniere in funzione della strategia di gestione del BOG [44]

Nel caso dell'LH_2, l'utilizzo del BOG, o Boil-Off Hydrogen (BOH), si focalizza sulla generazione di energia elettrica a bordo o a terra, tipicamente attraverso l'impiego di celle a combustibile (PEMFC - Proton-Exchange Membrane Fuel Cells). Questa applicazione non solo previene la perdita di prezioso combustibile, ma supporta anche la transizione verso sistemi energetici a basse emissioni di carbonio. Configurazioni ibride, che integrano propulsione a celle a combustibile con unità di riliquefazione, sono considerate particolarmente promettenti per il trasporto di LH_2 in un'ottica di decarbonizzazione. In questo caso, l'impiego del BOH come carburante riduce non solo il consumo specifico di energia, ma anche i costi operativi legati ai processi di riliquefazione. [45] [38]

Recupero del Carburante in Forma Liquida

Il recupero del carburante in forma liquida è una strategia avanzata che mira a conservare il carico utile riducendo al minimo le perdite. Questa metodologia è particolarmente rilevante per il GNL e l'LH_2, sebbene con approcci tecnici distinti.

Per il GNL, gli impianti di riliquefazione a bordo rappresentano un'alternativa all'utilizzo del BOG come carburante. Nel corso dell'ultimo decennio, sono state sviluppate diverse tecniche di riliquefazione, tra cui spiccano i sistemi basati sul ciclo inverso Brayton, che impiegano azoto (N_2) come fluido refrigerante. Tra gli impianti implementati, si annoverano modelli come Jamal, TGE, Mark I, EcoRel, Mark III, Laby-GI Mark III e Laby-GI TGE. Su navi di grande capacità, come le Q-Max da 266.000 m^3, la riliquefazione può raggiungere valori dell'ordine di diverse tonnellate all'ora, con consumi elettrici che si collocano tipicamente nell'intervallo di alcuni megawatt. Alcuni sistemi avanzati iniettano GNL nel flusso di BOG per condizionarne la temperatura all'ingresso dell'impianto di riliquefazione. Inoltre, le tecnologie più recenti mirano a effettuare la compressione del BOG a temperatura ambiente, consentendo l'utilizzo di compressori convenzionali e dissipando il calore di compressione con acqua di mare. [44]

Per l'LH_2, il recupero in forma liquida si realizza attraverso due approcci principali: il concetto di "Zero Boil-Off" (ZBO) e la riliquefazione del BOH.

Il concetto di Zero Boil-Off (ZBO) implica la rimozione attiva del calore che entra nel serbatoio, prevenendo completamente la formazione di BOH. Questo sistema è tipicamente costituito da un crio-refrigeratore (cryo-cooler) e un isolamento multistrato, progettato per rimuovere il carico termico necessario a mantenere il serbatoio alla

temperatura desiderata. Le prime dimostrazioni, condotte in ambito aerospaziale, hanno confermato l'efficacia di questa filosofia di gestione, particolarmente adatta ai contesti in cui la perdita di propellente non è tollerabile. La NASA ha esplorato diversi cicli di raffreddamento, tra cui il ciclo inverso Brayton e il ciclo Stirling, prediligendo il primo per sistemi di raffreddamento distribuiti. È essenziale un bilanciamento tra l'isolamento passivo e il raffreddamento attivo. [36] Le strategie di raffreddamento attivo possono essere di tipo "Local Area Cooling" (LAC), che mira a flussi di calore concentrati (ad esempio, attraverso le strutture di supporto del serbatoio), o "Broad Area Cooling" (BAC), che impiega uno schermo a raffreddamento evaporativo che circonda il serbatoio (vapor-cooled shield, VCS). In particolare, il LAC offre vantaggi in termini di compattezza, riduzione dei costi e semplificazione della manutenzione rispetto al BAC. [3]

La riliquefazione del BOH consiste nel raffreddare il gas di boil-off per riportarlo allo stato liquido. Un vantaggio significativo di questo processo è che il BOH si trova già a temperature criogeniche estremamente basse, tipicamente intorno ai 20 K per il para-idrogeno. A tali condizioni, la composizione è dominata dal para-idrogeno all'equilibrio, evitando quindi la conversione esotermica da orto a para che rappresenta una delle principali criticità della liquefazione a partire da temperatura ambiente. Tuttavia, per i sistemi di riliquefazione parziale del BOH, il consumo specifico di energia può risultare sensibilmente inferiore, arrivando a valori prossimi ai 3,3 kWh/kg di LH_2. [36]

Gestione del BOG in Forma Gassosa

Qualora il recupero in forma liquida non sia fattibile o conveniente, la gestione del BOG in forma gassosa rappresenta un'alternativa per garantire la sicurezza e, in alcuni casi, minimizzare l'impatto ambientale.

Per il GNL, le opzioni principali includono la combustione in torcia (flaring) o in unità di combustione del gas (GCU - Gas Combustion Unit). Queste soluzioni sono adottate principalmente per ragioni di sicurezza, per smaltire l'eccesso di BOG e prevenire la sovrapressione nel serbatoio. Tuttavia, entrambe presentano implicazioni ambientali rilevanti, in particolare in termini di emissioni di CO_2 e metano, che hanno portato a normative sempre più restrittive. La decisione su quale metodo adottare dipende da fattori quali la sicurezza, l'economia e le normative vigenti. Ad esempio, una GCU può essere

dimensionata per gestire fino al 150 % del tasso normale di BOG, garantendo il trattamento del gas anche in caso di guasto totale del sistema di riliquefazione. [35] [44]

Nel contesto dell'LH_2, la gestione del BOH in forma gassosa si traduce nella compressione del gas per lo stoccaggio in serbatoi tampone ad alta pressione. Tuttavia, la compressione del BOH a 20 K presenta sfide significative. Attualmente, non esistono compressori commerciali operativi a questa temperatura, principalmente a causa di problemi legati alla fragilità dei materiali criogenici e all'affidabilità delle tenute dei gas a temperature estremamente basse. Inoltre, il livello tecnologico complessivo della filiera dell'idrogeno liquido è ancora meno maturo rispetto a quello del GNL. Di conseguenza, il BOH richiede tipicamente un riscaldamento preliminare prima di poter essere compresso tramite compressori meccanici convenzionali. Alternative emergenti includono compressori non meccanici, come quelli basati su cicli di adsorbimento/desorbimento termicamente attivati, che utilizzano carboni attivi. Questi sistemi hanno dimostrato la capacità di comprimere l'idrogeno a pressioni elevate (da 8 a 70 MPa) riscaldando il sistema da 77 K a 315 K. Tali soluzioni si distinguono per compattezza, silenziosità ed efficienza, rendendole un'alternativa interessante ai compressori meccanici tradizionali. Inoltre, l'utilizzo di MOF (Metal Organic Frameworks) o carboni attivi per la crio-adsorzione a 20 K è studiato per controllare gli aumenti di pressione e prolungare il tempo di dormienza dei serbatoi, offrendo soluzioni innovative per lo stoccaggio del BOH in forma gassosa. [36]

1.4. Trasporto di Combustibili Refrigerati

Il trasporto di combustibili criogenici, quali il gas naturale liquefatto (GNL) e l'idrogeno liquido (LH_2), rappresenta una componente critica nell'odierno panorama energetico globale, con implicazioni significative per la decarbonizzazione dei settori industriale e dei trasporti. La gestione di questi vettori energetici, data la loro natura criogenica, impone sfide tecniche complesse che spaziano dalla termodinamica dei fluidi alle proprietà dei materiali, fino alla logistica e alla sicurezza operativa. Una comprensione approfondita delle diverse modalità di trasporto e delle soluzioni tecnologiche impiegate è, pertanto, essenziale. In questa sezione vengono analizzate le principali caratteristiche di GNL e LH_2, le scale di trasporto attualmente adottate e i concetti fondamentali che ne condizionano la gestione, come il fenomeno del boil-off e il tempo di ritenzione.

Il panorama del trasporto dei combustibili refrigerati è dominato principalmente dal Gas Naturale Liquefatto (GNL) e l'Idrogeno Liquido (LH_2). Sebbene entrambi siano stoccati a temperature criogeniche, presentano differenze sostanziali che ne influenzano profondamente le modalità di trasporto e stoccaggio. [46]

Per quanto riguarda l'idrogeno liquido, esso è caratterizzato da un punto di ebollizione estremamente basso, rendendolo il più freddo dei combustibili criogenici comunemente utilizzati. La sua densità è molto ridotta, circa 70,8 kg/m³, mentre la densità energetica gravimetrica è eccezionalmente elevata (120 MJ/kg), ben superiore ai 44 MJ/kg della benzina. Tuttavia, la densità energetica volumetrica dell'LH_2 si attesta a soli 8 MJ/l, contro i 32 MJ/l della benzina [46]. Queste proprietà rendono l'idrogeno liquido particolarmente volatile e sensibile all'ingresso di calore, richiedendo sistemi di isolamento estremamente efficaci. Inoltre, le ridotte dimensioni molecolari rendono più difficile prevenire le perdite attraverso guarnizioni e connessioni. [47]

Il gas naturale liquefatto è costituito principalmente da metano. La sua densità, compresa tra 422 e 450 kg/m³, è molto più elevata di quella dell'idrogeno, con una densità energetica volumetrica di 23–24 GJ/m³. Il GNL viene stoccato in serbatoi pressurizzati a temperature comprese tra -160°C e -138°C e pressioni di 0–4 bar relativi. Sebbene anch'esso sia un fluido criogenico, le esigenze di isolamento sono meno estreme rispetto a quelle dell'LH_2 e le tecnologie di gestione del Boil-Off Gas (BOG) risultano più mature [47] [48]. Queste differenze fisiche e termodinamiche spiegano perché il trasporto dell'LH_2 si trovi oggi in una fase più sperimentale rispetto al GNL, che ha già raggiunto una diffusione su scala globale.

Il trasporto di combustibili refrigerati si articola su due scale principali: quella massiva (o bulk) e quella a piccola o media scala. La prima riguarda grandi volumi di prodotto, tipicamente movimentati su navi metaniere di grandi dimensioni, con capacità comprese tra 160.000 e 265.000 m³ per il GNL. Questi carichi richiedono infrastrutture terminali dedicate al carico e allo scarico. Per quanto riguarda l'LH_2, le soluzioni disponibili sono ancora limitate: la nave giapponese Suiso Frontier ha una capacità di soli 1.250 m³, mentre sono in fase di studio concetti per vettori di circa 160.000 m³ [38].

Il segmento del trasporto su scala ridotta e intermedia include una gamma più diversificata di contenitori e veicoli. Tra questi vi sono serbatoi orizzontali cilindrici con capacità fino a 300 m³, autocisterne stradali di circa 66,7 m³ e navi cisterna di dimensioni contenute,

come quelle da 1.250 m³. In letteratura, tali configurazioni vengono spesso ricondotte a un intervallo di volume inferiore ai 500 m³, coerente con i valori di evaporazione normale (NER) [49]. Questa tipologia di soluzioni logistiche offre un'elevata flessibilità operativa, consentendo una distribuzione capillare e un approvvigionamento efficiente di aree meno infrastrutturate o geograficamente complesse. Tale differenziazione tra scala massiva e scala ridotta evidenzia come il trasporto criogenico non sia una soluzione uniforme, ma debba essere adattato al contesto applicativo e alla disponibilità di infrastrutture.

Il fenomeno del Boil-Off Gas (BOG) rappresenta un ulteriore ostacolo dei combustibili refrigerati. L'inevitabile trasferimento di calore dall'esterno ai serbatoi criogenici induce una lenta evaporazione del liquido, generando un flusso di gas che, se non gestito, può determinare l'eccessiva pressurizzazione del contenitore. Quando la pressione interna supera i limiti di progetto, le valvole di sicurezza (PRV) rilasciano il BOG, causando perdite economiche e possibili impatti ambientali. Sebbene l'idrogeno abbia un potenziale di riscaldamento globale (GWP) inferiore a quello del metano, la gestione del BOG resta cruciale per entrambi i combustibili [50].

Il concetto di tempo di ritenzione (Holding Time) è strettamente collegato alla gestione del boil-off. Esso rappresenta l'intervallo durante il quale il liquido può essere conservato senza la necessità di sfiatare il BOG. Tale parametro dipende direttamente dall'efficienza del sistema di isolamento e dal design del serbatoio. Per l'LH_2 il tempo di ritenzione è molto più limitato rispetto al GNL, a causa del punto di ebollizione più basso e del maggiore gradiente termico rispetto all'ambiente. Il codice IGF, ad esempio, prescrive un tempo minimo di ritenzione di 15 giorni per i serbatoi di combustibile [47]. Questa differenza operativa è uno dei principali ostacoli alla diffusione su larga scala dell'LH_2, mentre consolida il ruolo del GNL come combustibile di transizione già ampiamente gestito con tecnologie consolidate. Per affrontare queste sfide logistiche e di gestione, sono state sviluppate soluzioni standardizzate e intermodali, tra cui spicca il serbatoio ISO T75, che verrà analizzato nel dettaglio di seguito.

I serbatoi ISO T75 costituiscono una delle soluzioni più versatili per il trasporto intermodale di liquidi criogenici, tra cui azoto, ossigeno, argon, anidride carbonica, protossido di azoto e gas naturale liquefatto. Questi contenitori, costruiti secondo standard internazionali quali IMDG, ADR, RID, CSC e ISO, possono essere impiegati indifferentemente su navi, camion e treni. Tale approccio intermodale consente di

movimentare il carico sia verso impianti di stoccaggio satellite sia direttamente verso gli utenti finali, rendendo inoltre possibile il trasporto di lotti di minori dimensioni su treni e navi portacontainer, particolarmente utile in tratte brevi o in mercati emergenti. [51], [52]

1.4.1. Serbatoio intermodale ISO T75

Gli ISO Tank T75 sono serbatoi specializzati che fungono da collegamento tra le diverse modalità di trasporto, consentendo la movimentazione di GNL e LH_2 su scala ridotta rispetto ai grandi vettori marittimi. Un ISO Tank T75 è, in sostanza, un serbatoio criogenico montato all'interno di un telaio standardizzato conforme alle dimensioni dei container ISO da 20 o 40 piedi. Tale standardizzazione garantisce un'elevata versatilità, rendendo possibile il trasporto intermodale via mare, strada e ferrovia, e integrandosi così con le catene di approvvigionamento globali [53].

Dal punto di vista costruttivo, il T75 adotta un design a doppia parete con intercapedine sottovuoto, in cui è inserito un sistema di isolamento multistrato (MLI) o di super-isolamento. Questa configurazione riduce drasticamente il flusso termico dall'ambiente esterno, requisito fondamentale per mantenere la condizione criogenica dei liquidi stoccati e trasportati, tra cui azoto liquido, ossigeno, argon, CO_2 e GNL. Sebbene l'MLI sia la soluzione predominante, in alcuni casi trovano impiego anche materiali alternativi, come la perlite espansa o la schiuma poliuretanica (PUF) [9] [50].

La riduzione dell'ingresso di calore è fondamentale non solo per garantire l'efficienza complessiva, ma anche per contenere la formazione di Boil-Off Gas (BOG), inevitabile nello stoccaggio di fluidi criogenici. L'accumulo di gas evaporato comporta un aumento di pressione interna che deve essere gestito mediante valvole di sicurezza (PRV), le quali rilasciano nell'atmosfera il gas in eccesso. Questo processo contribuisce, in parte, all'autorefrigerazione del sistema, ma richiede un attento monitoraggio per evitare perdite significative di idrogeno o di altri fluidi di valore. La capacità di prevedere e controllare il comportamento del serbatoio è quindi un aspetto cruciale per la sua operatività e sicurezza [50].

L'elemento che distingue maggiormente gli ISO Tank T75 è la loro versatilità intermodale. La possibilità di trasferire il contenitore senza effettuare travasi riduce in maniera sensibile i costi operativi, i tempi di consegna e i rischi di dispersione del prodotto. Inoltre, la conformità a codici e normative internazionali come IMDG, ADR, RID, CSC e ISO garantisce la loro piena compatibilità con diversi sistemi di trasporto. Il

T75 si afferma come una soluzione logistica sicura ed economicamente efficiente, particolarmente adatta a scenari in cui la rapidità di movimentazione e la riduzione delle perdite assumono un valore critico. [51]

Le differenze tra GNL e LH_2 emergono con chiarezza nelle operazioni che coinvolgono serbatoi di questo tipo. Nel caso dell'idrogeno liquido, la gestione risulta intrinsecamente più complessa: le connessioni e le valvole richiedono sigillature molto più rigorose, poiché le dimensioni molecolari ridotte e la reattività dell'idrogeno ne aumentano la tendenza alle perdite e favoriscono fenomeni di infragilimento dei materiali. La gestione del BOG è anch'essa più impegnativa, in virtù del bassissimo punto di ebollizione, del limitato intervallo di stabilità in fase liquida e del ridotto calore latente di evaporazione. Per questi motivi, il trasporto di LH_2 in T75 può richiedere sistemi di isolamento più efficienti o persino soluzioni di raffreddamento attivo e reliquefazione, allo scopo di estendere il tempo di ritenzione [47].

Al contrario, l'impiego del T75 per il GNL è più semplice e consolidato. La gestione del boil-off è meno critica, i tempi di ritenzione sono più lunghi e possono arrivare fino a tre mesi senza ricorrere a sistemi di refrigerazione ausiliaria. Inoltre, il quadro infrastrutturale e normativo a supporto del GNL risulta già ampiamente sviluppato, facilitandone l'adozione su vasta scala [47]. Questa contrapposizione tra i due combustibili evidenzia come il T75 sia uno strumento versatile, ma che il grado di maturità tecnologica e infrastrutturale influisce profondamente sull'efficienza operativa.



Figura 1.7 Serbatoi ISO T75 40ft durante la fase di carico [54]

Dal punto di vista applicativo, questi serbatoi si adattano a una molteplicità di scenari. Essi risultano particolarmente adatti alla distribuzione su piccola e media scala, dove possono rifornire direttamente utenti industriali o flotte di veicoli con consumi limitati [48]. Possono inoltre inserirsi efficacemente in modelli hub-and-spoke, nei quali grandi terminali ricevono volumi massivi di GNL o LH_2 e successivamente li ridistribuiscono tramite T75 a centri di consumo più piccoli o periferici [48]. In aggiunta, i serbatoi sono utilizzati per il cosiddetto rifornimento spot, che consente di rispondere a picchi stagionali di domanda o a necessità emergenziali, ad esempio nel bunkeraggio navale in porti privi di infrastrutture fisse [48]. Infine, tale soluzione costituisce un'opzione preziosa per l'approvvigionamento di comunità remote o isolate, non collegate a reti di gasdotti principali, garantendo un accesso energetico che altrimenti non sarebbe possibile [48]. Questi esempi mostrano come il T75 rappresenti un elemento chiave nella catena logistica dei combustibili criogenici, fungendo da collegamento tra il trasporto di massa e le esigenze capillari di distribuzione.

1.4.2. Trasporto Marittimo

Il trasporto marittimo di GNL e LH_2 su larga scala rappresenta un pilastro della catena di approvvigionamento energetico globale, poiché consente di trasferire enormi quantità di energia attraverso gli oceani. Le navi cisterna destinate a questo scopo adottano

configurazioni di serbatoi altamente specializzate, sviluppate per rispondere alle differenti proprietà dei combustibili criogenici.

Per quanto riguarda il GNL, si tratta del combustibile criogenico con la più lunga e consolidata esperienza nel trasporto marittimo su larga scala. La flotta mondiale di metaniere è ormai matura e si avvale di tecnologie di stoccaggio ben definite. Una prima tipologia è costituita dai serbatoi Moss, classificati come serbatoi indipendenti di tipo B, immediatamente riconoscibili per la loro forma sferica che sporge al di sopra del ponte della nave [55]. Questi serbatoi si distinguono per robustezza strutturale e affidabilità operativa, caratteristiche che ne hanno sancito il successo industriale. Tuttavia, la geometria sferica penalizza l'efficienza volumetrica, poiché non sfrutta appieno lo spazio cubico disponibile. Per mitigare tale limite, sono stati sviluppati miglioramenti come i cosiddetti "stretch tank" e i serbatoi "Apple-Shaped" di Mitsubishi Heavy Industries, progettati per incrementare la capacità di carico pur rispettando le restrizioni dimensionali imposte, ad esempio, dal Canale di Panama [56]. In genere, l'isolamento esterno di questi serbatoi è affidato a schiume polimeriche [55].

Accanto a questa configurazione si collocano i serbatoi cilindrici con estremità emisferiche di tipo C. Questi serbatoi, capaci di resistere a pressioni superiori ai 10 bar, trovano particolare impiego nelle applicazioni su piccola scala e nelle soluzioni containerizzate. La loro robustezza e semplicità costruttiva li rendono affidabili e di facile gestione [57]. La soluzione oggi più diffusa è tuttavia rappresentata dai serbatoi a membrana, presenti su circa il 70% delle metaniere in esercizio. In questo caso, la sottile barriera contenente il GNL, con spessore di circa 1 mm, è integrata direttamente nella struttura interna dello scafo [58]. Ciò consente di sfruttare in modo ottimale il volume di carico, massimizzando l'efficienza volumetrica della nave [56]. La delicatezza del design richiede tuttavia sistemi isolanti altamente efficaci, in grado di sopportare anche i carichi dinamici generati dallo sloshing, ossia dal movimento del liquido indotto dal rollio e dal beccheggio della nave [59].

Il quadro risulta molto diverso per l'idrogeno liquido. Il trasporto marittimo su larga scala di LH_2 è infatti un settore emergente, caratterizzato da soluzioni ancora sperimentali o dimostrative, a causa della complessità intrinseca del fluido. L'unico esempio attualmente operativo è la Suiso Frontier di Kawasaki Heavy Industries, una nave pionieristica equipaggiata con un singolo serbatoio cilindrico orizzontale di tipo C, con capacità di

1250 m³. Tale serbatoio utilizza isolamento multistrato (MLI) sottovuoto e raggiunge un tasso di boil-off (Boil-off rate, BOR) dichiarato dello 0,2% al giorno. I progetti futuri, ancora a livello concettuale, includono configurazioni più ambiziose, come serbatoi sferici a doppia parete da 40.000 m³ e navi con quattro serbatoi sottovuoto per una capacità complessiva fino a 160.000 m³ [58] [38].



Figura 1.8 La Suiso Frontier della Kawasaki Heavy Industry durante la fase di carico con un serbatoio di idrogeno liquefatto da 1.250 m^3 di capacità a Kobe, in Giappone. [60]

Nonostante questi progressi, l'LH_2 impone requisiti molto più stringenti rispetto al GNL. Le dimensioni molecolari ridotte aumentano il rischio di perdite attraverso guarnizioni e materiali, aggravato dai fenomeni di infragilimento che si verificano a temperature estremamente basse [47]. Inoltre, i tassi di evaporazione sono notevolmente più elevati, fino a nove volte superiori rispetto a quelli del GNL a parità di condizioni di volume e isolamento, rendendo necessarie strategie di gestione del gas evaporato più sofisticate e spesso sistemi di reliquefazione [38]. Anche le capacità di trasporto risultano oggi drasticamente inferiori rispetto a quelle delle metaniere tradizionali.

In questo contesto, la prestazione termica dei sistemi di isolamento riveste un ruolo cruciale. Le soluzioni attualmente considerate includono la perlite sottovuoto, la schiuma poliuretanica (PUF) e l'isolamento multistrato (MLI). Accanto a queste, studi recenti hanno proposto approcci innovativi, come i Vapor-Cooled Shields (VCS), che sfruttano il boil-off stesso come fluido refrigerante e possono ridurre l'ingresso di calore del 50-70% in simulazioni numeriche [3].

Va infine ricordato che, sebbene il trasporto marittimo riguardi principalmente grandi volumi, anche i contenitori intermodali T75 possono trovare impiego in questo ambito. Trasportati su navi portacontainer o "Roll-on/Roll-off", essi offrono una soluzione flessibile per la movimentazione di quantità più limitate di GNL o LH_2 lungo le principali rotte marittime [3]. Questa possibilità, pur marginale rispetto alle grandi metaniere, contribuisce a colmare il divario tra distribuzione su piccola scala e trasporto oceanico.

1.4.3. Trasporto su Strada

Il trasporto su strada rappresenta una componente essenziale della catena logistica dei combustibili criogenici, in quanto permette una distribuzione capillare e l'accesso diretto ai punti di consumo. Questa modalità si affida principalmente ad autocisterne dedicate, progettate per mantenere le condizioni criogeniche durante il trasporto, e, in alternativa, a serbatoi intermodali ISO T75, impiegati in configurazioni multimodali.

Per quanto riguarda il GNL, le autocisterne sono costituite da serbatoi a doppia parete con isolamento sottovuoto e capacità tipiche comprese tra 25 e 50 m^3 [61]. La gestione del boil-off gas è sempre un aspetto fondamentale, ma i tassi di evaporazione in condizioni operative standard risultano contenuti, generalmente inferiori allo 0,10% al giorno. Questo rende il trasporto stradale del GNL economicamente sostenibile su tratte a corto e medio raggio [62]. Un elemento chiave della progettazione riguarda i supporti interni del serbatoio, che devono coniugare resistenza meccanica e bassa conduttività termica al fine di minimizzare i flussi di calore. In tale ambito, sono state proposte soluzioni innovative con inserti compositi, capaci di migliorare ulteriormente il compromesso tra robustezza e prestazioni isolanti [61].

Il trasporto di idrogeno liquido su strada, al contrario, è un ambito più recente e ancora in fase di sviluppo. Alcuni rimorchi dedicati sono già disponibili sul mercato, con capacità nell'ordine dei 66–67 m^3 (ad esempio Chart Industries). Una tecnologia particolarmente promettente è quella dell'idrogeno liquido sottoraffreddato (sLH_2), sviluppata congiuntamente da Daimler Truck e Linde per applicazioni nei veicoli pesanti (HDT). Questa soluzione consente di aumentare significativamente la densità volumetrica (fino a circa 62 kg/m^3 a 16 bar e -245 °C), un valore nettamente superiore rispetto all'idrogeno compresso a 700 bar (circa 40 kg/m^3). I benefici si traducono in un'autonomia dei veicoli superiore ai 1000 km, rispetto ai circa 700 km offerti dalle configurazioni CHG70. I serbatoi sLH_2, realizzati in acciaio inossidabile isolato a bassa pressione, derivano

direttamente dal know-how impiegato nella fabbricazione di serbatoi per GNL. Un ulteriore vantaggio consiste nella gestione del BOG: per i veicoli pesanti in uso quotidiano, la vaporizzazione dell'idrogeno avviene raramente, con fenomeni che si manifestano soltanto dopo circa 10 ore di inattività con serbatoio pieno e oltre 160 ore in condizioni di riempimento parziale [63].

Un'ulteriore distinzione riguarda il confronto tra rimorchi a serbatoio integrato (body-swap) e ISO Tank T75. Nel primo caso, l'autocisterna è progettata specificamente per il trasporto stradale, con ottimizzazione della capacità di carico, dell'aerodinamica e dell'integrazione con i trattori stradali. Si tratta di soluzioni particolarmente adatte quando la logistica prevede esclusivamente percorrenze via terra. Gli ISO Tank T75, invece, rappresentano l'opzione più flessibile, poiché consentono di passare agevolmente dalla strada alla ferrovia o al trasporto marittimo senza travasi intermedi. Ciò riduce i costi e i rischi legati al trasbordo, rendendoli adatti soprattutto per la distribuzione in aree remote o prive di terminal ferroviari o portuali [61].

Dal punto di vista della diffusione attuale, il trasporto di GNL su strada costituisce ormai una pratica consolidata, sostenuta da un'ampia flotta di autocisterne operative e da infrastrutture di rifornimento diffuse [61]. L'idrogeno liquido, invece, rimane ancora in una fase sperimentale: soluzioni come l'sLH_2 si collocano all'avanguardia tecnologica, ma richiedono ulteriori sviluppi in termini di standardizzazione normativa e implementazione su vasta scala [63].



Figura 1.9 Autocisterna per il trasporto di idrogeno liquido (LH_2) di Air Products al Kennedy Space Center, durante le operazioni di rifornimento per il programma Space Shuttle.[64]

1.4.4. Trasporto Ferroviario

Il trasporto ferroviario rappresenta un'alternativa efficiente e competitiva per la movimentazione di combustibili refrigerati, collocandosi in una posizione intermedia tra la capacità del trasporto marittimo e la flessibilità di quello stradale. Questa modalità risulta particolarmente adatta per i lotti di medie dimensioni e per i collegamenti intermodali tra porti, terminali e siti industriali nell'entroterra, dove la regolarità delle tratte e l'elevata capacità dei convogli costituiscono un vantaggio strategico.

Dal punto di vista tecnico, le soluzioni disponibili si articolano principalmente in due approcci: l'impiego di vagoni cisterna dedicati e l'utilizzo di pianali ferroviari equipaggiati con i serbatoi ISO T75. I primi sono progettati specificamente per il trasporto di fluidi criogenici come GNL, LH_2, ossigeno liquido (LOX), azoto liquido (LN_2) e argon liquido (LAr). Un esempio consolidato è il vagone cisterna 15-5106, sviluppato per il GNL, che offre una capacità di 65,4 m^3, con un tasso di evaporazione giornaliero (BOR) pari allo 0,43% e un tempo di stoccaggio senza sfiato fino a 42 giorni. Per l'idrogeno liquido, invece, sono stati introdotti modelli come l'8G514 e lo ZVC, con masse a vuoto comprese tra 73,5 e 87,8 tonnellate, caratterizzati da tassi di evaporazione variabili dallo 0,7% all'1,6% al giorno. La ricerca ingegneristica si è concentrata sul perfezionamento

delle prestazioni isolanti, sperimentando configurazioni basate su isolamento polvere-vuoto, multistrato-vuoto e sistemi a schermo-vuoto, al fine di minimizzare le perdite durante i trasporti di lunga durata [65].

Parallelamente, i vagoni pianale che trasportano i serbatoi intermodali rappresentano un'alternativa flessibile e logisticamente versatile. Questa configurazione sfrutta la standardizzazione dei contenitori T75, che possono essere facilmente trasferiti dalla ferrovia alla strada o al trasporto marittimo senza necessità di travasi, riducendo così i rischi di manipolazione e i tempi complessivi di consegna [65]. Il vantaggio risiede proprio nell'intermodalità, che consente di integrare la ferrovia all'interno di catene logistiche multimodali in maniera fluida.



Figura 1.10 serbatoi ISO T75 trasportati su rotaia [66]

In generale, il trasporto ferroviario si distingue come una soluzione ottimale per i lotti di medie dimensioni, offrendo un equilibrio tra efficienza economica e capacità tecnica. Questa modalità si rivela particolarmente efficace nel collegare i terminali portuali e i grandi hub industriali con i centri di consumo situati nell'entroterra, oltre che nel rifornire stabilimenti produttivi posti a distanze considerevoli dai punti di approvvigionamento [65]. In questo contesto, l'impiego dei serbatoi ISO T75, già analizzati in precedenza, si conferma una soluzione di particolare interesse: la possibilità di spostarli agevolmente tra ferrovia, strada e mare consente di ottimizzare i flussi logistici, riducendo costi e tempi e migliorando al contempo la sicurezza complessiva del trasporto.

L'analisi delle modalità di trasporto per combustibili criogenici ha evidenziato una netta biforcazione nel settore, dominata dal confronto tra Gas Naturale Liquefatto (GNL) e Idrogeno Liquido (LH_2). Da un lato, il trasporto di GNL emerge come una pratica tecnologicamente matura e consolidata su scala globale, supportata da decenni di esperienza operativa, infrastrutture dedicate e un quadro normativo definito. Dall'altro, il trasporto di LH_2 si configura come un settore ancora in fase pionieristica, le cui soluzioni, sebbene promettenti, sono limitate da sfide ingegneristiche complesse legate alle sue estreme proprietà criogeniche. La gestione del *boil-off*, i requisiti di isolamento termico e la criticità dei materiali rappresentano ostacoli significativi, rendendo il tempo di ritenzione un parametro progettuale e operativo cruciale. In questo scenario, soluzioni flessibili come i serbatoi intermodali ISO T75 si affermano come elementi chiave, capaci di collegare il trasporto massivo marittimo con la distribuzione capillare su strada e ferrovia, abilitando così catene logistiche più resilienti e versatili per entrambi i combustibili.

1.5. Quadro normativo per il trasporto e lo stoccaggio di LH_2 e GNL

Il panorama normativo che disciplina il trasporto e lo stoccaggio di fluidi criogenici è variegato, con requisiti distinti per le applicazioni marittime, stradali e ferroviarie. Mentre il trasporto di gas naturale liquefatto (GNL) beneficia di una solida base normativa internazionale, i quadri normativi per l'idrogeno liquido (LH_2) sono ancora in fase di sviluppo. Questa disparità normativa pone delle sfide per l'implementazione delle infrastrutture per l'LH_2, in particolare in settori ad alto rischio come il rifornimento marittimo e la logistica terrestre.

(Normativa marittima)

Il trasporto marittimo di fluidi criogenici opera nell'ambito di un quadro normativo completo stabilito dall'Organizzazione Marittima Internazionale (IMO). Il Codice Internazionale per la Costruzione e l'Equipaggiamento delle Navi che Trasportano Gas Liquefatti alla Rinfusa (Codice IGC) funge da principale strumento normativo per le navi metaniere. [67], [68] Al contrario, il quadro normativo per l'LH_2 rimane incompleto, con lacune significative che devono essere colmate prima che un'ampia adozione commerciale diventi fattibile. [67]

L'architettura normativa dell'IMO si compone di due strumenti principali rilevanti per la criogenia: il Codice Internazionale di Sicurezza per le Navi che Utilizzano Gas o Altri Combustibili a Basso Punto di Infiammabilità (Codice IGF), adottato nel 2017, e il Codice IGC. Il Codice IGF si occupa principalmente del GNL come combustibile per uso marittimo. Sebbene il Codice IGF consenta l'uso di combustibili alternativi, non prevede disposizioni specifiche per l'LH_2 o l'idrogeno gassoso compresso (CGH_2). [67] Questa omissione introduce ambiguità normativa per le navi alimentate a idrogeno. Di conseguenza, sono necessarie valutazioni basate sul rischio specifiche per ogni nave per determinarne la conformità, in particolare per quanto riguarda la definizione delle zone di sicurezza attorno ai sistemi a idrogeno, che devono tenere conto della disposizione interna e dei vincoli progettuali di ciascuna nave. [67]

Il Codice IGC classifica i sistemi di contenimento in quattro categorie: serbatoi indipendenti di tipo A, B e C e sistemi a membrana integrati. [68] [69] I serbatoi di tipo A richiedono barriere secondarie complete quando il carico viene mantenuto a una temperatura inferiore a -10 °C a pressione atmosferica, una condizione tipica per il GNL. Le valutazioni strutturali di questi serbatoi devono tenere conto delle prestazioni di isolamento, dei cicli di pressione e della contrazione termica. [68] I sistemi a membrana, d'altra parte, si basano su tecniche di isolamento avanzate che si adattano alla geometria interna dello scafo, consentendo una capacità di carico ottimale preservando al contempo l'integrità strutturale in condizioni di carico marino dinamico. [69]

Le discussioni normative sono in continua evoluzione. Recenti documenti presentati all'IMO hanno individuato nuove sfide nelle operazioni di GNL, in particolare lo slittamento del metano in scenari a basso carico motore e l'elevato rischio di incendio associato ai serbatoi di GNL sopracoperta su petroliere e chimichiere. [70] In risposta, la Corea del Sud ha proposto emendamenti al Codice IGF, includendo criteri più rigorosi per le prestazioni di isolamento e l'obbligo di schermatura in acciaio in configurazioni specifiche. Questi emendamenti evidenziano il crescente riconoscimento della protezione termica come caratteristica progettuale critica per la sicurezza. [70]

Le procedure di rifornimento di LH_2 introducono requisiti operativi unici non presenti nei sistemi GNL. Il Maritime Technologies Forum ha pubblicato delle linee guida che delineano requisiti rigorosi per le operazioni di rifornimento di idrogeno, tra cui procedure di spurgo a base di elio, evacuazione sottovuoto e rilevamento incendi in grado

di identificare fiamme di idrogeno invisibili. [71] I protocolli di rilevamento delle perdite impongono sistemi di sensori ridondanti, incluso il monitoraggio della pressione differenziale per le linee con camicia sottovuoto, per garantire il rilevamento tempestivo dei guasti nelle operazioni di trasferimento ad alto rischio. [71]

Sebbene i limiti di riempimento dei serbatoi per l'LH_2 siano fissati al 98% del volume totale alla temperatura di riferimento, in linea con le pratiche relative al GNL, le conseguenze operative differiscono notevolmente a causa della bassa densità e dell'elevata diffusività dell'idrogeno. [71] Ciò rafforza la necessità di ulteriori controlli del rischio e di misure di sicurezza operative specifiche per il sistema. La comunicazione tra l'infrastruttura di rifornimento a terra e le navi riceventi è particolarmente critica per il trasferimento dell'idrogeno e si prevede che le future operazioni di rifornimento di LH_2 si baseranno in larga misura sull'automazione per garantire la coerenza e ridurre l'esposizione al rischio umano. [71]

A differenza della governance centralizzata del settore marittimo ai sensi dell'IMO, il trasporto su strada europeo di materiali criogenici è regolamentato dal quadro normativo ADR, l'Accordo europeo relativo al trasporto internazionale di merci pericolose su strada. Questo strumento giuridicamente vincolante disciplina i requisiti di imballaggio, specifiche dei veicoli, documentazione e formazione per il trasporto sicuro di sostanze pericolose, compresi i gas criogenici. [72], [73]

Le disposizioni ADR per i veicoli cisterna criogenici pongono l'accento sia sulle specifiche delle attrezzature che sui fattori umani. I veicoli che trasportano materiali criogenici devono soddisfare rigorosi criteri di costruzione e ispezione, mentre gli autisti devono ottenere certificazioni di formazione specialistica per carichi superiori a 3,5 tonnellate di merci pericolose. [73] La certificazione è obbligatoria indipendentemente dal percorso o dalla frequenza del carico, a dimostrazione degli elevati requisiti di sicurezza associati ai materiali criogenici.

Oltre alla certificazione degli autisti, i trasportatori devono garantire la conformità ai requisiti di documentazione e dispositivi di sicurezza. Ciò include dichiarazioni di merci pericolose verificate, cartelli ed etichettature adeguati e dispositivi di sicurezza a bordo come estintori omologati per incendi di gas criogenici. [72] Questo quadro di conformità multilivello promuove la ridondanza operativa e il contenimento del rischio.

Sebbene l'ADR sia rigoroso, prevede anche esenzioni limitate per casi d'uso specifici. Tra questi rientrano il trasporto privato per uso personale, i macchinari contenenti fluidi criogenici come parte di attrezzature integrate e il trasporto su piccola scala collegato alle principali attività commerciali, a condizione che le quantità trasportate rimangano entro soglie specifiche. [72], [73] Tali disposizioni introducono flessibilità operativa preservando al contempo gli standard di sicurezza fondamentali.

Il trasporto ferroviario europeo di merci pericolose opera in base al Regolamento concernente il trasporto internazionale ferroviario di merci pericolose (RID), che è in linea con i requisiti dell'ADR e al contempo affronta le caratteristiche operative specifiche del settore ferroviario. [74], [72] Pur essendo armonizzato nell'ambito di applicazione, l'approccio normativo tiene conto delle esigenze dinamiche e strutturali specifiche del trasporto ferroviario. La recente sospensione dell'autorizzazione al trasporto ferroviario di GNL negli Stati Uniti evidenzia l'evoluzione del panorama normativo e le persistenti preoccupazioni in materia di sicurezza specifiche delle operazioni ferroviarie. [75] [74]

Il quadro normativo RID si integra con i codici dell'Unione Internazionale delle Ferrovie (UIC) per stabilire specifiche tecniche complete per il trasporto ferroviario di merci pericolose. [72] [76] A livello europeo, la Legge sul Trasporto Ferroviario fornisce il fondamento giuridico, con direttive che enfatizzano i principi di liberalizzazione, l'interoperabilità e l'accesso non discriminatorio all'infrastruttura ferroviaria. [76]

Questa evoluzione normativa è in linea con le più ampie strategie di integrazione europea, come il sistema di lettere di vettura CIM/SMGS, che consente un trasporto ferroviario internazionale ininterrotto attraverso i corridoi ferroviari paneuropei e della CSI. [76] Questa armonizzazione risolve le incertezze giuridiche che storicamente hanno complicato il trasporto transfrontaliero di merci pericolose, consentendo al contempo l'adozione di una documentazione di spedizione elettronica che migliora l'efficienza operativa e la tracciabilità. [76]

I continui aggiornamenti normativi enfatizzano approcci basati sul rischio, adattati alle specifiche condizioni operative del trasporto ferroviario, tra cui carico dinamico, potenziali scenari di deragliamento e capacità di risposta alle emergenze in diverse regioni geografiche. [74] La sospensione dell'autorizzazione al trasporto di GNL su rotaia negli Stati Uniti, in attesa del completamento di quadri tecnici aggiornati, dimostra la fluidità

dei requisiti di sicurezza e il crescente controllo applicato al carico criogenico sulle infrastrutture ferroviarie. [75] [74]

Gli standard tecnici che regolano i materiali isolanti criogenici sono stabiliti da diverse organizzazioni internazionali, tra cui ASTM International, l'Organizzazione Internazionale per la Standardizzazione (ISO) e il Comitato Europeo di Standardizzazione (CEN, serie EN). [77], [78] Questi standard definiscono le proprietà dei materiali, le metodologie di prova e le procedure di verifica essenziali per garantire prestazioni termiche costanti e conformità alle norme di sicurezza.

ASTM International ha pubblicato due documenti chiave relativi ai test di isolamento criogenico: ASTM C1774 - Guida standard per i test di prestazione termica dei sistemi di isolamento criogenico e ASTM C740 - Guida standard per l'isolamento criogenico riflettente sottovuoto. [77], [78] La guida C1774 delinea i protocolli di prova di laboratorio per la valutazione della conduttività termica in condizioni criogeniche che vanno da quasi lo zero assoluto a 400 K, in ambienti di pressione che vanno dal vuoto spinto alla temperatura ambiente. [78]

Questo standard sottolinea l'importanza di valutare sistemi di isolamento completi piuttosto che materiali isolati, riconoscendo che le prestazioni criogeniche dipendono dal comportamento integrato di strutture multistrato e composite. [78] I protocolli di prova estendono le metodologie ASTM esistenti, affrontando al contempo i fenomeni peculiari presenti negli ambienti criogenici, come gradienti termici estremi, transizioni di fase e sensibilità al vuoto. [78]

ISO/TC 220, il Comitato Tecnico per i Recipienti Criogenici, fornisce una serie complementare di standard che riguardano la progettazione dei recipienti, gli accessori di sicurezza e la compatibilità dei materiali. Tra le pubblicazioni pertinenti figurano ISO 21010 (compatibilità gas/materiali), la serie ISO 21028 (resistenza alle basse temperature), ISO 21014 (prestazioni di isolamento) e ISO 23208 (pulizia per servizio criogenico). [79] Questi documenti stabiliscono la base per l'utilizzo dei materiali e i criteri di progettazione accettati a livello globale.

Le norme europee (EN) si armonizzano con le specifiche ISO, incorporando al contempo i requisiti derivanti dalla Direttiva sulle Apparecchiature a Pressione (PED) 2014/68/UE. [79] Queste norme garantiscono la coerenza nella valutazione delle prestazioni di

isolamento, della compatibilità dei materiali e dell'integrità meccanica in condizioni di servizio criogenico.

La riqualificazione dei recipienti criogenici esistenti comporta la documentazione di calcoli di progettazione originali, certificati di saldatura, registri di ispezione radiografica e rapporti di tracciabilità dei materiali. [79] Questo approccio facilita l'integrazione dei codici nazionali legacy con gli standard armonizzati a livello UE, preservando al contempo un elevato livello di supervisione della sicurezza tramite valutazioni di organismi notificati. [79]

1.6. Principali ambiti di interesse. Integrazione, sicurezza e applicazioni

La transizione del settore dei trasporti verso i combustibili criogenici richiede nuove soluzioni nella gestione termica, nell'ingegneria dei materiali e nell'integrazione dei sistemi. Il gas naturale liquefatto (GNL) e l'idrogeno liquido (LH_2) occupano posizioni distinte in questo panorama, ciascuno con specifiche proprietà termofisiche che ne determinano l'utilizzo e i requisiti ingegneristici.

Il GNL, mantenuto a circa -162 °C, ha raggiunto la maturità commerciale nel trasporto marittimo e nelle applicazioni stradali pesanti, dimostrando il suo ruolo pratico di combustibile di transizione. Al contrario, l'LH_2 richiede uno stoccaggio a temperature inferiori a -253 °C, spingendo i limiti della tecnologia di isolamento e imponendo severi vincoli alla selezione dei materiali, al controllo della permeazione e alla gestione del boil-off. Queste differenze influenzano non solo le soluzioni ingegneristiche, ma anche i fattori economici e operativi alla base dell'impiego in diverse modalità di trasporto.

Di conseguenza, l'urgenza di decarbonizzare i sistemi di trasporto ha intensificato la ricerca e lo sviluppo per entrambi i carburanti. Il motorsport si è rivelato un banco di prova inaspettato ma prezioso per le tecnologie criogeniche avanzate. Le condizioni operative estreme delle corse consentono di testare e convalidare rapidamente i sistemi di alimentazione criogenica, con vincoli termici, meccanici e di sicurezza superiori a quelli tipici degli ambienti automobilistici.

1.6.1. Integrazione dei serbatoi nei veicoli

L'integrazione dei sistemi di alimentazione criogenici nei veicoli richiede un approccio multidisciplinare che va ben oltre la semplice sostituzione di un carburante con un altro I progettisti di veicoli devono conciliare diverse esigenze contrastanti: efficienza volumetrica, integrità strutturale, prestazioni termiche e sicurezza in caso di incidente. Allo stesso tempo, è fondamentale mantenere una capacità di carico utile e un'autonomia operativa competitive. I vincoli geometrici imposti dalla progettazione dei serbatoi criogenici possono alterare significativamente l'architettura del veicolo, in particolare nelle applicazioni che richiedono grandi capacità di carburante.

Nel caso del GNL, il consolidato design del serbatoio indipendente di Tipo C si è dimostrato adatto al trasporto su strada e su rotaia, offrendo una gestione semplificata della pressione e processi di produzione relativamente semplici. Questi serbatoi cilindrici, che operano a pressioni nominali comprese tra 3 e 8 bar, possono essere integrati nei telai dei camion esistenti con minime modifiche strutturali. Ad esempio, lo sviluppo di sistemi avanzati di serbatoi in alluminio da parte del Gruppo SAG ha dimostrato riduzioni di peso fino al 40% rispetto ai modelli convenzionali in acciaio, pur mantenendo le prestazioni strutturali nell'intero intervallo di temperature operative.[80]

L'idrogeno liquido presenta diversi problemi di integrazione rispetto al GNL. I sistemi di stoccaggio di LH_2 richiedono approcci più avanzati a causa delle condizioni operative estreme e dei rigorosi requisiti di contenimento. Le configurazioni dei serbatoi multilobo, originariamente sviluppate per applicazioni aerospaziali, sono sempre più adottate nei progetti automobilistici, dove l'efficienza del packaging e l'integrazione strutturale sono fondamentali. Reyes et al. [81] ha confermato che uno spessore nominale della parete interna di 10 cm è appropriato per i sistemi di stoccaggio di idrogeno liquido, mentre 4 cm sono sufficienti per i meccanismi di stoccaggio a combustibile flessibile e a compressione criogenica.

Lo strato di isolamento termico è uno degli elementi di progettazione più importanti nei sistemi di carburante criogenici, rappresentando spesso il 50-70% del volume totale del sistema. L'isolamento sottovuoto multistrato rimane la tecnologia di base per entrambi i carburanti. Tuttavia, i requisiti di temperatura molto più bassi dell'LH_2 richiedono misure aggiuntive per controllare il trasferimento di calore radiativo e ridurre al minimo le perdite per permeazione. Vengono indicate due aree principali che necessitano di investimenti

continui: isolamento ad alta efficienza e materiali più resistenti per i recipienti a pressione. [81]

Oltre all'integrazione, i sistemi criogenici comportano problematiche in termini di peso e volume che incidono direttamente sulle prestazioni del veicolo e sull'economia operativa. Le installazioni di autocarri a GNL impongono in genere un aumento di peso di 200-400 kg rispetto al diesel, principalmente a causa del serbatoio di stoccaggio e delle relative tubazioni. Questo aumento è parzialmente compensato dalla maggiore densità di potenza del GNL, che può consentire il downsizing del motore quando le condizioni operative lo consentono. [82]

L'idrogeno ha un'eccezionale densità energetica gravimetrica di 120 MJ/kg. Tuttavia, nelle applicazioni automobilistiche, l'intero sistema di alimentazione (compresi serbatoio, condizionamento e dispositivi di sicurezza) contiene in genere solo il 15-20% di idrogeno in massa. Reyes et al. [81] evidenzia le problematiche di una densità volumetrica estremamente bassa, tra cui requisiti di raffreddamento, evaporazione, effetti di dormienza, compatibilità dei materiali e limitazioni di spazio, tutti fattori che influenzano lo spessore ottimale della parete interna.

I recenti progressi nella costruzione di serbatoi compositi e nella progettazione di sistemi integrati stanno iniziando a colmare il divario prestazionale. Gli sviluppi nei recipienti a pressione adatti alla criogenia mostrano un potenziale di resistenza termica da cinque a dieci volte superiore rispetto ai serbatoi LH_2 convenzionali, come dimostrato dal lavoro di Aceves et al. [83] sullo stoccaggio di idrogeno ad alta densità per autoveicoli. Anche i materiali isolanti avanzati contribuiscono alle strategie di riduzione del peso. La ricerca sui materiali isolanti ultraleggeri mira a migliorare l'autonomia dei veicoli e ridurre le penalità, con l'isolamento a base di aerogel che emerge come una soluzione promettente. Fesmire et al. [84] hanno dimostrato che gli aerogel possono offrire prestazioni circa 50 volte superiori rispetto alle schiume all'avanguardia in ambienti sottovuoto.

Oltre a prestazioni e peso, la sicurezza rimane un fattore decisivo nell'adozione di combustibili criogenici. Questi sistemi introducono profili di rischio molto diversi da quelli dei combustibili convenzionali. È quindi essenziale sviluppare architetture di sicurezza specifiche, in grado di gestire sia gli scenari operativi che quelli di emergenza.

Per il GNL, gli standard di sicurezza sono già ben consolidati, frutto di decenni di esperienza nella criogenia industriale, aerospaziale e nelle applicazioni marine. I principali pericoli riguardano la formazione e la dispersione di nubi di vapore, gli incendi in pozze dopo il cedimento del contenimento e le esplosioni di vapore in espansione di liquido bollente (BLEVE). In una BLEVE, un recipiente a pressione contenente GNL è esposto a calore esterno, causando una rapida espansione del liquido e la rottura del recipiente. Questa improvvisa fuoriuscita crea una grande palla di fuoco, la cui intensa radiazione termica danneggia le strutture vicine e mette in pericolo il personale. Le moderne installazioni di veicoli a GNL contrastano questi rischi attraverso sistemi di sicurezza multilivello, tra cui il rilevamento continuo del gas, l'arresto automatico e dispositivi di sicurezza dimensionati per i carichi termici peggiori. [85]

L'idrogeno liquido presenta un profilo di sicurezza molto diverso. I suoi ampi limiti di infiammabilità (4-75% in volume), la fiamma invisibile e la rapida dispersione atmosferica richiedono contromisure specifiche. A differenza dei vapori di GNL, che inizialmente permangono vicino al suolo, l'idrogeno sale rapidamente, riducendo i pericoli a livello del suolo ma aumentando il rischio di formazione di miscele infiammabili in spazi chiusi o sopraelevati. Lo sviluppo di sistemi di sicurezza per l'LH_2 ha beneficiato notevolmente dell'esperienza aerospaziale, che ha stabilito le migliori pratiche per la selezione dei materiali e la gestione termica durante l'intero processo di progettazione. [86]

1.6.2. Gestione del gas di evaporazione e tecnologie a perdita zero

La gestione del boil-off gas (BOG) è di fondamentale importanza per la sostenibilità dei sistemi di combustibile criogenici. Ha un'influenza diretta sui costi operativi e sulle prestazioni ambientali. La velocità di generazione del vapore dipende da complesse interazioni tra ingresso di calore, fluidodinamica interna, perdite di pompaggio e geometria del serbatoio. Tale complessità rende necessari modelli di previsione avanzati per supportare la progettazione del sistema e la pianificazione operativa. Questa complessità richiede modelli di previsione avanzati a supporto della progettazione del sistema e della pianificazione operativa.

Inizialmente, la previsione del BOG si basava su calcoli di trasferimento di calore in stato stazionario. Nel tempo, questi modelli si sono evoluti in simulazioni dettagliate di fluidodinamica computazionale che tengono conto del comportamento del liquido

stratificato, della condensazione interfacciale e delle variazioni di pressione dinamica. Recenti ricerche sullo stoccaggio dell'idrogeno liquido hanno posto particolare enfasi sull'autopressurizzazione, con modelli che analizzano gradienti di temperatura, variazioni di pressione e variazioni del livello del liquido.[50]

Nelle applicazioni con idrogeno liquido (LH2), la previsione dei fenomeni termici è complicata dalla conversione esotermica dell'orto-idrogeno in para-idrogeno. L'idrogeno molecolare, infatti, esiste in due isomeri di spin, l'orto-H2 e il para-H2, dei quali il para-H2 rappresenta lo stato termodinamicamente più stabile a temperature criogeniche, inferiori a 77 K. Questa transizione di spin, che implica un cambiamento entalpico superiore all'entalpia di evaporazione dell'LH2, può indurre una marcata instabilità e una vigorosa evaporazione dell'idrogeno liquido se la conversione avviene spontaneamente e in modo incontrollato. Ad esempio, il trasporto di n-H2 liquefatto senza adeguata conversione catalitica potrebbe comportare la perdita di circa il 60% del carico iniziale su una tratta marittima di 16 giorni. Di conseguenza, per assicurare la stabilità dell'LH2 a basse temperature e mitigare le perdite evaporative, risulta imperativa l'applicazione di catalizzatori per indurre l'interconversione degli isomeri di spin. Sebbene la conversione spontanea sia possibile, essa è una reazione di secondo ordine e la sua velocità diminuisce significativamente al ridursi della concentrazione di orto-H2, rendendo i lunghi periodi di condizionamento senza catalizzatore economicamente e praticamente non sostenibili per lo stoccaggio a lungo termine. [87]

La gestione del BOG richiede strategie diverse per le operazioni in movimento e stazionarie. Nei veicoli operativi, la soluzione più pratica è quella di utilizzare motori a doppia alimentazione in grado di funzionare con elevate percentuali di boil-off gas. I moderni motori a GNL possono funzionare con un BOG fino al 95% in condizioni favorevoli, con piccole quantità di iniezione pilota diesel che garantiscono un'accensione stabile. I sistemi di gestione del motore regolano automaticamente il tasso di sostituzione del gas in base alla disponibilità di BOG e alla richiesta di carico, migliorando l'efficienza del carburante e prevenendo la sovrapressurizzazione del serbatoio. [88]

Quando i veicoli sono fermi, le opzioni includono la riliquefazione attiva o sistemi di consumo ausiliari dedicati. Le attuali unità di riliquefazione del GNL possono condensare circa 230 kg di vapore al giorno, utilizzando circa 12 kW di potenza, sufficienti per i requisiti tipici dei camion pesanti. I sistemi commerciali di Fabrum, ad esempio, possono

avviarsi in meno di dieci minuti e funzionare ininterrottamente a temperature ambiente comprese tra -40 °C e +50 °C.[89]

Il settore marittimo ha perfezionato la gestione del BOG più di qualsiasi altra modalità di trasporto. Le navi metaniere a lungo raggio operano con perdite prossime allo zero in condizioni normali, spinte dall'incentivo economico a trattenere il carico prezioso durante i viaggi. I moderni sistemi di propulsione marina a doppio combustibile, come i motori X-DF di Wärtsilä, sono progettati per adattare la domanda di carburante alla generazione naturale di BOG, riducendo lo sfiato solo alle situazioni di emergenza.[90]

Oltre alla reliquefazione completa, molte navi impiegano sistemi di reliquefazione parziale. Questi offrono flessibilità operativa riducendo al contempo il fabbisogno energetico rispetto alla ricondensazione completa. Alcune navi utilizzano anche la generazione forzata di BOG per controllare la pressione nei serbatoi e ottimizzare l'erogazione di carburante ai motori, una pratica particolarmente utile durante la navigazione lenta, quando il BOG naturale può superare la domanda di propulsione.[91]

L'approccio più efficiente si riscontra nelle navi metaniere che integrano sistemi di carico e carburante. Queste navi utilizzano parte del loro carico per la propulsione, il che aiuta anche a mantenere la temperatura e la pressione del carico. Questa configurazione è ampiamente considerata la forma più efficiente di utilizzo del combustibile criogenico. [92]

1.6.3. Applicazioni pratiche

Nel trasporto su strada, l'impiego commerciale di carburanti criogenici ha seguito percorsi distinti per GNL e LH_2, riflettendo le differenze in termini di maturità tecnologica e disponibilità di infrastrutture. Il GNL ha raggiunto una significativa presenza sul mercato nei settori dei veicoli pesanti, con produttori come Scania, Iveco e Volvo che offrono veicoli di serie in grado di percorrere oltre 1.000 km tra una sosta e l'altra. [88]

Gli attuali camion alimentati a GNL montano in genere serbatoi criogenici da 400-600 litri, offrendo una capacità di carburante adatta sia alle operazioni regionali che a lungo raggio. La gamma Iveco Stralis Natural Power è un esempio della tecnologia attuale, offrendo una riduzione del 15-20% delle emissioni di CO_2 rispetto agli equivalenti diesel, pur mantenendo prestazioni e capacità di carico utile comparabili. Le configurazioni dei motori a doppia alimentazione consentono il funzionamento con GNL fino al 95% in

condizioni ottimali, mentre l'iniezione pilota diesel garantisce un'accensione costante in tutti gli scenari operativi. [88]

I dati operativi delle flotte europee mostrano che i camion a GNL raggiungono elevati livelli di affidabilità, con tassi di disponibilità superiori al 95% se supportati da pratiche di manutenzione e reti di assistenza consolidate. I principali limiti operativi sono legati alla pianificazione del percorso e alla distribuzione non uniforme delle stazioni di rifornimento di GNL, che crea vincoli nelle regioni con bassa densità di stazioni.

Al contrario, il trasporto su strada a idrogeno liquido rimane in una fase sperimentale, con solo veicoli dimostrativi in servizio commerciale. Il completamento da parte di Hyzon di una consegna di 875 km utilizzando un camion a celle a combustibile LH_2 ha confermato la fattibilità tecnica fondamentale dell'approccio. Tuttavia, allo stesso tempo, ha evidenziato le significative sfide infrastrutturali che devono essere affrontate prima che sia possibile un'adozione più ampia. Il veicolo dimostrativo ha funzionato in modo affidabile in diverse condizioni ambientali, sebbene il rifornimento richiedesse procedure specializzate e personale qualificato. [93]

Le barriere tecniche diventano ancora più pronunciate nelle applicazioni per veicoli passeggeri. I combustibili criogenici incontrano problematiche maggiori in questo caso rispetto al trasporto commerciale, principalmente a causa delle maggiori aspettative di praticità e della minore tolleranza agli aumenti di costo. Mentre le autovetture a gas naturale compresso (CNG) hanno trovato un utilizzo limitato attraverso retrofit e applicazioni di nicchia, né il GNL né l'LH_2 si sono dimostrati adatti al trasporto privato tradizionale.

Per le autovetture a GNL, il principale problema tecnico risiede nel bilanciare la complessità del sistema con la praticità operativa. Questi veicoli sono spesso soggetti a lunghi periodi di inattività, che aumentano le perdite per evaporazione, e i loro serbatoi di capacità ridotta riducono l'efficacia dell'isolamento. Sebbene la ricerca degli anni '90 abbia confermato la fattibilità tecnica dei sistemi a gas naturale gassoso, l'uso di combustibili liquidi non è stato preso in considerazione per le autovetture a causa dell'impraticabilità operativa dello stoccaggio criogenico in scenari di basso utilizzo. [94]

Per i veicoli a LH_2, i vincoli sono ancora più severi. In questo caso, il volume, piuttosto che la massa, diventa il fattore limitante. I motori a combustione interna a idrogeno per autovetture devono affrontare problemi fondamentali di packaging, poiché il volume di stoccaggio richiesto non può essere soddisfatto senza compromettere la progettazione del veicolo. Ciò è vero anche con i recenti miglioramenti nell'efficienza della combustione dell'idrogeno. [95]

Un settore in cui l'LH_2 ha mostrato fin da subito un potenziale promettente è il motorsport, che è diventato un ambiente di test impegnativo per i sistemi a idrogeno liquido. Il settore è stato utilizzato per dimostrare la capacità prestazionale, generando al contempo dati preziosi sul comportamento dei sistemi criogenici in condizioni di carichi elevati, frequenti cicli termici e variazioni ambientali estreme.

Il coinvolgimento iniziale di BMW nella ricerca sull'idrogeno liquido rimane uno dei contributi più significativi alla comprensione dei veicoli ad alte prestazioni alimentati a idrogeno. Il programma sull'idrogeno dell'azienda iniziò nel 1979 e si evolse attraverso molteplici cicli di sviluppo, culminando in successi sportivi epocali che plasmarono i principi di progettazione fondamentali per i motori a combustione interna a idrogeno. [96]

La BMW H2R (Hydrogen Record Car), sviluppata nel 2004 sotto la direzione del Dr. Raymond Freymann, fu creata in soli dieci mesi. Utilizzava un V12 da 6,0 litri modificato derivato dalla BMW 760i, adattato specificamente per la combustione a idrogeno, e incorporava le tecnologie Valvetronic e Double-VANOS di BMW. L'unità che equipaggiava la H2R erogava 232 bhp. Il prototipo, inoltre, era caratterizzato da un basso coefficiente di resistenza aerodinamica di 0,21. La sua carrozzeria leggera in plastica rinforzata con fibra di carbonio era montata su un telaio in alluminio, con una massa totale del veicolo di 1.560 kg, pilota incluso. [97]

Le prestazioni dell'H2R furono convalidate al Circuito di Miramas in Francia, dove stabilì nove record di velocità internazionali riconosciuti dalla FIA per veicoli alimentati a idrogeno. Il record più significativo fu una velocità massima di 301,95 km/h (187,62 mph) su un chilometro lanciato, dimostrando che la tecnologia a combustione interna a idrogeno poteva eguagliare le prestazioni dei motori convenzionali utilizzando un carburante a emissioni zero. [97]

Per l'uso dell'idrogeno, l'H2R impiegava sistemi di iniezione specializzati con valvole integrate nei collettori di aspirazione anziché l'iniezione diretta nelle camere di combustione. Ogni cilindro era inoltre dotato di un sistema di raffreddamento ad aria dedicato per prevenire l'accensione prematura delle successive cariche idrogeno-aria, mitigando le temperature di combustione più elevate caratteristiche dell'idrogeno. Queste misure furono fondamentali per il successo di BMW nel raggiungimento di nove record di velocità e in seguito influenzarono la progettazione del veicolo di serie a doppio carburante Hydrogen 7. [97]

L'H2R immagazzinava il suo LH_2 in un serbatoio criogenico mantenuto a -253 °C, alloggiato all'interno di una cella di sicurezza in plastica rinforzata con fibra di carbonio. Il suo sistema di gestione termica dimostrò l'integrazione pratica dello stoccaggio criogenico in applicazioni ad alte prestazioni, sebbene richiedesse rigorose procedure di gestione e protocolli di sicurezza. [97]

A seguito dell'H2R, BMW sviluppò la Hydrogen 7, la prima auto di lusso alimentata a idrogeno liquido. Prodotta in una serie limitata tra il 2005 e il 2007, utilizzava una versione a doppio carburante dello stesso motore V12 da 6,0 litri. La Hydrogen 7 poteva accelerare da 0 a 100 km/h in 9,5 secondi e raggiungere un'autonomia di oltre 200 km con il solo idrogeno. [98]

Toyota si è affermata come principale promotrice dell'idrogeno liquido nel motorsport, sviluppando sistematicamente sistemi sempre più sofisticati attraverso la sua partecipazione alla gara di endurance giapponese Super Taikyu. Il programma rappresenta lo sforzo di sviluppo più completo nel motorsport a idrogeno liquido, passando dai primi sistemi a idrogeno gassoso ai propulsori avanzati a idrogeno liquido. [99]

Il programma di gara a idrogeno liquido della casa giapponese è iniziato con la partecipazione della Corolla alimentata a idrogeno alla serie Super Taikyu, utilizzando inizialmente idrogeno gassoso dal 2021 prima di passare ai sistemi a idrogeno liquido nel 2023. Questa transizione ha segnato una pietra miliare storica, poiché la Corolla alimentata a idrogeno liquido è diventata il primo veicolo al mondo a gareggiare utilizzando idrogeno liquido in un motore a combustione interna, con l'iniezione diretta del carburante. [99], [100]

Il programma di sviluppo ha dovuto affrontare importanti sfide tecniche durante la transizione all'idrogeno liquido. Durante un test privato al Fuji International Speedway nel marzo 2023, si è verificato un incendio del veicolo a causa di una perdita di idrogeno dalle tubazioni dell'idrogeno gassoso nel vano motore, costringendo Toyota a saltare la gara di debutto prevista a Suzuka. L'incidente non è stato causato direttamente dal cambio di carburante con idrogeno liquido, ma piuttosto dall'allentamento di un giunto di tubazione dovuto alle vibrazioni del veicolo, con conseguente perdita di idrogeno e accensione in prossimità del motore. [101]

Il debutto di successo della Corolla a idrogeno liquido alla 24 Ore NAPAC Fuji SUPER TEC nel maggio 2023 ha rappresentato una svolta nella convalida della tecnologia dell'idrogeno liquido. Nei due mesi successivi all'incidente di Suzuka, gli ingegneri Toyota hanno compiuto notevoli progressi, riducendo il peso del veicolo di oltre 50 kg e superando i tempi sul giro della versione originale a idrogeno gassoso. [99]

Il programma di corse a idrogeno liquido della Toyota ha portato a notevoli progressi nella tecnologia dei sistemi di alimentazione criogenici. I progressi più significativi hanno riguardato la riduzione del peso, la gestione termica e l'affidabilità operativa. Sviluppando sistematicamente i propri veicoli attraverso gare di endurance, Toyota è stata in grado di convalidare l'affidabilità a lungo termine in condizioni operative estreme. Nel 2025, la GR Corolla alimentata a idrogeno liquido ha completato 468 giri, equivalenti a circa 2.135 km, durante una gara di 24 ore. [102]

L'innovazione principale è stata lo sviluppo di pompe del carburante più resistenti. I modelli precedenti soffrivano di usura prematura a causa di un carico irregolare, richiedendo una sostituzione ogni tre ore. Il nuovo sistema di pompaggio, invece, può operare per un'intera gara di 24 ore, eliminando così i pit stop dedicati alla sua sostituzione. Ciò richiedeva la sostituzione della pompa ogni tre ore. Il miglioramento del sistema di pompaggio in grado di durare intere gare di 24 ore senza necessità di sostituzione ha permesso di eliminare i pit stop precedentemente necessari per la sostituzione della pompa. [99]

Nel 2024, Toyota ha introdotto meccanismi a manovella a doppia trasmissione che applicavano la coppia motrice da entrambe le estremità dell'albero motore. Questo movimento bilanciato del pistone ha aumentato notevolmente la durata utile. Grazie a questo sviluppo, la Corolla ha completato la 24 Ore del Fuji del 2024 senza dover

sostituire la pompa, una pietra miliare nella dimostrazione dell'affidabilità della pompa criogenica in condizioni di gara. [99], [102]

Ulteriori miglioramenti sono stati ottenuti nella geometria del serbatoio. L'adozione di serbatoi ellittici ha aumentato l'autonomia di rifornimento di circa il 50% rispetto ai tradizionali serbatoi cilindrici. Questa innovazione ha ridotto la frequenza dei pit stop e migliorato le prestazioni competitive, dimostrando il ruolo di una geometria ottimizzata del serbatoio nel migliorare l'efficienza del sistema. [99], [102]

Il programma ha anche convalidato le strategie di controllo della combustione. Sistemi avanzati ora consentono la commutazione automatica tra combustione stechiometrica, utilizzata per la massima potenza, e combustione magra, che migliora l'efficienza. Questa flessibilità consente prestazioni ottimali in diverse condizioni operative, soprattutto nelle gare di durata. [100]

L'incendio del marzo 2023 durante i test al Fuji Speedway ha fornito a Toyota lezioni cruciali sulla sicurezza dell'idrogeno liquido. Il programma di corse Toyota a idrogeno liquido ha stabilito protocolli di sicurezza completi che si sono dimostrati efficaci in condizioni operative estreme. L'incendio del veicolo del marzo 2023 ha fornito preziose lezioni che hanno guidato lo sviluppo di sistemi di sicurezza avanzati. [101]

Un esempio di questi miglioramenti è la riprogettazione delle valvole di riempimento per la stagione 2025. La nuova struttura interna del pistone ha sostituito gli attuatori esterni e ha ampliato il percorso del flusso, aumentando la velocità di riempimento di circa il 30%. Allo stesso tempo, la configurazione semplificata ha ridotto il peso dei componenti di 2 kg e migliorato le prestazioni di tenuta, riducendo il rischio di perdite di idrogeno. [100]

Oltre alle misure di sicurezza dirette, Toyota ha anche esplorato miglioramenti delle prestazioni ambientali. Collaborando con Kawasaki, l'azienda ha integrato un sistema di cattura della CO_2 nel suo veicolo da corsa. Il sistema combina la tecnologia assorbente di Kawasaki con il design del filtro proprietario di Toyota, consentendo la cattura della CO_2 atmosferica durante il funzionamento. Questo concetto dimostra la fattibilità delle tecnologie dei veicoli a emissioni negative. [103]

Lo sviluppo di sistemi LH_2 nel motorsport continua ad accelerare il trasferimento tecnologico alle applicazioni commerciali. Le corse espongono materiali e componenti a

condizioni operative estreme, creando un ambiente di test accelerato che convalida la durata e la sicurezza del sistema.

Diverse tecnologie sviluppate in questo contesto sono direttamente rilevanti per i veicoli commerciali. I sistemi di gestione del motore che commutano automaticamente tra combustione stechiometrica e magra potrebbero ottimizzare sia le prestazioni che l'efficienza nei motori a combustione interna a idrogeno per impieghi gravosi. [100] Allo stesso modo, i miglioramenti nella durata della pompa, come i meccanismi a manovella a doppia trasmissione e i cuscinetti rinforzati, consentono un funzionamento continuo 24 ore su 24 senza interventi, una capacità essenziale per l'adozione commerciale. [99], [102]

L'ottimizzazione del design del serbatoio ha anche chiare implicazioni per il mercato più ampio. Le geometrie ellittiche, che hanno migliorato l'autonomia del 50% nelle applicazioni da corsa, potrebbero ridurre i requisiti di rifornimento per i veicoli pesanti, migliorando la competitività rispetto alle alternative a idrogeno compresso. [102]

Infine, la collaborazione all'interno del consorzio giapponese HySE (Hydrogen Small mobility & Engine technology) illustra come lo sviluppo basato sulle corse supporti un più ampio progresso del settore. Con il sostegno del Ministero dell'Economia, del Commercio e dell'Industria, aziende come Yamaha, Honda, Kawasaki e Suzuki stanno sviluppando congiuntamente motori alimentati a idrogeno per applicazioni di mobilità su piccola scala, basandosi sulle conoscenze acquisite dalle corse con idrogeno liquido. [104]

Il trasporto ferroviario offre condizioni particolarmente favorevoli per i combustibili criogenici. Elevati tassi di utilizzo annuali e impianti di rifornimento centralizzati possono giustificare gli investimenti necessari per i sistemi criogenici. Inoltre, molte reti ferroviarie nazionali rimangono solo parzialmente elettrificate, creando un mercato sostanziale per alternative a zero emissioni alla trazione diesel.

Gli operatori europei hanno già implementato treni a celle a combustibile a idrogeno. Il Coradia iLint di Alstom è entrato in servizio commerciale sulle tratte regionali in Germania, dove una flotta di quattordici unità opera con un'autonomia di circa 800 km utilizzando l'accumulo di idrogeno compresso. [105] Questa implementazione ha confermato la fattibilità operativa della propulsione a celle a combustibile nelle applicazioni ferroviarie.

Tuttavia, l'idrogeno liquido promette ulteriori vantaggi. L'analisi del SAG Group indica che l'accumulo di LH_2 potrebbe triplicare l'autonomia operativa dei treni a idrogeno rispetto all'idrogeno compresso, pur rimanendo entro i limiti di carico per asse. Le proiezioni suggeriscono che le operazioni di trasporto merci a zero emissioni che coprono fino a 2.000 km senza rifornimenti intermedi potrebbero diventare fattibili con l'accumulo di idrogeno liquido. [106]

Attualmente, l'idrogeno compresso è preferito nei progetti ferroviari per la semplicità e la familiarità dell'infrastruttura. La transizione all'LH_2 richiederà progressi nella gestione criogenica e una nuova formazione per il personale addetto alla manutenzione. Tuttavia, i potenziali guadagni in termini di autonomia ed efficienza potrebbero superare queste sfide, in particolare nelle applicazioni di trasporto merci ad alto utilizzo.

Il settore marittimo rappresenta l'area di applicazione più avanzata per i combustibili criogenici. Il GNL ha raggiunto un'ampia diffusione in un'ampia gamma di categorie di navi. La flotta globale di metaniere supera ora le 700 navi, ciascuna dotata di sistemi di movimentazione criogenica del carico altamente sviluppati che dimostrano la maturità delle operazioni di GNL su larga scala. [107]

Le moderne navi alimentate a GNL utilizzano in genere motori a doppio combustibile in grado di funzionare sia a GNL che a combustibili marini convenzionali. Ciò garantisce flessibilità operativa riducendo al contempo le emissioni. Navi come la Coral Energy esemplificano una gestione all'avanguardia del BOG, dando priorità all'utilizzo del gas di evaporazione rispetto allo sfiato per ottenere un'elevata efficienza e una movimentazione sicura del carico durante i lunghi viaggi. [92]

L’integrazione dei sistemi di carico e carburante nelle navi cisterna GNL rappresenta l’apice dell’efficienza di utilizzo del carburante criogenico. Queste navi consumano una parte del loro carico come carburante di propulsione attraverso motori a doppio combustibile che massimizzano il tempo di funzionamento del gas riducendo al minimo il consumo di olio pilota, eliminando la necessità di uno stoccaggio separato del carburante e garantendo al contempo un condizionamento naturale del carico durante il viaggio. Le installazioni avanzate incorporano sistemi di riliquefazione parziale in cui circa il 70% del gas di evaporazione in eccesso ritorna al serbatoio di carico come GNL, mentre il gas rimanente viene compresso e bruciato, consentendo un controllo preciso della temperatura e della pressione del carico durante l’intero ciclo di trasporto. [108]

Le applicazioni GNL su piccola scala nelle navi costiere e di supporto offshore dimostrano la scalabilità dei sistemi GNL marini. Queste installazioni utilizzano in genere serbatoi di carburante di tipo C con capacità che vanno da 50 a 500 metri cubi, consentendo intervalli operativi paragonabili ai sistemi diesel convenzionali e ottenendo al contempo sostanziali riduzioni delle emissioni.

Lo sviluppo delle infrastrutture di rifornimento di GNL ha creato una rete di supporto completa per le operazioni di GNL in mare, con I principali porti di tutto il mondo che forniscono strutture di rifornimento specializzate attraverso configurazioni camion-nave, nave-nave e terra-nave. Le capacità di trasferimento da nave a nave consentono il rifornimento di GNL in porti privi di infrastrutture dedicate, ampliando il perimetro operativo per le navi alimentate a GNL con navi di rifornimento con capacità da 1.000 a 10.000 m^3. [109]

Le applicazioni marine dell'idrogeno liquido rimangono sperimentali, sebbene diversi programmi di ricerca stiano studiando potenziali applicazioni per il trasporto marittimo a emissioni zero. Gli estremi requisiti di stoccaggio, tra cui il mantenimento di temperature ultra-basse di -253 °C, e la complessità delle infrastrutture presentano sfide sostanziali, sebbene il potenziale per un funzionamento a emissioni zero fornisca una forte motivazione per I continui sforzi di sviluppo nelle applicazioni navali in acque profonde. [110]

1.6.4. Infrastrutture di rifornimento e protocolli di sicurezza

Lo sviluppo di sistemi di rifornimento per carburanti criogenici segue percorsi diversi per il GNL e l'idrogeno liquido, riflettendo le loro specifiche proprietà termodinamiche e i requisiti operativi. Mentre l'infrastruttura del GNL è relativamente matura e supporta già un'ampia diffusione nei veicoli commerciali, i sistemi a idrogeno liquido rimangono limitati a progetti pilota e impianti dimostrativi.

L'evoluzione della tecnologia di rifornimento di GNL consente di avere procedure operative standardizzate che bilanciano sicurezza ed efficienza. L'evoluzione tecnologica nel rifornimento di GNL ha portato a procedure operative standardizzate che bilanciano sicurezza ed efficienza. Le stazioni moderne integrano sistemi di monitoraggio e controllo automatizzati. Ciò permette di ridurre l'esposizione degli operatori, garantire una qualità costante del carburante e ottenere velocità di trasferimento prevedibili.

I sistemi di erogazione di GNL trasferiscono il carburante da un serbatoio di stoccaggio al veicolo tramite una pompa. La durata del rifornimento è approssimativamente paragonabile a quella del diesel e dipende da fattori quali la capacità del serbatoio e la portata del sistema di bunkeraggio. Prima di avviare l'operazione, è fondamentale gestire la pressione: se quella nel serbatoio del veicolo è troppo elevata (superiore a 8-10 bar), deve essere ridotta tramite una procedura di depressurizzazione. Questa operazione avviene collegando un'apposita manichetta di sfiato o utilizzando la stessa manichetta di rifornimento, a seconda del modello del veicolo. Per garantire la massima sicurezza e minimizzare il rilascio di vapori, l'intera procedura prevede passaggi rigorosi come la pulizia e la messa a terra dei collegamenti prima del rifornimento e lo svuotamento e l'inertizzazione delle manichette al termine dell'operazione. [111], [112]

Gli attacchi rapidi hanno migliorato sia la sicurezza che l'efficienza. Questi integrano valvole di intercettazione automatica e funzioni di rilascio di emergenza, consentendo un trasferimento sicuro del carburante anche in caso di scollegamento sotto pressione. Anche i sistemi di messa a terra sono standard, prevenendo l'accumulo di cariche elettrostatiche, un rischio primario di ignizione durante la manipolazione di liquidi criogenici. [113]

Il preraffreddamento è un altro passaggio essenziale nel rifornimento di GNL. Il combustibile refrigerato viene fatto circolare nelle linee prima del collegamento al serbatoio, in genere per 60-90 secondi. Sebbene di breve durata, questa fase riduce le perdite di carico di circa un ordine di grandezza rispetto ai sistemi non preraffreddati. Nelle centrali avanzate, il raffreddamento continuo delle linee elimina i ritardi di preraffreddamento e consente una maggiore produttività. [114]

I sistemi di recupero dei vapori vengono utilizzati per catturare i vapori spostati e l'evaporazione generati durante il riempimento. Questi flussi vengono convogliati nel sistema di alimentazione del gas della centrale o rilasciati tramite camini di sfiato dotati di dispositivi di dispersione. La gestione di questi flussi di vapore è particolarmente importante nelle centrali chiuse o parzialmente chiuse, dove l'accumulo potrebbe creare miscele infiammabili.

Il rifornimento di idrogeno liquido presenta sfide tecniche sostanzialmente maggiori. La sua temperatura di stoccaggio estrema richiede attrezzature altamente specializzate e rigorose procedure di sicurezza. Il protocollo SAE J2601-3 fornisce un quadro per il

rifornimento standardizzato di LH_2, ma l'implementazione rimane rara a causa dei costi e della complessità.

I requisiti di pre-raffreddamento sono molto più stringenti rispetto al GNL. Questo condizionamento richiede una refrigerazione dedicata o un sottoraffreddamento tramite pompe criogeniche, entrambe con un elevato fabbisogno energetico rispetto al rifornimento di GNL. [115], [116]

I raccordi a sgancio rapido per LH_2 sono progettati per tollerare condizioni criogeniche estreme, pur mantenendo una tenuta stagna e la capacità di sgancio di emergenza. I progetti avanzati utilizzano la tecnologia dry-break con tassi di perdita inferiori a 10^{-6} $mbar \cdot L \cdot s^{-1}$, che previene perdite di idrogeno misurabili e garantisce la sicurezza sia in condizioni normali che di guasto. [117]

I protocolli di emergenza per LH_2 devono anche tenere conto dei suoi rischi specifici. Le fiamme dell'idrogeno sono quasi invisibili e il suo vapore si disperde rapidamente nell'atmosfera. Di conseguenza, i sistemi di rilevamento combinano sensori di concentrazione di idrogeno con rilevatori di fiamma ultravioletti. I sistemi di spegnimento automatico possono interrompere il rifornimento e isolare le linee entro pochi secondi dal rilevamento di un'anomalia, riducendo al minimo il rischio di escalation.

1.6.5. Valutazione della sicurezza e analisi del comportamento del gas

Le implicazioni per la sicurezza dei combustibili criogenici differiscono notevolmente tra GNL e idrogeno liquido, riflettendo le loro contrastanti proprietà termofisiche. Una conoscenza rigorosa del comportamento del gas e dei meccanismi di rischio associati è quindi essenziale per la progettazione del sistema, i protocolli operativi e la pianificazione della risposta alle emergenze.

Il gas naturale liquefatto presenta un profilo di rischio relativamente ben caratterizzato, studiato sia attraverso modelli che esperimenti su larga scala. La preoccupazione principale è la formazione di nubi di vapore infiammabile dopo una violazione del contenimento. I rischi secondari includono incendi possenti e, in condizioni di stress termico estremo, il rischio di esplosioni di vapore in espansione di liquidi in ebollizione (Boiling Liquid Expanding Vapour Explosions, BLEVE).

Gli studi sulla dispersione indicano che le fuoriuscite di GNL generano dense nubi di vapore che rimangono al livello del suolo finché la miscelazione non riduce la densità del

vapore al di sotto di quella dell'aria. La validazione sperimentale mostra una percorrenza massima sottovento di 300-500 m per scenari di fuoriuscita di grandi dimensioni prima che le concentrazioni scendano al di sotto del limite inferiore di infiammabilità. [118]

Gli incendi possenti sono il risultato di innesco più probabile. I dati dei test su larga scala riportano altezze delle fiamme di 100-200 m, con radiazioni termiche sufficientemente intense da danneggiare le apparecchiature a distanze superiori a 150 m. Le misure di mitigazione includono cortine d'acqua per la schermatura dalle radiazioni e l'applicazione di schiuma per la soppressione degli incendi, sebbene l'efficacia della schiuma sia limitata dalla temperatura criogenica del GNL, che inibisce una copertura stabile. [119]

Gli scenari BLEVE sono rari, ma rappresentano il rischio più grave. Le analisi mostrano che si verificano solo quando il riscaldamento esterno è sostenuto e i sistemi di sicurezza si guastano, sottolineando l'importanza della protezione termica e di valvole di sicurezza correttamente dimensionate. [120]

I moderni quadri di valutazione del rischio per il GNL integrano l'analisi della frequenza, la modellazione delle conseguenze e l'analisi dell'incertezza per costruire casi di sicurezza completi. Questi in genere concludono che gli incendi da nube di vapore sono il fattore dominante del rischio complessivo, mentre il BLEVE rimane un evento a bassa probabilità ma ad alta conseguenza, che richiede misure di sicurezza dedicate.

I rischi dell'idrogeno liquido differiscono significativamente da quelli del GNL. I suoi limiti di infiammabilità estremamente ampi (4-75% in volume), l'energia di innesco molto bassa (0,02 mJ) e la fiamma quasi invisibile presentano rischi unici che richiedono strategie di sicurezza più stringenti.

A differenza del vapore di GNL, l'idrogeno galleggia e si disperde verso l'alto. Sebbene ciò riduca l'esposizione a livello del suolo, aumenta il rischio di accumulo vicino ai soffitti o all'interno di spazi confinati sopraelevati. Anche perdite di piccole dimensioni possono formare miscele infiammabili in pochi minuti in aree scarsamente ventilate. [29] [121]

Il comportamento di diffusione dell'idrogeno in ambienti chiusi dipende fortemente dalla progettazione della ventilazione e dal tasso di perdita. Per dare un'idea della sua pericolosità, quando il contenuto di idrogeno in una miscela di gas naturale aumenta dallo 0% al 20%, il volume potenzialmente esplosivo cresce in modo significativo, con un conseguente aumento del rischio di esplosione del 12,25%. [122]

Anche il rilevamento è più impegnativo. Le fiamme di idrogeno emettono poco calore radiante e sono invisibili a occhio nudo. Un rilevamento efficace richiede sensori di imaging ultravioletto o termico, poiché i metodi ottici o infrarossi convenzionali sono insufficienti. Poiché le fiamme emettono un calore radiante minimo, il personale potrebbe non percepire il pericolo finché non si trova pericolosamente vicino alla fiamma. [123]

I vapori criogenici si comportano in modo molto diverso in ambienti chiusi come garage, capannoni di manutenzione e stazioni di rifornimento. Una progettazione sicura richiede quindi sistemi di ventilazione e rilevamento adattati ai diversi modelli di dispersione di GNL e idrogeno. Inizialmente, il vapore di GNL è più denso dell'aria, causandone la stratificazione in prossimità del suolo. Ciò richiede griglie di ventilazione a livello del pavimento, una ventilazione forzata superiore a 30 ricambi d'aria all'ora e rilevatori posizionati a livello del suolo. [124]

L'effetto di stratificazione persiste fino a quando il vapore non si riscalda fino a circa -100 °C, quando diventa più leggero dell'aria e si disperde verso l'alto. In ambienti scarsamente ventilati, tuttavia, questo riscaldamento è insufficiente a prevenire un pericoloso accumulo a livello del suolo. Studi sperimentali confermano che anche piccole perdite possono creare condizioni di infiammabilità che durano per lunghi periodi in caso di ventilazione inadeguata. [125]

Le misure di sicurezza operative includono quindi sistemi di scarico meccanici progettati per mantenere una leggera pressione negativa, impedendo la migrazione in spazi non pericolosi. Tubazioni a doppia parete con pressurizzazione a gas inerte aggiungono ulteriore protezione, con sistemi di monitoraggio che rilevano la perdita di pressione come indicazione precoce di perdite. [124]

Al contrario, l'idrogeno aumenta rapidamente a causa della sua bassa densità. Ciò richiede sistemi di rilevamento montati a soffitto, ventilazione dall'alto e un attento monitoraggio delle intercapedini del tetto o di altri spazi confinati elevati. [126], [127]

La ricerca sulla sicurezza dei garage per l'idrogeno indica una ventilazione minima di 1 scf/min/ft² di superficie per mantenere le concentrazioni al di sotto del 25% del limite inferiore di infiammabilità. Dispositivi passivi come le prese d'aria sul tetto sono efficaci all'aperto, ma nelle strutture chiuse è generalmente necessaria una ventilazione meccanica attiva per raggiungere livelli di diluizione sicuri. [128]

Le fuoriuscite non innescate dai dispositivi di sicurezza (pressure relief devices, PRD) possono generare sovrapressioni pericolose se non adeguatamente dimensionati. Gli studi dimostrano che il diametro del PRD deve essere attentamente adattato al volume dell'involucro e alla portata di ventilazione per evitare un pericoloso accumulo di pressione, garantendo al contempo una sufficiente capacità di scarico durante gli scenari di incendio. [126]

Il comportamento contrastante del GNL e dell'idrogeno impone strategie di ventilazione fondamentalmente diverse. Gli impianti di GNL richiedono un'aspirazione d'aria a livello del suolo con scarico dall'alto, mentre gli impianti di idrogeno richiedono un'aspirazione e uno scarico a livello del soffitto per catturare efficacemente le perdite galleggianti.

Le procedure di risposta alle emergenze devono riflettere queste differenze. Gli incidenti con GNL richiedono approcci e monitoraggio a livello del suolo, mentre le perdite di idrogeno rappresentano rischi sopraelevati che richiedono sistemi di rilevamento e antincendio a livello del soffitto. L'invisibilità delle fiamme da idrogeno complica ulteriormente la risposta, rendendo necessari sensori di fiamma ultravioletti e pratiche antincendio modificate. [127]

1.6.6. Tecnologie di isolamento avanzate e riduzione del peso

L'isolamento avanzato consente notevoli riduzioni del peso del veicolo, con implicazioni dirette sulla capacità di carico utile e sull'efficienza operativa. I serbatoi criogenici convenzionali richiedono il 50-70% del volume totale del sistema per l'isolamento. Ciò comporta notevoli svantaggi nelle applicazioni di trasporto. I sistemi basati su aerogel consentono riduzioni del 40-50% nei requisiti di volume della cavità rispetto alla perlite, con un risparmio di massa di oltre 1.200 kg per una cavità tipica di 20,46 m^3 (ipotizzando una densità della perlite di 60 kg/m^3). [62]

Tecniche di fabbricazione innovative come la deposizione di strati atomici e il nano-imprinting consentono un isolamento graduato funzionalmente, consentendo una conduttività termica personalizzata lungo tutto lo spessore. Ciò riduce al minimo i ponti termici, pur mantenendo una sufficiente resilienza strutturale sotto carichi di vibrazione e impatto tipici delle applicazioni mobili.

L'integrazione di materiali "intelligenti" e sensori integrati offre ulteriori opportunità. I sistemi in fibra ottica integrati negli strati isolanti possono fornire un monitoraggio

distribuito della temperatura, consentendo il rilevamento precoce di degrado o danni prima che le prestazioni operative vengano compromesse. Questo approccio collega direttamente la protezione termica all'affidabilità del sistema e alla manutenzione predittiva.

1.6.7. Sviluppi futuri e direzioni di ricerca

Guardando al futuro, la continua adozione di combustibili criogenici nei trasporti dipenderà non solo dai miglioramenti tecnologici, ma anche dalla riduzione dei costi infrastrutturali, dall'integrazione dei sistemi e da quadri normativi di supporto.

Il raggiungimento della redditività economica richiede una sostanziale riduzione dei costi di capitale e operativi. I sistemi di rifornimento e stoccaggio modulari, realizzati in fabbrica, sono un obiettivo chiave, con riduzioni dei costi del 40-60% rispetto agli impianti costruiti in loco. La standardizzazione migliora le economie di scala semplificando al contempo i processi di autorizzazione e approvazione.

I sistemi di liquefazione distribuiti alimentati da energia elettrica rinnovabile rappresentano un'altra strada, potenzialmente in grado di produrre LH_2 a costi competitivi con gli impianti centralizzati, riducendo al contempo la complessità della distribuzione. Le unità di liquefazione su piccola scala potrebbero facilitarne l'adozione precoce nei mercati decentralizzati. [129]

Si stanno inoltre testando architetture di controllo avanzate che utilizzano l'intelligenza artificiale e l'apprendimento automatico per prevedere le esigenze di manutenzione, ottimizzare la gestione del boil-off gas (BOG) e adattare il funzionamento alle condizioni in tempo reale. Le prime dimostrazioni suggeriscono una riduzione dei costi operativi del 20-30% rispetto ai sistemi convenzionali.

L'integrazione di stoccaggio, condizionamento e propulsione criogenici in sistemi coesivi rimane un obiettivo centrale della ricerca. L'uso dell'idrogeno come combustibile nei motori a combustione interna alimentati può fornire una conversione pulita e a basso costo degli attuali motori a combustione interna. [104]

Metodi di condizionamento avanzati come la separazione a membrana, il trattamento catalitico e gli scambiatori di calore integrati sono in fase di sviluppo per garantire la purezza del carburante e l'efficienza del sistema. Le strategie di controllo ottimizzato della combustione sono particolarmente critiche: la regolazione delle modalità e dei parametri

di iniezione influisce direttamente su combustione anomala, preaccensione e ritorno di fiamma, che rappresentano i principali ostacoli all'impiego di motori a combustione interna a idrogeno. [104]

I controlli di supervisione adattivi che tengono conto del profilo di missione, della temperatura ambiente e delle caratteristiche del carburante rappresentano un passo significativo verso sistemi criogenici robusti e flessibili.

1.6.8. Conclusione: la strada da seguire per i carburanti criogenici per il trasporto

L'impiego di combustibili criogenici nei sistemi di trasporto rappresenta sia un importante traguardo tecnologico che una sfida ingegneristica continua che richiede un'innovazione continua in molteplici ambiti. Il gas naturale liquefatto (GNL) si è già dimostrato commercialmente valido nel trasporto pesante, dove i suoi vantaggi in termini di emissioni e prestazioni operative superano la maggiore complessità rispetto al diesel. La vasta esperienza operativa nelle applicazioni marittime fornisce una solida base per comprendere l'affidabilità e la sicurezza a lungo termine, mentre i continui progressi nelle tecnologie e nelle infrastrutture di stoccaggio stanno ampliando costantemente il campo di applicazione del GNL.

L'idrogeno liquido (LH_2) rappresenta la massima espressione della tecnologia dei combustibili a emissioni zero, sebbene la sua implementazione rimanga limitata dagli estremi requisiti di stoccaggio e movimentazione criogenici. Il raggiungimento di efficienza, affidabilità e costi accettabili continua a guidare un'intensa attività di ricerca e sviluppo sia nell'industria che nel mondo accademico. I recenti progressi nella scienza dei materiali, nell'integrazione di sistemi e nelle tecniche di produzione puntano verso implementazioni pratiche, sebbene permangano ostacoli sostanziali alla sua adozione su larga scala.

Il lavoro pionieristico nelle corse a idrogeno liquido, in particolare il programma di endurance sistematico di Toyota e i prototipi da record di BMW, ha convalidato tecnologie criogeniche avanzate in condizioni estreme. Questi sforzi hanno dimostrato che i sistemi LH_2 possono offrire prestazioni pari a quelle dei propulsori convenzionali pur operando a zero emissioni dirette, gettando le basi tecnologiche per il futuro utilizzo commerciale. Il programma H2R di BMW, con il suo record di 301,95 km/h, ha dimostrato la fattibilità dei motori a combustione interna a idrogeno, mentre il programma

di Toyota ha migliorato la durata della pompa, l'ottimizzazione del serbatoio e l'affidabilità del sistema in modi direttamente rilevanti per l'impiego commerciale. [97], [99], [102]

Guardando al futuro, il percorso verso l'impiego del carburante criogenico probabilmente comporterà lo sviluppo parallelo sia del GNL che dell'LH_2. Nel breve termine, il GNL fungerà da combustibile ponte consentendo riduzioni immediate delle emissioni, mentre l'idrogeno maturerà verso obiettivi a emissioni zero a lungo termine. Il successo di entrambi dipenderà non solo dal progresso tecnico, ma anche da quadri normativi, incentivi mirati e investimenti infrastrutturali su larga scala per supportare la transizione verso una mobilità a basse emissioni di carbonio.

Rimangono sfide critiche nell'isolamento, nella gestione del boil-off gas (BOG) e nell'integrazione dei sistemi veicolari. L'isolamento a base di aerogel ha dimostrato miglioramenti prestazionali fino a 50 volte superiori, riducendo al contempo il peso del sistema, ma i costi devono ridursi significativamente prima che sia possibile un'adozione diffusa. Analogamente, i sistemi di gestione del boil-off gas a zero perdite sono tecnicamente fattibili, ma richiedono ulteriori perfezionamenti per raggiungere l'affidabilità e l'economicità necessarie per le flotte commerciali.

L'integrazione di combustibili criogenici con sistemi di energia rinnovabile, metodi di produzione avanzati e architetture di controllo intelligenti offre opportunità per miglioramenti radicali in termini di efficienza ed economicità. Tuttavia, la realizzazione di questi vantaggi richiederà investimenti a lungo termine nella ricerca e uno stretto coordinamento tra industria, governo e mondo accademico, a dimostrazione della natura multidisciplinare dello sviluppo dei combustibili criogenici.

L'imperativo climatico per la decarbonizzazione dei trasporti fornisce un forte motore esterno per il progresso continuo. Le dimostrazioni nel motorsport hanno dimostrato che l'LH_2 può alimentare veicoli ad alte prestazioni con zero emissioni dirette, a dimostrazione del fatto che obiettivi ambientali e prestazioni non devono necessariamente escludersi a vicenda.

La fisica fondamentale continuerà a plasmare l'innovazione: il comportamento di stratificazione a livello del suolo del GNL richiede soluzioni progettuali diverse rispetto alla rapida dispersione verso l'alto dell'idrogeno. La gestione di questi comportamenti

distinti attraverso protocolli di ventilazione, rilevamento ed emergenza personalizzati rimane fondamentale per un impiego sicuro in tutte le modalità di trasporto.

Il motorsport, in particolare, ha accelerato i cicli di sviluppo, con progressi nei sistemi di sicurezza, nella durata delle pompe e nelle geometrie dei serbatoi che ora si stanno insinuando nei progetti commerciali. Queste lezioni dimostrano il potenziale dell'LH_2 di raggiungere la parità con i carburanti convenzionali sia in termini di sicurezza che di prestazioni.

In definitiva, il successo dei carburanti criogenici nei trasporti dipenderà dal bilanciamento di prestazioni tecniche, redditività economica, praticità operativa e sicurezza senza compromessi. I progressi attuali, rafforzati dall'esperienza commerciale del GNL e dagli insegnamenti delle corse a idrogeno, suggeriscono che i carburanti criogenici svolgeranno un ruolo centrale nella decarbonizzazione dei trasporti, fungendo da soluzione transitoria per il GNL e, in ultima analisi, da percorso a zero emissioni a lungo termine attraverso l'LH_2.

1.7. Processo di liquefazione

Il processo di liquefazione del gas naturale e dell'idrogeno, pur distinguendosi per le temperature da raggiungere e le specifiche sfide operative, si basa fondamentalmente sui principi termodinamici condivisi dei cicli di refrigerazione. L'obiettivo principale in entrambi i casi è rimuovere il calore dal gas fino al raggiungimento della temperatura di liquefazione criogenica, riducendone significativamente il volume per uno stoccaggio e un trasporto efficienti. Questa rimozione del calore si ottiene attraverso una serie di processi interconnessi: compressione, scambio termico (raffreddamento) ed espansione.

Al centro di qualsiasi processo di liquefazione c'è il ciclo di refrigerazione, che essenzialmente manipola un fluido di lavoro (refrigerante) attraverso variazioni di pressione e temperatura per assorbire calore dal gas da liquefare e poi cederlo a un pozzo più freddo. L'efficienza di questi cicli è fondamentale, poiché la liquefazione è un processo ad alto consumo energetico, in particolare per l'idrogeno a causa della sua temperatura di liquefazione estremamente bassa.

Nonostante le diverse configurazioni dei cicli di liquefazione per l’idrogeno e il gas naturale, tutti i processi si basano sulle stesse fasi fondamentali. Queste fasi sono:

1. Compressione: questa è la fase iniziale e spesso è quella più energivora del ciclo di refrigerazione. Il refrigerante gassoso viene compresso a una pressione più elevata. Questa compressione aumenta la temperatura del refrigerante. L'apporto energetico in questa fase è fondamentale per il funzionamento dell'intero ciclo. Ad esempio, nella liquefazione del gas naturale, vengono impiegati potenti compressori per aumentare la pressione dei refrigeranti miscelati e facilitare lo smaltimento del calore. [130],[131] Analogamente, nella liquefazione dell'idrogeno, i compressori sono vitali per la circolazione dell'elio o di altri refrigeranti. [132],[133] L'obiettivo principale della compressione è quello di aumentare la temperatura del refrigerante al di sopra di quella del mezzo di raffreddamento disponibile (ad esempio, acqua di raffreddamento o aria ambiente), in modo che il calore possa essere dissipato efficacemente nella fase successiva. H
2. Scambio termico (raffreddamento): dopo la compressione, il refrigerante caldo ad alta pressione entra negli scambiatori di calore. Qui viene raffreddato, in genere con aria ambiente, acqua di raffreddamento o un altro refrigerante a temperatura inferiore. [130] [131]. Questo processo prevede il trasferimento del calore assorbito durante la compressione, nonché del calore rimosso dal gas in fase di liquefazione, a un dissipatore esterno. Nei sistemi di refrigerazione multistadio, particolarmente comuni per il gas naturale (come i cicli refrigeranti misti), una serie di scambiatori di calore raffredda progressivamente il gas naturale e i refrigeranti a temperature inferiori. Per l'idrogeno, che richiede temperature molto più basse, sono fondamentali scambiatori di calore avanzati, che spesso prevedono più stadi e talvolta persino il preraffreddamento con azoto liquido o GNL per ridurre il fabbisogno energetico complessivo [132], [133], [134]. L'efficacia di questi scambiatori di calore nel ridurre al minimo le differenze di temperatura (perdite di energia) influisce direttamente sull'efficienza complessiva dell'impianto di liquefazione.

3. Espansione: dopo essere stato raffreddato, il refrigerante ad alta pressione, spesso ancora gassoso o parzialmente condensato, viene espanso. Questa espansione può avvenire attraverso diversi dispositivi, come le valvole di espansione (espansione Joule-Thomson) o i turboespansori. Durante l'espansione, la pressione del

refrigerante diminuisce significativamente, determinando una sostanziale diminuzione della sua temperatura. Questo drastico calo di temperatura è il meccanismo che genera il freddo necessario per liquefare il gas target (gas naturale o idrogeno). [130] [131]. Per il gas naturale, le valvole di espansione sono comunemente utilizzate per ottenere il raffreddamento necessario. Per l'idrogeno, i turboespansori sono spesso impiegati in cicli come il ciclo Claude o il ciclo Brayton, poiché sono più efficienti dal punto di vista termodinamico, convertendo il lavoro di espansione in lavoro all'albero, che a volte può essere recuperato per compensare parte del consumo energetico del compressore. [132] [133] [134]

Oltre alle fasi fondamentali, esistono altri punti in comune. Entrambi i processi di liquefazione puntano a un'elevata efficienza energetica a causa del notevole fabbisogno energetico. Si lavora costantemente all'ottimizzazione della progettazione dei cicli, delle composizioni dei refrigeranti (in particolare per i cicli a refrigeranti misti nel GNL) e delle prestazioni delle apparecchiature per ridurre al minimo il consumo energetico e i costi operativi [130] [131]

Inoltre, entrambi i casi richiedono robuste misure di contenimento e sicurezza a causa della natura criogenica e dell'infiammabilità dei combustibili liquefatti. La selezione dei materiali, le tecniche di isolamento e i rigorosi protocolli di sicurezza sono universalmente importanti sia negli impianti GNL che in quelli LH2 per prevenire perdite, gestire il gas di evaporazione e garantire la sicurezza operativa.

Infine, la redditività economica degli impianti di liquefazione è una considerazione comune significativa. Le elevate spese in conto capitale (CAPEX) e le spese operative (OPEX), in gran parte dovute al consumo energetico, richiedono una progettazione e un'ottimizzazione meticolose per garantire redditività e competitività nel mercato energetico globale [130]

1.7.1. Liquefazione del gas naturale

La liquefazione del gas naturale è fondamentale per un trasporto e uno stoccaggio efficienti a lunga distanza, migliorando significativamente l'accessibilità e l'utilizzo del gas naturale a livello globale. I vari processi impiegati sono progettati per massimizzare l'efficienza, ridurre al minimo il consumo energetico e garantire la redditività economica, adattandosi a diverse scale e applicazioni, dagli impianti onshore di grandi dimensioni alle strutture offshore.

Le prestazioni di qualsiasi processo di liquefazione del gas naturale vengono valutate in base a diversi fattori chiave, tra cui la capacità produttiva, il consumo energetico specifico (specific energy consumption, SEC), le spese in conto capitale (CAPEX) e le spese operative (OPEX). L'obiettivo principale è raggiungere la temperatura criogenica desiderata, gestendo al contempo in modo efficace questi parametri economici e tecnici. [130] [131]

I principali processi di liquefazione del gas naturale possono essere classificati in principali tipologie, ciascuna con caratteristiche e applicazioni specifiche:

1. **Processo di liquefazione a cascata:**

   Il processo di liquefazione a cascata è un metodo consolidato, noto per la sua elevata efficienza, in particolare nella produzione di GNL su larga scala. Questo processo utilizza più refrigeranti, ciascuno operante in un circuito di refrigerazione separato a diversi livelli di temperatura, disposti in cascata. In genere, vengono utilizzati refrigeranti più pesanti come il propano per il raffreddamento a temperature più elevate, seguiti da refrigeranti più leggeri come l'etilene e il metano per temperature progressivamente inferiori, raffreddando infine il gas naturale fino al suo punto di liquefazione intorno a -162 °C. Il raffreddamento multistadio fornito da diversi refrigeranti consente di avere un ridotto salto termico tra il refrigerante e il gas da raffreddare, il che migliora l'efficienza termodinamica riducendo al minimo le perdite di energia. Questo metodo è spesso preferito per la sua efficienza termodinamica e affidabilità nei grandi impianti GNL a carico di base. [130], [131]

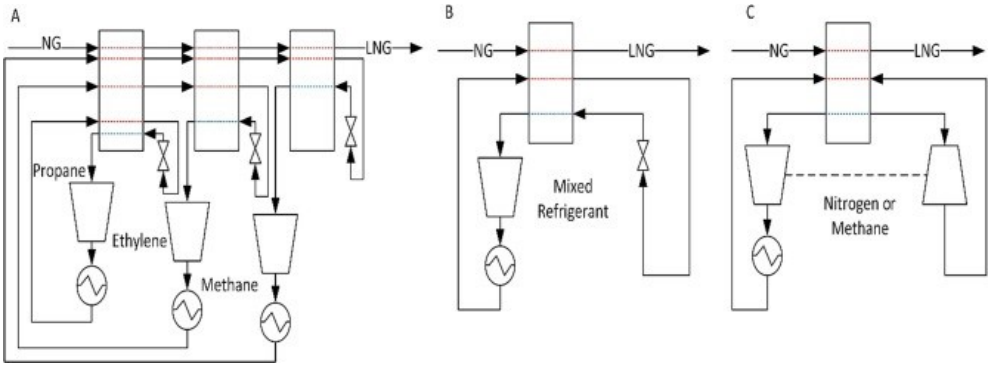


Figura 1.11, rappresentazione dei schermi a cascata (A), MR (B) e EXP (C [130]

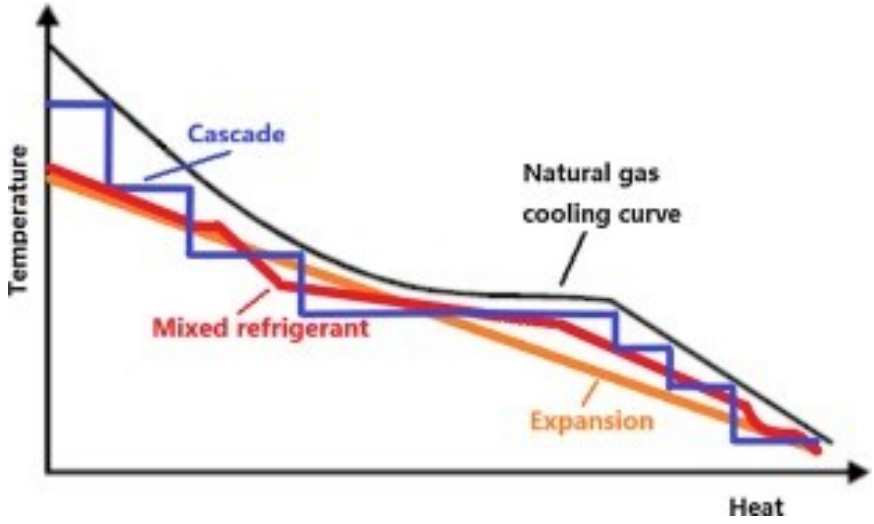


Figura 1.12, curva di raffreddamento dei 3 metodi [130]

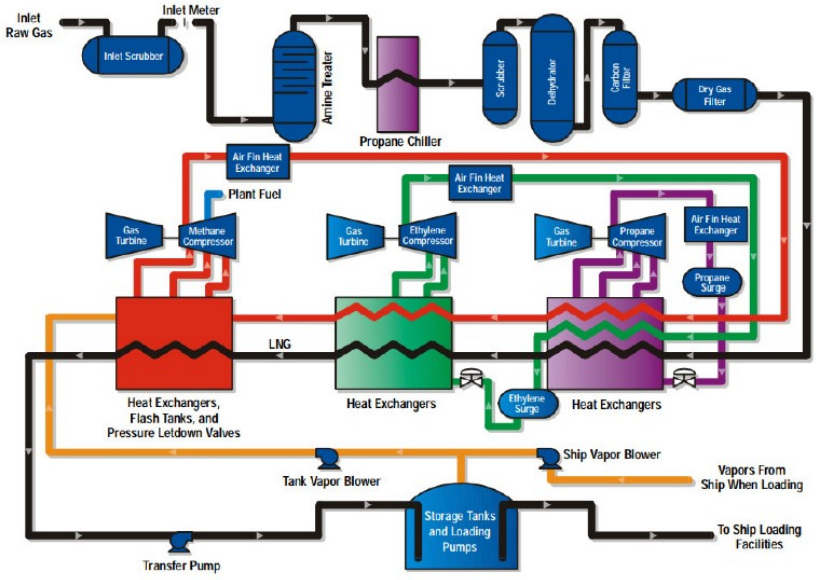


Figura 1.13, schema processo a cascata, [131]

2. **Processo di liquefazione a espansione:**

   Il processo di liquefazione a espansione, noto anche come processo turboespansore, impiega un ciclo di espansione del gas in cui un refrigerante (spesso azoto o una miscela di idrocarburi) viene espanso attraverso una turbina. Questa espansione provoca un calo significativo di temperatura e pressione, generando il freddo necessario per la liquefazione. A differenza dei sistemi a cascata che utilizzano refrigeranti sottoposti a cambiamenti di fase, i cicli di espansione possono mantenere il refrigerante allo stato gassoso lungo tutto il

ciclo. Questa semplicità rende spesso i processi di espansione adatti a impianti GNL di piccole dimensioni, unità di peak-shaving e applicazioni offshore in cui spazio e complessità sono fattori critici. Esistono diverse configurazioni, come cicli a espansione singola o doppia, spesso con una fase di preraffreddamento per migliorare l'efficienza. [130], [131]

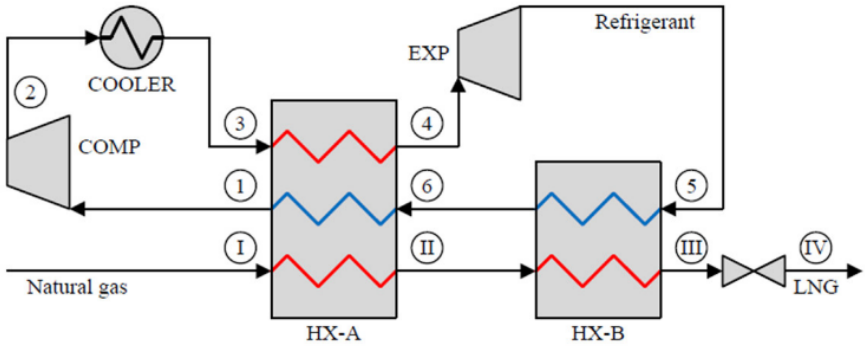


Figura 1.14, diagramma di un liquefatore a espansione con espansore singolo, [131]

3. **Processo di liquefazione con refrigeranti misti (Mixed Refrigerant Cycle, MRC):**

   Il processo di liquefazione di refrigeranti misti è probabilmente la tecnologia più diffusa e versatile nel settore del GNL, ampiamente adottata sia per applicazioni su larga scala che per quelle di piccola e media scala. L'MRC utilizza un refrigerante misto a circuito singolo o multi-circuito composto da una miscela di idrocarburi (ad esempio metano, etano, propano, butano) e talvolta azoto. Il vantaggio principale dell'MRC risiede nella sua capacità di adattare perfettamente la curva di raffreddamento del gas naturale alla curva di riscaldamento del refrigerante miscelato attraverso condensazione ed evaporazione in un ampio intervallo di temperatura. Questa eccellente corrispondenza di temperatura riduce significativamente le perdite di energia, garantendo un'elevata efficienza termodinamica e un consumo energetico specifico inferiore rispetto ai cicli refrigeranti a componenti puri. [130] [131] [135]

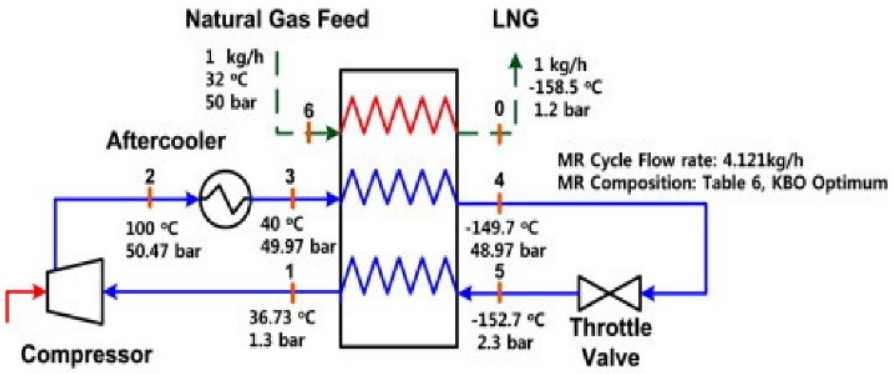


Figura 1.15, schema di liquefazione SMR, [131]

Esistono diverse varianti dell'MRC, adattate alle diverse capacità e condizioni dell'impianto:

- Processo a Refrigerante Misto Singolo (Single Mixed Refrigerant, SMR): si tratta di una configurazione MRC più semplice che utilizza un singolo flusso di refrigerante miscelato. Viene spesso impiegato in impianti di piccole e medie dimensioni grazie al suo costo di investimento inferiore e alla maggiore semplicità operativa.
- Processo a Refrigerante Misto Doppio (DMR): il processo DMR utilizza due circuiti di refrigerante miscelato: uno per il preraffreddamento e l'altro per la liquefazione principale. Questo doppio approccio consente una maggiore ottimizzazione e una maggiore efficienza, rendendolo particolarmente adatto per impianti GNL su larga scala, dove l'efficienza energetica è fondamentale.
- Processo a Refrigerante Misto Preraffreddato a Propano: questo comune approccio ibrido combina un ciclo di refrigerazione a propano per il preraffreddamento iniziale del gas naturale e del flusso di refrigerante miscelato, seguito da un circuito MRC principale per un raffreddamento e una liquefazione più profondi. Questa integrazione sfrutta l'elevata efficienza della refrigerazione a propano nell'intervallo di temperature più elevato, migliorando ulteriormente l'efficienza complessiva della liquefazione.

1.7.2. Liquefazione dell'idrogeno

Sebbene sia la liquefazione del gas naturale che quella dell'idrogeno condividano l'obiettivo principale di trasformare un gas allo stato liquido per facilitarne lo stoccaggio e il trasporto, il processo per l'idrogeno introduce una serie di sfide ingegneristiche significativamente più complesse. Nonostante i principi termodinamici comuni dei cicli di refrigerazione, le temperature criogeniche estreme richieste per l'idrogeno, insieme alle sue proprietà uniche, richiedono tecniche di raffreddamento distinte e approcci specializzati rispetto al gas naturale.

La liquefazione dell'idrogeno è un processo estremamente complesso a causa delle sue proprietà uniche, in particolare per la temperatura di liquefazione estremamente bassa, pari a circa -253 °C (20 K) e il calore rilasciato durante la conversione orto-para dell'idrogeno. Lo sviluppo di tecnologie di liquefazione dell'idrogeno efficienti ed economiche è un obiettivo fondamentale per il perseguimento di un'economia basata sull'idrogeno. La grande richiesta energetica per la liquefazione dell'idrogeno è l'ostacolo più grande: gli impianti esistenti presentano spesso basse efficienze energetiche, comprese tra il 20% e il 25%, e consumano una parte sostanziale (fino a un terzo) del contenuto energetico dell'idrogeno. [132] Gli sforzi nella progettazione e nell'ottimizzazione dei processi sono costantemente volti a migliorare queste efficienze, con obiettivi volti ad aumentare la capacità degli impianti, riducendo al contempo il consumo energetico specifico. [134]

Cicli di refrigerazione e temperature criogeniche:

Per raggiungere le temperature estremamente basse richieste per la liquefazione dell'idrogeno, vengono impiegati cicli di refrigerazione specializzati. Questi cicli sono progettati per raffreddare progressivamente l'idrogeno fino a 20 K. I cicli più comuni includono:

1. **Ciclo di Claude**: questo ciclo è un pilastro di molte applicazioni criogeniche. Tipicamente prevede una serie di fasi di compressione, scambio termico ed espansione, spesso utilizzando un espansore (come un turboespansore) per generare refrigerazione. L'espansione di un gas attraverso una turbina o un espansore genera lavoro, determinando un calo significativo della temperatura. Questo ciclo è efficace per raggiungere le temperature molto basse necessarie per l'idrogeno. [132] [133], [134]

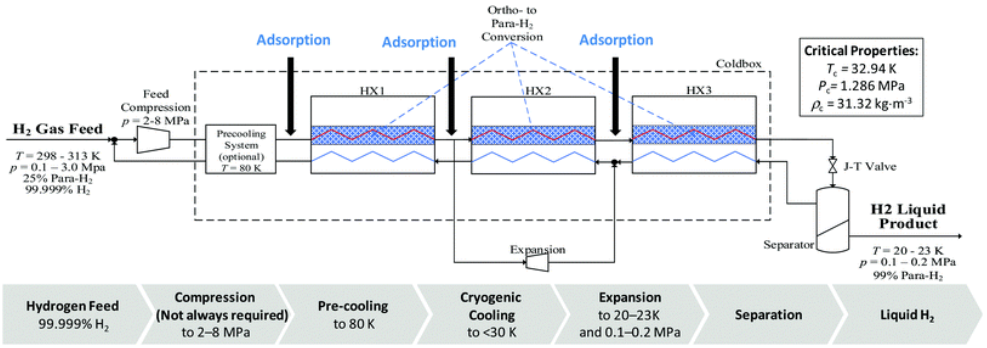


Figura 1.16, Schema semplificato del processo di liquefazione dell'idrogeno basato sul ciclo di Claude. [133]

2. **Ciclo Brayton**: simile al ciclo Claude per quanto riguarda l'espansione, il ciclo Brayton utilizza un gas (spesso elio) come fluido di lavoro. Il ciclo prevede compressione, scambio termico, espansione attraverso una turbina e il successivo ritorno del gas espanso e freddo allo scambiatore di calore per raffreddare l'idrogeno in ingresso. L'efficienza degli espansori in questi cicli è fondamentale per l'efficienza energetica complessiva del processo di liquefazione. [132] [133], [134]
3. **Espansione Joule-Thomson (J-T):** pur non essendo di per sé un ciclo completo, l'espansione J-T rappresenta spesso la fase di raffreddamento finale nei processi di liquefazione dell'idrogeno. Dopo essere stato preraffreddato a una temperatura sufficientemente bassa da altri cicli, l'idrogeno subisce un processo di strozzamento attraverso una valvola di espansione. La caduta di pressione attraverso la valvola provoca un'ulteriore riduzione della temperatura. [132] [133], [134]

Strategie di preraffreddamento:

Dato l'elevato consumo energetico necessario per la liquefazione dell'idrogeno a temperatura ambiente, il preraffreddamento è una strategia fondamentale per migliorare l'efficienza. L'integrazione di fonti di refrigerazione esterne per raffreddare l'idrogeno a una temperatura criogenica intermedia prima che entri nel circuito principale di liquefazione dell'idrogeno può ridurre significativamente il fabbisogno energetico complessivo. Le opzioni di preraffreddamento più comuni includono:

- Preraffreddamento con l'azoto liquido (LN2): l'utilizzo del calore latente di vaporizzazione dell'azoto liquido per raffreddare l'idrogeno a circa 77 K (-196 °C)

può ridurre sostanzialmente l'energia richiesta dal ciclo principale di liquefazione dell'idrogeno. [132]

- Preraffreddamento con il gas naturale liquefatto (GNL): per gli impianti integrati, si può sfruttare la bassa temperature del gas naturale liquefatto che deve essere rigassificato per preraffreddare
  l'energia frigorifera disponibile dalla rigassificazione del GNL può essere sfruttata per preraffreddare l'idrogeno, offrendo una soluzione ad alta efficienza energetica [132]

Problematiche principali per ottimizzare la liquefazione dell'idrogeno:

Lo sviluppo di processi di liquefazione dell'idrogeno su larga scala si trova ad affrontare importanti sfide di progettazione e ottimizzazione. Tra queste, la progettazione di scambiatori di calore efficienti in grado di gestire sia differenze di temperatura estreme che la conversione orto-para, la selezione di compressori ed espansori appropriati per il funzionamento a bassissime temperature e l'integrazione ottimale di diversi cicli di refrigerazione. La ricerca e lo sviluppo si concentrano sul miglioramento dell'efficienza energetica dei liquefattori, sulla progettazione di impianti più compatti e modulari e sull'esplorazione di nuovi cicli termodinamici e progressi nei materiali per superare le attuali limitazioni e ridurre gli elevati costi associati alla liquefazione dell'idrogeno [132], [134].

2. Mantenimento della temperatura del combustibile liquefatto

2.1.I materiali isolanti

L'isolamento termico è un elemento fondamentale nel campo della criogenia, definita come la scienza e la tecnologia delle temperature molto basse, tipicamente inferiori a 120 K (-153 °C). Lo scopo principale dell'isolamento criogenico è limitare l'accumulo di calore indesiderato, risparmiare energia e impedire l'ebollizione dei gas a queste temperature estremamente basse. [55] Per gli impianti e i componenti criogenici, un isolamento termico efficace è di notevole interesse economico, poiché compensare anche una piccola perdita di calore a basse temperature richiede una notevole quantità di energia a temperatura ambiente. [136] È inoltre tecnicamente importante garantire il corretto funzionamento di impianti e componenti, prevenendo problemi come la condensa, la formazione di strati di ghiaccio o persino la condensa dell'aria circostante. [136] Qualsiasi calore che entri nel serbatoio o nel sistema di stoccaggio causerà il riscaldamento e successivamente l'ebollizione del liquido criogenico, con conseguente perdita di prodotto e aumento dei costi operativi. Pertanto, un isolamento efficiente è indispensabile per ridurre al minimo questa evaporazione. [55]

Per ottenere un isolamento termico efficace nelle applicazioni criogeniche, i materiali devono possedere una serie di proprietà specifiche. Il principale requisito fondamentale è la bassa conduttività termica. [55] La conduttività termica si riferisce alla capacità di un materiale di condurre il calore, che viene trasportato attraverso la vibrazione molecolare e il trasferimento di energia da parte di elettroni liberi. La conduttività termica di un materiale isolante è influenzata dalla sua struttura, inclusa l'organizzazione del reticolo, la connettività dei pori e la dimensione dei granuli. [137] La conduttività termica effettiva dei materiali isolanti porosi dipende fortemente dalla loro struttura, dalla composizione del materiale, dalle proprietà strutturali, dalla temperatura, dalla pressione e dalla composizione di eventuali gas interstiziali. Bassi valori di conduttività termica indicano migliori prestazioni isolanti, limitando efficacemente il trasferimento di calore. Molti materiali isolanti si basano sull'intrappolamento del gas all'interno della loro struttura per

ottenere una bassa conduttività termica, poiché la conduttività termica del gas immobile è generalmente molto inferiore a quella del materiale solido. [138]

Oltre alla bassa conduttività termica, i materiali isolanti criogenici devono anche presentare un'elevata resistenza meccanica. [55] Devono resistere non solo alle sollecitazioni termiche, ma anche a diversi carichi operativi, come la pressione interna ed esterna, il peso del liquido immagazzinato e della struttura stessa del serbatoio, le vibrazioni e persino i carichi aerodinamici per le applicazioni aerospaziali. I materiali utilizzati per i supporti interni nei serbatoi criogenici a doppia parete necessitano anche di resistenza meccanica per proteggere il contenitore interno da accelerazioni indesiderate, pur avendo una bassa conduttività termica per ridurre al minimo il trasferimento di calore attraverso i supporti. [139] Il legno laminato densificato e i compositi rinforzati con fibre, ad esempio, vengono utilizzati per i supporti strutturali e le interruzioni termiche proprio perché offrono una combinazione di elevata resistenza meccanica e bassa conduttività termica rispetto ai metalli. [140], [141]

Un'altra proprietà fondamentale è la stabilità alle basse temperature. [55] I materiali devono essere in grado di resistere alle temperature estremamente basse dei liquidi criogenici, senza diventare fragili, screpolarsi o degradarsi, compromettendone le prestazioni isolanti. I ritorni periodici a temperature ambiente o superiori, comuni in molti processi a bassa temperatura dovuti ai cicli di carico e scarico, possono creare potenziali shock termici che i materiali potrebbero avere difficoltà a sopportare. [142] Pertanto, i materiali devono possedere caratteristiche come il coefficiente di allungamento della dilatazione termica per essere considerati criogenicamente stabili, oltre alla semplice conduttività termica. [55]

Per certe applicazioni è auspicabile che l'isolamento sia anche leggero. Qualsiasi peso aggiuntivo aumenta il consumo di carburante o riduce la capacità di carico utile. [55] Materiali come l'isolamento multistrato (MLI), gli aerogel, le schiume poliuretaniche rigide e le microsfere di vetro cave sono noti per la loro bassa densità. [143]

I sistemi di isolamento criogenico mirano a ridurre tutti i tipi di trasferimento di calore: conduzione, convezione e irraggiamento. [144] Diversi tipi di isolamento affrontano questi meccanismi in modi diversi:

- Conduzione: trasferimento di calore attraverso il contatto diretto all'interno del materiale stesso (conduzione solida) e attraverso qualsiasi gas presente nei pori (conduzione gassosa). I materiali con bassa conduttività termica intrinseca e strutture che riducono al minimo i percorsi di contatto solido sono i più efficaci (ad esempio, materiali porosi, spazi vuoti, contatto punto/linea nei distanziatori MLI). [145], [138]
- Convezione: trasferimento di calore attraverso il movimento di fluidi (gas o liquidi). Questo fenomeno viene mitigato principalmente rimuovendo il gas (creando il vuoto) o utilizzando materiali con celle piccole e chiuse che limitano il movimento del gas. [55]
- Irraggiamento: trasferimento di calore tramite onde elettromagnetiche. La riduzione di questo tipo di trasferimento di calore viene principalmente ottenuta utilizzando superfici riflettenti o strati multipli con superfici a bassa emissività, come nel caso dell'MLI. [146], [55]

Il ruolo del vuoto è particolarmente significativo. Molti sistemi di isolamento ad alte prestazioni, in particolare quelli MLI, sfruttano il vuoto tra le pareti interne ed esterne del serbatoio per ridurre al minimo il trasferimento di calore per convezione e conduzione di gas. Il livello di vuoto influisce notevolmente sulle prestazioni termiche. Tuttavia, mantenere un vuoto spinto richiede pareti del serbatoio più spesse e comporta il rischio di guasti catastrofici dell'isolamento in caso di perdita del vuoto. Ciò ha portato allo sviluppo di materiali e sistemi progettati per livelli di vuoto più morbidi o addirittura in condizioni di assenza di vuoto. Materiali come le schiume a celle chiuse (PU, PIR, vetro cellulare, schiuma di gomma) si basano principalmente sul gas intrappolato all'interno delle loro celle per l'isolamento a pressione ambiente o a vuoto morbido, piuttosto che sul vuoto esterno. [136], [147], [55]

Altre proprietà importanti includono la resistenza al fuoco. Data la natura infiammabile di alcuni fluidi trasportati o stoccati in condizioni criogeniche come l'idrogeno, i materiali utilizzati devono avere proprietà ignifughe, soprattutto per applicazioni civili in cui gli ambienti di utilizzo sono complessi e variabili. Alcuni materiali, come il vetro cellulare, sono intrinsecamente non combustibili. Altri, come le schiume polimeriche o il legno laminato densificato, possono essere formulati con ritardanti di fiamma o tendono a

carbonizzarsi, offrendo un comportamento al fuoco migliore rispetto alle versioni non trattate. [55] [148] [149]

Anche la resistenza all'umidità e il basso assorbimento dell'acqua sono cruciali. L'ingresso di umidità può portare alla formazione di ghiaccio a temperature criogeniche, che degrada significativamente le prestazioni dell'isolamento e può causare corrosione sotto isolamento (Corrosion under insulation CUI). I materiali con strutture a celle chiuse ermeticamente, come il vetro cellulare o le schiume a celle chiuse, sono particolarmente efficaci nel prevenire l'assorbimento di umidità e la diffusione del vapore. [136], [148]

Infine, la facilità di installazione, la durata e l'economicità sono considerazioni pratiche. Materiali come la schiuma poliuretanica a spruzzo possono ricoprire facilmente forme complesse, riducendo al minimo le perdite termiche da giunzioni e cuciture. Altri materiali potrebbero essere disponibili in moduli prefabbricati per semplificare l'installazione in geometrie specifiche. La durata garantisce che l'isolamento mantenga le sue prestazioni nel tempo, riducendo le esigenze di manutenzione. [55] [147] [150] [140]

Pertanto, i materiali isolanti criogenici sono fondamentali per lo stoccaggio e il trasporto efficienti di liquidi criogenici, riducendo al minimo l'accumulo di calore e l'evaporazione. Devono possedere una combinazione di bassa conduttività termica, elevata resistenza meccanica, stabilità a temperature criogeniche, leggerezza e spesso resistenza al fuoco e all'umidità, il tutto mantenendo un rapporto costo-efficacia e facilità di installazione per l'applicazione specifica. Sebbene l'isolamento sia fondamentale, è anche importante notare che i supporti strutturali che collegano i contenitori interni ed esterni dei serbatoi a doppia parete possono contribuire in modo significativo alla dispersione di calore totale, a volte anche più dell'isolamento stesso, sottolineando l'importanza della loro progettazione e della scelta dei materiali. [136], [139], [151]

2.1.1 Dipendenza dalla temperatura

Le prestazioni termiche dei materiali isolanti per usi criogenici sono profondamente influenzate dalla temperatura, è un fattore fondamentale di cui bisogna tenere conto a causa del significativo gradiente termico nei sistemi criogenici, che vanno dalla temperatura ambiente a temperature criogeniche estremamente basse come quelle dell'idrogeno liquido o dell'azoto liquido. Comprendere accuratamente questa dipendenza dalla temperatura è essenziale per determinare la dispersione di calore, stimare le velocità di evaporazione e progettare serbatoi e sistemi di stoccaggio efficaci. La conduttività

termica di un materiale isolante non è un valore fisso, ma varia significativamente con la temperatura e, spesso, anche con la pressione. [136], [138]

In genere, man mano che la temperatura diminuisce verso livelli criogenici, diminuisce anche la conduttività termica di molti materiali. Per molti sistemi isolanti, la conduttività termica effettiva non è un singolo valore fisso, ma piuttosto una funzione complessa della temperatura, della pressione, della composizione di eventuali gas interstiziali e delle proprietà strutturali del materiale. Inoltre, questa dipendenza è influenzata anche dai meccanismi di trasferimento del calore dominanti all'interno dell'isolante, che includono la conduzione solida, la conduzione gassosa e l'irraggiamento. Quando si misura la conduttività termica, il risultato è in genere un valore medio alle temperature limite specifiche utilizzate nel test. Per applicare questi valori o prevedere le prestazioni a diversi intervalli di temperatura, vengono spesso utilizzate funzioni empiriche e correlazioni basate sulla fisica per approssimare il comportamento del materiale. [136], [152]

Seguono le descrizioni della dipendenza dalla temperatura dei principali materiali isolanti

L'isolamento multistrato (Multi Layer Insulation, MLI), un sistema di isolamento termico ad alte prestazioni utilizzato principalmente in condizioni di alto vuoto, mostra un comportamento complesso dipendente dalla temperatura a causa dell'interazione di molteplici meccanismi di trasferimento del calore. L'MLI è costituito da strati alternati di sottili schermi riflettenti e materiali distanziatori a bassa conduttività, con il trasferimento di calore che avviene per irraggiamento tra gli strati riflettenti, conduzione solida attraverso i distanziatori e conduzione gassosa se il vuoto non è perfetto. [145]

L'importanza di questi meccanismi di isolamento varia sia con la temperatura che con la qualità del vuoto. In prossimità del limite freddo di un sistema MLI, la conduzione solida attraverso il materiale distanziatore tende a prevalere, mentre l'irraggiamento diventa sempre più significativo verso il limite caldo, rappresentando potenzialmente una parte sostanziale del flusso termico totale. Il trasferimento di calore per irraggiamento è particolarmente sensibile alla temperatura, scalando con la quarta potenza della differenza di temperatura assoluta tra gli strati. Analogamente, anche la conduttività termica del materiale distanziatore dipende dalla temperatura. [153]

L'ottimizzazione delle prestazioni dell'MLI implica un attento controllo della densità degli strati, che influenza sia i percorsi di irraggiamento che quelli di conduzione. Potrebbero essere necessarie diverse densità ottimali in prossimità dei limiti freddo e caldo a causa della mutevole dominanza delle modalità di trasferimento del calore. Sebbene l'MLI sia altamente efficace in condizioni di alto vuoto (high vacuum), le sue prestazioni termiche si deteriorano rapidamente quando la pressione del vuoto supera circa 0,1 Pa, poiché la conduzione del gas diventa significativa. I modelli teorici basati su configurazioni ideali dei riflettori definiscono il flusso termico minimo ottenibile, ma i sistemi reali mostrano valori più elevati a causa del trasporto di calore aggiuntivo attraverso il gas interstiziale e la conduzione del distanziatore. [136], [145]

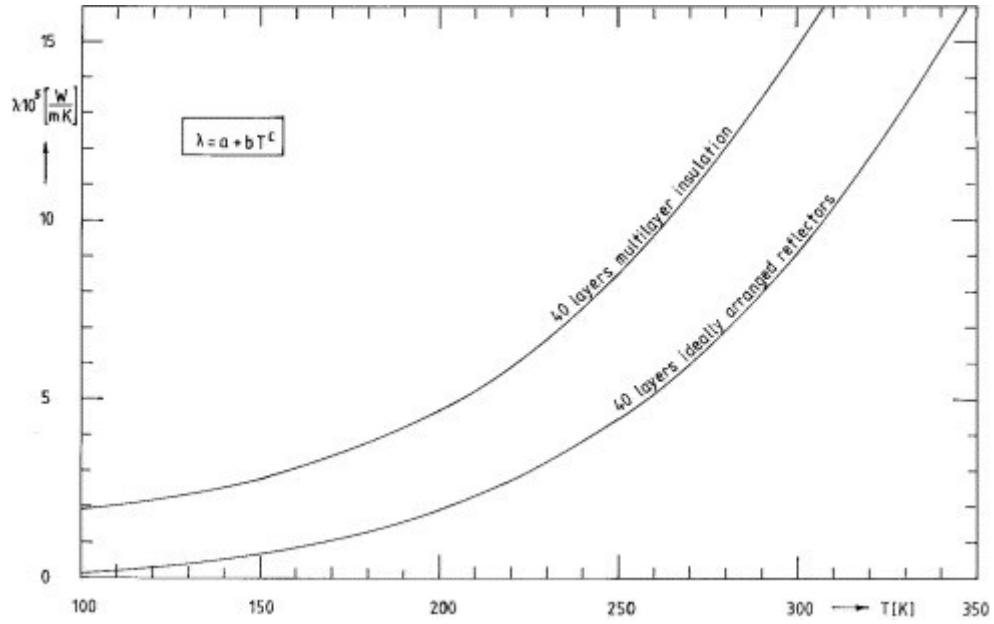


Figura 2.1 confronto della conduttività ideale e reale, valutata da Hofmann et al. [136]

Aerogel: l'aerogel dimostra prestazioni termiche dipendenti dalla temperatura, in un intervallo che va dalle basse temperature criogeniche fino alle alte temperature. A temperatura ambiente o superiore, la conduttività termica di un manto di aerogel può aumentare linearmente quando la temperatura superficiale media oscilla, ad esempio, tra 280 K e 300 K in condizioni secche. Compositi di aerogel specializzati, come gli aerogel di Al_2O_2–SiO_2, sono stati sviluppati per l'isolamento termico ad alta temperatura, testati efficacemente con una torcia a butano che ha raggiunto i 1350 °C. Anche i compositi di aerogel di poliimmide-silice ignifughi per uso aerospaziale presentano una bassa conduttività termica. [137]

A temperature criogeniche, l'efficacia dell'aerogel come isolante è significativamente influenzata dalla pressione dell'ambiente in cui si trova. Il mantello di aerogel mostra prestazioni migliori al diminuire della pressione. Sotto forma pezzi sfusi, le perle di aerogel offrono prestazioni migliori rispetto ad altri materiali come bolle di vetro e perlite a pressioni superiori a 133 Pa (1.000 millitorr), dove la conduzione del gas inizia a prevalere sullo scambio termico. I valori di conduttività termica delle perle di aerogel in forma di riempimento sfuso, testati tra circa 78 K e 293 K, aumentano bruscamente nell'intervallo di basso vuoto all'aumentare della conduzione del gas. [154] [155]

Una caratteristica unica dell'aerogel a temperature criogeniche, dovuta alla sua struttura nanoporosa e all'elevata area superficiale, è la sua capacità di adsorbire gas di fondo condensabili come aria o argon. Quando un mantello adsorbito viene rapidamente esposto al vuoto, come durante la salita di un razzo, il gas intrappolato si desorbe. Questo processo di desorbimento produce un effetto di raffreddamento passivo poiché le molecole assorbono calore in risposta alla variazione di pressione. È stato dimostrato che questo fenomeno non solo elimina il carico termico su una massa fredda, ma la refrigera anche ulteriormente al di sotto del punto di ebollizione del fluido criogenico utilizzato nei test, come l'azoto liquido. Si ipotizza che anche l'evaporazione capillare e la sublimazione all'interno dei pori possano contribuire a questo raffreddamento, sebbene questo aspetto non sia ancora del tutto compreso. Modelli empirici possono essere utilizzati per descrivere la conduttività termica effettiva, che dipende dalle condizioni di temperatura e pressione. [136], [154]

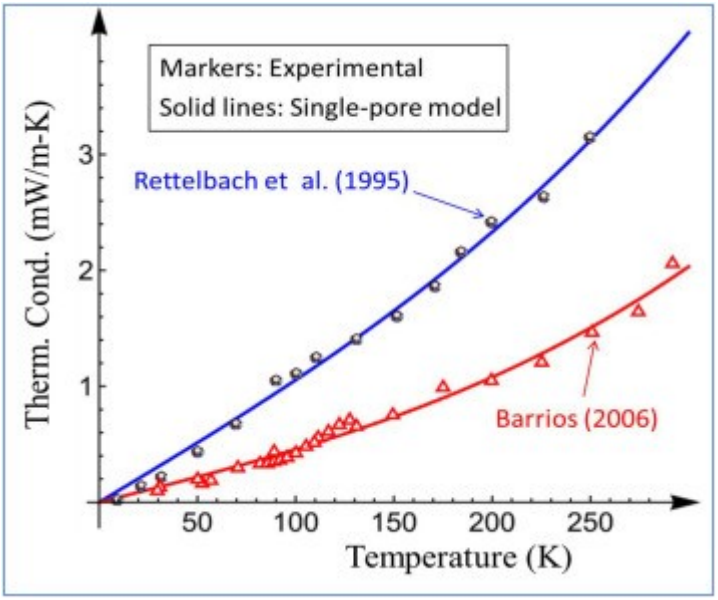


Figura 2.2 conduttività termica in funzione della temperatura [138]

Le schiume polimeriche, tra cui il poliuretano rigido (polyurethane, PU), il poliisocianurato (polyisocyanurate, PIR) e le schiume elastomeriche flessibili, sono ampiamente utilizzate nell'isolamento criogenico grazie alla loro bassa conduttività termica e all'adattabilità a geometrie complesse. Le loro prestazioni termiche sono determinate principalmente dal gas intrappolato nelle celle chiuse, dalla conduttività della matrice polimerica solida e, in misura minore, dall'irraggiamento. La conduttività termica di questi materiali dipende dalla temperatura e varia sia con le proprietà del gas interstiziale che con la struttura del polimero. [152]

I dati relativi al PIR, in particolare, indicano una significativa diminuzione della conduttività termica a temperature criogeniche, raggiungendo valori fino a 0,016 W/(m·K) a -170 °C. [156] Il PIR è stato utilizzato efficacemente in applicazioni fino a -183 °C (-297 °F) e persino -196 °C, con un comportamento termico e meccanico stabile.

Nelle schiume PU a celle chiuse, la conduttività termica della fase gassosa è una funzione complessa di temperatura e pressione. Inoltre, al variare della temperatura, possono verificarsi cambiamenti di fase all'interno del gas intrappolato, complicando la modellazione accurata delle prestazioni termiche in un ampio intervallo di temperature. Sebbene ciò renda difficile sviluppare espressioni universali per la conduttività, modelli empirici possono essere adattati a intervalli in cui i cambiamenti di fase non sono dominanti. [138]

Rispetto ai sistemi isolanti ad alte prestazioni come l'isolamento multistrato (MLI) e gli aerogel sotto vuoto, le schiume PU e PIR presentano generalmente una conduttività termica più elevata. Tuttavia, offrono vantaggi quali robustezza meccanica, stabilità criogenica, facilità di applicazione a forme complesse e l'assenza di discontinuità strutturali come le giunzioni. Queste schiume sono in genere specificate per l'uso in un ampio intervallo di temperature di esercizio, da circa -200 °C fino a +120 °C o persino +148 °C [156] [157] sul lato caldo, a seconda dei requisiti del sistema.

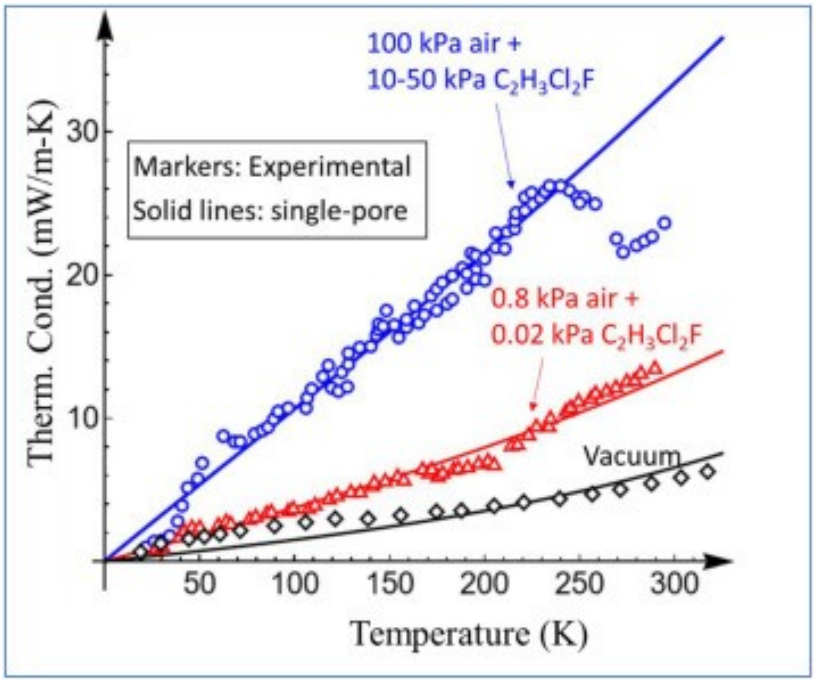


Figura 2.3, dipendenza dalla temperatura del poliuretano rigido (PU), [138]

I materiali isolanti a riempimento sfuso, come la polvere di perlite, le microsfere di vetro cave (Hollow Glass Microspheres, HGM, note anche come bolle di vetro) e le perle di aerogel, sono comunemente utilizzati negli spazi sotto vuoto dei sistemi di stoccaggio criogenico. Le loro prestazioni termiche sono tipicamente espresse come conduttività termica apparente (valore k) e sono fortemente influenzate sia dalla temperatura che dalla pressione del vuoto. [136]

A pressione atmosferica (~10^5 Pa), il trasferimento di calore è dominato dalla conduzione gassosa attraverso gli spazi interstiziali. La conduttività termica di questo gas varia approssimativamente in modo lineare con la temperatura. Man mano che il livello del vuoto aumenta e la conduzione gassosa viene soppressa, la conduzione solida attraverso

le particelle e la radiazione termica tra di esse diventano i meccanismi dominanti, entrambi dipendenti dalla temperatura. [136], [138]

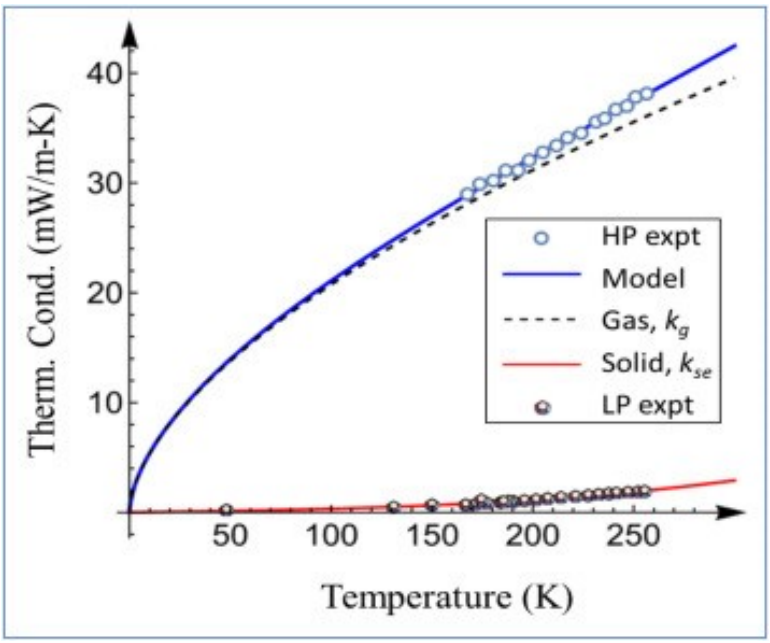


Figura 2.4, andamento della conduttività termica della perlite, valori teorici e sperimentali, ottenuti da Ratnakar et al. in condizioni di basso vuoto, P~ 13.3 kPa [138]

L'isolamento in vetro cellulare, come FOAMGLAS®, viene utilizzato in applicazioni criogeniche grazie alla sua struttura unica di celle di vetro ermeticamente sigillate contenenti gas inerte. Sebbene le sue prestazioni termiche siano ampiamente indipendenti dalle condizioni del vuoto esterno, grazie alla struttura a celle sigillate, la conduttività termica del materiale rimane dipendente dalla temperatura, influenzata dalla conduzione sia attraverso la matrice vetrosa che attraverso il gas intrappolato. I produttori in genere forniscono valori di conduttività termica per un intervallo di temperature medie, comprese le condizioni criogeniche. Un vantaggio chiave del vetro cellulare è la sua resistenza agli shock termici, che lo rende adatto ad applicazioni che comportano drastici cicli di temperatura. [148] [158]

Per i FRC, la conduttività termica dipende fortemente dalla temperatura e il suo comportamento varia in base ai costituenti del composito e all'intervallo di temperatura. Generalmente, le fibre mostrano una maggiore sensibilità alla temperatura rispetto alla matrice di resina. Anche il contenuto di fibre influenza le prestazioni: tra 4,2 K e 77 K, la conduttività termica può rimanere pressoché costante indipendentemente dal contenuto di fibre, mentre nell'intervallo tra 77 K e 300 K, tende ad aumentare con un maggiore volume di fibre. Inoltre, al di sotto di ~30 K, le fibre di carbonio mostrano in genere una

conduttività termica inferiore rispetto alle fibre di vetro o aramidiche, rendendo la selezione del materiale particolarmente importante per le applicazioni a temperature estremamente basse. [151] [141]

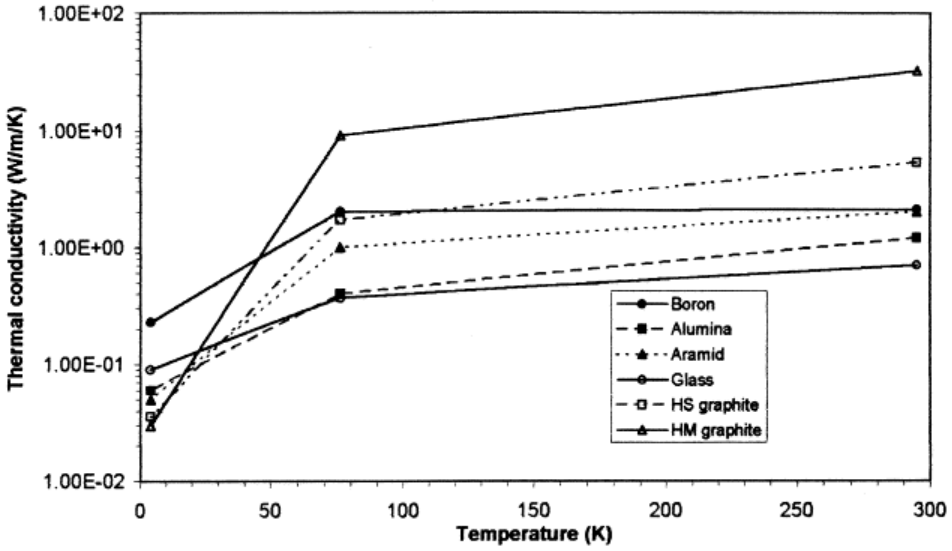


Figura 2.5, conduttività termica di compositi unidirezionali, [159]

2.1.2 Dipendenza dal grado di sottovuoto

I materiali isolanti utilizzati nelle applicazioni criogeniche, mostrano un'importante dipendenza dalla pressione circostante o dalla pressione del gas contenuto nella loro struttura. Questa dipendenza è un fattore fondamentale per le loro prestazioni termiche complessive ed è particolarmente pronunciata nei sistemi isolati sottovuoto come quelli utilizzati per lo stoccaggio di combustibili liquidi. Comprendere questa relazione è essenziale per progettare serbatoi di stoccaggio criogenico e linee di trasferimento efficaci ed efficienti. [138] [160]

Il motivo principale di questa dipendenza dalla pressione risiede nel ruolo del gas interstiziale, il gas che riempie i pori o gli spazi all'interno del materiale isolante. Il trasferimento di calore attraverso questi materiali porosi avviene attraverso diverse modalità: conduzione solida attraverso la matrice del materiale, irraggiamento attraverso i pori e conduzione gassosa attraverso il gas interstiziale. Mentre la conduzione solida e l'irraggiamento dipendono principalmente dalla temperatura, la conduzione gassosa è fortemente influenzata sia dalla temperatura che dalla pressione. [138]

A pressioni più elevate, più vicine alle condizioni atmosferiche, le molecole di gas all'interno dell'isolante sono relativamente dense. Il calore viene trasferito attraverso collisioni tra queste molecole e interazioni con le pareti dei pori. In queste condizioni, la conduttività termica del gas di all'interno dell'ambiente in cui si trova il materiale isolante è ampiamente indipendente dalla pressione. Tuttavia, man mano che la pressione diminuisce fino al vuoto, il comportamento del gas cambia significativamente. Quando il cammino libero medio delle molecole di gas (la distanza media percorsa da una molecola prima di collidere con un'altra) diventa paragonabile o maggiore delle dimensioni caratteristiche dei pori o degli spazi interstiziali, il gas si dice sotto confinamento. In questo stato, le collisioni molecola-molecola diventano meno frequenti e le collisioni con le pareti dei pori prevalgono sullo scambio termico. Man mano che la pressione continua a diminuire, la densità del gas diminuisce ulteriormente, portando a una sostanziale riduzione dello scambio termico per conduzione gassosa. Questo è il principio alla base dell'isolamento sottovuoto. [138] [160]

I livelli di vuoto sono generalmente classificati in tre intervalli principali in base al loro impatto sulle prestazioni di isolamento: alto vuoto (< 0,1 Pa o < 1 millitorr), basso vuoto (da 0,1 Pa a 1000 Pa o da 1 a 10^4 millitorr) e assenza di vuoto (pressione ambiente, circa 10^5 Pa o 10^6 millitorr). Queste categorie corrispondono a diversi regimi di conduzione del gas, che dipendono fortemente dalla pressione. [144] [155]

In alto vuoto, la conduzione del gas è trascurabile poiché il cammino libero medio delle molecole di gas è molto maggiore delle dimensioni caratteristiche dei pori o delle fessure dell'isolante, con conseguente minimizzazione delle collisioni molecolari. Il trasferimento di calore in questo regime è dominato dalla conduzione solida attraverso la struttura isolante e dalla radiazione termica tra le superfici. [136], [138] [144] [152]

Con l'aumentare della pressione nell'intervallo di basso vuoto, il cammino libero medio diventa paragonabile o inferiore alla dimensione dei pori. La conduzione del gas inizia a svolgere un ruolo significativo, aumentando rapidamente con la pressione. Ciò porta a un netto aumento della conduttività termica effettiva, particolarmente evidente in molti materiali isolanti in questa zona di transizione. [145] [144] [152] [155]

A pressione atmosferica, il cammino libero medio è molto più piccolo della dimensione dei pori e il gas si comporta come un fluido continuo. In queste condizioni, la conduzione gassosa diventa la modalità dominante di trasferimento del calore, soprattutto per

materiali come la perlite, e la conduttività termica effettiva si avvicina a quella del gas in cui si trova il materiale isolante. [138] [152]

L'isolamento multistrato (MLI) è specificamente progettato per funzionare al meglio in condizioni di alto vuoto, tipicamente a pressioni inferiori a 0,1 Pa. È costituito da più strati di sottili lamine riflettenti separate da materiali distanziatori a bassa conduttività, il tutto racchiuso in una camicia da vuoto. In queste condizioni ideali, la conduzione del gas è ridotta al minimo e il trasferimento di calore è dominato dalla radiazione tra gli strati riflettenti, con un contributo minore della conduzione solida attraverso distanziatori e punti di contatto. Le prestazioni termiche dell'MLI sono altamente sensibili al livello di vuoto. All'aumentare della pressione, in particolare nell'intervallo di basso vuoto, la conduzione del gas tra gli strati aumenta bruscamente, degradando significativamente le prestazioni. Una volta che la pressione supera 0,1 Pa, la conduttività termica effettiva aumenta rapidamente e l'MLI può diventare meno efficace rispetto ad isolanti alternativi, come la perlite. Pertanto, mantenere un vuoto di elevata qualità è fondamentale per la funzionalità MLI, sebbene ciò introduca sfide tecniche ed economiche nelle applicazioni pratiche. [145] [147] [144] [161] [160] [55]

I materiali isolanti a riempimento sfuso, come la polvere di perlite, le bolle di vetro e le sfere di aerogel, mostrano una conduttività termica fortemente dipendente dalla pressione per via della loro struttura porosa. Questi materiali vengono tipicamente inseriti nello spazio vuoto tra le pareti interne ed esterne dei recipienti criogenici, dove il calore viene trasferito tramite conduzione solida nelle particelle, irraggiamento attraverso gli spazi vuoti e conduzione gassosa attraverso il gas interstiziale.

Come nell'isolamento multistrato (MLI), la componente di conduzione gassosa nei riempimenti sfusi è altamente sensibile al livello di vuoto. A pressione atmosferica, la conduzione gassosa prevale, con conseguente elevata conduttività termica apparente (valori k) [155]. Al diminuire della pressione, la conduzione gassosa si riduce, con conseguente notevole calo della conduttività termica. Tuttavia, nell'intervallo di basso vuoto (circa 0,1 Pa - 1000 Pa), i valori k per perlite, bolle di vetro e sfere di aerogel aumentano bruscamente in quanto aumenta la conduzione gassosa. [155]

Le bolle di vetro offrono prestazioni migliori della perlite a tutti i livelli di vuoto testati e superano le perle di aerogel, dall’alto vuoto fino al basso vuoto. Tuttavia, a pressioni superiori a circa 133 Pa (1000 millitorr), le perle di aerogel mostrano proprietà isolanti

superiori, grazie alla loro struttura porosa gerarchica, che include sia la macroporosità interparticellare che la microporosità intraparticellare. [155] Questa complessità strutturale è modellata in alcuni studi utilizzando modelli di conduttività a doppio poro, che riflettono meglio i dati sperimentali a diversi livelli di vuoto.

È interessante notare che, in determinate condizioni di pressione più elevata, le prestazioni termiche delle bolle di vetro possono persino superare quelle dell'MLI. Queste variazioni sottolineano l'importanza di selezionare l'isolamento in base all'intervallo di vuoto previsto e di comprendere come la morfologia delle particelle influenzi il meccanismo di trasferimento del calore dominante. [155]

I materiali isolanti in schiuma, come le schiume di poliuretano (PU) e di poliisocianurato (PIR), sono comunemente utilizzati nelle applicazioni criogeniche. Questi materiali sono caratterizzati da strutture a celle chiuse, in cui il gas è intrappolato all'interno delle singole celle. L'isolamento in *vetro cellulare* condivide questa architettura rigida a celle chiuse. In questi materiali, il trasferimento di calore avviene per conduzione solida attraverso la matrice polimerica, per irraggiamento attraverso i vuoti delle celle e per conduzione gassosa all'interno delle celle sigillate. La componente di conduzione gassosa può rappresentare una parte significativa della conduttività termica totale.

A differenza dei materiali a pori aperti o dei materiali di riempimento, le schiume a celle chiuse sono ampiamente isolate dagli effetti del vuoto esterno grazie alla loro bassa permeabilità al vapore acqueo e al minimo scambio di gas efficace con l'ambiente circostante. Tuttavia, nei sistemi criogenici pratici, il livello di vuoto nell'anello circostante può comunque influenzare il trasferimento di calore complessivo, soprattutto attorno alla schiuma o attraverso imperfezioni, come fessure o zone danneggiate. L'evacuazione del gas dalla schiuma può ridurre la conduttività termica, ma questo non è in genere necessario per il loro funzionamento, a differenza dell'isolamento multistrato (MLI), che dipende fortemente dall'alto vuoto per funzionare efficacemente.

La composizione interna del gas, inclusi gli agenti espandenti, gioca un ruolo chiave nel determinare la conduttività termica della schiuma. Le variazioni di pressione e temperatura all'interno delle celle, o i cambiamenti di fase come la condensazione dell'agente espandente, possono complicare la previsione accurata della conduttività, soprattutto in condizioni criogeniche. Le schiume a celle chiuse vengono talvolta

utilizzate in condizioni di vuoto medio (circa 10 Pa) per bilanciare le prestazioni dell'isolamento con una minore complessità e costi del sistema rispetto alle alternative ad alto vuoto. [55] [162] [139] [138] [152] [158] [146] [163] [156] [164]

Gli aerogel possiedono una struttura porosa unica, con pori tipicamente nell'ordine dei nanometri. Questa struttura è un fattore chiave che influenza le loro proprietà termiche e la loro variazione in base alla pressione del gas circostante. Grazie alle ridotte dimensioni dei pori, la conduzione del calore in fase gassosa all'interno dell'aerogel è significativamente ostacolata, contribuendo alle sue eccellenti prestazioni isolanti [165] [137]

In condizioni di alto vuoto, il contributo della conduzione del gas al trasferimento termico complessivo è sostanzialmente ridotto. In tali condizioni, la conduttività termica apparente degli aerogel è regolata principalmente dalla conduzione solida attraverso la matrice dell'aerogel e dal trasferimento termico per irraggiamento. Esperimenti su perle di aerogel a temperature limite criogeniche (circa 78 K e 293 K) hanno dimostrato una conduttività termica apparente di 1,71 mW/(m·K) a una pressione di vuoto freddo (cold vacuum pressure, CVP) di 0,001 millitorr (0,13 mPa). [155] [138]

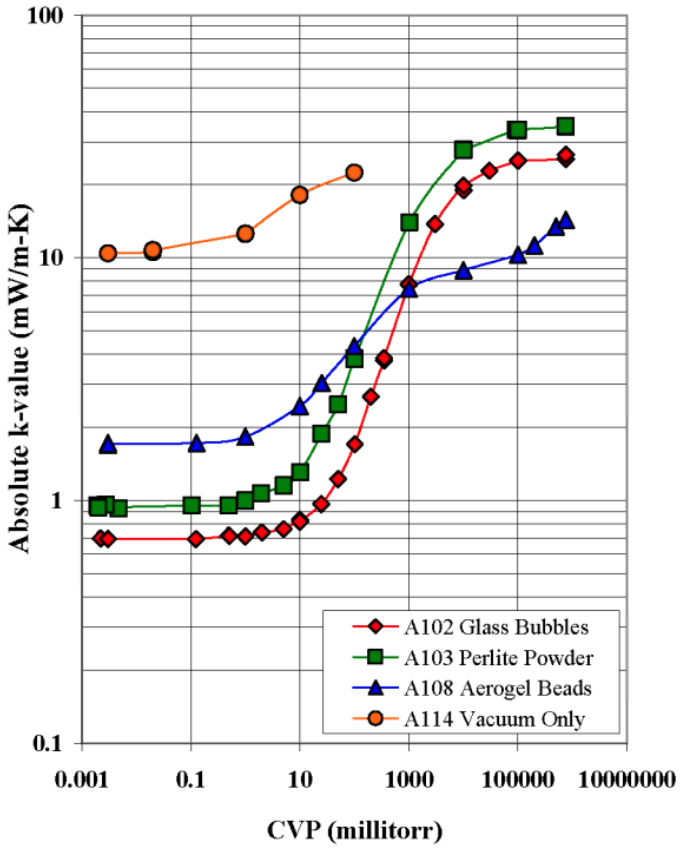


Figura 2.6 variazione della conduttività termica apparente (absolute k-value) ricavati da Scholtens et al. [155]

Con l'aumentare della pressione dall'alto vuoto al basso vuoto, la conduzione del gas all'interno dei pori diventa sempre più significativa e alla fine prevale sul processo di trasferimento di calore. Ciò si traduce in un netto aumento della conduttività termica effettiva. I dati dei test effettuati presso il Kennedy Space Center (KSC) della NASA hanno mostrato la seguente progressione per le sfere di aerogel: 2,45 mW/(m·K) a 10 millitorr (1,33 Pa), 4,33 mW/(m·K) a 100 millitorr (13,3 Pa), 7,44 mW/(m·K) a 1.000 millitorr (133 Pa), 8,89 mW/(m·K) a 10.000 millitorr (1333 Pa), 10,29 mW/(m·K) a 100.000 millitorr (13.330 Pa) e un valore di picco di 14,34 mW/(m·K) a 760.000 millitorr (101,3 kPa), corrispondente alla pressione ambiente. Le perle di aerogel hanno inoltre superato in prestazioni altri materiali isolanti come bolle di vetro e perlite oltre i 1.000 millitorr (133 Pa). Il flusso termico medio attraverso l'aerogel aumenta analogamente con l'aumentare della pressione.

CVP (millitorr)	k-value (mW/m-K)		
	A102	A103	A108
0.01	0.70	0.94	1.71
0.1	0.70	0.95	1.73
1	0.71	1.00	1.83
10	0.83	1.31	2.45
100	1.70	3.83	4.33
1,000	7.76	13.99	7.44
10,000	19.58	27.85	8.89
100,000	25.13	33.60	10.29
760,000	26.12	34.85	14.34

Figura 2.7, valori della variazione della conduttività termica apparente ottenuti da Scholtens et al. [155] delle sfere di vetro, della perlite e delle sfere di aerogel in funzione del livello del vuoto

Oltre all'isolamento termico, gli aerogel mostrano notevoli proprietà di adsorbimento grazie alla loro area superficiale eccezionalmente elevata, circa 1.000 m^2/g. A temperature criogeniche, questa struttura consente agli aerogel di adsorbire quantità sostanziali di gas di fondo condensabili come aria o argon. Si ritiene che questo fenomeno di raffreddamento implichi sia il desorbimento molecolare che, eventualmente, l'evaporazione capillare o la sublimazione dalle superfici dei pori. Sebbene questo effetto possa contribuire a ridurre l'ebollizione nelle applicazioni criogeniche, può anche indurre una pressione subatmosferica all'interno di un serbatoio criogenico sigillato se il sistema di pressurizzazione non è progettato per gestirla. Inoltre, uno sfiato inadeguato dei gas desorbiti dagli strati isolanti potrebbe causare un accumulo di pressione, potenzialmente danneggiando i componenti o compromettendo l'integrità strutturale. Misure progettuali, come schermi perforati per la radiazione termica o barriere isolanti ventilate, possono mitigare questi rischi. [154]

La configurazione del sistema di isolamento influisce significativamente sulla velocità con cui l'aerogel assorbe il gas di fondo. L'integrazione di barriere sigillate radialmente, come i fogli di alluminio, può limitare l'accesso del gas alla superficie dell'aerogel e ridurne l'assorbimento. Tuttavia, i gas adsorbiti possono degradare le prestazioni termiche dell'aerogel a pressione ambiente aumentandone la conduttività termica effettiva. Se questo aumento non venisse adeguatamente considerato nelle ipotesi di progettazione, potrebbe portare a livelli inaccettabili di formazione di ghiaccio e di evaporazione del fluido criogenico durante le fasi di mantenimento a terra. [154]

Sono necessarie ulteriori ricerche per quantificare la differenza di prestazioni termiche tra aerogel secchi e quelli con gas adsorbiti. È inoltre importante tenere conto della distribuzione tipicamente parabolica della pressione all'interno dei sistemi di isolamento multistrato, poiché i livelli di vuoto possono variare significativamente lungo lo spessore dell'isolante. [154]

Oltre alle proprietà intrinseche dei materiali, la pressione nell'ambiente circondante interagisce con i sistemi di isolamento in altri modi:

- Degradazione del vuoto: Mantenere un alto vuoto in grandi serbatoi criogenici o per periodi prolungati può essere tecnicamente impegnativo e costoso. I materiali utilizzati nel serbatoio e nell'isolamento possono rilasciare gas adsorbiti (degassamento), in particolare idrogeno nei serbatoi di LH_2, che riduce il livello di vuoto nel tempo e degrada le prestazioni dell'isolamento. Anche le perdite possono causare aumenti di pressione. [138] [147] [145]
- Adsorbimento e desorbimento di gas: Gli aerogel, con la loro elevata area superficiale e la struttura porosa, possono adsorbire quantità significative di gas di fondo condensabili come aria o argon quando sono freddi. Quando la pressione esterna viene ridotta rapidamente, come durante la salita di un razzo simulata in uno studio, questi gas adsorbiti desorbono. È stato dimostrato che questo processo di desorbimento provoca un effetto di raffreddamento passivo, poiché le molecole desorbenti assorbono calore. Si tratta di un fenomeno termico unico indotto dalla pressione in cui una variazione di pressione rimuove attivamente calore dalla massa fredda. Tuttavia, ciò pone anche una sfida progettuale, poiché la pressione potrebbe potenzialmente accumularsi all'interno degli strati isolanti se il gas desorbito non riesce a sfiatare correttamente. [145] [147] [154]
- Convezione naturale: a pressioni più elevate, in particolare negli intervalli di vuoto assente o di vuoto debole, il trasferimento di calore può essere migliorato dalle correnti convettive naturali all'interno del gas interstiziale, soprattutto negli strati isolanti più spessi con maggiori differenze di temperatura. Questo trasferimento di calore convettivo dipende da fattori quali la densità del gas, la differenza di temperatura e la permeabilità del materiale isolante. Sebbene le fonti osservino che il contributo può essere trascurato se il numero di Rayleigh è

piccolo, si tratta di un altro modo in cui la pressione influenza il trasferimento di calore complessivo. [138]

2.1.3 Caratteristiche antincendio

Garantire che i materiali isolanti possiedano adeguate proprietà antincendio è di vitale importanza per la sicurezza e il funzionamento affidabile dei sistemi in diverse applicazioni, dall'edilizia allo stoccaggio criogenico. Sebbene la funzione primaria dell'isolamento sia quella di ridurre al minimo lo scambio termico, il suo comportamento in presenza di incendio è una caratteristica fondamentale che deve essere attentamente considerata. I requisiti per queste proprietà possono variare significativamente a seconda del caso d'uso specifico e dell'ambiente. [136] [137], [55] Nei sistemi criogenici, soprattutto nelle infrastrutture civili, i requisiti di sicurezza antincendio sono diventati più severi a causa del crescente utilizzo di fluidi infiammabili stoccati in condizioni criogeniche come l'idrogeno. [136]

La selezione di materiali idonei implica il bilanciamento dell'efficienza dell'isolamento con la sicurezza antincendio, la resistenza meccanica e i fattori ambientali. Un aspetto fondamentale della prestazione antincendio di un materiale isolante è la sua infiammabilità, ovvero la sua capacità di infiammarsi e bruciare. I materiali vengono spesso classificati in base al loro comportamento al fuoco utilizzando standard come EN 13501 o ASTM E84. Un materiale non combustibile, ad esempio, non brucia né favorisce la combustione. Alcuni materiali sono intrinsecamente non combustibili, come il vetro cellulare, composto da vetro puro. Altri materiali possono essere trattati o formulati per ottenere proprietà ignifughe, ovvero resistere alla propagazione del fuoco. Il termine "ignifugo" indica che il materiale è progettato per rallentare o arrestare la propagazione del fuoco. Questa proprietà si distingue dalla resistenza al fuoco, che può comprendere la capacità di un materiale di mantenere l'integrità strutturale o di continuare a isolare durante un incendio. [148], [166]

La resistenza al fuoco può essere ottenuta attraverso metodi additivi o reattivi, incorporando i ritardanti nella matrice o legandoli chimicamente durante la sintesi. Oltre alla semplice infiammabilità, la reazione al fuoco comporta altri fenomeni pericolosi, come lo sviluppo di fumo e l'effetto wicking (capillarità). Il fumo rappresenta un grave pericolo in caso di incendio, poiché può rapidamente oscurare la visibilità e rendere illeggibili le vie di fuga. Alcuni materiali isolanti, come il vetro cellulare, non mostrano

sviluppo di fumo durante i test. L'effetto wicking, si verifica quando liquidi infiammabili possono attraversare e impregnare i materiali isolanti, contribuendo potenzialmente ad accelerare un incendio. I materiali non assorbenti, come il vetro cellulare, impediscono questo effetto wicking. [148]

Diversi tipi di materiali isolanti presentano proprietà antincendio diverse in base alla loro composizione e struttura. I materiali aerogel, ad esempio, sono noti per essere ecologici, facili da preparare, ignifughi e per l'eccellente efficienza di isolamento termico. Gli aerogel di silice pura, sebbene fragili, possono essere utilizzati con altri materiali per aumentarne le proprietà come la resistenza meccanica. [137] Per le applicazioni in cui si sceglie il legno densificato (LDW), la conduttività termica anisotropa del materiale isolante può migliorare la resistenza al fuoco favorendo la diffusione del calore nel piano e impedendone la conduzione verticale, migliorando le proprietà di accensione e riducendo la velocità di rilascio del calore. Inoltre, può anche fungere da barriera fisica all'ossigeno e ai volatili, rallentando ulteriormente le reazioni esotermiche e riducendo la velocità di combustione. Ciò dimostra come le proprietà intrinseche e la progettazione del materiale contribuiscano alla resistenza al fuoco. [167]

Le schiume poliuretaniche (PU) sono ampiamente utilizzate per l'isolamento criogenico, comprese le applicazioni a spruzzo per forme complesse. [55] La schiuma di poliisocianurato (PIR) è presentata come una variante della schiuma PU con una minore infiammabilità rispetto alla schiuma PU convenzionale. I pannelli PIR soddisfano standard specifici e presentano vantaggi come la bassa conduttività termica e l'eccellente stabilità dimensionale, offrendo al contempo un comportamento al fuoco migliorato grazie alla loro specifica struttura chimica e al processo produttivo. [156] [164] Come esempio commerciale, il TRYMER PIR di Johns Manville è descritto come un isolante in schiuma a celle chiuse con un ampio intervallo di temperature, adatto per applicazioni criogeniche come gli impianti GNL e con buoni requisiti di resistenza a fiamma/fumo, tra cui una valutazione delle prestazioni di propagazione della fiamma/fumo ASTM E84. [157] Vi è anche una crescente domanda di soluzioni ignifughe ecocompatibili, incluso l'uso di agenti espandenti ecologici e leganti di origine biologica per le schiume PU. [55]

Il vetro cellulare, come FOAMGLAS®, è caratterizzato da eccezionali proprietà di sicurezza antincendio. È incombustibile, classificato in Classe A1 secondo la norma EN 13501-1:2007 e ASTM E-84 / ASTEM E-136. Essendo un materiale inorganico, non

brucia né favorisce la combustione e contribuisce a garantire un'ulteriore protezione antincendio impedendo il passaggio di liquidi e gas infiammabili (nessun effetto di traspirazione). L'isolamento in vetro cellulare presenta eccezionali proprietà di protezione antincendio, comprovate da test antincendio. [148]

Anche i sistemi di isolamento multistrato (MLI), spesso utilizzati per applicazioni criogeniche ad alte prestazioni sottovuoto, devono tenere conto della sicurezza antincendio, in particolare per le applicazioni civili che coinvolgono criogeni infiammabili come l'idrogeno. A differenza di alcune applicazioni aerospaziali, in cui le proprietà ignifughe dei materiali MLI non sono solitamente richieste, i serbatoi di isolamento sottovuoto riempiti con materiali a temperature inferiori a -182 °C devono utilizzare MLI ignifugo secondo le specifiche di sicurezza di alcune regioni. Gli strati schermanti ignifughi possono essere formati da fogli di alluminio, fogli di rame, fogli d'oro o rivestimenti su materiali flessibili e ignifughi, come il rivestimento metallico su poliimmide mylar. Gli strati distanziatori, che influenzano principalmente l'isolamento termico tramite conduzione solida, sono comunemente realizzati in materiali come nylon e rete Dacron. [145]

La schiuma di gomma criogenica è progettata per ambienti estremamente freddi fino a -200 °C e viene descritta come dotata di buone proprietà ignifughe. È inoltre durevole e resistente all'usura, all'umidità, agli agenti chimici e ai raggi UV. [150]

I materiali compositi presentano anche proprietà ignifughe. Ad esempio, l'FR4, un materiale composito, è legato da una resina epossidica ignifuga, che contribuisce alle sue proprietà di resistenza alla fiamma e di isolamento elettrico. L'FR4 è conforme allo standard UL 94V-0, garantendo la resistenza alla propagazione del fuoco. Questo a differenza del materiale G10, che, pur avendo proprietà meccaniche ed elettriche simili, si differenzia principalmente per la sua maggiore resistenza alla fiamma. [166]

2.1.4 Proprietà meccaniche

Comprendere le proprietà meccaniche dei materiali isolanti criogenici è fondamentale per il loro corretto utilizzo in ambienti difficili come grandi serbatoi di stoccaggio, tubazioni, veicoli aerospaziali e impianti industriali che operano a temperature estremamente basse. [136] [139] Sebbene la funzione principale di questi materiali sia quella di ridurre al minimo lo scambio termico, devono anche possedere sufficiente resistenza meccanica,

stabilità meccanica e stabilità strutturale per resistere a diversi carichi, sollecitazioni e condizioni ambientali per tutta la loro vita operativa. [137] [55]

In generale, un materiale isolante per applicazioni criogeniche deve mantenere la sua integrità strutturale anche se esposto a gradienti termici significativi (da temperature prossime allo zero assoluto a temperature ambiente e oltre), carichi meccanici (statici, dinamici, vibrazioni e urti) e ambienti potenzialmente difficili. Queste condizioni possono causare contrazione termica, dilatazione differenziale, vibrazioni e urti, che possono degradare le prestazioni dell'isolamento o persino portare a guasti catastrofici. Pertanto, proprietà come la resistenza a compressione, la resistenza a trazione, l'elasticità, la flessibilità, la stabilità dimensionale e la resistenza a vibrazioni e urti sono considerazioni fondamentali. [137] [55] [163] [147]

La stabilità strutturale di un materiale isolante garantisce che mantenga la sua forma originaria e non si assesti, compatti o si disintegri nel tempo o sotto carico. Questo è particolarmente importante per gli isolamenti a riempimento sfuso, dove la compattazione può creare vuoti o aree a maggiore densità, aumentando il trasferimento di calore. La stabilità meccanica implica che le proprietà del materiale non si degradino significativamente sotto stress operativo ed esposizione ambientale. Ad esempio, i cicli termici tra temperature criogeniche e ambiente possono indurre stress dovuti alla contrazione termica differenziale, che potenzialmente possono portare a cricche o delaminazioni, soprattutto nei materiali compositi. [145] [161] [163] [141]

La relazione tra la struttura di un materiale e le sue proprietà meccaniche è profonda. Porosità, dimensioni e forma delle celle, densità delle celle, distribuzione granulometrica e orientamento delle fibre svolgono tutti un ruolo significativo. I materiali altamente porosi, pur essendo eccellenti per l'isolamento termico grazie alla ridotta conduzione solida, spesso presentano una minore resistenza meccanica. I compositi, realizzati combinando diversi materiali come riempitivi e leganti o fibre e resine, vengono spesso utilizzati per adattare le proprietà meccaniche mantenendo una bassa conduttività termica. [143] [138] [137] [141]

Aerogel

Gli aerogel sono materiali mesoporosi caratterizzati da elevata porosità e bassa densità. Gli aerogel di silice, nella loro forma pura, sono noti per le loro scarse caratteristiche meccaniche e sono descritti come piuttosto fragili. La loro microstruttura è una rete altamente porosa, che contribuisce alla loro fragilità. A causa della loro limitata connessione e dell'elevata porosità, sviluppano una frattura "catastrofica" sotto carico di tensione. A causa di questa fragilità, gli aerogel di silice pura generalmente non possono essere impiegati come isolanti autonomi in presenza di carichi meccanici. Per affrontare questa sfida, altri materiali vengono utilizzati con gli aerogel per aumentarne la resistenza meccanica. [137]

Come esempio di miglioramento delle proprietà meccaniche, Ren et al. [168] esplora l'aggiunta di riempitivi come nanotubi di boemite, mentre Wang et al. [169] adotta nanotubi di silice per creare compositi di aerogel con una maggiore resistenza alla compressione. Lo studio ha riportato un composito con una resistenza alla compressione di 1,379 MPa a una velocità di deformazione del 60%. [137]

Le perle di aerogel, ad esempio, sono disponibili in commercio e utilizzate come isolante di riempimento. I materassini di aerogel, realizzati rinforzando gli aerogel con fibre, offrono proprietà meccaniche migliorate per i sistemi compositi stratificati utilizzati in applicazioni non sottovuoto esposte ad agenti atmosferici e vibrazioni. Questi materassini sono progettati per essere resistenti a effetti meccanici dannosi come compressione, flessione, impatto e vibrazioni. [170] [155] [163]

Schiume di poliuretano (PU) e poliisocianurato (PIR)

Le schiume rigide di poliuretano sono ampiamente utilizzate per l'isolamento criogenico e possiedono buone proprietà meccaniche. Possono ricoprire forme complesse senza perdite termiche associate a giunzioni e cuciture. Spesso si forma un legame adesivo tra l'isolamento in schiuma di poliuretano a spruzzo (SOFI) e il serbatoio criogenico, eliminando la necessità di adesivi separati. Le schiume di poliuretano hanno anche buone proprietà meccaniche e sono stabili all'umidità. Tuttavia, hanno una conduttività termica maggiore rispetto al MLI sottovuoto e agli aerogel. [55]

Queste schiume possono essere rinforzate con materiali come fibre di vetro tradizionali, aramide e nanotubi di carbonio per migliorarne le proprietà. Per l'isolamento interno, dove

la pressione di sfruttamento è maggiore, le schiume PU necessitano di una densità maggiore e possono essere rinforzate con fibre. Le schiume per l'isolamento esterno possono essere più leggere, ma devono resistere a sollecitazioni aerodinamiche e ablative. Le proprietà meccaniche valutate per le schiume PU includono la resistenza alla trazione, alla compressione e all'adesione. Per i calcoli strutturali dei materiali isolanti, viene utilizzato un fattore di sicurezza correlato alle proprietà meccaniche per valutare la capacità del materiale di resistere alle sollecitazioni criogeniche, con un valore generalmente superiore a 3. [55]

Le schiume PIR offrono buone proprietà meccaniche, inclusi valori specifici di densità, resistenza alla compressione e resistenza alla trazione sia a temperatura ambiente (+23 °C) che criogenica (-165 °C). Ad esempio, le schiume PIR prodotte dalla Zhenshen possono avere una resistenza alla compressione ≥200 kPa a +23 °C e ≥280 kPa a -165 °C, e una resistenza alla trazione ≥320 kPa a +23 °C e ≥265 kPa a -165 °C. [156]

Vetro cellulare

L'isolamento in vetro cellulare, come FOAMGLAS®, offre una combinazione unica di resistenza fisica e proprietà termiche. È descritto come estremamente incomprimibile, con una resistenza alla compressione fino a 1,60 N/mm² (232 psi). Questa elevata resistenza alla compressione ne consente l'utilizzo come isolante termico portante senza rischi, eliminando la necessità di trattamenti speciali in corrispondenza dei supporti o delle culle dei tubi e consentendo un isolamento continuo. La geometria cellulare contribuisce alla sua incomprimibilità anche sotto carichi a lungo termine. Il vetro cellulare è anche dimensionalmente stabile perché non si restringe né si gonfia, presentando un basso coefficiente di dilatazione quasi pari a quello dell'acciaio e del calcestruzzo. È sufficientemente robusto per l'interramento diretto. I valori di resistenza alla compressione specifici per i blocchi FOAMGLAS® variano da 410 a 860 kPa, a seconda del materiale di copertura utilizzato nei test. [148]

Isolamento multistrato (MLI)

L'MLI è noto per raggiungere la più bassa conduttività termica in condizioni di alto vuoto. Tuttavia, la sua applicazione richiede il mantenimento del vuoto, che richiede pareti del serbatoio più spesse e comporta il rischio di guasti catastrofici in caso di perdita di vuoto. Sebbene l'MLI non si polverizzi come la perlite, può essere sensibile agli shock termici e

alle vibrazioni, che possono causare il degrado delle prestazioni dell'isolamento. Le prestazioni meccaniche dell'MLI dipendono fortemente dalla qualità di fabbricazione e installazione. Componenti come nastro adesivo, perni, integrazione della gonna e giunzioni ne influenzano l'integrità strutturale. [55] [160] [147]

Isolamenti in polvere (perlite, bolle di vetro, microsfere di vetro cave)

Materiali come polvere di perlite, polvere/sfere di aerogel e bolle/microsfere di vetro vengono utilizzati come riempitivi isolanti in polvere. Vengono tipicamente utilizzati nell'intercapedine di vuoto tra i contenitori interni ed esterni dei serbatoi criogenici. Le bolle di vetro sono sfere cave progettate per un elevato rapporto resistenza/peso, con una resistenza alla compressione isostatica target di 1,7 MPa. Le bolle di vetro 3M Scotchlite™ Tipo K1, ad esempio, sono progettate per offrire tale livello di resistenza. Le loro proprietà includono anche impermeabilità, proprietà inifughe, resistenza al gelo e stabilità termica. [139] [138] [155] [170]

I test condotti da Scholtens et al. [155] indicano che le bolle di vetro offrono prestazioni termiche migliori della perlite a tutti i livelli di vuoto e migliori delle sfere di aerogel dall'alto vuoto al basso vuoto. Tuttavia, si tratta di materiali sfusi e le loro prestazioni possono essere influenzate dalla struttura di riempimento e dal potenziale di assestamento o compattazione. Le microsfere di vetro cave (HGM) possono essere utilizzate anche come materiali per strati distanziatori in MLI, offrendo proprietà come impermeabilità, resistenza all'umidità, ignifugazione, resistenza al gelo ed eccellente stabilità termica. Possono anche essere incorporate in schiume sintattiche per fornire proprietà meccaniche e termiche personalizzate. [145] [149]

Materiali compositi

I compositi, generalmente costituiti da fibre incorporate in una matrice di resina, sono progettati per ottenere specifiche combinazioni di proprietà, tra cui resistenza meccanica e bassa conduttività termica. Le proprietà dei compositi, come la resistenza a trazione, la resistenza a flessione, il modulo di taglio, la resistenza al taglio interlaminare e la tenacità alla frattura, possono variare significativamente con la temperatura, anche a livelli criogenici. Ad esempio, le temperature criogeniche possono influenzare le proprietà di trazione dei compositi, causando talvolta piccole diminuzioni della resistenza a trazione. Il carico necessario per innescare la microfessurazione all'interno di un laminato può

diminuire drasticamente quando la temperatura viene ridotta a livelli criogenici. [141] [171] [166]

Il legno lamellare densificato (LDW), come Lignostone® criogenico, presenta notevoli proprietà meccaniche essenziali per le applicazioni criogeniche. Questo materiale è caratterizzato da un'elevata resistenza meccanica, inclusa un'eccezionale resistenza alla compressione, che è una delle ragioni principali del suo utilizzo. L'LDW può sopportare carichi meccanici elevati e mantenere un'elevata stabilità meccanica. L'LDW è progettato per resistere a temperature estremamente basse senza diventare fragili o perdere integrità meccanica. Inoltre, l'LDW possiede resistenza all'abrasione e all'usura, resistenza al degrado fisico e chimico, stabilità dimensionale e basso assorbimento di umidità. Anche il suo basso peso specifico è una proprietà vantaggiosa. Questa combinazione di resistenza, stabilità e durata rende l'LDW adatto ad applicazioni portanti come i supporti per serbatoi e tubazioni nei sistemi criogenici. [140]

2.2. Panoramica dei principali materiali isolanti

2.2.1 Multi Layer Insulation

L'isolamento multistrato (Multi Layer Insulation, MLI) è ampiamente riconosciuto come una delle forme più efficaci di isolamento criogenico. È progettato per ridurre al minimo tutte le modalità di trasferimento di calore: convezione gassosa, conduzione gassosa, irraggiamento e conduzione solida. Sebbene possa funzionare in ambienti a pressione ambiente, le sue prestazioni ottimali si ottengono nel vuoto, dove il trasferimento di calore correlato al gas viene significativamente ridotto o eliminato. Analizzando i componenti, l'MLI è essenzialmente costituito da un assemblaggio di numerosi strati o fogli sottili. Questi strati sono costituiti principalmente da due tipi di materiali: strati di schermatura dalle radiazioni e strati distanziatori. [137], [138], [144], [145], [163]

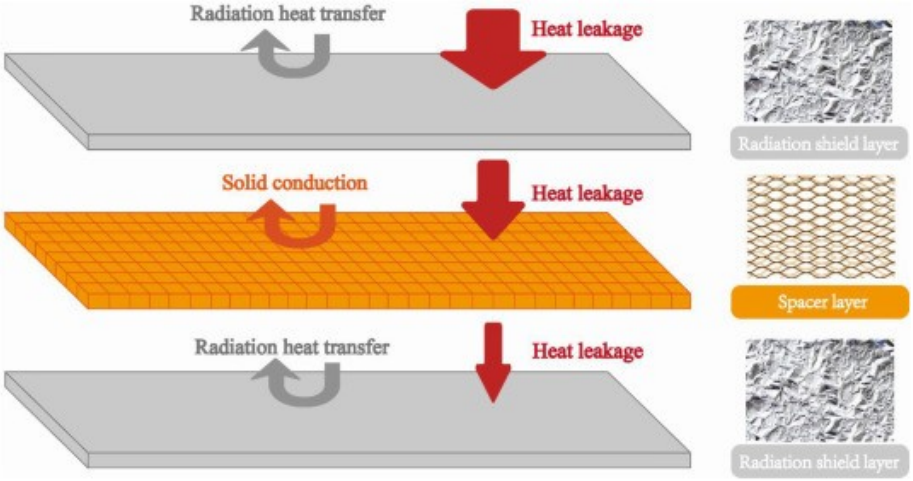


Figura 2.8 rappresentazione del principio di funzionamento di un MLI [145]

Gli strati di schermatura dalle radiazioni, noti anche come riflettori, sono realizzati con materiali a bassissima emissività e sono in genere molto sottili. Il loro scopo principale è ridurre significativamente il trasferimento di calore per irraggiamento tra gli strati. I materiali più usati per questi schermi includono lamine metalliche o prodotti in film metallizzati come il mylar bialluminizzato (spesso il più comune a causa del basso costo di produzione, della resistenza alle grinze e della duttilità), il mylar monoalluminizzato, ma anche strati di alluminio, di rame e persino d'oro. Per quanto riguarda l'uso dell'oro, pur offrendo eccellenti proprietà, è in genere riservato ad applicazioni che richiedono le massime prestazioni di isolamento termico in assoluto a causa del suo costo. Invece i fogli di argento e rame sono soggetti a ossidazione, che può danneggiare la superficie e aumentare l'emissività, rendendo necessari rivestimenti antiossidanti. L'alluminio è noto come materiale adatto grazie alla sua bassa densità, al basso prezzo e alla resistenza all'ossidazione. La riflettività di questi strati è fondamentale, consentendo un trasferimento di energia per irraggiamento molto ridotto tra i singoli strati, a volte nell'ordine del 5%. Spesso, negli strati di schermatura dalle radiazioni vengono praticate aperture o perforazioni (con un rapporto tipico dello 0,5%-1%) per ridurre la resistenza al vuoto e facilitare l'evacuazione dei gas. Tuttavia, una perforazione eccessiva può indebolire le prestazioni di isolamento. [136], [144], [145], [153] Kralík et al. [172] osserva che l'emissività del metallo è inferiore nella regione criogenica, l'emissività dell'alluminio è di circa 0,0041 a 30 K e supera 0,0053 a temperature superiori a 60 K.

La ricerca condotta da Johnson et al. per la National Aeronautics and Space Administration al Glenn Research Center [144] indica che il foglio di alluminio, quando

utilizzato come riflettore, interagisce con l'ossigeno creando uno strato di ossidazione che ne influenza drasticamente l'emissività infrarossa. Inoltre, i fogli di argento e rame si ossidano facilmente, richiedendo un rivestimento antiossidante.

Tra gli strati di schermatura antiradiazioni si trovano gli strati distanziatori. Questi sono realizzati con materiali a bassa conduttività termica e la loro funzione principale è quella di ridurre al minimo la conduzione solida tra riflettori adiacenti. L'interazione tra il distanziatore e gli strati di schermatura antiradiazioni è idealmente limitata a un contatto puntiforme o lineare per ridurre l'area di contatto e quindi la conduzione solida. I materiali distanziatori più comuni includono carta in fibra di vetro, carta non tessuta, tessuto non tessuto in poliestere, rete di nylon e rete in Dacron. Nylon e rete in Dacron sono attualmente tra i materiali più comuni per gli strati distanziatori. La struttura a rete non solo impedisce il contatto tra gli strati di schermatura adiacenti, ma contribuisce anche a ridurre il peso complessivo dell'MLI. Alcuni progetti rinunciano persino a uno strato distanziatore separato, creando invece grinze o cavità direttamente sugli strati di schermatura antiradiazioni per ridurre la conduzione solida. Sono stati esplorati distanziatori più avanzati, come le microsfere di vetro cave (HGM) e distanziatori senza contatto interstrato realizzati in materiali come il polietereterchetone (PEEK). Inoltre, gli strati distanziatori possono incorporare materiali con prestazioni di adsorbimento, come carta caricata di carbone, carta a setaccio molecolare o carta di allumina, per aiutare ad assorbire i gas rilasciati dai materiali e mantenere il livello di vuoto. [138], [145], [147], [153]

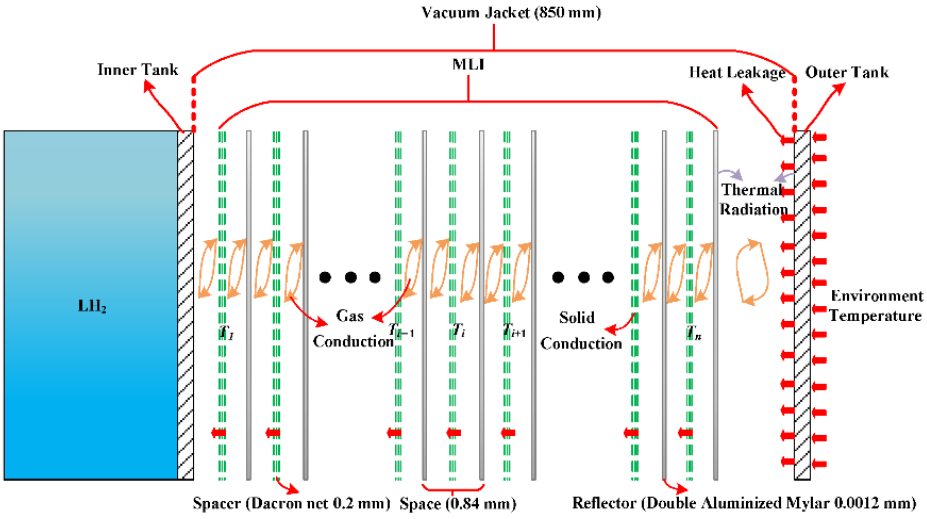


Figura 2.9 rappresentazione schematica di un MLI [160]

Gli strati distanziatori devono idealmente avere una superficie ruvida o punteggiata (pitted) per ridurre al minimo l'area di contatto. Un distanziatore con struttura a rete non solo può impedire il contatto, ma anche ridurre il peso complessivo dell'MLI. Gli strati distanziatori possono anche essere rimossi in applicazioni con massa o spazio limitati, sfruttando le pieghe o gli avvallamenti sugli schermi di radiazione per ridurre la conduzione solida. Le microsfere di vetro cave (HGM) sono state proposte come potenziale materiale distanziatore, offrendo proprietà come impermeabilità, resistenza all'umidità, ignifugazione, resistenza al gelo ed eccellente stabilità termica. [138], [145], [153]

Il modo in cui questi strati vengono assemblati è fondamentale per le prestazioni del sistema MLI. In genere, il sistema MLI viene installato avvolgendolo attorno al contenitore interno di un serbatoio o componente criogenico a doppia parete. L'intero assemblaggio viene quindi racchiuso in una camicia da vuoto e lo spazio tra i confini interno ed esterno viene evacuato per raggiungere il livello di vuoto desiderato. Gli strati devono essere adeguatamente supportati, un aspetto che i materiali distanziatori aiutano a fare. Il fissaggio del mantello MLI al serbatoio prevede diverse tecniche, tra cui perni e attacchi, che possono fungere da carichi termici diretti sul serbatoio e richiedono un'attenta progettazione. Le giunzioni, dove i mantelli MLI si incontrano, sono spesso create sovrapponendo gli strati, raddoppiando di fatto la densità degli strati in quelle aree. Le penetrazioni, necessarie per tubazioni, strumentazione o supporti strutturali, sono punti critici in cui il calore può bypassare l'isolamento e richiedono tecniche di integrazione specifiche per ridurre al minimo questo carico termico parassita. Ad esempio, l'utilizzo di materiali come la criolite può contribuire a tamponare queste penetrazioni. [144], [147], [160]



Figura 2.10 Assemblaggio di un sistema MLI [147]

L'MLI potrebbe cedere dopo l'avvolgimento, determinando una maggiore densità degli strati nella parte superiore rispetto a quella inferiore. [145] L'uso di nastri in velcro o alluminio durante l'avvolgimento può comprometterne le prestazioni. I test condotti da Johnson et al. [144] hanno rilevato che anche la cucitura meno performante ha comportato solo circa il 5% di perdite di calore in più rispetto alla cucitura più performante a 50 strati, e l'impatto delle cuciture si riduce con l'aumentare del numero di strati.

Le prestazioni dell'MLI sono significativamente influenzate da diversi fattori, tra cui la pressione del vuoto tra gli strati, il numero di strati e la densità degli stessi. Il vuoto spinto, in genere inferiore a 10-2 Pa o addirittura inferiore a 0,1 Pa, è fondamentale per ridurre al minimo la conduzione del gas, che aumenta rapidamente a pressioni più elevate. Il numero di strati influisce sulle prestazioni di isolamento, ma non si tratta di una semplice relazione lineare; studi suggeriscono che esista un numero ottimale di strati di schermatura dalle radiazioni, oltre il quale l'aggiunta di ulteriori strati potrebbe non migliorare significativamente le prestazioni o addirittura peggiorarle a causa di fattori come l'aumento dell'area di trasferimento del calore o il deterioramento del vuoto all'interno degli strati. Ad esempio, per i serbatoi criogenici che operano a temperature inferiori a 77 K, Jacob et al. [173] ha rilevato che circa 40-50 strati sono ottimali, mentre Yu et al. [160] giunge alla conclusione che per un serbatoio di idrogeno liquido da 4000 m^3 sono stati scelti 50 strati in base alle prestazioni e al costo. [144], [145], [160]

Il numero ottimale di strati di schermatura dalle radiazioni è un aspetto da non sottovalutare della progettazione. Le prestazioni di isolamento in genere non possono essere ottenute con un numero limitato di strati. Tuttavia, le prestazioni dell'MLI non aumentano all'aumentare del numero di strati. Chen et al. [145] indica che esiste un valore o un intervallo ottimale e spiega che all'aumentare del numero di strati, una permeabilità ai gas limitata può portare a una maggiore quantità di gas residuo tra gli strati dopo il vuoto, indebolendo le prestazioni di isolamento. Analogamente, Yu et al. [160] osserva che aumentare il numero di strati oltre un valore adeguato non ha un effetto significativo sulle prestazioni di isolamento, ma aumenta significativamente i costi di produzione.

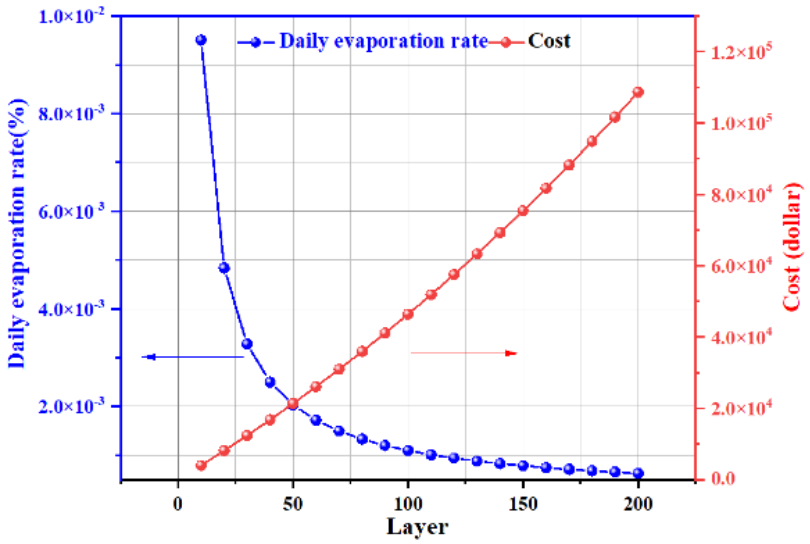


Figura 2.11 all'aumentare del numero degli strati, le prestazioni migliorano con un andamento asintotico [160]

Sebbene il sistema MLI tradizionale utilizzi una densità di strati uniforme (numero di strati per unità di spessore), sono state sviluppate delle varianti per ottimizzare le prestazioni. Una di queste varianti è l'isolamento multistrato a densità variabile (Variable Density Multi-Layer Insulation, VD-MLI). Questa progettazione regola la spaziatura tra gli strati lungo lo spessore dello strato isolante. Questo approccio si basa sulla consapevolezza che diversi meccanismi di trasferimento del calore prevalgono nelle diverse regioni dell'isolamento; la conduzione solida tende ad essere più significativa vicino al confine freddo, mentre l'irraggiamento è più dominante vicino al confine caldo. Aumentando la densità degli strati (avvicinando gli strati) nelle regioni in cui la conduzione solida è predominante e regolando la densità altrove, il VD-MLI può migliorare significativamente le prestazioni dell'isolamento rispetto all'isolamento

multistrato a densità uniforme. La spaziatura nei sistemi VD-MLI è spesso controllata aggiungendo strisce distanziatrici di diverso spessore, tipicamente realizzate ripiegando un materiale distanziatore come la rete Dacron. [145], [153]

Studi sperimentali e di modellazione hanno dimostrato che la regolazione della densità degli strati, in particolare l'aumento degli strati distanziatori vicino al limite freddo e degli strati di radiazione vicino al limite caldo, può ridurre la dispersione termica rispetto a un MLI a densità uniforme. [145] Ad esempio, Wang et al. [174] ha ottenuto un flusso termico di 0,31 $W/m^2 \cdot K$ per il VDMLI rispetto a 0,71 $W/m^2 \cdot K$ per un MLI uniforme con 45 strati, con un miglioramento del 56%.

Altre varianti si concentrano sull'integrazione dell'MLI con gli elementi strutturali o sull'adattamento a diversi ambienti. L'Integrated MLI (IMLI) e il Load Bearing MLI (LB-MLI) sono esempi sviluppati da organizzazioni come Quest Thermal Group. Questi sistemi sono progettati per fornire capacità strutturale, ad esempio per il trasporto di camicie sottovuoto. Questo obiettivo viene raggiunto utilizzando distanziatori portanti specializzati, come distanziatori a tripode o a doppio tripode, disposti a griglia (ad esempio, quadrati di circa 2,5 o 5 cm) per supportare i carichi meccanici e al contempo fornire isolamento. Il sistema LB-MLI è stato sviluppato specificamente in risposta all'esigenza di sistemi MLI autoportanti. [144]

Per condizioni di basso vuoto o non vuoto, il Kennedy Space Center della NASA ha sviluppato sistemi come il Layered Composite Insulation (LCI) e il Layered Composite Extreme (LCX). Il sistema LCI è progettato per ambienti di vuoto leggero, con buone prestazioni nell'intervallo da 1 a 10 torr (circa 133-1330 Pa), dove la conduzione del gas è dominante. Il sistema LCX, invece, è progettato per ambienti a pressione ambiente, comprese condizioni difficili ed esposte. Questi sistemi combinano materassini in aerogel, che offrono prestazioni superiori a pressione ambiente, con strati barriera radianti comprimibili. Il sistema LCX, in particolare, è noto per la sua robustezza, la capacità di gestire forme complesse e la traspirabilità, rendendolo adatto ad applicazioni che in precedenza erano difficili o poco pratiche da isolare. [163], [175], [176]

Infine, pur non essendo una variante del sistema MLI in sé, i sistemi MLI sono spesso integrati con uno schermo a raffreddamento evaporativo (Vapor-Cooled Shield, VCS) per migliorare significativamente le prestazioni di isolamento, in particolare per i serbatoi di idrogeno liquido. Il VCS è uno schermo termico posizionato all'interno degli strati del

sistema MLI che intercetta il calore prima che raggiunga il serbatoio freddo, utilizzando il vapore di evaporazione del fluido criogenico che scorre attraverso i canali dello scudo per dissiparlo. Questa integrazione è una strategia cruciale per lo sviluppo di progetti a bassa dispersione di calore per i serbatoi criogenici. Il VCS funziona consentendo al gas di ebollizione (BOG) del serbatoio di stoccaggio di fluire tra i materiali isolanti, assorbendo la dispersione di calore. Il posizionamento ottimale e il numero di VCS influiscono sulle prestazioni. Per i serbatoi di LH2, l'aggiunta di catalizzatori di conversione dell'idrogeno da para a orto all'interno della serpentina del VCS può migliorare ulteriormente l'effetto isolante, poiché il processo di conversione da para a orto assorbe calore. [145], [146], [160]

2.2.2 Perlite

La perlite è un materiale frequentemente utilizzato per l'isolamento termico in applicazioni criogeniche, in particolare per i serbatoi di stoccaggio stazionari, compresi quelli progettati per l'idrogeno liquido. Si tratta di un materiale granulare sfuso o un isolante in polvere. La perlite grezza è un vetro siliceo vulcanico che, riscaldato alla temperatura corretta, si espande creando particelle cellulari leggere o "bolle". [136] [147] [151] [177]

Come isolante criogenico, la perlite è comunemente utilizzata come materiale di riempimento per riempire lo spazio anulare tra le pareti interne ed esterne dei contenitori criogenici a doppia parete. [136] [178] Questo spazio anulare viene generalmente mantenuto in condizioni di sottovuoto allo scopo di ridurre al minimo le perdite termiche per conduzione e irraggiamento. La perlite è stata utilizzata per l'isolamento criogenico fin dagli anni '30. Negli anni '60, per esempio, i serbatoi di stoccaggio di idrogeno liquido della NASA erano isolati con essa. [147] [151] L'intervallo di densità tipico raccomandato per l'isolamento in perlite in applicazioni criogeniche non sottovuoto o a bassa temperatura è compreso tra 48 e 72 kg/m³, mentre le densità criogeniche tipiche variano da 55 a 75 kg/m³. [178] [177] La perlite di grado criogenico presenta in genere un colore che va dal bianco neve al bianco grigiastro, un massimo dello 0,1% di materiali organici, un contenuto di umidità massimo dello 0,5% e una distribuzione granulometrica tale per cui il 90-100% passa attraverso una maglia n. 16 (1,18 mm) e lo 0-10% passa attraverso una maglia n. 100 (0,15 mm). Il diametro medio delle particelle per una perlite utilizzata

nei test sottovuoto è di circa 0,5 mm. La perlite ha un punto di rammollimento compreso tra 870 e 1.100 °C e un punto di fusione compreso tra 1.280 e 1.350 °C, inoltre è non combustibile e conforme alle normative antincendio. [136] [178] [177]

L'isolamento in perlite viene utilizzato in diversi ambiti, tra cui impianti di separazione dell'aria e relativi serbatoi di stoccaggio. È inoltre ampiamente utilizzato nei serbatoi di stoccaggio e trasporto per liquidi criogenici e idrocarburi liquefatti. Esempi specifici includono serbatoi di stoccaggio per gas naturale liquefatto (GNL), gas di petrolio liquefatto (GPL), ossigeno liquido (LOX), azoto liquido (LIN), argon liquido (LAR), etilene e propilene. Viene utilizzato nelle sezioni cold box delle unità di separazione dell'aria (ASU) per mantenere le basse temperature richieste per la separazione del gas. Nei serbatoi a doppia parete, la perlite viene colata o pompata pneumaticamente nello spazio anulare e durante l'installazione possono essere utilizzate attrezzature vibranti per garantire un corretto assestamento ed evitare vuoti. È possibile utilizzare perlite pre-espansa o perlite espansa in loco. La perlite è considerata economica e facile da maneggiare e installare. [136] [178] [177]

Per quanto riguarda le proprietà termiche, la perlite fornisce risultati affidabili a temperature comprese tra -273 °C e +1000 °C. A pressione atmosferica (10^5 Pa), la conduttività termica della perlite, in prima approssimazione, mostra una dipendenza lineare dalla temperatura. Il trasporto di calore predominante a pressione atmosferica deriva dalla conduzione termica del gas interstiziale tra le particelle, mentre il trasporto di calore per irraggiamento è di ordine trascurabile. In condizioni di alto vuoto ($P < 0,1$ Pa), la conduttività termica effettiva della perlite è dovuta principalmente alla conduzione solida e alla radiazione. I calcoli di Hofmann [136] mostrano che per la perlite in condizioni sottovuoto con una densità di 50 kg/m³ e un diametro medio delle particelle di 0,5 mm a una pressione del gas ≤ 0,1 Pa, i valori medi di conduttività termica misurati variavano da 0,4645 mW/mK (tra 77 K e 185 K) a 1,123 mW/mK (tra 77 K e 272 K). [136] [138] [177]

Nelle applicazioni sottovuoto, il trasferimento di calore all'interno della perlite avviene per conduzione solida, conduzione di gas residuo e irraggiamento. La conduttività termica effettiva nel vuoto è influenzata dalla distribuzione granulometrica delle particelle e dalla struttura di impaccamento. La conduttività termica della perlite è influenzata dal tipo di gas interstiziale presente. [138]

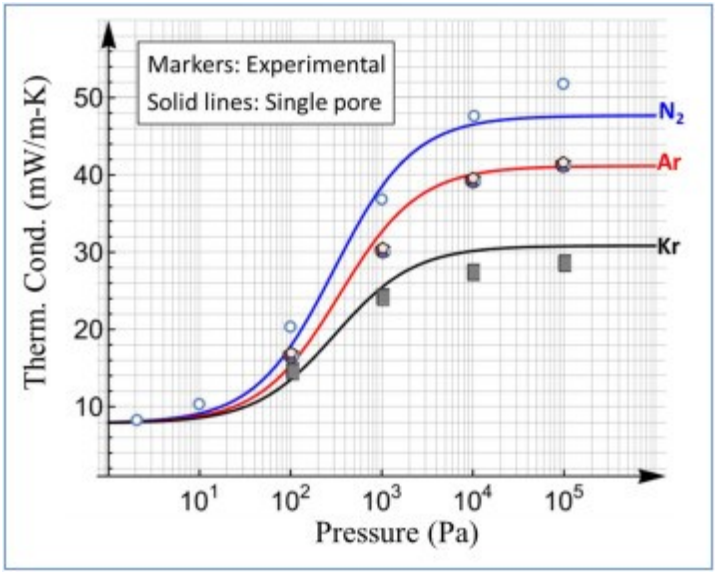


Figura 2.12 conduttività termica della perlite in funzione della pressione, con diversi gas interstiziali. [138]

Rispetto ad altri materiali isolanti, la perlite ha generalmente una conduttività termica maggiore rispetto a quella del MLI a pressioni estremamente basse. Ad esempio, i test condotti presso il Kennedy Space Center della NASA da Fesmire et al. [179] , che hanno confrontato bolle di vetro, polvere di perlite e microsfere di aerogel, hanno dimostrato che le bolle di vetro offrono prestazioni termiche migliori della perlite a tutti i livelli di vuoto testati.

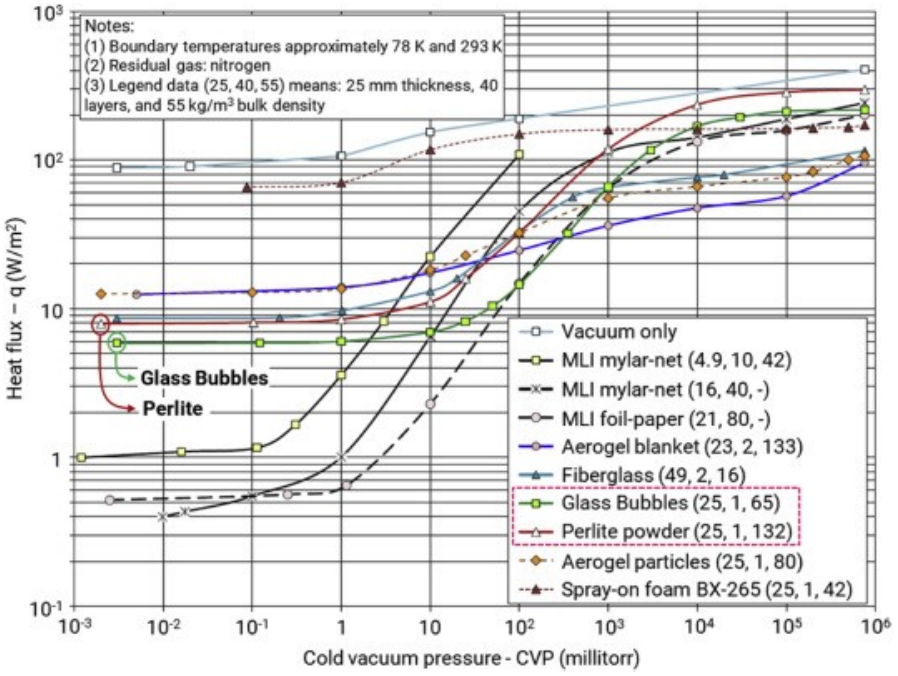


Figura 2.13 Relazione tra flusso di calore e pressione del vuoto a freddo (CVP) per vari materiali isolanti [179]

Tuttavia, la perlite è spesso più conveniente. Una sfida fondamentale con la perlite, in particolare nelle navi da trasporto o nei serbatoi soggetti a cicli termici, è la sua resistenza meccanica. Quando il serbatoio interno si raffredda e si contrae, la perlite può depositarsi nello spazio vuoto risultante. Con il riscaldamento e l'espansione, questa perlite depositata può compattarsi, causando livelli di isolamento sottili e vuoti con cicli ripetuti, che possono aumentare il carico termico. La perlite subisce cambiamenti di forma dopo essere stata sottoposta a riempimento, svuotamento e cicli termici, con conseguente degrado delle prestazioni, a differenza delle bolle di vetro che scorrono liberamente. La perlite è classificata come un prodotto a basso rischio in termini di sicurezza. [178] [177] [147]

Sebbene l'MLI possa offrire una minore dispersione di calore e uno spessore inferiore in condizioni di vuoto medio rispetto a un isolamento solido come la perlite, riempire lo spazio anulare con perlite è spesso più semplice rispetto all'installazione dell'MLI. [146] [151]

2.2.3 Aerogel

Gli aerogel sono materiali solidi mesoporosi, ovvero contenenti all'interno della propria struttura pori di diametro compreso all'incirca tra 2 e 100 nm, tali da permettere il passaggio reversibile di molecole di dimensione confrontabile, caratterizzati da elevata porosità e bassa densità. Sono tra i materiali solidi più leggeri conosciuti. Il materiale viene creato combinando un polimero con un solvente per formare un gel, e successivamente rimuovendo il liquido dal gel, sostituendolo con aria. Questo processo mantiene la forma del gel anche dopo la rimozione del liquido. Questo materiale è considerato uno dei migliori materiali isolanti disponibili. Gli aerogel hanno proprietà uniche grazie alla loro microstruttura altamente porosa, che consiste in una rete di particelle o fibre debolmente impaccate e legate. [137], [165], [180]

La superficie specifica degli aerogel è molto elevata, spesso compresa tra 500 e 1200 m^2/g per gli aerogel di silice. [147] Gli aerogel di carbonio granulare presentano valori ancora più elevati, come 1820 m^2/g (Wei et al.) [181].

Questa nanostruttura è particolarmente efficace per l'isolamento criogenico, poiché le piccole dimensioni dei pori, tipicamente comprese tra 2 e 50 nm, sono paragonabili o inferiori al cammino libero medio delle molecole di gas a temperature criogeniche. Ciò

limita significativamente la conduzione del calore in fase gassosa attraverso un meccanismo noto come diffusione di Knudsen. [180], [182], [183], [184]

In generale, il processo di produzione degli aerogel prevede quattro fasi principali: formazione del sol, gelificazione, invecchiamento ed essiccazione. La tecnica sol-gel viene utilizzata per produrre il sol di silice, una miscela colloidale di particelle di silice formata aggiungendo un catalizzatore basico o acido. La scelta del precursore di silice è fondamentale, con alcossidi di silicio come il tetrametossisilano (TMOS) e il tetraetossisilano (TEOS) comuni per gli aerogel di silice. La gelificazione si verifica quando il sol forma un gel. L'invecchiamento rafforza la rete del gel. La fase finale e più significativa è l'essiccazione del gel, con l'obiettivo principale di preservare la struttura porosa originale riducendo al minimo i danni causati dalle forze capillari. Tra i processi di essiccazione comuni vi sono l'essiccazione a pressione atmosferica (atmospheric pressure drying, APD), l'essiccazione supercritica (supercritical drying, SCD) e la liofilizzazione (freeze drying, FD), con l'APD come il più semplice ed economico. L'estrazione con fluido supercritico è un passaggio chiave che distingue gli aerogel dagli altri materiali porosi. Questo processo prevede l'introduzione di anidride carbonica liquida nel gel, portandola oltre il punto supercritico (dove può essere gassosa o liquida) e quindi espellendola. Questo scambio viene ripetuto per garantire la rimozione di tutti i liquidi. [137], [165]

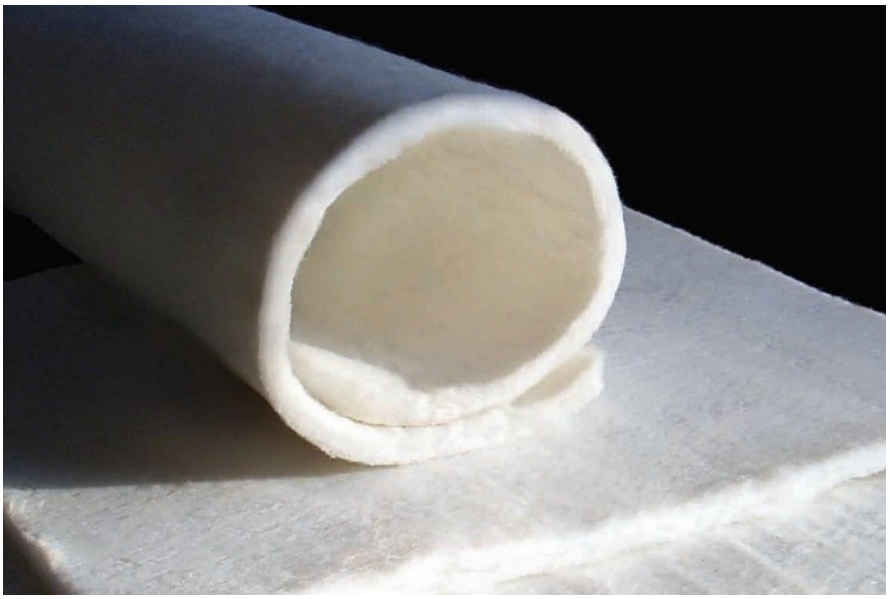


Figura 2.14 Cryogel® della Aspen Aerogels [154]

La NASA e il Lawrence Livermore National Research Lab hanno avuto un ruolo di primo piano nel crescente interesse della comunità scientifica per l'aerogel, con gli scienziati del LLNL che hanno sviluppato l'aerogel più leggero al mondo. Il processo di produzione di aerogel sol-gel è stato reso più sicuro e meno tossico negli anni '80 utilizzando un composto alcossidico più sicuro e passando all'essiccazione con anidride carbonica supercritica invece che con alcol supercritico. [182]

Gli aerogel sono estremamente porosi, con pori tipicamente nell'ordine dei nanometri, il che li rende invisibili all'occhio umano. Questa struttura è ciò che rende gli aerogel così adatti all'isolamento. I pori sono così piccoli che la conduzione del calore in fase gassosa è molto scarsa. Gli aerogel di silice hanno una conduttività termica media di 0,01 W/mK. La conduttività termica minima ottenibile con gli aerogel può essere inferiore a 0,004 W/mK. [182] A titolo di confronto, l'aria stazionaria a 300 K ha una conduttività termica di 0,026 W/mK. [185] La rete di pori interconnessi è composta in gran parte da mesopori con un diametro medio compreso tra 20 e 40 nm. Di conseguenza, gli aerogel sono materiali solidi mesoporosi con elevata porosità e bassa densità. Presentano inoltre trasparenza, un'ampia superficie specifica, bassa conduzione termica e acustica, resistenza meccanica e un'elevata attività di assorbimento. Grazie alla loro elevata porosità (85-99,8% del volume totale), riducono la densità e il peso complessivi dei compositi, aumentando al contempo la resistenza al calore grazie alla bassa conduttività termica. In termini di densità, gli aerogel di silice presentano sia una densità di massa che una densità scheletrica. La densità apparente è il rapporto tra massa e volume, pori inclusi, mentre la densità scheletrica è solitamente vicina a quella della silice amorfa per gli aerogel di silice pura. [137], [165]

Il Laboratorio di Test Criogenici della NASA ha testato la conduttività termica di coperte di aerogel e materiali sfusi in condizioni criogeniche (temperature limite comprese tra 78 K e 293 K). Questi test hanno rivelato che le prestazioni migliorano significativamente al diminuire della pressione, grazie alla ridotta conduzione dei gas nella struttura nanoporosa. Ad esempio, gli aerogel di silice monolitica hanno mostrato una diminuzione della conduttività termica da 9,3 a 3,2 mW/m·K al diminuire della pressione da 1 atm a 0,1 atm. Le forme granulari, come perle o polveri, hanno mostrato una conduttività a pressione ambiente più elevata (15-19,7 mW/m·K), ma sono migliorate anche sottovuoto. [84], [184]

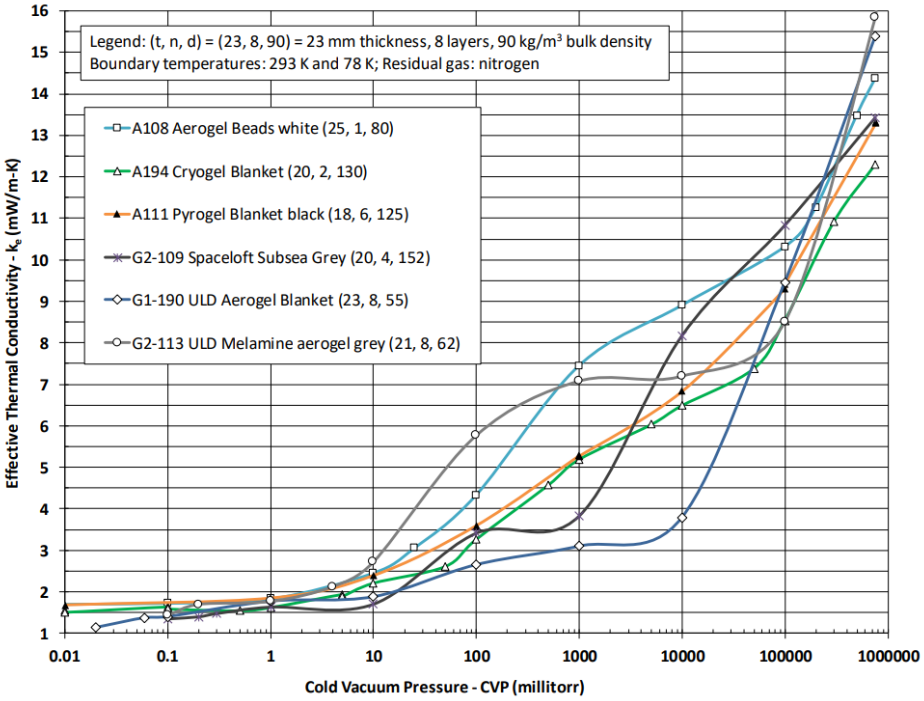


Figura 2.15 variazione della conduttività termica effettiva con pressione del vuoto freddo degli aerogel [184]

Le forme criogeniche di aerogel includono coperte composite flessibili (ad esempio, Cryogel®, Spaceloft®), perle di aerogel e compositi polimerici. Questi vengono utilizzati per serbatoi, condotte, valvole e geometrie complesse in ambienti che vanno dal vuoto leggero alla pressione atmosferica. Il NASA KSC ha studiato soluzioni basate su aerogel per sostituire i SOFI nei sistemi di stoccaggio e lancio criogenici. [84], [154], [163], [176]

Gli aerogel possono assumere varie forme e composizioni. Gli aerogel tradizionali a base di silice sono ampiamente utilizzati. Riempimenti in polvere di aerogel di silice sono spesso utilizzati per applicazioni criogeniche. Tuttavia, gli aerogel di silice pura sono piuttosto fragili a causa della loro limitata connessione e dell'elevata porosità. Per ovviare a questa fragilità, gli aerogel vengono spesso combinati con altri materiali per aumentarne la resistenza meccanica. Gli aerogel vengono tipicamente utilizzati in forma di pellet o in un composito con altri materiali per scopi commerciali. [137], [138], [165] La NASA ha sviluppato metodi innovativi per la creazione di nuovi tipi di aerogel. Ad esempio, un metodo per la creazione di aerogel rinforzati con polimeri, che prevede la modifica della superficie del gel durante la reazione con un polimero per applicare un sottile strato di polimero sulla superficie interna. Questo rafforza notevolmente l'aerogel; Mary Ann Meador, ingegnere chimico ricercatore presso Glenn, ha affermato che un aerogel di silice

rinforzato con polimeri è circa due ordini di grandezza più resistente di un gel di silice della stessa densità. Questi aerogel rinforzati con polimeri mantengono le stesse proprietà isolanti degli aerogel tipici e possono essere traslucidi. Sono molto meno fragili dei tradizionali aerogel di silice. Glenn ha creato molti diversi aerogel arricchiti con polimeri utilizzando vari polimeri e ha collaborato con Aspen Aerogel per combinare un aerogel arricchito con polimeri con fibre per creare un nuovo prodotto. [165]

Gli aerogel stanno emergendo come materiali di grande rilevanza, grazie alla loro bassa conduttività termica e alla facilità di produzione. La loro eccellente efficienza di isolamento termico li rende perfetti isolanti termici. Di conseguenza, è aumentata la domanda di materiali isolanti che possano essere applicati in strati più sottili. Ad esempio, nei dati sperimentali di Huang et al. [186] L'aerogel ha mostrato lo spessore isolante ideale più basso, pari a 3,7 mm, rispetto a XPS (44 mm), EPS (70 mm), schiuma PU (38 mm) e GF (45 mm), in ambito edilizio. L'utilizzo dell'aerogel riduce inoltre potenzialmente le emissioni di carbonio più rapidamente all'aumentare dello spessore rispetto a questi materiali. [137]

I compositi a base di aerogel di silice sono classificati in base al tipo di riempitivo utilizzato. Tra i tipi più comuni figurano i compositi aerogel-fibre, i compositi aerogel-cemento e i compositi aerogel-polimero. Il rinforzo in fibre è un metodo comune per migliorare le caratteristiche meccaniche degli aerogel di silice, sfruttando il supporto scheletrico delle fibre e la loro influenza sull'espansione della frattura. L'inserimento di fibre può rinforzare gli scheletri di aerogel di silice e uniformare le dimensioni delle particelle. Sono stati creati compositi che combinano fibra di vetro con aerogel di silice con elevata resistenza a flessione e compressione e bassa conduttività termica, sebbene sia difficile ottenere un'elevata percentuale di composito di aerogel di silice con eccellenti qualità di isolamento termico e resistenza meccanica. [137]

L'aerogel ha trovato ampia applicazione nei sistemi di isolamento termico criogenici. Questi sistemi soddisfano un'ampia gamma di requisiti e richiedono prestazioni elevate. I materiali a base di aerogel vengono utilizzati in materassini compositi flessibili, particelle di riempimento sfuse e compositi polimerici in ambienti sottovuoto e non. Vengono inoltre utilizzati come materiali distanziatori nei sistemi di isolamento multistrato. I sistemi di aerogel stratificati offrono capacità termiche e strutturali

combinate per sistemi criogenici in design con camicia sottovuoto o applicati esternamente. [84]

Esempi di sistemi di isolamento a base di aerogel includono quelli utilizzati per applicazioni di gas naturale liquefatto (111 K), ossigeno liquido (90 K), azoto liquido (77 K), idrogeno criocompresso (~40 K) e idrogeno liquido (20 K). I sistemi di isolamento in aerogel sono stati esplorati dal Kennedy Space Center (KSC) della NASA per i serbatoi dello stadio superiore di LH2. Il materiale di rivestimento in aerogel, robusto e flessibile, è stato studiato dal Laboratorio di Test Criogenici del KSC. Il rivestimento in aerogel offre prestazioni superiori in ambienti a pressione ambiente rispetto all'isolamento in schiuma spray (SOFI), con una conduttività termica effettiva inferiore di circa il 33%. La sua robustezza può proteggere gli strati di MLI più fragili durante la risalita. Un'ulteriore caratteristica è l'eccellente capacità di adsorbimento a temperature criogeniche grazie alla sua struttura nanoporosa e all'elevata area superficiale (~1000 m^2/g). Assorbe facilmente gas di fondo come l'aria. La rapida esposizione al vuoto, come durante la risalita di un razzo, provoca il desorbimento del gas intrappolato, producendo un effetto di raffreddamento. Swanger e Guerrero Nacif hanno riportato risultati di test che dimostrano che questo effetto di raffreddamento da desorbimento è sufficiente a eliminare il carico termico su una massa fredda di LN_2 e a refrigerare ulteriormente il liquido al di sotto del suo punto di ebollizione. [84], [154]

Gli aerogel vengono utilizzati anche in sistemi di isolamento ibridi come LCI (Layered Composite Insulation) e LCX, sviluppati per ambienti a vuoto leggero e a pressione ambiente. Questi sistemi combinano materassini di aerogel con strati riflettenti per migliorare le prestazioni termiche in condizioni di vuoto non ideali, in particolare per l'isolamento di serbatoi criogenici a terra. [154], [163]

L’aerogel può essere usato in diverse forme. Le microsfere di aerogel sono state testate come isolante termico criogenico come soluzione alternativa alle microsfere di vetro, o bolle di vetro. Scholtens et al. [155] hanno anche testato bolle di vetro, polvere di perlite e microsfere di aerogel come materiali isolanti di riempimento utilizzando un criostato cilindrico presso il NASA KSC, con limiti di 78 K e 293 K e azoto come gas residuo. Il loro confronto al microscopio ha mostrato dimensioni approssimative: bolle di vetro ~65 μm, polvere di perlite ~600 μm e microsfere di aerogel ~2000 μm. Hanno riferito che le bolle di vetro offrono prestazioni termiche migliori della perlite a tutti i livelli di vuoto

testati. Le bolle di vetro offrono anche prestazioni migliori delle microsfere di aerogel dal vuoto spinto al vuoto debole. Tuttavia, oltre i 133 Pa (1.000 millitorr), le microsfere di aerogel offrono prestazioni significativamente migliori rispetto a bolle di vetro e perlite. [155], [170]

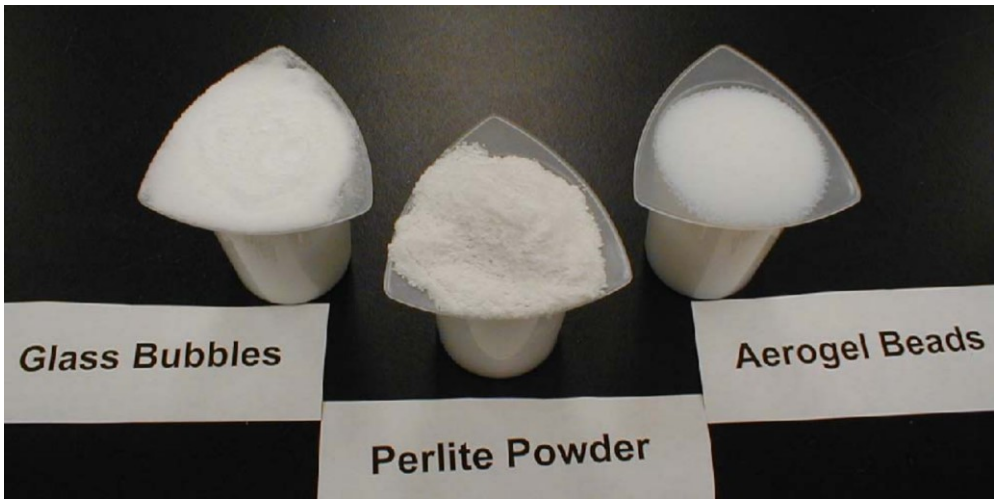


Figura 2.16 confronto tra microsfere di vetro, polvere di perlite e perline di aerogel [170]

Gli aerogel di carbonio sono una nuova classe di materiali aerogel nanoporosi con caratteristiche simili agli aerogel di silice, tra cui elevata area superficiale specifica, bassa densità, porosità estremamente elevata (dall'80% al 99%) e bassa conduttività termica. Possiedono inoltre le proprietà di degradabilità tipiche dei materiali organici e la resistenza agli acidi/alcali tipica dei materiali al carbonio. La stabilità termica e le eccellenti proprietà di isolamento termico degli aerogel di carbonio li rendono promettenti per condizioni estreme. Sono utilizzati in apparecchiature industriali che richiedono un elevato isolamento termico, nonché in veicoli spaziali e velivoli ad altissima velocità che richiedono materiali isolanti ad alte prestazioni. Gli aerogel di carbonio sono efficaci materiali isolanti ad alta temperatura in atmosfera inerte e sotto vuoto. Wei et al. [181] hanno misurato la conduttività termica di aerogel di carbonio granulari in atmosfere di azoto e argon a pressioni da 10^{-4} Pa a 30 MPa. Hanno scoperto che la conduttività termica era significativamente influenzata dalla pressione, stabile al di sotto di 100 Pa e aumentava rapidamente tra 100 Pa e 5 MPa, rallentando a pressioni più elevate. Il materiale è costituito da particelle sferiche regolari con pori interni di circa 1,8-2,0 nm e mesopori di 2-5 nm. I pori di 2-5 nm, distribuiti all'interno di particelle micrometriche, si formano tra le particelle sferiche, indicando un tipico materiale a doppia distribuzione porosa. Ad alta pressione (>10 MPa), la conduttività termica effettiva è aumentata ed è

risultata coerente con la tendenza della conduttività termica dei gas nello spazio libero, suggerendo che il confinamento della struttura vuota sulle molecole di gas potrebbe essere trascurato. Sono stati sviluppati anche aerogel a base di carbonio a partire da alginato di ammonio e acido fitico, naturalmente abbondanti, che mostrano eccellenti prestazioni di isolamento termico. Aerogel di carbonio tubolari sono stati preparati a partire da fibre di kapok, che mostrano una migliore resistenza meccanica e un migliore isolamento termico grazie alla loro struttura tubolare. [181], [183]

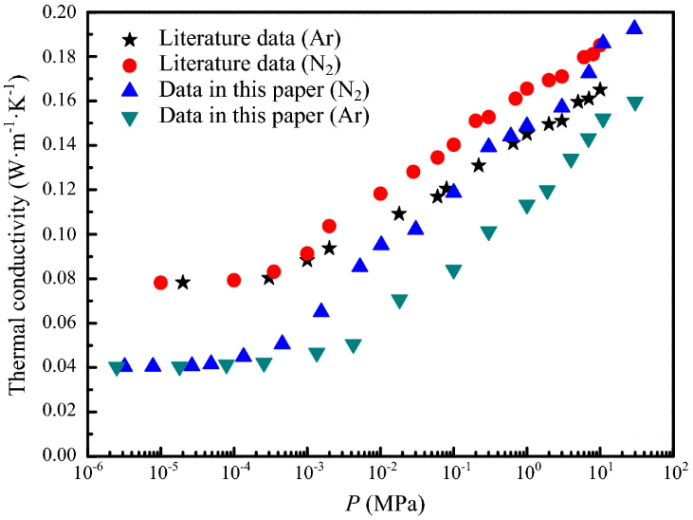


Figura 2.17 conduttività termica misurata da Wei et al. [181] in un'atmosfera di azoto e argon. "literature data" è riferito a Schiffres et al [187]

Gli aerogel metallici hanno iniziato a essere esplorati negli anni 2000. Nel 2005 sono stati sviluppati aerogel di ossido metallico e nel 2009 è stato scoperto il primo vero aerogel metallico, un aerogel di ferro miscelato con carbonio e ossido metallico. [182] Migliorare la stabilità termica degli aerogel di silice è fondamentale per ampliarne il campo di applicazione, in particolare nei settori che richiedono isolamento termico in condizioni estreme. Le strategie includono il drogaggio chimico, la modifica superficiale e l'utilizzo di materiali compositi. Il drogaggio eteroatomico con elementi come Al, Zr, Y e Cu può migliorare la stabilità termica formando legami Si-O-M più stabili. La ricerca di Shalygin et al [188] mostra che gli aerogel di silice drogati con allumina mostrano una maggiore stabilità termica derivante da legami Al-O-Si più forti e punti di fusione più elevati. La sostituzione di Si4+ con Al3+ può indurre cariche negative localizzate, generando una repulsione elettrostatica che limita la formazione di strozzature nelle nanoparticelle e migliora la stabilità termica. Anche gli aerogel di silice drogati con zirconio mostrano una

maggiore stabilità termica. Tuttavia, l'introduzione di altre fasi può aumentare la conduttività termica e la densità, riducendo le prestazioni di isolamento. [180]

Sebbene l'aerogel di silice monolitico sia intrinsecamente fragile, sono state sviluppate diverse forme fisiche, ciascuna adatta a diverse applicazioni. Queste forme includono particelle di riempimento in massa (come polveri e granuli), coperte flessibili e compositi. Una forma fisica comune è quella delle particelle di riempimento in massa, che comprendono sia polveri che granuli. La polvere di aerogel, disponibile in commercio con nomi commerciali come Nanogel di Cabot Corporation, e i granuli di aerogel vengono utilizzati come riempitivi in polvere, in particolare per applicazioni criogeniche. Tra i nuovi materiali di riempimento in massa attualmente allo studio per applicazioni criogeniche figurano i granuli di aerogel opacizzanti prodotti da Cabot e i granuli compositi di aerogel prodotti da Aspen Aerogels. Queste forme di particelle vengono talvolta utilizzate anche in prodotti commerciali, sia in forma di pellet che in combinazione con altri materiali come composito. Rispetto agli aerogel monolitici, l'aerogel granulare, a pressione ambiente con una compressione modesta, presenta una conduttività termica significativamente più elevata, e la sua riduzione si verifica a pressioni del gas molto inferiori. [138], [154], [155], [165], [184]

Le coperte composite flessibili rappresentano un'altra importante categoria di materiali aerogel disponibili in commercio. Lo sviluppo di materiali per coperte in aerogel è stato avviato dalla NASA e da Aspen Systems (ora Aspen Aerogels) negli anni '90 per rispondere alla necessità di sistemi di isolamento criogenico migliorati. Da allora Aspen ha commercializzato questi prodotti, come la linea Cryogel®, offrendo diverse opzioni sia per basse che per alte temperature. Una coperta in aerogel è essenzialmente un composito in cui una matrice di fibre non tessute viene incapsulata con aerogel di silice tramite il processo sol-gel e l'essiccazione supercritica. Questa imbottitura fornisce struttura, rendendo il materiale robusto e flessibile, consentendogli di essere avvolto attorno a oggetti e tagliato in forme complesse, a differenza del fragile aerogel di silice monolitico. Queste coperte hanno spesso uno spessore di 10 mm, ma sono disponibili dimensioni maggiori per avvolgere pareti curve o adattarsi a spazi ristretti, rendendole ideali per progetti di ristrutturazione e spazi ristretti. Possono essere fissate con malta, graffette, tasselli, adesivi o stratificate per creare un isolamento più spesso. Tra gli esempi specifici menzionati figurano l'isolamento Spacetherm, un materiale composito in aerogel, Spaceloft, Pyrogel, progettato per applicazioni industriali ad alta temperatura

come l'isolamento di tubi del vapore (fino a 650 °C), e Cryogel, configurato per temperature estremamente basse, utilizzato in applicazioni criogeniche, sub-ambientali e a ciclo freddo (fino a 125 °C). Wraptherm è un tipo di materassino isolante progettato per aumentare l'ermeticità delle facciate degli edifici. [84], [154], [182]

Oltre a particelle e coperte, gli aerogel sono ampiamente utilizzati in vari compositi. Gli scienziati combinano gli aerogel con altri materiali per rafforzarne la fragile struttura o li utilizzano come riempitivi all'interno di una matrice composita. Esempi comuni includono compositi aerogel-fibre, compositi aerogel-cemento e compositi aerogel-polimero. Il rinforzo in fibre, utilizzando materiali come fibre di vetro, fibre di carburo di silicio, fibre di carbonio e nanofili di silice, è un metodo frequente per migliorare le proprietà meccaniche degli aerogel. I compositi aerogel-fibre hanno dimostrato buone proprietà di conduttività meccanica e termica e vengono utilizzati in edilizia. Nei materiali cementizi come cemento leggero, calcestruzzo cellulare e malta, gli aerogel vengono comunemente incorporati come aggregati e riempitivi fini. Il calcestruzzo di aerogel può fungere da elemento strutturale, mentre la malta e il calcestruzzo cellulare arricchiti di aerogel vengono utilizzati come strati termoisolanti, intonaci, blocchi o pannelli. Anche i compositi aerogel-polimero vengono sviluppati integrando gli aerogel in matrici polimeriche. [137]

2.2.4 Schiume

I materiali isolanti criogenici svolgono un ruolo fondamentale nello stoccaggio e nel trasporto di gas liquefatti come l'idrogeno liquido (LH_2) e il gas naturale liquefatto (GNL) attraverso diverse modalità di trasporto. [55] Le temperature estremamente basse di questi fluidi criogenici – circa -162 °C per il GNL e -253 °C per l'LH_2 – richiedono materiali isolanti specializzati in grado di mantenere la loro integrità strutturale e le prestazioni termiche anche in presenza di forti gradienti termici. [189] Questa sezione di tesi esamina i materiali isolanti in schiuma adatti agli ambienti criogenici, con particolare attenzione alla loro applicazione nei sistemi di trasporto terrestre, ferroviario e marittimo. [190]

2.2.4.1 Schiume di poliuretano

Per schiume di poliuretano (PU) ci si riferisce a un'ampia classe di polimeri caratterizzati da legami uretanici (-NH-COO-) nella loro struttura molecolare, sebbene in contesti di isolamento termico è comunemente usato per denotare la schiuma di poliuretano rigida.

[191] La schiuma di PU rigida ha una struttura prevalentemente a celle chiuse formata dalla reazione tra componenti di poliolo e isocianato, creando una matrice polimerica termoindurente che intrappola gas a bassa conduttività termica all'interno delle sue celle. [152] Nelle applicazioni criogeniche, il contenuto di celle chiuse supera il 90%, fornendo un'eccellente resistenza alla permeabilità di gas e umidità. [192]

La produzione di schiuma di poliuretano prevede una reazione esotermica tra poliolo e isocianato in presenza di catalizzatori, tensioattivi e agenti espandenti. [193] Le formulazioni moderne utilizzano HFC, HFO o pentano come agenti espandenti, che evaporano durante la polimerizzazione e formano la matrice cellulare della schiuma. [194] Per il PU di grado criogenico, il processo deve essere attentamente controllato per garantire dimensioni cellulari uniformi e una corretta reticolazione, entrambi fattori che influiscono significativamente sulla stabilità dimensionale a temperature molto basse [152].

La schiuma poliuretanica presenta una conduttività termica eccezionalmente bassa a temperature criogeniche, compresa tra 0,019 e 0,024 W/m·K alle temperature medie rilevanti per il GNL [195]. Studi condotti da Ishikawajima-Harima Heavy Industries utilizzando un metodo cilindrico costante hanno confermato che la conduttività termica diminuisce con la temperatura, ma è influenzata dalla densità della schiuma. In alcune condizioni sperimentali, l'evacuazione dei gas dalle celle di schiuma ha ulteriormente ridotto la conduttività fino al 70%, come dimostrato da Tseng et al. [152]

La stabilità dimensionale durante il ciclo criogenico è un fattore importante per le prestazioni di isolamento. Secondo Deng e Xu, il comportamento dell'espansione termica tra 20 e 270 K varia inversamente alla densità. [195] Per l'isolamento interno si preferiscono schiume ad alta densità, 100–140 kg/m³, grazie alla migliore stabilità dimensionale durante il ciclo. [55] Stabilizzanti come additivi o rinforzi in fibra di vetro possono ridurre ulteriormente il restringimento e le crepe sotto ripetute sollecitazioni termiche. [194]

Dal punto di vista meccanico, la schiuma PU rimane adeguata alle temperature criogeniche, con una resistenza alla compressione compresa tra 0,3 e 0,5 MPa a seconda della densità [55]. I test svolti dalla NASA su una schiuma da 34,4 kg/m³ hanno dimostrato che l'integrità strutturale è stata mantenuta attraverso la simulazione di vibrazioni ed esposizione termica tipica delle condizioni di lancio o trasporto [189]. La

morfologia a celle chiuse della schiuma svolge un ruolo chiave nella resistenza alla compressione e al taglio a basse temperature. [196]

Nonostante le elevate prestazioni termiche e meccaniche, la permeabilità al vapore della schiuma PU rimane una limitazione notevole. In ambienti criogenici, la penetrazione dell'umidità può portare al congelamento interno, degradando le prestazioni di isolamento e causando danni meccanici. [197], [198] Mentre gli additivi idrofobici possono ridurre la permeabilità, le barriere al vapore esterne sono comunque essenziali per la durabilità a lungo termine [197]. L'infiammabilità è un altro ostacolo, soprattutto nelle applicazioni con l'idrogeno. Il PU è intrinsecamente combustibile e quindi richiede ritardanti di fiamma per la maggior parte degli usi. I tradizionali additivi alogenati vengono sostituiti da alternative a base di fosforo o inorganiche a causa di preoccupazioni per la salute e l'ambiente. [199]

Standard come l'ASTM E84 sono comunemente utilizzati per valutare la propagazione della fiamma e lo sviluppo di fumo. [192] Dal punto di vista della conformità, la schiuma PU utilizzata in criogenia dovrebbe soddisfare la norma ASTM C518 per la conduttività termica, la norma ASTM C177 per i test con piastra calda protetta e, più specificamente, la norma ASTM C1774 per i sistemi di isolamento criogenico. [200], [201], [202] Anche la norma ISO 12241 è rilevante per gli standard di progettazione e calcolo nell'isolamento industriale. [203] In termini pratici, la schiuma PU è apprezzata per le sue eccellenti prestazioni termiche, il costo relativamente basso e la versatilità dei metodi di applicazione come la spruzzatura o lo stampaggio. [55] La schiuma PU rinforzata (R-PUF) ha dimostrato affidabilità nei sistemi di trasporto di GNL marittimi [193], ma gli svantaggi includono il potenziale restringimento durante i cicli di riscaldamento, la permeabilità al vapore e l'infiammabilità, soprattutto con l'invecchiamento. [192], [195]

2.2.4.2 Schiuma di poliisocianurato (PIR)

La schiuma di poliisocianurato (PIR) rappresenta un progresso rispetto alla tradizionale schiuma poliuretanica, in quanto presenta una struttura chimica modificata con anelli di isocianurato che ne migliorano la stabilità termica e la resistenza al fuoco. [204]

La schiuma PIR viene prodotta attraverso un processo simile a quello della schiuma PU, che prevede la reazione di componenti di poliolo e isocianato. Tuttavia, utilizza un rapporto di isocianato più elevato e impiega polioli derivati dal poliestere anziché polioli di polietere. La reazione avviene a temperature elevate, consentendo all'isocianato di

auto-reagire inizialmente e formare anelli di isocianurato prima di interagire con il poliolo. [205] Per creare la struttura a celle chiuse, vengono introdotti agenti espandenti come pentano o idrofluoroolefine (HFO), mentre i catalizzatori regolano la cinetica di reazione per favorire la formazione di isocianurato. [206]. Per il PIR di grado criogenico, formulazioni specializzate possono incorporare stabilizzanti o agenti rinforzanti per migliorarne le prestazioni. [207]

Le prestazioni di isolamento termico sono uno dei principali vantaggi della schiuma PIR. In genere ha una conduttività termica tipica tra 0,022 e 0,035 W/m·K a temperatura ambiente, [208], con prestazioni che migliorano ulteriormente a livelli criogenici. Ciò rende il PIR adatto per applicazioni GNL. La bassa conduttività termica deriva sia dalla struttura cellulare fine che dai gas a bassa conduttività intrappolati al suo interno, come gli isomeri del pentano comunemente utilizzati nelle formulazioni europee, che contribuiscono a raggiungere valori fino a 0,024 W/m·K. [209]

La stabilità dimensionale sotto cicli criogenici è un altro aspetto in cui la schiuma PIR supera le prestazioni del PU convenzionale. La rete di isocianurati altamente reticolata offre una resistenza superiore alla contrazione e all'espansione durante ripetuti cicli termici. [207] Le schiume PIR di grado criogenico mantengono variazioni dimensionali lineari inferiori all'1% quando sottoposte a cicli tra temperatura ambiente e temperatura criogenica, una caratteristica fondamentale per preservare l'integrità dell'isolamento nei sistemi GNL e LH_2. [207]

Anche in termini di resistenza meccanica, la schiuma PIR presenta vantaggi. La sua resistenza alla compressione a temperature criogeniche è superiore a quella della schiuma PU standard. Ad esempio, Kim et al. [207] è stato riportato che il PIR rinforzato con fibra di vetro tritata (CGR-PIF) ha mostrato miglioramenti significativi nella resistenza alla compressione a basse temperature. Le formulazioni PIR ottimizzate possono raggiungere resistenze alla compressione di circa 0,32 MPa, sufficienti per la maggior parte delle applicazioni di isolamento industriale. [206] Un ulteriore rinforzo con fibre di vetro o altri additivi strutturali può estendere questo intervallo di prestazioni. [207]

La schiuma PIR è anche altamente resistente all'umidità, grazie alla sua struttura prevalentemente a celle chiuse. Studi di Schwartz et al. hanno dimostrato che le schiume poliisocianurate mantengono un assorbimento d'acqua minimo durante test isotermici, senza accumulo di umidità misurabile negli esemplari testati. Ne risultano prestazioni

superiori nella resistenza alla trasmissione del vapore nella maggior parte delle condizioni operative. [210] Tuttavia come altre schiume in ambienti criogenici, i sistemi PIR richiedono comunque barriere al vapore esterne per impedire l'ingresso di umidità per lunghi periodi, in particolare in ambienti ad alta umidità come il trasporto marittimo. [198] Per quanto riguarda la resistenza al fuoco, test condotti secondo standard ASTM E84 su pannelli PIR hanno mostrato indici di propagazione della fiamma compresi tra 0-25, corrispondenti alla classificazione Classe A. [211]

La degradazione termica inizia sopra i 200 °C, a differenza dei legami uretanici del PU, che iniziano a rompersi a 100-110 °C. Questa soglia di degradazione più elevata offre un margine di sicurezza più ampio, importante in ambienti ricchi di idrogeno dove il rischio di infiammabilità è elevato. [199] La schiuma PIR destinata all'uso criogenico deve essere conforme a diversi standard, tra cui ASTM C518 per la conduttività termica, ASTM C177 per i test con piastra calda protetta e ASTM C1774 per la valutazione delle prestazioni criogeniche. [200] [201] [202] È anche necessario che soddisfi criteri antincendio come ASTM E84 [211] e, nelle applicazioni marittime o di trasporto, potrebbero essere richieste ulteriori certificazioni da parte di società di classificazione. [193] In termini pratici, la schiuma PIR offre una combinazione di stabilità termica superiore, resistenza al fuoco, resistenza all'umidità e controllo dimensionale, rendendola efficace per le applicazioni GNL a -162 °C. [204]

2.2.4.3 Schiume fenoliche

La schiuma fenolica è un isolante termoindurente rigido a celle chiuse, prodotto dalla policondensazione di fenolo, suoi omologhi e/o derivati con aldeidi e chetoni. Il polimero risultante presenta anelli fenolici reticolati tramite ponti metilenici, formando una struttura altamente reticolata con eccezionale stabilità termica e intrinseca resistenza al fuoco. [212] Il contenuto di celle chiuse può raggiungere fino al 95%, il che contribuisce alla sua bassa conduttività termica e alla forte resistenza all'umidità [212]. Il processo di produzione inizia con la reazione acido-catalizzata tra fenolo e formaldeide per formare una resina fenolica. Le schiume fenoliche vengano prodotte mescolando la resina resolo PF, agenti espandenti, catalizzatore acido, tensioattivi e agenti bagnanti. Nel processo, si forma inizialmente un prepolimero resolo in cui vengono incorporati tensioattivi, agenti espandenti e catalizzatori per controllare le fasi di schiumatura e polimerizzazione attraverso reazioni competitive tra il processo di reticolazione della resina e l'espansione dell'agente espandente. [213]

Una volta riscaldata, la miscela si espande e polimerizza in una struttura cellulare rigida. Per applicazioni criogeniche, formulazioni specializzate possono includere stabilizzanti o additivi rinforzanti per migliorare le prestazioni a bassa temperatura [212]. La schiuma fenolica è nota per le sue eccellenti proprietà isolanti, con valori di conduttività termica compresi tra 0,018 e 0,022 W/m·K a temperatura ambiente. A temperature criogeniche, mantiene un isolamento efficace, rimanendo adatta a sistemi che operano fino a -196 °C. [212] La ricerca di Deng e Xu ha confermato che la schiuma fenolica mantiene una conduttività termica stabile anche a temperature molto basse. [214] Fattori come la densità della schiuma, le dimensioni delle celle e l'aggiunta di riempitivi, come il carbone attivo, possono influenzare queste prestazioni. [215]

La stabilità dimensionale è un altro punto di forza della schiuma fenolica in condizioni criogeniche. Le misurazioni del suo coefficiente di dilatazione termica tra 77 K e 293 K hanno rivelato valori molto bassi e stabili, senza anomalie che suggeriscano transizioni di fase o deformazione. Questa consistenza è attribuita alla sua matrice polimerica altamente reticolata, che resiste alla deformazione durante lo stress termico. [214] Pertanto, la schiuma fenolica è adatta per applicazioni che richiedono cicli di temperatura ripetuti, come i sistemi di trasporto o stoccaggio di GNL. Da un punto di vista meccanico, la schiuma fenolica offre una resistenza a compressione e trazione sufficiente per scopi isolanti a temperature criogeniche. Tuttavia è più fragile delle schiume poliuretaniche o poliisocianurate, il che può limitarne l'idoneità per ambienti dinamici che comportano urti o vibrazioni meccaniche [212].

La robustezza meccanica può essere aumentata con rinforzi sotto forma di riempitivi o fibre, ad esempio nei sistemi di microsfere di vetro cave/schiuma sintattica fenolica. [149] La schiuma fenolica dimostra inoltre una forte resistenza all'umidità grazie alla sua struttura a celle chiuse, raggiungendo valori di assorbimento d'acqua inferiori al 5% in volume e resistendo efficacemente alla trasmissione del vapore. Pertanto, le barriere al vapore rimangono essenziali per mantenere l'efficienza dell'isolamento nel tempo nei sistemi criogenici [212]. Un importante vantaggio della schiuma fenolica è la sua resistenza al fuoco. Il polimero è intrinsecamente ignifugo, producendo fumo ed emissioni tossiche minime quando esposto alla fiamma. [211] Ciò lo rende altamente adatto ad ambienti critici per la sicurezza, incluso il trasporto marittimo e ferroviario di fluidi criogenici [212]. La schiuma si comporta bene nei test di certificazione antincendio, soddisfacendo spesso requisiti rigorosi come ASTM E84 per la propagazione della

fiamma e lo sviluppo di fumo. [211] La schiuma fenolica deve essere conforme ai test standard sulle prestazioni termiche, inclusi ASTM C518 e ASTM C177 per i sistemi di isolamento criogenico. [200], [201] Per applicazioni criogeniche specializzate, è applicabile la norma ASTM C1774. [202] Le prestazioni al fuoco sono convalidate tramite test come ASTM E84. [211] Nel complesso, la schiuma fenolica offre una combinazione di bassa conduttività termica, resistenza al fuoco e stabilità dimensionale che la rende altamente efficace nell'isolamento criogenico per applicazioni fino a -196 °C [212]. È utile nei sistemi di stoccaggio e trasporto di GNL e potenzialmente adatta ai sistemi LH_2 in casi specifici [212]. Le limitazioni includono la sua intrinseca fragilità, il potenziale di assorbimento di umidità senza adeguate barriere al vapore e un costo più elevato rispetto alle schiume PU standard. Inoltre, il processo di produzione può rilasciare formaldeide, richiedendo adeguate misure di sicurezza e ventilazione. [212] [215]

2.2.4.4 Schiuma di gomma (schiume NBR/EPDM)

Le schiume elastomeriche utilizzate nell'isolamento criogenico sono materiali elastomerici flessibili a celle chiuse a base di gomme sintetiche come la gomma nitrilica butadiene (nitrile butadiene rubber, NBR), il monomero di etilene propilene diene (ethylene propylene diene monome, EPDM) o miscele NBR/PVC. [150] Queste formulazioni offrono una combinazione di flessibilità e resistenza termica, con una struttura a celle chiuse che intrappola efficacemente i gas a bassa conduttività e limita l'ingresso di umidità. [216] A differenza delle schiume rigide, i materiali elastomerici mantengono l'elasticità sotto cicli termici, consentendo loro di adattarsi alla contrazione e all'espansione senza screpolarsi o delaminarsi. Ciò li rende utili nei sistemi di tubazioni criogeniche soggetti a vibrazioni, movimento o stress termico. [150] Il processo di produzione prevede la miscelazione degli elastomeri di base con agenti reticolanti, agenti espandenti, cariche e altri additivi che supportano la formazione di schiuma e il controllo della polimerizzazione. [217] Gli agenti espandenti chimici, ovvero quelli che si decompongono durante il riscaldamento rilasciando gas, sono comunemente utilizzati, sebbene possano essere impiegati anche agenti espandenti fisici. Prodotti finali come tubi, rotoli e fogli vengono realizzati tramite estrusione e successivamente vulcanizzati per ottenere una struttura stabile e reticolata. [217] Per le applicazioni criogeniche, le formulazioni sono ottimizzate per la flessibilità a bassa temperatura e la conformità dimensionale. [150]

La conduttività termica delle schiume elastomeriche è di 0,037 W/m·K a 10°C (Porzuczek, 2024). [218] Sebbene questi valori migliorino a temperature criogeniche, i dati specifici sulle prestazioni a temperature estremamente basse (ad esempio, vicine a -253 °C) sono limitati in letteratura. [219] Ciononostante, la loro struttura a celle chiuse contribuisce in modo significativo alle prestazioni di isolamento riducendo il trasferimento di calore sia conduttivo che convettivo all'interno della schiuma. [216]

Un importante vantaggio delle schiume elastomeriche è la loro flessibilità e resilienza sotto cicli criogenici. Le schiume a base di EPDM, in particolare, mantengono la flessibilità fino a -55 °C e varianti specializzate possono rimanere elastiche anche a temperature più basse. [220] Ciò consente loro di assorbire l'espansione e la contrazione termica senza danni, una caratteristica essenziale per mantenere l'integrità dell'isolamento nei sistemi di tubazioni. [219] Meccanicamente, le schiume elastomeriche forniscono una moderata resistenza alla compressione, 35–63 kPa, ma ciò è compensato dalla loro superiore capacità di deformarsi e recuperare senza danni permanenti. [150] Sebbene abbiano una rigidità inferiore rispetto alle schiume rigide, il loro comportamento cedevole le rende preziose per i sistemi che comportano vibrazioni meccaniche o spostamento termico. Le varianti a base di EPDM superano le schiume a base di NBR in termini di elasticità a bassa temperatura, rimanendo flessibili anche in condizioni più estreme. [220] Questa caratteristica le rende adatte all'isolamento di componenti criogenici dinamici come giunti flessibili, alloggiamenti di valvole e curve di tubi. [219]

La resistenza all'umidità è un altro ambito in cui le schiume elastomeriche eccellono. La loro struttura a celle chiuse e l'intrinseca idrorepellenza offrono un'eccellente protezione contro l'ingresso di vapore. [221] Le schiume NBR/PVC presentano una bassa permeabilità al vapore acqueo, misurata in perm o ng/(Pa·s·m²), mentre le schiume a base di EPDM beneficiano della loro struttura molecolare non polare e idrofobica. [222], [223] La superiore resistenza all'acqua dell'EPDM rispetto all'NBR lo rende più adatto ad ambienti umidi o marini, dove l'esposizione prolungata all'umidità potrebbe altrimenti compromettere le prestazioni di isolamento. [223] Le caratteristiche di infiammabilità delle schiume elastomeriche variano a seconda dei polimeri di base e degli additivi. [199] I sistemi a base di EPDM sono noti per la loro resistenza ai raggi UV, all'ozono e all'ossidazione, il che li rende più durevoli nelle applicazioni esposte o esterne. [220] Tuttavia tutti i materiali elastomerici utilizzati nell'isolamento criogenico, in particolare nei sistemi a idrogeno, devono incorporare ritardanti di fiamma per soddisfare gli

standard di sicurezza antincendio. [199] La selezione dei sistemi ignifughi deve considerare sia il comportamento di degasaggio criogenico sia la compatibilità con il mezzo immagazzinato. [199]

L'isolamento in schiuma di gomma utilizzato in criogenia deve soddisfare specifici criteri di conformità. La norma ASTM C534 regola i requisiti per l'isolamento cellulare elastomerico flessibile preformato [224], mentre le caratteristiche di combustione superficiale vengono valutate utilizzando la norma ASTM E84. [224] Per le applicazioni che richiedono prestazioni criogeniche convalidate, potrebbero essere necessari test aggiuntivi secondo la norma ASTM C1774. [202]

Le schiume elastomeriche offrono diversi vantaggi nelle applicazioni criogeniche: la loro flessibilità, la resilienza alle basse temperature, l'elevata resistenza all'umidità e la facilità di installazione su geometrie complesse come valvole, flange e tubi di piccolo diametro le rendono una scelta ideale per i sistemi GNL. [150] [219] Tuttavia le limitazioni includono la loro conduttività termica relativamente elevata rispetto alle schiume rigide, la limitata resistenza alla compressione e la potenziale inadeguatezza per applicazioni a temperature estremamente basse come l'idrogeno liquido. [150] [219] La selezione del materiale tra NBR ed EPDM deve essere effettuata con attenzione, poiché l'EPDM offre prestazioni superiori in termini di resistenza all'umidità e flessibilità a lungo termine a basse temperature. [223]

2.2.4.5 Vetro cellulare (vetro espanso)

Nel panorama dell'ingegneria criogenica, la scelta di materiali isolanti efficaci e affidabili è un passaggio cruciale per limitare le perdite di calore indesiderate e garantire la sicurezza degli impianti. Tra le diverse soluzioni disponibili, il vetro cellulare, commercializzato ad esempio con il marchio FOAMGLAS®, occupa una posizione particolare. Si tratta di un isolante rigido e a celle chiuse, ottenuto principalmente da vetro riciclato. La sua produzione prevede la fusione del vetro e la successiva espansione in una massa compatta di celle sigillate, un processo che conferisce al materiale proprietà uniche e lo rende particolarmente adatto a impieghi industriali, comprese le applicazioni in condizioni criogeniche. [148], [225]

Le caratteristiche intrinseche del vetro cellulare lo rendono infatti una scelta di primo piano per sistemi che operano a temperature estreme. Tra queste spicca la sua elevata resistenza a compressione, che ne consente l'utilizzo come isolante portante. Non è un

caso che circa il 75% dei grandi serbatoi di GNL fuori terra costruiti dal 1958 utilizzi blocchi di vetro cellulare come isolamento di base. I valori tipici riportano una densità intorno ai 136 kg/m³ e una resistenza a compressione compresa tra 410 e 860 kPa, a seconda del materiale di capping impiegato. In questo ruolo il materiale garantisce la capacità di sopportare carichi considerevoli senza deformazioni, un requisito essenziale per le fondazioni dei serbatoi, dove deve reggere il peso complessivo della struttura e del contenuto senza compromettere le prestazioni isolanti. [148], [225]

Un altro punto di forza è la sua totale impermeabilità ai liquidi e al vapore. Essendo formato da puro vetro e caratterizzato da celle ermeticamente chiuse, il vetro cellulare non assorbe umidità né consente la diffusione di vapore. Questo aspetto risulta cruciale nei sistemi criogenici: in materiali tradizionali, la penetrazione di umidità porta spesso alla formazione di ghiaccio (frost heave), fenomeno che deteriora rapidamente le proprietà isolanti e può persino generare danni strutturali. Il vetro cellulare elimina tale rischio, mantenendo costanti le sue prestazioni termiche per decenni e garantendo anche un'elevata resistenza alla corrosione sotto l'isolamento. [148], [225]

La stabilità dimensionale rappresenta un ulteriore vantaggio. Il materiale non subisce ritiri, rigonfiamenti o deformazioni alle basse temperature tipiche dei sistemi criogenici. Presenta inoltre un coefficiente di dilatazione termica molto basso, prossimo a quello dell'acciaio e del calcestruzzo. Questa compatibilità riduce il rischio di fessurazioni o discontinuità nell'isolamento e assicura una barriera continua contro la trasmissione del calore, anche in presenza di cicli termici severi. [148]

Un ulteriore elemento di valore del vetro cellulare è la sua totale incombustibilità, che contribuisce in maniera significativa alla sicurezza complessiva dei sistemi. Essendo costituito unicamente da vetro, non brucia, non alimenta la combustione e non assorbe liquidi infiammabili. Questa caratteristica risulta particolarmente importante negli impianti industriali dove la presenza di idrocarburi o di altri fluidi combustibili aumenta il rischio di incendio: l'impiego di un materiale non combustibile riduce la possibilità di propagazione delle fiamme e protegge componenti critici come tubazioni e serbatoi di processo. [148]

Le applicazioni più comuni del vetro cellulare in ambito criogenico si concentrano soprattutto nell'isolamento delle fondazioni dei grandi serbatoi di GNL e di altri gas liquefatti, come ossigeno, azoto o etilene. In questi casi il materiale sfrutta appieno la sua

funzione di isolante portante, combinando capacità meccaniche e proprietà termiche. Un altro impiego tipico è nei supporti per tubazioni (pipe supports). Qui la sfida non è soltanto mantenere un'efficace barriera al calore, ma anche resistere al peso delle linee criogeniche e alle sollecitazioni meccaniche legate a contrazioni, vibrazioni e ancoraggi. In questo ruolo il vetro cellulare si dimostra particolarmente adatto, consentendo la continuità dell'isolamento senza punti deboli o interruzioni. [148], [225]

Naturalmente, come ogni materiale, anche il vetro cellulare presenta dei limiti e va considerato come parte di un sistema isolante integrato. La sua conduttività termica (λ compresa fra 0.038 e 0.050 W/mK) è infatti superiore rispetto a soluzioni più avanzate, come gli aerogel – ad esempio Cryogel® Z, che in condizioni criogeniche raggiunge valori di circa 0.012 W/mK – o i sistemi a isolamento multistrato (MLI), capaci di scendere nell'ordine dei milliwatt per metro-kelvin [3][4].

Per questo motivo il vetro cellulare viene utilizzato soprattutto nelle sezioni in cui resistenza meccanica e impermeabilità sono prioritarie, come le basi dei serbatoi o i supporti delle linee. Le superfici meno sollecitate, come le pareti o le coperture, sono invece spesso affidate a materiali a più alta efficienza termica, come aerogel o MLI. Questo approccio combinato consente di sfruttare le proprietà ottimali di ciascun materiale e di ottimizzare l'intero sistema isolante in termini di costi, sicurezza e prestazioni energetiche. [55], [62]

2.2.4.6 Metodi di applicazione e considerazioni sulle prestazioni

L'isolamento in schiuma per sistemi criogenici può essere applicato attraverso vari metodi, ognuno con implicazioni distinte per prestazioni termiche, stabilità meccanica e durata a lungo termine. Un metodo comune è l'applicazione di schiuma a spruzzo, in cui i componenti liquidi vengono miscelati e applicati in loco. Questi componenti reagiscono e si espandono per formare uno strato di schiuma rigida che si adatta alla geometria sottostante. Questo approccio è vantaggioso per superfici complesse o irregolari dove l'isolamento prefabbricato sarebbe impraticabile. Tuttavia, l'applicazione a spruzzo richiede un rigoroso controllo del processo, in particolare nei sistemi criogenici, per garantire una densità uniforme, un'adesione affidabile e vuoti o difetti superficiali minimi. La variabilità nelle condizioni di applicazione può causare incoerenze che influiscono sia sulle prestazioni termiche che meccaniche. [226]

La NASA ha condotto ampie ricerche sulla schiuma a spruzzo per serbatoi criogenici, concentrandosi su tecniche per ridurre al minimo i difetti e migliorare l'affidabilità in caso di cicli termici e carichi strutturali. [227] Al contrario, pannelli e blocchi prefabbricati vengono prodotti in condizioni di fabbrica controllate, offrendo una maggiore coerenza nelle proprietà e nella qualità dei materiali. [228] Questi elementi isolanti possono essere lavorati con precisione per adattarsi ai contorni di tubi, serbatoi o recipienti, il che è vantaggioso per la progettazione di un isolamento specifico per il sistema. [228]. Tuttavia, introducono intrinsecamente giunti e giunzioni, che possono fungere da ponti termici o punti di ingresso dell'umidità se non adeguatamente sigillati. Ciò è importante nelle aree curve o portanti dove le tolleranze di allineamento e l'integrità della tenuta sono fondamentali. [228]

Lo stampaggio a iniezione e i sistemi di colata in opera rappresentano un altro metodo, utile per isolare volumi chiusi o riempire cavità geometricamente complesse. I componenti in schiuma liquida vengono introdotti in uno stampo o in uno spazio confinato, dove si espandono e polimerizzano per formare uno strato isolante solido e aderente. [229] Questa tecnica consente un incapsulamento preciso dei componenti, ma richiede un attento controllo del comportamento del flusso di schiuma e della cinetica di reazione per evitare vuoti, riempimento insufficiente o densità incoerente, che potrebbero compromettere sia l'isolamento che le prestazioni strutturali. [227] [229] Per i sistemi ad alte prestazioni, gli approcci a strati compositi sono sempre più utilizzati per migliorare l'isolamento oltre ciò che un singolo materiale può offrire. [230] Questi possono coinvolgere schiuma di poliuretano rinforzata (ad esempio, con rete in fibra di vetro incorporata), sistemi ibridi che combinano poliuretano con scudi raffreddati a vapore o isolamento multistrato (MLI) o barriere stratificate che incorporano sia elementi strutturali che riflettenti. Tali sistemi integrati possono ridurre significativamente la perdita di calore nello stoccaggio criogenico, superando le strategie di isolamento monolitico sia nelle in termini termici che meccanici. [230]

Il metodo di applicazione influisce direttamente sulle prestazioni dell'isolamento, soprattutto in condizioni di servizio criogeniche. Quattro implicazioni principali includono:

- Ponti termici: Giunti, giunzioni e penetrazioni strutturali possono agire come ponti termici che aumentano significativamente il trasferimento di calore

attraverso l'involucro isolante. Giunti progettati o sigillati in modo improprio possono ridurre la resistenza termica complessiva di un sistema del 20-30% o più. Sigillatura di precisione, progettazione delle sovrapposizioni e riempitivi per giunti compatibili sono essenziali per il mantenimento delle prestazioni. [228]

- Vuoti e difetti: Sia i sistemi isolanti applicati a spruzzo che quelli prefabbricati sono soggetti a imperfezioni. Nella schiuma a spruzzo, un'applicazione impropria può causare vuoti, assottigliamenti o delaminazione [226], mentre nei sistemi prefabbricati, un montaggio inadeguato o una sigillatura irregolare dei giunti possono causare fessure o disallineamenti. [226] Questi difetti possono portare a punti freddi localizzati, condensa o persino guasti meccanici nel tempo.
- Guasto meccanico durante cicli termici: la ripetuta espansione e contrazione dovuta ai cicli termici introduce stress meccanico nell'isolamento. Se il metodo di applicazione non tiene conto di queste deformazioni, possono verificarsi crepe, delaminazioni interfacciali e rotture per fatica. I test di compressione convenzionali possono sottostimare questo rischio, con studi che dimostrano che fino al 23% dello stress meccanico in condizioni di cicli criogenici reali può essere trascurato se non si considerano gli effetti dinamici. [196]
- Condizioni sul campo: le condizioni ambientali durante l'installazione, come la temperatura del substrato, l'umidità e la pulizia, possono influenzare notevolmente la qualità della reazione e l'adesione dell'isolamento applicato. La schiuma spray, in particolare, è altamente sensibile alla temperatura e alla preparazione della superficie e potrebbe non funzionare come previsto se queste variabili non vengono gestite attentamente. Alcuni materiali, inclusi alcuni sistemi PU o PIR, potrebbero non essere adatti all'installazione sul campo in condizioni di umidità o temperature inferiori allo zero senza misure di protezione. [227]

Nel complesso, queste considerazioni dimostrano che la scelta del metodo di applicazione non è meramente logistica, ma è fondamentale per le prestazioni del sistema. Il metodo ottimale dipende da una combinazione di fattori, tra cui geometria, temperatura di servizio, carichi meccanici, ambiente di installazione e requisiti di manutenzione a lungo termine. Nell'ingegneria criogenica, i guasti dell'isolamento raramente sono dovuti solo a guasti dei materiali: sono solitamente guasti di integrazione, applicazione o controllo dell'interfaccia.

2.2.4.7 Analisi comparativa per applicazioni di trasporto

Il trasporto di fluidi criogenici su strada, ferrovia e mare presenta sfide operative e ambientali specifiche che influenzano fortemente i requisiti di progettazione e prestazione dei sistemi di isolamento. Per il trasporto su strada, l'isolamento deve tollerare vibrazioni frequenti, urti meccanici e condizioni ambientali ampiamente variabili. I materiali isolanti non devono solo mantenere le prestazioni termiche, ma anche resistere alle sollecitazioni meccaniche dinamiche, pur essendo il più leggeri possibile per massimizzare la capacità di carico utile. Le schiume rigide di poliuretano (PU) e poliisocianurato (PIR) sono comunemente utilizzate in questo contesto grazie alla loro bassa conduttività termica, alla moderata resistenza meccanica e al peso relativamente basso. Questi materiali sono sagomati e installati per adattarsi alla geometria cilindrica ed emisferica delle cisterne criogeniche e, in alcuni casi, vengono utilizzati sistemi di isolamento sottovuoto che incorporano strati di schiuma per migliorarne le prestazioni, sebbene ciò comporti costi e complessità maggiori. [190]

Nel trasporto ferroviario, i maggiori volumi delle cisterne e i tempi di transito più lunghi introducono ulteriori vincoli di progettazione. Il sistema di isolamento deve fornire protezione termica per periodi prolungati, resistendo al contempo alle vibrazioni e alle forze d'impatto sostenute inerenti al movimento ferroviario. [190] Le schiume poliuretaniche e poliisocianurate rinforzate, spesso con strati di fibra di vetro aggiunti, sono spesso selezionate per la loro combinazione di resilienza meccanica ed efficienza isolante. [55] Le maggiori dimensioni delle cisterne ferroviarie consentono inoltre la progettazione di sistemi di isolamento più complessi, inclusi sistemi multistrato e ibridi che possono incorporare componenti sia in schiuma che isolati sotto vuoto. In questo contesto, i fattori economici spesso favoriscono materiali durevoli con una lunga durata utile e ridotti requisiti di manutenzione, anche se comportano costi iniziali più elevati. [190]

Il trasporto marittimo, in particolare per il GNL, rappresenta una delle applicazioni di isolamento più impegnative. I serbatoi criogenici a bordo delle navi metaniere devono mantenere l'integrità termica durante viaggi della durata di settimane, in ambienti marini con alta umidità, nebbia salina e sollecitazioni da onde. La schiuma poliuretanica rinforzata (R-PUF) si è dimostrata affidabile in questi sistemi, soprattutto nei sistemi di contenimento a membrana, dove fornisce sia isolamento che supporto strutturale. I sistemi di isolamento marini sono altamente ingegnerizzati e sono costituiti da più strati,

come barriere primarie e secondarie, rinforzi strutturali ed elementi di distribuzione del carico, studiati su misura per mantenere le prestazioni sotto stress sia meccanico che termico. Le dimensioni delle imbarcazioni marine consentono l'integrazione di sistemi di isolamento compositi, consentendo agli ingegneri di ottimizzare la sicurezza, la durata e l'efficienza termica utilizzando combinazioni di materiali. [193]

In tutte le modalità di trasporto, la selezione dei materiali deve tenere conto non solo delle prestazioni termiche, ma anche di una serie più ampia di vincoli tecnici e operativi. Questi includono:

- Intervallo di temperatura di esercizio: i requisiti di isolamento per l'LH_2 a -253 °C sono molto più severi di quelli per il GNL a -162 °C. Alcuni materiali che offrono prestazioni adeguate nei sistemi GNL possono diventare fragili, dimensionalmente instabili o perdere le prestazioni di isolamento alle temperature più basse dell'idrogeno. [189] [190]
- Requisiti meccanici: il trasporto su strada e su rotaia comporta vibrazioni dinamiche e forze d'impatto, mentre i sistemi navali devono resistere a carichi meccanici costanti e al potenziale impatto dovuto al movimento della nave. Rigidità, tenacità e resistenza alla fatica dei materiali devono essere adattate al profilo meccanico di ciascuna modalità di trasporto. [190], [193]
- Esposizione ambientale: i sistemi navali sono regolarmente esposti a sale, umidità e fluttuazioni di temperatura, mentre i sistemi stradali e ferroviari possono operare in regioni aride, umide o gelide. La resistenza all'umidità, la stabilità ai raggi UV e la durata agli agenti atmosferici sono criteri di selezione chiave. [190], [193]
- Conformità normativa: i materiali isolanti devono essere conformi a diversi standard di sicurezza antincendio, meccanici e termici a seconda della modalità di trasporto e della giurisdizione. Questi possono includere classificazioni ISO, ASTM, ASME o marittime. [190], [193]
- Considerazioni economiche: il rapporto accettabile tra costo del capitale, costi operativi e durata utile varia a seconda del settore dei trasporti. Ad esempio, i sistemi marittimi danno priorità a lunghi intervalli di manutenzione, mentre i sistemi stradali possono favorire la facilità di sostituzione o ammodernamento. [190], [193]
- Fattori operativi: variabili come la velocità di evaporazione, la frequenza di rifornimento, i tempi di fermo per manutenzione e l'accesso agli strati isolanti

durante il servizio influenzano non solo la scelta del materiale, ma anche l'architettura dell'isolamento e la sua integrazione nel veicolo o nell'imbarcazione. [190], [193]

In definitiva, sebbene le schiume poliuretaniche e poliisocianurate rimangano i materiali più utilizzati grazie al loro rapporto costo-prestazioni, la selezione del materiale non è mai isolata dalle realtà progettuali specifiche del trasporto. Il crescente interesse per il trasporto dell'idrogeno, con le sue condizioni più estreme, potrebbe spostare ulteriormente l'equilibrio verso schiume o compositi ad alte prestazioni e possibilmente verso nuovi sistemi di isolamento come aerogel o schiume sintattiche, man mano che le barriere relative ai costi e ai dati vengono gradualmente ridotte.

2.2.4.8 Conclusioni

La selezione di materiali isolanti in schiuma per applicazioni criogeniche nello stoccaggio e nel trasporto di LH_2 e GNL richiede una valutazione approfondita che va ben oltre la mera conduttività termica [55] [189] [190]. Ogni materiale presenta una serie distinta di vantaggi e compromessi che devono essere valutati alla luce di specifiche condizioni operative, meccaniche, ambientali e normative[55] [189] [190]. Le prestazioni termiche, sebbene essenziali, sono solo un tassello di un puzzle più ampio che comprende stabilità dimensionale, resilienza meccanica, infiammabilità, resistenza all'umidità e lavorabilità. Le schiume poliuretaniche e poliisocianurate rimangono i materiali più ampiamente applicati grazie alle loro eccellenti proprietà di isolamento termico, all'adattabilità a diverse geometrie e alla compatibilità con molteplici metodi di applicazione [55]. La schiuma fenolica, sebbene più fragile, offre una resistenza al fuoco e una stabilità dimensionale superiori, rendendola adatta ad ambienti con rigorosi requisiti di sicurezza [212]. Le schiume elastomeriche, come i sistemi a base di EPDM o NBR, offrono la flessibilità e la resilienza necessarie per l'isolamento di tubazioni criogeniche e interfacce dinamiche in presenza di movimento o vibrazioni. [150] Il vetro cellulare, pur essendo più pesante e con una maggiore conduttività termica, eccelle in stabilità dimensionale, completa impermeabilità al vapore e non combustibilità, rendendolo ideale per applicazioni navali o di installazione fissa critiche per la sicurezza [148]. Le schiume sintattiche offrono un potenziale promettente in contesti che richiedono sia resistenza strutturale che isolamento, grazie alla loro architettura a microsfere cave, ma rimangono relativamente poco esplorate nei sistemi di trasporto criogenico su larga scala. [149]

Oltre alla scelta del materiale, il metodo di applicazione è altrettanto critico. Schiuma spray, blocchi prefabbricati, sistemi colati in opera e soluzioni composite a strati presentano ciascuno implicazioni sulle prestazioni, in particolare per la loro vulnerabilità ai ponti termici, alla formazione di vuoti e alla degradazione durante i cicli termici. [226] Il successo di un sistema di isolamento non dipende solo dalle proprietà dei materiali, ma anche da come tali proprietà vengono preservate e ottimizzate durante l'installazione e il funzionamento.

La modalità di trasporto introduce ulteriore complessità. Che sia su strada, su rotaia o via mare, ogni contesto impone carichi meccanici, esposizioni ambientali, vincoli normativi ed esigenze operative differenti. [190], [193] I sistemi di isolamento devono essere progettati per funzionare in condizioni di stress reali come vibrazioni, nebbia salina, cicli di gelo-disgelo o mantenimento statico prolungato, consentendo al contempo un rifornimento sicuro, la manutenzione e la longevità della struttura di contenimento. [190], [193]

Gli sviluppi continui nella tecnologia dell'isolamento in schiuma continuano a migliorare le prestazioni sia a livello di materiale che di sistema. Le innovazioni includono l'adozione di agenti espandenti ecocompatibili, miglioramenti nella resistenza meccanica e nella flessibilità criogeniche e progressi nelle formulazioni ignifughe. [193] [206] [227] Con il progredire di queste tecnologie e l'aumento della domanda di infrastrutture efficienti per idrogeno e GNL, nuove formulazioni di materiali e tecniche di applicazione stanno ampliando lo spazio di progettazione dei sistemi di isolamento criogenico. Con un'attenta selezione, l'integrazione del sistema e l'applicazione di qualità controllata, le tecnologie di isolamento in schiuma continueranno a svolgere un ruolo fondamentale nel consentire il trasporto e lo stoccaggio sicuri, efficienti e scalabili di fluidi criogenici in tutti i principali settori dei trasporti. [190], [193]

2.2.5 Microsfere o bolle di vetro e Syntactic foams

Le bolle di vetro, spesso chiamate indistintamente microsfere di vetro cave o bolle di vetro cave, e le schiume sintattiche rappresentano categorie distinte ma correlate di materiali isolanti avanzati usate nel campo dell’isolamento criogenico e nei componenti strutturali.

Le bolle di vetro sono essenzialmente microsfere cave. Sono tipicamente composte da vetro sodico-calcico-borosilicato con silice antiagglomerante e possiedono una forma sferica. Questa struttura cava e sferica contribuisce alla loro caratteristica bassa densità e a un impressionante rapporto resistenza/densità. [161] [170] [231] Da un punto di vista microscopico, le loro particelle variano generalmente in dimensioni da 30 a 110 micrometri (µm), con una dimensione media delle particelle spesso indicata come 65 µm. Al contrario, la polvere di perlite ha una granulometria media di circa 600 µm, mentre le perle di aerogel possono arrivare a circa 2000 µm. Queste dimensioni ridotte contribuiscono a una maggiore diffusione delle radiazioni e a migliori prestazioni termiche. [161] [170] [155]

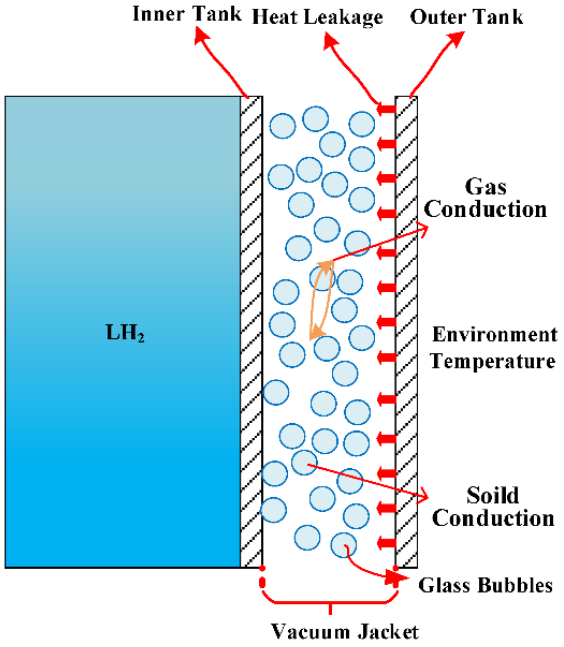


Figura 2.18, rappresentazione schematica dell'isolamento con bolle di vetro [160]

Il processo di produzione delle microsfere 3M™ K1, ad esempio, è un'operazione che prevede diverse fasi, tra le quali la miscelazione e il dosaggio di materie prime come vetro riciclato, feldspato, carbonato di sodio e ossido di ferro, seguiti dalla fusione a una temperatura costante di 1250 °C. Dopo aver formato un vetro fuso omogeneo, il materiale viene raffreddato, macinato in polvere fine e fatto passare attraverso un forno di schiumatura a circa 850 °C, dove si sviluppa la caratteristica struttura cava a celle chiuse. Internamente, queste microsfere contengono spesso gas come SO_2, O_2 e H_2O, sigillati ermeticamente all'interno del guscio di vetro. [147]

L'applicazione principale e più significativa delle microsfere di vetro è l'isolamento criogenico. Sono ampiamente utilizzate nei sistemi di isolamento di serbatoi di stoccaggio e trasporto per liquidi criogenici e idrocarburi liquefatti. Le microsfere di vetro si sono affermate come un sostituto diretto e superiore della Perlite nei serbatoi di isolamento criogenico. [161], [231], [136], [170] Ad esempio, Simanullang [147] ha osservato che i serbatoi fissi di idrogeno liquido costruiti dalla NASA nel 1960 e nel 1966 erano isolati con perlite, ma in seguito a valutazioni approfondite, nel 2020 la NASA ha costruito un grande serbatoio di idrogeno liquido da 4732 m^3 utilizzando bolle di vetro per l'isolamento.

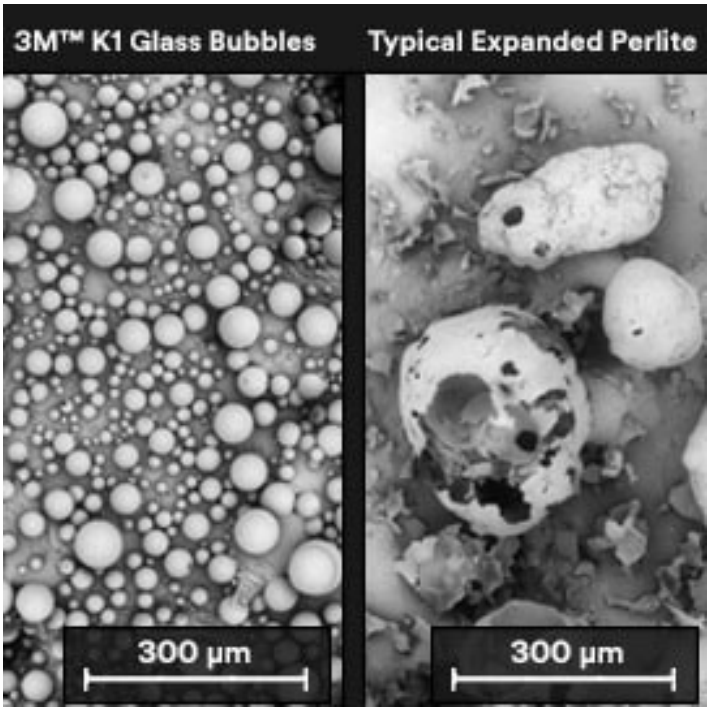


Figura 2.19, immagini ottenute al microscopio elettronico a scansione (SEM) di bolle di vetro (a sinistra) e perlite (a destra) dopo test ciclici (riempimento, svuotamento e ciclo termico) [147]

Oltre al riempimento diretto in massa, le microsfere di vetro fungono da materiale costituente principale nello sviluppo di materiali compositi e sistemi di isolamento termico. La loro natura fluida consente metodi di applicazione unici; ad esempio, possono essere installate nell'anello esistente attorno all'isolamento multistrato (MLI), consentendo la manutenzione dei serbatoi senza la necessità di rimuovere l'MLI esistente o modificarne la struttura. In contesti come i grandi serbatoi di idrogeno liquido (LH_2), l'isolamento con microsfere di vetro cave (Hollow Glass Microspheres, HGM) è particolarmente idoneo perché non richiede i livelli di vuoto estremamente elevati

(tipicamente inferiori a 1 Pa) solitamente richiesti per l'MLI per ottenere le migliori prestazioni. [170] [231] Yu et al. [160] hanno osservato che per un serbatoio sferico di LH_2 da 4000 m^3, il tasso di evaporazione giornaliero dell'idrogeno, usando l'HGM a 1,34 Pa era di solo 3,62 × 10^{-3}%, evidenziandone l'efficienza anche nelle condizioni di basso vuoto.

Le misurazioni della conduttività termica confermano le prestazioni superiori delle bolle di vetro rispetto agli isolanti tradizionali come la perlite. Ad esempio, la conduttività termica apparente (valore k) delle bolle di vetro K1, misurata da Fesmire e Augustynowicz [170], ha mostrato prestazioni distinte a vari livelli di vuoto: 0,65 mW/m·K a 0,2 millitorr (alto vuoto), 7,8 mW/m·K a 1 torr (vuoto dolce) e 22,1 mW/m·K a 760 torr (senza vuoto), con temperature limite di circa 78 K e 293 K. A pressione ambiente e a una temperatura media di 294 K, la conduttività termica è stata misurata a 34,9 mW/m·K. Questi valori evidenziano che le bolle di vetro generalmente superano la perlite a tutti i livelli di vuoto e sono competitive con le perle di aerogel negli intervalli da alto vuoto a basso vuoto. [161] [170] [155]

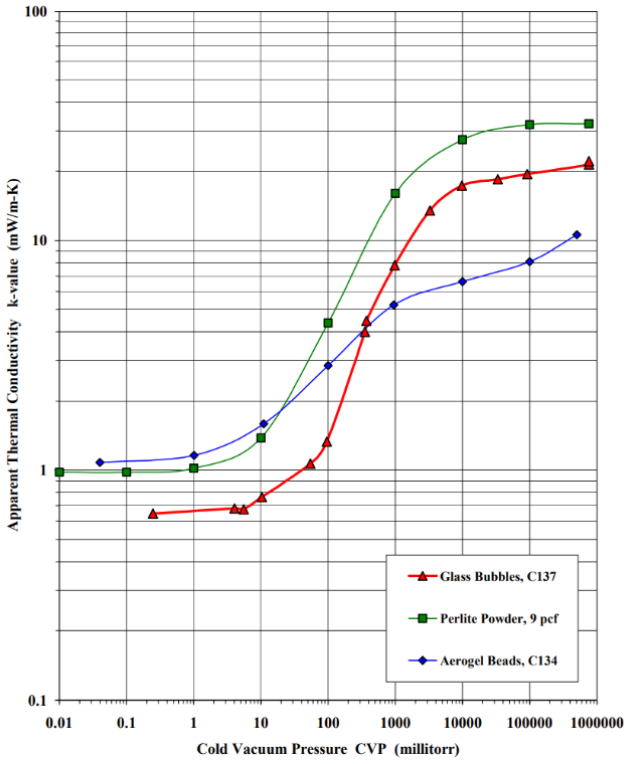


Figura 2.20, variazione della conduttività termica apparente con la pressione del vuoto freddo (CVP) per le sfere di vetro rispetto alla polvere di perlite e alle perle di aerogel. Le temperature al contorno sono circa 293 K e 77 K. Il gas residuo è azoto [170]

Una sfida fondamentale riguarda la riduzione della dipendenza dall'elevato grado di sottovuoto per migliorare le prestazioni dell'isolamento. Le bolle di vetro rappresentano un vantaggio nelle applicazioni in condizioni di basso vuoto, dove l'MLI spesso offre prestazioni inferiori se l'integrità del vuoto non viene mantenuta. Sebbene l'MLI offra un isolamento superiore in condizioni di vuoto ottimali, le sue prestazioni peggiorano significativamente all'aumentare del vuoto, risultando talvolta inferiori a quelle delle bolle di vetro. Inoltre, l'installazione dell'MLI richiede molta manodopera, spesso richiedendo giorni o settimane per i serbatoi di grandi dimensioni, e non offre la flessibilità necessaria per apportare modifiche strutturali. Al contrario, la possibilità di installare le bolle di vetro in serbatoi già dotati di MLI offre notevoli vantaggi in termini di installazione e operatività. [160] [147]

Le prestazioni delle microsfere di vetro sono strettamente legate anche alle loro caratteristiche fisiche. Le microsfere 3M™ K1 hanno una densità di 0,125 g/cm³, con una densità apparente di 0,064 g/cm³[170]. Rispetto ad alcuni tipi di perlite, che possono avere densità fino a 0,15 g/ cm^3, le microsfere di vetro offrono una significativa riduzione del peso. [161] Questa riduzione si traduce in un minore fabbisogno di carburante per il trasporto di serbatoi criogenici e migliora la flessibilità di progettazione dei sistemi di isolamento, consentendo una maggiore capacità del serbatoio o un ingombro ridotto. [161]

Queste microsfere dimostrano anche robuste caratteristiche meccaniche. Le microsfere K1 presentano un'elevata resistenza alla compressione isostatica di 250 psi (circa 1,7 Megapascal). Il laboratorio di test criogenici della NASA ha condotto test che hanno mostrato una rottura solo tra 50 e 100 psi, ben oltre le tipiche pressioni operative. Questa robustezza consente loro di resistere a vibrazioni e dilatazioni/contrazioni termiche senza subire danni significativi, prevenendo la compattazione e preservando l'integrità dell'isolamento nel tempo. La perlite, al contrario, tende a depositarsi e compattarsi in tali condizioni, causando punti freddi e degrado dell'isolamento. [161] [170] [147]

La natura sferica delle bolle di vetro offre inoltre un'eccellente fluidità e facilità di installazione. A differenza della perlite, che può essere difficile da compattare uniformemente, le bolle di vetro sono facili da maneggiare, installare e compattare in modo uniforme. Il loro costo contenuto, paragonabile a quello della perlite, unito a prestazioni e durata superiori, le rende una soluzione isolante conveniente. Inoltre, il loro

utilizzo contribuisce a migliorare l'ambiente riducendo le perdite di combustibile dovute all'ebollizione e consentendo uno stoccaggio efficiente dal punto di vista energetico. [161] [170] [231] [147]

2.2.5.1 Schiume sintattiche

Nel panorama degli isolanti criogenici, un ruolo di crescente interesse è ricoperto dalle schiume sintattiche, materiali compositi ottenuti incorporando microsfere cave in una matrice polimerica continua. Uno degli studi più recenti e dettagliati sulle loro prestazioni a matrice fenolica è quello condotto da Wang et al. [149], che fornisce una base eccellente per analizzarne le caratteristiche.

Le schiume sintattiche rappresentano una classe distinta di materiali, fondamentalmente definite come materiali porosi formati dalla miscelazione di particelle cave (il "riempitivo") con un sistema di resina (il "legante"). Questa formulazione crea efficacemente un tipo specializzato di composito polimerico riempito di particelle. Grazie alla natura dei riempitivi cavi, le schiume sintattiche possono essere considerate un materiale poroso a celle chiuse, dove le particelle cave stesse creano i vuoti interni.

Le particelle cave utilizzate come riempitivi possono essere diverse, inclusi materiali inorganici come le microsfere di vetro, o persino materiali polimerici. Anche la scelta del sistema di resina, o legante, è fondamentale; comunemente vengono impiegate resine termoindurenti come epossidiche, fenoliche o poliestere. La resina fenolica, in particolare, è nota per la sua eccellente forza di adesione, che la rende un legante adatto per queste schiume. [149]

La produzione prevede la miscelazione meccanica della resina polimerica scelta con microsfere cave, seguita dalla polimerizzazione per solidificare il composito. Nel caso di schiume sintattiche a base fenolica, il processo spesso include la sintesi in situ della resina, l'attenta incorporazione delle microsfere per garantire una distribuzione uniforme e la pressatura a caldo per ottenere un composito denso e uniforme. [149]

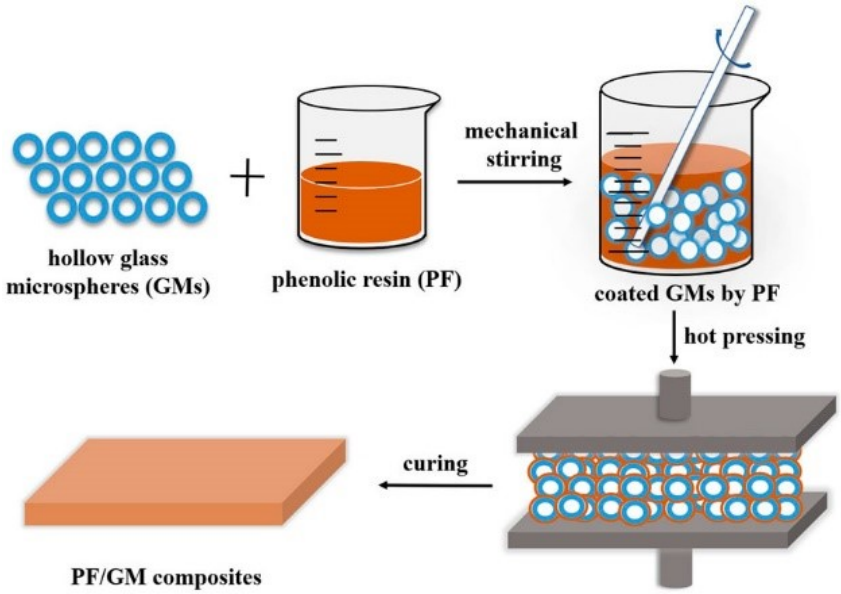


Figura 2.21, schema della fabbricazione di schiume sintattiche PF/GM. [149]

La microstruttura finale presenta queste microsfere cave disperse omogeneamente all'interno della matrice di resina, come confermato dalle immagini al microscopio elettronico a scansione (SEM). La presenza di questi vuoti interni contribuisce in modo significativo alla loro leggerezza e alle loro capacità isolanti. [149]

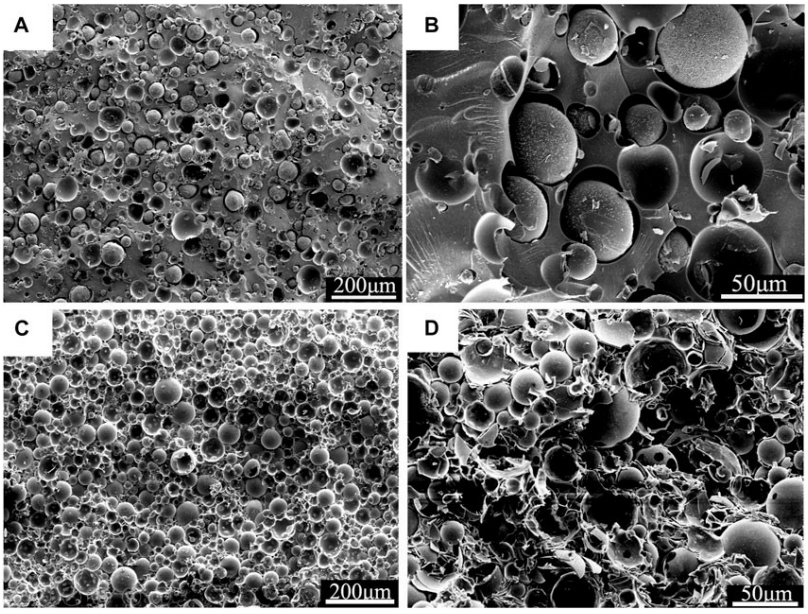


Figura 2.22, Immagini al microscopio elettronico a scansione per PF/GM-con 10% in peso di microsfere di vetro cave (A); superficie di frattura dello stesso dopo la prova di trazione (B); Immagini SEM per PF/GM-30wt% (C); Micrografia SEM per schiuma sintattica fortemente frantumata con 40wt% di GM (D). [149]

Proprietà e prestazioni

Le schiume sintattiche offrono prestazioni di isolamento termico competitive, sebbene la conduttività precisa dipenda dalla composizione. Ad esempio, lo studio di Wang et al. [149] su una schiuma sintattica a base fenolica con il 20% in peso di microsfere di vetro cave ha raggiunto una conduttività termica minima di circa 0,129 W/(m·K), circa il 46,7% in meno rispetto allo 0,298 W/(m·K) della resina pura. Gran parte di questo miglioramento deriva dai vuoti riempiti d'aria all'interno delle microsfere, che limitano il trasferimento di calore attraverso la matrice. Tuttavia, aumentare il contenuto di riempitivo oltre un punto ottimale (ad esempio, 30-40%) può paradossalmente aumentare la conduttività termica a causa della rottura delle microsfere durante la compattazione, creando percorsi termici continui. Sebbene la conduttività termica a temperature criogeniche sia meno documentata rispetto alle schiume tradizionali, la struttura supporta teoricamente un buon isolamento in un ampio intervallo di temperature. [149]

La stabilità dimensionale durante il ciclo criogenico è in gran parte governata dal comportamento della matrice polimerica. Le schiume sintattiche a base fenolica mantengono la forma e l'integrità strutturale grazie alla stabilità termica intrinseca della resina fenolica. L'inclusione di microsfere rigide e cave limita ulteriormente l'espansione e il restringimento termico, contribuendo a prestazioni stabili durante le transizioni di temperatura. Tuttavia i dati empirici sulle prestazioni dei cicli criogenici ripetuti rimangono limitati rispetto alle schiume isolanti convenzionali [149].

Le schiume sintattiche mostrano prestazioni meccaniche superiori rispetto ad altre schiume di densità simile. Sebbene un maggiore contenuto di microsfere possa ridurre leggermente la resistenza a trazione e compressione, tende a migliorare il modulo di elasticità, rendendo il materiale più rigido e strutturalmente più robusto. Sotto compressione, le microsfere di vetro rigide forniscono un supporto strutturale parziale. Questa combinazione unica di isolamento moderato con durabilità meccanica suggerisce il valore nei sistemi che richiedono prestazioni sia termiche che di carico. Tuttavia, permane una mancanza di dati meccanici criogenici estesi, in particolare per condizioni estreme come il contenimento o il trasporto di LH_2. [149]

La resistenza all'umidità dipende sia dalla matrice polimerica che dall'integrità strutturale delle microsfere cave. Le schiume sintattiche a base fenolica offrono una buona resistenza all'assorbimento di umidità, sebbene le loro prestazioni non siano

intrinsecamente impermeabili come quelle del vetro cellulare. Le microsfere stesse agiscono come unità chiuse resistenti al vapore, ma le caratteristiche complessive di barriera all'acqua si basano principalmente sull'idrofobicità della matrice e sull'assenza di microfessure o difetti. Nelle applicazioni critiche, le barriere al vapore esterne possono comunque essere necessarie per garantire una protezione dall'umidità a lungo termine. [149]

Le prestazioni al fuoco delle schiume sintattiche sono fortemente influenzate dalla resina utilizzata. Le matrici fenoliche conferiscono una naturale resistenza alla fiamma e una bassa emissione di fumo. La stabilità termica delle schiume sintattiche fenoliche è notevole, con elevata resa di carbone ed emissione di fumo limitata fino a 450°C. [149] Le schiume sintattiche con il 40% in peso di microsfere di vetro non solo mantengono una buona integrità strutturale, ma migliorano anche la stabilità termica, con una massa residua superiore del 31,5% a 700 °C rispetto alla resina fenolica pura. Questa ulteriore protezione termica migliora le prestazioni al fuoco in ambienti ad alto rischio [149]

Standard, applicazioni e limitazioni

Le schiume sintattiche trovano un'ampia gamma di applicazioni ingegneristiche in diversi settori, tra cui l'industria aerospaziale, nautica, automobilistica ed edilizia. Le loro proprietà intrinseche le rendono ideali per l'isolamento termico, contribuendo al risparmio energetico, e come materiale di base per pannelli sandwich in applicazioni strutturali come solai e coperture di edifici. Sono inoltre candidate ideali per applicazioni come pannelli ignifughi, isolamento per l'edilizia e materiali ablativi a bassa densità per applicazioni spaziali. [149]

Le schiume sintattiche per uso criogenico devono soddisfare gli standard di isolamento generali, sebbene i protocolli specifici per ciascun materiale rimangano meno definiti. [224] Per la caratterizzazione termica, possono essere applicati standard come ASTM C518 per i test del misuratore di portata di calore e ASTM C177 per la misurazione della piastra calda protetta. [200], [201] ASTM C1774 offre indicazioni per testare i sistemi di isolamento criogenico, ma la sua applicabilità diretta alle schiume sintattiche dipende dal loro caso d'uso specifico. [202] A causa del loro status emergente, le schiume sintattiche sono meno rappresentate nei protocolli di test specifici per applicazioni criogeniche rispetto ai materiali isolanti più consolidati [149].

I vantaggi della schiuma sintattica includono la sua bassa densità, le buone prestazioni termiche e le proprietà meccaniche superiori rispetto alle schiume tradizionali. Queste caratteristiche la rendono un candidato promettente per l'isolamento multifunzionale in ambienti che richiedono supporto strutturale, resistenza alle vibrazioni e stabilità dimensionale. Tuttavia, le schiume sintattiche non sono ancora ampiamente adottate nei sistemi criogenici commerciali a causa di fattori quali i costi di produzione più elevati, la disponibilità limitata in formati scalabili e le lacune nei dati sulle prestazioni a lungo termine in condizioni criogeniche estreme. Sebbene questi materiali siano ben consolidati nelle applicazioni di isolamento aerospaziale e sottomarino, il loro utilizzo specifico nello stoccaggio o nel trasporto di LH_2 e GNL rimane in gran parte non verificato nella letteratura pubblicata. [149]

2.2.6 Isolamento composito a strati

L'isolamento composito a strati (Layered Composite, LC), noto anche come come LCI (Layered Composite Insulation) e LCX (Layered Composite Extreme), rappresenta un significativo progresso nei sistemi di isolamento termico, in particolare per le applicazioni criogeniche in cui i tradizionali isolamenti basati sul vuoto risultano inadeguati. Questi sistemi sono stati sviluppati dal Cryogenics Test Laboratory del Kennedy Space Center (KSC) della NASA, basandosi su precedenti lavori sull'isolamento termico a strati, tra cui l'isolamento multistrato (MLI) e lo sviluppo di materassini in aerogel. L'obiettivo fondamentale di questi sistemi è raggiungere prestazioni termiche ottimali in diversi ambienti di vuoto: alto vuoto (High vacuum, HV), basso vuoto (Soft vacuum, SV) e senza vuoto (No vacuum NV). [163], [176]

Il sistema LCX è fondamentalmente progettato per applicazioni non sottovuoto e condizioni di esposizione ad ambienti estremi, fungendo da sistema MLI adattato per ambienti all'aperto. Il suo concetto fondamentale si basa sulla combinazione sinergica di più coppie di strati funzionali, ciascuna delle quali è tipicamente costituita da uno strato isolante primario e da uno strato barriera radiante comprimibile. [163]

Lo strato di isolamento primario è preferibilmente un rivestimento composito di aerogel idrofobico, sebbene sia possibile utilizzare qualsiasi materiale isolante flessibile idoneo. Questo strato, applicato direttamente sulla superficie fredda, può essere costituito da uno o più strati, con spessori che in genere vanno da 5 mm a 10 mm. Tra gli esempi figurano

i rivestimenti in aerogel Cryogel® di Aspen Aerogels, Inc., e sono stati studiati anche altri prodotti in aerogel come Pyrogel® e Spaceloft®. Lo strato barriera comprimibile, posizionato sopra l'isolamento, fornisce sia isolamento che un'importante cedevolezza meccanica, comprimibilità e chiusura ottimale di giunture e fessure. Questo materiale polimerico sigillato all'aria spesso incorpora rivestimenti barriera radianti come film plastico alluminizzato o fogli di alluminio, esemplificati dai prodotti Reflectix Inc. Per la barriera comprimibile più esterna, è possibile integrare uno strato aggiuntivo di foglio di alluminio per facilitare la conformità a geometrie complesse e la sigillatura attorno a caratteristiche irregolari come flange o porte. [163]

Questi sistemi utilizzano una tecnica di giunzioni sfalsate circonferenzialmente e assialmente per ogni strato e per l'intera pila, una strategia che aiuta a ridurre al minimo i ponti termici e le infiltrazioni d'aria. Le coppie di strati vengono quindi fissate con filo di sicurezza in acciaio inossidabile o elementi di fissaggio simili per mantenere l'integrità dell'assemblaggio. [163]

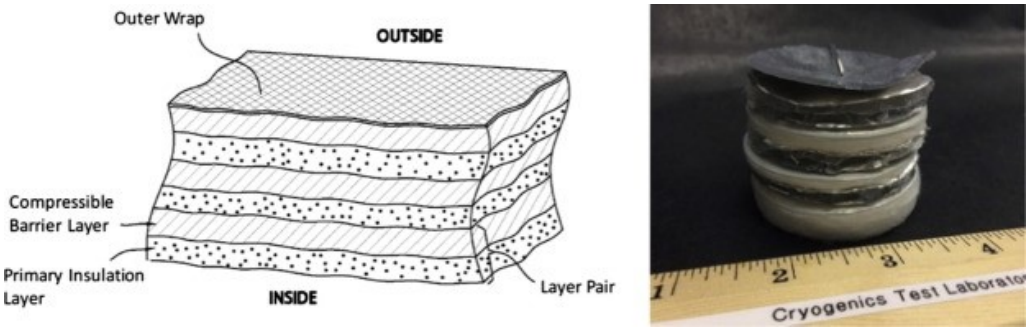


Figura 2.23, Rappresentazione schematica di un sistema LCX (a sinistra) e un provino di LCX (a destra). [163]

L’isolamento LCX è particolarmente adatto per sistemi complessi di tubazioni e serbatoi, inclusi componenti chiave nelle applicazioni di lancio spaziale e nelle strutture di prova per propulsione criogenica, che sono difficili da isolare con i metodi tradizionali. [163] [175] Questi sistemi sono progettati per garantire le prestazioni in un ampio intervallo di temperatura (circa 4 K - 400 K) e sono specificamente progettati per ambienti non sotto vuoto e ad esposizione esterna estrema, inclusa l'esposizione completa alle intemperie, alle vibrazioni e ai carichi strutturali. Il NASA KSC ha implementato con successo LCX su vari componenti a idrogeno liquido (LH2), riducendo efficacemente la perdita di calore e la formazione di aria liquida in ambienti esterni non sottovuoto. Il prezzo competitivo e l’adattabilità dei sistemi LCX estendono la sua utilità ad applicazioni industriali come

l'edilizia e le tubazioni per acqua refrigerata, in particolare per componenti complessi su rampe di lancio e banchi di prova dove i metodi di isolamento convenzionali erano impossibili o impraticabili. Inoltre, LCX può essere installato sul campo con relativa facilità e riparato o aggiornato senza compromettere le prestazioni, offrendo significativi vantaggi logistici e operativi. [163] [175] [154]

L'efficacia di LCX risiede nella sua capacità di gestire efficacemente tutte le modalità di trasferimento termico , ovvero conduzione solida e gassosa, convezione e irraggiamento, in ambienti non sottovuoto, dove la convezione è tipicamente dominante. Il sistema stratificato ottimale varia a seconda del livello di vuoto. [163]

In ambienti ad alto vuoto (HV) (inferiori a 10-5 torr), l'MLI è la soluzione ottimale. [163] I sistemi MLI utilizzano numerosi film sottili e altamente riflettenti separati da distanziatori a bassa conduttività. [163] Ad esempio, un sistema MLI Linde descritto da Hofmann [136] era costituito da 40 strati di fogli di alluminio alveolati e perforati con distanziatori in carta microfine in fibra di vetro. Sebbene l'MLI possa raggiungere un flusso termico inferiore a 1 W/m² e una conduttività termica effettiva inferiore a 0,1 mW/mK in alto vuoto, le sue prestazioni dipendono strettamente dal vuoto. I materiali MLI non sono adatti ad ambienti umidi e si degraderebbero rapidamente se non fossero protetti da una camicia sottovuoto. [163] [176] [136]

Per ambienti in condizioni di basso vuoto (SV) (da 10^1 a 10^4 millitorr), i sistemi di isolamento composito a strati (LCI) sono ottimali, mantenendo l'efficacia anche quando il vuoto si degrada. [163] LCI può raggiungere prestazioni paragonabili a MLI in applicazioni ad alto vuoto impiegando un'architettura a tre componenti all'interno di un involucro sottovuoto. [163] Ciò consente di utilizzare rivestimenti in plastica leggeri e meno costosi anziché rivestimenti in acciaio inossidabile saldati e pesanti tipici per l’isolamento MLI. In ambienti senza vuoto (NV) (da 10^4 a 10^6 millitorr), dove la convezione è primaria, l'approccio LCX è ottimale. [163]

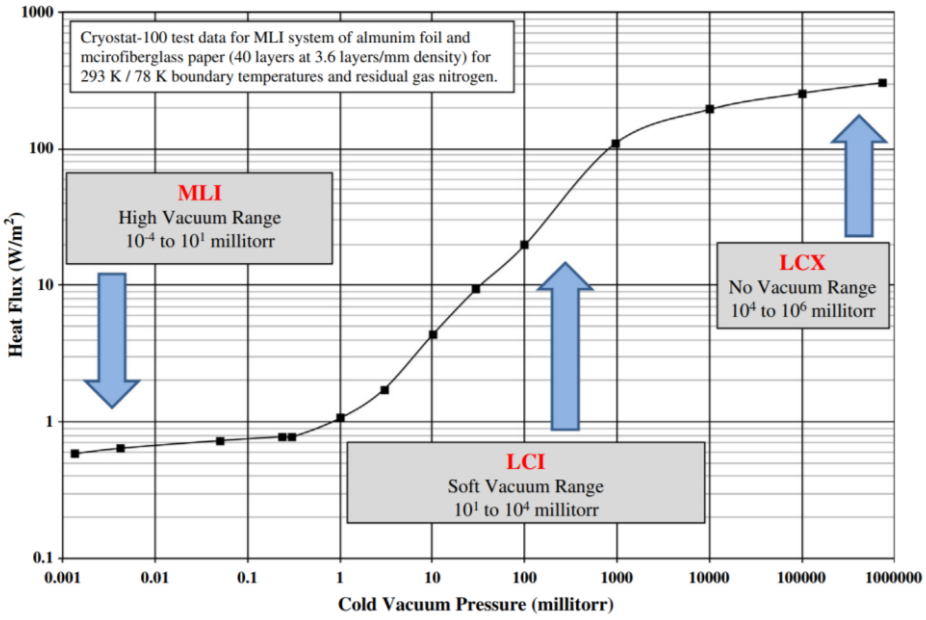


Figura 2.24, Variazione del flusso termico con la pressione del vuoto a freddo (CVP) per un sistema di isolamento di esempio. Viene indicato il tipo ottimale di sistema a strati per ciascun sottointervallo di livello di vuoto: MLI per HV, LCI per SV e LCX per NV. [163]

Nelle prove condotte da Fesmire [163], un campione di prova LCX a sei strati (A166, con una stratificazione C10/RP/C10/RP/RA e uno spessore totale di 47,0 mm) ha dimostrato una conduttività termica effettiva (ke) di circa 18,3 mW/(m·K). Questo valore supera quello di alcuni dei migliori nuovi materiali in schiuma, come il materiale isolante in schiuma a spruzzo (SOFI) BX-265, che presentava una ke di 21,2 mW/(m·K) nelle stesse condizioni. I sistemi LCX, in genere con una densità di strati di circa 0,2 strati per millimetro, mostrano una conduttività termica effettiva inferiore a 20 mW/(m·K) con uno spessore totale di 25 mm. Il solo materiale di copertura in aerogel Cryogel® ha stabilito un limite inferiore di 12,4 mW/(m·K), mentre i soli strati barriera radianti comprimibili variavano da circa 28 mW/(m·K) a 35 mW/(m·K). Fesmire giunge alla conclusione che ciò consente ai sistemi LCX di essere personalizzati per livelli di prestazioni che vanno da circa 15 mW/(m·K) a 25 mW/(m·K). La personalizzazione dei sistemi LCX consiste nell'aggiunta o la rimozione di coppie di strati consente agli ingegneri di ottimizzare lo spessore dell'isolamento, la resilienza meccanica e le proprietà termiche per applicazioni specifiche, in base alle esigenze richieste. [163]

La robustezza meccanica dei sistemi LCX è un vantaggio chiave, attribuito alla loro intrinseca comprimibilità, flessibilità e completo recupero elastico. Questa resilienza consente ai sistemi LCX di resistere a diverse sollecitazioni meccaniche, tra cui

contrazione/espansione termica, urti, vibrazioni e carichi strutturali, senza compromettere l'efficacia dell'isolamento termico. Il campione A166 di LCX a sei strati ha dimostrato di poter sopportare carichi meccanici compressivi superiori a 180 kPa (26 psi), anche al 75% di compressione, dimostrando al contempo un completo recupero elastico. Questa integrità strutturale significa che i sistemi LCX possono supportare efficacemente i carichi del sistema, un vantaggio cruciale rispetto ad altri tipi di isolamento come il vetro cellulare o le schiume rigide, che sono soggetti a degradazione in ambienti difficili. Inoltre, il composito stratificato può offrire un ulteriore smorzamento acustico o delle vibrazioni e contribuire a sostenere tubi e altre strutture. [163] [175]

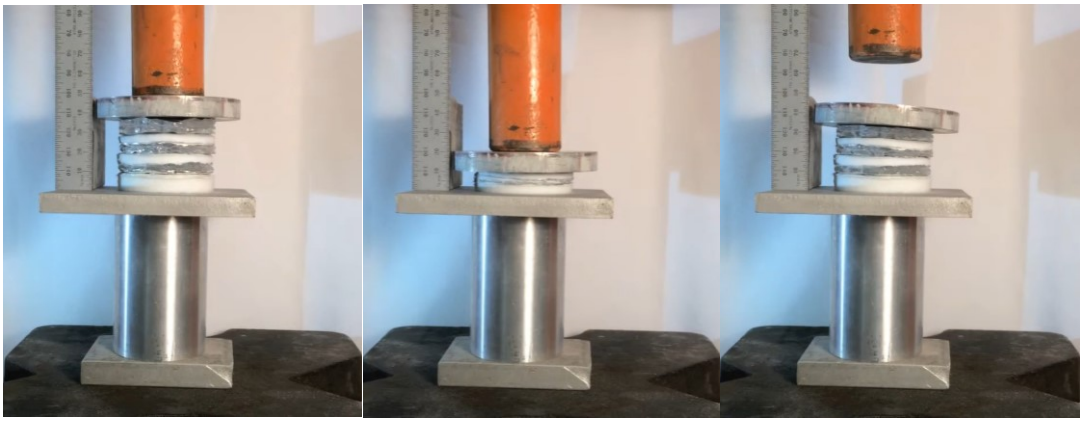


Figura 2.25 il campione di A166 sottoposto a compressione, [176] [232]

In termini di resistenza agli agenti atmosferici ambientale, i sistemi LCX sono progettati per essere resilienti. A differenza delle tradizionali schiume spray, che si degradano rapidamente a causa degli agenti atmosferici e dell'invecchiamento, LCX mantiene le sue prestazioni in ambienti esterni esposti. [163] Il suo design integra proprietà idrofobiche nell'isolamento termico e negli strati barriera comprimibili, insieme a sistemi integrati di drenaggio e ventilazione dell'umidità, eliminando la necessità di una sigillatura perfetta. [163] [175] Questo design "traspirante", combinato con proprietà idrofobiche, garantisce il mantenimento delle prestazioni termiche per tutto il ciclo di vita del sistema, con conseguente maggiore affidabilità e riduzione dei costi del ciclo di vita, prevenendo l'infiltrazione di umidità e la corrosione. I test di assorbimento d'acqua hanno mostrato un aumento di massa trascurabile, con i campioni che sono tornati al peso originale entro due ore dall'asciugatura. Un'attenta selezione dello strato più esterno o l'applicazione di un rivestimento finale (ad esempio, materiale RA o VC) è fondamentale per una protezione UV adeguata. Tra le soluzioni proposte da Fesmire figurano il materiale RA, descritto

come strato barriera radiante comprimibile, superficie esterna con supporto in alluminio. [163] [175]

La progettazione e la selezione dei sistemi d'isolamento composito a strati sono guidate da quattro fattori principali: requisiti di carico termico, progettazione fisica del sistema, processo di installazione e requisiti operativi/di manutenzione. Inoltre, i sistemi LCX sono modulari per progettazione, consentendo agli ingegneri di adattare lo spessore dell'isolamento, la composizione del materiale e i tipi di barriera per soddisfare diversi vincoli applicativi. Oltre alle elevate prestazioni termiche, requisiti dei materiali come resistenza al fuoco, compatibilità e degassamento sono fondamentali. [163], [84]

La distinzione fondamentale tra MLI e LCX/LCI risiede nella loro dipendenza dal vuoto. MLI richiede alto vuoto, mentre LCX è ingegnerizzato per poter offrire un elevato isolamento anche in assenza di vuoto, mentre LCI è adatto per il basso vuoto o vuoto degradato. [163], [176] Dal punto di vista applicativo e di manutenzione, MLI è una soluzione di isolamento fissa e complessa, difficile da rimuovere o modificare. Al contrario, LCX offre maggiore flessibilità per modifiche, tagli o rifiniture senza compromettere le prestazioni meccaniche. Mentre MLI può essere suscettibile a shock termici e vibrazioni, il design di LCX enfatizza la resilienza fisica contro gli effetti meccanici dannosi e le prestazioni termiche a lungo termine. Il tradizionale isolamento in schiuma a spruzzo (SOFI) si degrada rapidamente a causa degli agenti atmosferici e dell'invecchiamento. [163], [147]

Dal punto di vista economico, LCX rappresenta un approccio a basso costo. Eliminando la necessità di complesse camicie per vuoto e riducendo al minimo la manutenzione a lungo termine, LCX riduce sia le spese in conto capitale che i costi operativi, in particolare nelle applicazioni di retrofit o modulari. I sistemi LCI per il vuoto leggero sono anche più economici, non richiedendo costosi e pesanti rivestimenti in acciaio inossidabile saldati. [163] Sebbene le coperte composite in aerogel possano offrire da sole il flusso termico più basso per unità di spessore, la loro applicazione pratica può talvolta presentare difficoltà; il sistema LCX le integra efficacemente in un sistema di isolamento termico pratico, traspirante e spesso rimovibile. [163] In sintesi, i sistemi di isolamento composito a strati come LCX rappresentano un progresso significativo, offrendo una soluzione di isolamento termico su misura, meccanicamente robusta e ad alte prestazioni

per applicazioni criogeniche complesse senza vuoto, dove i metodi tradizionali risultano inadeguati. [163]

2.2.7 Materiali isolanti in legno

Il legno, nelle sue varie forme e varianti, si presenta come un materiale interessante per le complesse applicazioni di stoccaggio e trasporto di idrogeno liquido e gas naturale liquefatto (GNL), principalmente grazie alle sue intrinseche proprietà isolanti e alla sua capacità di essere progettato per migliorare le prestazioni strutturali in condizioni criogeniche. Essendo una risorsa naturale e rinnovabile, il legno possiede intrinsecamente una conduttività termica inferiore rispetto a metalli e calcestruzzo, il che lo rende un candidato ideale per l'isolamento termico in progetti a basso consumo energetico. Il suo utilizzo contribuisce inoltre a ridurre le emissioni di gas serra durante i processi produttivi, evidenziandone ulteriormente i benefici ambientali. L'importanza di comprenderne il comportamento a temperature estremamente basse, come quelle raggiunte dal GNL a -163 °C, è fondamentale per la sicurezza e la progettazione di navi specializzate come le metaniere. Sebbene il legno naturale presenti tradizionalmente limitazioni in termini di infiammabilità e insufficiente resistenza meccanica per determinati requisiti strutturali ad alte prestazioni, in particolare nelle tipologie edilizie più avanzate, la ricerca continua e le tecniche di lavorazione innovative ne hanno ampliato significativamente l'applicabilità, trasformandolo in un materiale versatile per queste applicazioni critiche. [233], [234], [235]

Compensato come materiale isolante e strutturale

Il compensato, un composito versatile a base di legno, viene prodotto incollando un numero dispari di sottili strati di legno, tipicamente con uno spessore compreso tra 1 e 3 mm, con ogni strato orientato perpendicolarmente alla venatura del precedente. Questa particolare orientazione alternata delle venature contribuisce alla sua struttura eccezionalmente resistente e durevole, rendendolo un materiale preferito per un'ampia gamma di applicazioni per interni ed esterni. Un adesivo comunemente utilizzato nella sua produzione è la resina fenolica, formata dalla reazione chimica di fenolo e formaldeide, nota per la sua buona forza di adesione, stabilità dimensionale, basso costo e resistenza al freddo. [236]

La combinazione di elevata rigidità e bassa densità del compensato lo rende particolarmente adatto all'uso come pannelli isolanti nei sistemi di contenimento del carico (cargo containment systems, CCS) di gas naturale liquefatto (GNL). Questi sistemi sono parte integrante delle navi metaniere, che trasportano liquidi a temperature estremamente basse, intorno ai -163 °C. Durante la sua vita operativa, tipicamente 25 anni, il compensato utilizzato nei sistemi CCS per il GNL è soggetto a continue e ripetute variazioni termiche dovute al carico (a -163 °C) e allo scarico (a 20 °C) del GNL. Nell'esempio descritto da Kim et al. [236], nelle navi metaniere di tipo MARK III, un foglio di compensato di 12 mm di spessore è posizionato tra una membrana metallica e una schiuma poliuretanica rinforzata di tipo composito, mentre un secondo foglio di compensato di 9 mm di spessore è posizionato tra la schiuma e i cavi di mastice. Quest'ultimo, il secondo pannello di compensato di 9 mm di spessore, è particolarmente vulnerabile agli effetti di flessione dovuti ai carichi di sbattimento all'interno del serbatoio di GNL e alla sua interazione con i cavi di mastice, rendendo le sue caratteristiche meccaniche in condizioni criogeniche fondamentali per la progettazione e la sicurezza. [236]

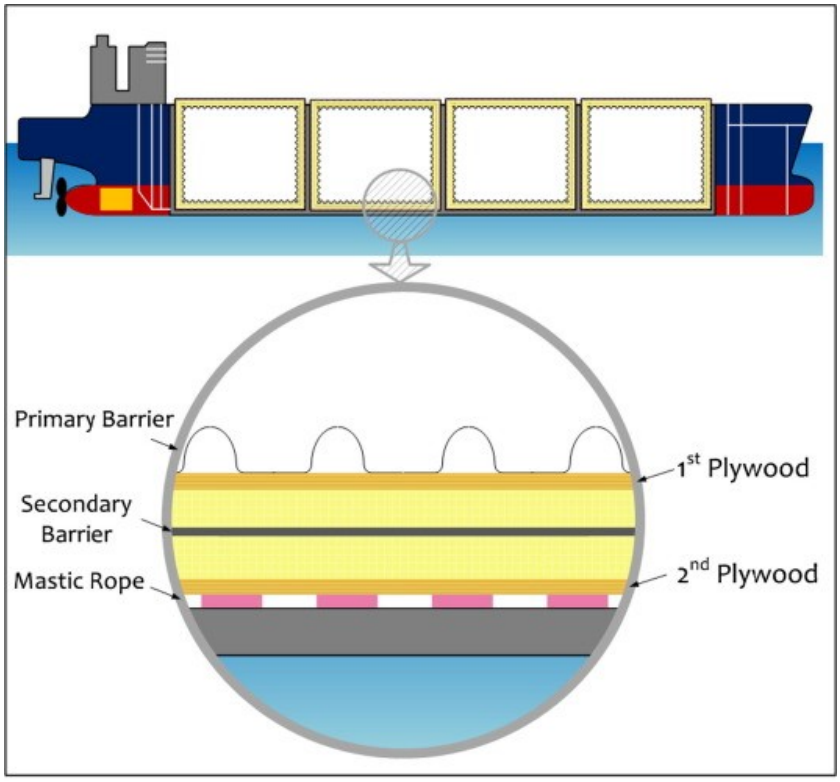


Figura 2.26, rappresentazione schematica dell'isolamento di un serbatoio di tipo MARK-III. [236]

Le prestazioni del compensato in queste difficili condizioni criogeniche, tra cui shock termico ciclico e immersione criogenica, il comportamento del compensato ha evidenziato caratteristiche specifiche e potenziali criticità prestazionali. Lo shock termico ciclico prevede in genere l'immersione dei campioni in azoto liquido (a -196 °C) per un'ora, seguita da due ore a temperatura ambiente (20 °C), definendo un singolo ciclo di 3 ore. L'immersione criogenica, invece, prevede un'immersione prolungata in azoto liquido, ad esempio 90 ore, senza rimozione nell'ambiente. Le prove condotte da Kim et al. [236] dimostrano che, sebbene proprietà meccaniche come il modulo di elasticità (modulus of elasticity, MOE), la resistenza alla trazione (tensile strength, TS) e il modulo di rottura (modulus of rupture, MOR) possano degradarsi a causa dei trattamenti termici, il compensato mantiene generalmente una resistenza sufficiente a soddisfare i requisiti minimi per un sistema di isolamento per GNL. Il compensato legato con resina fenolica testato in diverse condizioni, tra cui shock termico ciclico e immersione criogenica, ha costantemente soddisfatto i requisiti minimi di resistenza alla trazione richiesti di 50 MPa per l'orientamento parallelo delle fibre e di 30 MPa per l'orientamento perpendicolare delle fibre. Analogamente, i test di flessione hanno dimostrato che tutti i campioni hanno fornito una resistenza alla flessione sufficiente, superiore ai 30 MPa raccomandati, indipendentemente dall'orientamento delle fibre o dal trattamento termico. Tuttavia, il degrado delle prestazioni evidenzia la necessità di considerare margini di sicurezza nella progettazione di sistemi CCS per GNL. [236]

La temperatura condiziona le proprietà meccaniche del compensato, soprattutto in ambienti criogenici. A temperatura ambiente (20 °C), la relazione sforzo-spostamento nei test di trazione e flessione mostra un aumento graduale, mentre a -163 °C aumenta più rapidamente, indicando un MOE più elevato e una maggiore rigidità. Per quanto riguarda la resistenza alla flessione del compensato a -163 °C, essa aumenta quasi linearmente rispetto a quella a 20 °C, sebbene lo spostamento sia significativamente ridotto (circa il 60% in meno). Questo miglioramento delle prestazioni meccaniche a temperature più fredde è attribuito a fattori come la formazione di cristalli di ghiaccio sulle cellule del legno, che irrigidiscono il materiale, e l'indurimento della resina legante, che porta a forze interfacciali più forti tra gli strati [236]

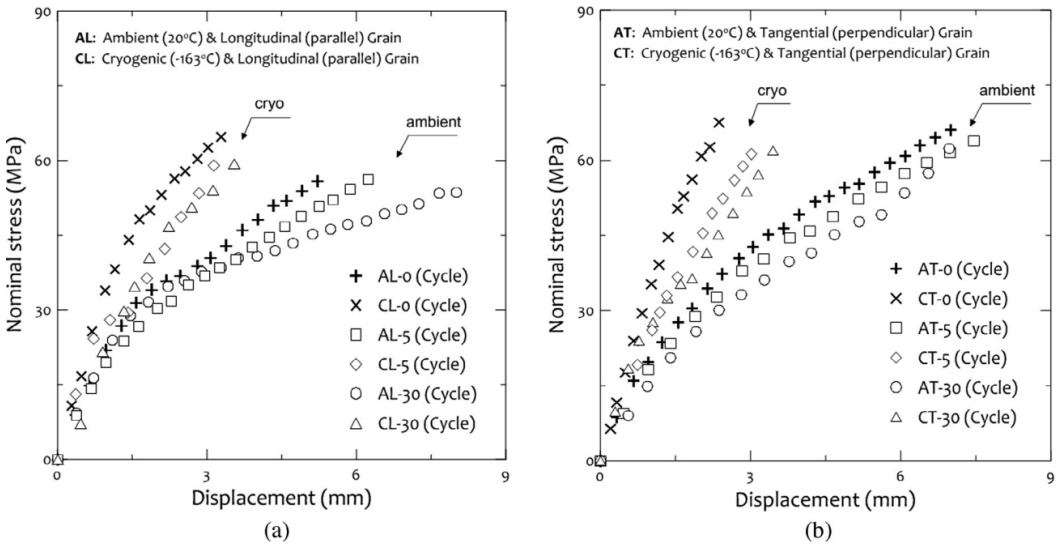


Figura 2.27, risultati rappresentativi dei test di trazione a temperatura ambiente e criogenica per campioni di compensato legato con resina fenolica con grani superficiali (a) paralleli e (b) perpendicolari [236]

Le osservazioni macroscopiche di rottura rivelano che il tipo di meccanismo di rottura nel compensato dipende dalla temperatura. A temperature criogeniche, la resina indurita crea un legame più forte tra gli strati, causando la rottura della superficie più esterna, relativamente più debole degli strati interni, che spesso mostra evidenti tracce di lacerazione. Al contrario, a temperatura ambiente, dove il legame della resina è più debole, la rottura si verifica più facilmente all'interfaccia tra la resina e gli strati. Indipendentemente dall'orientamento della venatura superficiale, la rottura a livello dello strato inizia tipicamente nello strato perpendicolare più esterno, propagandosi agli altri strati non danneggiati. La delaminazione, una modalità di rottura comune, si verifica spesso tra lo strato di legno e la resina fenolica, con una posizione precisa che dipende dall'orientamento della venatura. Per un orientamento parallelo della venatura, le fratture si verificano spesso accanto allo strato più esterno, propagandosi verso l'interno, seguite dalla delaminazione vicino alla parte centrale degli strati di compensato. Al contrario, per un orientamento perpendicolare della venatura, la rottura può iniziare nello strato più esterno o in un'area inferiore, con la delaminazione che si verifica attorno agli strati di compensato inferiori. [236]

Legno lamellare densificato

La densificazione è un processo di compressione che aumenta significativamente la resistenza dei legni teneri. Storicamente, la conduttività termica effettiva dei legni compressi non era ben documentata, il che ha spinto gli studi a misurarla, in particolare per applicazioni come i telai per finestre termoisolanti, dove la minore conduttività termica del legno rispetto al metallo è vantaggiosa. [233]

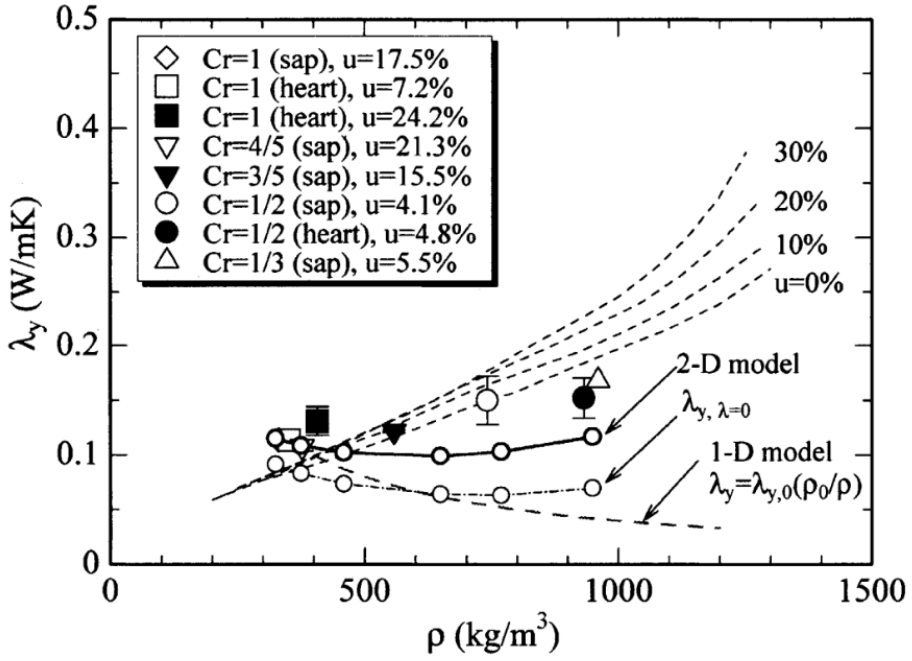


Figura 2.28, Conduttività termica in direzione radiale, Cr indica il rapporto di compressione, mentre u indica l'umidità relativa. [233]

La produzione di legno compresso, spesso utilizzando il metodo del vapore ad alta temperatura e alta pressione, prevede tre processi principali: plastificazione, compressione e fissaggio. Durante la plastificazione, il legno viene riscaldato in un recipiente a pressione, tipicamente con acqua, fino a 180 °C e 0,98 MPa di pressione, un passaggio fondamentale per prevenire la distruzione della parete cellulare durante la successiva compressione. La compressione viene quindi condotta in direzione radiale a velocità costante, seguita dal fissaggio della forma, spesso tramite riscaldamento secondario a 180 °C e 0,98 MPa per 10 minuti. Per determinati rapporti di compressione, è possibile utilizzare un metodo classico di bollitura per la plastificazione e l'essiccazione per il fissaggio. [233]

Esempi specifici di prodotti in legno lamellare densificato:

ELKON®

Questo tipo di legno lamellare densificato viene prodotto, utilizzando impiallacciature di faggio provenienti localmente dalla Polonia, da foreste certificate FSC® e PEFC. Il faggio europeo viene scelto per la sua durevolezza, densità (circa 720 kg/m³), resistenza all'abrasione, pareti cellulari spesse e spazi intercellulari compressi, che lo rendono ideale per la densificazione. Il processo di produzione prevede l'impregnazione delle impiallacciature di faggio con una speciale resina termoindurente e la successiva pressatura ad alta pressione e ad alta temperatura. Ciò si traduce in un prodotto estremamente durevole e resistente agli agenti chimici. La sua bassa conduttività termica, l'elevata resistenza meccanica, la durevolezza, la stabilità dimensionale costante e la facilità di lavorazione offrono vantaggi rispetto ai materiali metallici e compositi. [237]

Lignostone®

Röchling, inventore e leader mondiale del legno lamellare densificato, vanta oltre 100 anni di esperienza nella produzione e lavorazione di Lignostone®. Lignostone® è realizzato con sfogliati di faggio comune (Fagus sylvatica) incollati con resine sintetiche indurenti, combinate con pressione e calore. La materia prima, sfogliati di faggio rosso, è accuratamente selezionata da foreste gestite in modo sostenibile e sottoposta a rigorosi standard qualitativi per garantire omogeneità e resistenza a elevate sollecitazioni elettriche. [238]

Lignostone® è caratterizzato dalla sua capacità di sopportare elevati carichi meccanici, un buon isolamento elettrico, una bassa conduttività termica, un basso peso specifico e un ottimo assorbimento di oli. In particolare, Lignostone® criogenico (H II/2/30) presenta un'eccezionale resistenza alle temperature, da -196 °C a +90 °C. I suoi capillari intatti con fibre portanti continue offrono una resistenza meccanica insuperabile, che varia in base alla direzione di laminazione e densificazione.

Le principali applicazioni di Lignostone® includono la costruzione di trasformatori (commercializzato come Lignostone Transformerwood®, conforme alla norma IEC 61061) e l'isolamento termico per i supporti dei serbatoi nelle navi per GNL e GPL (Lignostone cryogenic®). Viene utilizzato in tutto il mondo per l'isolamento criogenico nelle navi metaniere e GPL, con volumi fino a 165.000 m³, isolando in modo affidabile i

grandi serbatoi di gas dagli scafi delle navi. Viene inoltre impiegato per i serbatoi di GNL nei moderni motori a GNL e per l'isolamento criogenico delle condotte. Lignostone® cryogenic è approvato dalle principali società di classificazione e dai produttori di sistemi di serbatoi, a dimostrazione della sua qualità comprovata a livello globale. I componenti possono essere personalizzati, inclusi supporti per serbatoi, cunei anti-galleggiamento e supporti per tubazioni. [238] [140]



Figura 2.29, legno densificato usato come supporto per un serbatoio di LNG, installato nella nave "Wes Amelie" [140]

Laminati in legno avanzati

Recenti innovazioni nella lavorazione del legno hanno portato alla creazione di laminati in legno che migliorano contemporaneamente le proprietà meccaniche, la resistenza al fuoco e l'isolamento termico, specificamente per edifici a risparmio energetico. Chena et al. [234] studia questi miglioramenti sul tiglio, che viene sottoposto a modifiche per ottenere le proprietà desiderate.

Il processo inizia con la rimozione chimica di lignina ed emicellulosa dal tiglio naturale utilizzando clorito di sodio ($NaClO_2$), ottenendo un legno delignificato con una struttura più porosa e nanofibre di cellulosa isolate. Questa maggiore porosità facilita l'infiltrazione di nanosfoglie di bentonite nei microcanali e nei pori del legno. La bentonite, composta principalmente da montmorillonite, è un riempitivo inorganico che offre ridotta infiammabilità, resistenza al calore e migliori proprietà meccaniche. La sua struttura a nanosfoglie (circa 1 nm di spessore e 40 nm di diametro laterale) consente l'intercalazione nei lumi e nei nanopori del legno. L'eccellente compatibilità tra nanosfoglie di bentonite

e cellulosa di legno, dovuta ai legami idrogeno e alla formazione di legami covalenti Al-O-C, migliora ulteriormente le proprietà ignifughe e la resistenza meccanica. [234]

Dopo l'infiltrazione, il legno delignificato infiltrato con bentonite umida viene pressato a caldo a 100 °C con una pressione di 5 MPa per sei giorni, ottenendo una struttura laminare densamente compattata. Un ulteriore strato di nanosfoglie di bentonite può essere applicato sulla superficie per garantire un'eccellente resistenza alla fiamma. Il laminato di legno risultante presenta una notevole riduzione del 75% dello spessore rispetto al tiglio naturale, a indicare una significativa densificazione. [234]

In termini di resistenza al fuoco, questo laminato di legno mostra prestazioni eccezionali. I test di resistenza al fuoco rivelano una riduzione di oltre il 50% del picco di rilascio di calore rispetto al tiglio naturale. Dimostra inoltre un tempo di accensione (TTI) significativamente ritardato: circa 113 secondi a un flusso termico di 35 kW/m², rispetto ai 35 secondi del tiglio naturale. Ancora più impressionante è il fatto che il laminato di legno non inizia a bruciare prima di oltre 7 minuti di esposizione diretta a una fiamma libera e si autoestingue entro 10 secondi dalla rimozione della fiamma. Questa superiore resistenza alla fiamma è attribuita alla struttura densa e all'efficiente barriera termica e contro l'ossigeno creata dai nanosfoglie di bentonite, che formano un carbone carbonioso impermeabile quando esposti alla fiamma, bloccando il trasporto di calore e ossigeno. [234]

Anche la conduttività termica di questo laminato di legno è eccellente, con valori pari a 0,2 W/m·K in direzione assiale e 0,18 W/m·K in direzione radiale, entrambi inferiori a quelli del tiglio naturale. Ciò è in parte dovuto al processo di delignificazione che riduce il legame tra le fibrille di cellulosa, con conseguente riduzione della conduttività termica nel legno delignificato stesso, e alla successiva densificazione che ne riduce la porosità. [234]

Dal punto di vista meccanico, il laminato di legno vanta proprietà eccezionali. Raggiunge una resistenza alla trazione di 331 ± 18,1 MPa, oltre 8 volte superiore a quella del tiglio naturale (42,4 ± 6,2 MPa). Questa maggiore resistenza è supportata da un aumento di 14 volte del lavoro di frattura. L'elevata resistenza meccanica è attribuita alle forti interazioni derivanti dai legami a idrogeno e alla maggiore formazione di legami Al-O-C tra la cellulosa del laminato di legno e i nanosfogli di bentonite, abbinati alle nanofibre di cellulosa altamente allineate e densamente compattate. Anche la durezza aumenta in

modo significativo, da 6,01 HV per il tiglio a 15,11 HV per il laminato, grazie all'eliminazione dei pori di grandi dimensioni durante la densificazione. [234]

Legno di pino densificato e sua caratterizzazione

Lo studio di Jalali et al. [239] pone sotto esame il legno di pino, in particolare il Pinus pinaster, che è un materiale ampiamente disponibile, economico e meccanicamente vantaggioso, utilizzato per la sua durabilità, rigidità e resistenza. Il suo processo di densificazione prevede un pretrattamento chimico seguito da una procedura termomeccanica. Nella prima fase, i blocchi di legno di pino vengono bolliti in un bagno chimico contenente 2,5 M di NaOH e 0,4 M di Na_2SO_2 per sette ore, il che distrugge le matrici di emicellulosa e lignina e aumenta il volume cellulare. Questo processo di delignificazione, adattato dall'industria cartaria, altera significativamente le proprietà del legno riducendo la rigidità in direzione trasversale grazie alla rimozione della lignina, mentre l'effetto complessivo sulla resistenza dipende dal grado di densificazione e dalle condizioni di lavorazione. Dopo il trattamento chimico, i blocchi vengono bolliti in acqua deionizzata per rimuovere il catalizzatore, a cui segue l'assorbimento d'acqua, aumentando ulteriormente il volume cellulare e creando spazi vuoti al loro interno. La seconda fase prevede la pressatura a caldo dei blocchi di legno a 100 °C con una pressione di 3 MPa per 24 ore, per comprimere e deformare le pareti cellulari, facendole collassare senza danneggiare le fibre, aumentando così la densità e la resistenza. Mantenere livelli di umidità precisi (12-20%) è fondamentale in ogni fase del processo, e il legno densificato viene spesso essiccato con gel di silice per armonizzarne il contenuto di umidità con quello del legno di pino naturale, migliorandone la durevolezza e la resistenza chimica. [239]

Questo processo di densificazione porta a un aumento sostanziale della densità del legno, ad esempio da una media di 0,56 ± 0,03 g/cm³ per il legno di pino naturale a 1,23 ± 0,12 g/cm³ per il legno di pino densificato, che rappresenta un aumento di circa il 100%. Dal punto di vista meccanico, il legno di pino densificato mostra un aumento significativo della resistenza a trazione e della rigidità nella direzione delle fibre grazie all'aumentata frazione volumetrica delle fibre. Nello specifico, può raggiungere un aumento del 90% del modulo di Young e un aumento dell'85% della resistenza nella direzione delle fibre. Tuttavia, le proprietà nella direzione trasversale possono diminuire poiché la matrice del legno, principalmente responsabile della resistenza trasversale, si degrada durante la

delignificazione. Ciononostante, l'incastro fisico delle fibre di cellulosa all'interno della struttura densificata migliora la resistenza meccanica complessiva, rendendolo un'opzione valida per applicazioni strutturali. [239]

Anche le proprietà di frattura del legno densificato mostrano miglioramenti significativi. Ad esempio, l'energia di frattura di modo I (resistenza alla propagazione delle cricche) del legno di pino densificato può aumentare notevolmente, e anche l'energia di frattura di modo II (resistenza alla propagazione delle cricche da taglio) è significativamente più elevata rispetto al legno di pino naturale. Questa maggiore resistenza alla rottura posiziona il legno densificato come un'alternativa sostenibile ai materiali strutturali tradizionali. [239]

Effetti criogenici sul legno in generale

Oltre a specifici prodotti densificati, le proprietà meccaniche del legno sono generalmente influenzate dalle basse temperature ambientali. Questi effetti possono essere immediati (reversibili) o permanenti (irreversibili). Gli effetti immediati si verificano quando il legno viene raffreddato rapidamente e testato alla temperatura regolata, con le proprietà che tornano ai valori originali al successivo riscaldamento. Cambiamenti permanenti possono verificarsi se il legno viene riscaldato ad alte temperature o congelato mentre il suo contenuto di umidità è superiore al punto di saturazione delle fibre, con conseguente riduzione irreversibile delle proprietà. [235]

Le analisi condotte da Özkan [235] hanno dimostrato che alcune proprietà meccaniche del legno, come la resistenza a compressione, la resistenza a flessione e il modulo di elasticità, possono aumentare durante il congelamento. Questo aumento reversibile è principalmente attribuito al congelamento dell'acqua all'interno del legno, che irrigidisce le fibre di cellulosa, agendo efficacemente come adesivo. Altri fattori che contribuiscono includono l'indurimento delle pareti cellulari del legno, una diminuzione della distanza intermolecolare che porta a un aumento della forza intermolecolare e la stabilizzazione della struttura cristallina. Un maggiore contenuto di umidità nel legno è generalmente correlato a un maggiore aumento delle proprietà meccaniche durante il congelamento. Ad esempio, il legno di faggio essiccato all'aria mostra un maggiore aumento della resistenza alla flessione e del MOE durante il congelamento rispetto al legno essiccato in forno. Tuttavia, nel legno essiccato in forno si osservano comunque aumenti delle proprietà meccaniche dovuti all'indurimento delle pareti cellulari e alle variazioni delle forze

intermolecolari. La resistenza alla compressione del legno di faggio essiccato sia all'aria che in forno, ad esempio, è aumentata di circa il 61% a temperature criogeniche (-196 °C).

Nonostante questi benefici, il congelamento può causare danni permanenti al legno se il livello di umidità è superiore al punto di saturazione delle fibre. Questo perché la formazione di ghiaccio nei lumi cellulari può causare rigonfiamenti e danni fisici alle pareti cellulari. Possono anche svilupparsi microfratture a causa della pressione esercitata dall'espansione del ghiaccio durante il congelamento. Inoltre, la velocità di congelamento è un fattore critico per il legno verde: un congelamento lento (ad esempio, -1 °C/H) può influire negativamente sulla resistenza alla flessione (del 24%), alla compressione (del 31%) e alla trazione (del 10%), in misura maggiore rispetto al congelamento rapido, a causa della formazione di cristalli di ghiaccio di grandi dimensioni. La comprensione di questi effetti è fondamentale per la progettazione strutturale nelle regioni fredde, in particolare per applicazioni come metaniere, materiali strutturali per coperture e ponti, dove il legno deve resistere a temperature estreme. [235]

Adesivi a base biologica per applicazioni sostenibili su legno

La ricerca di alternative sostenibili ai prodotti a base di combustibili fossili ha guidato lo sviluppo di vari adesivi a base biologica, naturali, rinnovabili e non derivati dal petrolio. Tra questi, materiali come tannino, lignina, carboidrati, oli insaturi e proteine. [239]

Jalali et al. [239] pone l'attenzione su un adesivo poliuretanico a base di oli naturali, che utilizza il 70% di fonti di biomassa rinnovabili. Questo prototipo di adesivo è progettato per aderire saldamente al legno, presentando proprietà paragonabili o superiori agli adesivi a base di petrolio in termini di forza di adesione, stabilità termica e resistenza all'acqua. Il suo comportamento adesivo può essere personalizzato, passando da un'elasticità simile alla gomma a caratteristiche di durezza e fragilità, a seconda del gruppo uretanico polare utilizzato.

Questo adesivo a base biologica sfrutta l'umidità presente nei substrati di legno per la polimerizzazione, richiedendo un incollaggio a spessore zero. Subisce una fase iniziale di polimerizzazione a 100 °C per 8 ore, seguita da un periodo di polimerizzazione consigliato di 48 ore a temperatura ambiente. L'interazione sinergica tra l'adesivo e i

gruppi ossidrilici (OH) del legno, insieme all'umidità, migliora sia l'incastro meccanico che il legame chimico, garantendo una maggiore resistenza del giunto. [239]

I test su questo adesivo hanno mostrato notevoli proprietà meccaniche. Presenta una resistenza a trazione media di 16,45 ± 0,55 MPa e un modulo di Young di 1,32 ± 0,05 GPa, valori considerati paragonabili agli adesivi strutturali a base di petrolio. I test di frattura rivelano che l'adesivo a base biologica presenta valori di energia di frattura sostanzialmente elevati rispetto agli adesivi convenzionali a base di urea-formaldeide sintetica. Ad esempio, la sua energia di frattura media in modo I è stata di 0,33 ± 0,03 N/mm, significativamente superiore all'intervallo compreso tra 0,1 e 0,2 N/mm degli adesivi sintetici a base di urea-formaldeide. Analogamente, l'energia media di frattura in modo II è stata di 1,2 ± 0,2 N/mm, rispetto a 0,2-0,4 N/mm dei materiali convenzionali. Tutti i campioni hanno mostrato una rottura coesiva, a conferma della sua elevata adesione ai substrati in legno senza delaminazione. Questa superiore resistenza alla frattura e affidabilità ne sottolineano il potenziale come valida alternativa ecologica per applicazioni ad alte prestazioni nell'industria del legno. [239]

In conclusione, l'evoluzione del legno in diversi materiali ingegnerizzati e compositi ha ampliato significativamente la sua utilità come componente sia isolante che strutturale. Dal compensato nei sistemi criogenici ai laminati densificati avanzati che offrono una maggiore resistenza al fuoco e proprietà meccaniche superiori, il legno continua a essere un materiale centrale nell'edilizia. Lo sviluppo di adesivi sostenibili a base biologica integra ulteriormente queste innovazioni, promuovendo pratiche ecocompatibili senza compromettere le prestazioni. Questi progressi evidenziano l'adattabilità del legno e la sua continua rilevanza nell'affrontare le moderne esigenze ingegneristiche e ambientali.

2.2.8 Materiali compositi rinforzati con fibre

I compositi rinforzati con fibre (Fiber reinforced composites, FRC) occupano una posizione particolare nei sistemi di stoccaggio e trasporto criogenici, funzionando non come materiali isolanti primari, ma piuttosto come componenti strutturali con proprietà termiche attentamente progettate. [240] A differenza dei materiali isolanti convenzionali come i sistemi in schiuma o aerogel, i FRC svolgono il duplice ruolo di elementi portanti e di minimizzatori di ponti termici all'interno delle complesse architetture di isolamento. [241] Nei serbatoi criogenici isolati sottovuoto per idrogeno liquido (LH_2) e gas naturale

liquefatto (GNL), questi materiali consentono la creazione di strutture di supporto che mantengono l'integrità strutturale riducendo significativamente il trasferimento di calore parassita tra il contenitore interno freddo e l'involucro esterno a temperatura ambiente. [242]

L'impiego strategico dei FRC nei sistemi criogenici affronta uno degli aspetti più complessi della gestione termica: la necessità di fornire supporto meccanico riducendo al minimo i ponti termici. [243] I supporti metallici tradizionali, pur essendo strutturalmente robusti, creano ponti termici importanti che compromettono l'efficienza complessiva del sistema e aumentano i tassi di evaporazione. [244] I serbatoi criogenici compositi dimostrano prestazioni termiche superiori rispetto alle loro controparti metalliche, in particolare nelle applicazioni che richiedono cicli termici ripetuti. [240]

Un composito rinforzato con fibre è costituito da fibre di rinforzo ad alta resistenza incorporate in una matrice polimerica continua, creando un sistema di materiali eterogenei le cui proprietà sono regolate dall'interazione sinergica tra le fasi costituenti. [245] La caratteristica fondamentale che distingue i FRC dai materiali isotropi è la loro pronunciata anisotropia, in cui le proprietà meccaniche e termiche variano significativamente con la direzione relativa all'orientamento delle fibre. [246] Questa dipendenza direzionale deriva dalle nette differenze di proprietà tra le fibre di rinforzo e la matrice polimerica, combinate con la disposizione geometrica dell'architettura delle fibre. [247]

La natura anisotropa dei FRC offre un'eccezionale flessibilità di progettazione nelle applicazioni criogeniche, consentendo di adattare le proprietà termiche e meccaniche lungo specifici percorsi di carico e direzioni di trasferimento del calore. [248] Ricerca di Alexander et al. [249] hanno dimostrato che la risposta anisotropica dei materiali compositi in condizioni di carico dinamico mostra un comportamento fondamentalmente diverso negli orientamenti paralleli alle fibre rispetto a quelli trasversali. Nella progettazione di serbatoi criogenici, questa caratteristica consente di ottimizzare l'efficienza strutturale allineando le direzioni delle fibre ad alta resistenza con i percorsi di carico primari, orientando al contempo le direzioni a bassa conduttività termica attraverso le interfacce critiche di trasferimento di calore. [250] Inoltre, le proprietà direzionali dei FRC diventano particolarmente vantaggiose nei recipienti a doppia parete isolati sottovuoto, dove la conduttività termica in direzione dello spessore deve essere

ridotta al minimo, pur mantenendo una resistenza nel piano sufficiente per il contenimento della pressione. [251] I laminati compositi correttamente orientati possono raggiungere valori di conduttività termica a spessore significativamente inferiori a quelli delle alternative metalliche convenzionali. [141]

2.2.8.1 I Materiali costituenti

Fibre di rinforzo

Nei compositi rinforzati con fibre progettati per ambienti criogenici, la scelta della fibra di rinforzo è fondamentale per determinare la resistenza meccanica, la rigidità, l'espansione termica e l'integrità strutturale complessiva. I tipi di fibra più comunemente utilizzati includono carbonio, vetro, aramide e basalto, ognuno dei quali offre vantaggi e limitazioni distinti a seconda dell'applicazione. Queste fibre differiscono per costo, comportamento a basse temperature e compatibilità con vari sistemi di matrice, rendendo la selezione del materiale un fattore chiave nella progettazione.

I polimeri rinforzati con fibra di carbonio (CFRP) rappresentano il sistema composito più ampiamente studiato per applicazioni criogeniche, offrendo eccezionali proprietà specifiche di resistenza e rigidità. [241] Le fibre di carbonio mostrano un'eccellente conservazione delle prestazioni meccaniche a temperature criogeniche, con alcuni studi che riportano una maggiore resistenza alla trazione a temperature dell'azoto liquido rispetto alle condizioni di temperatura ambiente. [244] Tuttavia, una ricerca di Kubo et al. [244] ha rivelato che sia la resistenza che la deformazione a rottura dei CFRP a temperature criogeniche possono essere inferiori ai loro valori a temperatura ambiente a causa della maggiore fragilità della matrice epossidica. Inoltre, il coefficiente negativo di dilatazione termica delle fibre di carbonio può creare condizioni di pre-sollecitazione favorevoli nelle strutture composite quando vengono raffreddate dalle temperature di lavorazione alle condizioni di servizio criogeniche. [252]

I polimeri rinforzati con fibra di vetro (GFRP) mostrano diverse caratteristiche di comportamento a temperature criogeniche, mostrando generalmente proprietà meccaniche migliorate al diminuire della temperatura. [244] Sápi et al. [141] indicano che i compositi in fibra di vetro presentano tipicamente un modulo di Young e una resistenza alla trazione maggiori in condizioni criogeniche, con alcune configurazioni che mostrano aumenti del modulo superiori all'80%. Offrono significativi vantaggi in termini

di costi rispetto alle fibre di carbonio, garantendo al contempo prestazioni adeguate a molte applicazioni criogeniche. [253]

I polimeri rinforzati con fibre aramidiche (AFRP) presentano caratteristiche peculiari per l'impiego criogenico grazie alla loro microstruttura fibrillare e al comportamento anisotropo di contrazione termica. Sebbene le fibre aramidiche possano presentare eccellenti proprietà di trazione a temperature criogeniche, le loro prestazioni complessive possono essere limitate da limitazioni di resistenza alla compressione e scarse caratteristiche di adesione con le matrici polimeriche, che possono comprometterne il comportamento in scenari di carico complessi. [141] Le fibre di basalto, nel frattempo, rappresentano un'alternativa emergente, offrendo prestazioni criogeniche migliorate rispetto alle fibre di vetro, pur mantenendo un buon rapporto costi-efficacia. [254]

Matrice di riempimento

In un composito rinforzato con fibre, la matrice di riempimento lega insieme le fibre, trasferisce i carichi tra di esse e le protegge dalla degradazione ambientale. Nelle applicazioni criogeniche, la matrice deve anche resistere ai cicli termici e mantenere l'integrità meccanica a temperature estremamente basse. I sistemi di matrice comuni includono resine epossidiche, poliimmidi, vinilesteri e poliestere, ognuno dei quali offre un diverso equilibrio tra prestazioni, lavorabilità e costo.

Le resine epossidiche costituiscono il sistema a matrice più ampiamente utilizzato per applicazioni di compositi criogenici, con formulazioni di diglicidil etere di bisfenolo A (DGEBA) che dimostrano particolare efficacia. [255] Le proprietà meccaniche delle matrici epossidiche generalmente migliorano a temperature criogeniche grazie alla ridotta mobilità della catena polimerica, con conseguente aumento dei valori di modulo e resistenza. [141] Tuttavia, questo miglioramento si traduce in una ridotta duttilità e in una maggiore suscettibilità alle microfratture in condizioni di cicli termici. [256]

Le resine poliimmidiche offrono una stabilità termica superiore e possono mantenere le loro proprietà in intervalli di temperatura più ampi rispetto alle epossidiche convenzionali. [251] I compositi a matrice poliimmidica possono fornire prestazioni migliorate per applicazioni che richiedono il funzionamento da alte temperature fino a condizioni criogeniche. [257] Le resine vinilestere rappresentano un'opzione intermedia, offrendo una maggiore tenacità rispetto alle epossidiche standard, pur mantenendo

adeguate caratteristiche di prestazioni criogeniche. [250] La selezione di un sistema di matrice appropriato per applicazioni criogeniche richiede un'attenta considerazione della compatibilità dell'espansione termica con le fibre di rinforzo, poiché le discrepanze possono generare stress interni significativi durante il ciclo termico. [258] Per affrontare questo problema, le formulazioni di matrice avanzate che incorporano liquidi ionici hanno mostrato risultati promettenti per mitigare le sfide tradizionali associate al comportamento dei compositi criogenici, tra cui microfessurazioni e accumulo di stress interfacciale. [259]

2.2.8.2 Prestazioni a temperature criogeniche

Le prestazioni dei compositi rinforzati con fibre (FRC) a temperature criogeniche sono regolate da variazioni nelle proprietà meccaniche e termiche, molte delle quali sono vantaggiose per le applicazioni di stoccaggio e trasporto che coinvolgono idrogeno liquido (LH_2) e gas naturale liquefatto (GNL). Sia le fibre che i sistemi a matrice contribuiscono a queste variazioni, con comportamenti distinti in condizioni di temperature estremamente basse.

Il comportamento meccanico dei FRC a temperature criogeniche mostra generalmente un miglioramento in termini di resistenza e rigidità, sebbene spesso accompagnato da una riduzione di duttilità e tenacità alla frattura. Sono stati riportati aumenti della resistenza a trazione del 20-100% per vari sistemi compositi testati a temperature dell'azoto liquido rispetto alle condizioni a temperatura ambiente. Nei compositi unidirezionali, le proprietà longitudinali sono principalmente regolate dalle fibre di rinforzo, mentre le proprietà trasversali sono maggiormente influenzate dalla matrice e dalla resistenza dell'interfaccia fibra-matrice. Le proprietà di compressione mostrano miglioramenti ancora più pronunciati a temperature criogeniche, principalmente grazie al maggiore supporto fornito dalla matrice irrigidita. A temperature più basse, l'aumento della rigidità della matrice migliora il vincolo laterale delle fibre, che cambia il tipico comportamento di rottura da piegamento delle fibre a meccanismi di frattura fragile. [141] Di conseguenza, la resistenza a compressione massima tende ad aumentare, sebbene questo guadagno sia spesso compensato da una corrispondente riduzione della deformazione di rottura. [244]

Tuttavia, i benefici delle proprietà meccaniche migliorate possono essere compromessi dall'accumulo di danni durante i cicli termici. Espansioni e contrazioni ripetute durante le fasi di raffreddamento e riscaldamento possono indurre microfratture nella matrice

polimerici. I cicli termici influenzano significativamente la densità delle microfratture e la stabilità dimensionale nei laminati compositi, con variazioni a seconda del tipo di fibra, della formulazione della matrice e dell'architettura del laminato. [256] Il grado di accumulo di danni è fortemente influenzato dalla discrepanza nel coefficiente di espansione termica (CTE) tra le fibre e la matrice. [258]

Proprietà termiche

Le proprietà termiche dei FRC sono altrettanto importanti negli ambienti criogenici, in particolare a causa della loro dipendenza direzionale. La conduttività termica in questi materiali è altamente anisotropa, con una conduttività in direzione dello spessore tipicamente da uno a due ordini di grandezza inferiore rispetto alla conduttività nel piano per i sistemi a base di fibra di carbonio. [141] Questa caratteristica consente l'allineamento strategico delle fibre per controllare i percorsi di trasferimento del calore nelle strutture criogeniche. Nel report di Whitley e Gates [260], i compositi in fibra di carbonio/resina epossidica hanno dimostrato valori di conduttività termica a spessore continuo pari a 0,5-1,0 W/m·K, rispetto ai 15-20 W/m·K delle leghe di alluminio comunemente utilizzate in applicazioni comparabili.

Il coefficiente di dilatazione termica è un altro parametro di progettazione chiave che può essere personalizzato regolando l'orientamento delle fibre e la frazione di volume. Con un'attenta configurazione, è possibile ottenere valori dei coefficienti prossimi allo zero o addirittura negativi in direzioni specifiche. [258] Ciò consente la creazione di strutture dimensionalmente stabili che resistono alla deformazione termica durante cicli criogenici. Le architetture composite intrecciate, in particolare, si sono dimostrate efficaci nella regolazione fine del coefficiente di espansione termica attraverso la regolazione degli angoli di intreccio.

Il calore specifico dei compositi si colloca generalmente tra i valori della fibra costituente e della matrice, con variazioni dipendenti dalla temperatura influenzate dalla composizione del materiale. [141] A temperature criogeniche, il calore specifico della maggior parte dei compositi a matrice polimerica diminuisce significativamente, il che a sua volta influenza la risposta termica durante i transitori di raffreddamento e riscaldamento. [141]

2.2.8.3 Durabilità, invecchiamento e meccanismi di rottura

Le prestazioni a lungo termine dei compositi rinforzati con fibre (FRC) nelle applicazioni criogeniche sono influenzate da una serie di fattori di stress ambientali e meccanici, tra cui l'esposizione all'idrogeno, i cicli termici, l'umidità e la pressurizzazione interna. Questi fattori non solo influiscono sulla durabilità, ma possono anche innescare meccanismi di danneggiamento progressivo come microfratture, distacco interfacciale e rottura per fatica, tutti fattori critici nelle applicazioni che coinvolgono idrogeno liquido (LH_2) e gas naturale liquefatto (GNL).

Compatibilità con l'idrogeno

La compatibilità con l'idrogeno rappresenta un'importante considerazione per i sistemi di stoccaggio di LH_2, poiché l'idrogeno può causare fragilità in alcune classi di materiali. A differenza dei materiali metallici, che sono vulnerabili alla fragilità indotta dall'idrogeno per diffusione e attacco ai bordi dei grani, i compositi a matrice polimerica mostrano generalmente una buona resistenza all'idrogeno grazie alla sua intrinseca bassa solubilità nei polimeri organici. Sistemi compositi ben progettati possono offrire un efficace contenimento dell'idrogeno senza i rischi di fragilità comunemente associati agli acciai ad alta resistenza. [261]

Studi di esposizione a lungo termine hanno dimostrato che i compositi mantengono l'integrità strutturale in ambienti con idrogeno, sebbene il problema della permeabilità al gas debba essere gestito attentamente, poiché può influire sull'efficienza di stoccaggio e sulle prestazioni di tenuta a lungo termine. [262] Per risolvere questo problema, lo sviluppo di rivestimenti barriera e sistemi di rivestimento interno si è dimostrato efficace nel migliorare la compatibilità con l'idrogeno per applicazioni critiche [243].

Durabilità dei cicli termici

I ripetuti cicli termici tra temperatura ambiente e temperatura criogenica rappresentano una delle sfide più impegnative in termini di durabilità per i compositi criogenici. [256] La discrepanza nei coefficienti di dilatazione termica (CTE) tra fibre e matrice può generare sollecitazioni interne durante i cicli di raffreddamento e riscaldamento, spesso portando all'innesco di microcricche e alla successiva delaminazione. [159] La densità delle cricche aumenta con il numero di cicli termici, sebbene il tasso di accumulo del danno dipenda da fattori quali l'architettura del laminato, le velocità di riscaldamento/raffreddamento e lo specifico sistema di materiali utilizzato. [256]

Per migliorare la resistenza alla fatica termica, i ricercatori dell'UNSW hanno esplorato strategie di indurimento che includono l'integrazione di nanomateriali e l'ottimizzazione dello spessore degli strati. [243] Questi approcci mirano a ritardare l'innesco delle cricche e a sopprimere la propagazione delle microcricche, preservando al contempo l'integrità strutturale e termica del composito per tutta la sua durata utile.

Degrado ambientale

L'esposizione all'ambiente può compromettere ulteriormente la durabilità dei FRC. L'assorbimento di umidità è un problema noto per i compositi a matrice polimerica, in particolare in ambienti marini o ad elevata umidità. L'acqua assorbita può plastificare la matrice, abbassare la temperatura di transizione vetrosa e creare tensioni interne durante il congelamento che favoriscono la microfessurazione. [141] Pertanto, protocolli di condizionamento dell'umidità e strati barriera appropriati sono essenziali per garantire l'affidabilità a lungo termine. [263]

Il degrado UV è un problema minore nelle strutture interne dei serbatoi, ma può influire sulle superfici composite esposte, causando erosione superficiale e fragilità della matrice nel tempo. [264] Nei sistemi isolati sottovuoto, anche il degassamento del materiale deve essere controllato, poiché può degradare le prestazioni di isolamento e contaminare l'ambiente sottovuoto. [265]

Distacco/Debonding interfacciale sotto stress termico

Il debonding interfacciale è un meccanismo di rottura particolarmente critico nei sistemi criogenici in FRC, soprattutto in presenza di elevati gradienti termici come quelli riscontrati nello stoccaggio di LH_2 e GNL. La discrepanza tra i coefficienti di dilatazione termica tra fibra e matrice genera stress termici residui durante il raffreddamento, che possono superare la resistenza al taglio interfacciale e dare origine a debonding e microfessurazioni. [240] Questo problema è aggravato nei laminati multidirezionali, dove l'interazione tra strati adiacenti induce ulteriori stress trasversali in corrispondenza di discontinuità e interfacce geometriche, come dimostrato nelle analisi agli elementi finiti di recipienti a pressione rivestiti in composito (COPV). [241]

L'accoppiamento termomeccanico influenza significativamente la progressione del debonding. Utilizzando un modello di zona coesiva ad attrito, i gradienti termici possono ridurre la resistenza interfacciale coesiva del 20-30%, portando a un aumento del 15%

della velocità di distacco e a un aumento del 25% della propagazione delle crepe rispetto alle condizioni isotermiche. [242] Sebbene il comportamento elastico dell'interfaccia rimanga relativamente invariato, i cicli termici accelerano sostanzialmente l'inizio e la propagazione del danno. Studi sperimentali sui criotank CFRP hanno dimostrato che la resistenza al taglio interlaminare migliora a temperature criogeniche; tuttavia, i cicli termici ripetuti portano ancora alla degradazione interfacciale e all'accumulo di microcricche. [243]

Comportamento a fatica sotto pressione e cicli criogenici

Le prestazioni a fatica dei CFRP in condizioni di variazione della pressione interna e cicli termici sono un altro fattore importante nel determinare la durata di servizio. Nei sistemi di serbatoi criogenici, la fatica deriva da ripetuti cicli di riempimento-svuotamento o fluttuazioni della temperatura ambientale, che sovrappongono sollecitazioni termiche e meccaniche. Il comportamento a fatica dei CFRP è determinato da una combinazione di cricche nella matrice, distacco fibra-matrice e delaminazione, con la modalità di rottura dominante influenzata dalla configurazione del laminato e dal regime di carico. [244] I cicli termici indeboliscono i legami fibra-matrice, soprattutto nei laminati a taglio dominante, riducendo così la resistenza a fatica e accelerando l'insorgenza della rottura. [245] Le analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) confermano che il distacco diventa il principale meccanismo di rottura in questi scenari. Il lavoro sperimentale di Hanson alla NASA su contenitori in composito di vetro e grafite avvolti a filamento ha rivelato che, sebbene la durata a fatica tenda a migliorare a temperature criogeniche grazie all'irrigidimento della matrice e alla ridotta mobilità delle catene polimeriche [246] [247], questo beneficio è spesso compensato dalla presenza di microfratture termiche e danni interfacciali. Questi difetti agiscono come concentratori di stress e siti di nucleazione delle fratture, accelerando la rottura per fatica. L'interazione tra stress termico residuo, carico indotto dalla pressione e microdanni esistenti sottolinea l'importanza di una selezione ottimizzata dei materiali, di una progettazione strutturale e di metodi di produzione avanzati che migliorino l'adesione interfacciale e riducano i difetti iniziali.

2.2.8.4 Processi di produzione

Il metodo di produzione utilizzato per realizzare compositi rinforzati con fibre svolge un ruolo fondamentale nel determinare le caratteristiche strutturali, termiche e di durabilità dei componenti criogenici. Processi chiave come l'avvolgimento di filamenti, lo

stampaggio a trasferimento di resina e la pultrusione offrono vantaggi distinti a seconda della geometria, dei requisiti prestazionali e del volume di produzione dell'applicazione.

Avvolgimento di filamenti (Filament Winding)

L'avvolgimento di filamenti è la tecnica di produzione più utilizzata per i recipienti a pressione criogenici compositi, principalmente grazie alla sua capacità di fornire un controllo preciso sull'orientamento delle fibre e di ottenere elevate frazioni di volume delle fibre. [266] Il processo prevede l'avvolgimento continuo di fibre impregnate di resina su un mandrino rotante, consentendo l'ottimizzazione degli angoli di avvolgimento per adattarsi alla distribuzione delle sollecitazioni prevista nelle applicazioni dei recipienti a pressione. Questa capacità di allineamento è particolarmente importante in ambienti ad alta pressione, dove la resistenza direzionale e la rigidità sono fondamentali per l'integrità strutturale.

I recenti progressi nella tecnologia di posizionamento automatizzato delle fibre hanno migliorato significativamente la precisione di avvolgimento e consentito la fabbricazione di geometrie sempre più complesse. [240] Il metodo è particolarmente adatto a contenitori cilindrici e sferici, comuni nei sistemi di stoccaggio criogenico. Inoltre, le configurazioni del mandrino e i modelli di avvolgimento possono essere personalizzati per soddisfare specifici obiettivi prestazionali, riducendo al minimo gli sprechi di materiale e i tempi di produzione. [266]

Stampaggio a trasferimento di resina (Resin Transfer Molding)

Lo stampaggio a trasferimento di resina (RTM) è un'altra tecnica di rilievo utilizzata nella fabbricazione di componenti compositi per applicazioni criogeniche. Offre un eccellente controllo sull'architettura delle fibre e una distribuzione uniforme della resina, rendendolo ideale per la produzione di componenti con geometrie complesse o caratteristiche strutturali integrate. Il processo prevede il posizionamento di preforme di fibra asciutte in uno stampo chiuso, seguito dall'iniezione di resina sotto pressione, che impregna le fibre e riempie la cavità. L'RTM consente un'elevate precisioni dimensionali e qualità superficiali, producendo componenti con prestazioni meccaniche e termiche costanti. A differenza dei processi a stampo aperto, l'RTM offre una migliore ripetibilità e un minore contenuto di vuoti, il che è vantaggioso per i componenti che operano in ambienti con temperature e pressioni estreme. La sua versatilità lo rende inoltre adatto all'integrazione

di caratteristiche come sensori integrati o strati isolanti che sarebbero difficili da implementare con altri metodi. [261]

Pultrusione e lavorazione continua (è pultrusione, non protrusione)

La pultrusione è un processo di produzione continuo particolarmente adatto per la produzione economica di profili a sezione trasversale costante, come montanti di supporto ed elementi strutturali utilizzati nei sistemi criogenici. In questo processo, fili continui di fibra vengono tirati attraverso un bagno di resina e poi attraverso una filiera riscaldata, dove il materiale viene polimerizzato nella sua forma finale. La pultrusione offre un'eccellente ripetibilità ed è in grado di produrre grandi volumi di componenti standardizzati ad alte velocità di produzione. [266]

Per applicazioni che richiedono prestazioni migliorate in specifiche direzioni di carico, le tecniche di avvolgimento a strappo combinano la pultrusione con l'avvolgimento di filamenti, consentendo l'aggiunta di fibre ad angoli controllati all'interno del profilo continuo. Questo processo ibrido si traduce in componenti con un orientamento delle fibre ottimizzato, garantendo un migliore trasferimento del carico e un comportamento termico migliore in condizioni criogeniche. [266]

2.2.8.5 Applicazioni strutturali nei sistemi criogenici

Nei serbatoi criogenici a doppia parete isolati sottovuoto, i compositi rinforzati con fibre (FRC) svolgono un ruolo fondamentale nella costruzione sia del serbatoio interno che di quello esterno. [267] Il serbatoio interno, a diretto contatto con il fluido criogenico, deve resistere a gradienti di temperatura estremi mantenendo al contempo la tenuta stagna. [240] La costruzione in composito offre diversi vantaggi in questo contesto, tra cui una ridotta massa termica e una maggiore resistenza agli shock termici rispetto alle alternative metalliche. [268] I serbatoi criogenici compositi sono in grado di mantenere la piena integrità strutturale attraverso molteplici cicli termici di idrogeno liquido a pressioni fino a 8 bar. [240] Questi sistemi, costruiti utilizzando compositi in fibra di carbonio/epossidica IM7/977-2, hanno ottenuto risparmi di peso fino al 39% rispetto alle alternative in alluminio-litio, soddisfacendo al contempo rigorosi criteri di sicurezza e prestazioni. [269] Il programma includeva un'ampia convalida attraverso cicli di pressione, cicli termici e test di permeabilità all'idrogeno in condizioni operative. [270] Oltre alla struttura del serbatoio stessa, i componenti di supporto compositi come montanti e distanziali forniscono collegamenti meccanici essenziali tra il serbatoio

interno freddo e il guscio esterno più caldo, riducendo al minimo il trasferimento di calore. [271] Questi elementi sono progettati per sostenere carichi strutturali attraverso ampi gradienti di temperatura e offrono un vantaggio importante rispetto ai supporti metallici grazie alla loro intrinsecamente bassa conduttività termica. [267]

L'ottimizzazione del design di questi componenti di supporto spesso comporta la personalizzazione dell'orientamento e della geometria delle fibre per massimizzare la resistenza nella direzione del carico primario, riducendo al minimo l'area della sezione trasversale, e quindi la conduttanza termica, nella direzione del trasferimento di calore. [243], [248] I montanti di supporto a filamento avvolto, ad esempio, possono essere progettati con angolazioni delle fibre che forniscono la combinazione desiderata di resistenza e isolamento termico senza richiedere materiali isolanti aggiuntivi. Anche la camicia esterna sottovuoto dei sistemi di accumulo criogenico trae vantaggio dalla costruzione in composito, offrendo sia una massa ridotta che migliori prestazioni termiche. [267] Queste camicie possono incorporare materiali isolanti o progettare vuoti per migliorare ulteriormente l'isolamento termico. [272] Le strutture composite ibride che utilizzano microsfere di vetro cave o particelle di aerogel incorporate sono particolarmente promettenti, poiché combinano la resistenza meccanica con un'eccezionale capacità isolante. [272] Lo sviluppo di sistemi compositi multifunzionali rappresenta una direzione emergente nell'ingegneria criogenica. Questi materiali mirano a unire le capacità di carico e di isolamento termico in un'unica struttura. [273] Nell'analisi condotta da Jilani et al [246], le schiume sintattiche contenenti microsfere di vetro cave hanno dimostrato la capacità di ridurre significativamente la conduttività termica mantenendo l'integrità meccanica in condizioni criogeniche. Analogamente, le strutture composite con aerogel incorporato offrono un interessante equilibrio tra prestazioni strutturali e termiche. [272] Questi sistemi si avvicinano alle prestazioni di isolamento degli aerogel pur mostrando una resistenza meccanica significativamente maggiore. [245]

L'integrazione di aerogel o microsfere all'interno di laminati compositi consente la fabbricazione di pannelli sandwich con isolamento termico superiore e adeguata capacità portante. [247] Un ulteriore vantaggio dei FRC nei sistemi criogenici risiede nel loro superiore rapporto resistenza/peso, che è particolarmente vantaggioso per le piattaforme di stoccaggio e trasporto mobili come camion, treni e navi. Il risparmio di peso si traduce direttamente in una maggiore capacità di carico utile e in un miglioramento dell'efficienza

del carburante, contribuendo a compensare i maggiori costi iniziali dei materiali compositi. Analisi di settore suggeriscono che i compositi in fibra di carbonio possono ottenere riduzioni di peso di circa il 40% rispetto all'alluminio negli involucri strutturali, con benefici comparabili osservati nei sistemi di serbatoi criogenici. Nel contesto dei veicoli elettrici o alimentati a idrogeno, dove i combustibili criogenici possono fungere da vettore energetico, la ridotta massa dei serbatoi in FRC consente volumi di stoccaggio maggiori senza superare i limiti di peso del veicolo. Inoltre, le proprietà di isolamento termico di questi materiali riducono i tassi di evaporazione e le perdite di energia, migliorando ulteriormente l'efficienza del trasporto. [274]

2.2.8.6 Applicazioni specifiche nei sistemi LH_2 e GNL

I materiali compositi hanno trovato crescente adozione in componenti specifici dei sistemi LH_2 e GNL, dove la loro combinazione di prestazioni meccaniche, isolamento termico e leggerezza offre vantaggi a livello di sistema. Tra queste applicazioni, elementi di supporto strutturale, recipienti a pressione e sistemi di tubazioni sono particolarmente adatti all'integrazione in materiali compositi.

Una delle applicazioni più diffuse riguarda i supporti per serbatoi criogenici, dove i montanti in materiale composito vengono utilizzati per trasferire i carichi meccanici tra il contenitore interno freddo e il guscio esterno a temperatura ambiente, riducendo al minimo la conduzione termica. I montanti in fibra di vetro/resina epossidica hanno dimostrato valori di conduttività termica compresi tra 0,2 e 0,4 W/m·K, in netto contrasto con i 15-45 W/m·K tipicamente osservati nei supporti in acciaio inossidabile utilizzati nei sistemi criogenici. [267] Questa significativa riduzione della conduttività termica si traduce direttamente in un minore ingresso di calore parassita, con conseguente miglioramento delle prestazioni di isolamento e dell'efficienza del sistema. [243]

L'ottimizzazione del design per queste strutture di supporto spesso comporta un compromesso tra prestazioni meccaniche e termiche. Costruzioni cave o a sandwich vengono spesso impiegate per ridurre la sezione trasversale e i ponti termici, pur mantenendo la resistenza strutturale. [267] Configurazioni più avanzate includono percorsi di carico ridondanti e laminati multistrato per garantire sicurezza e durata senza sacrificare le caratteristiche di isolamento termico. [271] Nel campo del contenimento della pressione criogenica, i recipienti a pressione sovrapposti compositi (composite overwrapped pressure vessels, COPV) sono emersi come una tecnologia comprovata per

lo stoccaggio di gas ad alta pressione, con un forte potenziale per applicazioni di liquidi criogenici come LH_2. [275] I sistemi compositi avanzati possono resistere alle impegnative sollecitazioni termiche e meccaniche associate al servizio di idrogeno liquido, ottenendo al contempo sostanziali riduzioni di massa rispetto ai tradizionali recipienti metallici. [243]

Di particolare interesse sono i recipienti a pressione compositi di Tipo V, che presentano una struttura interamente in composito senza rivestimento metallico. Questi recipienti eliminano il rischio di discrepanze di dilatazione termica tra rivestimento e rivestimento esterno, un problema comune nei progetti di Tipo III e IV, massimizzando al contempo il risparmio di peso. [248], [268] Con il continuo progresso dei sistemi e dei processi di produzione in materiali compositi, i recipienti di Tipo V rappresentano l'avanguardia della tecnologia di stoccaggio criogenico. I materiali compositi hanno fatto breccia anche nei sistemi di tubazioni criogeniche e di distribuzione dei fluidi. Rispetto alle tubazioni metalliche, le alternative composite offrono una ridotta conduttività termica e una migliore cedevolezza in condizioni di contrazione termica. [276] Tra gli sviluppi recenti figurano i tubi di trasferimento compositi isolati sottovuoto, originariamente sviluppati per il trasferimento di CO_2 liquida da nave a nave, con principi di progettazione direttamente applicabili alle infrastrutture di rifornimento di GNL e LH_2. L'intrinseca flessibilità della struttura composita consente a questi sistemi di adattarsi meglio alle sollecitazioni termiche e ai complessi requisiti di instradamento, in particolare in ambienti mobili o confinati. [276]

2.2.8.7 Sicurezza antincendio e aspetti normativi

La sicurezza antincendio e la conformità normativa rappresentano aspetti critici nella progettazione di sistemi compositi per applicazioni criogeniche, in particolare a causa dei rischi intrinseci associati allo stoccaggio di gas infiammabili come l'idrogeno liquido. I materiali compositi, in particolare i polimeri rinforzati con fibre, richiedono un'attenta valutazione delle prestazioni antincendio in ambienti in cui potrebbero essere presenti fonti di ignizione. I polimeri rinforzati con fibra di carbonio presentano generalmente velocità di rilascio del calore inferiori rispetto ai sistemi a base di fibra di vetro, sebbene entrambi i tipi di materiali debbano essere utilizzati in combinazione con adeguati sistemi di soppressione e rilevamento incendi per soddisfare gli standard di sicurezza. La ricerca ha dimostrato che additivi ritardanti di fiamma possono essere incorporati nella matrice per migliorare significativamente la resistenza al fuoco, mantenendo al contempo le

prestazioni strutturali a temperature criogeniche. [264] Dal punto di vista normativo, i codici internazionali e nazionali impongono requisiti specifici che influenzano direttamente la progettazione dei sistemi compositi. Il Codice IGF dell'Organizzazione Marittima Internazionale, che disciplina le navi alimentate a gas, delinea considerazioni critiche per la selezione dei materiali nei sistemi di alimentazione a bordo. Questi includono requisiti per capacità di arresto di emergenza, ventilazione forzata e sistemi di contenimento degli incendi, tutti fattori che influenzano il modo in cui i compositi vengono implementati nelle applicazioni criogeniche marine. [277]

Nel trasporto terrestre e nello stoccaggio stazionario, l'ADR (Accordo europeo relativo al trasporto internazionale di merci pericolose su strada) stabilisce le linee guida per la costruzione dei serbatoi e i protocolli di collaudo per i sistemi criogenici, compresi quelli realizzati in materiali compositi. Queste linee guida coprono aspetti quali i fattori di sicurezza di progettazione, le prove idrostatiche e di scoppio e i requisiti di certificazione per l'impiego commerciale. [278] Gli standard ASME per i recipienti a pressione hanno sempre più incorporato disposizioni per la costruzione di materiali compositi, sebbene alcune considerazioni specifiche per la criogenicità siano ancora in fase di valutazione e potrebbero richiedere un'ulteriore standardizzazione attraverso la continua ricerca. [263] A livello di materiali, la norma ISO 14126 fornisce procedure di collaudo standardizzate per la valutazione della resistenza a compressione dei compositi rinforzati con fibre, incluse modifiche per la valutazione delle prestazioni a temperatura criogenica. [279] Inoltre, la NASA ha sviluppato procedure di collaudo interne complete per la valutazione dei sistemi criogenici compositi in condizioni rilevanti per la missione. Queste includono valutazioni di permeabilità, durata del ciclo termico e integrità strutturale complessiva in una gamma di casi d'uso criogenici. [265] La crescente integrazione dei materiali compositi in ambienti ad alto rischio e critici per la sicurezza continua a stimolare il perfezionamento degli standard di prova e dei percorsi di certificazione necessari per un'adozione diffusa.

2.2.8.8 Vantaggi e svantaggi

I compositi rinforzati con fibre offrono una combinazione interessante di proprietà che li rendono estremamente interessanti per i sistemi di stoccaggio e trasporto criogenici, in particolare nelle applicazioni che coinvolgono idrogeno liquido (LH_2) e gas naturale liquefatto (GNL). Tuttavia, la loro adozione presenta anche diverse sfide che devono

essere attentamente valutate durante la progettazione del sistema e la selezione dei materiali.

Tra i vantaggi più significativi dei compositi vi è il loro eccezionale rapporto resistenza/peso, che consente una considerevole riduzione di massa rispetto alle alternative metalliche. [274] La minore massa si traduce direttamente in una maggiore capacità di carico utile e in una migliore efficienza del carburante in piattaforme mobili come autocisterne, vagoni ferroviari e navi. [274] La natura anisotropa dei compositi in fibre aumenta ulteriormente la flessibilità di progettazione, consentendo agli ingegneri di adattare le proprietà termiche e meccaniche in diverse direzioni per soddisfare specifici requisiti strutturali e termici. [141] In termini di prestazioni termiche, i laminati compositi possono raggiungere valori di conduttività termica a spessore intero pari a 0,5-1,0 W/m·K, offrendo miglioramenti di un ordine di grandezza rispetto ai metalli convenzionali come alluminio e acciaio inossidabile. [260] Questa caratteristica li rende particolarmente efficaci nel ridurre al minimo l'ingresso di calore nei sistemi di isolamento criogenico. Inoltre, la resistenza alla corrosione dei compositi a matrice polimerica elimina le preoccupazioni relative alla degradazione del materiale in ambienti di servizio chimicamente aggressivi o ad alta umidità. [255]

Nonostante questi vantaggi, diverse limitazioni ostacolano l'uso diffuso dei compositi nelle applicazioni criogeniche. In particolare, il costo più elevato delle materie prime e dei processi di produzione rimane un ostacolo sostanziale all'adozione. [255] I sistemi in fibra di carbonio, in particolare, possono essere da cinque a dieci volte più costosi delle loro controparti metalliche, sebbene i loro vantaggi in termini di ciclo di vita in applicazioni sensibili al peso possano giustificare il sovrapprezzo. [274] Inoltre, la tendenza alla microfrattura in caso di ripetuti cicli termici richiede un'attenta selezione dei materiali e una progettazione strutturale, soprattutto nelle applicazioni ad alte prestazioni o critiche per la sicurezza. [256]

Anche le procedure di riparazione e manutenzione differiscono significativamente da quelle utilizzate per i metalli. Le strutture composite generalmente non possono essere saldate o lavorate con tecniche convenzionali, il che complica le operazioni di riparazione sul campo e può aumentare i tempi di fermo o i costi di sostituzione. [261] I processi di certificazione e qualificazione per i sistemi criogenici compositi rimangono più impegnativi di quelli per i sistemi metallici, richiedendo test approfonditi sui materiali,

condizionamento ambientale e convalida strutturale per garantire la conformità alle normative di sicurezza. [263] Un altro fattore di complicazione risiede nella natura multidisciplinare della progettazione dei sistemi compositi, che richiede l'integrazione di scienza dei materiali, meccanica strutturale, analisi termica e ingegneria di processo. Questa complessità richiede conoscenze specialistiche che potrebbero non essere ampiamente disponibili in tutte le organizzazioni di ingegneria, in particolare in quelle che stanno passando dalla progettazione tradizionale di sistemi metallici. [255] Infine, rispetto ai metalli, i materiali compositi dispongono di un database di prestazioni a lungo termine relativamente limitato, il che porta a margini di progettazione conservativi e al sottoutilizzo del loro pieno potenziale in molti sistemi commerciali. [269]

2.3.Sistemi di Rivestimento per Applicazioni Criogeniche

I sistemi di serbatoi criogenici per lo stoccaggio di idrogeno liquido (LH_2) e gas naturale liquefatto (GNL) presentano tre principali modalità di trasferimento termico che, collettivamente, determinano le prestazioni termiche complessive e le caratteristiche di evaporazione. Queste includono irraggiamento, conduzione e convezione, ciascuna influenzata dalla strategia di isolamento del sistema e dalla progettazione dei materiali. Il trasferimento termico per irraggiamento rappresenta il meccanismo dominante in condizioni di alto vuoto, dove l'energia elettromagnetica attraversa lo spazio vuoto senza richiedere interazione molecolare. L'efficacia del controllo dell'irraggiamento è direttamente influenzata dalle proprietà superficiali delle pareti del serbatoio e dai sistemi di isolamento, in particolare quando si opera in ambienti in cui i percorsi convettivi vengono eliminati grazie a sofisticati progetti di isolamento sottovuoto. [280]

La diffusione dell'idrogeno rappresenta una sfida unica, specifica delle applicazioni con idrogeno liquido, dove le dimensioni molecolari straordinariamente ridotte consentono la permeazione attraverso materiali che contengono efficacemente altri fluidi criogenici. Li et al. [281] ha dimostrato che le velocità di permeazione dell'idrogeno attraverso i materiali convenzionali dei serbatoi possono aumentare i carichi termici sia attraverso il trasferimento diretto del calore che l'accumulo di vapore negli spazi di isolamento. Questo duplice meccanismo non solo influisce sulle prestazioni termiche, ma pone anche problemi a lungo termine relativi ai materiali e alla sicurezza. L'interazione tra diverse modalità di trasferimento del calore richiede strategie di gestione termica complete che

tengano conto delle loro interdipendenze tra strati di materiale, interfacce strutturali e condizioni operative.

I rivestimenti riflettenti gestiscono il trasferimento di calore per irraggiamento manipolando le caratteristiche di emissività e assorbenza della superficie. Secondo Youngquist et al. [282], i sistemi di isolamento multistrato possono raggiungere conduttività termiche efficaci prossime a 10^{-5} W/m·K in condizioni di vuoto ottimali, in particolare se opportunamente integrati con barriere riflettenti. I materiali porosi e assorbenti contrastano il trasferimento di calore convettivo eliminando i percorsi di movimento dei fluidi, mentre le barriere di permeazione contrastano specificamente la diffusione dell'idrogeno creando percorsi tortuosi o interfacce chimicamente resistenti che riducono la velocità di penetrazione molecolare.

Proprietà superficiali e meccanismi di controllo delle radiazioni

La fisica fondamentale del controllo delle radiazioni termiche nelle applicazioni criogeniche si basa sulla manipolazione precisa delle caratteristiche di emissività e assorbenza superficiale in diversi intervalli di lunghezze d'onda elettromagnetiche. L'emissività rappresenta l'efficienza con cui una superficie emette radiazione termica rispetto a un corpo nero ideale alla stessa temperatura, mentre l'assorbanza quantifica la frazione di radiazione incidente assorbita dalla superficie anziché riflessa o trasmessa. Queste proprietà mostrano una forte dipendenza dalla lunghezza d'onda, creando opportunità per un controllo termico selettivo che distingue tra l'irradiazione solare e le lunghezze d'onda di emissione termica.

Una bassa assorbenza solare diventa cruciale per ridurre al minimo il trasferimento di calore esterno nei serbatoi criogenici, in particolare nelle applicazioni in cui l'esposizione solare non può essere eliminata tramite schermatura geometrica. Youngquist et al. [282] hanno dimostrato che i rivestimenti avanzati per il controllo termico criogenico possono ottenere superfici con assorbenza solare inferiore a 0,0005, rappresentando un netto miglioramento rispetto ai rivestimenti convenzionali per il controllo termico che in genere assorbono il 6-10% della radiazione solare incidente. Tali rivestimenti riflettono selettivamente le lunghezze d'onda solari visibili e del vicino infrarosso, mantenendo al contempo un'emissività sufficiente nello spettro del lontano infrarosso per l'emissione termica.

La bassa emissività termica nello spettro del lontano infrarosso svolge una funzione complementare, riducendo il trasferimento di calore per irraggiamento tra superfici a diverse temperature all'interno del sistema del serbatoio. L'emissività del rivestimento può variare significativamente con la temperatura, passando da 0,8-0,9 a condizioni ambiente a 0,6-0,7 a temperature criogeniche, con implicazioni per i calcoli di progettazione termica. [283] Questa dipendenza dalla temperatura riflette le variazioni nelle proprietà elettroniche e vibrazionali dei materiali di rivestimento al diminuire dell'energia termica.

L'interazione tra emissività e assorbenza attraverso la legge di Kirchhoff richiede un'attenta valutazione nella progettazione del rivestimento, poiché superfici con bassa emissività per la radiazione termica a una data lunghezza d'onda presenteranno anche una bassa assorbenza per la radiazione a lunghezze d'onda simili. I sistemi di rivestimento avanzati aggirano questa limitazione attraverso progetti selettivi in base alla lunghezza d'onda che mantengono un'elevata riflettività nello spettro solare, fornendo al contempo caratteristiche di emissività controllate nelle lunghezze d'onda della radiazione termica. [282]

Metriche di prestazione per rivestimenti a controllo termico

La riflettanza solare (Solar Reflectance, SR) quantifica la frazione di radiazione solare totale riflessa da una superficie lungo l'intero spettro solare, tipicamente misurata in condizioni di illuminazione solare standard. Questa metrica fornisce una misura diretta della capacità di un rivestimento di respingere l'apporto di calore solare, con valori prossimi all'unità che indicano una riflessione solare pressoché perfetta. I rivestimenti avanzati a base di particelle hanno dimostrato valori di riflettanza solare superiori a 0,99, evidenziando il loro potenziale di minimizzare il carico termico esterno in ambienti ad alta esposizione. [283]

L'emittanza termica (Thermal Emittance TE) rappresenta la capacità di una superficie di emettere radiazione termica nello spettro dell'infrarosso lontano, tipicamente valutata a temperature rilevanti per l'applicazione specifica. A differenza della riflettanza solare, i valori ottimali di emittanza termica dipendono dai requisiti di progettazione termica del sistema, con valori più elevati preferiti per applicazioni di reiezione del calore e valori più bassi desiderati per l'isolamento termico. I valori di emittanza termica per i

rivestimenti criogenici possono variare da 0,1 per le barriere a bassa emissività a 0,9 per le superfici di raffreddamento radiativo ad alta emissività. [283]

L'indice di riflettanza solare (SRI) è una metrica di prestazione che combina la riflettanza solare e l'emittanza termica di una superficie opaca. La sua definizione permette di confrontare il comportamento termico delle superfici esposte alla radiazione solare. La norma ASTM E1980 specifica la procedura per il calcolo dell'SRI. Il calcolo considera un bilancio termico che incorpora sia l'aumento di calore dovuto all'assorbimento solare sia la perdita di calore radiativo attraverso l'emissione termica, fornendo così una valutazione completa delle prestazioni termiche. [284]

L'SRI è un indice relativo. Misura la diminuzione di temperatura che una superficie analizzata permette di ottenere rispetto a una superficie di riferimento nera (con SRI = 0) e a una superficie di riferimento bianca (con SRI = 100). A differenza di una scala fissa, l'SRI può avere valori inferiori a zero o superiori a 100, poiché esistono materiali che si comportano peggio o meglio delle superfici di riferimento. Valori di SRI più elevati indicano una migliore capacità di limitare il riscaldamento della superficie. [284]

L'interconnessione tra queste metriche e la scelta del materiale riflette la fisica sottostante all'interazione della radiazione elettromagnetica con le microstrutture del rivestimento. Le dimensioni delle particelle, l'indice di rifrazione e lo spessore dello strato influenzano le proprietà ottiche dipendenti dalla lunghezza d'onda che determinano i valori di SR, TE e SRI. Secondo Youngquist et al. [282], le formulazioni di rivestimento avanzate raggiungono l'ottimizzazione su più parametri di prestazione attraverso un'attenta selezione di materiali pigmentari, sistemi leganti e architetture degli strat.

Analogia concettuale: dai tetti freddi alle applicazioni nei serbatoi criogenici

Il paradigma del tetto freddo, ampiamente adottato nella gestione energetica degli edifici, offre un'analogia convincente per le strategie di controllo termico impiegate nell'isolamento dei serbatoi criogenici. I rivestimenti per tetti freddi sono progettati per massimizzare la riflettanza solare e l'emittanza termica, riducendo così la quantità di energia solare assorbita dall'involucro edilizio e, di conseguenza, abbassando la temperatura superficiale e interna. Pisello et al. [285] hanno osservato che l'applicazione di una membrana per tetti freddi può ridurre la temperatura operativa interna di un edificio di prova fino a 2,6 °C (una riduzione dell'11%) nei giorni più caldi, mentre la temperatura

superficiale del tetto stesso può essere ridotta di quasi 20 °C rispetto ai materiali di copertura convenzionali. In combinazione con pitture riflettenti per facciate, l'effetto di raffreddamento passivo totale può superare i 3 °C (una riduzione del 13% della temperatura operativa).

Il meccanismo alla base di questi rivestimenti è l'utilizzo di pigmenti ad alta riflettanza, come il biossido di titanio, che diffondono la radiazione solare incidente nello spettro visibile e nel vicino infrarosso. Ciò non solo limita il calore trasferito all'interno, ma mitiga anche lo stress termico sui materiali strutturali, prolungandone così la durata utile. Pisello et al. [285] hanno inoltre dimostrato che l'efficacia dei rivestimenti freddi è più pronunciata quando applicati su superfici con la massima esposizione solare, e che i loro benefici si sommano se combinati con altre strategie di raffreddamento passivo.

Nel contesto dei serbatoi criogenici, gli stessi principi vengono adattati, sebbene con requisiti ancora più rigorosi, per ridurre al minimo l'ingresso di calore e ridurre i tassi di evaporazione. Mentre le applicazioni di tetti freddi negli edifici in genere consentono di ottenere riduzioni della temperatura superficiale di diversi gradi Celsius, i sistemi criogenici richiedono una riflessione pressoché totale della radiazione solare, poiché anche un assorbimento minimo può comportare carichi termici inaccettabili e una rapida vaporizzazione dei criogeni immagazzinati. Ciononostante, il potenziale di raffreddamento passivo e i vantaggi in termini di durabilità osservati nelle applicazioni su scala edile forniscono una preziosa base concettuale e tecnica per lo sviluppo e l'ottimizzazione di rivestimenti riflettenti nell'ingegneria criogenica. [285]

Il principio fondamentale della riflessione selettiva in lunghezza d'onda si applica in egual misura sia alle applicazioni edilizie che a quelle criogeniche, sebbene i requisiti prestazionali per i sistemi criogenici richiedano un controllo termico molto più aggressivo. Mentre i rivestimenti per tetti freddi raggiungono in genere valori di riflettanza solare di 0,7-0,8, le applicazioni criogeniche richiedono una riflettanza solare prossima a 0,99 per prevenire tassi di evaporazione eccessivi. Secondo Youngquist et al. [282], anche l'1% di assorbimento solare può portare a temperature superficiali criogeniche superiori a 100 K, ben al di sopra dei punti di ebollizione dell'idrogeno liquido e di altri fluidi criogenici.

Il parallelo tra tetti freddi e serbatoi criogenici si estende all'integrazione di rivestimenti riflettenti con sistemi di isolamento termico. Proprio come i sistemi a tetto freddo

combinano superfici riflettenti con isolamento sottostante, i sistemi a serbatoi criogenici impiegano rivestimenti riflettenti come parte di strategie complete di gestione termica che includono isolamento sottovuoto, sistemi multistrato e barriere termiche. Tuttavia, l'ambiente criogenico introduce ulteriore complessità a causa di cicli di temperatura estremi e requisiti di compatibilità dei materiali.

La riduzione del tasso di evaporazione (BOR) nei sistemi criogenici rappresenta la misura definitiva delle prestazioni, analoga al risparmio energetico nelle applicazioni a tetto freddo, ma con requisiti prestazionali molto più rigorosi. I serbatoi di capacità maggiori possono raggiungere tassi di evaporazione fino allo 0,04-0,05% al giorno grazie a sistemi di controllo termico ottimizzati, inclusi rivestimenti riflettenti avanzati [286]. Per raggiungere questo livello di prestazioni sono necessari sistemi di controllo termico che superino di gran lunga le capacità delle tecnologie convenzionali dei tetti freddi.

2.3.1. Vernici e rivestimenti riflettenti per applicazioni criogeniche

Rivestimenti pigmentati bianchi

I rivestimenti pigmentati bianchi sono progettati per massimizzare la riflettanza solare incorporando pigmenti ad alto indice di rifrazione in un legante polimerico, con conseguente efficace diffusione della radiazione solare incidente sia nello spettro visibile che nel vicino infrarosso. Il biossido di titanio è ampiamente riconosciuto come il pigmento principale in tali applicazioni, grazie alle sue eccezionali proprietà ottiche e alla sua stabilità, che gli consentono di fornire elevati livelli di brillantezza e opacità nei rivestimenti a film sottile. Come dimostrato da Pisello et al. [285], l'uso di vernici riflettenti a base di biossido di titanio migliora significativamente la capacità delle superfici rivestite di respingere l'energia solare, riducendo così l'ingresso di calore e migliorando le prestazioni termiche sia degli involucri edilizi che, per analogia, dell'isolamento dei serbatoi criogenici. Nelle formulazioni avanzate, l'aggiunta di altri pigmenti di ossido come l'ossido di zinco può ulteriormente adattare la riflettanza spettrale e la durata del rivestimento per soddisfare specifici requisiti operativi. Nel rapporto della NASA sui rivestimenti termici criogenici [283], le vernici bianche per il controllo termico possono raggiungere valori di assorbanza solare fino a 0,169 con un'emittanza termica prossima a 0,89.

Il meccanismo di diffusione dipende in modo critico dalla distribuzione granulometrica delle particelle, con prestazioni ottimali raggiunte quando le dimensioni delle particelle si avvicinano alla lunghezza d'onda della radiazione incidente. Per le applicazioni dello spettro solare, ciò corrisponde a dimensioni delle particelle comprese tra 200 e 400 nanometri. Come dimostrato da Youngquist et al. [282], le particelle in questo intervallo dimensionale offrono la massima efficienza di diffusione riducendo al minimo le perdite di assorbimento che degraderebbero le prestazioni termiche. Inoltre, l'interazione tra granulometria, concentrazione e proprietà del legante determina sia le prestazioni ottiche che la durabilità meccanica del sistema di rivestimento.

La stabilità criogenica rappresenta un requisito prestazionale fondamentale per i rivestimenti pigmentati bianchi, poiché i cicli termici tra temperatura ambiente e temperatura criogenica creano sollecitazioni meccaniche che possono compromettere l'integrità del rivestimento. La discrepanza tra la dilatazione termica dei pigmenti inorganici e dei leganti organici genera sollecitazioni interne durante i cicli termici, che possono portare a cricche, delaminazioni o perdita delle proprietà ottiche. L'emissività del rivestimento può variare significativamente a temperature criogeniche, con alcune formulazioni che mostrano prestazioni migliori mentre altre subiscono degradazione. [287]

Le caratteristiche prestazionali dei rivestimenti pigmentati bianchi nelle applicazioni criogeniche dipendono sia dalle proprietà intrinseche delle particelle di pigmento sia dall'interazione con la matrice legante. Sebbene questi rivestimenti offrano un'elevata riflettanza solare, presentano in genere un'elevata emittanza termica, che potrebbe risultare indesiderata in applicazioni che richiedono isolamento termico piuttosto che reiezione del calore. La durabilità in cicli criogenici varia significativamente a seconda della formulazione, con i leganti siliconici che generalmente offrono flessibilità e stabilità termica superiori rispetto ai leganti organici convenzionali.

Rivestimenti pigmentati a colori freddi

I rivestimenti pigmentati a colori freddi impiegano pigmenti riflettenti nell'infrarosso che mantengono l'aspetto visivo desiderato riducendo al minimo l'assorbimento del calore solare attraverso la riflessione selettiva nella porzione del vicino infrarosso dello spettro solare. Questi pigmenti avanzati ottengono il colore attraverso l'assorbimento selettivo

nello spettro visibile, riflettendo fortemente nelle lunghezze d'onda del vicino infrarosso che contribuiscono in modo significativo all'accumulo di calore solare.

Il meccanismo alla base delle prestazioni dei colori freddi coinvolge transizioni elettroniche che creano bande di assorbimento selettive nello spettro visibile, mantenendo bassi coefficienti di assorbimento nella regione del vicino infrarosso. I pigmenti a base di ossido di ferro possono essere formulati per fornire colori marrone, rosso o giallo, riflettendo fino all'80% della radiazione del vicino infrarosso, rispetto ai pigmenti organici convenzionali che possono assorbire il 60-80% dell'intero spettro solare. Queste proprietà ottiche selettive in lunghezza d'onda rendono i rivestimenti a colori freddi particolarmente utili in situazioni in cui estetica e prestazioni termiche devono essere bilanciate.

Le caratteristiche prestazionali dei pigmenti a colori freddi nelle applicazioni criogeniche devono tenere conto sia delle proprietà ottiche selettive in lunghezza d'onda sia della stabilità termica dei materiali cromofori sottoposti a cicli di temperatura estremi. La resistenza ai cicli criogenici dei rivestimenti pigmentati a colori freddi dipende dalla compatibilità di dilatazione termica tra i pigmenti inorganici e la matrice legante, in modo simile ai sistemi a pigmento bianco, ma introduce una maggiore complessità dovuta alle strutture multicomponenti dei pigmenti. L'integrazione di pigmenti riflettenti nell'infrarosso all'interno di sistemi leganti appropriati richiede un'attenta formulazione per mantenere sia la stabilità del colore che le prestazioni di riflettanza nell'infrarosso durante i cicli termici.

Rivestimenti a pigmenti metallici

I rivestimenti a pigmenti metallici ottengono il controllo termico attraverso la riflessione speculare di particelle o film metallici, fornendo proprietà ottiche fondamentalmente diverse rispetto ai meccanismi di diffusione diffusa dei pigmenti bianchi o colorati. L'alluminio rappresenta il pigmento metallico più comunemente impiegato grazie alla sua elevata riflettanza nelle lunghezze d'onda visibili e infrarosse, alla stabilità chimica e alla disponibilità in varie granulometrie e trattamenti superficiali. Secondo Youngquist et al. [282], i rivestimenti metallici a base di alluminio possono raggiungere valori di assorbanza solare inferiori a 0,2 pur mantenendo un'emittanza termica relativamente bassa, rendendoli adatti ad applicazioni che richiedono isolamento termico piuttosto che reiezione del calore.

Il meccanismo di prestazione dipende dal mantenimento da parte delle particelle metalliche di superfici pulite e prive di ossidi, che forniscono un'elevata riflettanza in un ampio intervallo di lunghezze d'onda. L'ossidazione o la contaminazione superficiale possono degradare significativamente le prestazioni ottiche, in particolare per le particelle di alluminio che formano strati di ossido di alluminio nativo a seguito dell'esposizione alle condizioni atmosferiche. Trattamenti superficiali specializzati, inclusi rivestimenti metallici o passivazione chimica, possono preservare le proprietà riflettenti durante lo stoccaggio e l'applicazione, mantenendo al contempo la stabilità a lungo termine negli ambienti di servizio.

Le prestazioni criogeniche dei rivestimenti a pigmenti metallici presentano sfide specifiche legate alla discrepanza di espansione termica tra particelle metalliche e leganti polimerici, sebbene questo problema possa essere mitigato attraverso un'adeguata selezione del legante e l'ottimizzazione della formulazione. Le particelle metalliche presentano tipicamente coefficienti di espansione termica che differiscono significativamente da quelli dei leganti organici, creando sollecitazioni interne durante i cicli di temperatura che possono portare al distacco delle particelle o al deterioramento del rivestimento. Tuttavia, la conduttività termica intrinseca dei pigmenti metallici può fornire un favorevole equilibrio di temperatura all'interno della struttura del rivestimento, riducendo i gradienti termici che contribuiscono allo stress meccanico.

Le considerazioni applicative per i rivestimenti a base di pigmenti metallici comprendono sia la necessità di una meticolosa preparazione della superficie per ottenere un'adesione duratura, sia la gestione della conduttività elettrica in ambienti critici per la sicurezza. Secondo il lavoro di Youngquist et al. [282], i rivestimenti metallici, come quelli a base di alluminio, possono fornire non solo una riflettività superiore per la gestione termica, ma anche un percorso conduttivo continuo che facilita la dissipazione delle cariche elettrostatiche. Questa caratteristica è particolarmente preziosa nei sistemi di stoccaggio e trasporto dell'idrogeno, dove la prevenzione delle scariche elettrostatiche è essenziale per evitare rischi di ignizione. Tuttavia, viene ribadito che per ottenere questi vantaggi in termini di sicurezza, è fondamentale mantenere la continuità elettrica lungo tutto il rivestimento e garantire una solida messa a terra della struttura del serbatoio, prevenendo così l'accumulo localizzato di cariche che altrimenti potrebbe rappresentare un rischio significativo.

Sistemi di Rivestimento Multistrato

I sistemi di rivestimento multistrato per applicazioni criogeniche integrano più strati funzionali per ottenere prestazioni termiche superiori a quelle degli approcci monostrato, garantendo al contempo una maggiore durata e protezione ambientale. Questi sistemi combinano tipicamente strati di primer per l'adesione e la protezione dalla corrosione, strati intermedi per il controllo termico e strati di finitura per la resistenza ambientale. Distribuendo le funzioni termiche e meccaniche su più strati, i sistemi multistrato consentono l'ottimizzazione delle proprietà dei singoli strati, mantenendo al contempo l'integrità complessiva del sistema nelle difficili condizioni di servizio criogenico.

Il meccanismo alla base del controllo termico multistrato si basa su effetti di interferenza ottica e caratteristiche di riflessione selettiva che operano in combinazione per ridurre al minimo il trasferimento di calore attraverso più percorsi. I sistemi di isolamento multistrato avanzati (MLI) impiegano strati alternati di film riflettenti e distanziatori a bassa conduttività per creare più barriere alle radiazioni all'interno di un singolo assemblaggio. I sistemi MLI possono raggiungere conduttività termiche effettive prossime a 10^{-5} W/m·K in condizioni di vuoto ottimali, sovrapponendo più strati di lamine riflettenti separate da materiali distanziatori a bassa conduttività. [280]

Le caratteristiche prestazionali dei sistemi multistrato dipendono in modo critico dalle proprietà di interfaccia tra strati adiacenti, poiché ponti termici o scarsa adesione possono compromettere le prestazioni termiche complessive. La compatibilità di dilatazione termica tra i diversi materiali degli strati diventa particolarmente importante nelle applicazioni criogeniche, dove differenze di temperatura di 200-300 K creano notevoli sollecitazioni meccaniche all'interno della struttura multistrato. I sistemi avanzati impiegano film riflettenti perforati e materiali distanziatori a basso degassamento per mantenere l'integrità del vuoto, garantendo al contempo eccellenti prestazioni termiche.

La stabilità criogenica dei sistemi multistrato richiede un'attenta selezione di materiali e trattamenti di interfaccia che mantengano l'adesione e le proprietà termiche durante ripetuti cicli termici. La stabilità del vuoto degli assemblaggi multistrato presenta un'ulteriore complessità, poiché il degassamento dei componenti polimerici può degradare i livelli di vuoto e compromettere le prestazioni termiche nel tempo. Secondo le specifiche di settore, i sistemi avanzati possono mantenere l'integrità del vuoto,

garantendo al contempo eccellenti prestazioni termiche per periodi che vanno oltre i vent'anni, se progettati correttamente.

2.3.2. Considerazioni su durata e applicazione

Meccanismi di degradazione ambientale

La resistenza ai raggi ultravioletti rappresenta un requisito prestazionale fondamentale per i rivestimenti esterni per serbatoi criogenici, poiché l'esposizione ai raggi UV può innescare processi di degradazione fotochimica che compromettono sia le proprietà ottiche che meccaniche. Wang et al. [288] ha constatato che l'esposizione ai raggi UV può ridurre la ritenzione della brillantezza e aumentare l'indice di ingiallimento dei rivestimenti entro 1000 ore di esposizione, equivalenti a diversi anni di esposizione agli agenti atmosferici naturali, a seconda della posizione geografica e dell'orientamento dell'installazione. I rivestimenti epossidici, comunemente impiegati in applicazioni criogeniche per la loro eccellente resistenza chimica e le loro proprietà meccaniche, mostrano una particolare suscettibilità alla degradazione UV attraverso meccanismi di fotoossidazione.

Oltre all'esposizione ai raggi UV, la degradazione chimica e ambientale comprende l'esposizione a inquinanti atmosferici, prodotti chimici di pulizia e fluidi criogenici che possono compromettere l'integrità del rivestimento attraverso attacchi chimici o meccanismi di interazione fisica. Gli ambienti marini presentano condizioni particolarmente aggressive, con la nebbia salina che crea condizioni corrosive che possono penetrare i difetti del rivestimento e innescare la corrosione del substrato.

Questi meccanismi di degradazione non agiscono in modo indipendente. L'interazione tra degradazione ambientale e cicli criogenici crea effetti sinergici che possono accelerare il deterioramento del rivestimento oltre quanto ci si aspetterebbe da singoli fattori di stress. La scissione della catena polimerica indotta dai raggi UV riduce la flessibilità del rivestimento, rendendo il materiale più suscettibile alla formazione di cricche durante i cicli termici, mentre la contaminazione ambientale può fungere da sito di nucleazione per l'innesco e la propagazione delle cricche. Chiavari et al. [289] ha dimostrato che la degradazione è collegata alla rottura dei legami polisilossanici e alla fotoossidazione, che induce la formazione di gruppi silanolici e carbonilici.

Per soddisfare le esigenze di un servizio a lungo termine, i sistemi di rivestimento devono mantenere le loro proprietà protettive e di controllo termico per tutta la loro durata utile, che si estende dai 10 ai 30 anni a seconda dei requisiti applicativi. Secondo la specifica NORSOK M-501 per applicazioni offshore, i rivestimenti protettivi devono dimostrare un'efficacia di protezione dalla corrosione per periodi che si estendono dai 25 ai 30 anni in ambienti marini difficili. [290]

Considerazioni sulla sicurezza nelle applicazioni dell'idrogeno

Le caratteristiche di infiammabilità dei materiali di rivestimento assumono un'importanza critica nelle applicazioni dell'idrogeno. Le proprietà di sicurezza dell'idrogeno includono un ampio intervallo di infiammabilità (4-75% in aria) e una bassa energia minima di innesco, pari a circa 0,02 mJ, che creano un elevato rischio di incendio ed esplosione. [291] Pertanto, è fondamentale che i materiali di rivestimento abbiano caratteristiche di non infiammabilità o di infiammabilità controllata in condizioni operative normali e in scenari di incidente. A tal fine, la normativa EN 13501-1:2018 per la classificazione al fuoco dei prodotti da costruzione richiede che i materiali soddisfino specifici requisiti di reazione al fuoco, come la propagazione della fiamma e la generazione di fumo, per ridurre al minimo il rischio di propagazione di un incendio. [292]

Nel tempo, anche le prestazioni relative alla sicurezza dei rivestimenti possono degradarsi. I rivestimenti, come quelli in carbonio a strato duro (DLC), pur avendo un'ottima resistenza alla permeazione dell'idrogeno, non la impediscono completamente. L'interazione tra l'idrogeno e il rivestimento può portare a una riduzione dell'adesione e della resistenza all'usura. Questo degrado può manifestarsi con delaminazione, ovvero il distacco del rivestimento, crepe, lesioni e rigonfiamenti superficiali. Tali danni possono a loro volta generare detriti del rivestimento che potrebbero fornire fonti di innesco, o bloccare valvole e tubazioni, interferendo con il funzionamento del sistema. Il degrado del rivestimento e le sue implicazioni sulla sicurezza richiedono quindi una gestione dei rischi a lungo termine, che deve essere affrontata attraverso adeguati protocolli di ispezione e manutenzione. [293]

Adesione e prestazioni di cicli termici

L'adesione in condizioni di vibrazione e cicli termici rappresenta uno degli aspetti più complessi delle prestazioni dei rivestimenti criogenici, poiché la combinazione di stress meccanico ed espansione termica crea condizioni di carico complesse che possono superare le capacità dei sistemi di rivestimento convenzionali. La discrepanza tra l'espansione termica dei materiali di rivestimento e i substrati genera significativi stress interfacciali durante i cicli termici, con entità degli stress dipendenti dallo spessore del rivestimento, dai coefficienti di espansione termica e dall'entità della variazione di temperatura.

I metodi di preparazione della superficie influenzano in modo critico le prestazioni di adesione a lungo termine dei rivestimenti criogenici, con l'incisione chimica, l'abrasione meccanica e l'applicazione del primer che contribuiscono ciascuno alla resistenza del legame interfacciale attraverso meccanismi diversi. Żórawski et al. [294] mostra che un corretto trattamento superficiale può mantenere la resistenza dell'adesione entro limiti accettabili anche dopo centinaia di cicli termici tra temperatura ambiente e criogenica. L'ottimizzazione della rugosità superficiale implica il bilanciamento dell'aumento dell'interblocco meccanico con i potenziali effetti di concentrazione degli stress.

La compatibilità del substrato si estende oltre la semplice adesione e comprende l'adattamento dell'espansione termica, la compatibilità elettrochimica e la resistenza all'interazione chimica tra i materiali del rivestimento e del substrato. I substrati in acciaio offrono un'eccellente compatibilità dell'espansione termica con molti sistemi di rivestimento, ma richiedono attente strategie di protezione dalla corrosione, mentre i substrati in alluminio offrono una resistenza alla corrosione superiore, ma possono presentare una maggiore discrepanza dell'espansione termica a seconda della selezione del rivestimento. Chandrasekaran et al [295] ha ribadito che i substrati compositi presentano sfide uniche legate all'espansione termica anisotropa, alle caratteristiche dell'energia superficiale e alla potenziale interazione chimica con solventi di rivestimento o agenti di indurimento.

Rivestimenti resistenti alla corrosione come protezione secondaria

I rivestimenti resistenti alla corrosione svolgono il ruolo di strati secondari essenziali nei sistemi completi di protezione dei serbatoi criogenici, fornendo una protezione a lungo termine del substrato contro il degrado ambientale che potrebbe compromettere sia l'integrità strutturale che le prestazioni termiche. Questi rivestimenti agiscono principalmente attraverso meccanismi barriera che isolano il substrato dagli ambienti corrosivi, sebbene alcuni sistemi avanzati incorporino meccanismi attivi di inibizione della corrosione. L'integrazione della protezione dalla corrosione con i requisiti di controllo termico richiede un'attenta selezione di sistemi di rivestimento che svolgano entrambe le funzioni senza compromettere nessuno dei due obiettivi prestazionali.

Gli ambienti marini e industriali espongono i substrati metallici a condizioni corrosive severe, tra cui nebbia salina persistente, elevata umidità e agenti chimici aggressivi, tutti fattori che possono accelerare la degradazione dei rivestimenti convenzionali. Come descritto da Xu et al. [296], i recenti progressi nelle tecnologie di protezione delle superfici hanno portato allo sviluppo di rivestimenti nanostrutturati e compositi, come l'allumina rinforzata con nanotubi di carbonio, il CrN nanocristallino e i sistemi ibridi multistrato, che offrono una resistenza notevolmente migliorata sia alla corrosione che all'usura meccanica in acqua di mare. Questi rivestimenti agiscono creando barriere dense e impermeabili che inibiscono la penetrazione di ioni corrosivi e molecole d'acqua, mentre le loro microstrutture ingegnerizzate migliorano la tenacità alla frattura e l'adesione in condizioni di carico marino. La spettroscopia di impedenza elettrochimica e i test di immersione a lungo termine dimostrano che tali rivestimenti avanzati possono ridurre significativamente la densità di corrente di corrosione e prolungare la durata di vita dei substrati in acciaio e alluminio, anche in caso di esposizione continua ad ambienti marini difficili. Questa evidenza sottolinea il ruolo cruciale dell'ingegneria di superficie avanzata nel garantire la durabilità e l'affidabilità dei sistemi di stoccaggio criogenici e marini.

I sistemi multistrato di successo si basano anche sulla compatibilità chimica tra i rivestimenti resistenti alla corrosione e i rivestimenti sovrastanti per il controllo termico, il che richiede un'attenta analisi della chimica dell'interfaccia, delle caratteristiche di adesione e della compatibilità con l'espansione termica. Sistemi di primer avanzati che offrono sia protezione dalla corrosione che compatibilità con l'interfaccia consentono

l'integrazione ottimale di più strati di rivestimento, mantenendo al contempo le prestazioni del sistema a lungo termine. I vantaggi economici di un'efficace protezione dalla corrosione vanno oltre la semplice conservazione del substrato e comprendono la riduzione dei requisiti di manutenzione, la maggiore durata utile e la maggiore affidabilità operativa dei sistemi criogenici.

2.3.3. Requisiti applicativi specifici del settore

Considerazioni generali sulle diverse modalità di trasporto

La selezione del materiale del serbatoio influenza in modo fondamentale i requisiti del sistema di rivestimento, le aspettative prestazionali e le caratteristiche di durabilità a lungo termine in tutte le applicazioni di trasporto. I substrati in acciaio offrono eccellenti proprietà strutturali e compatibilità con la dilatazione termica con molti sistemi di rivestimento, ma richiedono strategie complete di protezione dalla corrosione, in particolare in ambienti marini dove l'esposizione al sale può innescare rapidamente la degradazione del substrato. I substrati in alluminio offrono una resistenza alla corrosione superiore e un peso ridotto, sebbene la mancata corrispondenza della dilatazione termica con alcuni sistemi di rivestimento possa creare ulteriori sollecitazioni meccaniche durante i cicli termici.

I protocolli di preparazione delle superfici devono tenere conto del materiale specifico del substrato, garantendo al contempo un'adeguata pulizia superficiale, rugosità e compatibilità chimica per un'adesione affidabile del rivestimento per tutta la durata utile. Una corretta preparazione delle superfici diventa particolarmente critica nelle applicazioni criogeniche, dove i cicli termici creano forti sollecitazioni meccaniche all'interfaccia rivestimento-substrato. La ricerca di Tazibt et al. [297] dimostra che i trattamenti superficiali specializzati possono fornire caratteristiche di adesione ottimali per vari substrati, riducendo al minimo la degradazione dovuta all'umidità.

Un altro fattore importante è la resistenza ai cicli termici richiesta per tutte le modalità di trasporto, sebbene le condizioni specifiche dei cicli varino significativamente tra ambienti marini, ferroviari e stradali. Le applicazioni marine in genere subiscono cicli termici graduali correlati alle variazioni di temperatura ambiente e alle operazioni di carico/scarico delle merci, mentre il trasporto ferroviario e stradale può subire variazioni termiche più rapide a causa di climi variabili e maggiori esigenze operative.

Applicazioni per il trasporto marittimo

L'esposizione all'acqua salata rappresenta la sfida ambientale più severa per le applicazioni di trasporto criogenico in mare, creando condizioni di corrosione aggressive che possono rapidamente degradare sistemi non adeguatamente protetti. La combinazione di nebbia salina, elevata umidità e potenziale immersione crea condizioni elettrochimiche che accelerano sia la corrosione del substrato che la degradazione del rivestimento attraverso molteplici meccanismi. I sistemi di rivestimento avanzati per ambienti marini devono dimostrare eccezionali proprietà barriera e resistenza chimica, con rivestimenti di alta qualità in grado di resistere sia all'esposizione marina severa che alla manipolazione meccanica. [298]

Oltre alla corrosione, la resistenza agli urti meccanici diventa fondamentale in ambienti marini, dove le operazioni di movimentazione del carico, l'azione delle onde e le collisioni occasionali possono imporre notevoli sollecitazioni meccaniche sulle superfici dei serbatoi. Le condizioni di carico dinamico in ambienti marini spesso superano quelle delle applicazioni terrestri, richiedendo rivestimenti con maggiore flessibilità, resistenza agli urti e tolleranza ai danni. La prevenzione del biofouling rappresenta un requisito fondamentale per i contesti marini, dove la crescita biologica può compromettere sia le prestazioni termiche che l'integrità strutturale.

La compatibilità del ciclo di manutenzione con le operazioni marittime influenza ulteriormente la progettazione del sistema di rivestimento. I rivestimenti devono presentare un comportamento di degradazione prevedibile e chiari segni di usura per essere in linea con la manutenzione programmata del porto. Secondo le specifiche NORSOK M-501 per le applicazioni offshore, intervalli di ispezione di cinque anni sono considerati adeguati per il monitoraggio, a condizione che i sistemi di rivestimento siano in grado di mantenere le prestazioni protettive per tutto questo periodo prolungato. [290]

Applicazioni nel trasporto ferroviario e su strada

Vibrazioni e carichi d'urto nel trasporto ferroviario creano condizioni di stress meccanico uniche che possono compromettere l'adesione e l'integrità del rivestimento attraverso meccanismi di fatica. Le vibrazioni indotte dai binari, le forze di accoppiamento e la frenata di emergenza si combinano per generare complesse condizioni di carico

multiassiale. Queste richiedono sistemi di rivestimento con maggiore resistenza alla fatica e durata meccanica. [299]

Anche i fattori ambientali pongono sfide considerevoli. Gli inquinanti atmosferici provenienti da ambienti industriali e urbani contribuiscono alla degradazione chimica, in particolare quando i serbatoi sono esposti per lunghi periodi senza manutenzione. La variabilità climatica nelle applicazioni ferroviarie è spesso estrema: i serbatoi possono operare con il calore del deserto in una regione e raggiungere temperature inferiori allo zero in un'altra. Queste oscillazioni termiche, a volte superiori a 100 °C, insieme alle fluttuazioni di umidità, richiedono rivestimenti che mantengano le prestazioni in un ampio intervallo di temperatura e umidità.

Il trasporto su strada presenta una serie di sfide specifiche. Considerazioni sulla resistenza aerodinamica favoriscono finiture superficiali lisce che riducono al minimo la turbolenza pur supportando un efficace controllo termico. I detriti stradali, come pietre e ghiaia ad alta velocità, possono causare danni localizzati al rivestimento, richiedendo sistemi con una solida resistenza agli urti. Anche il peso è un fattore critico: poiché l'efficienza del veicolo e la capacità di carico utile sono strettamente limitate, i sistemi di rivestimento devono bilanciare una massa ridotta con elevata durata e prestazioni.

In conclusione, le sfide tecniche dei sistemi di rivestimento criogenici per serbatoi abbracciano molteplici discipline, dalla fisica termica fondamentale ai complessi vincoli ambientali e meccanici tipici del settore dei trasporti. Il successo dell'implementazione di queste tecnologie dipende da approcci integrati che tengano conto delle prestazioni termiche, della durabilità ambientale, dell'affidabilità meccanica e dei requisiti di sicurezza specifici delle applicazioni a idrogeno liquido e gas naturale liquefatto. Con l'espansione dei sistemi di combustibile criogenico nelle piattaforme di trasporto marittimo, ferroviario e stradale, il continuo sviluppo di tecnologie di rivestimento avanzate svolgerà un ruolo centrale nel consentire infrastrutture per l'idrogeno sicure, efficienti ed economicamente sostenibili.

2.4. Thermal Barrier Coating

I Thermal Barrier coating (TBC) rappresentano un significativo progresso nell'ingegneria dei materiali, progettati come sistemi multistrato che proteggono efficacemente i componenti metallici da temperature estreme e ambienti corrosivi. Il ruolo fondamentale dei TBC è proteggere i componenti strutturali dagli effetti dannosi delle temperature eccessive e delle condizioni ambientali difficili. Essi fungono da barriera termica, rallentando il trasferimento di calore da un ambiente caldo al materiale del substrato più freddo e isolando l'ambiente di lavoro da condizioni difficili come alte temperature, significative fluttuazioni di temperatura, corrosione e ossidazione. Questo risultato si ottiene utilizzando materiali con una conduttività termica intrinsecamente bassa e progettando strutture di rivestimento che riducono al minimo il flusso di calore. Applicando un TBC, la temperatura sulla superficie del metallo sottostante può essere significativamente ridotta. Oltre al loro ruolo primario nell'isolamento termico, i TBC contribuiscono anche a ridurre lo stress termico all'interno dei componenti e a fornire una maggiore protezione contro la corrosione e l'usura. [300]

I TBC vengono esplorati come mezzo per migliorare il sistema di isolamento complessivo e contrastare le perdite da evaporazione (Boil-off gas). Inoltre, si sta valutando la possibilità di utilizzare i TBC per offrire una protezione aggiuntiva al rivestimento interno del serbatoio contro le forze di collisione dinamiche (sloshing) che si verificano in ambienti criogenici. Si noti che questa tecnologia, tradizionalmente impiegata in applicazioni ad alta temperatura, viene adattata ed estesa per l'uso a temperature criogeniche. [301]

Le prime applicazioni dei Thermal Barrier Coating (TBC) risalgono alla fine degli anni '40, con i primi rivestimenti ceramici inizialmente testati su componenti aeronautici a temperature che raggiungevano gli 800-900 °C. Una svolta significativa si verificò negli anni '70 con lo sviluppo di rivestimenti in zirconia-ittrio applicati tramite plasma spray, una tecnica ancora ampiamente utilizzata oggi. Ciò portò all'era moderna dei TBC nel 1976, segnata dal successo dei test di un rivestimento in ZrO_2-$12Y_2O_3$/NiCrAlY sulle pale di turbine J-75, che stabilì la zirconia stabilizzata con ittrio (YSZ) come materiale di riferimento e definì la caratteristica struttura a due strati: uno strato superiore ceramico e un strato di legame metallico. [300] Le principali applicazioni dei TBC si sono storicamente concentrate sulla protezione dei componenti in ambienti ad altissima

temperatura, come quelli presenti nelle turbine a gas e nei motori a razzo, dove le temperature operative possono raggiungere i 1500 °C. [300]

Tuttavia, il principio fondamentale dei TBC, ovvero quello di creare un gradiente termico efficace attraverso un materiale li rende altrettanto preziosi nelle applicazioni criogeniche. Questo rappresenta un cambio di paradigma, in cui materiali progettati per resistere al trasferimento di calore ad alte temperature vengono ora valutati e sviluppati per ridurre al minimo l'ingresso di calore a temperature estremamente basse. Ciò è particolarmente critico per lo stoccaggio e il trasporto efficienti di LH_2 e GNL, dove il mantenimento delle temperature criogeniche e la riduzione delle perdite da evaporazione sono fondamentali. [302] [301] [145]

2.4.1. Struttura e materiali

Un TBC convenzionale comprende uno strato superiore ceramico, direttamente esposto all'ambiente dal quale deve essere protetto il componente, in questo caso il serbatoio, e un rivestimento di legame metallico, situato tra la ceramica e il substrato di superlega metallica. Lo strato ceramico funge da barriera termica primaria, impedendo il flusso di calore, mentre il rivestimento di metallico offre una protezione cruciale contro l'ossidazione e la corrosione ad alta temperatura al substrato, migliorando contemporaneamente l'adesione dello strato ceramico. Ad alte temperature, all'interfaccia ceramica/rivestimento di legame si forma un sottile e uniforme strato di ossido di alluminio alfa (α-Al_2O_3), noto come ossido cresciuto termicamente (thermally grown oxide, TGO), che funge da eccellente barriera alla diffusione dell'ossigeno, di conseguenza contribuisce alla protezione del substrato dall'ossidazione e dalla corrosione. [300]

Per i TBC ad alta temperatura, la zirconia parzialmente stabilizzata con ittrio (YPSZ o YSZ) è il materiale di scelta per il rivestimento superiore ceramico grazie alla sua buona resistenza all'erosione, alla bassa conduttività termica intrinseca e all'adeguato coefficiente di dilatazione termica. L'ittrio (Y_2O_3) stabilizza la struttura cubica o tetragonale della zirconia, riducendo ulteriormente la conduttività termica e migliorando la resistenza alla spallazione e la stabilità termica. La ricerca attuale esplora il drogaggio dell'YSZ con ossidi di metalli di transizione e ossidi di terre rare per una conduttività termica ancora inferiore. Anche i materiali zirconati strutturati con pirocloro sono oggetto

di studio per la stabilità fino a circa 2300 °C, offrendo un isolamento termico superiore. [300]

Per le applicazioni criogeniche, i requisiti dei materiali si spostano verso la minimizzazione del trasferimento di calore dall'ambiente al liquido criogenico. Ciò richiede materiali in grado di mantenere la loro integrità strutturale e le proprietà isolanti a temperature estremamente basse, resistendo al contempo ai cicli termici tra condizioni ambientali e criogeniche. Nuove leghe amorfe a base di Fe e rivestimenti NiCrAlY, applicati tramite spruzzatura ad arco, sono in fase di studio come rivestimenti barriera termica altamente efficienti per le pareti interne dei serbatoi di LH_2 e di altri ambienti criogenici. [302] [301] Questi materiali vengono scelti per la loro capacità di garantire elevati effetti isolanti e resistenza all'usura anche in condizioni di freddo estremo. [302]

Processi di produzione

Le tecniche di spruzzatura termica rimangono i metodi predominanti per l'applicazione di TBC in applicazioni sia ad alta che a bassa temperatura. L'evoluzione di queste tecniche è stata fondamentale per lo sviluppo dei TBC:

- Tecnica di spruzzatura a fiamma: utilizzata negli anni '60 per rivestimenti in allumina e zirconia-calciferolo [300]
- Tecnica di spruzzatura al plasma: introdotta negli anni '70 per rivestimenti in zirconia-ittrio, è ancora ampiamente utilizzata oggi [300]
- Deposizione a fascio di elettron/vapore fisico (Electron Beam/Physical Vapor Deposition, EB-PVD): sviluppata negli anni '80, questa tecnica crea rivestimenti multistrato o nanostrutturati con strutture colonnari, offrendo una tolleranza alla deformazione superiore e una maggiore durata del rivestimento sotto cicli termici. [300] [303]
- Spruzzatura ad arco: questa tecnica è particolarmente apprezzata per il suo utilizzo nella creazione di rivestimenti barriera termica altamente efficienti, tra cui nuove leghe amorfe a base di ferro e rivestimenti NiCrAlY, specificamente per ambienti criogenici come i serbatoi di LH_2 [302] [301].

L'introduzione controllata di porosità durante il processo di produzione è una caratteristica progettuale fondamentale, non un difetto. La porosità riduce la densità del

materiale, influenzando positivamente sia il comportamento meccanico che termico, riducendo ulteriormente la conduttività termica. [300]

2.4.2. Proprietà e requisiti

Affinché i rivestimenti TBC raggiungano prestazioni ottimali, i loro strati superiori, indipendentemente dall'intervallo di temperatura operativa previsto, devono presentare intrinsecamente diverse proprietà chiave. La più importante tra queste è un buon isolamento termico, caratterizzato da una conduttività termica notevolmente bassa. Per le applicazioni ad alta temperatura, ciò comporta anche una bassa trasparenza alla radiazione termica [300] [303], mentre per le applicazioni criogeniche, l'obiettivo primario è ridurre al minimo il flusso di calore indesiderato nel serbatoio di stoccaggio [302] [301]. Un altro attributo cruciale è l'elevata stabilità di fase e di fusione, per garantire che il materiale non fonda né subisca cambiamenti strutturali indesiderati (trasformazioni di fase) quando esposto alle sue temperature operative. Ovvero nei sistemi ad alta temperatura, i TBC devono mantenere l'integrità strutturale alle loro temperature operative [300] e, per gli usi criogenici, devono garantire l'integrità strutturale e le capacità isolanti del materiale a temperature estremamente basse. Anche il coefficiente di dilatazione termica del rivestimento è fondamentale. Per le applicazioni ad alta temperatura, un coefficiente di dilatazione termica elevato contribuisce a mitigare lo stress termico tra gli strati ceramici e metallici [300], mentre in contesti criogenici, determina la capacità del rivestimento di resistere a una significativa contrazione termica durante il raffreddamento senza soccombere a cricche o delaminazioni [302]. Inoltre, una robusta resistenza all'erosione è necessaria per prevenire i danni causati dall'ingestione di particolato nei flussi di gas ad alta temperatura. [300] che si evolve in una resistenza all'usura cruciale per le applicazioni di stoccaggio criogenico [302]. La resistenza all'ossidazione o alla corrosione a caldo è indispensabile in ambienti aggressivi ad alta temperatura [300] Infine, la compatibilità termodinamica riveste un'importanza fondamentale. Per i sistemi ad alta temperatura, ciò implica la compatibilità con il rivestimento di legame e l'ossido cresciuto termicamente (TGO) [300], mentre per i sistemi a bassa temperatura, richiede la compatibilità con il substrato sottostante e con i fluidi criogenici stessi. Oltre alla composizione intrinseca del materiale, la microstruttura del rivestimento, sia essa multistrato o nanostrutturata, determina in modo significativo le sue prestazioni termiche e meccaniche complessive. Ciò si ottiene principalmente

riducendo efficacemente il trasporto di calore attraverso un numero maggiore di interfacce e confini all'interno della sua complessa struttura. [300]

Meccanismi di degradazione e rottura dei TBC in ambienti criogenici

L'applicazione di rivestimenti barriera termica (TBC) in ambienti criogenici introduce meccanismi di rottura unici che si discostano significativamente da quelli osservati nelle applicazioni ad alta temperatura. Heeg et al. [304] hanno dimostrato che i TBC in genere si rompono per raffreddamento dopo un ciclo termico prolungato, con la meccanica della spallazione che richiede inizialmente che una porzione di dimensioni critiche del rivestimento si separi dal materiale sottostante, seguita da instabilità e possibile spallazione. Questo fenomeno diventa particolarmente pronunciato nelle applicazioni criogeniche, dove la discrepanza di espansione termica tra il rivestimento ceramico e il substrato metallico è intensificata dall'estrema differenza di temperatura.

La spallazione nei TBC criogenici avviene attraverso un processo progressivo di nucleazione, crescita e legame, in cui le regioni danneggiate interconnesse raggiungono infine l'area critica necessaria per la deformazione macroscopica. [304] Miller e Lowell [305] hanno osservato che i rivestimenti cedono in prossimità dell'interfaccia durante il raffreddamento dovuto all'esposizione isotermica ad alta temperatura, anche quando la velocità di raffreddamento è molto lenta, indicando che le sollecitazioni derivanti dalla discrepanza di dilatazione termica metallo-ceramica, piuttosto che dallo shock termico, sono la causa principale del cedimento. Nelle applicazioni criogeniche, questa discrepanza si aggrava all'aumentare del differenziale di temperatura tra la temperatura ambiente e quella dell'idrogeno liquido (-253 °C), creando sostanziali sollecitazioni residue che possono superare le resistenze interfacciali a trazione o taglio.

La formazione di delaminazioni all'interno dello strato di TBC stesso è emersa come un meccanismo di degradazione critico, in particolare sotto l'influenza di gradienti termici e degli effetti di sinterizzazione del materiale. L'insorgenza di delaminazione interna, piuttosto che la rottura indotta da TGO, è sempre più riconosciuta come una modalità di rottura dominante in ambienti ad alto flusso termico. Hutchinson ed Evans hanno dimostrato che tali delaminazioni sono causate da una combinazione di sollecitazioni residue derivanti dalla sinterizzazione e gradienti termici che inducono momenti flettenti e forze nel piano all'interno del rivestimento [306]. La loro analisi ha identificato la delaminazione iniziata ai bordi e il ritiro indotto dalla sinterizzazione come fattori

principali che contribuiscono a questa modalità di rottura. Quando il TBC subisce sinterizzazione a temperature elevate, si verifica un ritiro laterale, generando sollecitazioni di trazione nel piano vincolate dal substrato sottostante. Una volta che queste sollecitazioni raggiungono un livello critico, le cricche interne possono nucleare e riorientarsi in piani di delaminazione paralleli all'interfaccia. Queste delaminazioni indotte da stress si propagano lungo piani deboli all'interno della microstruttura colonnare, causando la separazione del materiale anche in assenza di difetti connessi alla superficie. Questo comportamento sottolinea l'importanza del controllo della cinetica di sinterizzazione e dei gradienti termici al fine di mitigare la delaminazione interna e garantire la longevità del rivestimento sotto carichi termici criogenici e di transizione. [306]

Le microfratture rappresentano anche una modalità di guasto significativa nei TBC criogenici, in particolare durante il rapido raffreddamento da temperatura ambiente a condizioni criogeniche. La ricerca di Jonnalagadda [307] ha evidenziato che i rivestimenti barriera termica sviluppano stress residui durante i cicli termici a causa del disadattamento del coefficiente di espansione termica tra strato ceramico e substrato metallico, dove tensioni interfacciali critiche si formano durante le fasi di raffreddamento. L'analisi di Pedrizzetti et al. [308] ha dimostrato che tensioni normali alla superficie si sviluppano in corrispondenza dei picchi superficiali delle interfacce rugose, mentre tensioni di taglio si concentrano lungo le valli dell'interfaccia, generando tensioni residue che possono superare le resistenze di trazione o di taglio interfacciali.

Nelle applicazioni criogeniche, le condizioni per la nucleazione delle microfratture diventano particolarmente critiche durante gli shock termici, dove possono verificarsi cali di temperatura istantanei di diverse centinaia di gradi Celsius. Lo studio di Eriksson et al. ha confermato che la rugosità interfacciale influenza significativamente la vita a fatica termica dei TBC, con superfici più rugose che promuovono una maggiore durata attraverso un effetto di interblocco meccanico, ma che al contempo possono intensificare i campi di stress locali durante i transitori termici estremi tipici delle applicazioni criogeniche. [309]

La degradazione indotta dall'umidità rappresenta un altro meccanismo di guasto particolarmente rilevante nelle applicazioni criogeniche. Smialek et al. hanno documentato che l'umidità gioca un ruolo primario nel guasto ritardato dei TBC da tavolo,

con l'infragilimento da idrogeno proposto come meccanismo sottostante. [310] Negli ambienti dei serbatoi criogenici, dove condensa e formazione di ghiaccio sono comuni, questa degradazione indotta dall'umidità può accelerare significativamente il cedimento del rivestimento attraverso la diffusione dell'idrogeno nella microstruttura del rivestimento.

2.4.3. Posizionamento e integrazione nelle architetture dei serbatoi criogenici

Il posizionamento strategico dei rivestimenti barriera termica (TBC) nelle architetture dei serbatoi criogenici richiede un'attenta valutazione della distribuzione del flusso termico, delle sollecitazioni meccaniche, dei percorsi di carico e dell'accessibilità per la manutenzione. La tipica configurazione dei serbatoi criogenici consiste in un serbatoio interno progettato per contenere il fluido criogenico e una camicia esterna che supporta il serbatoio interno ospitando al contempo i materiali isolanti. [311] I TBC vengono comunemente applicati sulla superficie esterna del serbatoio interno, formando uno strato intermedio tra la parete metallica del serbatoio e il sistema di isolamento primario.

Questa strategia di posizionamento esterno offre diversi vantaggi in termini di integrazione del sistema e prestazioni termiche complessive. Miller e Lowell [312] hanno documentato che la procedura standard per la deposizione dei TBC prevede la preparazione della superficie del substrato prima dell'applicazione del rivestimento di legame, seguita dalla deposizione del rivestimento ceramico di finitura mediante tecniche consolidate di spruzzatura termica. Nelle applicazioni criogeniche, il posizionamento esterno consente un'applicazione precisa in condizioni ambientali controllate, mitigando al contempo l'esposizione diretta ai fluidi criogenici, riducendo così i rischi associati a shock termico, fragilità o contaminazione.

Tuttavia, le aree soggette a movimento fluido dinamico, come quelle interessate da sbattimento di liquidi, richiedono ulteriori considerazioni progettuali per l'implementazione del TBC. La ricerca di Turner sul comportamento di sbattimento nei serbatoi criogenici ha dimostrato che un intenso movimento di liquidi criogenici può influire negativamente sia sulla sicurezza operativa che sull'efficienza termica, con l'introduzione di deflettori porosi per ridurre l'ampiezza e la frequenza delle onde di sbattimento. [313] I TBC applicati alle superfici interne in tali regioni devono quindi

presentare una maggiore forza di adesione e resistenza all'usura, per resistere alle sollecitazioni meccaniche localizzate e all'impatto ciclico del fluido.

L'integrazione dei TBC con sistemi di gestione termica attiva richiede anche il coordinamento con l'infrastruttura di circolazione del gas di spurgo. Wilken et al. hanno dimostrato che gli spazi di spurgo tra gli strati isolanti consentono un'efficace regolazione termica durante le condizioni pre-lancio stazionarie. [314] L'installazione spaziale dei TBC dovrebbe quindi essere allineata con questi canali di spurgo per mantenere la compatibilità del sistema e garantire prestazioni di isolamento termico ottimali in tutte le condizioni operative.

Ridurre al minimo le perdite di calore attraverso passanti e supporti interni è un aspetto critico della progettazione avanzata di contenitori criogenici, poiché questi elementi strutturali costituiscono spesso le principali vie di conduzione termica parassitaria nel fluido criogenico. Secondo Mital et al., la sfida è particolarmente acuta nei sistemi di accumulo leggeri per applicazioni come l'aerospaziale e i trasporti, dove sia l'integrità strutturale che l'efficienza termica devono essere mantenute in presenza di forti gradienti di temperatura e carichi meccanici. Strategie efficaci includono l'uso di materiali a bassa conduttività termica per i montanti di supporto, l'ottimizzazione della loro geometria per ridurre al minimo l'area della sezione trasversale e l'integrazione di intercette termiche, ovvero stadi di temperatura intermedi che assorbono il calore condotto prima che raggiunga il contenitore interno freddo. Inoltre, l'isolamento multistrato (MLI) rimane la soluzione all'avanguardia per ridurre il trasferimento di calore radiativo e conduttivo in ambienti ad alto vuoto, spesso superando in prestazioni metodi di isolamento alternativi come microsfere di vetro o polimeri espansi, soprattutto se combinato con schermi raffreddati a vapore e penetrazioni di supporto accuratamente progettate. L'integrazione di questi approcci, convalidata in contesti sia sperimentali che operativi, si è dimostrata essenziale per raggiungere i bassi tassi di ebollizione e l'affidabilità a lungo termine richiesti dai moderni sistemi di stoccaggio e trasporto criogenici. [315]

2.4.4. Considerazioni specifiche per l'applicazione nel trasporto marittimo, ferroviario e stradale

L'applicazione di rivestimenti barriera termica nei sistemi di trasporto criogenici richiede un'attenta valutazione delle specifiche sfide operative e dei quadri normativi specifici di ciascuna modalità di trasporto. Sebbene i rivestimenti barriera termica (TBC) svolgano fondamentalmente funzioni di protezione termica simili nelle applicazioni marittime, ferroviarie e stradali, la gravità delle sollecitazioni meccaniche, i vincoli di spazio e le condizioni ambientali richiedono strategie ingegneristiche personalizzate per ciascuna modalità.

Trasporto marittimo

Il trasporto criogenico marittimo e ferroviario presenta condizioni particolarmente impegnative per i sistemi dei serbatoi criogenici, a causa del movimento del liquido (sloshing) indotto dalle vibrazioni. Uno studio sui serbatoi di idrogeno liquido per treni ha esaminato gli effetti dello sloshing, applicando le frequenze naturali e le frequenze standard dei test di vibrazione dei treni. Le simulazioni hanno dimostrato che lo sloshing intensifica il trasferimento di calore tra la parete del serbatoio e la superficie libera dell'idrogeno, con un conseguente aumento della generazione di gas di evaporazione (BOG). Rispetto a una condizione statica (0 Hz), la generazione di BOG è aumentata del 13%, 44% e 66% a frequenze di 0.53, 1.53 e 3 Hz, rispettivamente. A frequenze più alte, lo sloshing è più attivo, il che intensifica lo scambio di calore e la produzione di BOG. Lo sloshing può anche causare potenziali guasti o danni dovuti alla risonanza tra le vibrazioni operative e quelle naturali del serbatoio. Questo fenomeno introduce il rischio di rottura fragile a causa dello sloshing ricorrente dell'idrogeno liquefatto, evidenziando la necessità di ulteriori indagini. [316] Ahizi et al. [317] hanno dimostrato che le fluttuazioni termiche indotte dallo sloshing possono superare le soglie critiche quando il numero di Fourier per i materiali dello strato interno si avvicina a 3×10^{-1}, con conseguente amplificazione dell'eccitazione termica su tutto lo spessore del rivestimento. Questo fenomeno richiede che i sistemi TBC marittimi integrino una maggiore tolleranza alla deformazione e una maggiore resistenza alle cricche rispetto alle applicazioni statiche.

L'ambiente marino presenta sfide uniche in termini di corrosione che influiscono significativamente sulle prestazioni del TBC e sulla scelta del rivestimento di collegamento. Lei et al. hanno studiato gli effetti combinati del sale marino e del silicato di alluminio-calcio-magnesio (CMAS) sui rivestimenti barriera termica, scoprendo che l'esposizione al sale marino altera la chimica del CMAS e ne riduce la temperatura di fusione, intensificando così le reazioni di corrosione. [318]

Trasporto ferroviario

I sistemi di trasporto ferroviario beneficiano di vincoli di spazio relativamente meno rigidi rispetto al trasporto su strada, consentendo l'implementazione di strategie di stratificazione isolante più robuste. Ižvolt et al. [319] hanno dimostrato che i sistemi di isolamento termico dei binari ferroviari possono supportare spessori di strato protettivo compresi tra 0,15 e 0,25 metri, incorporando al contempo barriere termiche in polistirene estruso senza limitazioni strutturali significative. Questa flessibilità spaziale consente ai sistemi criogenici montati su rotaia di impiegare configurazioni TBC più spesse, che sarebbero impraticabili nelle applicazioni stradali.

Le ridotte forze di accelerazione e decelerazione nel trasporto ferroviario, tipicamente limitate a 1,5 G per condizioni di carico laterale e longitudinale, creano ambienti con sollecitazioni meccaniche meno gravose per i sistemi TBC rispetto al trasporto su strada. [320] Questo vantaggio operativo consente l'utilizzo di composizioni ceramiche più fragili ma termicamente superiori, che potrebbero essere suscettibili a danni in caso di carichi d'impatto più elevati, tipici delle applicazioni di trasporto su strada.

I sistemi di trasporto ferroviario beneficiano inoltre della disponibilità di sofisticati sistemi di gestione termica dei gas di spurgo, come dimostrato nel progetto DLR TRANSIENT [271], in cui lo spurgo dei gas attraverso canali scanalati ha consentito di ottenere un efficace controllo termico in condizioni stazionarie. In abbinamento ai TBC, l'integrazione di tali sistemi può ridurre lo spessore di rivestimento richiesto mantenendo inalterate le prestazioni termiche, con conseguente ottimizzazione del rapporto peso/prestazioni.

Trasporto su strada

Le applicazioni di trasporto su strada devono far fronte ai limiti di peso più rigorosi a causa delle normative europee stabilite dalla Direttiva 96/53/CE del Consiglio, che stabilisce i pesi massimi autorizzati per i veicoli pesanti impiegati nel trasporto commerciale. [321] Questi vincoli richiedono compromessi aggressivi nella progettazione dei TBC tra lo spessore dell'isolamento e la massa del sistema, e quindi strategie di ottimizzazione dello spessore.

Ghaseminezhad Koushali et al. [322] hanno sviluppato metodologie di ottimizzazione specificamente rivolte alla minimizzazione del peso del TBC in condizioni di stress termico, determinando spessori ottimali per il bond coat e il top coat rispettivamente di 50 μm e 450 μm attraverso algoritmi di swarming di particelle e ricottura simulata. Tali approcci di ottimizzazione computazionale diventano fondamentali nel trasporto su strada, dove ogni chilogrammo di rivestimento riduce la capacità di carico utile e l'efficienza operativa.

La maggiore frequenza dei cicli di carico e scarico nel trasporto su strada, combinata con forze di accelerazione più elevate durante il normale funzionamento, richiede sistemi TBC con una maggiore resistenza alla fatica. Le applicazioni del trasporto su strada beneficiano di architetture di rivestimento più sottili ma più conformi meccanicamente rispetto ai sistemi più spessi e termicamente più resistenti adatti ad applicazioni stazionarie o ferroviarie. [322]

I sistemi stradali devono inoltre adattarsi a rapidi cicli di temperatura durante le frequenti operazioni di carico, dove lo shock termico da temperatura ambiente a temperatura criogenica si verifica più volte per ciclo operativo. Questo requisito favorisce i sistemi TBC con adattamento ottimizzato dell'espansione termica e resistenza intrinseca alle microfratture e alla degradazione indotta dal disadattamento termico, per prevenire guasti progressivi in caso di ripetute escursioni termiche. [322]

2.4.5. Esempi di integrazione di TBC con sistemi di isolamento

Integrazione con MLI e sistemi sotto vuoto

L'integrazione di rivestimenti a barriera termica (TBC) con sistemi di isolamento multistrato (MLI) esistenti rappresenta un aspetto progettuale fondamentale per le applicazioni di stoccaggio criogenico. Johnson et al. hanno dimostrato che l'MLI contribuisce a ridurre tutti i tipi di trasferimento di calore attraverso strati ravvicinati che eliminano la convezione e la conduzione dei gas, riducendo al contempo la radiazione attraverso molteplici superfici riflettenti. [144] In questo contesto, l'integrazione di TBC in questi sistemi fornisce uno strato barriera protettivo posizionato in prossimità della superficie critica del serbatoio, offrendo protezione da danni meccanici, usura e infiltrazioni che potrebbero compromettere il sistema di isolamento primario.

La relazione sinergica tra TBC e MLI diventa particolarmente evidente nelle applicazioni portanti. Dye et al. [323] hanno dimostrato con successo che l'MLI portante può supportare strutturalmente schermi raffreddati ad ampia superficie, riducendo al contempo il carico termico nel serbatoio del 18% rispetto all'MLI tradizionale in base allo spessore. Integrati come interfaccia protettiva, i TBC migliorano ulteriormente le prestazioni offrendo ulteriore resistenza termica e proteggendo il MLI sottostante da danni meccanici durante le attività di installazione, funzionamento e manutenzione. Anche i sistemi di isolamento sottovuoto traggono notevoli benefici dall'integrazione dei TBC grazie al valore aggiunto della protezione termica di backup. Una ricerca di Camplese et al. [324] ha rivelato che le prestazioni del sistema MLI si deteriorano entro pochi minuti dall'esposizione a condizioni di incendio esterne, lasciando il serbatoio senza protezione. In tali scenari, i TBC fungono da linea secondaria di difesa termica, mantenendo l'integrità strutturale e continuando a offrire protezione anche dopo il guasto o la compromissione del sistema MLI primario.

Inoltre, l'integrazione con sistemi di isolamento a base di aerogel offre opportunità uniche per migliorare le prestazioni termiche. Sambucci et al. [62] hanno dimostrato che i materassini in aerogel rinforzati con fibre sono candidati promettenti per lo stoccaggio criogenico di GNL grazie alle loro superiori proprietà di isolamento termico. La combinazione di TBC con sistemi in aerogel crea un approccio multi-barriera, in cui il TBC fornisce protezione superficiale e resistenza termica, mentre l'aerogel offre un isolamento di massa, il che si traduce in un'architettura di isolamento ottimizzata.

I sistemi di gas di spurgo rappresentano un'altra considerazione critica per l'integrazione degli assemblaggi isolanti potenziati da TBC. La ricerca di Wilken et al. [271] ha dimostrato che lo spurgo all'interno dei canali scanalati è altamente efficace per la gestione termica, consentendo un controllo preciso della temperatura nell'isolamento durante le condizioni di pre-lancio stabili. I TBC possono essere integrati in questi sistemi di spurgo per fornire un controllo termico migliorato alle interfacce critiche, mantenendo al contempo la compatibilità con la più ampia strategia di gestione termica.

I rivestimenti barriera termica funzionano in sinergia con diverse tecnologie di isolamento criogenico, oltre all'isolamento multistrato (MLI), formando sistemi di gestione termica integrati e coesi, personalizzati in base a specifici requisiti operativi. Il loro posizionamento strategico come strato interfacciale protettivo consente prestazioni migliorate in diverse architetture di isolamento.

Schiume rigide e applicazioni dinamiche

I sistemi in schiuma poliuretanica (PUR/PIR) ottengono una maggiore durata grazie all'integrazione del TBC, in particolare nel trasporto ferroviario e marittimo soggetto a carichi vibrazionali. Le schiume rigide convenzionali presentano un progressivo degrado delle prestazioni termiche a causa delle microfratture durante i cicli termici. [325] Un TBC spruzzato al plasma applicato sulla superficie esterna del serbatoio, sotto lo strato di schiuma, mitiga questo fenomeno distribuendo le sollecitazioni termiche e prevenendo la propagazione delle crepe nell'isolamento. Questa integrazione prolunga la durata utile mantenendo il vantaggio economico della schiuma. Johnson et al. hanno confermato che tali sistemi compositi riducono il flusso termico del 38% rispetto all'isolamento in schiuma indipendente nei test di stoccaggio dell'azoto liquido. [326]

I pannelli isolati sotto vuoto (vacuum insulated panels, VIP) utilizzano i TBC come barriere di diffusione per mantenere l'integrità del vuoto a lungo termine. L'intrinseca impermeabilità ai gas dello strato ceramico impedisce il degassamento dai substrati metallici nello spazio sotto vuoto, mentre la sua bassa emissività termica riduce il trasferimento di calore radiativo attraverso le giunzioni dei pannelli. Wilken et al. [271] hanno implementato questo approccio negli stadi di veicoli di lancio riutilizzabili, dove i TBC applicati alle superfici dei serbatoi in CFRP hanno impedito il degassamento della resina che altrimenti avrebbe degradato le prestazioni del vuoto durante ripetuti cicli termici. Questa integrazione consente ai VIP di raggiungere conduttività termiche

inferiori a 2 mW/m·K, resistendo allo stesso tempo a shock termici criogenici con differenziali di temperatura da 300 K a 20 K durante il caricamento rapido del propellente.

Architetture ibride e impedenza termica

Le configurazioni ibride MLI-aerogel rappresentano l'avanguardia dei sistemi integrati, con i TBC che ottimizzano le transizioni termiche interfacciali. I test condotti da Johnson et al. hanno rivelato che il posizionamento dell'MLI sotto i materassini di aerogel (più vicino alla massa fredda) migliora le prestazioni ad alto vuoto di mezzo ordine di grandezza rispetto alle configurazioni inverse. L'aggiunta di un TBC all'interfaccia della massa fredda migliora ulteriormente questo aspetto, riducendo il trasferimento di calore per irraggiamento e fornendo una superficie liscia per la deposizione dello strato di MLI. Questo sistema a tre strati (TBC–MLI–aerogel) ha raggiunto una conduttività termica effettiva di 0,12 mW/m·K a 10^{-4} torr, superando del 27% le prestazioni del sistema MLI standalone nelle simulazioni con idrogeno liquido. [326]

L'integrazione strategica dei TBC in questi sistemi ne sfrutta i vantaggi unici: fungono da strati di impedenza termica alle interfacce critiche, forniscono protezione meccanica per isolanti fragili e fungono da barriere termiche ridondanti durante gli eventi di guasto dell'isolamento primario. Questo ruolo conferma la loro centralità nelle soluzioni moderne per l'isolamento criogenico, dove affidabilità ed efficienza sono fondamentali.

2.4.6. Considerazioni economiche e ambientali

La fattibilità economica dell'implementazione del rivestimento barriera termica (TBC) nelle applicazioni criogeniche richiede un'attenta valutazione sia della spesa iniziale in conto capitale che dei benefici operativi a lungo termine. I costi di installazione associati a tecniche di deposizione avanzate, come il plasma spray e l'arc spray, rappresentano investimenti iniziali significativi. Tuttavia, i benefici economici derivanti dalla riduzione delle perdite di boil-off e dalla maggiore durata dei componenti sono stati ampiamente documentati in applicazioni aerospaziali e ferroviarie. [327]

Kalús et al. [328] hanno condotto una valutazione economica completa, dimostrando che le applicazioni con barriera termica offrono soluzioni altamente promettenti ed economiche se valutate attraverso molteplici indicatori economici, in particolare se alimentate da fonti di energia rinnovabile o calore di scarto. In questo contesto, l'efficienza economica diventa ancora più significativa se si considera il costo del calore

fornito associato alle barriere termiche rispetto ai potenziali guadagni derivanti dalla riduzione del consumo energetico e dalla maggiore durata operativa.

L'impatto economico della riduzione del boil-off rappresenta un fattore trainante primario per l'adozione del TBC nelle applicazioni criogeniche. Petitpas [329] ha dimostrato che le soluzioni di recupero del boil-off possono ridurre i costi aggiuntivi per gli utenti finali dal 2,2% a meno dell'1% a una pressione di 700 bar. I sistemi TBC, se implementati come parte di una strategia di gestione termica integrata, contribuiscono a questi risparmi fornendo ulteriore resistenza termica e riducendo l'ingresso di calore complessivo nel sistema di accumulo criogenico.

Recenti progressi nei rivestimenti barriera termica autoriparanti (SH-TBC) hanno dimostrato il potenziale di estendere significativamente la durata del rivestimento sotto carico termico ciclico incorporando particelle di riparazione all'interno della matrice ceramica. Krishnasamy et al. hanno sviluppato un modello numerico multiscala per analizzare il comportamento termico ciclico e la durata degli SH-TBC, incorporando una rappresentazione microstrutturale realistica con contorni a chiazze e un'interfaccia ondulata tra strato superiore e strato di legame, tipica dei sistemi spruzzati con plasma ad aria. Lo studio ha implementato un modello di riparazione basato su zone coesive, consentendo la simulazione dell'innesco, della propagazione e della successiva riparazione delle cricche innescata dall'interazione tra cricche e particelle di riparazione distribuite casualmente. I risultati rivelano che, a condizione che si verifichi una reazione di riparazione efficace, caratterizzata da un sufficiente riempimento della cricca e da un recupero di resistenza locale, la durata degli SH-TBC può essere sostanzialmente migliorata rispetto ai TBC convenzionali. È importante sottolineare che la probabilità di interazione tra cricca e particelle di riparazione e l'efficienza del meccanismo di riparazione si sono dimostrate critiche: se il processo di riparazione non viene attivato, la presenza di particelle inerti può effettivamente ridurre la durata del rivestimento. La ricerca sottolinea quindi la necessità di ottimizzare sia la distribuzione spaziale che la reattività degli agenti curativi per ottenere un'auto-guarigione significativa e una maggiore durata nei sistemi TBC sottoposti a ripetuti cicli termici. [330]

Infine, le variazioni di costo regionali e le capacità produttive influenzano la fattibilità economica dell'implementazione del TBC. Una ricerca di LeMieux ha dimostrato che il ritorno economico della tecnologia TBC si realizza attraverso la riduzione dei costi di

manutenzione e una migliore disponibilità in contesti in cui le centrali elettriche sarebbero altrimenti inoperative. [327] Vantaggi simili possono essere estesi alle applicazioni di stoccaggio e trasporto criogenico, dove una maggiore affidabilità e tempi di inattività ridotti al minimo offrono significativi vantaggi economici.

Per quanto riguarda l'impatto ambientale, i rivestimenti barriera termica composti da ossidi ceramici come la zirconia stabilizzata con ittrio sono considerati chimicamente stabili e inerti in condizioni di esercizio, presentando rischi minimi per la salute e l'ambiente durante l'uso. Secondo l'ampia revisione di Vaßen et al. [331], i principali problemi di sicurezza associati ai TBC sorgono durante la produzione e l'applicazione, dove può verificarsi l'inalazione di particelle ceramiche fini; tuttavia, questi rischi sono efficacemente mitigati da protocolli di sicurezza industriale consolidati e dispositivi di protezione individuale. Una volta applicati, i TBC non emettono sostanze pericolose né si degradano in sottoprodotti tossici, e i loro materiali costituenti non sono classificati come rifiuti pericolosi secondo le normative vigenti, il che li rende adatti a un uso diffuso in applicazioni ingegneristiche ad alta temperatura e criogeniche.

Da una prospettiva sistemica, Suzuki et al. hanno sottolineato che il miglioramento della resistenza al calore e la riduzione della massa dei componenti nelle applicazioni a turbina rappresentano strategie essenziali per aumentare l'efficienza termica e ridurre sia il consumo di carburante che le emissioni di CO_2. [332] Questo principio si traduce direttamente nei sistemi di stoccaggio criogenico, dove l'implementazione del TBC può migliorare l'efficienza energetica dell'intero sistema e ridurre l'impatto ambientale complessivo grazie alla riduzione della domanda di raffreddamento attivo.

La valutazione del ciclo di vita (LCA) dei materiali isolanti termici dimostra costantemente che l'estrazione delle materie prime e i processi di produzione associati costituiscono i principali fattori che contribuiscono all'impatto ambientale in diverse categorie. [333] Per i TBC, la selezione di materiali e processi produttivi ecocompatibili è fondamentale per ridurre l'impatto ecologico dalla culla alla tomba senza compromettere i requisiti prestazionali funzionali.

Il riciclaggio e le considerazioni sul fine vita presentano sia sfide tecniche che opportunità strategiche per un'implementazione TBC ecocompatibile. La ricerca sull'impatto ambientale nel settore dei materiali da costruzione indica che la gestione integrata dei rifiuti e gli approcci di progettazione efficienti in termini di materiali possono mitigare

sostanzialmente le emissioni del ciclo di vita e l'esaurimento delle risorse. [334] Strategie simili possono essere adottate per i TBC tramite metodologie di progettazione per lo smontaggio e protocolli di recupero dei materiali post-utilizzo.

Inoltre, l'ottimizzazione del processo produttivo offre un percorso per ridurre l'impatto ambientale mantenendo, o addirittura migliorando, le prestazioni dei TBC. Lo sviluppo di metodi di deposizione avanzati e di sistemi di controllo di processo a circuito chiuso può ridurre gli sprechi di materiale, il consumo energetico e le emissioni inerenti alla produzione di TBC, migliorando al contempo la microstruttura, la consistenza e la durabilità del rivestimento in servizio.

2.4.7. Esempi, prospettive future e direzioni di ricerca emergenti

Sebbene la zirconia stabilizzata con ittrio (YSZ) rimanga uno standard per i TBC ad alta temperatura, i progressi stanno ampliando i confini della scienza dei materiali. Il drogaggio della YSZ con ossidi di metalli di transizione e ossidi di terre rare, e l'esplorazione di materiali della famiglia degli zirconati con strutture pirocloriche sono aree di ricerca attive per migliorare le prestazioni ad alta temperatura [300]

Per il fiorente campo delle barriere termiche criogeniche, l'attenzione è rivolta allo sviluppo di materiali specificamente progettati per le basse temperature. Le leghe amorfe a base di Fe e NiCrAlY sono esempi significativi di materiali che vengono spruzzati ad arco con successo per l'utilizzo in serbatoi di LH2 e altri ambienti criogenici [302] [301]. Questi materiali offrono elevati effetti isolanti e resistenza all'usura a temperature estremamente basse [302].

Lo sviluppo attuale dei TBC è orientato verso nuove composizioni e rivestimenti ceramici multistrato in grado di ridurre ulteriormente il trasporto di fononi e fotoni, il che significa che sono progettati per impedire il trasferimento di calore sia tramite vibrazioni atomiche che tramite radiazioni elettromagnetiche. Ciò include progetti specificamente mirati a riflettere la radiazione termica per applicazioni ad alta temperatura e, al contrario, strati altamente isolanti per lo stoccaggio criogenico. La capacità della tecnologia TBC di adattarsi dalla protezione dal calore intenso alla salvaguardia dal freddo estremo ne sottolinea la versatilità e il ruolo cruciale nel progresso della scienza dei materiali per diverse esigenze industriali [300] [302] [301].

Il futuro sviluppo di rivestimenti barriera termica (TBC) per applicazioni criogeniche è guidato dai continui progressi nella scienza dei materiali, nelle tecnologie di produzione e nelle strategie di integrazione a livello di sistema. Una recente ricerca di Zhang et al. [335] ha introdotto un nuovo approccio per migliorare la riflettività infrarossa e la durabilità dei rivestimenti barriera termica in zirconia stabilizzata con nano-ittrio (YSZ), incapsulando le nanoparticelle di YSZ in un guscio di carbonio sacrificale prima della spruzzatura al plasma. Questo metodo preserva la struttura nanometrica durante la deposizione e, dopo la rimozione del carbonio, genera un'elevata densità di nanopori che aumentano drasticamente la diffusione infrarossa. I rivestimenti risultanti hanno dimostrato una riduzione delle temperature simulate del substrato metallico di oltre 110 K rispetto ai tradizionali rivestimenti barriera termica in YSZ, indicando miglioramenti sostanziali nell'isolamento termico e nella stabilità a lungo termine alle alte temperature, caratteristiche particolarmente promettenti per i sistemi energetici e di propulsione di nuova generazione.

Le architetture di rivestimento nanostrutturate e multistrato rappresentano percorsi promettenti per l'innovazione dei TBC di nuova generazione. Patnaik et al. [303] hanno identificato i rivestimenti multistrato e nanostrutturati prodotti mediante deposizione fisica da vapore a fascio di elettroni (EB-PVD) come tecnologie emergenti in grado di produrre rivestimenti meccanicamente resilienti in modo scalabile ed economicamente conveniente. Queste microstrutture avanzate offrono l'opportunità di personalizzare le proprietà termiche e meccaniche per soddisfare le specifiche esigenze del funzionamento criogenico, inclusi elevati gradienti termici e stress indotto da basse temperature.

L'esplorazione di nuove composizioni ceramiche, oltre ai sistemi convenzionali a base di zirconia, continua ad ampliare le prestazioni dei TBC. La ricerca sui rivestimenti ad altissima temperatura a base di granato di ittrio e alluminio (YAG) ha dimostrato il potenziale per lo sviluppo di rivestimenti con resistenza alla temperatura e stabilità di fase superiori. [336] Sebbene tradizionalmente esplorati per gli ambienti aerospaziali e di combustione, questi materiali potrebbero rivelarsi vantaggiosi per i sistemi criogenici ibridi soggetti a condizioni di temperatura sia bassissime che transitoriamente elevate.

Le tecniche di deposizione avanzate, tra cui lo spray a freddo e lo spray al plasma con precursore di soluzione (SPPS), stanno aprendo nuove possibilità per microstrutture TBC personalizzabili e prestazioni funzionali migliorate. La ricerca sui sistemi di spray a

freddo evidenzia il potenziale per la fabbricazione di TBC con prestazioni funzionali migliorate rispetto ai metodi convenzionali di spray al plasma. [337] Queste tecniche possono consentire un controllo più preciso della morfologia, della porosità e della conduttività termica del rivestimento per l'ottimizzazione delle prestazioni specifiche dell'applicazione.

Oltre allo sviluppo dei materiali, l'integrazione con materiali intelligenti e tecnologie di rilevamento integrate rappresenta una frontiera emergente nella ricerca sui sistemi criogenici (TBC). Lo sviluppo di sistemi di monitoraggio in tempo reale per la valutazione dell'integrità del rivestimento, dei gradienti termici e della propagazione dei danni potrebbe supportare strategie di manutenzione predittiva e un controllo intelligente dei sistemi. Tali capacità sarebbero particolarmente critiche nei sistemi di stoccaggio criogenico, dove cedimenti strutturali o compromissioni termiche potrebbero portare a risultati catastrofici.

Infine, la convergenza tra modellazione computazionale, caratterizzazione dei materiali ad alta risoluzione e apprendimento automatico offre un potenziale trasformativo per accelerare i cicli di progettazione e ottimizzazione dei sistemi criogenici (TBC). Questi strumenti digitali consentono la modellazione predittiva delle prestazioni, l'analisi dei meccanismi di guasto e l'ottimizzazione del progetto, riducendo significativamente i cicli di innovazione e migliorando l'affidabilità in ambienti criogenici specifici per l'applicazione.

2.5. Prelievo di liquidi per il condizionamento termico

Il prelievo di liquido per condizionamento termico, denominato anche prelievo di liquido, spurgo, autoraffreddamento o raffreddamento a ricircolo di liquido, rappresenta una sofisticata metodologia di gestione termica attiva impiegata nei sistemi di stoccaggio criogenico per mantenere parametri operativi ottimali sia per applicazioni a idrogeno liquido (LH_2) che a gas naturale liquefatto (GNL). Questa tecnica prevede l'estrazione controllata di una frazione predeterminata di liquido criogenico dal contenitore di stoccaggio primario, che viene successivamente fatta circolare attraverso diversi circuiti di condizionamento termico per raggiungere specifici obiettivi termodinamici e mantenere l'integrità del sistema in diverse condizioni operative.

In pratica, il meccanismo fondamentale comprende tre percorsi di circolazione principali che sfruttano le proprietà termodinamiche dei fluidi criogenici: ricircolo interno del serbatoio tramite barre di spruzzatura posizionate strategicamente o reti di tubazioni interne, raffreddamento intermedio tramite interfacce di isolamento multistrato (MLI) in cui il liquido prelevato fornisce intercettazione termica all'interno della matrice isolante, e circuiti di scambiatori di calore esterni che consentono un controllo preciso della temperatura prima della reiniezione. Ricerca di Kartuzova et al. [338] dimostra che i sistemi di sfiato termodinamici a barra di spruzzatura possono mantenere la pressione del serbatoio entro bande di controllo predeterminate di ±6,9 kPa, fornendo contemporaneamente condizionamento termico attraverso interazioni goccia-vuoto.

Il principio fondamentale alla base di questa tecnica sfrutta il latente di vaporizzazione intrinseco nei fluidi criogenici, dove l'evaporazione controllata del liquido estratto fornisce una capacità di raffreddamento che supera sostanzialmente quella ottenibile tramite il solo trasferimento di calore sensibile. Secondo gli studi di Ciccotosto e Hauser [339], l'enorme aumento di volume dal passaggio di fase liquido a quello gassoso durante la pressurizzazione autogena provoca significativi aumenti della pressione, che possono essere controllati con precisione tramite sistemi di prelievo del liquido. L'efficacia del condizionamento termico è regolata da relazioni fondamentali di trasferimento termico, in particolare laddove il rapporto tra calore sensibile e calore latente determina le caratteristiche di risposta termica del sistema e l'efficienza energetica complessiva.

Obiettivi e Principi operativi

L'implementazione del prelievo di liquidi per il condizionamento termico affronta diverse sfide inerenti ai sistemi di stoccaggio criogenico, in particolare quelle relative alla stratificazione termica, ai requisiti di preraffreddamento, alla minimizzazione del boil-off e alle applicazioni di raffreddamento con isolamento avanzato.

La stratificazione della temperatura rappresenta forse la preoccupazione operativa più importante, soprattutto nelle applicazioni di stoccaggio su larga scala, dove i modelli di convezione naturale portano a gradienti termici elevati all'interno della fase liquida. Una ricerca di Lin et al. indica che la stratificazione termica nei serbatoi criogenici può comportare importanti variazioni di temperatura, con le regioni superiori che presentano temperature sostanzialmente più elevate rispetto a quelle inferiori, con conseguente aumento della pressione e maggiori perdite per boil-off. [340]

Le operazioni di preraffreddamento costituiscono un altro ambito applicativo primario, in cui il condizionamento delle pareti del serbatoio prima delle operazioni di carico riduce al minimo lo shock termico e le perdite iniziali per boil-off. Secondo le indagini sperimentali di Okpeke et al. [341], il preraffreddamento sistematico può ridurre le perdite di boil-off dal 38-60% della massa totale di idrogeno al 5-9% attraverso un condizionamento termico controllato, con il preraffreddamento ad azoto liquido che riduce le perdite a circa il 2% per i serbatoi in acciaio inossidabile e all'1% per i serbatoi in alluminio. Il processo di preraffreddamento prevede una graduale riduzione della temperatura delle pareti del serbatoio, delle apparecchiature interne e dei materiali isolanti, che devono essere attentamente controllati per prevenire eccessivi stress termici mantenendo al contempo l'efficienza operativa.

La riduzione dei gas di boil-off rappresenta uno degli obiettivi principali, poiché il mantenimento di basse temperature uniformi in tutto il volume del serbatoio riduce al minimo la forza motrice dell'evaporazione. La stratificazione termica accelera significativamente la velocità di aumento della pressione, con sistemi stratificati che presentano velocità di accumulo di pressione sostanzialmente superiori rispetto ai sistemi termicamente omogenei. [342] La tecnica di prelievo del liquido consente la "destratificazione" attiva tramite circolazione forzata, riducendo efficacemente la temperatura media del liquido e di conseguenza la velocità di generazione del vapore, mantenendo al contempo la pressione del sistema entro limiti operativi accettabili.

Nelle applicazioni avanzate di raffreddamento dell'isolamento, in particolare per i sistemi di isolamento multistrato (MLI), il liquido aspirato viene utilizzato per il posizionamento strategico degli elementi di raffreddamento all'interno della struttura isolante. Facendo circolare il liquido criogenico attraverso tubi o canali posizionati in corrispondenza di strati specifici all'interno del MLI, è possibile creare zone di raffreddamento intermedie che interrompono il gradiente di temperatura naturale attraverso l'isolamento. La ricerca di Zhu et al. [343] indica che i sistemi di schermatura raffreddati a vapore possono ridurre la velocità di trasferimento del calore dal 31,64% al 66,55% rispetto ai sistemi di isolamento passivo convenzionali, a seconda della geometria di implementazione specifica e delle caratteristiche di conduttività termica. Questo approccio utilizza la capacità di raffreddamento del criogeno evaporato per fornire una gestione termica a livelli di temperatura intermedi all'interno della struttura isolante.

Strategie di Controllo

I moderni sistemi di stoccaggio criogenico impiegano due principali strategie di gestione attiva della pressione e della temperatura, ciascuna delle quali offre vantaggi distinti a seconda dei requisiti operativi e dei vincoli del sistema. I sistemi Pressure Building Unit (PBU), che implementano la pressurizzazione autogena, utilizzano la vaporizzazione controllata del liquido criogenico stoccato per mantenere la pressione del serbatoio al di sopra delle soglie operative minime richieste per il funzionamento della pompa e l'integrità strutturale.

L'approccio della pressurizzazione autogena prevede l'estrazione del liquido dal serbatoio, il suo riscaldamento tramite scambiatori di calore esterni o sorgenti termiche derivate dal motore e la reiniezione del vapore risultante nello spazio di riempimento. Secondo gli studi di Ciccotosto e Hauser [339], la pressurizzazione autogena offre il vantaggio di non introdurre gas inerti nello spazio di riempimento, riducendo i costi di rifornimento e semplificando notevolmente la progettazione, eliminando al contempo la penalizzazione in termini di massa associata ai sistemi di gas pressurizzati separati. [339] Tuttavia, questa tecnica aumenta intrinsecamente il carico termico del serbatoio attraverso l'introduzione di vapore riscaldato, accelerando potenzialmente la velocità di evaporazione durante periodi di stoccaggio prolungati.

Il prelievo controllato di liquido per l'autoraffreddamento rappresenta un approccio alternativo che privilegia la gestione termica rispetto al controllo della pressione. Questa strategia prevede la circolazione continua del liquido attraverso i circuiti di raffreddamento per rimuovere l'energia termica dal sistema, mantenendo al contempo la pressione attraverso la generazione controllata di vapore. Questo approccio può mantenere la pressione del serbatoio entro bande di controllo precise, riducendo al contempo i carichi termici complessivi attraverso il condizionamento termico attivo. [338]

In molti sistemi moderni, la scelta tra queste strategie dipende in modo critico dai requisiti del profilo di missione, dalla disponibilità energetica e dai vincoli operativi. La pressurizzazione autogena è preferita per le applicazioni che richiedono una risposta rapida alla pressione e un controllo preciso della pressione, mentre il prelievo controllato di liquido è preferibile per scenari di stoccaggio prolungato in cui la gestione termica prevale sulle problematiche operative. Le implementazioni ibride che combinano

entrambi gli approcci consentono strategie di controllo adattive che ottimizzano le prestazioni in diverse condizioni operative, mantenendo al contempo l'efficienza e l'affidabilità del sistema.

Confronto con sistemi di raffreddamento attivo

Il condizionamento termico a prelievo di liquido costituisce una delle numerose metodologie di raffreddamento attivo disponibili per applicazioni di stoccaggio criogenico, ciascuna con caratteristiche prestazionali e complessità di implementazione specifiche. I sistemi a scudo raffreddato a vapore (VCS) rappresentano un approccio alternativo, in cui il criogeno evaporato fornisce raffreddamento agli scudi a temperatura intermedia posizionati all'interno della matrice isolante.

I sistemi a scudo raffreddato a vapore (VCS) sono una tecnologia di isolamento passivo che utilizza il vapore di idrogeno freddo che evapora naturalmente dal serbatoio di accumulo per raffreddare uno scudo incorporato nella struttura di isolamento multistrato (MLI), riducendo così la temperatura dell'isolamento e limitando il flusso di calore nel liquido criogenico. Studi di progettazione computazionale dimostrano che l'aumento del diametro e del numero di tubi del VCS aumenta l'area di trasferimento del calore, con conseguente miglioramento delle prestazioni di isolamento e riduzione del flusso di calore intrusione da un minimo del 31,64% a un massimo del 66,55% rispetto ai sistemi senza VCS. Tuttavia, poiché i sistemi VCS si basano sul flusso passivo del vapore di evaporazione, richiedono complessi collettori e reti di distribuzione del flusso per garantire un raffreddamento uniforme lungo lo scudo, il che può aumentare la massa del sistema e introdurre potenziali punti di guasto. [343] [344]

I sistemi di riliquefazione rappresentano l'approccio più efficiente dal punto di vista termodinamico, in cui il vapore di evaporazione viene compresso, raffreddato e restituito al serbatoio come liquido. I sistemi di riliquefazione marini possono trattare il gas di evaporazione a temperature criogeniche, ma richiedono una notevole quantità di energia per le apparecchiature di compressione e raffreddamento. [345] Di conseguenza, i sistemi di riliquefazione sono meno adatti ad applicazioni con disponibilità di energia limitata o severi requisiti di affidabilità, nonostante la loro efficienza teorica.

Al contrario, l'approccio basato sul prelievo di liquido offre una complessità intermedia tra l'isolamento passivo e la riliquefazione completa. Garantisce una gestione termica attiva con un minore fabbisogno energetico e una ridotta complessità meccanica rispetto ai sistemi basati sulla compressione. Questa tecnica si dimostra particolarmente vantaggiosa per applicazioni con potenza di bordo limitata, ma in cui i requisiti di prestazioni termiche superano quelli che l'isolamento passivo può raggiungere. [346]

Panoramica della fase d'uso (quando viene usato)

Il condizionamento termico per il prelievo di liquidi trova applicazione in diverse fasi operative, ciascuna delle quali richiede strategie di implementazione e criteri prestazionali specifici. Queste fasi vanno dalla preparazione iniziale del sistema al condizionamento post-operativo, riflettendo la flessibilità del metodo nell'adattarsi alle diverse esigenze termiche.

Le operazioni di preraffreddamento, condotte prima del carico, costituiscono forse la fase applicativa più critica, poiché il condizionamento termico impedisce un'eccessiva evaporazione durante l'introduzione iniziale del liquido.

In generale, per uso marittimo si utilizza una nebulizzazione continua a velocità controllate durante il preraffreddamento, mantenendo velocità di raffreddamento del serbatoio tali da prevenire shock termici e garantendo al contempo un adeguato condizionamento termico per le successive operazioni di carico. [124] Il processo di preraffreddamento prevede una graduale riduzione della temperatura, la cui velocità di raffreddamento deve essere attentamente controllata per evitare stress termici e al contempo ottenere un condizionamento sufficiente.

Durante le operazioni di carico, i sistemi di prelievo di liquidi consentono l'omogeneizzazione termica per assorbire l'energia termica introdotta attraverso i flussi di liquido in ingresso. Questa miscelazione riduce la stratificazione e contribuisce a mantenere condizioni uniformi in tutto il serbatoio. Il condizionamento termico in fase di carico può ridurre il tempo totale di carico, minimizzando al contempo le perdite dovute all'evaporazione grazie al controllo attivo della temperatura e al mantenimento della stabilità termica. [124]

Le applicazioni in fase di trasporto si concentrano principalmente sul mantenimento termico e sulla prevenzione della stratificazione, aspetti particolarmente critici nelle missioni di lunga durata o in condizioni esterne variabili. L'attivazione periodica dei sistemi di circolazione contribuisce a mantenere l'omogeneità termica e a limitare l'aumento di pressione. La ricerca indica che la circolazione forzata intermittente durante il trasporto può ridurre significativamente gli effetti della stratificazione, migliorando le prestazioni termiche complessive e riducendo al minimo le perdite di energia. [342]

Le applicazioni di stoccaggio stazionario impiegano sistemi di prelievo di liquidi per la regolazione termica a lungo termine, dove cicli di attivazione periodici mantengono condizioni ottimali riducendo al minimo il consumo energetico. Questi sistemi sono particolarmente utili per i siti di stoccaggio di massa in cui il solo isolamento passivo non è sufficiente per periodi di stoccaggio di più settimane o stagionali. Le applicazioni post-scarico utilizzano il condizionamento termico per preparare i serbatoi per i successivi cicli di carico o per mantenere temperature criogeniche minime durante lunghi periodi di inattività, garantendo così la prontezza del sistema per le operazioni future. Nei cicli ripetuti di carico/scarico, questa fase contribuisce anche a mitigare la fatica dei materiali e a prevenire il degrado delle prestazioni dell'isolamento o dei rivestimenti dei serbatoi.

Implementazione nei trasporti

L'implementazione del condizionamento termico del prelievo di liquidi negli ambienti di trasporto richiede un'attenta valutazione dei vincoli e dei requisiti operativi specifici per ciascuna modalità, che variano significativamente tra le applicazioni marittime, ferroviarie e stradali. Ogni modalità presenta limitazioni tecniche, contesti normativi e priorità progettuali differenti che determinano l'integrazione del sistema.

Le applicazioni marittime beneficiano di condizioni di piattaforma relativamente stabili e di un ampio spazio disponibile per le apparecchiature ausiliarie, consentendo sistemi di gestione termica sofisticati con circuiti di circolazione multipli e sistemi di controllo automatizzati. I sistemi GNL marini in genere incorporano reti di collettori di spruzzatura collegate ai serbatoi di carico designati tramite collettori di distribuzione del liquido, consentendo un instradamento flessibile del liquido prelevato per un condizionamento termico ottimale. [124] L'ambiente marino fornisce inoltre accesso al raffreddamento ad acqua di mare per gli scambiatori di calore esterni e sufficiente energia elettrica per le pompe di circolazione e i sistemi di controllo. I sistemi marini impiegano operazioni di

drenaggio e spurgo assistite da azoto, in cui differenziali di pressione controllati guidano la circolazione del liquido attraverso i circuiti di condizionamento. [347]

Le applicazioni di trasporto ferroviario devono affrontare vincoli di spazio e peso più rigorosi, richiedendo sistemi di gestione termica compatti e ottimizzati per un funzionamento prolungato senza equipaggio. Le applicazioni ferroviarie europee, regolate dalla norma EN 14025 e dalle norme correlate, richiedono sistemi di gestione termica in grado di mantenere le prestazioni in intervalli di temperatura da -196 °C a +85 °C, adattandosi al contempo a carichi dinamici e vibrazioni. [348] I sistemi criogenici ferroviari incorporano tecnologie specializzate di sospensione e stoccaggio progettate specificamente per mantenere le prestazioni termiche nonostante le sollecitazioni meccaniche intrinseche al trasporto ferroviario.

L'ambiente ferroviario limita lo spazio disponibile per scambiatori di calore esterni e apparecchiature ausiliarie, rendendo necessari approcci di gestione termica integrati in cui i circuiti di prelievo dei liquidi siano integrati nella struttura del serbatoio primario. Nel caso di sistemi per il settore ferroviario, si impiegano in genere sistemi di prelievo dei liquidi semplificati, focalizzati sulle funzioni essenziali di condizionamento termico piuttosto che sul raffreddamento attivo completo, privilegiando l'affidabilità e il funzionamento autonomo rispetto alla massima capacità prestazionale.

Le applicazioni di trasporto su strada presentano i vincoli più severi in termini di spazio, peso e complessità operativa. I sistemi criogenici mobili devono funzionare in modo affidabile in condizioni ambientali variabili, mantenendo al contempo le prestazioni termiche con un intervento minimo dell'operatore. Secondo la norma europea EN 12617, i sistemi di trasporto su strada devono adattarsi a rapidi cicli termici mantenendo al contempo margini di sicurezza adeguati per il funzionamento su strade pubbliche. [349] Di conseguenza, le applicazioni di trasporto su strada impiegano in genere sistemi di prelievo liquidi semplificati, progettati per cicli di carico e scarico frequenti con requisiti di manutenzione minimi e una complessità limitata del sistema di controllo.

Panoramica sulle modalità di trasporto

I sistemi di trasporto marittimo rappresentano il dominio di implementazione più sofisticato per il condizionamento termico del prelievo di liquidi. Le navi metaniere su larga scala incorporano sistemi completi di gestione termica progettati per lunghi viaggi

oceanici. L'ambiente marino consente l'implementazione di sistemi di condizionamento multistadio, in cui il liquido prelevato passa attraverso diverse fasi di trattamento termico prima della reiniezione, garantendo un migliore controllo termico e una maggiore flessibilità operativa.

I sistemi marittimi impiegano in genere approcci avanzati di gestione della pressione e termica che si adattano ai notevoli carichi termici e ai lunghi periodi operativi associati al trasporto a lunga distanza. La disponibilità di energia elettrica e la capacità del sistema di controllo consentono una gestione termica automatizzata, supportata da sofisticati algoritmi di controllo a feedback che ottimizzano le prestazioni in diverse condizioni operative. [347]

Le implementazioni del trasporto ferroviario si concentrano su sistemi robusti e a bassa manutenzione, progettati per il funzionamento senza equipaggio su distanze continentali. Le applicazioni ferroviarie europee richiedono sistemi di gestione termica in grado di funzionare autonomamente con una manutenzione minima e architetture di controllo semplificate. L'ambiente ferroviario offre risorse elettriche e di controllo limitate, rendendo necessari approcci di gestione termica che diano priorità all'affidabilità operativa rispetto a un'ottimizzazione sofisticata delle prestazioni. [348]

Le applicazioni di trasporto su strada danno priorità a sistemi di gestione termica compatti e leggeri, adatti a carichi e scarichi frequenti. Questi sistemi devono essere sufficientemente robusti da funzionare in modo affidabile in condizioni ambientali variabili, senza richiedere una manutenzione specializzata. I sistemi di trasporto su strada devono inoltre resistere a rapidi cicli termici, preservando al contempo i margini di sicurezza adeguati per il funzionamento su strade pubbliche, il che richiede approcci di gestione termica semplificati ma efficaci. [350]

Gestione del combustibile post-raffreddamento

La gestione del liquido criogenico estratto è un fattore fondamentale per l'efficienza del sistema e la sicurezza operativa. In genere, il liquido viene rimosso dai serbatoi di stoccaggio tramite linee di prelievo isolate o linee di trasferimento progettate per ridurre al minimo la vaporizzazione indesiderata durante la movimentazione e il trasferimento. La configurazione e l'utilizzo di queste linee, flessibili o rigide, vengono scelti per garantire che il liquido rimanga nella fase desiderata il più a lungo possibile, poiché una

vaporizzazione prematura può ridurre l'efficacia del raffreddamento e complicare la gestione della pressione. [351]

Nella maggior parte dei sistemi, il ritorno del liquido estratto direttamente al serbatoio allo stato liquido è il metodo più efficiente, poiché ciò preserva il potenziale di raffreddamento e riduce inutili perdite dovute al cambiamento di fase. Tuttavia, il mantenimento della fase liquida durante l'intero processo richiede un'attenta gestione termica e un controllo della pressione, poiché qualsiasi ingresso di calore può causare la formazione di vapore all'interno del circuito di circolazione. [352] In caso di vaporizzazione, il gas risultante può essere sfiatato o utilizzato per la regolazione della pressione, ma questa soluzione è generalmente meno efficiente, poiché rappresenta una perdita di capacità di raffreddamento e potrebbe richiedere controlli aggiuntivi per gestire la pressione in sicurezza. [353] [354]

La distinzione tra il ritorno controllato del vapore per la gestione della pressione e l'ebollizione passiva è significativa: nel primo caso, il sistema è progettato per utilizzare intenzionalmente la vaporizzazione per regolare le condizioni del serbatoio, mentre nel secondo la vaporizzazione è semplicemente un sottoprodotto dell'inevitabile ingresso di calore. [352] [353] Una gestione efficace del post-raffreddamento, pertanto, si basa sulla riduzione al minimo della vaporizzazione involontaria e sull'utilizzo di percorsi di prelievo e ritorno dedicati per ottimizzare le prestazioni sia termiche che operative. [351], [352]

Chiarimento sulla gestione della pressione

Il controllo attivo della pressione tramite sistemi di prelievo di liquido consente una regolazione avanzata della pressione del serbatoio che va ben oltre la minimizzazione passiva del boil-off. La differenza fondamentale risiede nel fatto che la generazione di vapore è intenzionale e gestita, piuttosto che un risultato inevitabile di perdite termiche.

L'iniezione controllata di vapore per la regolazione della pressione differisce fondamentalmente dalla gestione convenzionale del gas di boil-off sotto diversi aspetti. Consente una risposta mirata alla pressione, contribuendo al contempo alla destratificazione termica e al condizionamento dell'intero volume del serbatoio. Al contrario, i sistemi di boil-off passivi rimuovono semplicemente il vapore in eccesso

senza ridistribuire attivamente l'energia termica o stabilizzare le temperature interne. [338]

L'effetto di condizionamento dell'iniezione di vapore aggiunge un valore significativo: consente la convezione forzata e la condensazione controllata, che insieme riducono la stratificazione termica. La ricerca dimostra che questo effetto aumenta la flessibilità operativa e migliora il comportamento termico complessivo del sistema rispetto agli approcci passivi. [342]

I sistemi attivi consentono anche la riduzione della pressione del serbatoio, non solo la sua stabilizzazione. Raffreddando il liquido estratto e reiniettandolo sotto forma di vapore a temperature inferiori, il sistema può assorbire calore dal volume di riempimento e ridurre la pressione, migliorando al contempo la miscelazione interna – un duplice vantaggio non ottenibile con il solo sfiato standard.

L'integrazione del controllo termico e della pressione tramite sistemi di prelievo del liquido rappresenta un notevole miglioramento rispetto ai metodi precedenti che li trattavano come processi separati. Secondo gli standard europei come la EN 1473 e le relative linee guida tecniche, i sistemi integrati sono più efficienti e affidabili, offrendo una progettazione semplificata e una migliore adattabilità alle diverse condizioni operative. [355]

In sintesi, questo approccio completo al condizionamento termico del prelievo del liquido riflette l'integrazione di principi termodinamici, progettazione ingegneristica pratica e adattabilità operativa, requisiti necessari per lo stoccaggio e il trasporto criogenici moderni. La sua versatilità nelle diverse modalità di trasporto e fasi operative, unita alla capacità di gestire simultaneamente temperatura e pressione, ne conferma il ruolo di tecnologia fondamentale nelle applicazioni avanzate di LH_2 e GNL.

2.6.Schermi a raffreddamento evaporativo

Uno Schermo a raffreddamento evaporativo (Vapor Cooled Shields, VCS), noto anche come scudo raffreddato a gas, rappresenta un'importante soluzione di isolamento termico per lo stoccaggio di gas liquefatti come idrogeno e gas naturale. Questo sistema è tipicamente costituito da una lamiera metallica raffreddata o da uno strato sigillato per il trasporto del vapore che racchiude il serbatoio di stoccaggio criogenico, strategicamente integrato nel sistema di isolamento. L'obiettivo fondamentale di un VCS è intercettare e deviare il flusso di calore in ingresso al serbatoio prima che possa raggiungere il liquido criogenico, riducendo così l'intrusione di calore complessiva e minimizzando le inevitabili perdite per evaporazione. [343]

Il principio operativo di un VCS si basa su un processo termodinamicamente efficiente che utilizza il vapore a bassa temperatura, o gas di ebollizione (BOG), che evapora naturalmente dal serbatoio criogenico stesso. Invece di sfiatare semplicemente questo gas freddo, il VCS lo devia attraverso una rete di serpentine di raffreddamento o uno strato dedicato di trasporto del vapore, termicamente accoppiato alla struttura dello schermo. Mentre il BOG scorre attraverso questi canali, assorbe calore dagli strati esterni più caldi del sistema di isolamento. Questo assorbimento di calore sensibile da parte del vapore riscaldante crea efficacemente un gradiente di temperatura intermedio all'interno dell'isolamento. Intercettando una porzione significativa del flusso di calore in ingresso a un piano di temperatura più elevato, il VCS riduce sostanzialmente il carico termico che altrimenti inciderebbe direttamente sul serbatoio criogenico interno. [343]

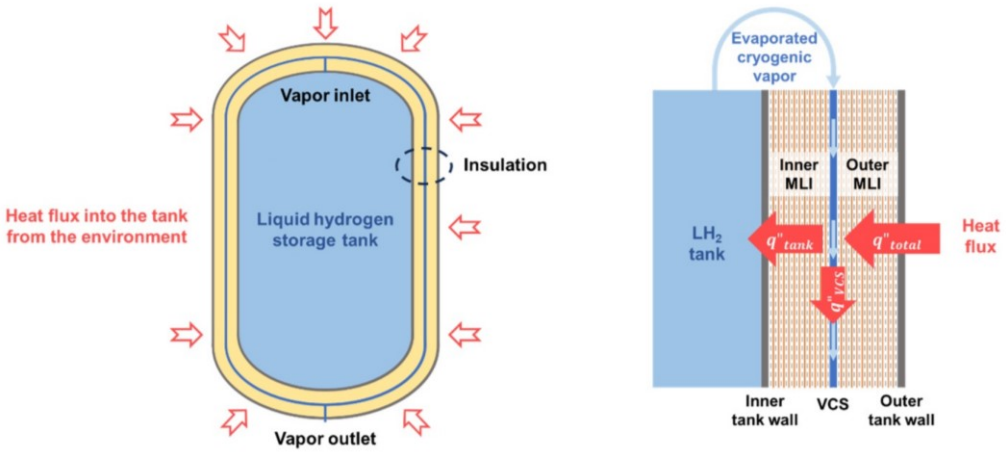


Figura 2.30 schema dell'isolamento termico che comprende anche il VCS [343]

Questo meccanismo è particolarmente vantaggioso perché recupera completamente l'energia fredda rilasciata dal calore sensibile del gas sfiatato, trasformando una perdita altrimenti inevitabile in una preziosa risorsa di raffreddamento. Per l'idrogeno liquido, è possibile sfruttare un ulteriore meccanismo di recupero dell'energia fredda: il processo di conversione para-orto esotermica. Riducendo efficacemente la differenza di temperatura tra gli strati di isolamento primario più vicini al criogeno, il VCS riduce al minimo la dispersione di calore complessiva nel serbatoio di stoccaggio, prolungando così i tempi di mantenimento e migliorando l'efficienza di stoccaggio. [356] [357] [343]

2.6.1. Vantaggi prestazionali degli schermi raffreddati a vapore

Gli schermi raffreddati a vapore hanno dimostrato una notevole efficacia nel ridurre le perdite di calore nei serbatoi criogenici, traducendosi direttamente in una significativa mitigazione del boil-off. Per i serbatoi di idrogeno liquido (LH_2), l'analisi computazione condotta da Zhu et al [343] indica che il VCS può ottenere una riduzione del flusso di calore intrusivo da un minimo del 31,64% a un massimo del 66,55% rispetto ai modelli senza VCS. L'efficacia del VCS è ulteriormente migliorata ottimizzando le variabili di progettazione, come l'aumento del diametro e del numero di tubi del VCS, che amplia l'area di trasferimento del calore. [343]

Le configurazioni multiple di VCS offrono miglioramenti prestazionali ancora maggiori. Ad esempio, il modello termodinamico semplificato analizzato da Zheng et al. [358] ha mostrato che un singolo VCS può ridurre le perdite di calore fino al 50,16%, mentre una configurazione a doppio VCS può ottenere una riduzione del 59,44%. Yu et al [160] prende in esame un grande serbatoio sferico di LH2 da 4000 m^3, con un singolo VCS posizionato in corrispondenza dello strato ottimale ha ridotto la dispersione termica di circa il 40,5% rispetto al solo isolamento multistrato (MLI). Soluzioni più avanzate, come il VCS parallelo (P-VCS), hanno dimostrato una dispersione termica inferiore del 76,6% rispetto al MLI, mentre il VCS in serie (S-VCS) ha ottenuto un'impressionante riduzione dell'83,79% rispetto al MLI e del 72,75% rispetto a un singolo VCS. [358] [160]

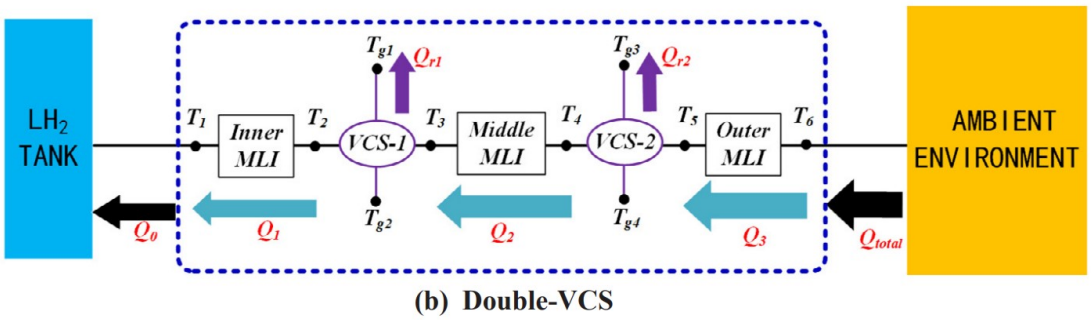


Figura 2.31 rappresentazione schematica del principio di funzionamento di un VCS doppio in serie [358]

Quando il VCS viene integrato in un sistema di isolamento termico composito insieme all'isolamento multistrato a densità variabile (VDMLI) e incorporando la conversione para-orto dell'idrogeno (P-O), la riduzione massima della dispersione termica può raggiungere il 79,9% rispetto a un sistema senza VCS (Shi et al. [356]). L'aggiunta di catalizzatori per la conversione P-O riduce ulteriormente la dispersione termica di un ulteriore 11,6%. Per i serbatoi di azoto liquido (LN2), Jiang et al. [230] ha dimostrato che il VCS riduce la dispersione termica del 19,7% in condizioni di alto vuoto.

Concentrandosi specificamente sul flusso di calore attraverso i supporti del serbatoio, che spesso diventano il percorso termico dominante con il miglioramento dell'isolamento della superficie, la tecnologia Vapor Cooled Structure MLI (VCSMLI) si è dimostrata altamente efficace. I test condotti dalla Quest thermal group [359] hanno dimostrato una riduzione misurata del 41% della perdita di calore totale del serbatoio con un serbatoio criogenico di LN2, con proiezioni di riduzioni ancora maggiori con LH2 grazie al suo maggiore calore specifico per il raffreddamento a vapore. Quando la VCSMLI viene combinata con la tecnologia Load Responsive MLI (LVMLI) e applicata ai serbatoi di veicoli di lancio di dimensioni standard, il flusso di calore totale nei propellenti potrebbe essere ridotto fino al 93%. Questi miglioramenti quantitativi sottolineano il potenziale trasformativo della VCS nel raggiungere prestazioni termiche superiori per lo stoccaggio criogenico. [359]

Oltre all'efficienza operativa di routine, il VCS offre un vantaggio importante nel migliorare la robustezza e la sicurezza dei sistemi di stoccaggio criogenico, in particolare in condizioni estreme. In situazioni che comportano guasti del grado di sottovuoto, che possono compromettere gravemente le prestazioni termiche dei sistemi di isolamento dipendenti da esso come l'MLI, il VCS ha dimostrato di svolgere un ruolo nell'inibire il

forte aumento delle perdite di calore che altrimenti si verificherebbero, offrendo un vantaggio cruciale in termini di sicurezza e affidabilità durante le emergenze. Questa capacità contribuisce alla resilienza complessiva dell'infrastruttura di stoccaggio criogenico, un fattore fondamentale in applicazioni complesse come l'esplorazione spaziale e i trasporti. [358] [360]

2.6.2. VCS: un sistema di raffreddamento passivo in contrasto con gli approcci attivi e ibridi

Nell'ambito dei sistemi criogenici, la distinzione tra metodologie di raffreddamento passive e attive risiede principalmente nel loro approccio fondamentale alla gestione termica e nella loro dipendenza da input energetici esterni. I sistemi di raffreddamento criogenici passivi operano sfruttando le proprietà intrinseche dei materiali e le progettazioni strutturali per ridurre al minimo l'ingresso di calore e gestire la temperatura in modo naturale. Questi sistemi utilizzano materiali caratterizzati da bassa conduttività termica ed elevata resistenza termica, come diverse schiume, tra cui schiume poliuretaniche rigide, aerogel, bolle di vetro, perlite e isolamento multistrato avanzato (MLI). Gli approcci passivi comprendono anche la schermatura termica, strati di schermatura raffreddati a gas e l'utilizzo di processi endotermici come la conversione orto-para dell'idrogeno, nonché meccanismi di ventilazione passiva per ridurre le perdite per evaporazione e mantenere la stabilità senza un continuo consumo di energia esterna. L'obiettivo dei sistemi passivi è ridurre o dissipare il calore attraverso l'autoregolazione o l'isolamento. [55] [361] [12] [40]

Al contrario, i sistemi di raffreddamento criogenici attivi implicano fondamentalmente la regolazione dinamica del trasferimento di calore e delle variazioni di pressione all'interno dei serbatoi di stoccaggio attraverso l'impiego di sistemi di refrigerazione alimentati da fonti di energia esterne. Questi sistemi sono progettati per rimuovere attivamente il calore dal fluido criogenico o ricondensare i vapori evaporati, puntando così a ridurre o addirittura azzerare le perdite di evaporazione. Esempi di tecnologie attive includono refrigeratori criogenici, sistemi di sfiato termodinamico (TVS) che possono incorporare pompe e dispositivi Joule-Thomson, crioraffreddatori come i crioraffreddatori Gifford-McMahon, Stirling o a tubi pulsati, e sistemi di raffreddamento ad area estesa (BAC) che fanno circolare un fluido raffreddato attraverso una rete per intercettare il calore. Sebbene i sistemi attivi offrano un controllo termico superiore, in

particolare in presenza di carichi termici elevati, la loro implementazione comporta spesso una maggiore complessità di progettazione, un maggiore consumo energetico e la dipendenza da alimentatori esterni affidabili, che possono rappresentare sfide significative per le applicazioni di lunga durata. [358] [40] [361] [12]

Gli schermi raffreddati a vapore sono fondamentalmente classificati come sistemi di raffreddamento passivi nelle applicazioni criogeniche. Questa classificazione deriva dal loro principio operativo, che utilizza l'energia fredda intrinseca del gas di evaporazione generato naturalmente senza richiedere alcun apporto di energia esterna o componenti meccanici attivi come pompe o crioraffreddatori per la circolazione del refrigerante. Il sistema si basa esclusivamente sul calore sensibile del liquido in evaporazione mentre fluisce naturalmente lontano dal serbatoio, intercettando efficacemente il calore attraverso un meccanismo di autoraffreddamento. Questo approccio passivo conferisce diversi vantaggi, tra cui la riduzione dei costi di capitale grazie a una progettazione del sistema più semplice e a un minor numero di componenti. I processi di installazione sono generalmente meno complessi e l'assenza di parti mobili si traduce in minori esigenze di manutenzione rispetto ai sistemi che dipendono dalla refrigerazione esterna. La semplicità e l'affidabilità intrinseche del VCS lo rendono una soluzione interessante per missioni di lunga durata o applicazioni remote in cui la disponibilità di energia e l'accesso per la manutenzione possono essere limitati. [343] [358]

Sebbene il VCS sia sistema passivo, la sua efficacia può essere notevolmente aumentata attraverso l'integrazione in sistemi ibridi di gestione termica. Questi sistemi combinano strategicamente i punti di forza delle tecniche di isolamento passivo, come il VCS e l'MLI, con le tecnologie di refrigerazione attiva. In tali configurazioni ibride, il VCS (o gli schermi raffreddati a gas derivati dai progetti VCS) può essere raffreddato attivamente da crioraffreddatori esterni, come un crioraffreddatore a gas neon da 80K, o altre fonti di raffreddamento controllate. Questo trasforma lo schermo in un elemento raffreddato attivamente all'interno del sistema di isolamento. [362] [363]

Questa combinazione sinergica è una strategia chiave per raggiungere obiettivi molto ambiziosi di isolamento termico, come l'ebollizione zero (ZBO) per i criopropellenti. I sistemi ibridi offrono una maggiore flessibilità nella gestione del trasferimento di calore e delle variazioni di pressione all'interno dei serbatoi di stoccaggio, poiché consentono la regolazione dinamica della temperatura del refrigerante e della portata massica. Questo

approccio pragmatico sfrutta l'efficienza intrinseca del VCS passivo nell'intercettare gran parte del carico termico in ingresso, riducendo così il carico e il fabbisogno energetico del sistema di refrigerazione attivo necessario per raggiungere lo ZBO. La combinazione rappresenta una soluzione ingegneristica sofisticata che ottimizza sia le prestazioni che l'affidabilità, fondamentale per applicazioni impegnative come le missioni spaziali di lunga durata. [362] [363] [356]

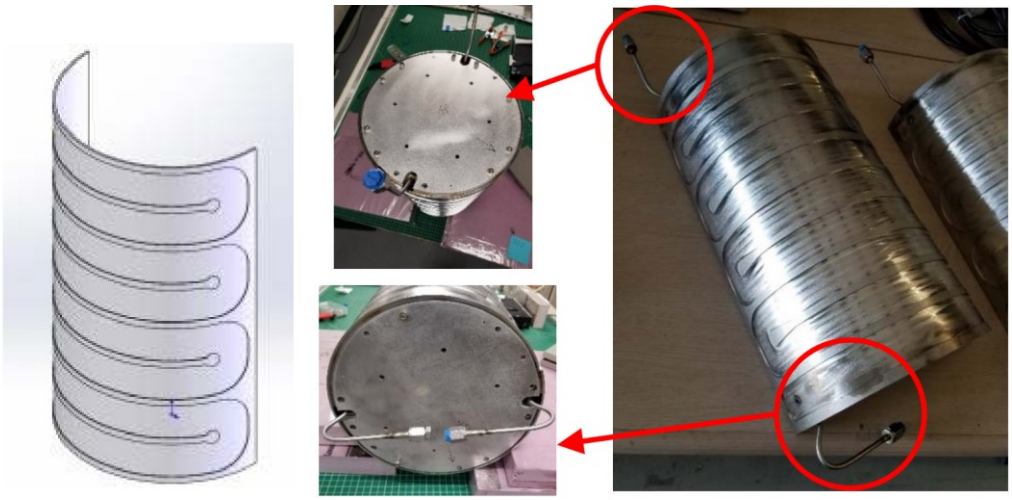


Figura 2.32 serbatoio con lo schermo a raffreddamento evaporativo [362]

Nel funzionamento convenzionale di uno Schermo a raffreddamento evaporativo, il vapore a bassa temperatura, o gas di evaporazione (BOG), che evapora naturalmente dal serbatoio criogenico svolge una funzione diretta e cruciale: viene utilizzato per raffreddare gli strati isolanti in uscita dal sistema. Questo processo è progettato per "recuperare il calore sensibile del gas criogenico scaricato" e "recuperare completamente l'energia fredda rilasciata dal calore sensibile" prima che il gas venga espulso definitivamente. [343] [358]

È importante chiarire che in una tipica configurazione VCS puramente passiva, il gas di evaporazione non ritorna nel serbatoio. Invece, dopo aver assorbito calore dagli strati isolanti e aver svolto la sua funzione di raffreddamento, viene espulso dal sistema. Questo costituisce una forma di "sfiato passivo". Pertanto, sebbene un VCS riduca significativamente il boil-off utilizzando efficacemente l'energia fredda del vapore in uscita, si tratta fondamentalmente di una tecnologia a "boil-off ridotto" (RBO) piuttosto che di un sistema a " zero boil-off " (ZBO) nella sua forma autonoma. Questa distinzione è fondamentale per comprendere i limiti operativi e le capacità della tecnologia VCS. [3] [364] [356]

Il "zero boil-off " (ZBO) rappresenta una funzionalità avanzata e molto ricercata per lo stoccaggio criogenico a lunga durata, in particolare per le future missioni di esplorazione spaziale in cui ogni chilogrammo di propellente è fondamentale. L'obiettivo principale dei sistemi ZBO è eliminare o ridurre al minimo qualsiasi boil-off non utilizzato attivamente dalle esigenze del sistema. Il raggiungimento di un vero ZBO richiede un intervento attivo per la gestione del gas di boil-off. [358] [359] [362] [3] [343]

Quando viene generato il BOG, questo deve essere gestito. Il gas evaporato che si genera va gestito correttamente. Un approccio consiste nel progettare il serbatoio in modo che resista all'aumento di pressione risultante, contenendo il gas. Tuttavia, una strategia più comune ed efficace per la ZBO consiste nel recuperare e riliquefare il gas di evaporazione. La riliquefazione prevede l'impiego di un sistema di refrigerazione attivo, in genere un crioraffreddatore, per ricondensare il gas di evaporazione nella sua fase liquida, riportandolo così al serbatoio ed evitando qualsiasi perdita del carburante. [3] [362] [364] [363]

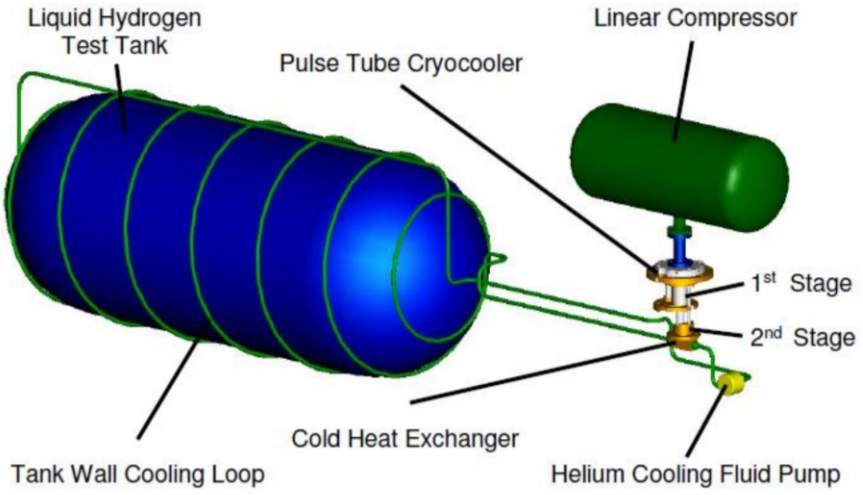


Figura 2.33 esempio di un'applicazione ZBO [363]

Sebbene il VCS sia un sistema passivo che da solo non consente di raggiungere la ZBO, è considerato una "buona base per la realizzazione della ZBO". Questo perché il VCS riduce significativamente il carico termico complessivo in ingresso nel serbatoio, il che riduce direttamente il carico sul sistema di refrigerazione attiva necessario per la riliquefazione. Intercettando gran parte del flusso termico (riducendolo in alcuni casi del 50-70%), il VCS consente l'utilizzo di crioraffreddatori più piccoli e più efficienti dal punto di vista energetico, rendendo la realizzazione di un sistema attivo più fattibile ed

economico. Di conseguenza, i sistemi ibridi che combinano l'isolamento passivo degli strati isolanti con il VCS e le sistemi di raffreddamento attivo sono essenziali per ottenere la ZBO. Ad esempio, Christie et al [363] mostra che lo stoccaggio ZBO di ossigeno liquido (LO2) può essere ottenuto utilizzando esclusivamente il vapore di idrogeno esausto di un serbatoio di LH2, eliminando la necessità di un crioraffreddatore aggiuntivo per il LO2. Questa relazione evidenzia la natura complementare delle tecnologie passive e attive nel superare i limiti dell'efficienza dello stoccaggio criogenico.

2.6.3. Fabbricazione, materiali, integrazione di VCS nei sistemi di isolamento

Gli schermi raffreddati a vapore sono in genere progettati deviando il gas di evaporazione attraverso una rete di serpentine o tubi di raffreddamento strettamente collegati agli isolanti termici. La selezione dei materiali per questi componenti è fondamentale, date le temperature criogeniche estreme e la necessità di prestazioni termiche e meccaniche ottimali. [343] [364] [365]

I materiali degli schermi includono comunemente metalli altamente riflettenti come alluminio o rame. Questi materiali vengono scelti per la loro bassa emissività termica, che riduce al minimo il trasferimento di calore per irraggiamento, e per la loro eccellente conduttività termica, che facilita un efficiente assorbimento del calore dagli strati isolanti. Anche l'acciaio inossidabile, in particolare i gradi austenitici come 304 e 316L, è un materiale da costruzione diffuso in criogenia grazie alle sue robuste proprietà meccaniche a basse temperature, all'intrinseca resistenza alla corrosione e alla buona saldabilità. [365] [366] [367] [368]

I materiali dei tubi per le serpentine di raffreddamento devono inoltre possedere una buona conduttività termica e mantenere l'integrità meccanica a temperature criogeniche. Le scelte più comuni includono rame, alluminio o acciaio inossidabile, a seconda dei requisiti di progettazione specifici e della compatibilità con il criogeno. [343] [365] [368]

Il processo di fabbricazione per VCS spesso richiede una sofisticata progettazione computazionale per ottimizzare variabili come il diametro e il numero di tubi VCS. Questo approccio computazionale mira a massimizzare l'area di trasferimento del calore e a migliorare le prestazioni complessive di isolamento termico. Per configurazioni VCS avanzate, come la struttura MLI con raffreddamento a vapore (VCSMLI), vengono impiegati distanziatori polimerici per creare e supportare uno strato interno sigillato per

il trasporto del vapore all'interno di MLI integrati (IMLI) ad alte prestazioni. Questi distanziatori vengono continuamente perfezionati per migliorare le prestazioni e la capacità di pressione operativa. L'intero processo di produzione richiede una meticolosa attenzione ai dettagli, bilanciando efficienza termica, integrità strutturale e producibilità all'interno del difficile ambiente criogenico. [343] [359] [369]

Gli schermi raffreddati a vapore sono spesso integrati in strati isolanti multistrato (MLI), formando strutture isolanti composite che offrono eccellenti prestazioni termiche. Questa combinazione è considerata una delle soluzioni più promettenti per ottenere un isolamento termico ad alte prestazioni nei sistemi di accumulo criogenico. [343] [362]

L'MLI, di per sé, è altamente efficiente nel ridurre il trasferimento di calore radiativo attraverso i suoi numerosi strati riflettenti e il vuoto tra di essi. L'integrazione del VCS migliora significativamente le prestazioni complessive dell'MLI intercettando efficacemente le perdite di calore conduttive e la conduzione di gas residuo, riducendo ulteriormente il flusso termico totale nel serbatoio. Questo approccio sinergico sfrutta i punti di forza di entrambe le tecnologie: l'MLI eccelle nel minimizzare l'irraggiamento, mentre il VCS si “occupa” di mitigare la conduzione e convezione, dando vita a una strategia completa per minimizzare tutte le modalità di trasferimento di calore. [358] [144] [343] [359]

Il Vapor Cooled Structure MLI (VCSMLI), utilizza una serie di distanziatori polimerici per creare uno strato interno sigillato per il trasporto del vapore all'interno di un Integrated MLI (IMLI) ad alte prestazioni. Questo design consente allo strato di vapore di essere in stretto contatto termico con gli elementi di supporto del serbatoio, che spesso rappresentano importanti ponti d’ingresso del calore. La robusta natura di questi design integrati consente loro di autosostenere più strati durante i carichi dinamici, come quelli sperimentati durante il lancio. Inoltre, il posizionamento ottimale del VCS all'interno degli strati dell'MLI è un aspetto progettuale fondamentale, con studi che indicano che la sua posizione ideale potrebbe spostarsi verso il limite freddo, in particolare quando nel sistema è integrata anche la conversione para-orto. Questa meticolosa attenzione al posizionamento e all'integrazione evidenzia l'ingegneria avanzata coinvolta nel massimizzare le prestazioni termiche dei sistemi di isolamento compositi. [343] [359] [369]

Le prestazioni delle schermature raffreddate a vapore possono essere significativamente migliorate attraverso configurazioni avanzate, tra cui l'uso di schermature multiple e l'integrazione della conversione para-orto dell'idrogeno.

VCS singolo vs. multiple: l'efficacia del VCS nel ridurre l'ingresso di calore aumenta sostanzialmente installando più schermature all'interno del sistema di isolamento. Il collegamento in serie di queste schermature multiple produce generalmente risultati più favorevoli in termini di riduzione dell'ingresso di calore rispetto a una configurazione in parallelo. Un VCS doppio collegato in serie riduca l'ingresso di calore di oltre l'80% per un grande serbatoio di idrogeno liquido. Questo approccio ottimizza il gradiente di temperatura attraverso l'isolamento, consentendo un'intercettazione del calore più efficiente a livelli di temperatura successivi. [3], [358] [160]

VCS con conversione para-orto (conversione P-O): si tratta di un miglioramento altamente specializzato ed efficace esclusivo per lo stoccaggio di idrogeno liquido. L'idrogeno esiste in due isomeri di spin: orto-idrogeno (o-H_2) e para-idrogeno (p-H_2). A temperature criogeniche, l'equilibrio termodinamico si sposta in modo preponderante verso il para-H_2. Tuttavia, la conversione spontanea da orto- a para-H_2 è cineticamente lenta e, soprattutto, una reazione esotermica, che rilascia una quantità significativa di calore che può portare a un sostanziale boil-off se non gestita correttamente. [356] [357] [361]

L'integrazione di un convertitore di idrogeno para-orto, tipicamente un catalizzatore, direttamente all'interno della struttura VCS consente la conversione controllata e accelerata di o-H_2 in p-H_2. Il calore rilasciato durante questa conversione può quindi essere utilizzato efficacemente come fonte di freddo aggiuntiva dal VCS, migliorando ulteriormente le prestazioni di isolamento termico del sistema. Questa conversione continua all'interno di una struttura di schermatura termica utilizza in modo più efficiente l'energia fredda latente rilasciata durante la transizione dell'isomero di spin. L'introduzione di un tale convertitore può ridurre l'ingresso di calore di un ulteriore 5-12% rispetto a un VCS di riferimento senza conversione P-O. [3] Sebbene estremamente vantaggiosa, questa integrazione presenta alcune complessità, tra cui la potenziale elevata caduta di pressione attraverso il catalizzatore e la necessità di un posizionamento preciso e ottimale del VCS e del convertitore all'interno degli strati MLI. Queste configurazioni avanzate dimostrano una comprensione approfondita dei meccanismi di trasferimento del

calore e delle proprietà specifiche dei criogeni, ampliando i confini dell'efficienza di stoccaggio criogenico. [12] [357] [343] [356]

Sebbene gli schermi raffreddati a vapore (VCS) siano fondamentalmente passivi e meccanicamente semplici, la loro integrazione nei sistemi di accumulo criogenico introduce importanti considerazioni di sicurezza e affidabilità che devono essere attentamente affrontate sia nelle applicazioni terrestri che aerospaziali. Una delle vulnerabilità più importanti nei sistemi di isolamento criogenico è la degradazione del vuoto, che compromette gravemente le prestazioni dell'isolamento multistrato (MLI). Il VCS ha dimostrato resilienza in tali condizioni anomale mitigando parzialmente l'afflusso di calore in caso di perdita dell'integrità del vuoto, fungendo così da barriera termica di riserva. Tuttavia, la sua efficacia dipende dal flusso continuo e illimitato di gas di ebollizione (BOG) attraverso la struttura dello schermo. In pratica, le tubazioni necessarie per instradare il BOG attraverso i canali possono introdurre potenziali punti di guasto, come giunti soggetti a fragilità criogenica o fluttuazioni di pressione che causano microperdite. Questi problemi diventano particolarmente critici nei sistemi di stoccaggio mobili, come i serbatoi dei lanciatori o le navi per il trasporto di GNL, dove i carichi dinamici e i cicli termici possono affaticare le connessioni meccaniche. Un altro rischio deriva dalle cadute di pressione lungo il percorso del VCS, che possono ridurre l'efficienza del raffreddamento a vapore e aumentare inavvertitamente la pressione del serbatoio se lo sfiato viene ritardato. Nelle configurazioni avanzate che prevedono la conversione para-orto, i catalizzatori aggiungono resistenza termica e idraulica di cui è necessario tenere conto nei sistemi di regolazione della pressione. Inoltre, in condizioni di alto vuoto, può verificarsi il criopompaggio quando i gas residui condensano su superfici fredde come lo strato di VCS, compromettendo potenzialmente la longevità del vuoto e le prestazioni termiche. Questa complessa interazione tra schermatura termica e comportamento a livello di sistema richiede una filosofia di progettazione del VCS attenta alla sicurezza, in cui il controllo del flusso, lo scarico della pressione e il routing a prova di guasti siano componenti integrali. La mitigazione di questi rischi richiede robuste tecniche di tenuta, valutazione della compatibilità dei materiali a temperature criogeniche e ridondanza nei percorsi di sfiato. In breve, sebbene il VCS fornisca vantaggi prestazionali critici, la sua affidabilità in caso di guasto dipende da una progettazione meticolosa volta a garantire che l'integrità termica e meccanica siano mantenute sia in condizioni stazionarie che fuori norma. [370], [371], [372], [373], [374], [343], [49]

L'inclusione di uno Schermo a raffreddamento evaporativo in un sistema di serbatoi criogenici ha implicazioni significative per la configurazione strutturale, termica e geometrica complessiva del serbatoio di stoccaggio. A differenza dell'isolamento tradizionale, che viene spesso applicato esternamente o incorporato in matrici di schiuma rigida, il VCS deve essere incorporato come strato di interfaccia termica funzionale che si trova tra la parete interna del serbatoio e il confine dell'isolamento esterno. Questo requisito introduce ulteriori vincoli spaziali e complica la geometria del serbatoio, in particolare nei serbatoi sferici o ellissoidali, dove le strutture di schermatura conformate devono essere adattate con precisione alle superfici curve. La rete VCS, tipicamente composta da tubi a spirale o canali di trasporto del vapore saldati termicamente agli Schermi metallici, deve essere supportata meccanicamente senza compromettere il grado di sottovuoto o creare ponti termici indesiderati. Il passaggio del BOG attraverso questi canali introduce anche una rete di flusso che deve essere conciliata con le dinamiche di pressurizzazione del serbatoio e la configurazione del sistema di sfiato. Per i serbatoi mobili, gli elementi di supporto strutturale devono essere attentamente progettati per supportare sia i carichi meccanici sia l'architettura di schermatura termica integrata. Il posizionamento del VCS può anche influenzare l'ottimizzazione dello spessore delle pareti del serbatoio intercettando il calore in una fase iniziale della pila di isolamento, riducendo così il gradiente termico imposto ai materiali strutturali. Ciò consente una distribuzione più efficiente della massa isolante e del rinforzo meccanico. Inoltre, l'integrazione del VCS con i supporti del serbatoio, come gonne o montanti, è un'area di sviluppo sempre più importante. Questi punti di supporto rappresentano spesso i ponti termici più significativi dopo l'ottimizzazione dell'isolamento della superficie, e i supporti dotati di VCS, come le strutture VCSMLI, offrono una soluzione per ridurre drasticamente l'ingresso di calore localizzato senza compromettere la resistenza meccanica. L'interazione tra prestazioni termiche e progettazione meccanica diventa ancora più critica nei sistemi criogenici destinati a missioni di lunga durata, dove le perdite per evaporazione e la fatica strutturale devono essere ridotte al minimo nel tempo. In tali contesti, il VCS diventa non solo una caratteristica termica, ma un componente che determina la progettazione e definisce la configurazione e le prestazioni dell'intero sistema di stoccaggio. [356], [230], [375], [374], [269], [362]

2.6.4. Divergenze di progettazione: Schermi a raffreddamento evaporativo per idrogeno liquido vs. gas naturale liquefatto

La progettazione degli Schermi a raffreddamento evaporativo (VCS) è profondamente influenzata dalle specifiche proprietà termofisiche del criogeno immagazzinato, con conseguenti divergenze tra i sistemi progettati per l'idrogeno liquido (LH_2) e quelli per il gas naturale liquefatto (GNL). Il fattore principale alla base di queste differenze progettuali è la notevole differenza di temperatura di stoccaggio: l'LH_2 viene immagazzinato a circa 20 K (−253 °C), mentre il GNL viene tipicamente immagazzinato a circa 112 K (−161 °C). Questa differenza di temperatura, da sola, introduce requisiti di isolamento termico, comportamenti dei materiali e compromessi ingegneristici estremamente diversi. [55] [40] [343]

L'idrogeno liquido presenta lo scenario progettuale più complesso a causa della sua estrema prossimità allo zero assoluto. A 20 K, quasi tutti i materiali strutturali e isolanti mostrano un comportamento termomeccanico alterato e solo una ristretta selezione di leghe, come gli acciai inossidabili austenitici (ad esempio, 304 o 316L) e le leghe di alluminio (ad esempio, serie 5xxx), mantiene un'adeguata duttilità, tenacità e resistenza all'infragilimento. Oltre ai vincoli legati al materiale, l'LH2 introduce una fonte di calore interna unica derivante dall'isomeria di spin quantistica delle molecole di idrogeno. L'idrogeno esiste in due stati di spin, orto-idrogeno e para-idrogeno, e a temperature criogeniche l'equilibrio favorisce la forma para. Tuttavia, la conversione da orto a para è esotermica e cineticamente lenta, rilasciando una quantità significativa di calore che può causare un'ebollizione indesiderata se non gestita attivamente. Per contrastare questo fenomeno, i sistemi LH2 avanzati spesso incorporano catalizzatori di conversione para-orto direttamente nel percorso del flusso VCS, trasformando la transizione esotermica in una fonte secondaria di energia termica che può essere sfruttata per migliorare le prestazioni di raffreddamento. Si tratta di una considerazione progettuale altamente specializzata che non si applica ai sistemi GNL. [40] [357] [343] [367] [356] [368]

Inoltre, la liquefazione dell'idrogeno è un processo eccezionalmente dispendioso in termini di energia, che spesso supera i 20 kWh per chilogrammo di prodotto. Di conseguenza, le implicazioni economiche ed energetiche delle perdite di boil-off sono molto più elevate per l'LH2 rispetto ad altri criogeni, il che richiede una gestione termica più aggressiva e obiettivi di mitigazione del boil-off più rigorosi. A complicare

ulteriormente queste sfide, il vapore di idrogeno possiede una capacità termica specifica relativamente elevata, che lo rende adatto alle applicazioni di raffreddamento a vapore. Questa proprietà aumenta l'efficacia del VCS nell'intercettare il calore, ma richiede anche un controllo preciso del percorso del vapore per massimizzarne l'utilità termica prima dello sfiato. La somma di questi attributi termofisici – temperatura estremamente bassa, conversione esotermica interna, elevato costo energetico di liquefazione ed elevata capacità termica del vapore – spinge la progettazione del VCS per l'LH2 verso una maggiore complessità, tolleranze più strette e strategie di integrazione più articolate. [40] [343] [359]

Al contrario, le caratteristiche termofisiche del gas naturale liquefatto impongono ai sistemi VCS una serie di vincoli progettuali leggermente diversi, seppur comunque impegnativi. Il GNL viene stoccato a temperature significativamente più elevate rispetto all'LH_2, il che attenua alcuni dei rigorosi requisiti prestazionali dei materiali. I sistemi di isolamento per il GNL non devono sopportare lo stesso grado di contrazione termica o rischi di fragilità. Tuttavia, il GNL presenta una serie di sfide, in particolare la sua variabilità compositiva. Il GNL non è una singola sostanza pura, ma una miscela di metano con proporzioni variabili di etano, propano, butano e azoto. Questa variabilità può portare alla stratificazione all'interno del serbatoio di stoccaggio, creando condizioni in cui può verificarsi un'inversione spontanea degli strati, innescando un rapido evento di evaporazione noto come rollover. Tali eventi possono causare un improvviso aumento della pressione interna, ponendo rischi per la sicurezza e complicando la progettazione dell'isolamento termico. [55] [376]

Oltre a prevenire il ribaltamento (rollover), i sistemi di stoccaggio del GNL devono garantire l'infiammabilità e la sicurezza del personale. Sebbene i requisiti di prestazioni termiche siano leggermente più flessibili rispetto all'LH2, i sistemi di isolamento per il GNL devono comunque limitare in modo affidabile l'evaporazione per ridurre le perdite economiche e mantenere la conformità alle normative ambientali, in particolare per quanto riguarda le emissioni di metano. Sebbene l'isolamento multistrato e i sistemi sottovuoto siano utilizzati in alcune applicazioni GNL ad alte prestazioni, l'isolamento a base di schiuma rigida rimane predominante. Zheng et al. [358] fa notare che la ricerca disponibile si concentra principalmente sulle applicazioni VCS per LH2. Sebbene il principio generale dell'utilizzo del gas di ebollizione per raffreddare uno strato isolante rimanga applicabile al GNL, i dati quantitativi dettagliati sui benefici del VCS

specificamente per lo stoccaggio di GNL sono meno diffusi nel materiale fornito. [55] [358] [377] [378] [230]

In sintesi, sebbene il principio alla base del VCS – l'utilizzo del gas di evaporazione naturale per intercettare e dissipare il calore – sia ampiamente applicabile sia ai sistemi LH2 che GNL, l'implementazione dettagliata diverge significativamente a causa delle diverse proprietà fisiche dei criogeni. Il freddo estremo dell'LH2, la generazione di calore interno dovuta alla conversione para-orto e il costoso processo di liquefazione richiedono sistemi VCS più complessi con materiali avanzati, potenziamenti catalitici e un percorso del vapore ottimizzato. Al contrario, il punto di ebollizione più elevato del GNL e la variabilità compositiva richiedono approcci di isolamento robusti ma più convenzionali, con la prevenzione del ribaltamento e le considerazioni sulla sicurezza che hanno la precedenza sulla sola efficienza termica. Queste differenze sottolineano l'importanza di adattare l'architettura del VCS non solo agli obiettivi di isolamento, ma al profilo termodinamico e operativo completo del criogeno stoccato.

Le diverse proprietà termofisiche e le sfide operative associate all'idrogeno liquido (LH_2) e al gas naturale liquefatto (GNL) si traducono direttamente in diversi livelli di complessità di progettazione e in diversi obiettivi prestazionali per i rispettivi sistemi a Schermo a raffreddamento evaporativo (VCS). Queste differenze non sono semplici note tecniche, ma fattori chiave che influenzano il modo in cui le strategie di isolamento devono essere adattate allo specifico criogeno da stoccare.

I sistemi VCS per lo stoccaggio di LH_2 sono intrinsecamente più complessi, sia in termini di architettura che di requisiti prestazionali. Questa complessità deriva principalmente dalla temperatura di stoccaggio estremamente bassa dell'LH_2, che impone severi vincoli termici a tutti i materiali e componenti. L'integrazione di catalizzatori di conversione dell'idrogeno para-orto nel percorso di flusso del VCS aumenta ulteriormente questa complessità, poiché richiede un controllo preciso della dinamica del flusso di gas e del contatto termico per gestire efficacemente il calore esotermico rilasciato durante la transizione dell'isomero di spin. La selezione dei materiali è fondamentale: solo specifiche leghe di grado criogenico, come gli acciai inossidabili austenitici (ad esempio, AISI 316L) e alcune leghe di alluminio, sono in grado di mantenere l'integrità strutturale e le prestazioni termiche a 20 K. Questi materiali devono inoltre essere valutati per la loro suscettibilità all'infragilimento da idrogeno e alla permeazione, poiché anche la diffusione

microscopica dell'idrogeno attraverso le pareti del serbatoio può portare a degrado strutturale a lungo termine o a rischi per la sicurezza. [40] [343] [367] [368]

A questa complessità si aggiunge la necessità di ottimizzare il posizionamento del VCS all'interno dell'architettura di isolamento. Quando si include la conversione para-orto, il gradiente termico attraverso l'isolamento cambia, spostando la posizione ideale dello strato di VCS più vicino al limite freddo del sistema. Il raggiungimento di questa ottimizzazione richiede tecniche di modellazione avanzate, come simulazioni computazionali monodimensionali (1D) e quasi bidimensionali (quasi-2D), per prevedere il comportamento del trasferimento di calore attraverso più strati accoppiati. Il risultato è un sistema VCS che deve essere strettamente integrato nell'isolamento multistrato (MLI) del serbatoio, spesso in combinazione con MLI a densità variabile (VDMLI) e componenti raffreddati attivamente per avvicinarsi o raggiungere l'ebollizione zero (ZBO). Questi elementi di progettazione devono lavorare all'unisono per intercettare e gestire sia l'ingresso di calore esterno sia i carichi termici generati internamente dal criogeno stesso. [40] [343] [359] [362]

Al contrario, sebbene i sistemi GNL richiedano ancora un robusto isolamento criogenico e stabilità termica, la loro complessità progettuale tende ad essere inferiore. L'assenza di conversione para-orto semplifica la gestione del calore interno e la temperatura operativa più elevata di circa 112 K consente una gamma più ampia di opzioni di materiali e una ridotta sensibilità all'infragilimento indotto dal freddo estremo. Tuttavia, il GNL presenta una serie di complicazioni. La variabilità compositiva del GNL – principalmente metano con proporzioni variabili di etano, propano, butano e azoto – può causare stratificazione all'interno del serbatoio, con conseguenti eventi di ribaltamento potenzialmente pericolosi se non gestiti correttamente. Questi fenomeni richiedono caratteristiche progettuali che garantiscano omogeneità termica e uno sfiato efficace, sebbene non siano direttamente affrontati dalla tecnologia VCS. Invece, l'isolamento nei sistemi GNL spesso si concentra sulla gestione di un ingresso di calore più lento e sulla stabilizzazione della pressione del serbatoio per lunghi periodi, piuttosto che sulla mitigazione aggressiva delle perdite di calore a bassissima temperatura. [377] [376]

L'obiettivo prestazionale chiave per i sistemi di isolamento LH2 è ridurre al minimo il boil-off (ebollizione) il più possibile, spesso puntando allo stoccaggio ZBO (Zero Boil-Off) per preservare il prezioso propellente per missioni di lunga durata o per mantenere

l'efficienza energetica nei sistemi di trasporto terrestri. Questa esigenza giustifica la complessità e la precisione richieste nelle progettazioni VCS orientate all'LH2, poiché anche piccole riduzioni dell'ingresso di calore possono influire significativamente sulla fattibilità del sistema a causa dell'elevato costo energetico della liquefazione dell'idrogeno. Al contrario, sebbene i sistemi GNL traggano anch'essi vantaggio economico dalla riduzione del boil-off, i loro obiettivi sono in genere meno aggressivi. Il boil-off è tollerato entro i limiti operativi e gestito tramite sfiato periodico o riliquefazione parziale. Tuttavia, per il GNL, prevenire rapidi eventi di evaporazione e mantenere l'integrità del serbatoio in condizioni di composizione e pressione variabili sono spesso una priorità immediata più importante rispetto al raggiungimento di perdite prossime allo zero. [376]

In sostanza, le divergenze in termini di complessità progettuale e obiettivi di efficienza tra i sistemi VCS LH2 e GNL riflettono le più ampie priorità ingegneristiche di ciascun criogeno. L'LH2, con il suo comportamento termodinamico estremo e gli elevati costi di liquefazione, richiede strategie di gestione termica altamente integrate e multistrato che includano il VCS come componente chiave sia nelle configurazioni passive che in quelle ibride. Il GNL, pur mantenendo una sensibilità termica, consente strategie di isolamento più semplici, con una maggiore enfasi su sicurezza, durata operativa e facilità di produzione. Questa distinzione evidenzia la necessità di adattare i progetti VCS non solo per soddisfare gli obiettivi termici, ma anche per adattarsi alle più ampie caratteristiche fisiche, chimiche ed economiche del fluido stoccato.

2.6.5. Prospettive future

Il campo della tecnologia degli schermi raffreddati a vapore continua a evolversi, spinto dalla crescente domanda di soluzioni di stoccaggio criogenico più efficienti e affidabili. Diverse direzioni di ricerca chiave e tendenze emergenti sono pronte a migliorare ulteriormente le prestazioni dei VCS e ad ampliarne le applicazioni:

La ricerca in corso è focalizzata sull'ottimizzazione meticolosa dei parametri di progettazione dei VCS. Ciò include il perfezionamento della geometria dei tubi di raffreddamento, la determinazione del numero ottimale di schermi e l'identificazione precisa del loro posizionamento all'interno di strati isolanti complessi per massimizzare l'intercettazione del calore e minimizzare le perdite termiche. Tecniche avanzate di

modellazione e simulazione computazionale sono fondamentali in questi sforzi di ottimizzazione. [361] [343]

Ulteriori progressi nella scienza dei materiali per applicazioni criogeniche sono fondamentali. Ciò comprende lo sviluppo di materiali isolanti multistrato (MLI) migliorati, schiume più efficienti dal punto di vista termico e meccanicamente robuste e componenti strutturali in grado di resistere in modo affidabile a temperature estreme e ambienti operativi difficili. Le innovazioni in questi settori si tradurranno direttamente in prestazioni e durata dei VCS migliorate. [55] [230] [46]

Lo sviluppo di sistemi di refrigerazione attivi più efficienti e compatti, o crioraffreddatori, svolgerà un ruolo fondamentale nel rafforzare la fattibilità e le prestazioni dei sistemi ibridi VCS-ZBO. Con l'avanzare della tecnologia dei crioraffreddatori, l'integrazione del VCS con questi componenti attivi diventerà ancora più fluida ed efficiente dal punto di vista energetico, avvicinandosi alle reali capacità ZBO per missioni di lunga durata. [363] [362]

L'esplorazione di nuove tecniche di integrazione continuerà a spingere i confini dell'efficienza dello stoccaggio criogenico. Per l'idrogeno liquido, ciò include la continua ricerca sull'integrazione di catalizzatori di conversione dell'idrogeno para-orto ad alta efficienza direttamente nel percorso di flusso del VCS, sfruttando il calore di conversione esotermica come fonte di raffreddamento aggiuntiva. Questo approccio specializzato evidenzia la continua ricerca di ottimizzazioni specifiche per il criogeno. [361] [12] [357] [356]

Infine, affrontare le sfide più ampie del trasporto e dello stoccaggio su larga scala di LH_2 e GNL sarà cruciale per la loro diffusa adozione come vettori energetici. Ciò implica non solo progressi tecnici nel VCS e nell'isolamento, ma anche lo sviluppo di solidi protocolli di sicurezza, quadri normativi chiari e l'infrastruttura globale necessaria per supportare queste catene energetiche criogeniche. La continua ricerca e sviluppo nella tecnologia VCS sono essenziali per superare queste sfide, posizionandola come un fattore chiave per un futuro basato su soluzioni energetiche criogeniche. [377] [40] [367] [46]

Gli schermi raffreddati a vapore (VCS) rappresentano un ruolo fondamentale nel migliorare l'efficienza e la sicurezza dello stoccaggio criogenico di liquidi, in particolare per l'idrogeno liquido (LH_2) e il gas naturale liquefatto (GNL). Il VCS è una soluzione di

gestione termica passiva, utilizzando ingegnosamente l'energia fredda intrinseca del gas di evaporazione naturale per intercettare il flusso di calore in ingresso. Questo meccanismo di autoraffreddamento consente di ottenere significative riduzioni delle perdite di calore, che vanno dal 31,64% a oltre l'80% a seconda della configurazione e del criogeno, mitigando così sostanzialmente le perdite di evaporazione.

Sebbene il VCS sia un sistema passivo che funziona senza alimentazione esterna o parti mobili, la sua integrazione strategica all'interno di architetture di gestione termica ibride è fondamentale per raggiungere l'ambizioso obiettivo di Zero Boil-Off (ZBO). In questi sistemi ibridi, il VCS riduce efficacemente il carico termico sui componenti di refrigerazione attivi, rendendo la riliquefazione più efficiente dal punto di vista energetico e fattibile. Una distinzione critica nella progettazione dei sistemi VCS emerge confrontando le applicazioni LH2 e GNL. La temperatura di stoccaggio estremamente bassa dell'LH2, il particolare fenomeno di conversione esotermica para-orto e la sua elevata energia di liquefazione determinano una complessità di progettazione significativamente maggiore e obiettivi di efficienza più rigorosi per i sistemi VCS LH2. Al contrario, i sistemi GNL, pur richiedendo un isolamento robusto, si concentrano sulla gestione della stabilità compositiva e su rischi per la sicurezza più ampi. La continua evoluzione nella scienza dei materiali, nelle tecniche di fabbricazione e nelle configurazioni avanzate, come gli schermi multipli e l'integrazione della conversione para-orto, esemplifica i sofisticati sforzi ingegneristici dedicati all'ottimizzazione delle prestazioni dei VCS.

3. Stato dell’arte

La crescente enfasi globale sulla transizione energetica pulita ha posizionato l'idrogeno liquido (LH_2) e il gas naturale liquefatto (GNL) come vettori energetici emergenti, rendendo necessarie tecnologie avanzate di stoccaggio e trasporto criogenico. La sfida fondamentale nella gestione di questi fluidi criogenici risiede nel mantenerne lo stato liquido a temperature di 20 K per l'LH_2 e 110-160 K per il GNL, riducendo al minimo i tassi di evaporazione e garantendo la sicurezza operativa in diverse modalità di trasporto. Efficaci sistemi di isolamento termico rappresentano la tecnologia fondamentale che consente l'impiego pratico di questi vettori energetici, con requisiti prestazionali che vanno ben oltre le barriere termiche convenzionali.

I moderni sistemi di isolamento criogenico devono soddisfare contemporaneamente molteplici criteri operativi: eccezionale resistenza termica in presenza di gradienti di temperatura estremi, integrità meccanica in condizioni di carico dinamico, compatibilità con i quadri normativi che abbracciano il trasporto marittimo, ferroviario e stradale e redditività economica per l'impiego su larga scala. La convergenza di questi requisiti ha portato a significativi progressi nella scienza dei materiali, in particolare nelle tecnologie aerogel, e a sofisticati approcci di modellazione che consentono l'ottimizzazione di architetture di isolamento multistrato.

3.1 Serbatoi per lo stoccaggio e il trasporto di LH_2 e GNL

Il trasporto marittimo di GNL si è evoluto in una tecnologia matura con sistemi di contenimento consolidati, mentre le applicazioni marittime dell'LH_2 rappresentano una frontiera emergente con sfide tecniche specifiche. Il Codice Internazionale per la Costruzione e l'Equipaggiamento delle Navi che Trasportano Gas Liquefatti alla Rinfusa (Codice IGC) dell'Organizzazione Marittima Internazionale fornisce la base normativa per le navi metaniere, sebbene disposizioni specifiche per l'LH_2 siano attualmente in fase di sviluppo. [67]

In questo contesto, i serbatoi a membrana GTT sono diventati la soluzione dominante per le grandi navi metaniere, con il sistema Mark III Flex che rappresenta l’ultima evoluzione dei serbatoi di questo tipo. [379], [380] Questo sistema di contenimento impiega una barriera primaria in acciaio inossidabile ondulato integrata con pannelli isolanti con densità di schiuma poliuretanica fino a 210 kg/m³ e spessori che raggiungono i 400 mm.

Il sistema raggiunge un tasso di evaporazione del gas pari allo 0,1% del volume di carico al giorno, con un miglioramento del 30% rispetto ai progetti precedenti. [380] L'integrazione di schiuma ad alta densità in aree soggette a carichi di sbattimento dimostra una comprensione approfondita dei requisiti di carico dinamico in ambienti marini.

Le classificazioni IMO dei serbatoi distinguono tra serbatoi autoportanti (Tipi A, B e C) e sistemi a membrana. [68] [381] I serbatoi di Tipo A impiegano design prismatici con barriere secondarie complete e caratteristiche anti-sbattimento, offrendo un'efficienza di volume superiore del 30-40% rispetto ai serbatoi pressurizzati di Tipo C comunemente utilizzati su imbarcazioni più piccole. [381] La filosofia di progettazione strutturale incorpora calcoli di resistenza dettagliati che tengono conto del carico di fatica, dei cicli termici e delle forze idrodinamiche incontrate durante il trasporto marittimo.

A differenza del GNL, l'adattamento dei sistemi marittimi al trasporto di LH_2 presenta problematiche legate al punto di ebollizione estremamente basso dell'idrogeno e da specifici requisiti di sicurezza. L'attuale sviluppo normativo si concentra sulle modifiche al Codice IGF per affrontare le problematiche specifiche dell'LH_2, inclusi sistemi di rilevamento incendi potenziati in grado di identificare fiamme invisibili di idrogeno e procedure di spurgo specializzate che evitano il contatto dell'azoto con l'idrogeno criogenico a causa del rischio di congelamento. [71] Il limite massimo di riempimento per i serbatoi di LH_2 è stato stabilito al 98% alla temperatura di riferimento, identico a quello dei sistemi GNL, sebbene la minore densità e la maggiore volatilità dell'idrogeno ne alterino significativamente il comportamento operativo. [71]

I requisiti di gestione termica per i sistemi LH_2 richiedono sistemi di isolamento con prestazioni superiori rispetto a quelle usate per il GNL. Sambucci et al. [62] hanno dimostrato che le coperte in aerogel rinforzati con fibre (FRAB) potrebbero potenzialmente sostituire i tradizionali sistemi a base di perlite nelle applicazioni GNL, con un'efficienza termica superiore che consente di ridurre i requisiti di spessore dell'isolamento. Per estensione, queste tecnologie suggeriscono la possibilità di ottenere un'adeguata protezione termica mantenendo vincoli di peso e volume accettabili per le applicazioni marittime LH_2.

Il trasporto ferroviario di fluidi criogenici è soggetto a vincoli normativi e operativi significativamente diversi rispetto alle applicazioni marittime. La sospensione dell'autorizzazione al trasporto ferroviario di GNL da parte del Dipartimento dei Trasporti

degli Stati Uniti nel 2023 evidenzia l'evoluzione del panorama normativo e le considerazioni di sicurezza specifiche per le operazioni ferroviarie. [75], [74]

L'autorizzazione per il trasporto ferroviario di GNL utilizzava vagoni cisterna DOT 113 con requisiti migliorati per il serbatoio esterno, progettati per adattarsi alle specifiche sollecitazioni termiche e meccaniche delle operazioni ferroviarie. [74] Questi sistemi incorporavano architetture di isolamento specializzate per gestire i cicli termici derivanti dalle operazioni del terminal e le vibrazioni meccaniche durante il trasporto.

Le normative europee sul trasporto ferroviario, disciplinate dal quadro RID (Regolamento concernente il trasporto internazionale ferroviario di merci pericolose), forniscono percorsi normativi alternativi che enfatizzano le valutazioni basate sul rischio e gli standard tecnici armonizzati. [72] I codici dell'Unione Internazionale delle Ferrovie (UIC) stabiliscono specifiche tecniche che integrano le direttive sui trasporti dell'Unione Europea, creando un contesto normativo completo per il trasporto ferroviario criogenico.

L'integrazione di materiali isolanti avanzati nelle applicazioni ferroviarie deve soddisfare requisiti operativi specifici, tra cui rapidi cicli termici durante le operazioni di carico e scarico, vibrazioni meccaniche e carichi d'urto durante il trasporto, nonché accessibilità per l'ispezione e la manutenzione. In questo contesto, i sistemi isolanti a base di aerogel offrono potenziali vantaggi grazie alla loro resistenza al degrado meccanico e alle prestazioni in termini di cicli termici.

I sistemi di trasporto criogenico su strada operano nell'ambito dell'Accordo europeo relativo al trasporto internazionale di merci pericolose su strada (ADR), che stabilisce requisiti completi per le specifiche dei veicoli, la formazione dei conducenti e le procedure operative. [72] [73] Il trasporto su strada di fluidi criogenici presenta problematiche simili a quelle precedentemente menzionate per il trasporto ferroviario, ovvero legate ai frequenti cicli di carico e scarico, alle condizioni ambientali variabili e alla necessità di accessibilità delle attrezzature mobili.

I moderni rimorchi criogenici utilizzano serbatoi cilindrici isolati sottovuoto che bilanciano le prestazioni termiche con i restrittivi vincoli di peso per l'economia del trasporto su strada. Sambucci et al. [62] hanno analizzato la potenziale implementazione delle coperte in aerogel rinforzati con fibre Cryogel® Z nelle applicazioni di trasporto su strada di GNL, dimostrando prestazioni termiche superiori rispetto ai tradizionali sistemi

a base di perlite. La tecnologia aerogel potrebbe consentire lo stoccaggio di maggiori quantità di GNL in volumi di serbatoio equivalenti, riducendo al contempo il peso totale del sistema, con un conseguente miglioramento dell'economia di trasporto e una riduzione del consumo di carburante.

Il confronto delle prestazioni termiche ha dimostrato che l'isolamento in aerogel ha mantenuto le temperature del GNL nell'intervallo di equilibrio (da -161 °C a -113 °C) per periodi di 96 ore, eguagliando le prestazioni della perlite e offrendo al contempo vantaggi significativi in termini di semplicità di installazione e affidabilità del sistema. [62] L'eliminazione dei giunti di contrazione richiesti dall'isolamento tradizionale riduce i potenziali punti di guasto e semplifica le procedure di manutenzione fondamentali per le operazioni di trasporto commerciale su strada.

L'integrazione dei sistemi di isolamento nel trasporto criogenico su strada è intrinsecamente legata alla sicurezza complessiva e all'affidabilità operativa del serbatoio. Nella ricerca condotta da Sambucci et al. [62], le coperte in aerogel rinforzati con fibre (FRAB), come Cryogel® Z, possono offrire prestazioni termiche paragonabili o superiori a quelle dei sistemi tradizionali a base di perlite, senza richiedere condizioni di sottovuoto nello spazio anulare. Questo cambiamento tecnologico non solo semplifica la progettazione strutturale del serbatoio, eliminando la necessità di involucri esterni a tenuta di vuoto e giunti di contrazione, ma riduce anche il peso complessivo e la complessità dell'assemblaggio isolante. Fondamentalmente, la soluzione FRAB viene implementata insieme a barriere al vapore multistrato che impediscono l'ingresso del vapore acqueo, proteggendo così dalla formazione di ghiaccio e dal degrado dell'isolamento durante ripetuti cicli di carico e scarico. Lo studio sottolinea che, mantenendo sia l'efficienza dell'isolamento che l'integrità della barriera al vapore sotto le sollecitazioni meccaniche e le fluttuazioni di temperatura tipiche del trasporto su strada, i sistemi basati su FRAB migliorano sia la protezione termica che la sicurezza a lungo termine delle petroliere GNL.

Sulla base di questi miglioramenti specifici del settore, la prossima frontiera dell'evoluzione dei sistemi criogenici risiede nelle recenti innovazioni e nelle tendenze emergenti, dove le tecnologie attive e modulari stanno iniziando a rimodellare i paradigmi di progettazione tradizionali. Questo cambiamento riflette una crescente enfasi sulla gestione termica integrata, sul monitoraggio del sistema in tempo reale e sulle architetture

di isolamento adattive progettate per soddisfare le esigenze della logistica criogenica di nuova generazione.

I recenti sviluppi nell'isolamento criogenico per i sistemi di stoccaggio e trasporto di LH_2 e GNL sono caratterizzati da cambiamenti di paradigma verso la gestione termica attiva, architetture di isolamento modulari e sistemi di monitoraggio intelligenti che rappresentano significativi allontanamenti dagli approcci convenzionali di isolamento passivo. Queste innovazioni affrontano i limiti fondamentali dei sistemi tradizionali, consentendo al contempo nuove capacità operative che migliorano sia la sicurezza che la redditività economica.

Il progresso più significativo nella tecnologia di stoccaggio criogenico è l'integrazione dei sistemi di refrigerazione attivi con l'isolamento passivo convenzionale, esemplificato dalla tecnologia Integrated Refrigeration and Storage (IRAS) della NASA. Il concetto IRAS fornisce il controllo diretto sullo stato dei fluidi criogenici attraverso scambiatori di calore interni distribuiti strategicamente abbinati a moderne unità di refrigerazione criogenica. [382], [383], [384]

L'implementazione su larga scala presso il Kennedy Space Center della NASA ha dimostrato la fattibilità pratica della tecnologia IRAS utilizzando un serbatoio di LH_2 da 125.000 litri interfacciato con un sistema di refrigerazione Linde LR1620 in grado di raffreddare 390 W a 20 K. [383] Il sistema ha raggiunto un funzionamento ZBO in stato stazionario attraverso molteplici strategie di controllo, tra cui quello della temperatura del refrigerante, il controllo del sistema frigorifero basato sulla pressione e approcci di duty cycle. I risultati operativi hanno confermato l'eliminazione di circa il 50% di perdite di idrogeno che caratterizzavano i sistemi di accumulo convenzionali durante il programma Space Shuttle, con uno scarico a perdita zero ottenuto su tutti i livelli di riempimento, dallo 0 al 33%, dal 33 al 67% e dal 67 al 100%. [385]

L'architettura dello scambiatore di calore IRAS impiega un sofisticato design tridimensionale con collettori di mandata e ritorno posizionati a livelli di riempimento del 25% e del 75%, 40 serpentine di raffreddamento che forniscono 11 m^2 di area di trasferimento del calore e un bilanciamento di precisione del flusso dell'orifizio lungo tutta la rete di distribuzione dell'elio di 244 metri. [386] Questo approccio di raffreddamento distribuito riduce al minimo la resistenza termica garantendo al contempo

rigidità strutturale, risolvendo il limite fondamentale dei sistemi convenzionali che si basano esclusivamente sul raffreddamento a bordo serbatoio.

L'introduzione di ArmaGel XGH da parte di Armacell nel 2024 rappresenta un miglioramento delle prestazioni per le applicazioni ad alta temperatura, con intervalli di funzionamento termico che si estendono da -180 °C a +650 °C. [387] La natura idrofobica delle formulazioni avanzate di aerogel mitiga la corrosione in caso di esposizione all'umidità, mantenendo al contempo la conformità alla norma ASTM C1728 per le applicazioni industriali.

Ricerche recenti pongono l'accento su architetture ibride di aerogel organico-inorganico che combinano strutture di silice con reti di rinforzo in melammina. Questi sistemi raggiungono conduttività termiche fino a 0,031 W/(m·K) fornendo al contempo resistenze coesive fino a 0,41 MPa, rappresentando un sostanziale miglioramento meccanico rispetto ai materiali in aerogel puro. [388]

Oltre allo sviluppo dei materiali, l'integrazione di approcci di apprendimento automatico con i sistemi di isolamento criogenico rappresenta una frontiera emergente, consentendo funzionalità di manutenzione predittiva e ottimizzazione. Una ricerca presso l'Università di Oxford dimostra modelli di regressione di apprendimento automatico per la previsione di parametri critici, tra cui temperatura, pressione e portate, all'interno dei sistemi criogenici. [389] Questi modelli utilizzano dati operativi storici combinati con output di fluidodinamica computazionale per identificare condizioni anomale indicative di potenziali guasti del sistema.

Sono stati sviluppati framework di apprendimento automatico multi-fedeltà specificamente per la valutazione dell'integrità dell'isolamento termico nei serbatoi di stoccaggio di GNL. [390] L'approccio sfrutta molteplici fonti di dati con diversi livelli di accuratezza per migliorare la generalizzabilità, fornendo al contempo funzionalità di monitoraggio in tempo reale del degrado delle prestazioni dell'isolamento.

Le applicazioni di intelligenza artificiale si estendono alla previsione della conduttività termica per sistemi di isolamento multistrato, con modelli di apprendimento automatico che dimostrano una precisione superiore rispetto alle correlazioni convenzionali per le previsioni del coefficiente di trasferimento termico. [391] Questi approcci consentono l'ottimizzazione delle architetture di isolamento in base a specifici requisiti operativi,

riducendo al contempo la dipendenza dalle correlazioni empiriche derivate da condizioni sperimentali limitate.

Nel frattempo, la ricerca contemporanea enfatizza l'ottimizzazione di sistemi di isolamento combinati che integrano più tecnologie per ottenere prestazioni superiori in diverse esigenze operative. I sistemi di isolamento multistrato a densità variabile (Variable density Multi Layer Insulation, VDMLI) combinati con microsfere di vetro cave dimostrano prestazioni termiche ottimizzate attraverso disposizioni degli strati basate sulla progressione aritmetica. [392] L'analisi rivela che le configurazioni che impiegano distanziatori 1/1/2/2/... offrono prestazioni ottimali in condizioni di perdita di pressione, con intervalli di spessore raccomandati di 120-130 mm per gli strati di microsfere e 125 mm per le configurazioni VDMLI ottimali.

L'integrazione dell'isolamento in schiuma a spruzzo (SOFI) con l'isolamento multistrato offre prestazioni migliorate per le geometrie curve dei serbatoi, affrontando al contempo le sfide di installazione in configurazioni complesse. [393] Questi sistemi funzionano efficacemente in condizioni di basso vuoto (>1000 millitorr) fornendo conduttività termiche efficaci di circa 10 mW/(m·K).

I sistemi di separazione ibridi criogenici a membrana rappresentano approcci innovativi per applicazioni specializzate, dimostrando il potenziale per una maggiore efficienza nei processi di recupero e trattamento del gas. [50] Questi sistemi combinano il raffreddamento criogenico con la separazione selettiva a membrana per ottenere prestazioni superiori rispetto alle singole tecnologie.

Il panorama commerciale dell'isolamento criogenico a base di aerogel ha registrato progressi significativi grazie allo sviluppo strategico di brevetti e a iniziative di implementazione industriale su larga scala. Sviluppi recenti dimostrano il passaggio dalla ricerca di laboratorio all'implementazione operativa in importanti progetti infrastrutturali di GNL, ampliando al contempo le capacità tecnologiche attraverso processi di produzione innovativi e architetture di materiali ibridi.

Alla base di questo progresso commerciale si trova un deliberato rafforzamento della tutela della proprietà intellettuale. I recenti progressi nella produzione di aerogel si concentrano sullo sviluppo di aerogel di silice intrinsecamente idrofobici attraverso un processo sol-gel ottimizzato. Sambucci et al. [62] hanno dimostrato che il processo di

produzione brevettato Aspen Aerogels impiega l'infiltrazione roll-to-roll di miscele di sol in reti fibrose, seguita da gelificazione, invecchiamento in soluzioni che ne aumentano la resistenza ed essiccazione con anidride carbonica supercritica. Questo processo produce coperte in aerogel rinforzati con fibre con proprietà idrofobiche e migliore conduttività termica, ottimizzate per applicazioni criogeniche, eliminando la necessità di modifiche superficiali post-sintesi e mantenendo le caratteristiche fondamentali di isolamento termico essenziali per i sistemi GNL e LH_2 .

Aspen Aerogels ha inoltre difeso con successo la propria proprietà intellettuale attraverso recenti accordi transattivi con concorrenti europei, dimostrando l'impegno dell'azienda nel proteggere le proprie innovazioni tecnologiche e nel mantenere i vantaggi competitivi sui mercati globali. [394] [395] La risoluzione delle controversie brevettuali con AMA S.p.A. e AMA Composites S.r.l. stabilisce confini più chiari per la proprietà intellettuale e consente un'innovazione continua senza vincoli di contenzioso.

Parallelamente a questo consolidamento legale e tecnologico, il progresso commerciale più significativo nell'impiego dell'isolamento in aerogel si è verificato grazie alla tecnologia Cryogel® Z di Aspen Aerogels, che è stata ora implementata in quasi 50 importanti progetti di liquefazione e rigassificazione del GNL in tutto il mondo. [396] Questa ampia diffusione rappresenta la più grande convalida commerciale della tecnologia aerogel in applicazioni criogeniche, a conferma sia delle prestazioni tecniche che della redditività economica dei sistemi di isolamento avanzati.

Recenti dati operativi confermano che Cryogel® Z offre prestazioni termiche superiori, consentendo isolamenti più sottili che migliorano l'efficienza degli spazi, eliminando al contempo la necessità di costosi giunti di dilatazione e contrazione. [396] Il sistema di barriera al vapore integrato garantisce un rapido completamento dell'installazione e fornisce una protezione ridondante contro l'ingresso di umidità, affrontando direttamente le problematiche operative critiche negli impianti criogenici.

L'integrazione dell'isolamento in aerogel con il suo sistema brevettato di riduzione del punto di rugiada (DPRS) da parte di Kaefer Energy rappresenta un significativo progresso operativo, consentendo la gestione dell'isolamento mentre i sistemi rimangono in servizio. [396] Questa innovazione mitiga la sfida critica dei tempi di fermo durante la manutenzione, producendo sostanziali vantaggi economici e migliorando la flessibilità operativa complessiva.

Dall'implementazione alla produzione, l'ottimizzazione dei processi gioca un ruolo cruciale. I recenti progressi nella produzione di aerogel si concentrano sulla riduzione dei costi e sul miglioramento delle prestazioni attraverso tecniche di essiccazione a pressione ambiente e metodi di fabbricazione automatizzati. Lo sviluppo di processi di produzione roll-to-roll consente una produzione ad alta produttività, mantenendo al contempo proprietà costanti dei materiali e riducendo i costi unitari. [62]

Le innovazioni includono strategie di rinforzo in fibra migliorate che migliorano la resilienza meccanica senza compromettere le prestazioni termiche. L'ottimizzazione delle tecniche sol-gel, combinata con l'essiccazione con CO_2 supercritica, consente la fabbricazione di materassini in aerogel adatti a geometrie complesse tipiche degli ambienti criogenici, preservando al contempo le proprietà superficiali idrofobiche necessarie per una durabilità a lungo termine. [62]

Queste evoluzioni tecniche continuano nel campo dei materiali compositi di nuova generazione. L'introduzione commerciale di prodotti avanzati in aerogel esemplifica la continua innovazione, in particolare per le applicazioni criogeniche. Il lancio di ArmaGel XGC da parte di Armacell nel 2025 rappresenta un notevole progresso nell'isolamento in aerogel a doppia temperatura e criogenico, incorporando una tecnologia proprietaria a bassa emissione di polvere che migliora la sicurezza dei lavoratori mantenendo al contempo prestazioni termiche eccezionali fino a -196 °C. [397] [387]

ArmaGel XGC raggiunge la conformità ASTM C1728 Tipo I e Tipo IV, offrendo intervalli di funzionamento termico da -180°C a +650°C, consentendone così l'impiego in un'ampia gamma di ambienti industriali, inclusi terminali GNL, raffinerie chimiche e piattaforme offshore. [387] La formulazione idrofobica del materiale mitiga la corrosione sotto isolamento (CUI), mentre la sua struttura flessibile a mantello supporta velocità di installazione fino al 30% più veloci rispetto alle soluzioni convenzionali.

Con l'avvento di questi materiali su larga scala, la catena di approvvigionamento e le infrastrutture di distribuzione si evolvono parallelamente. Recenti implementazioni commerciali dimostrano l'integrazione della tecnologia aerogel nelle consolidate catene di approvvigionamento del GNL attraverso partnership tra sviluppatori di materiali isolanti e importanti appaltatori di ingegneria. Questa collaborazione consente la standardizzazione dei protocolli di installazione e delle specifiche in diversi progetti globali.

Le iniziative di espansione della catena di approvvigionamento si concentrano ora sull'aumento della capacità produttiva globale per soddisfare la crescente domanda di isolamento criogenico ad alte prestazioni. Gli stabilimenti in Cina e India integrano i consolidati centri di produzione nordamericani, garantendo la resilienza dell'approvvigionamento regionale, fondamentale per la distribuzione di infrastrutture su larga scala. [397]

Il successo commerciale dell'isolamento in aerogel nelle applicazioni GNL ha stabilito parametri di riferimento prestazionali e procedure operative che ora ne consentono l'estensione al settore emergente dell'LH_2. La comprovata combinazione di efficienza termica, durata meccanica e semplicità di installazione costituisce una solida base per l'adozione all'interno delle infrastrutture dell'idrogeno, in particolare con la maturazione dei quadri normativi e l'accelerazione dello sviluppo dei mercati globali.

Le analisi di mercato indicano una crescita del mercato globale dell'isolamento in aerogel da 1,3 miliardi di dollari nel 2024, con tassi di crescita annui composti previsti superiori al 10% fino al 2034. Questa traiettoria è guidata principalmente dall'espansione delle infrastrutture energetiche e dalla crescente domanda di prestazioni dei materiali avanzate. [398] Il dimostrato successo dei sistemi in aerogel nelle infrastrutture GNL posiziona la tecnologia per un significativo ampliamento man mano che le reti di trasporto e stoccaggio dell'idrogeno continuano ad espandersi in tutto il mondo.

3.2 Aerogel per isolamento criogenico

Gli aerogel rappresentano una classe di materiali a bassissima densità caratterizzati da elevata porosità, ampia superficie ed eccezionali proprietà di isolamento termico che li posizionano come alternative con prestazioni superiori rispetto ai materiali isolanti criogenici convenzionali. La struttura fondamentale degli aerogel, costituita da reticoli nanoporosi con dimensioni dei pori tipicamente comprese tra 20 e 100 nanometri, consente conduttività termiche prossime al minimo teorico per i mezzi gassosi, mantenendo al contempo l'integrità strutturale in condizioni operative. [399]

Il meccanismo di isolamento termico negli aerogel opera attraverso la soppressione di tutte e tre le principali modalità di trasferimento termico. La conduzione in fase solida è ridotta al minimo grazie alla struttura scheletrica tortuosa e a bassa densità che costituisce in genere meno del 5% del volume totale. La conduzione gassosa è limitata da dimensioni

dei pori inferiori al cammino libero medio delle molecole di gas, eliminando efficacemente le collisioni molecolari e il trasferimento di calore convettivo. Il trasferimento di calore radiativo viene soppresso mediante l'incorporazione di agenti opacizzanti o le proprietà ottiche intrinseche della matrice dell'aerogel. [399] [400]

In risposta alla fragilità intrinseca dei monoliti tradizionali, la produzione commerciale di aerogel si è evoluta verso coperte di aerogel rinforzate con fibre (FRAB) che superano i limiti meccanici degli aerogel monolitici preservandone al contempo le caratteristiche di prestazioni termiche. Il processo di produzione di Aspen Aerogels prevede l'infiltrazione roll-to-roll di miscele di sol in reti fibrose, seguita da gelificazione, invecchiamento ed essiccazione con anidride carbonica supercritica. [62] Questo approccio consente la produzione su larga scala di materiali per coperte flessibili adatti alle geometrie complesse tipiche delle applicazioni criogeniche.

Gli aerogel di silice mantengono la loro posizione di materiali aerogel più ampiamente studiati e commercialmente impiegati per applicazioni criogeniche, con conduttività termiche che vanno da 11 a 25 mW/(m·K) a seconda delle condizioni di produzione e dell'ambiente operativo. [62] Le caratteristiche prestazionali degli aerogel di silice in ambienti criogenici dimostrano un'eccezionale stabilità negli intervalli di temperatura riscontrati nei sistemi LH_2 e GNL.

In termini di prestazioni quantificabili, Fesmire et al. hanno caratterizzato perle di aerogel di silice per applicazioni criogeniche, raggiungendo conduttività termiche di 11 mW/(m·K) a pressione atmosferica e 1,1 mW/(m·K) in condizioni di alto vuoto per temperature limite tra la temperatura dell'azoto liquido e le condizioni ambientali. [399] La densità apparente di 81 kg/m³ (94 kg/m³ per le varianti opacizzate) rappresenta un vantaggio importante rispetto ai materiali isolanti tradizionali, pur mantenendo prestazioni termiche superiori.

Il comportamento termico delle coperte di aerogel di silice rinforzati con fibre rimane stabile in condizioni operative tipiche dei sistemi criogenici. Gao et al. hanno studiato l'evoluzione delle prestazioni isolanti dopo un trattamento ad alta temperatura, rivelando che la conduttività termica rimane stabile al di sotto dei 400 °C di temperatura di trattamento, con una degradazione dovuta principalmente alla decomposizione dei gruppi superficiali idrofobici piuttosto che al collasso strutturale. [401] Questa scoperta

sottolinea la robustezza termica degli aerogel di silice nelle condizioni cicliche tipicamente osservate in servizio criogenico.

I recenti progressi nella produzione di aerogel di silice si concentrano su tecniche di essiccazione a pressione ambiente che riducono i costi di produzione mantenendo al contempo le caratteristiche prestazionali chiave. Lo sviluppo di strategie di modifica superficiale utilizzando metiltrimetossisilano e altri agenti sililanti consente di ottenere proprietà superficiali idrofobiche che migliorano la durabilità in ambienti umidi, preservando al contempo la struttura nanoporosa fondamentale per le prestazioni di isolamento termico. [402]

Sambucci et al. [62] ha dimostrato l'implementazione pratica delle coperte di aerogel di silice Cryogel® Z in applicazioni criogeniche di GNL, mostrando un'efficienza di isolamento termico paragonabile ai sistemi a base di perlite, offrendo al contempo vantaggi significativi in termini di complessità di installazione e peso del sistema. In particolare, lo studio ha confermato che la tecnologia dell'aerogel consente un'adeguata protezione termica senza l'assistenza del vuoto, fornendo margini di sicurezza migliorati e progetti di sistema semplificati per applicazioni di trasporto.

Gli aerogel di melammina-formaldeide (MF) rappresentano un'importante classe di aerogel organici che offrono vantaggi distinti in termini di proprietà meccaniche e flessibilità di lavorazione rispetto ai materiali a base di silice. Tuttavia, la distinzione tra aerogel di melammina pura e compositi di aerogel di silice rinforzati con schiuma di melammina richiede un'attenta valutazione, poiché questi sistemi presentano caratteristiche termiche e meccaniche fondamentalmente diverse. [403]

Gli aerogel di melammina pura mostrano proprietà meccaniche eccezionali, con resistenze a compressione prossime a 20 MPa, pur mantenendo conduttività termiche competitive con quelle degli aerogel di silice. [403] Wang et al. hanno studiato strategie di rinforzo a rete di melammina per aerogel di silice, dimostrando che l'incorporazione di melammina previene l'agglomerazione dei nanofiller, mantenendo al contempo aree superficiali elevate fino a 929 m^2/g e volumi dei pori fino a 4,34 cm^3/g. [403] I materiali risultanti mostrano un'eccezionale tolleranza alla deformazione, sopportando una compressione dell'80% senza cedimenti strutturali, un attributo importante per i sistemi di trasporto e criogenici mobili.

Il meccanismo di isolamento termico negli aerogel di melammina trae vantaggio dalle caratteristiche intrinseche della rete polimerica organica, che offre una conduttività termica di base inferiore rispetto alle strutture in silice. Studi recenti di Civioc et al. [404] sugli aerogel compositi silice-resorcinolo-melammina-formaldeide (SRMF) riportano conduttività termiche nell'intervallo 15-20 mW/(m·K), anche con contenuti di silice fino al 20% in peso. Queste prestazioni suggeriscono che il comportamento termico ottimale si ottiene quando la fase di silice fornisce un rinforzo strutturale sufficiente a mantenere l'architettura dei pori, mentre la rete continua di melammina regola la soppressione del trasferimento di calore.

I compositi di aerogel di silice rinforzati con schiuma di melammina rappresentano una categoria distinta di materiali che combinano le proprietà di isolamento termico degli aerogel di silice con il supporto strutturale macroscopico della schiuma di melammina. Questi sistemi ibridi utilizzano tipicamente la schiuma di melammina come impalcatura leggera, che viene poi infiltrata con sol di silice per creare porosità multiscala. La struttura gerarchica migliora sia la robustezza meccanica che la resistenza termica. [388]

Zhang et al. [388] hanno sviluppato compositi schiumosi di resina melamminica e aerogel di silice tramite un metodo di sintesi a temperatura ambiente e pressione atmosferica, consentendo un processo di produzione più scalabile ed economico. I materiali raggiungono conduttività termiche fino a 0,031 W/(m·K), attribuite all'interazione sinergica tra le caratteristiche schiumose su scala microscopica e le fasi di aerogel su scala nanometrica, che agiscono simultaneamente come mezzo isolante e stabilizzatori della schiuma. La forza coesiva di 0,41 MPa rappresenta un marcato miglioramento rispetto agli aerogel di silice pura, rendendo questi ibridi promettenti candidati per applicazioni criogeniche in cui la durabilità strutturale e la bassa conduttività termica sono altrettanto importanti.

L'impiego commerciale dell'isolamento in aerogel nelle applicazioni di serbatoi criogenici dimostra la maturazione della tecnologia in aerogel e i suoi vantaggi pratici rispetto ai sistemi di isolamento convenzionali. Cryogel® Z di Aspen Aerogels rappresenta il prodotto in aerogel più ampiamente utilizzato in ambienti criogenici, con installazioni segnalate in quasi 50 importanti progetti di liquefazione e rigassificazione del GNL in tutto il mondo. [405], [62]

Nei sistemi GNL operativi, l'isolamento a base di aerogel ha dimostrato il suo valore semplificando l'installazione, eliminando i giunti di contrazione e migliorando le prestazioni termiche con profili più sottili. [405] [198] La barriera al vapore integrata, con permeabilità al vapore acqueo praticamente nulla, mitiga l'ingresso di umidità, un problema critico nel servizio criogenico. Il suo formato flessibile consente l'installazione senza interruzioni del processo.

L'integrazione dell'isolamento in aerogel da parte di Kaefer Energy con il suo sistema brevettato di riduzione del punto di rugiada (DPRS) consente la manutenzione e la sostituzione dell'isolamento senza interrompere il flusso di processo. [198] Questa caratteristica affronta una sfida operativa fondamentale per il GNL: evitare costosi fermi macchina che interrompono la produzione e aumentano i tempi di fermo.

Dal punto di vista economico, l'impiego dell'aerogel in applicazioni criogeniche rivela diversi flussi di valore: riduzione del consumo di materiali, tempi di installazione più brevi, minori costi di manodopera e migliore ritenzione energetica grazie a una maggiore efficienza termica. [62] Sambucci et al. [62] hanno calcolato un potenziale risparmio di peso di 1.000 tonnellate nelle tipiche configurazioni di trasporto di GNL, che si traduce in 2.000 m^3 aggiuntivi di capacità di carico, un sostanziale guadagno commerciale.

Oltre agli aspetti economici, i vantaggi operativi includono maggiore sicurezza e affidabilità. La maggiore stabilità termica contribuisce a migliorare i margini di sicurezza, mentre l'assenza di giunzioni e giunti, punti di guasto comuni nei sistemi convenzionali, riduce le esigenze di manutenzione a lungo termine. L'adattabilità del sistema consente modifiche o riparazioni senza interrompere le operazioni, un vantaggio fondamentale negli impianti dinamici. [405], [198]

Il panorama commerciale dei materiali isolanti criogenici è plasmato da diversi attori chiave con competenze verticalmente integrate nella scienza dei materiali, nella produzione e nell'ingegneria applicativa. Aspen Aerogels è leader nel segmento dell'isolamento a base di aerogel, mentre nomi affermati come Chart Industries e GTT mantengono posizioni solide grazie a tecnologie consolidate e relazioni a lungo termine con i clienti. [405], [379], [406]

Aspen Aerogels si è assicurata la leadership di mercato grazie al continuo sviluppo dei prodotti e all'allineamento strategico con i progetti energetici globali. [405], [62], [198] La sua linea Cryogel® Z, ampiamente adottata nei terminali GNL, dimostra la maturità e la competitività delle soluzioni in aerogel in condizioni criogeniche impegnative.

La produzione dell'azienda si basa sull'essiccazione con CO_2 supercritica, che garantisce proprietà dei materiali costanti su larga scala. [62] La produzione roll-to-roll supporta la produzione di blanket flessibili, adatti a geometrie complesse, offrendo al contempo conduttività termiche paragonabili ai sistemi basati sul vuoto. [405] [198]

Recenti sviluppi indicano che Aspen sta aumentando la capacità produttiva attraverso l'essiccazione a pressione ambiente e l'automazione, con una riduzione prevista del 25% dei costi di produzione unitari in cinque anni. [406] Questi sforzi affrontano direttamente le sfide economiche che hanno storicamente limitato l'adozione dell'aerogel nei progetti su scala infrastrutturale.

Nel frattempo, GTT continua a dominare il settore del contenimento marino del GNL attraverso la progettazione avanzata di membrane e le partnership con importanti cantieri navali. [379], [380] Il suo sistema Mark III Flex rimane il punto di riferimento per le navi metaniere, incorporando pannelli isolanti con densità di schiuma fino a 210 kg/m³ e spessori che raggiungono i 400 mm. [380]

La roadmap di GTT include ora sistemi a membrana su misura per i terminali GNL terrestri. Il design a "56 faccette" migliora la flessibilità del pannello riducendo al contempo l'ingombro in calcestruzzo, in linea con le priorità di costo e sostenibilità nello sviluppo delle infrastrutture. [380]

L'uso mirato di schiuma ad alta densità da parte di GTT nelle zone soggette a sbattimento illustra una raffinata integrazione tra gestione del carico dinamico e ingegneria termica. [380] Questa precisione consente un isolamento ottimizzato per ambienti ad alto stress, preservando al contempo l'integrità strutturale.

3.3 Modellazione di serbatoi criogenici e isolamento

La modellazione termica contemporanea dei serbatoi criogenici richiede strategie computazionali sofisticate in grado di catturare complessi fenomeni di trasferimento di calore su più scale temporali e di lunghezza. L'integrazione di metodologie di simulazione stazionaria e transitoria con la fluidodinamica computazionale (CFD), l'analisi agli

elementi finiti (FEA) e i modelli a parametri concentrati consente un'analisi completa delle prestazioni termiche in condizioni operative realistiche. [407] [408] [409].

L'analisi termica stazionaria fornisce parametri di progettazione fondamentali per l'isolamento criogenico, definendo i profili di flusso termico complessivo e di distribuzione della temperatura costante. Tuttavia, la natura intrinsecamente dinamica delle operazioni criogeniche, inclusi riempimento, transitori di pressione e cicli termici, richiede simulazioni transitorie che risolvano fenomeni dipendenti dal tempo. [408] [410]

Majumdar et al. [408] hanno sviluppato modelli numerici per prevedere le velocità di evaporazione in grandi serbatoi criogenici sferici utilizzando il Generalized Fluid System Simulation Program (GFSSP). La loro metodologia abbina l'analisi del flusso dei fluidi con l'analisi del trasferimento di calore coniugato per simulare le interazioni tra propellente liquido, spazio vuoto del vapore e struttura del serbatoio. Fondamentalmente, la convalida rispetto ai dati sperimentali provenienti da serbatoi dimostrativi da 1.000 litri contenenti sia azoto liquido che idrogeno ha confermato l'affidabilità del modello in condizioni operative.

L'integrazione di strumenti CFD con l'analisi del trasferimento di calore coniugato consente studi ad alta risoluzione degli effetti di stratificazione termica e di cambiamento di fase, entrambi fondamentali per prevedere le prestazioni del serbatoio in condizioni reali. Yang et al. [407] hanno sviluppato metodologie CFD specifiche per estrarre i coefficienti di trasferimento di calore efficaci nei serbatoi di propellente criogenico, evidenziando l'inadeguatezza delle correlazioni convenzionali a piastra piana per geometrie complesse di serbatoi curvi.

L'approccio CFD suddivide la geometria del serbatoio in più sottomodelli per facilitare l'estrazione localizzata dei coefficienti di trasferimento di calore, che vengono poi integrati in modelli termici concentrati di ordine ridotto. Il framework tiene conto della convezione naturale negli spazi vuoti, del trasferimento di calore interfacciale liquido-vapore e della conduzione attraverso pareti multistrato, tutti fattori che influenzano significativamente il comportamento termico globale. [407]

Kartuzova et al. [411] hanno dimostrato una modellazione CFD multifase avanzata dell'autopressurizzazione di serbatoi criogenici utilizzando ANSYS Fluent, impiegando sia modelli di volume di fluido (VOF) che modelli di interfaccia Sharp per risolvere i

confini di fase. Queste simulazioni hanno incorporato modelli di cambiamento di fase basati su Schrage per descrivere l'evaporazione e la condensazione all'interfaccia liquido-vapore. L'analisi risultante ha offerto approfondimenti dettagliati sulla stratificazione termica, sulla dinamica della convezione interna e sull'aumento di pressione durante lo stoccaggio e il funzionamento.

Mentre la modellazione fluidica e termica affronta la dinamica macroscopica, una modellazione accurata del comportamento dell'isolamento a livello di materiale richiede un'attenta analisi delle proprietà dipendenti dalla temperatura e dei meccanismi di conduzione interna. La conduttività termica dei materiali isolanti criogenici mostra variazioni significative con la temperatura, un fattore amplificato dai forti gradienti tipicamente riscontrati nei sistemi GNL e LH_2. [77]

Le prestazioni termiche dei sistemi isolanti multistrato a base di aerogel sono regolate da complessi meccanismi di trasferimento del calore che operano simultaneamente su più scale, dalle strutture porose nanoscopiche alle architetture macroscopiche degli strati. Di conseguenza, i recenti progressi nella comprensione di queste interazioni hanno consentito lo sviluppo di sistemi isolanti ibridi che ottimizzano la resistenza termica attraverso l'integrazione strategica di materiali in aerogel con componenti isolanti multistrato (MLI) convenzionali.

Johnson et al. [326] hanno condotto un'analisi sperimentale completa delle combinazioni aerogel-MLI in condizioni criogeniche, rivelando che la disposizione spaziale degli strati di aerogel all'interno dei sistemi MLI influenza in modo critico le prestazioni termiche complessive. Il loro confronto sistematico di configurazioni – aerogel sotto MLI, MLI sotto aerogel e aerogel inserito tra strati di MLI – ha dimostrato che posizionando l'MLI il più vicino possibile al limite freddo (78 K) si massimizza la resistenza termica. In condizioni di alto vuoto inferiori a 1000 millitorr, un sistema MLI tradizionale a 40 strati ha superato tutte le configurazioni composite, raggiungendo conduttività termiche apparenti prossime a 0,01 mW/(m·K). Tuttavia, posizionando gli strati MLI sotto le coperture in aerogel, le prestazioni del sistema in condizioni di alto vuoto sono migliorate di mezzo ordine di grandezza rispetto alle configurazioni aerogel-over-MLI.

I meccanismi fondamentali di trasferimento di calore all'interno dei sistemi aerogel-multistrato includono la soppressione della conduzione solida tramite percorsi tortuosi in scala nanometrica, l'eliminazione della conduzione in fase gassosa tramite effetti

Knudsen quando le dimensioni dei pori scendono al di sotto del cammino libero medio molecolare e la riduzione del trasferimento di calore radiativo tramite strategie di opacizzazione. Fesmire et al. [412] hanno dimostrato che le coperture composite in aerogel raggiungono conduttività termiche comprese tra 15 e 25 mW/(m·K) a pressione atmosferica, con temperature limite comprese tra 78 K e 293 K, con un miglioramento delle prestazioni di quasi un ordine di grandezza in condizioni di alto vuoto. L'intervallo di basso vuoto (0,1-10 torr) presenta particolari sfide di modellazione, poiché tutte e tre le modalità di trasferimento di calore contribuiscono in modo significativo al flusso termico totale, richiedendo modelli ibridi sofisticati in grado di gestire simultaneamente regimi molecolari liberi e continui.

Wang et al. [413] hanno sviluppato compositi isolanti multistrato in aerogel che incorporano schermi antiradiazione in lamina di acciaio inossidabile con distanziatori in fibra di silicato di alluminio e aerogel di silice, ottenendo prestazioni termiche ottimali se configurati con uno strato per millimetro per condizioni fino a 1000 °C. La loro ricerca ha confermato che i distanziatori in aerogel sostituiscono efficacemente i tradizionali materiali a fibre sciolte nei sistemi MLI, migliorando la tolleranza al vuoto e riducendo la sensibilità alla pressione senza sacrificare le prestazioni termiche.

Il recente lavoro di Yu et al. [414] su aerogel interamente nanostrutturati a gradiente hanno dimostrato che i gradienti microstrutturali ingegnerizzati creano un'elevata resistenza termica interfacciale, raggiungendo conduttività termiche radiali fino a 0,0228 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$. L'architettura a gradiente, con strati esterni sparsi con pori da 150 nm e nuclei densi con pori da 600 nm, consente un controllo personalizzato della soppressione conduttiva in diversi intervalli di pressione e temperatura, illustrando il potenziale dell'ingegneria a scala di pori nei sistemi di isolamento criogenico.

Oltre all'ottimizzazione delle prestazioni, l'integrazione di aerogel in sistemi multistrato affronta anche sfide operative come la tolleranza alla degradazione del vuoto e la robustezza meccanica. All'aumentare della pressione dall’alto vuoto verso i livelli atmosferici, i sistemi basati su aerogel mantengono la loro capacità isolante, mentre i sistemi MLI tradizionali subiscono un forte degrado delle prestazioni. A circa 1000 millitorr, le coperture in aerogel superano le prestazioni del solo MLI, con entrambi i sistemi che convergono verso valori di conduttività simili a pressione ambiente. Questa resilienza alla pressione consente la progettazione di soluzioni isolanti robuste in grado

di resistere a eventi di perdita di vuoto, pur mantenendo prestazioni superiori durante il funzionamento nominale.

I sistemi aerogel-MLI contemporanei utilizzano sempre più configurazioni a densità variabile che ottimizzano le prestazioni regolando sistematicamente le proprietà degli strati. Mukherjee e Srinivasan [392] hanno dimostrato che le configurazioni multistrato basate sulla progressione aritmetica, utilizzando schemi di distanziatori ripetuti, offrono prestazioni ottimali in scenari di perdite di pressione. Il loro lavoro raccomanda spessori di 120-130 mm per gli strati di microsfere e 125 mm per le strutture MLI a densità variabile, costituendo la base per un'integrazione razionale e mirata degli aerogel all'interno di sistemi avanzati di protezione termica multistrato.

La modellazione termica dei sistemi di isolamento in aerogel deve tenere conto del comportamento unico del trasferimento di calore all'interno delle strutture nanoporose. La conduttività termica complessiva degli aerogel deriva da tre contributi principali: conduzione solida attraverso lo scheletro, conduzione gassosa attraverso la rete porosa e trasferimento di calore radiativo attraverso la matrice. [400] [402] A temperature criogeniche, la conduzione del gas è significativamente soppressa a causa dell'effetto Knudsen, in cui i percorsi liberi molecolari superano le dimensioni dei pori.

Lakatos et al. [400] hanno sviluppato modelli dettagliati per la diffusione termica in materassini di aerogel fibroso, incorporando l'influenza della ricottura termica sui parametri di trasferimento di calore transitorio. La loro analisi ha rivelato che la diffusività termica, l'effusività e l'inerzia termica evolvono durante l'invecchiamento e l'esposizione al calore, sottolineando la necessità di modellare la degradazione del materiale nel tempo quando si prevedono le prestazioni termiche a lungo termine.

4. Metodologia di modellazione e impostazione del modello MATLAB

4.1. Caratteristiche dei serbatoi criogenici considerati

4.1.1. Tipologia e Geometria dei Serbatoi: Panoramica e Giustificazione della Scelta per la Modellazione

Nel contesto della progettazione e ottimizzazione dei serbatoi criogenici per il trasporto di combustibili come il gas naturale liquefatto (GNL) e l'idrogeno liquido (LH_2), la selezione della tipologia e della geometria del serbatoio riveste un'importanza fondamentale, influenzando sia l'integrità strutturale sia l'efficienza complessiva del sistema. Per la modellazione, la scelta concettuale si è orientata principalmente verso i serbatoi cilindrici con estremità emisferiche, comunemente noti come serbatoi di Tipo C. Questa decisione è supportata da una combinazione di considerazioni tecniche, pratiche e di modellazione.

I serbatoi di Tipo C sono ampiamente riconosciuti nell'industria come recipienti a pressione e sono progettati per conformarsi a standard internazionali, come il codice ASME Boiler and Pressure Vessel Code (BPVC). La loro adozione è prevalente nel trasporto marittimo di gas liquefatti su navi di piccole e medie dimensioni, incluse gasiere, bunker e chiatte, destinate a rotte a corto e medio raggio. [415] Un esempio concreto di questa tipologia è l'unico vettore di LH_2 attualmente in servizio, il *Suiso Frontier*, che impiega un serbatoio a pressione di Tipo C cilindrico orizzontale con una capacità di 1250 m^3. [58] La popolarità dei serbatoi di Tipo C deriva dalla loro eccellente combinazione di caratteristiche, che include un elevato rapporto resistenza/peso, buona fabbricabilità e idoneità per sistemi di isolamento e controllo della pressione. Studi di modellazione hanno anche confermato che una configurazione cilindrica con fondi emisferici garantisce una geometria robusta, capace di distribuire efficacemente le sollecitazioni interne. [416] Questa robustezza è ulteriormente enfatizzata dal fatto che i serbatoi di Tipo C sono intrinsecamente autoportanti, con l'influenza della struttura dello scafo circostante considerata trascurabile. [57]

La scelta di modellare serbatoi cilindrici con estremità emisferiche trova giustificazione in tre ordini principali di motivi: il compromesso ingegneristico, la versatilità applicativa e la semplificazione della modellazione.

Sul piano strutturale e geometrico, questi serbatoi rappresentano un eccellente compromesso tra volume di stoccaggio, resistenza meccanica e praticità di fabbricazione. [416] La configurazione cilindrica con fondi emisferici combina infatti l'efficienza della sezione curva con la semplicità della parte cilindrica, garantendo un equilibrio tra capacità utile e contenimento delle sollecitazioni. Le estremità sferiche, per la loro natura, sperimentano circa la metà dello stress di cerchiatura rispetto alle sezioni cilindriche a parità di pressione interna e spessore della parete. [416] Analisi agli elementi finiti (FEM) confermano come tale configurazione distribuisca in modo più uniforme le sollecitazioni, consentendo una progettazione più sicura e un'ottimizzazione degli spessori delle pareti e dei supporti. [415]

Un secondo aspetto riguarda la pressione operativa. A differenza dei serbatoi per idrogeno gassoso compresso (CGH_2), che devono resistere a pressioni molto elevate (350–700 bar) con conseguenti pareti spesse e pesanti, i serbatoi di tipo C per LH_2 operano a pressioni relativamente basse (tipicamente 1–5 bar. [416] Nel caso del GNL, le pressioni possono arrivare ad un massimo di 16 bar. [417] Questa caratteristica permette di ridurre lo spessore delle pareti e, quindi, la massa strutturale complessiva, un vantaggio determinante in ogni settore dei trasporti.

Dal punto di vista produttivo, la fabbricabilità dei serbatoi di Tipo C rappresenta un ulteriore punto di forza. La forma cilindrica con fondi sferici si adatta bene a processi industriali consolidati: le lamiere possono essere rullate per formare il corpo, mentre i fondi emisferici sono realizzati tramite imbutitura o formatura a rotazione, quindi saldati. [416]

Sul piano termico, l'isolamento costituisce un elemento cruciale. La costruzione a doppia parete è una soluzione diffusa nei serbatoi criogenici, con sistemi isolati sottovuoto che riducono al minimo conduzione e convezione. [415] Per l'LH_2, sono necessari spessori di isolamento maggiori rispetto al GNL, al fine di mantenere tassi di boil-off accettabili. [38] Occorre inoltre considerare gli effetti dello *sloshing*, che possono amplificare il trasferimento di calore in ambiente marino. [418]

Dal punto di vista applicativo, i serbatoi di tipo C si distinguono per la loro versatilità. La geometria cilindrica li rende un'ottima approssimazione dei serbatoi T75, diffusi nel trasporto intermodale su strada, rotaia e mare. Sono inoltre rappresentativi dei rimorchi stradali per GNL e LH_2, oltre che dei serbatoi impiegati nei veicoli terrestri e ferroviari.

[418] Il campo di applicazione di questi serbatoi non si limita agli ambiti terrestri e marittimi: sono state sviluppate configurazioni cilindriche con fondi sferici anche per usi aeronautici. Un esempio è la configurazione con diametro esterno di 1,5 m e lunghezza di 6 m (volume di circa 9,7 m^3), adottata come riferimento nello studio di un velivolo ispirato all'Airbus A320. [416]

Un'ulteriore motivazione deriva dalla semplicità della modellazione del trasferimento di calore. La geometria regolare dei serbatoi cilindrici con fondi emisferici facilita lo sviluppo di modelli numerici: un modello liquido-vapore bidimensionale, validato sperimentalmente, ha mostrato come il trasferimento possa essere trattato in prima approssimazione come prevalentemente radiale. [419] Ciò rende possibile un'analisi accurata delle proprietà termiche dell'isolamento anche assumendo condizioni stazionarie. [57]

Per illustrare in modo chiaro e inequivocabile la configurazione geometrica adottata per la modellazione, sono state realizzate due rappresentazioni grafiche. La Figura 4.1 fornisce una vista d'insieme del serbatoio di Tipo C, mostrando la sua struttura a doppia parete con corpo cilindrico ed estremità emisferiche. Successivamente, per meglio evidenziare i dettagli costruttivi e le ipotesi dimensionali alla base del modello, la Figura 4.2 offre un ingrandimento della stratigrafia della parete, distinguendo chiaramente il recipiente esterno, l'intercapedine per l'isolante e il recipiente interno.

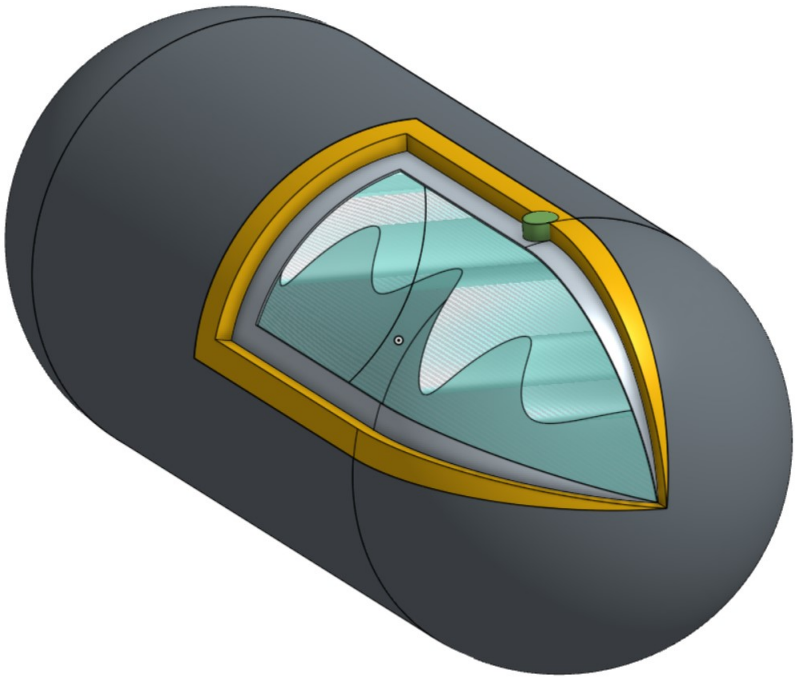


Figura 4.1 Rappresentazione grafica del modello geometrico implementato in MATLAB. L'immagine illustra la configurazione idealizzata del serbatoio di Tipo C utilizzata per l'analisi, caratterizzata da un corpo cilindrico e da estremità perfettamente emisferiche. Sono visibili il recipiente interno, l'intercapedine per l'isolante, il guscio esterno e uno dei supporti (Elaborazione propria)

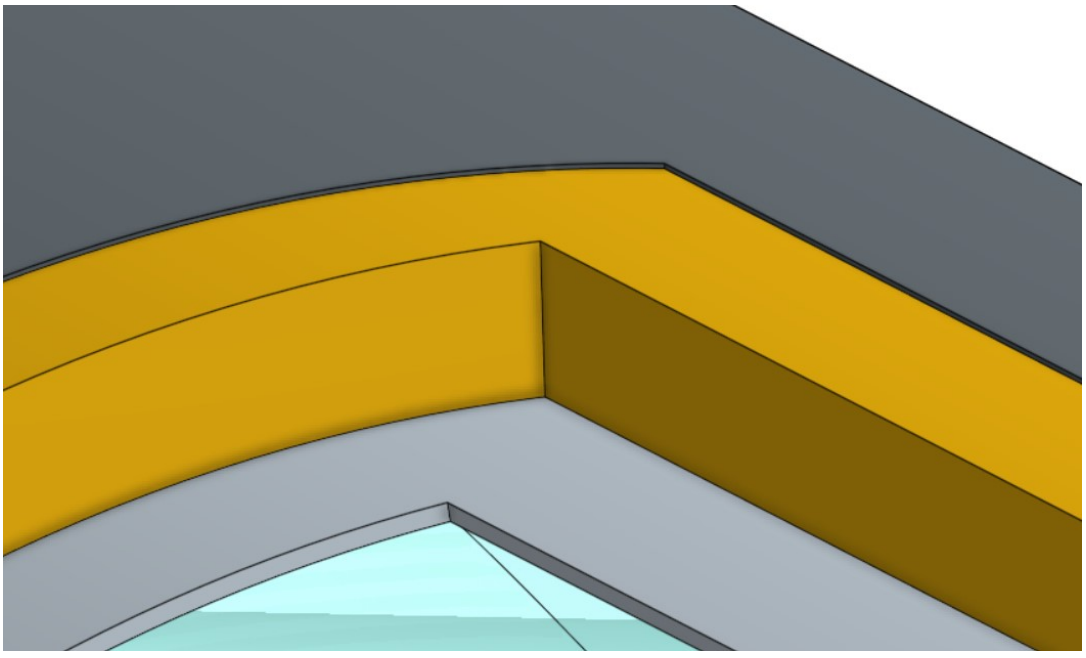


Figura 4.2 Dettaglio della stratigrafia della parete del serbatoio modellizzato. La visualizzazione evidenzia i tre strati principali (recipiente esterno, isolante, recipiente interno) e la differenza tra lo spessore del recipiente esterno e quello del recipiente interno. (Elaborazione propria)

Per quanto concerne le applicazioni veicolari, in particolare per i camion di classe 8, si osserva uno standard *de facto* per il diametro esterno dei serbatoi, attestato intorno ai 26 pollici (circa 660 mm). [420]. Dalla disamina della documentazione tecnica e delle pratiche industriali consolidate emerge che questa dimensione non derivi da un'ottimizzazione puramente termodinamica, quanto piuttosto da vincoli ingegneristici preesistenti.

La struttura dei telai dei veicoli commerciali impone limiti dimensionali stringenti che rendono impraticabile l'adozione di serbatoi con diametri superiori. Di conseguenza, l'ottimizzazione della capacità di stoccaggio si concentra quasi esclusivamente sulla variabile della lunghezza del serbatoio. A questo vincolo spaziale si aggiunge una considerazione economica: molti componenti ausiliari del sistema (valvole, dispositivi di sicurezza, pompe) presentano costi fissi indipendenti dal volume. Ne consegue pertanto che, una volta fissato il diametro standard, l'aumento della lunghezza del serbatoio permette di ammortizzare questi costi fissi su una maggiore capacità di carburante, migliorando l'efficienza economica complessiva del sistema. Da queste considerazioni si evince quindi che la standardizzazione del diametro a 660 mm rappresenta un compromesso ingegneristico guidato da vincoli di integrazione e da pratiche industriali.



Figura 4.3 Esempio di applicazione veicolare per il GNL: un autobus Irizar i4. Questo tipo di veicolo pesante utilizza serbatoi criogenici le cui dimensioni, per ragioni di integrazione, sono spesso standardizzate su un diametro esterno di circa 660 mm. (Foto dell'autore).

Tuttavia, la superiorità strutturale dei serbatoi sferici si scontra con significative limitazioni pratiche in termini di utilizzo dello spazio. Sebbene i serbatoi sferici possano essere più efficaci nell'eliminare gli effetti di sloshing rispetto ai serbatoi cuboidali [38], la loro forma intrinsecamente voluminosa li rende meno adatti a essere "impilati" o integrati efficientemente nelle geometrie esistenti dei veicoli e delle navi. [416] Nelle applicazioni in cui la compattazione è cruciale, l'ingombro dei serbatoi sferici è un fattore limitante. Il volume disponibile di una nave è utilizzato in modo più efficiente dai serbatoi cuboidali solo con un basso numero di serbatoi, mentre i serbatoi sferici, pur avendo un'elevata efficienza spaziale per lo stoccaggio del carburante quando isolati sottovuoto, occupano un volume maggiore a parità di spessore dell'isolamento rispetto ai serbatoi cuboidali. [38] In sintesi, pur essendo la scelta ideale dal punto di vista puramente strutturale per il contenimento della pressione, l'adozione diffusa dei serbatoi sferici è ostacolata dalla loro minore compatibilità con le esigenze di integrazione spaziale nei moderni sistemi di trasporto. Per questo motivo, i serbatoi cilindrici con fondi emisferici si affermano come una soluzione ingegneristica più equilibrata per una vasta gamma di applicazioni, offrendo un compromesso pragmatico tra efficienza strutturale e integrazione volumetrica.

4.1.2. Materiali per sistemi di stoccaggio e trasporto criogenici

La predominanza degli acciai inossidabili austenitici nelle applicazioni criogeniche deriva dalla loro struttura cristallina cubica a facce centrate (CFC), che rimane stabile anche a temperature estremamente basse. [421] [422] Questa stabilità preserva la duttilità e la tenacità che tipicamente si perdono nelle strutture ferritiche o martensitiche in condizioni criogeniche. L'acciaio inossidabile 304L è diventato un materiale ampiamente utilizzato in tali applicazioni, non necessariamente perché eccelle in ogni parametro prestazionale, ma perché offre un equilibrio di proprietà ben noto e convalidato da decenni di servizio. [422] La "L" in 304L indica un basso contenuto di carbonio (inferiore allo 0,03%), che impedisce la precipitazione di carburi durante la saldatura. Un fattore cruciale, poiché la maggior parte dei grandi recipienti criogenici richiede un ampio uso di saldature. [422]

La sua composizione al 18-20% di cromo e all'8-12% di nichel garantisce un'adeguata resistenza alla corrosione per la maggior parte delle applicazioni. Tuttavia, il contenuto di nichel introduce una vulnerabilità alle fluttuazioni del mercato che può influire significativamente sull'economia del progetto. [423]

Nei casi in cui sia richiesta una maggiore resistenza alla corrosione o resistenza meccanica, si può optare per l'acciaio inossidabile 316L. Grazie al suo contenuto di molibdeno (2-3%), offre una resistenza superiore alla corrosione puntiforme (pitting) e interstiziale. Inoltre, grazie alla sua resistenza all'infragilimento da idrogeno, offre prestazioni migliori in ambienti con questo combustibile. [424] [425] Tuttavia, questo ha un costo: il molibdeno è un elemento di lega relativamente costoso, rendendo il 316L più costoso del 304L. Oltre al maggior costo base, il 316L presenta ulteriori incertezze legate all'approvvigionamento. [426]

La scelta tra 304L e 316L spesso illustra un classico compromesso: bilanciare i requisiti prestazionali con i vincoli economici. Sebbene il 316L offra chiari vantaggi tecnici, è necessario valutare se tali vantaggi giustifichino i costi aggiuntivi e il rischio di approvvigionamento per ciascuna specifica applicazione.

A differenza di questi acciai inossidabili, l'acciaio al 9% di nichel offre una strada diversa, nata da una necessità storica. Questo materiale raggiunge un equilibrio tra prestazioni criogeniche e praticità di produzione. Questa lega può essere saldata con metodi convenzionali, semplificando la fabbricazione rispetto all'acciaio inossidabile. Sebbene

l'acciaio al 9% di nichel sia generalmente più conveniente dell'acciaio inossidabile, la sua natura specializzata introduce sfide nella catena di approvvigionamento. Fornitori limitati e tempi di consegna prolungati creano vulnerabilità che devono essere considerate nella pianificazione del progetto. [422]

Quando il peso diventa un importante vincolo progettuale, si può ricorrere alle leghe leggere, come le lege di alluminio. Ad esempio, l'alluminio 5083 svolge un ruolo di nicchia nelle applicazioni criogeniche, dove il peso ridotto ha la precedenza sull'isolamento termico. [427],[425] Il suo contenuto di magnesio (4-4,9%) rafforza la lega, preservandone al contempo un'eccellente duttilità a basse temperature. Con una densità pari a circa un terzo di quella dell'acciaio inossidabile, viene spesso scelto per applicazioni mobili o sistemi aerospaziali.

Tuttavia, la sua elevata conduttività termica (un punto di forza in altre applicazioni, come gli scambiatori di calore) diventa un punto debole nei serbatoi di stoccaggio, dove è essenziale ridurre al minimo le perdite di calore. Questo compromesso mostra una delle criticità nella progettazione criogenica: ciò che avvantaggia un'applicazione può ostacolarne un'altra.

L'alluminio presenta anche problematiche legate alla fabbricazione. Come dimostrato da Cueca et al. [428], la saldatura altera significativamente le proprietà meccaniche della lega, con degradazione nella zona termicamente alterata. Queste variazioni devono essere considerate in fase di progettazione, richiedendo spesso un trattamento termico post-saldatura o tolleranze di progettazione più conservative.

In scenari specializzati in cui anche gli acciai ad alte prestazioni risultano carenti, le leghe avanzate possono rappresentare un’alternativa, seppur costosa. L'Invar 36, noto per la sua bassissima dilatazione termica, è uno di questi materiali. La sua stabilità dimensionale lo rende ideale per sistemi critici per la precisione come utensili aerospaziali o strumentazione criogenica [429]. Tuttavia, a causa del suo costo elevato, viene raramente utilizzato nei sistemi di stoccaggio commerciali.

L'Inconel 625 svolge un ruolo altrettanto di nicchia. La sua eccezionale resistenza meccanica e alla corrosione ad alte temperature ne giustificano l'utilizzo in ambienti chimicamente aggressivi o sottoposti a forti sollecitazioni, come applicazioni marine, chimiche o aerospaziali, dove i materiali convenzionali potrebbero cedere. [430]

Sebbene questi materiali mostrino prestazioni impressionanti in condizioni di laboratorio, evidenziano una sfida ricorrente nella progettazione criogenica: il divario tra il potenziale di laboratorio e la fattibilità commerciale. Spingendo i confini del possibile, i materiali compositi offrono opportunità entusiasmanti, ma non ancora pienamente sfruttate. Ad esempio Wang et al. dell'UNSW hanno compiuto progressi nella mitigazione delle cricche di matrice nei compositi a temperature criogeniche. [431] Nel frattempo, lo sviluppo di serbatoi di stoccaggio dell'idrogeno di tipo IV e V evidenzia il potenziale per significativi risparmi di peso e miglioramenti delle prestazioni. [432]

Tuttavia, questi sistemi rimangono difficili da produrre. La mancanza di dati sul campo a lungo termine continua a rappresentare una barriera significativa all'adozione. Costi elevati, complessità produttiva e la mancanza di dati operativi consolidati limitano l'adozione dei serbatoi compositi ad applicazioni dove il risparmio di peso è un fattore critico, come nei settori aerospaziale e automobilistico. Queste barriere di costo limitano l'utilizzo di serbatoi compositi ad applicazioni in cui il risparmio di peso è essenziale, come i settori aerospaziale e automobilistico. [433]

Il problema della permeazione dell'idrogeno aggiunge un ulteriore livello di difficoltà. La ricerca di Kis et al. [434] ha dimostrato che i rivestimenti polimerici nei recipienti di tipo IV sono vulnerabili al collasso quando compromessi. I sistemi di tipo V, che eliminano completamente i rivestimenti, affrontano sfide di compatibilità ancora maggiori con l'esposizione all'idrogeno. [435]

Difficoltà legate alla raccolta delle informazioni

Oltre alle sfide fisiche e meccaniche della progettazione criogenica, uno dei problemi più persistenti da affrontare è la mancanza di dati affidabili e completi sulle proprietà dei materiali. Il Cryogenic Information Center osserva che la maggior parte della ricerca fondamentale è stata condotta tra il 1950 e il 1970, con molti dei dati risultanti ora frammentati e di difficile accesso. [436] I successivi sforzi per consolidare queste informazioni hanno fatto qualche progresso, ma permangono lacune significative. [437]

Questa sfida si aggrava quando si tratta di materiali più recenti e applicazioni specializzate. Mentre materiali ampiamente utilizzati come l'acciaio inossidabile 304L beneficiano di decenni di test e storia operativa, le alternative emergenti spesso non dispongono di database estesi. Anche quando i dati sono disponibili, Marquardt et al.

[437] hanno osservato che spesso sono in formati non facilmente utilizzabili per scopi ingegneristici, il che spesso costringe le organizzazioni a condurre test di convalida costosi e dispendiosi in termini di tempo, adattati ad applicazioni specifiche.

Queste lacune informative hanno implicazioni dirette per la selezione dei materiali. Gli ingegneri sono spesso costretti ad affidarsi a scelte progettuali conservative, non perché siano ottimali, ma perché sono note e affidabili. L'impegno e la spesa necessari per qualificare nuovi materiali vanno spesso oltre la portata dei progetti commerciali, costituendo un ulteriore ostacolo all'innovazione.

Parallelamente, dati accurati sui prezzi aggiungono un ulteriore livello di difficoltà. Sebbene i prezzi spot di mercato possano essere pubblicamente disponibili, i costi effettivi di approvvigionamento per i materiali di grado criogenico possono variare notevolmente. Questa variazione è dovuta a fattori quali contratti a lungo termine, quantitativi minimi d'ordine e un numero limitato di fornitori qualificati. Insieme, queste variabili introducono una notevole incertezza che deve essere affrontata attraverso un'attenta pianificazione degli approvvigionamenti.

Considerazioni su produzione e fabbricazione

Oltre ai vincoli sui dati, anche le realtà produttive influenzano le decisioni sui materiali nell'ingegneria criogenica. Anche materiali con proprietà di base ideali possono essere compromessi da processi di fabbricazione inadeguati. Ad esempio, la saldatura dell'alluminio 5083 richiede un controllo preciso dell'apporto termico e spesso un trattamento post-saldatura per preservare l'integrità meccanica. [428]

I sistemi compositi presentano una complessità ancora maggiore. La loro fabbricazione richiede attrezzature e processi specializzati che non sono comunemente disponibili. Lo sviluppo di tecnologie come il posizionamento automatico delle fibre (AFP) segna un passo avanti [435], ma l'elevato investimento di capitale crea barriere all'ingresso che riducono il numero di fornitori qualificati.

Il controllo qualità nella fabbricazione criogenica richiede test specialistici a bassa temperatura, spesso costosi e difficili da eseguire. Questo può diventare un collo di bottiglia nei processi di qualificazione e influenzare negativamente le tempistiche progettuali.

Realtà economiche e sfide di approvvigionamento

Oltre alle prestazioni e alla fabbricazione, i fattori economici diventano spesso l'elemento decisivo nella selezione dei materiali. L'approvvigionamento degli elementi di lega, come nichel, molibdeno e cromo, è concentrato presso un numero limitato di fornitori globali. Ciò crea vulnerabilità nella catena di approvvigionamento che incidono direttamente sia sui costi che sulla disponibilità. [438]

Come già osservato per gli acciai austenitici, le fluttuazioni del mercato degli elementi di lega possono compromettere la stabilità economica dei progetti. Le fluttuazioni dei mercati delle materie prime possono far variare i costi dei materiali in modo considerevole nell'arco di un anno. Queste oscillazioni imprevedibili possono avere gravi conseguenze sulla definizione del budget di progetto e sulla gestione del rischio. [439]

Inoltre, le problematiche legate all'approvvigionamento vanno oltre il prezzo. I materiali di grado criogenico spesso comportano quantità minime d'ordine, specifiche complesse e procedure di qualificazione dei fornitori. Il numero limitato di fornitori che soddisfano questi requisiti crea colli di bottiglia che devono essere previsti durante la pianificazione iniziale.

Prospettive future

Nonostante queste limitazioni, il settore continua a evolversi. I materiali per uso criogenico si stanno sviluppando in risposta sia alle esigenze tecniche che alle pressioni economiche. La spinta a ridurre il contenuto di nichel negli acciai mira a ridurre i costi e diversificare le catene di approvvigionamento. Allo stesso tempo, si stanno esplorando materiali compositi avanzati per consentire sistemi più leggeri ed efficienti, in particolare per applicazioni mobili o aerospaziali.

Tuttavia, l'innovazione in questo settore si scontra con una naturale tendenza alla prudenza. Le industrie che operano con sostanze criogeniche sono fortemente conservative, e il processo di validazione dei nuovi materiali è lungo. Ottenere l'approvazione normativa e costruire una storia di servizio richiede spesso decenni. Allo stesso tempo, considerazioni più ampie stanno iniziando a influenzare la selezione dei materiali. Le prestazioni del ciclo di vita, la riciclabilità e l'impatto ambientale vengono ora considerati insieme a fattori tradizionali come resistenza, costo e resistenza alla corrosione. [432]

Guardando al futuro, il settore dovrà trovare un attento equilibrio tra innovazione e affidabilità. Il rischio associato all'uso di materiali non ancora collaudati rimane spesso troppo alto per giustificarne l'impiego su larga scala, soprattutto in assenza di una solida documentazione operativa. Il successo in questo contesto richiederà non solo scelte tecniche rigorose, ma anche la gestione strategica dei vincoli normativi, economici e logistici.

La selezione dei materiali continuerà a richiedere un equilibrio tra valutazioni ingegneristiche e scientifiche, anche a causa delle informazioni spesso incomplete o poco accessibili sulle prestazioni dei materiali. Gli ingegneri devono trovare un attento equilibrio tra informazioni incomplete e vincoli pratici, preservando al contempo l'approccio cauto che si è storicamente dimostrato efficace in questo campo impegnativo. Questa realtà, sebbene frustrante dal punto di vista tecnico, riflette la complessa interazione di fattori che definiscono l'ingegneria criogenica nel mondo reale.

Scelta del materiale per la modellazione

Come emerso dalla discussione precedente, la selezione dei materiali in ambito criogenico è un processo complesso, ostacolato da significative lacune informative e da volatilità nei costi di approvvigionamento . Per superare queste criticità e fondare la successiva modellazione su basi solide, la scelta del materiale strutturale per il serbatoio è ricaduta sull'acciaio inossidabile **AISI 304L**. Tale decisione non deriva da una superiorità assoluta del materiale, ma dalla necessità metodologica di operare con dati tecnici e commerciali completi e affidabili, condizione che le alternative più esotiche o recenti non sempre garantiscono. Per quanto concerne la progettazione del recipiente esterno, sebbene sia tecnicamente possibile ricorrere a materiali meno nobili, si è optato per mantenere lo stesso acciaio del serbatoio interno. Questa scelta riflette una prassi comune osservata in serbatoi commerciali per applicazioni mobili, dove la standardizzazione del materiale semplifica il processo di fabbricazione e qualifica. In questo modo, si definisce un caso base rigoroso e rappresentativo, ideale per focalizzare l'analisi sull'ottimizzazione del sistema isolante.

4.1.3. I Materiali Isolanti: Gli Aerogel Presi in Esame

L'analisi dei materiali condotta in questa sezione è finalizzata a valutare le prestazioni di due soluzioni innovative: un aerogel melaminico e alcune miscele di aerogel con perlite espansa (AEP). Sebbene il loro impiego sia documentato prevalentemente nel settore dei materiali da costruzione, le proprietà intrinseche di questi composti, in particolare la ridotta conduttività termica e la maggiore robustezza rispetto all'aerogel puro, giustificano un'analisi esplorativa della loro idoneità in applicazioni diverse dal loro ambito originario, come quelle criogeniche. In tale prospettiva, questo studio mira a evidenziare i potenziali vantaggi e le criticità connesse al loro utilizzo in condizioni operative non convenzionali.

Al fine di disporre di un termine di confronto solido sono stati inoltre selezionati tre aerogel già disponibili sul mercato, così da inquadrare i materiali sperimentali in un contesto più ampio di riferimento.

La selezione dei materiali commerciali si è focalizzata su tre prodotti in grado di rappresentare segmenti di mercato distinti: una soluzione a basso costo (CryoFelt LD), una di fascia intermedia (ArmaGel DT) e una di alta gamma (Cryogel® Z). Tale campione, pur non esaustivo, è stato ritenuto rappresentativo per evidenziare come differenze nelle proprietà termofisiche e nei costi possano influenzare le strategie di isolamento, tema centrale di questa tesi.

4.1.3.1. Materiali commerciali

CryoFelt LD

CryoFelt LD è una coperta isolante in aerogel criogenico a bassa densità, concepita principalmente per l'isolamento termico di condotte e apparecchiature in esercizio a basse temperature, nonché in ambienti che richiedono elevati livelli di pulizia. È costituito da aerogel di silice nanoporosa (SiO_2) come materiale di base, combinato con fibre composite che ne migliorano la resistenza meccanica. [440]

In questa analisi il materiale è stato scelto per rappresentare l'opzione economicamente più accessibile, collocandosi quindi nel segmento a basso costo. [440]

Per quanto riguarda le proprietà termofisiche, CryoFelt LD presenta una densità compresa tra 110 e 150 kg/m³; ai fini della modellazione è stato assunto come riferimento un valore medio di 130 kg/m³. [440] L'intervallo di temperatura operativa è molto ampio,

estendendosi da –200 °C a +400 °C, e il materiale mantiene la propria flessibilità anche alle temperature criogeniche più estreme, caratteristica che ne facilita le fasi di installazione. [440] La conduttività termica dichiarata è pari a 0,019 W/(m·K) a 25 °C. [440] Sebbene questo valore non risulti pienamente rappresentativo delle reali condizioni operative, è stato utilizzato per garantire coerenza con i dati disponibili; la scelta è giustificata e discussa in dettaglio nel Capitolo 4.2.

Dal punto di vista della resistenza ambientale, CryoFelt LD possiede un grado di idrofobicità superiore al 99%, che assicura protezione contro l'infiltrazione di umidità e la formazione di brina; in presenza del rivestimento in alluminio tale protezione risulta ulteriormente rafforzata. [440] Il materiale è inoltre classificato come ignifugo di grado A, grazie alla natura inorganica delle sue componenti che elimina i rischi di incendio tipici degli isolanti organici espansi. [440]

ArmaGel DT

ArmaGel DT è un materiale isolante flessibile a base di aerogel, progettato con una barriera al vapore a permeabilità nulla, che ne garantisce l'efficacia anche in condizioni particolarmente severe. [441] È conforme alla normativa ASTM C1728, Tipo IV, Grado 1A, e risulta quindi idoneo sia per applicazioni criogeniche, sia per contesti caratterizzati da doppia temperatura, mantenendo al contempo una notevole flessibilità anche a valori estremamente bassi. [441]

In questa analisi è stato selezionato per rappresentare l'opzione di fascia intermedia, collocandosi dunque tra le soluzioni a basso costo e quelle di alta gamma.

Dal punto di vista termofisico, il materiale presenta una conduttività termica di 0,021 W/(m·K) a 24 °C, valore misurato sotto un carico compressivo di 1,5 kPa. La densità varia generalmente tra 160 e 240 kg/m³; per la modellazione si è assunto un valore medio pari a 200 kg/m³. L'intervallo di temperatura operativa copre valori compresi tra –196 °C e +250 °C, permettendo un impiego affidabile in una vasta gamma di condizioni termiche. [442]

Sul piano meccanico, ArmaGel DT si distingue per un'elevata flessibilità e per una resistenza alla compressione di 34,5 kPa con una deformazione del 10%. Per quanto riguarda la durabilità, il materiale è idrofobico, con un assorbimento d'acqua inferiore all'8%, ed è stato dimostrato non corrosivo nei confronti dell'acciaio. La sua reazione al

fuoco è conforme alle normative IMO Parte 2 e 5, garantendo un ulteriore livello di sicurezza per applicazioni industriali, in particolare nel settore oil & gas. [443]

ArmaGel DT si configura come una soluzione equilibrata: il suo costo intermedio riflette un compromesso tra accessibilità economica e prestazioni elevate, risultando particolarmente interessante per applicazioni industriali che richiedono affidabilità, sicurezza normativa e facilità di installazione.

Cryogel® Z

Cryogel® Z è un isolante industriale flessibile con barriera al vapore integrata, progettato specificamente per applicazioni sotto-ambientali e criogeniche. È conforme alla norma ASTM C1728, Tipo I, Grado 1B, e si distingue per l'elevata resilienza e flessibilità anche alle temperature criogeniche più estreme, oltre che per le sue proprietà idrofobiche. Queste caratteristiche lo collocano tra i materiali di riferimento per applicazioni industriali che richiedono prestazioni stabili e affidabili in condizioni operative complesse. [444]

Dal punto di vista termofisico, Cryogel® Z presenta una conduttività termica di 0,014 W/(m·K) [445]. È noto che a temperature inferiori la conduttività termica tenda a ridursi ulteriormente; tuttavia, per coerenza con il modello adottato, si è scelto di considerare il valore dichiarato a temperatura ambiente, evitando di introdurre approssimazioni non supportate da dati sperimentali.

Le sue proprietà meccaniche comprendono una resistenza alla compressione pari a 7,5 psi con una deformazione del 10% e 25,0 psi al 25% di compressione. In termini di interazione con l'ambiente, il materiale mostra un assorbimento di vapore acqueo inferiore all'1,1% in massa e una ritenzione d'acqua dopo immersione minore del 4%. Inoltre, i test ASTM C871 hanno confermato la non corrosività nei confronti dell'acciaio austenitico, aspetto particolarmente rilevante in applicazioni criogeniche e in infrastrutture metalliche. [444]

Per quanto riguarda l'intervallo operativo, Cryogel® Z può essere impiegato in un range compreso tra –200 °C e +200 °C, mantenendo prestazioni costanti e affidabili. [444] Dal punto di vista economico, il costo è generalmente più elevato rispetto agli altri aerogel commerciali, posizionandolo nella fascia alta del mercato per le soluzioni di isolamento ad alte prestazioni. Questa collocazione di prezzo riflette le prestazioni superiori e la

solidità delle certificazioni, rendendolo una scelta strategica laddove l'affidabilità e la sicurezza operativa hanno priorità rispetto ai costi. [445]

4.1.3.2. Materiali sperimentali

Aerogel melaminico

Gli aerogel a base di melamina costituiscono una categoria di materiali isolanti organici di crescente interesse, apprezzati in particolare per il miglioramento delle proprietà meccaniche e per la resistenza al fuoco che possono garantire. [446] La loro analisi risulta particolarmente rilevante in prospettiva criogenica, poiché permettono di indagare soluzioni alternative agli aerogel inorganici tradizionali, spesso penalizzati da intrinseca fragilità.

Una formulazione di rilievo è rappresentata dagli aerogel di poliimmide (PI) reticolati con melamina (ME), concepiti per superare i limiti tipici degli aerogel di poliimmide non modificati, quali la scarsa flessibilità e la fragilità strutturale. L'introduzione della melamina come reticolante idrosolubile consente di modulare in modo controllato la microstruttura del materiale, con un conseguente miglioramento significativo delle proprietà meccaniche. Tali aerogel PI-M presentano, ad esempio, una resistenza a compressione di circa 0,49 MPa e dimostrano una resilienza notevole: dopo dieci cicli di compressione al 50% di deformazione, la perdita di altezza si limita al 15%, mentre dopo dieci cicli all'80% di deformazione conservano ancora il 77% della resistenza compressiva iniziale. Sul piano termico, la stabilità è garantita fino a una temperatura di decomposizione di circa 390 °C, pur con una leggera riduzione dovuta all'inizio della degradazione della melamina intorno ai 314 °C. [446]

Un'ulteriore declinazione riguarda i compositi a base di resina melamina-formaldeide (MF), spesso combinata con nanoparticelle di aerogel di silice. In questo caso, la resina contribuisce a generare una struttura schiumosa, caratterizzata da bassa conduttività termica ed eccellente resistenza al fuoco, mentre le particelle di silice fungono sia da elemento isolante funzionale sia da stabilizzatore interfacciale. Tale configurazione consente un drastico abbassamento della conduttività termica, che può ridursi da 0,141 a 0,031 W/(m·K), accompagnato da un notevole incremento della coesione meccanica (fino a 0,41 MPa). [388]

La questione della combustibilità degli aerogel melaminici merita un chiarimento. Sebbene la natura organica della melamina possa suggerire una maggiore suscettibilità alla fiamma rispetto ai sistemi completamente inorganici, la melamina possa fungere essa stessa da agente ignifugo, grazie a meccanismi sinergici con elementi quali azoto e fosforo. A titolo esemplificativo, i compositi a base di alginato di sodio modificati con melamina e acido fitico (MEL-PA) hanno mostrato un incremento significativo dell'indice di ossigeno limitante (LOI), passato dal 21,5% al 48,8%, ottenendo inoltre la classificazione V-0 nei test UL-94. [447] Analogamente, gli aerogel di nanofibrille di cellulosa (CNF) modificati con MEL-PA esibiscono un comportamento autoestinguente una volta rimossa la fonte di fiamma e mantengono una significativa integrità strutturale. Pertanto, lungi dal rendere semplicemente i materiali "combustibili", l'integrazione della melamina può effettivamente contribuire in modo significativo al miglioramento delle loro proprietà ignifughe. [448]

Nel caso specifico di questa tesi, l'analisi si concentra su un aerogel melaminico di origine non divulgata, per il quale sono stati resi disponibili soltanto alcuni dati sperimentali mirati. Le informazioni utilizzate nella modellazione comprendono una conduttività termica misurata sperimentalmente a 10 °C, pari a 0.01261 W/(m·K), una densità di 110 kg/m³ e un costo stimato di 5500 €/m³.

Miscele aerogel-perlite

Le miscele di aerogel e perlite espansa (AEP) sono il risultato di una strategia di ingegneria dei materiali volta a capitalizzare i vantaggi complementari di entrambi i componenti, mitigando al contempo le loro limitazioni individuali, al fine di realizzare soluzioni isolanti termicamente efficienti ed economicamente sostenibili. La perlite espansa (EP) è un aggregato inorganico leggero ampiamente disponibile e di basso costo, apprezzato per la sua eccellente resistenza al fuoco, la stabilità chimica e le buone capacità di isolamento acustico. Tuttavia, la EP presenta una conduttività termica relativamente elevata (tipicamente 0,040-0,050 W/(m·K)) e un significativo assorbimento d'acqua (fino al 200-500% in peso), fattori che ne compromettono le prestazioni isolanti e la durabilità in ambienti umidi. L'aerogel, pur essendo un super-isolante con conduttività termica estremamente bassa e pronunciata idrofobicità, è penalizzato da un'elevata fragilità e costi elevati, che ne limitano l'ampia adozione nei materiali da costruzione. [449]

La concezione degli AEP implica il riempimento della struttura porosa dell'EP con nanoparticelle di aerogel di silice. In questa configurazione, l'EP funge da "vettore" o "scheletro" robusto, proteggendo l'aerogel fragile dagli urti meccanici e riducendo il rischio di rottura, che altrimenti comprometterebbe le proprietà meccaniche dei compositi. [450] Contestualmente, l'aerogel, con la sua eccezionale capacità isolante, diminuisce significativamente la conduttività termica dell'EP. Le conduttività termiche degli AEP sono state misurate in un intervallo di 0,031-0,036 W/(m·K) [451], registrando riduzioni del 14,7-31,8% rispetto alla EP non modificata. [452] La modifica della struttura porosa è profonda: la EP, originariamente macroporosa, acquisisce una tipica struttura mesoporosa, con volumi mesoporosi e aree superficiali specifiche (BET) degli AEP che sono da 100 a 280 volte e da 50 a 150 volte superiori a quelli della EP, rispettivamente. [449] Questo miglioramento della struttura porosa inibisce efficacemente il trasferimento di calore per conduzione e convezione. [452]

L'aerogel conferisce, inoltre, proprietà idrofobiche all'AEP, riducendo drasticamente l'assorbimento d'acqua, il che incrementa le prestazioni isolanti e la durabilità del composito in presenza di umidità. In termini di densità, il riempimento con aerogel comporta un aumento della densità apparente dell'AEP del 24-50% rispetto alla EP. Un aspetto fondamentale è la stabilità chimica dell'AEP, che implica l'assenza di reazioni chimiche tra aerogel ed EP durante il processo di composizione. [449]

Nonostante i notevoli vantaggi, l'applicazione degli AEP presenta alcune sfide. A causa dell'intrinseca bassa resistenza meccanica dell'aerogel, la resistenza delle singole particelle di AEP non subisce miglioramenti significativi rispetto alla EP. Inoltre, la natura fortemente idrofobica dell'aerogel può compromettere la compatibilità dell'AEP con le matrici cementizie inorganiche, risultando in una scarsa lavorabilità della miscela e nella formazione di lacune nella zona di transizione interfacciale, che possono ridurre la resistenza a compressione del composito finale. Tuttavia, tali problematiche possono essere mitigate mediante l'impiego di leganti specifici (come cemento-ceneri volanti-fumo di silice) o additivi modificanti la superficie (come KH550 o HPMC). La formazione occasionale di cristalli di NaCl, residuo del processo di sintesi, può leggermente aumentare la conduttività termica dell'AEP e comportare un rischio minimo di corrosione per l'acciaio in applicazioni di calcestruzzo armato, sebbene la quantità sia generalmente trascurabile. [449]

In sintesi, l'AEP costituisce un materiale composito promettente per l'isolamento termico in ambito edilizio e industriale, poiché offre un equilibrio tra efficacia isolante, protezione meccanica, idrofobicità e costi. L'AEP può essere impiegato in diverse forme, ad esempio come aggregato per malte isolanti (AEPM), che rispetto a malte tradizionali con sola EP mostrano una conduttività termica e un assorbimento d'acqua inferiori del 26,6% e 27,6%, rispettivamente, pur mantenendo una resistenza a compressione solo leggermente inferiore. Un'altra variazione nella preparazione riguarda l'adsorbimento sotto pressione di vuoto (AEP(VP)), che può migliorare le prestazioni isolanti rispetto all'adsorbimento a pressione ambiente (AEP(AP)). Questo approccio fornisce una valida alternativa ai materiali isolanti tradizionali e agli aerogel puri in molteplici applicazioni, dai pannelli ai calcestruzzi. [449]

Per quanto riguarda i compositi aerogel/perlite, si è scelto di procedere con un'analisi parametrica basata su due scenari ipotetici. Questo approccio permette di investigare l'influenza di diverse combinazioni di proprietà termofisiche e di costo sull'esito della modellazione. I due casi studio, di seguito denominati “AEP 0.015” e “AEP 0.030”, sono stati definiti come segue:

- AEP 0.015: Si assume una conduttività termica di 0.015 W/(m·K), una densità di 150 kg/m³ e un costo di riferimento pari a un terzo di quello dell'Aerogel Melaminico Sperimentale.
- AEP 0.030: Si ipotizza un materiale con prestazioni inferiori, caratterizzato da una conduttività e una densità doppie rispetto al caso A, ma con un costo significativamente ridotto, pari a un decimo di quello del materiale melaminico di riferimento."

4.1.4. Sistemi di isolamento sotto vuoto nei serbatoi criogenici di stoccaggio e trasporto per idrogeno liquido e gas naturale liquefatto

L'isolamento sotto vuoto nei serbatoi criogenici per il trasporto e stoccaggio è una soluzione sofisticata che sfrutta i principi di trasferimento termico per mantenere le temperature estremamente basse richieste per lo stoccaggio di LH_2 e GNL.

Principi fondamentali e classificazioni del livello di vuoto

I sistemi di isolamento sottovuoto eliminano il trasferimento di calore convettivo e riducono sostanzialmente la conduzione attraverso il gas residuo tra le pareti interne ed esterne del serbatoio. L'efficacia del sistema dipende fortemente dal livello di vuoto raggiunto: intervalli di pressione definiscono regimi di prestazioni con diverse conduttività termiche effettive. [453]

Il livello di vuoto può notevolmente influire sulle prestazioni dell'isolamento termico. Ad esempio, l'isolamento multistrato (MLI) mostra notevoli variazioni nelle prestazioni termiche dipendenti dalla pressione. Lisowski et al. riportano che l'MLI può raggiungere conduttività termiche fino a ~0,03 $mW \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ in condizioni di alto vuoto (inferiori a 10^{-3} Pa). [454]

Questa bassa dispersione termica deriva da numerosi strati altamente riflettenti che sopprimono la radiazione; le prestazioni sono massimizzate quando la pressione residua del gas è così bassa che il cammino libero medio molecolare supera di gran lunga la spaziatura tra gli strati. La sensibilità dell'MLI alla qualità del vuoto rende la sua efficacia massima laddove è possibile stabilire e mantenere un alto vuoto in modo affidabile. Con il peggioramento della qualità del vuoto, la conduzione e la convezione del gas residuo aumentano e la conduttività termica dell'MLI aumenta. Pertanto, mantenere un alto vuoto è essenziale per mantenere basso il boil-off e preservare le prestazioni dell'MLI, in particolare per applicazioni con LH_2 a lunga tenuta. [454]

Il vuoto medio (da $\approx 10^{-3}$ a 10^{-1} Pa) è un intervallo operativo comune per i sistemi di trasporto criogenico commerciali. In questo intervallo, le conduttività termiche MLI salgono tipicamente a circa 0,07–0,15 $mW \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, mentre i materiali di riempimento sfusi (ad esempio, perlite espansa) mostrano conduttività termiche intorno a 1,0–1,5 $mW \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$. Questo regime è particolarmente rilevante per i contenitori di trasporto e mobili, dove il raggiungimento del livello di vuoto ultra alto (~10^{-7} Pa) è spesso

impraticabile a causa della movimentazione, delle sollecitazioni meccaniche e della logistica di servizio. [453]

Il vuoto debole (da $\approx 10^{-1}$ a 10^{2} Pa) corrisponde in genere a condizioni di emergenza o di isolamento degradato. In questo caso, le prestazioni MLI possono deteriorarsi notevolmente (conduttività termica che sale a ~10–35 $mW \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$), mentre le prestazioni dei sistemi a base di perlite si degradano più moderatamente (≈8–15 $mW \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$).[393]

Architettura del serbatoio e considerazioni strutturali

La progettazione dell'architettura dei serbatoi criogenici isolati sottovuoto riflette un attento equilibrio tra prestazioni termiche e requisiti di integrità strutturale. La configurazione convenzionale a doppia parete prevede un recipiente a pressione interno che contiene il liquido criogenico, circondato da un involucro esterno che resiste alla pressione atmosferica contro lo spazio isolante evacuato. Questa configurazione richiede strutture di supporto dedicate che riducano al minimo i ponti termici, garantendo al contempo un'adeguata resistenza meccanica per sopportare carichi operativi, cicli termici e sollecitazioni durante il trasporto. Questi supporti devono garantire sia robustezza meccanica che isolamento termico, una combinazione che spesso guida la scelta di materiali e geometrie innovative. [153]

Recenti innovazioni nella progettazione dei serbatoi, in particolare per le applicazioni LH_2, hanno esplorato configurazioni alternative che affrontano i limiti delle geometrie sferiche convenzionali. Lo sviluppo di pannelli isolanti sottovuoto (VIP) rappresenta un progresso significativo, consentendo la costruzione di geometrie prismatiche o cilindriche che offrono un migliore utilizzo dello spazio per le applicazioni di trasporto. I sistemi VIP creano zone di vuoto compartimentate, in modo che il guasto di un pannello non comprometta l'intera barriera isolante. Questa compartimentazione non solo migliora la tolleranza ai guasti, ma può anche semplificare la manutenzione, poiché il degrado localizzato può essere affrontato senza depressurizzare o smontare l'intero sistema. [153]

Selezione dei materiali e gestione dei ponti termici

La selezione dei materiali isolanti e la gestione dei ponti termici sono sfide combinate che determinano le prestazioni globali del sistema. I sistemi MLI, costituiti da più schermi radianti separati da distanziatori a bassa conduttività, offrono migliori prestazioni termiche in condizioni ideali, ma sono altamente sensibili alla qualità dell'installazione e al mantenimento del vuoto. L'efficacia del MLI dipende fortemente dalla minimizzazione degli sforzi di compressione, effetti di bordo e penetrazioni, che possono aumentare la dispersione termica del 100% o più rispetto alle prestazioni teoriche. [455]

I materiali isolanti a riempimento sfuso comunemente utilizzati nelle applicazioni criogeniche, come la perlite espansa, presentano limitazioni specifiche quando sottoposti a cicli termici e degradazione del vuoto. Al contrario, le bolle di vetro (microsfere di vetro cave) hanno dimostrato notevoli prestazioni, con test sul campo che dimostrano che i serbatoi di stoccaggio isolati con bolle di vetro presentano una marcata riduzione dei tassi di evaporazione e delle perdite di calore rispetto a quelli che utilizzano perlite. La morfologia sferica delle bolle di vetro riduce al minimo la conduzione solida e la loro intrinseca resistenza alla compattazione sotto cicli termici attenua le sfide operative tipicamente riscontrate con la perlite, come l'aumento delle perdite di calore dovute a sedimentazione o compattazione. Inoltre, le bolle di vetro mantengono una conduttività termica effettiva inferiore e più stabile in un intervallo di livelli di vuoto, rendendole meno sensibili alle perdite di prestazioni in condizioni di vuoto degradate e favorendo una migliore efficienza e sicurezza a lungo termine nella progettazione di serbatoi criogenici. [456]

La gestione dei ponti termici richiede un'attenta analisi di tutte le penetrazioni e delle strutture di supporto che collegano i serbatoi interni ed esterni. Questi ponti termici possono compromettere in modo significativo le prestazioni del sistema, con tassi di perdita di calore attraverso le strutture di supporto che spesso rappresentano una frazione sostanziale dell'apporto termico totale. I progetti di supporto avanzati incorporano materiali a bassa conduttività e riducono al minimo l'area di contatto, fornendo al contempo un'adeguata capacità strutturale per i carichi operativi. Nelle applicazioni critiche, queste scelte progettuali vengono verificate sia attraverso analisi termiche computazionali che test di prototipi su scala reale per garantire che le prestazioni reali corrispondano alle previsioni teoriche. [457]

Approcci alternativi e sistemi senza vuoto

Sebbene l'isolamento sottovuoto rimanga il metodo principale per ottenere le più basse conduttività termiche nelle applicazioni di serbatoi criogenici, le coperte in aerogel rinforzati con fibre si sono affermati come valide alternative, in particolare per lo stoccaggio di GNL a pressione atmosferica. Sambucci et al. forniscono un'analisi tecnica approfondita, dimostrando che Cryogel® Z, un materassino in aerogel rinforzato con fibre, offre prestazioni termiche prossime a quelle dei sistemi convenzionali in perlite sotto vuoto (circa 10-15 mW/m·K per uno spessore standard dello strato isolante) senza richiedere condizioni di vuoto. Di conseguenza, i serbatoi isolati con coperte in aerogel evitano la complessità strutturale e la manutenzione intrinseche dei sistemi isolati sotto vuoto, consentendo una progettazione semplificata, minori vincoli di installazione e una riduzione del peso totale del sistema. Questi vantaggi sono particolarmente interessanti per le operazioni di GNL mobili o offshore, dove l'accesso per la manutenzione può essere limitato e la riduzione del peso è fondamentale per l'efficienza. [62]

Sebbene l'isolamento sottovuoto domini la pratica criogenica, i sistemi a pressione atmosferica sono pertinenti per il GNL poiché la sua temperatura di stoccaggio di circa -162 °C è meno rigorosa di quella dell'LH_2. Ciò consente una gestione del calore accettabile con isolamenti più spessi e non sottovuoto. Lisowski e Lisowski riportano che le schiume poliuretaniche utilizzate per il GNL presentano conduttività termiche nell'intervallo 35-55 mW/m·K e sono riconosciute come rigide e infiammabili, il che ne limita l'idoneità a servizi meno impegnativi in cui l'assenza di vuoto e la costruzione semplificata sono prioritarie rispetto alla minima perdita di calore. [454]

Il confronto tra sistemi sottovuoto e non sottovuoto rivela compromessi fondamentali tra prestazioni termiche, complessità del sistema e affidabilità operativa. Sebbene i sistemi sottovuoto offrano prestazioni termiche superiori, richiedono tecniche di costruzione specializzate, manutenzione continua e presentano modalità di guasto a singolo punto che possono compromettere interi sistemi. Le alternative non sottovuoto offrono una costruzione e un funzionamento semplificati, ma richiedono uno spessore di isolamento maggiore e accettano tassi di perdita di calore più elevati. Nella pratica progettuale, la scelta tra i due è spesso guidata da un equilibrio tra costi del ciclo di vita, tassi di evaporazione accettabili e ambiente operativo.

Sfide operative e manutenzione del vuoto

L'affidabilità operativa dei sistemi di isolamento sottovuoto dipende fondamentalmente dal mantenimento di livelli di vuoto adeguati per tutta la vita utile dell'impianto. Il degrado del vuoto si verifica attraverso molteplici meccanismi, tra cui la permeazione attraverso guarnizioni e saldature, il degassamento dalle superfici interne e dai materiali isolanti e il danneggiamento meccanico dell'involucro sottovuoto. Il tempo necessario per raggiungere le condizioni iniziali di vuoto può avere un impatto significativo sui tempi di costruzione, con tempi di svuotamento che vanno da giorni a settimane a seconda del contenuto di umidità dell'isolamento e della pulizia della superficie. Il mantenimento di questo livello di vuoto è fondamentale per preservare le prestazioni dell'isolamento e ridurre al minimo le perdite per evaporazione. [458]

Queste limitazioni operative hanno stimolato la ricerca continua di materiali isolanti alternativi che offrano una migliore ritenzione del vuoto e una ridotta sensibilità alle condizioni ambientali. Aerogel e bolle di vetro sono tra gli sviluppi più promettenti per le future tecnologie di isolamento dei serbatoi criogenici. Questa valutazione si basa direttamente sull'analisi tecnica di Sambucci et al., che hanno esaminato in dettaglio il comportamento termico e fisico dei sistemi a base di perlite. [62]

La perdita di vuoto nello strato isolante è un’eventualità non trascurabile per la progettazione dei serbatoi di LH_2, poiché l'improvviso aumento del flusso di calore esterno determina una rapida autopressurizzazione e un'elevata evaporazione, che devono essere gestite in sicurezza mediante dispositivi di sfiato e di sicurezza opportunamente dimensionati. I test di perdita di vuoto sui serbatoi di LH_2 per autoveicoli, come riportato da Rybin et al [459], dimostrano esplicitamente che le interruzioni intenzionali sia la pericolosità che l'efficacia del vuoto portano a rapidi aumenti di pressione, all'attivazione di dispositivi di sicurezza a stadi e allo scarico controllato tramite il sistema di sfiato per prevenire la sovrapressione. Questi risultati confermano delle funzioni protettive compartimentate in condizioni di isolamento degradato. Tali test sottolineano l'importanza della ridondanza e dei margini di sicurezza nei sistemi criogenici isolati sottovuoto, in particolare nelle applicazioni mobili e automobilistiche.

4.1.5. Supporti per i serbatoi e la scelta del G10

I sistemi di supporto per i serbatoi interni dei contenitori criogenici rappresentano elementi di fondamentale importanza e, al contempo, di notevole complessità nella gestione termica dei sistemi di stoccaggio dell'idrogeno liquido (LH_2) e del gas naturale liquefatto (GNL). La loro funzione primaria consiste nel garantire la stabilità meccanica e l'integrità strutturale del serbatoio interno, operando sotto la stringente e intrinsecamente paradossale condizione di minimizzare il flusso di calore parassita tra l'ambiente esterno e il contenuto criogenico. La difficoltà di questo compito diventa evidente se si considerano le estreme differenze di temperatura in gioco: l'idrogeno liquido è mantenuto a circa −253 °C (20 K), mentre il gas naturale liquefatto è stoccato a circa −161 °C (112 K). Tali condizioni generano gradienti termici che, nel caso dell'LH_2, possono superare i 270 K. In questo scenario anche minimi ponti termici diventano determinanti per le prestazioni complessive. [460]

Il concetto di ponte termico emerge, dunque, come la problematica centrale nella progettazione dei supporti. Sebbene siano elementi strutturali indispensabili, essi creano percorsi conduttivi inevitabili che aggirano il sistema di isolamento primario. Questo fenomeno si manifesta perché le strutture di supporto, nonostante l'impiego di materiali a ridotta conduttività termica, mantengono una continuità fisica tra le zone calde e fredde della struttura. creando un canale diretto di conduzione che aggira l'architettura isolante, progettata proprio per ridurre tale trasferimento.

La letteratura recente conferma l'impatto critico di questi fenomeni. Aasen et al. [460], ad esempio, hanno dimostrato come i supporti possano favorire la formazione di "cold spots" all'interno del serbatoio. Queste zone localizzate intensificano il trasferimento di calore e possono portare alla formazione di ghiaccio o alla condensazione dell'aria, con rischio di cristallizzazione di ossigeno e azoto e conseguenti sollecitazioni termiche o problemi di sicurezza. È stato inoltre osservato che il trasferimento di calore risulta più sensibile alle perturbazioni sul lato caldo del materiale che non su quello freddo. Ciò rende particolarmente importante selezionare materiali con bassa conduttività anche a temperature intermedie, come nel caso dei serbatoi di LH_2.

Le implicazioni di un supporto progettato in modo inadeguato vanno quindi ben oltre la semplice dispersione energetica. Un eccessivo flusso di calore accelera i tassi di boil-off, riducendo l'efficienza del sistema, la durata dello stoccaggio e i margini di sicurezza. Per

l’LH_2, anche un minimo apporto di calore è sufficiente per far crescere rapidamente la pressione interna. Questo aspetto è cruciale in applicazioni mobili e marittime, dove i tempi di stoccaggio sono lunghi e le condizioni operative severe. In ambito marittimo, ad esempio, durante il trasporto intercontinentale di LH_2, l’ingresso di calore attraverso i supporti può compromettere la qualità del carico e generare pericoli operativi dovuti a pressioni non controllate. In questi casi, i dispositivi di sicurezza come le valvole di sfogo devono intervenire, con conseguenti perdite di prodotto e riduzione del periodo di dormienza. [418]

Analogamente, nei sistemi terrestri per veicoli pesanti, i ponti termici riducono la dormienza del combustibile e aumentano la frequenza delle operazioni di sfiato. Come già evidenziato in precedenza, questa sensibilità dell’LH_2 richiede una progettazione particolarmente accurata dell’isolamento e dei supporti. [418]

Tipologie di progettazione e considerazioni geometriche

La configurazione geometrica dei supporti per serbatoi criogenici riflette un equilibrio sofisticato tra le stringenti esigenze strutturali e gli obiettivi di ottimizzazione termica. I supporti si sono evoluti da semplici configurazioni a montanti verso sistemi più complessi, che impiegano materiali avanzati e strategie geometriche per minimizzare la conduttività termica pur mantenendo l'integrità strutturale. La selezione della topologia dipende in modo critico dalle dimensioni del serbatoio, dall'ambiente operativo e dalle specifiche esigenze di trasporto, che possono variare sensibilmente tra applicazioni marittime su larga scala, veicoli terrestri pesanti e sistemi spaziali. [460]

Le configurazioni a montanti discreti (strut) rappresentano un approccio consolidato, con elementi posizionati strategicamente attorno alla circonferenza del serbatoio. Questa disposizione riduce l'area trasversale disponibile per la conduzione del calore e distribuisce i carichi in modo da evitare concentrazioni di stress. La loro efficacia dipende soprattutto dall’ottimizzazione della geometria del singolo elemento, in particolare dal rapporto lunghezza-area che regola la conduttanza termica. [460]

I sistemi a montante cilindrico o tubolare offrono un’alternativa, garantendo percorsi di carico più diretti e una maggiore resistenza al carico di punta. In questo caso, il fattore critico diventa la resistenza all’instabilità sotto carichi elevati, che cresce con le dimensioni del serbatoio. Secondo ricerche della NASA, per serbatoi di grandi

dimensioni i supporti cilindrici possono superare le configurazioni a strut oltre determinate soglie, poiché il carico critico aumenta favorevolmente con le dimensioni. Un ulteriore vantaggio è la possibilità di integrare sistemi di intercettazione del calore che sfruttano il gas di boil-off (BOG). In condizioni ottimali, lo scambio termico in controcorrente attraverso la struttura di supporto – ad esempio mediante un tubo elicoidale per il passaggio del gas – può ridurre la perdita conduttiva anche dell'80–90%. [460]

Si tratta di un risultato notevole, se si considera che i supporti possono costituire una delle principali vie di ingresso di calore nel sistema. La scelta dei materiali è un ulteriore elemento determinante, poiché occorre bilanciare resistenza meccanica e bassa conduttività termica. Tra i materiali comunemente utilizzati figurano i compositi criogenici come G-10CR e G-11CR e le plastiche rinforzate con fibre di vetro (GFRP), particolarmente apprezzate in configurazioni a sella. L'acciaio inossidabile 316 (SS316) rimane rilevante per serbatoi interni e strutture di supporto cilindriche (skirt), grazie alla compatibilità con l'idrogeno e ai risultati positivi dimostrati in progetti NASA. [460]

Le architetture a sospensione, tipiche delle applicazioni LH_2, rappresentano un approccio ingegneristico più avanzato. Basate su sistemi a trazione, esse minimizzano i carichi compressivi e consentono l'uso di principi cinematici, indispensabili per gestire le variazioni dimensionali dovute alle temperature estreme. [461] In questo contesto, i supporti a sella distribuiscono i carichi su superfici ampie e permettono lo scorrimento controllato per assorbire contrazioni ed espansioni. Un esempio emblematico è offerto dal trasportatore di idrogeno liquefatto sviluppato da Kawasaki, che utilizza selle in GFRP. La scelta del materiale consente sia di contenere i flussi termici sia di gestire lo spostamento relativo tra serbatoio interno e guscio esterno. [462] Questo approccio dimostra la necessità di accomodare le deformazioni termiche per evitare vincoli eccessivi o stress che potrebbero compromettere l'integrità della struttura. [460]

Il bilanciamento tra ottimizzazione termica e resistenza meccanica diventa ancora più complesso nelle applicazioni mobili. Le cisterne stradali per il trasporto di GNL, ad esempio, devono sopportare carichi dinamici derivanti dal movimento del veicolo senza compromettere l'efficienza dell'isolamento. Questo ha portato a sviluppare design ibridi che combinano elementi in acciaio con barriere composite. Lisowski e Lisowski [61] descrivono un sistema con staffe in acciaio e inserti compositi che limita le perdite di

calore a soli 36 W per un serbatoio da 25 m^3, pur rispettando i requisiti meccanici del trasporto su strada. Questo esempio mette in luce come, nella pratica, sia spesso necessario accettare un compromesso tra pure prestazioni termiche e requisiti operativi reali. [460]

La selezione dei materiali per i supporti dei serbatoi criogenici è di fondamentale importanza, poiché richiede l'ottimizzazione simultanea delle caratteristiche termiche, meccaniche e di fabbricazione. [453] Le temperature operative estreme tipiche delle applicazioni con idrogeno liquido (LH_2, −253 °C / 20 K) e gas naturale liquefatto (GNL, −161 °C / 112 K) [458] escludono gran parte dei materiali strutturali convenzionali. Questo limite è dovuto soprattutto alla suscettibilità alla frattura fragile, regolata dalla temperatura di transizione duttile-fragile (DBTT), che rende molti acciai ferritici inaffidabili al di sotto di 77 K. [453] A ciò si aggiungono i problemi legati alla stabilità dimensionale e alla variazione delle proprietà sotto cicli termici estremi, che possono compromettere la durata operativa del materiale. [463]

Gli acciai inossidabili austenitici, come AISI 304 e AISI 316, rimangono tra le soluzioni più utilizzate grazie all'eccellente resistenza alla corrosione e alla capacità di mantenere buona tenacità anche a 20 K. [418] Tuttavia, la loro conduttività termica costituisce un limite rilevante: tra 20 K e 293 K l'SS316 presenta valori compresi fra 8 e 15 W/(m·K), [463] cioè oltre un ordine di grandezza superiori rispetto ai migliori compositi disponibili. [61] Per confronto, materiali come il G10 o il G10-CR raggiungono valori eccezionalmente bassi, dell'ordine di 0.012 W/(m·K) a temperature criogeniche. [464]

Questa penalità termica degli acciai impone precise scelte progettuali: o ridurre drasticamente la sezione trasversale dei supporti – indebolendo però la capacità portante – oppure allungare i percorsi conduttivi, aumentando complessità e massa. [61]

Per superare tali limiti, negli ultimi anni si è affermato l'uso di compositi rinforzati con fibre, che offrono un mix favorevole di resistenza specifica elevata e bassissima conduttività. In particolare, i laminati vetro-epossidici come il G10 sono noti per la combinazione tra isolamento termico ed integrità strutturale. Il G10-CR, in particolare, viene spesso scelto come isolante per supporti criogenici proprio grazie al valore documentato di conduttività molto basso. [458] In altre parole, questi materiali permettono di ottimizzare contemporaneamente i percorsi meccanici e termici del sistema di supporto.

Altri compositi, come quelli a base di fibra di carbonio, offrono resistenze e rigidezze ancora superiori, con il vantaggio di ridurre la massa delle strutture. Tuttavia, la loro anisotropia e le difficoltà di integrazione con l'isolamento termico rendono più complessa la progettazione. [271]

Un aspetto particolarmente interessante dei compositi vetro-epossidici è l'andamento della conduttività in funzione della temperatura. Per il G10-CR, ad esempio, i valori passano da circa 0.6905 W/(m·K) a 300 K a soli 0.0097 W/(m·K) a 4 K, in direzione normale. [464] Questa progressiva riduzione rende il materiale particolarmente efficace nelle zone più fredde, dove il controllo del flusso termico è cruciale per limitare i tassi di boil-off.

La scelta del G10

I laminati epossidici rinforzati con fibra di vetro, in particolare la famiglia G10, si sono affermati come soluzione di riferimento per i supporti dei serbatoi criogenici, grazie a decenni di utilizzo e perfezionamento costante. Il composito è costituito da strati multipli di fibra di vetro E intrecciata impregnati con resine epossidiche appositamente formulate, dando origine a una struttura laminata stabile e resistente lungo tutto l'intervallo di temperatura criogenico. Il processo produttivo prevede un attento controllo del posizionamento delle fibre, dell'impregnazione della resina e delle condizioni di polimerizzazione, così da garantire proprietà uniformi e minimizzare difetti. La fibra intrecciata assicura rinforzo multidirezionale, mentre la matrice epossidica trasferisce i carichi e protegge l'insieme dall'ambiente. La variante di grado criogenico, G10-CR, impiega resine modificate in grado di mantenere tenacità e flessibilità vicino allo zero assoluto, evitando la fragilità che affligge molti polimeri in condizioni estreme. [463]

Dal punto di vista termo-fisico, il G10-CR offre vantaggi distintivi. Si tratta di un composito a matrice epossidica senza alogeni con rinforzo in fibra di vetro, noto per la bassa conduttività e l'ottima resistenza meccanica anche a temperature molto basse. [464] La conduttività presenta una marcata anisotropia: nella direzione normale (perpendicolare al tessuto) i valori sono molto più bassi rispetto alla direzione dell'ordito. A 77 K, ad esempio, la conduttività nella direzione normale può scendere fino a circa 0,1 W/(m·K). [464] In altre parole, il materiale riduce il flusso di calore proprio dove l'isolamento è più critico, migliorando l'efficienza complessiva del sistema. [465]

Il comportamento meccanico a basse temperature è altrettanto rilevante. I moduli elastici (Young, taglio e massa) aumentano con il raffreddamento, conferendo al materiale una maggiore rigidezza. [466] Questo consente di ridurre la sezione dei supporti senza perdere capacità portante, ma al prezzo di una potenziale maggiore fragilità, che richiede un'attenta scelta della formulazione. Alcune varianti, come gli Epoxyglas criogenici Lamitex, sono sviluppate proprio per mitigare questo effetto, garantendo prestazioni anche con gas liquidi. Studi mostrano in generale un incremento significativo delle proprietà meccaniche del G10-CR fino a 4 K, con buona resistenza a trazione, flessione e impatto. [466] Il coefficiente di dilatazione termica, relativamente basso e anisotropo, può essere sfruttato in fase progettuale per ridurre le sollecitazioni termiche. [465]

Un ulteriore punto di forza è la stabilità sotto cicli termici ripetuti. Il G10 mostra deformazioni permanenti minime e nessun degrado significativo dopo cicli di raffreddamento e riscaldamento. [466] Questa stabilità dimensionale permette di mantenere accoppiamenti precisi e tolleranze strette lungo tutto il ciclo operativo, evitando fenomeni di bloccaggio o stress indesiderati. [467]

Da un punto di vista progettuale, il G10 è particolarmente adatto anche per la modellazione numerica. La disponibilità di banche dati estese, come quella del NIST, che fornisce curve dettagliate per conduttività, calore specifico ed espansione termica, consente simulazioni accurate in MATLAB o con altri codici numerici. [464] Questo patrimonio di dati, unito a pratiche progettuali consolidate, rende possibile prevedere le prestazioni con elevata affidabilità.

Sul piano produttivo, il materiale offre vantaggi concreti. Il processo di laminazione a caldo produce barre, lastre e tubi standardizzati, facilmente lavorabili in geometrie complesse con tolleranze strette. [463] Tale versatilità, unita al costo relativamente contenuto, ha favorito la sua diffusione anche rispetto ad alternative come l'acciaio inossidabile.

Le proprietà intrinseche del G10 – bassa conduttività, stabilità dimensionale, resistenza chimica – ne garantiscono l'impiego affidabile in ambienti estremi. [465] In particolare, la scarsa capacità di assorbire umidità e l'ottima resistenza agli agenti corrosivi lo rendono idoneo ad applicazioni in contesti marini o umidi. [463] Questo spiega perché, pur esistendo materiali con conduttività ancora più bassa, il G10 rappresenta un compromesso ottimale tra prestazioni, affidabilità e facilità di produzione.

In termini ingegneristici, l'impiego del G10 nei sistemi di supporto richiede una valutazione attenta delle interfacce termiche e meccaniche. La contrazione del serbatoio interno (ad esempio, acciaio inossidabile con 3 mm/m a T criogeniche) deve essere compensata rispetto al guscio esterno, stabile a temperatura ambiente. [271] Per questo si usano spesso interfacce graduate che distribuiscono i gradienti termici su lunghezze maggiori, riducendo gli shock e le concentrazioni di stress. [460]

Attraverso questa integrazione di scienza dei materiali, analisi termica e ingegneria strutturale, il G10 si è consolidato come materiale di riferimento per i supporti criogenici. [465] Il perfezionamento continuo, favorito da strumenti avanzati come FEM e CFD e da dati sempre più accurati sulle proprietà, ne conferma il ruolo nelle tecnologie di nuova generazione per lo stoccaggio di idrogeno e gas naturale. [460]

4.2. Formulazione del modello matematico

Per analizzare e confrontare in modo quantitativo le prestazioni dei diversi materiali isolanti a base di aerogel, è stato sviluppato un modello matematico con l'utilizzo del software MATLAB. Questo modello simula il comportamento termo-economico di un serbatoio criogenico per il trasporto e lo stoccaggio di idrogeno liquido (LH_2) e gas naturale liquefatto (GNL). L'approccio adottato si basa sull'analogia della resistenza termica per calcolare il trasferimento di calore in condizioni operative stazionarie. Il modello è stato progettato per essere scalabile e robusto, consentendo un'analisi parametrica dettagliata al variare dello spessore dell'isolante, al fine di identificare lo spessore ottimale.

4.2.1. Ipotesi e semplificazioni fondamentali

Alla base di ogni modello di simulazione vi è una serie di ipotesi e semplificazioni necessarie per rendere il problema computazionalmente trattabile, pur mantenendo un'elevata fedeltà fisica. Di seguito sono elencate e giustificate le assunzioni fondamentali adottate in questo lavoro.

Regime Stazionario (Steady-State)

L'analisi è stata condotta interamente in condizioni di regime stazionario. Si assume che le temperature ambiente ed interna al serbatoio, così come le proprietà dei materiali, rimangano costanti nel tempo. Sebbene i processi reali di stoccaggio e trasporto includano fasi transitorie (es. raffreddamento iniziale, variazioni di temperatura esterna), l'obiettivo primario di questo studio è confrontare le prestazioni intrinseche dei materiali isolanti in condizioni operative tipiche e prolungate. Dovendo sviluppare un modello versatile e scalabile, applicabile a un'ampia gamma di dimensioni di serbatoio, da quelli per veicoli terrestri fino a quelli per il trasporto navale, un approccio stazionario si è rivelato la scelta più robusta e strategica.

L'analisi stazionaria rappresenta la condizione di riferimento per valutare l'efficienza dell'isolamento nel lungo periodo ed è una pratica standard in studi comparativi di questo tipo, semplificando notevolmente il modello senza compromettere la validità del confronto. Data la natura esplorativa e comparativa di questa tesi, l'adozione di modelli più complessi, come le simulazioni fluidodinamiche computazionali (CFD) per analisi transitorie costituirebbe un'analisi sproporzionata rispetto agli obiettivi, poiché

richiederebbe ipotesi forti su profili di carico termico e missione specifici, con rischio di introdurre variabilità non controllata e ridurre la confrontabilità tra materiali. La semplificazione a regime stazionario, quindi, non solo è giustificata, ma è funzionale all'obiettivo di ottenere risultati chiari, confrontabili e scalabili, senza compromettere la validità del confronto.

Geometria Esterna Fissa

La modellazione prende come ipotesi di base la modellazione di un serbatoio di "tipo C", caratterizzato da un corpo cilindrico con estremità emisferiche. Le dimensioni esterne del serbatoio sono input fissi e predefiniti, variabili in funzione del tipo di serbatoio considerato, e rappresentano l'ingombro massimo che non può essere superato. Lo spessore dell'isolante cresce progressivamente verso l'interno, con conseguente riduzione del volume utile del serbatoio interno.

Questa scelta riflette uno scenario progettuale estremamente realistico, dove i serbatoi devono essere conformi a vincoli dimensionali standardizzati, come quelli imposti dai container ISO T75, largamente adottati nel settore del trasporto criogenico. Pertanto, il problema progettuale si trasforma da "realizzare il miglior serbatoio possibile" a "ottimizzare il sistema di isolamento termico per un ingombro esterno fisso", che costituisce l'obiettivo fondamentale di questo lavoro di tesi.

Il serbatoio di tipo C è preferito in molte applicazioni industriali per la sua vantaggiosa combinazione di efficienza termica e comportamento strutturale. Rispetto ad altre configurazioni meno regolari o a spigoli vivi, questa forma minimizza le concentrazioni di sollecitazioni meccaniche, facilitando un migliore comportamento sotto pressione e contribuendo a una migliore distribuzione del carico interno. A livello termico, la geometria priva di spigoli e la presenza di calotte emisferiche riducono le perdite di calore rispetto a serbatoi dalle estremità più piatte o complicate, posizionando il tipo C come la soluzione più efficiente dopo il serbatoio sferico, spesso considerato idealmente ottimale ma meno pratico per via delle dimensioni e della complessità di produzione.

Per semplicità modellistica, uniformità delle analisi e scalabilità del modello su varie dimensioni, in questo studio si è deciso di adottare sempre la geometria tipo C. Questa scelta consente di mantenere un modello integrato, semplice e confrontabile, evitando la complessità di formule e calcoli necessari per forme più complesse con fondi più piatti

(es. torosferici o ellittici) che richiederebbero un approccio con strumenti diversi. Tali semplificazioni risultano particolarmente utili poiché permettono una valutazione coerente e robusta su una vasta gamma di applicazioni, senza compromettere la validità comparativa dei risultati.

In conclusione, la rappresentazione del serbatoio di tipo C fornisce una base efficace e metodologicamente solida per lo studio delle prestazioni di isolamento termico, rappresentando un compromesso ben bilanciato tra complessità geometrica, fattibilità ingegneristica ed aderenza a condizioni operative reali.

Trasferimento di Calore Monodimensionale (1D)

Il flusso di calore attraverso gli strati del serbatoio (parete esterna, isolante, parete interna) è stato modellato come puramente radiale. In un serbatoio di tipo C la differenza di temperatura tra interno ed esterno genera un gradiente radiale di diversi ordini di grandezza superiore a quello assiale. Il calore segue il percorso di minima resistenza, attraversando il ridotto spessore degli strati anziché propagarsi lungo la lunghezza del cilindro; pertanto, il trasferimento assiale è qui trascurato.

In corrispondenza di discontinuità geometriche, come le connessioni dei supporti strutturali, possono manifestarsi effetti termo–multidimensionali locali. Tuttavia, l'analisi di tali fenomeni richiederebbe modelli numerici avanzati (es. metodi agli elementi finiti), la cui implementazione esula dagli obiettivi di questa tesi. Poiché lo scopo primario è una valutazione comparativa delle prestazioni globali di vari materiali isolanti su una geometria idealizzata, il modello 1D costituisce il miglior compromesso tra accuratezza ingegneristica e complessità computazionale. [468]

Proprietà Termofisiche Costanti

Le proprietà dei materiali (conduttività termica, densità, etc.) sono state considerate costanti e indipendenti dalla temperatura.

Sebbene le proprietà termiche dei materiali, in particolare a temperature criogeniche, mostrino una certa dipendenza dalla temperatura, l'utilizzo di valori medi o rappresentativi è un'approssimazione largamente accettata in analisi ingegneristiche di primo livello. Questa scelta è stata anche dettata dalla limitata e talvolta disomogenea disponibilità di dati sperimentali, specialmente per quanto riguarda la conduttività termica

dei materiali isolanti a temperature criogeniche. Spesso, le schede tecniche dei produttori forniscono questo valore solo a temperatura ambiente (es. 10-20 °C).

Poiché è noto che la conduttività termica dei materiali isolanti diminuisce al diminuire della temperatura, l'utilizzo del valore a temperatura ambiente per calcolare il flusso di calore verso un fluido criogenico rappresenta un approccio volutamente conservativo. In questo modo, il modello opera in uno scenario termicamente più gravoso di quello reale, sovrastimando deliberatamente le perdite per Boil-Off. Qualsiasi performance calcolata può quindi essere considerata una stima "al peggio", garantendo che i risultati ottenuti siano a favore della sicurezza e della prudenza progettuale.

Questa scelta evita la complessità di calcoli iterativi o l'implementazione di funzioni di correlazione complesse, mantenendo al contempo un'accuratezza sufficiente per gli scopi comparativi della tesi.

Assenza del grado di sottovuoto

Il modello non considera la presenza di un'intercapedine sottovuoto tra il serbatoio interno ed esterno. Si assume che l'aerogel riempia lo spazio in presenza di aria a pressione atmosferica.

Questa scelta è stata deliberata per due ragioni principali:

1. Obiettivo Metodologico: Lo scopo primario della tesi è isolare e confrontare le prestazioni termiche intrinseche dei materiali isolanti. L'inclusione del vuoto introdurrebbe modalità di trasferimento di calore parallele e complesse (come l'irraggiamento tra le pareti e la conduzione attraverso il gas residuo) che, sebbene cruciali in molti design ad alte prestazioni, maschererebbero il contributo specifico della conduttività termica del materiale in esame. Questa semplificazione permette quindi un confronto diretto e "pulito" delle sole prestazioni degli aerogel.
2. Rilevanza Pratica: Sebbene l'isolamento sottovuoto offra le massime prestazioni, la sua realizzazione e, soprattutto, il suo mantenimento nel tempo in condizioni operative reali possono essere tecnicamente complessi e costosi. Un'analisi delle performance in assenza di vuoto è quindi rilevante per valutare l'efficacia dei materiali in scenari progettuali più semplici o come base per analizzare i guasti del sistema di vuoto.

È importante sottolineare che, come i risultati dell'analisi dimostreranno in seguito, per criogeni a bassissima temperatura come l'idrogeno liquido (LH_2), il raggiungimento di bassi tassi di Boil-Off rende l'adozione di un sistema a vuoto quasi imprescindibile. Questo studio, quindi, fornisce una baseline fondamentale che quantifica l'efficacia del solo materiale isolante, un dato essenziale per poter poi, in una fase successiva, valutare l'ulteriore e significativo beneficio apportato da un sistema a vuoto.

Supporti Strutturali Idealizzati

I supporti criogenici che collegano il serbatoio interno a quello esterno sono stati modellati come semplici elementi cilindrici, la cui funzione principale è la conduzione termica. La scelta del materiale G10 per i supporti, ampiamente descritto nel Capitolo 4.1.5, è dovuta sia alla sua diffusione industriale sia alla buona disponibilità di dati termomeccanici sperimentali, che ne facilitano una modellazione affidabile. Sebbene esistano alternative tecnologiche con prestazioni superiori o inferiori, la mancanza di specifiche direttive progettuali nella fase preliminare ha imposto una selezione pragmatica condivisa in letteratura tecnica.

La disposizione adottata prevede due anelli concentrici costituiti ognuno da tre supporti, una configurazione che assicura un corretto equilibrio meccanico e una distribuzione uniforme dei carichi, minimizzando effetti di instabilità o concentrazione.

L'area di contatto totale dei supporti è stata calcolata una sola volta, all'inizio della simulazione (con lo spessore minimo di isolante e quindi il massimo carico di carburante), per resistere al carico meccanico massimo con un adeguato fattore di sicurezza, e poi mantenuta costante per tutte le iterazioni successive.

Questa scelta metodologica è deliberata. Un'analisi con area di contatto variabile avrebbe richiesto un complesso modello termo-meccanico accoppiato, in cui l'area dei supporti avrebbe dovuto essere ricalcolata dinamicamente ad ogni variazione di spessore e di peso. Tale approccio, oltre ad essere computazionalmente oneroso, avrebbe introdotto un livello di dettaglio eccessivo per l'obiettivo primario della tesi, che è la valutazione comparativa degli isolanti e non la progettazione esecutiva dei supporti. L'approccio con area fissa e calcolata sul caso peggiore è quindi conservativo, robusto e funzionale a fornire una stima realistica e fisicamente fondata dell'impatto termico dei supporti.

Coefficienti di Convezione Fissi

I coefficienti di scambio termico convettivo sulla superficie esterna (h_o) e interna (h_i) sono stati assunti costanti.

Per il coefficiente interno (h_i), in presenza di un fluido in ebollizione, il trasferimento di calore è estremamente efficiente. Pertanto, si è utilizzato un valore standard elevato, sapendo che la resistenza termica convettiva interna è trascurabile rispetto a quella dell'isolante.

Per il coefficiente esterno (h_o), la scelta di un valore fisso è legata all'obiettivo di analizzare la performance del serbatoio nello scenario termicamente più gravoso. Tale condizione si verifica in una giornata calda e soleggiata in assenza di ventilazione forzata (assenza di vento), dove lo scambio termico convettivo è minimo. Questa situazione corrisponde a un regime di convezione naturale, per il quale è appropriato utilizzare un valore di ho basso, costante e documentato in letteratura.

Questa scelta è ulteriormente rafforzata dal suo impatto sulla temperatura sole-aria ($T_{sol-air} = T_{ambiente} + \frac{\alpha \cdot G}{h_o}$). Un valore di h_o basso, infatti, non solo minimizza la dispersione di calore per convezione, ma massimizza l'impatto del termine radiativo solare, aumentando ulteriormente la temperatura efficace esterna. L'approccio adottato, quindi, non è solo una semplificazione, ma una scelta conservativa che garantisce che le performance di isolamento siano valutate nelle condizioni operative peggiori possibili.

Analisi di Sensibilità sul Prezzo dei Combustibili Per le valutazioni economiche, la definizione di un prezzo puntuale per i combustibili criogenici presenta notevoli complessità, data la volatilità dei mercati e la scarsità di dati pubblici consolidati. In particolare, per l'idrogeno, il cui mercato è ancora in fase di sviluppo, i modelli previsionali sono soggetti a grande incertezza.

Per queste ragioni, si è scelto un approccio pragmatico basato su un'analisi di sensibilità, che non ha la pretesa di predire il futuro, ma di definire un intervallo di operatività realistico. Il modello non utilizza un singolo prezzo, ma due scenari distinti per ogni combustibile: un prezzo minimo ("best-case") e un prezzo massimo ("worst-case"). Questo permette di valutare come lo spessore economicamente ottimale e la convenienza di un materiale cambino al variare delle condizioni di mercato, rendendo le conclusioni della tesi più solide.

Dato che il costo del carburante in forma liquida non è sempre direttamente accessibile, il prezzo finale è stato calcolato come la somma del costo del carburante gassoso più il costo di liquefazione. Per garantire trasparenza, sono stati adottati i seguenti approcci specifici per ogni combustibile:

- Per l'Idrogeno (gassoso): L'analisi si è focalizzata sul mercato italiano del 2023. Lo scenario "best-case" considera il prezzo dell'idrogeno grigio prodotto tramite Steam Methane Reforming (SMR), che rappresenta la tecnologia più matura ed economica attualmente disponibile. Lo scenario "worst-case", invece, si basa sul prezzo dell'idrogeno verde prodotto tramite elettrolisi, che riflette un costo di produzione significativamente più alto ma allineato con gli obiettivi futuri di decarbonizzazione.
- Per il Gas Naturale (gassoso): Non essendoci una distinzione tecnologica di prezzo come per l'idrogeno, si è adottato un approccio basato su dati storici e di mercato. Lo scenario "best-case" si basa sui prezzi prezzi spot all'ingrosso registrato sul Mercato del Giorno Prima del Gas (MGP-GAS), gestito dal Gestore dei Mercati Energetici (GME) per il periodo Ottobre 2024 / Settembre 2025, rappresentando una visione attuale e stabile del mercato. Per lo scenario "worst-case", si è fatto riferimento al picco di prezzo registrato nel periodo Ottobre 2021 / Settembre 2022, un periodo di documentata e straordinaria volatilità che rappresenta un limite superiore conservativo e storicamente validato.

  L'analisi dettagliata dei costi e delle fonti utilizzate seguirà nel capitolo successivo.

Esclusione dei costi fissi e di produzione

L’analisi economica è stata deliberatamente limitata ai costi variabili direttamente influenzati dalla scelta e dallo spessore del materiale isolante, ovvero il costo dell’isolante stesso (CAPEX) e i costi operativi legati alla perdita di combustibile per boil-off e alla conseguente riduzione del carico utile (OPEX). Sono stati invece esclusi tutti gli altri costi associati alla realizzazione del serbatoio — come il costo del materiale metallico, della manodopera, della componentistica ausiliaria (valvole, sensori), della verniciatura e della certificazione — in quanto questi rappresentano, in larga parte, costi fissi o poco sensibili alla variazione di spessore isolante.

L’obiettivo di questa tesi non è stimare il costo totale assoluto di un serbatoio, bensì definire lo spessore economicamente ottimale dell’isolamento e confrontare tra loro diverse soluzioni materiali. L’effetto dei costi esclusi si traduce principalmente in uno spostamento verticale, verso l’alto, della curva del costo annualizzato totale, senza modificarne la forma né la posizione del minimo che determina lo spessore ottimale.

Inserire costi fissi aggiuntivi comporterebbe l’introduzione di numerose variabili e ipotesi difficili da validare con dati pubblici affidabili, inoltre rischierebbe di appesantire l’analisi e fluidificare la chiarezza della conclusione, senza influire sulla decisione tecnica finale. Questa semplificazione metodologica permette quindi di concentrare lo studio sui fattori chiave, mantenendo il confronto robusto e trasparente.

4.2.2. Equazioni e bilanci energetici

Il cuore del modello matematico si basa sull'analogia della resistenza termica per descrivere il flusso di calore attraverso la struttura composita del serbatoio. Il flusso di calore totale (Q_{totale}) è dato dalla differenza di temperatura totale divisa per la resistenza termica totale equivalente.

$$Q = \frac{\Delta T}{R_{totale}} = \frac{T_{sol-air} - T_{fluido}}{R_{totale}} \qquad (4.1)$$

Dove la temperatura esterna efficace, $T_{sol-air}$, tiene conto sia della convezione che dell'irraggiamento solare:

$$T_{sol-air} = T_{ambiente} + \frac{\alpha \cdot G}{h_o} \qquad (4.2)$$

Il serbatoio è modellato come la combinazione di una sezione cilindrica e due estremità emisferiche, le cui rispettive resistenze termiche vengono calcolate separatamente e combinate in parallelo per ottenere la resistenza totale del sistema.

Resistenze Termiche per la Sezione Cilindrica (per unità di lunghezza L)

Le formule per la conduzione in coordinate cilindriche e per la convezione sono standard nella letteratura tecnica [468]. In particolare:

- Resistenza di convezione esterna:

$$R_{conv,o,cil} = \frac{1}{h_o \cdot 2\pi r_4 L} \qquad (4.3)$$

- Resistenza di conduzione nella parete esterna del serbatoio:

$$R_{cond,o,cil} = \frac{\ln(r_4/r_3)}{2\pi k_o L} \quad (4.4)$$

- Resistenza di conduzione nell'isolante:

$$R_{cond,ins,cil} = \frac{\ln(r_3/r_2)}{2\pi k_{ins} L} \quad (4.5)$$

- Resistenza di conduzione nell'isolante:

$$R_{cond,i,cil} = \frac{\ln(r_2/r_1)}{2\pi k_i L} \quad (4.6)$$

Resistenze Termiche per le Estremità Emisferiche (considerate come una sfera intera)

Le estremità emisferiche sono trattate come metà di una sfera intera, e le relative resistenze si calcolano come segue:

- Convezione esterna:

$$\mathrm{R_{conv,o,sf}} = \frac{1}{\mathrm{h_o} \cdot 4\pi \mathrm{r_4^2}} \quad (4.7)$$

- Conduzione serbatoio esterno:

$$R_{cond,o,sf} = \frac{r_4 - r_3}{4\pi k_o r_4 r_3} \quad (4.8)$$

- Conduzione isolante:

$$R_{cond,ins,sf} = \frac{r_3 - r_2}{4\pi k_{ins} r_3 r_2} \quad (4.9)$$

- Conduzione serbatoio interno:

$$R_{cond,i,sf} = \frac{r_2 - r_1}{4\pi k_i r_2 r_1} \quad (4.10)$$

Resistenza Termica per i Supporti

La conduzione attraverso i supporti strutturali è modellata come:

$$\mathrm{R_{sup}} = \frac{\mathrm{L_{sup}}}{\mathrm{N} \cdot \mathrm{k_{sup}} \cdot \mathrm{A_{sup}}} \qquad (4.11)$$

dove L_{sup} è la lunghezza del supporto pari allo spessore dell'isolante, N il numero di supporti, k_{sup} la conduttività termica del materiale dei supporti e A_{sup} la loro area di contatto.

Flusso di calore totale

Il flusso termico complessivo è la somma dei contributi delle tre vie di dispersione (cilindro, estremità, supporti) in parallelo:

$$Q_{totale} = Q_{cilindro} + Q_{sfere} + Q_{supporti} \qquad (4.12)$$

Da questo valore fondamentale, vengono derivate tutte le metriche di performance:

- Boil-Off Rate assoluto (massa di liquido evaporato in kg/giorno):

$$\dot{\mathrm{m}} = \frac{\mathrm{Q_{totale}}}{\mathrm{h_{fg}}} \cdot 86400 \qquad (4.13)$$

con H_{vap} entalpia di vaporizzazione espressa in J/kg.

- Boil-Off Rate relativo (%/giorno):

$$\mathrm{BOR_{\backslash\%}} = \frac{\dot{\mathrm{m}}}{\mathrm{M_{carburante}}} \cdot 100 \qquad (4.14)$$

dove M_{tot} è la massa totale di liquido contenuta nel serbatoio

Calcolo dello spessore della parete interna

Lo spessore della parete interna del serbatoio è calcolato in accordo con le normative EN 14398 e ADR (capitolo 6.8), le quali forniscono formule semi-empiriche in funzione della pressione massima di progetto, del diametro e delle proprietà del materiale.

- Spessore della sezione cilindrica secondo la norma EN 14398

$$t_{cyl} = \frac{D_a \cdot p}{20 \cdot \frac{K_{20}}{S} \cdot v + p} + c \qquad (4.15)$$

Con:

- D_a è il diametro esterno (mm)
- P è la pressione di progetto (bar)
- K_{20} è la resistenza minima del materiale a 20°C (MPa)
- S è il coefficiente di sicurezza, pari a 1,33
- V coefficiente peggiorativo per saldature (assunto unitario)
- C è il sovraspessore di corrosione (assunto nullo)

- Spessore della sezione emisferica analogamente:

$$t_{hemi} = \frac{D_a \cdot p}{40 \cdot \frac{K_{20}}{S} \cdot v + p} + c \qquad (4.16)$$

I valori calcolati sono arrotondati per eccesso al millimetro superiore, per riflettere le tolleranze industriali di produzione e garantire un margine di sicurezza.

Ulteriormente, poiché il serbatoio è destinato al trasporto di merci pericolose (combustibili criogenici), lo spessore calcolato deve soddisfare i requisiti minimi della normativa ADR (capitolo 6.8), che impone spesso uno spessore costruttivo minimo indipendente dal calcolo a pressione:

$$t_{cyl} = \frac{P_c \cdot D}{2 \cdot \sigma} \qquad (4.17)$$

Dove:

- P_C è la pressione di calcolo (MPa), specificata nell'articolo 6.8.2.1.4
- D è il diametro esterno (mm)
- σ è la resistenza ammissibile, data dalla resistenza a snervamento comprensiva del coefficiente di sicurezza di 1.33 (MPa)

Lo spessore finale adottato nel modello è quindi il valore massimo tra quello risultante dal calcolo secondo la norma EN e il minimo imposto dalla normativa ADR.

Nel caso del serbatoio esterno, questo porta a spessori eccessivamente bassi. Per evitare valori inaccettabili, la normativa ADR stabilisce anche lo spessore minimo da adottare.

	Diameter of shell	≤ 1,80 m	> 1,80 m
Minimum thickness of shells	Austenitic stainless steels	2,5 mm	3 mm
	Austenitic-ferritic stainless steels	3 mm	3,5 mm
	Other steels	3 mm	4 mm
	Aluminium alloys	4 mm	5 mm
	Pure aluminium of 99.80%	6 mm	8 mm

Figura 4.4 indicazioni sullo spessore minimo da adottare

Costo annualizzato totale

Il costo annualizzato totale del sistema è la somma dei costi annuali relativi a:

$$Costo_{tot} = C_{isolante} + C_{carburanteperso} + C_{mancatoguadagno} \qquad (4.18)$$

Efficienza Gravimetrica e Volumetrica

Questi indici adimensionali misurano l'efficienza con cui il serbatoio trasporta il carburante rispetto alla propria massa e al proprio ingombro totale.

- *Gravimetrica*

$$\eta_g = \frac{M_{carburante}}{M_{totale,sistema}} \qquad (4.19)$$

- *Volumetrica*

$$\eta_v = \frac{V_{carburante}}{V_{totale,sistema}} \qquad (4.20)$$

4.3.Implementazione e simulazione su MATLAB

Per implementare il modello matematico descritto, è stato sviluppato un ambiente di simulazione in MATLAB. La scelta di questa piattaforma, oltre a essere uno standard nell'ambito della ricerca accademica e industriale, si è rivelata funzionale agli obiettivi specifici di questo lavoro.

L'enfasi dello sviluppo non è stata posta sulla complessità algoritmica, ma sulla creazione di un codice volutamente modulare, scalabile e resiliente. La modularità, ottenuta separando lo script principale di gestione dalle funzioni di calcolo specializzate, ha permesso una facile manutenzione e validazione dei singoli componenti del modello. La

scalabilità è stata un requisito fondamentale, garantendo la possibilità di modificare facilmente i parametri di input, come le dimensioni del serbatoio o il numero di materiali da analizzare, senza intervenire sulla logica di calcolo. Infine, la resilienza del modello è stata ottenuta limitando l'interazione dell'utente a una chiara sezione di input, minimizzando il rischio di errori e assicurando la robustezza del codice.

Questa filosofia progettuale ha quindi permesso di creare uno strumento di analisi preliminare efficace e flessibile, perfettamente allineato con l'obiettivo di valutazione comparativa richiesto da questa tesi, piuttosto che un modello altamente ottimizzato per un singolo e specifico caso d'uso.

Struttura del Codice

L'architettura software si articola su una gerarchia di file .m, basata sul principio della separazione delle responsabilità. Questa struttura non è stata un punto di partenza, ma è il risultato di un processo di ricerca e affinamento metodologico durato diversi mesi.

Le prime iterazioni del modello erano basate su un unico script monolitico, un approccio che si è rivelato rapidamente inefficiente, difficile da manutenere e prono a errori. La ricerca di una soluzione più robusta ha esplorato diverse architetture, portando alla conclusione che la logica di pensiero più efficace fosse quella di una netta separazione delle competenze.

L'architettura finale adottata prevede quindi:

- Uno script principale che agisce da controllore: definisce gli input, gestisce i cicli di calcolo e orchestra le chiamate alle altre funzioni.
- Una funzione di calcolo dedicata, che rappresenta il motore matematico del modello, isolando tutta la logica di calcolo.
- Due funzioni di visualizzazione distinte, responsabili della generazione dei grafici complessi e dell'esportazione dei risultati.

Questo approccio modulare, raggiunto dopo aver superato le difficoltà concettuali iniziali, garantisce non solo la resilienza e la scalabilità richieste dagli obiettivi della tesi, ma anche una maggiore chiarezza e facilità di validazione del codice.

Script Principale

Questo file rappresenta il punto di ingresso e il "cervello" dell'intera simulazione, orchestrando il flusso di lavoro dall'inizio alla fine. Le sue responsabilità sono suddivise in sezioni logiche:

1. Definizione degli Input: La prima sezione è interamente dedicata alla configurazione del modello. Tutti i parametri sono organizzati in strutture per massimizzare la leggibilità e la manutenibilità: contiene le dimensioni esterne fisse del serbatoio; la libreria locale espandibile che definisce le proprietà (nome, conduttività, densità, prezzo) di ciascun materiale isolante da confrontare; seguono le proprietà dei componenti strutturali e dei fluidi criogenici. Infine, vengono specificate le condizioni ambientali e i parametri per l'analisi economica. Questa struttura permette di modificare facilmente qualsiasi parametro senza dover alterare la logica di calcolo.

2. Workflow di Calcolo: Il cuore dello script è costituito da una serie di cicli *"for"* annidati che eseguono la simulazione in modo sistematico e automatizzato. Questa architettura è stata scelta per la sua robustezza e per garantire la massima confrontabilità tra i diversi scenari. Il ciclo più esterno itera su ciascun materiale definito nella libreria degli isolanti, quello intermedio su ciascun fluido (LH_2 e GNL), mentre il ciclo più interno realizza la scansione parametrica dello spessore dell'isolante.

   La scansione procede con una risoluzione di 0.5 mm. Questa scelta rappresenta un compromesso tra l'accuratezza computazionale e la rilevanza ingegneristica pratica; una risoluzione più fine aumenterebbe notevolmente il tempo di calcolo senza però fornire insight aggiuntivi significativi dal punto di vista costruttivo. Inoltre, è stato deciso di estendere la scansione dello spessore fino al massimo valore geometricamente possibile, ovvero fino a quando il volume interno del serbatoio si annulla. Sebbene spessori così elevati siano irrealizzabili nella pratica, questo approccio evita di imporre un limite superiore arbitrario all'analisi. In questo modo, si garantisce che il modello catturi l'intero comportamento del sistema, inclusa la caratteristica forma a "U" della curva del tasso di evaporazione relativo, assicurando che il punto di ottimo identificato sia un vero minimo matematico e non un artefatto causato da un limite preimpostato. Per ottimizzare

le prestazioni, prima dell'inizio dei cicli vengono preallocati gli array destinati a contenere i risultati.

3. Invocazione della Funzione di Calcolo: Ad ogni singolo passo del ciclo più interno, lo script principale invoca la funzione di calcolo specializzata, passandole come argomenti tutti i parametri necessari per quella specifica configurazione (un materiale, un fluido, uno spessore).

4. Raccolta e Archiviazione degli Output: I risultati (output) restituiti dalla funzione di calcolo per ogni passo vengono raccolti e archiviati in una struttura dati master (*all_results*). Questa struttura tridimensionale immagazzina l'intera serie di dati calcolati per ogni punto della simulazione, organizzata per tipo di fluido e materiale.

5. Post-Processing e Analisi dei Dati: Una volta completati tutti i cicli di calcolo, una sezione dedicata esegue il post-processing dei dati grezzi. Attraverso operazioni di ricerca dei minimi e massimi, vengono estratti i *Key Performance Indicators (KPI)* fondamentali, come gli spessori ottimali (energetico ed economico), i costi minimi, e le performance corrispondenti. Questi KPI vengono poi utilizzati per calcolare un punteggio di ranking e vengono salvati in una struttura *summary_data*.

6. Visualizzazione, Esportazione e Interazione: La fase finale del flusso di lavoro è dedicata alla presentazione dei risultati. Per questo scopo, sono state sviluppate due funzioni di visualizzazione distinte e complementari, seguite da un'interfaccia a riga di comando.

    - Analisi Esplorativa Multi-Grafico: Una prima funzione (*plotComparisonResults*) è dedicata a una rapida analisi esplorativa. Essa genera una serie di finestre, ciascuna contenente subplot tematici che raggruppano i grafici correlati (es. performance termiche, analisi economiche). Questo approccio, inizialmente sviluppato per superare i limiti di visualizzazione degli ambienti online, si è rivelato efficace per ottenere una panoramica immediata e comparativa di tutti i risultati.

    - Esportazione dei grafici per usi futuri: Per garantire la massima qualità e flessibilità necessarie per la documentazione accademica, è stata creata

una seconda funzione specializzata (*exportSinglePlots*). La necessità di esportare immagini ad alta risoluzione ha reso infatti l'approccio multi-grafico poco pratico. Questa funzione, quindi, genera ogni singolo grafico in una finestra separata e lo salva automaticamente in formato vettoriale SVG. Questo formato garantisce una risoluzione perfetta a qualsiasi livello di ingrandimento, rendendo le figure ideali per l'inserimento nel documento di tesi. La scelta di creare uno script separato ha inoltre permesso di non alterare la funzione di analisi esplorativa, mantenendo un'architettura modulare e sicura.
Il codice integrale è riportato nell'Appendice A

Funzione di Calcolo

La funzione di calcolo rappresenta il cuore computazionale del modello, progettata secondo i principi di modularità e purezza funzionale: riceve un set definito di input e restituisce gli output corrispondenti in modo deterministico, senza effetti collaterali esterni. Al suo interno, esegue sequenzialmente le operazioni fondamentali per un singolo punto di simulazione, quali il calcolo delle dimensioni interne del serbatoio, la quantificazione delle masse dei componenti, la determinazione delle resistenze termiche lungo le diverse vie di trasferimento, la valutazione del flusso termico totale e la generazione dei principali indicatori di performance (ad esempio BOR, costi, efficienze). Questa struttura modulare ha facilitato il processo di sviluppo e validazione del modello, permettendo di isolare e risolvere efficacemente eventuali problematiche computazionali o di logica di calcolo.

Funzioni di Visualizzazione ed Esportazione

La presentazione dei risultati è gestita da due funzioni complementari che ricevono in input le Queste due funzioni sono interamente dedicate alla presentazione visuale dei risultati. Ricevono in input le strutture dati complete e si occupano di tradurre i dati numerici in grafici informativi. La loro logica interna gestisce la creazione delle finestre, la disposizione dei subplot, la sovrapposizione delle curve per i diversi materiali, l'assegnazione automatica di colori e stili di linea, la generazione di legende chiare, e la creazione della tabella riassuntiva finale (uitable). La seconda funzione è uno **strumento di produzione** per la tesi. Per garantire la massima qualità grafica, essa replica ogni

grafico in una finestra separata e automatizza il salvataggio in formato vettoriale SVG, un processo altrimenti lungo e ripetitivo.

Menzione di Librerie e Toolbox Specifici

Un punto di forza metodologico del modello sviluppato è la sua completa **autonomia e portabilità**. Non è stato fatto uso di alcun toolbox specializzato di MATLAB (come, ad esempio, Simulink o la Partial Differential Equation Toolbox).

L'intera implementazione, dai calcoli termo-strutturali fino alla visualizzazione dei dati, si basa esclusivamente su funzioni fondamentali e integrate del core di MATLAB. Questa scelta garantisce che l'analisi sia completamente **trasparente e controllabile**, poiché ogni calcolo si basa su algoritmi fondamentali piuttosto che su funzioni "black box" di un toolbox. Assicura inoltre la **massima riproducibilità** dei risultati su qualsiasi installazione standard di MATLAB, senza la necessità di licenze software aggiuntive.

5. Risultati della modellazione

Il presente capitolo illustra i risultati ottenuti dall'applicazione del modello di simulazione termo-economico descritto nel Capitolo 4. Grazie alla natura scalabile del codice implementato in MATLAB, è possibile estendere l'analisi a un'ampia gamma di serbatoi criogenici, modificando unicamente le dimensioni esterne definite come parametri di input. Questa caratteristica conferisce allo strumento di calcolo una notevole versatilità per valutare lo spessore ottimale degli strati isolanti.

Si è osservato che l'andamento qualitativo dei risultati e le logiche di ottimizzazione che ne derivano presentano una forte coerenza tra i diversi casi analizzati. Pertanto, al fine di garantire la massima chiarezza espositiva ed evitare inutili ridondanze, si è scelto di adottare la seguente struttura: la prima sezione (5.1) fornirà un'analisi approfondita e dettagliata di un caso di studio rappresentativo, che fungerà da riferimento metodologico per l'interpretazione dei dati. Le sezioni successive (5.2) applicheranno il medesimo approccio ad altre tipologie di serbatoi, con l'obiettivo di dimostrare la flessibilità del modello e la generalizzabilità delle conclusioni.

5.1. Il Caso di Riferimento: Analisi Dettagliata del Serbatoio T75 Per il GNL

Per illustrare in modo esaustivo le capacità del modello e l'interpretazione dei risultati, si è scelto di analizzare in dettaglio un caso di studio rappresentativo: un serbatoio criogenico ISO T75 da 20 piedi, destinato al trasporto di Gas Naturale Liquefatto (GNL).

La selezione di questa specifica configurazione è motivata da diverse considerazioni metodologiche. In primo luogo, la natura intermodale del container T75, progettato per essere impiegato su piattaforme stradali, ferroviarie e marittime, lo rende un benchmark ideale per una tesi focalizzata sulle diverse modalità di trasporto. Inoltre, la dimensione da 20 piedi rappresenta uno standard industriale consolidato, fornendo una base solida e pertinente per la validazione concettuale del modello.



Figura 5.1 esempio di serbatoio T75 20 piedi [469]

Dal punto di vista della presentazione dei risultati, questa scala dimensionale si è rivelata ottimale. Permette infatti una visualizzazione grafica chiara e leggibile, trovandosi in una posizione intermedia tra le simulazioni di serbatoi più piccoli, i cui grafici possono presentare andamenti eccessivamente ripidi, e quelle di serbatoi di grande capacità, dove le curve tendono ad appiattirsi rendendo meno immediata l'interpretazione dei fenomeni.

Pertanto, gli input geometrici per il caso di riferimento sono i seguenti [470]:

- Diametro esterno: 2,438 m
- Lunghezza totale: 6,058 m

Per quanto riguarda le condizioni al contorno, si è scelto di simulare uno scenario termicamente gravoso, rappresentativo di una giornata estiva con irraggiamento solare significativo e una debole ventilazione, al fine di sollecitare al massimo il sistema isolante:

- Temperatura ambiente: 38,5 °C (311,65 K) [471]
- Coefficiente di convezione esterna: 13,5 W/(m²·K) [468]
- Irraggiamento solare: 950 W/m² [472]

È importante sottolineare che, pur simulando condizioni ambientali severe, si è ipotizzato un serbatoio ingegnerizzato secondo le migliori pratiche. Per il calcolo della temperatura sole-aria, si è infatti considerato un rivestimento esterno ad alta riflettività, con un coefficiente di assorbività solare di 0,09. [282] Questa scelta non è casuale, ma serve a evidenziare l'importanza cruciale dei trattamenti superficiali nella mitigazione del carico termico radiativo, separando le prestazioni del materiale isolante da quelle del rivestimento esterno.

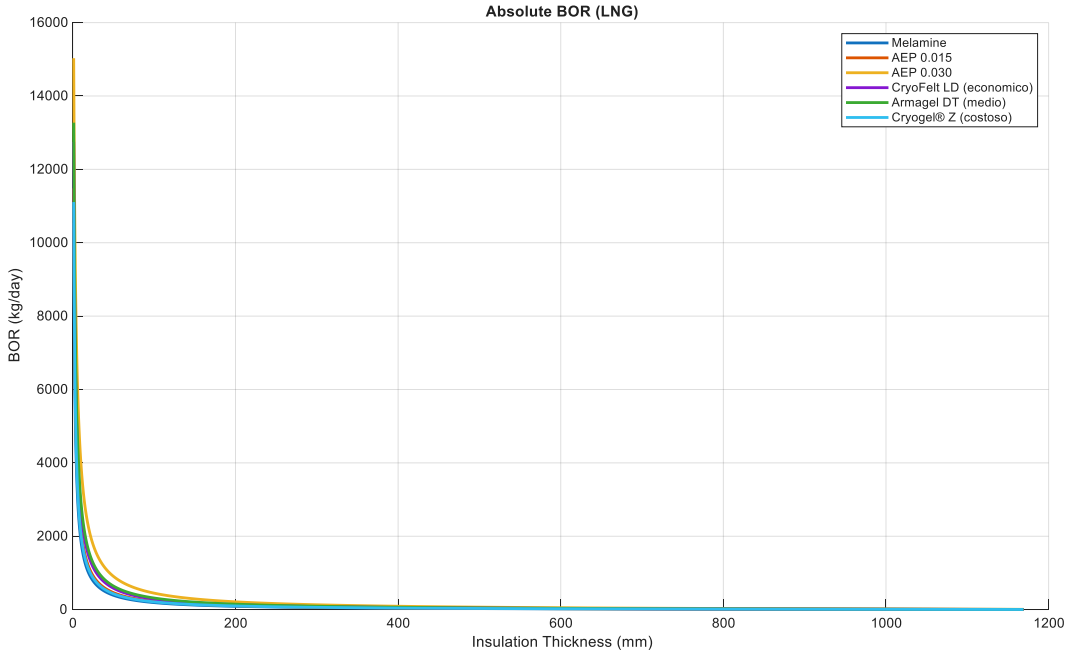


Figura 5.2, visualizzazione del tasso di evaporazione assoluto in kg al giorno

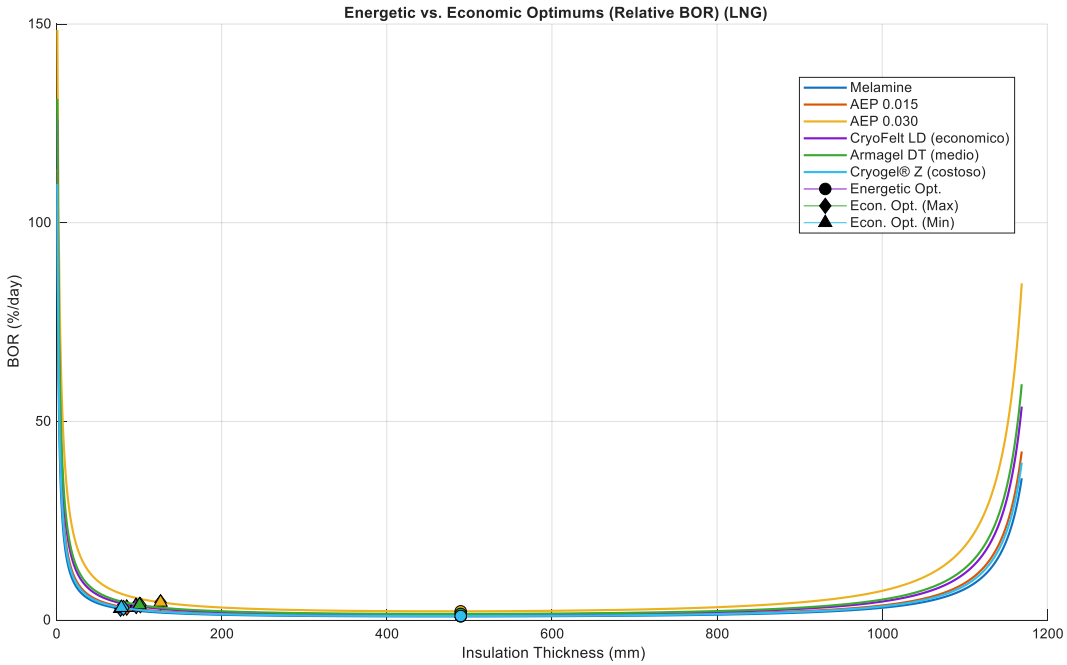


Figura 5.3, visualizzazione del tasso di evaporazione relativo in % del volume al giorno

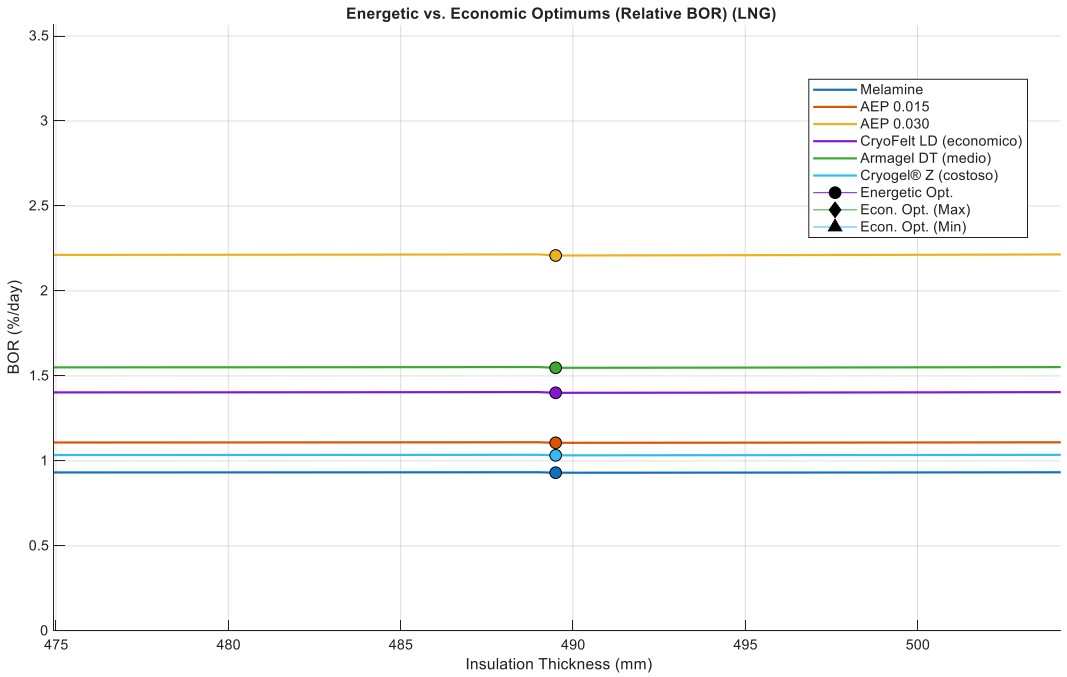


Figura 5.4, visualizzazione del tasso di evaporazione relativo, ingrandimento nei punti di spessore ottimale dal punto di vista energetico

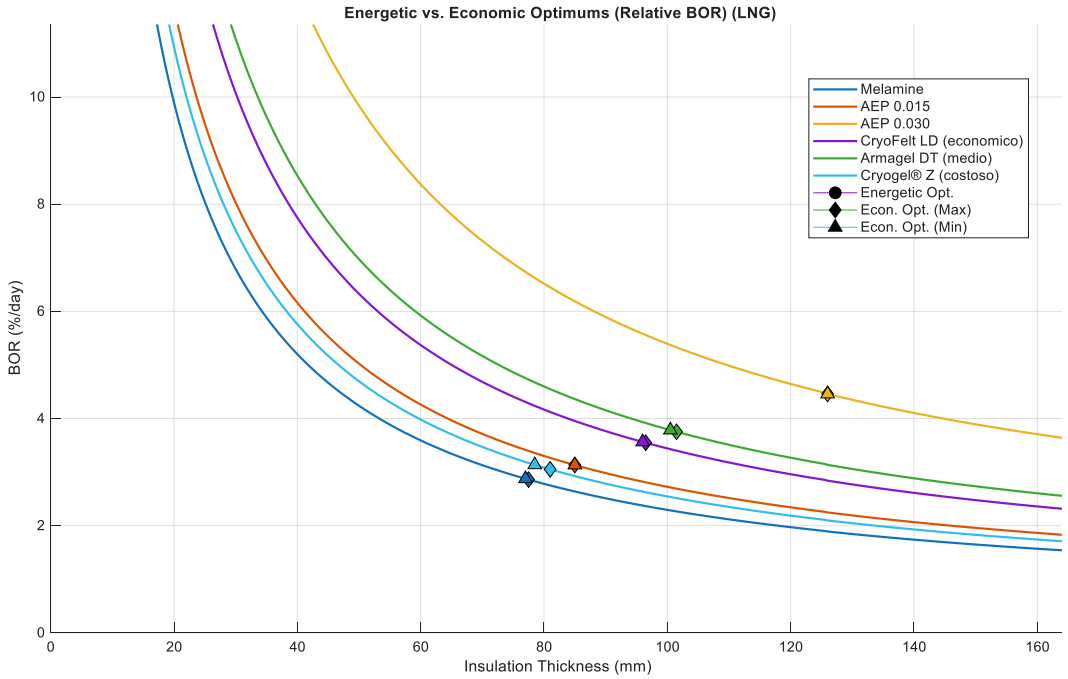


Figura 5.5, visualizzazione del tasso di evaporazione relativo, ingrandimento nei punti di spessore ottimale dal punto di vista economico

L'analisi dei risultati ha inizio con la valutazione del tasso di evaporazione assoluto (Absolute Boil-Off Rate, BOR), espresso in kg di combustibile evaporato al giorno, in funzione dello spessore dello strato isolante (Figura 5.2). Il grafico illustra un principio fondamentale dell'isolamento termico: l'efficacia marginale di ogni millimetro di isolante aggiunto non è costante. Per bassi spessori, anche un modesto incremento del materiale isolante produce una drastica riduzione del BOR. Tuttavia, all'aumentare dello spessore, si manifesta un fenomeno di rendimenti decrescenti: ulteriori aggiunte di materiale portano a benefici progressivamente minori, fino a raggiungere un andamento quasi asintotico in cui il guadagno in termini di isolamento diventa trascurabile.

È importante chiarire che questa metrica (kg/giorno) è legata unicamente al flusso di calore entrante. La diminuzione del BOR per spessori elevati è dovuta esclusivamente alla maggiore resistenza termica e non al fatto che il serbatoio contenga meno carburante. Questa precisazione è cruciale per introdurre la metrica successiva.

La Figura 5.3 mostra il tasso di evaporazione relativo (Relative BOR), espresso in percentuale sul volume di carburante al giorno. Questa è la metrica commercialmente più rilevante, poiché definisce la "vita utile" o la performance di un serbatoio criogenico in termini di tenuta del carico. L'andamento della curva, a prima vista controintuitivo, è estremamente significativo. Come per il BOR assoluto, si osserva un crollo iniziale

delle perdite all'aumentare dei primi strati di isolante. Tuttavia, a spessori molto elevati, la curva inverte la sua tendenza e il BOR relativo inizia a crescere rapidamente.

Questo comportamento deriva dalla definizione stessa della metrica: un rapporto tra il BOR assoluto (il numeratore) e il volume totale di carburante (il denominatore). Mentre il numeratore continua a diminuire lentamente, il denominatore si riduce in modo drastico, poiché il materiale isolante occupa quasi tutto il volume disponibile. Matematicamente, l'effetto del denominatore che tende a zero diventa predominante, causando l'impennata del rapporto. È doveroso sottolineare che spessori così elevati non hanno applicabilità pratica, ma l'analisi dell'intero dominio teorico è una scelta metodologica deliberata. Esplorare l'intero range di spessori possibili garantisce che il punto di ottimo identificato dal modello non sia un artefatto dovuto a un limite superiore arbitrario imposto alla simulazione.

Da questa analisi emerge la curva a "U" che caratterizza l'ottimizzazione energetica. Il punto di minimo di questa curva rappresenta lo spessore ottimale dal punto di vista puramente energetico, ovvero lo spessore che garantisce la massima stabilità di stoccaggio. Un risultato notevole, confermato in tutte le analisi successive, è che la posizione di questo minimo è unicamente funzione delle proprietà geometriche e termiche del sistema. Per questo motivo, come si evince dalla Figura 5.4, che mostra un ingrandimento dell'area di interesse, tutti i materiali isolanti, pur raggiungendo valori di BOR minimo differenti in base alla loro conduttività, presentano quasi sempre il medesimo spessore ottimale energetico.

Analogamente alla figura precedente, la Figura 5.5 fornisce un ingrandimento dell'area di interesse della curva del BOR relativo. In questo caso, tuttavia, l'attenzione si sposta sull'ottimo economico: i punti evidenziati sulla curva rappresentano la performance termica (il BOR) che si ottiene scegliendo lo spessore dettato non dalla massima efficienza energetica, ma dalla minima spesa complessiva, i cui valori sono derivati dall'analisi dei costi presentata nella Figura 5.6.

Questa visualizzazione è cruciale perché contestualizza la performance ingegneristica con la sostenibilità economica. Si può notare come i punti di ottimo economico si collochino a spessori inferiori rispetto all'ottimo energetico, posizionandosi strategicamente subito dopo il crollo iniziale delle perdite, all'inizio della regione "quasi piatta" della curva. Ciò dimostra che, dal punto di vista economico, non è conveniente

spingersi fino al minimo BOR possibile, ma è preferibile fermarsi al punto in cui un ulteriore investimento in materiale isolante non è più giustificato dal risparmio di carburante.

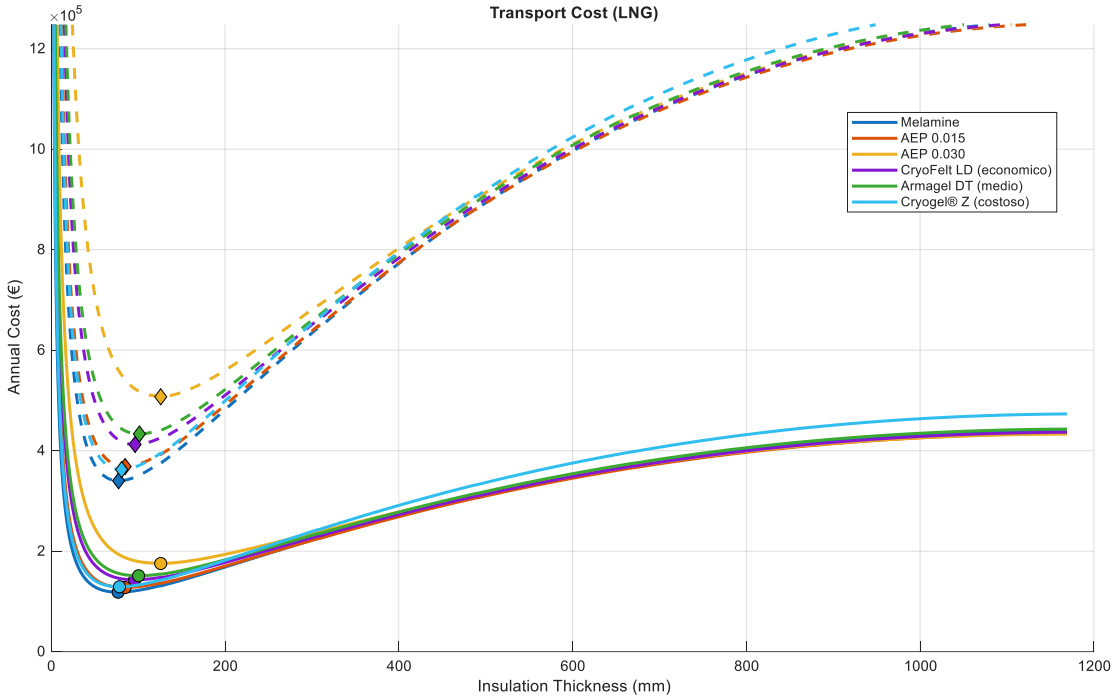


Figura 5.6, curve del costo di trasporto. La linea continua rappresenta i casi del minimo costo del carburante, la linea tratteggiata invece il caso di massimo costo.

La Figura 5.6 illustra l'analisi economicamente più rilevante per un sistema di trasporto, mostrando il costo annualizzato totale in funzione dello spessore dello strato isolante. Sebbene l'efficienza energetica sia un parametro fondamentale, nelle applicazioni industriali la sostenibilità economica rappresenta il principale fattore decisionale. È da questa analisi, quindi, che si ricavano gli spessori ottimali più significativi dal punto di vista pratico.

L'andamento delle curve sono il risultato di un compromesso tra tre componenti di costo contrapposte. Per spessori ridotti, il costo totale è dominato dalle perdite operative (OPEX) dovute all'elevato tasso di evaporazione del carburante, tendendo asintoticamente a valori molto alti. All'aumentare dello spessore, questa componente di costo crolla rapidamente fino al raggiungimento di un punto di minimo. Oltre tale punto, il costo totale riprende a salire, poiché diventano predominanti due fattori: il costo di capitale (CAPEX) per il maggior volume di materiale isolante e, soprattutto, il

costo opportunità legato al minor volume di carico trasportabile, che si traduce in un significativo mancato guadagno.

Il grafico mostra inoltre una netta distinzione tra i due scenari di costo del carburante: le linee continue rappresentano il caso a basso prezzo, mentre quelle tratteggiate indicano lo scenario ad alto prezzo. Come previsto, un aumento del costo del carburante provoca una traslazione e una dilatazione delle curve lungo l'asse delle ordinate, incrementando il costo annuale complessivo. Tuttavia, si osserva un risultato notevole: nonostante la grande differenza nei costi totali, lo spessore economicamente ottimale subisce solo variazioni minime, se non addirittura nulle, tra i due scenari, indicando una certa stabilità del punto di ottimo rispetto alla volatilità del mercato.

È importante sottolineare che l'esistenza di un punto di minimo all'interno di un range di spessori praticabile non è garantita in ogni condizione. In particolare, nelle simulazioni con idrogeno liquido (LH_2) abbinato a materiali isolanti a basso costo, può accadere che la funzione di costo sia monotona decrescente per l'intero dominio. In tali casi, il minimo teorico si verificherebbe solo con un serbatoio interamente riempito di isolante, senza capacità di carico utile. Questo risultato, sebbene fisicamente corretto, indica che per quella specifica combinazione di parametri non esiste uno spessore economicamente vantaggioso e che il sistema, così come configurato, non è una soluzione praticabile per il trasporto.

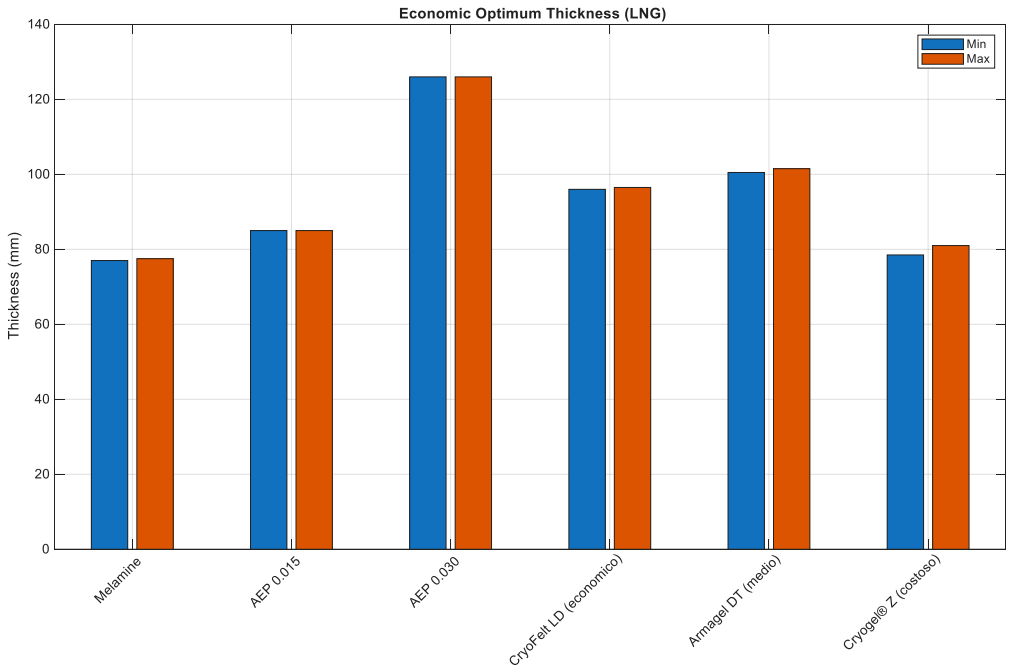


Figura 5.7, confronto degli spessori ottimali.

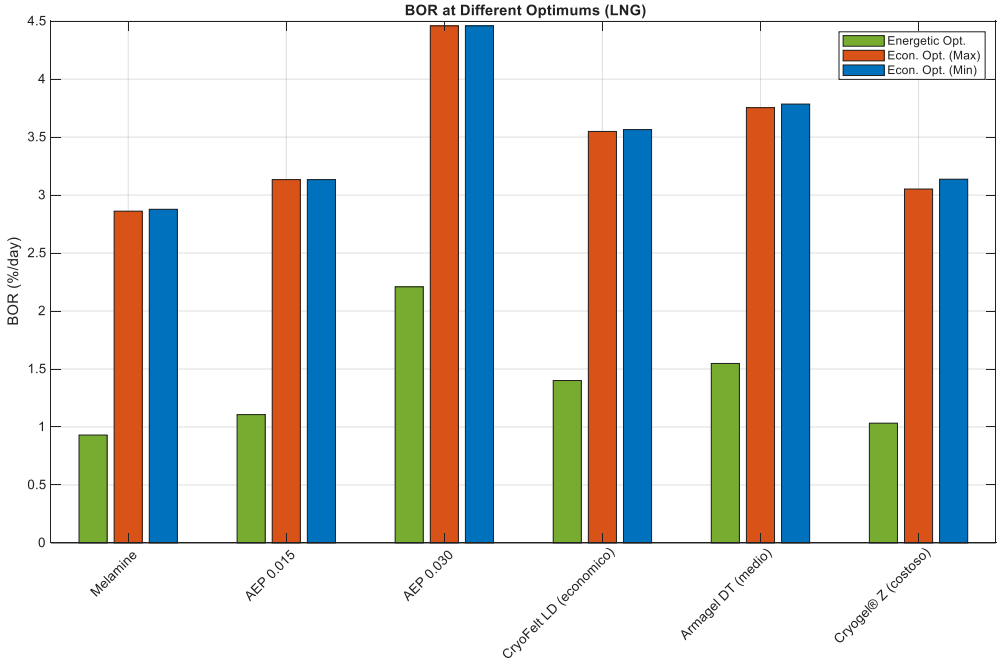


Figura 5.8, confronto dei tassi di evaporazione.

La Figura 5.7 fornisce una rappresentazione grafica dello spessore economicamente ottimale, confrontando gli scenari a basso (in blu) e alto (in rosso) prezzo del carburante. L'istogramma conferma visivamente quanto osservato in precedenza: la variazione dello spessore ottimale tra i due scenari di costo è minima, se non addirittura nulla per alcuni materiali, a riprova della stabilità della soluzione economica rispetto alla volatilità del mercato. Questo valore, infatti, è determinato non solo dalla performance termica, ma anche dal costo intrinseco del materiale isolante.

A complemento di ciò, la Figura 5.8 quantifica le conseguenze di tale scelta in termini di performance termica. L'istogramma mette a confronto diretto il tasso di evaporazione relativo (BOR) in tre condizioni: all'ottimo energetico (il minimo BOR teoricamente raggiungibile) e ai due ottimi economici (prezzo basso e alto). L'analisi rivela un compromesso di grande interesse. Si osserva, ad esempio, che una drastica riduzione dello spessore di oltre sei volte, passando nel caso migliore dai 489,5 mm richiesti per l'ottimo energetico ai 77,5 mm dell'ottimo economico, comporta un aumento del BOR di "soltanto" tre volte.

Questo rapporto non lineare tra la riduzione dello spessore e l'incremento delle perdite evidenzia come la scelta guidata dall'economia, pur sacrificando la performance termica assoluta, rappresenti una soluzione estremamente efficiente in termini di impiego di materiale isolante e di volumi di carico.

Tabella 5-1 riepilogo dei tassi di evaporazione

Nome	BOR @ energy opt (%/giorno)	BOR @ max (%/giorno)	BOR @min (%/giorno)	Variazione di min rispetto a max	Variazione di min rispetto a max %	Variazione energy bor rispetto a max	Variazione energy bor rispetto a max %
Melamine	0.9305	2.8611	2.8774	0.0163	0.5697%	1.9306	207%
AEP 0.015	1.1065	3.1332	3.1332	0	0.0000%	2.0267	183%
AEP 0.030	2.2085	4.4587	4.4587	0	0.0000%	2.2502	102%
CryoFelt LD (economico)	1.4007	3.5488	3.5644	0.0156	0.4396%	2.1481	153%
Armagel DT (medio)	1.5477	3.7535	3.7848	0.0313	0.8339%	2.2058	143%
Cryogel ® Z (costoso)	1.0329	3.0521	3.1368	0.0847	2.7751%	2.0192	195%

Tabella 5-2 riepilogo spessori dello strato isolante

Nome	Sp. @ energy opt	spessore max (mm)	spessore min (mm)	Variazione di min rispetto a max	Variazione energy bor rispetto a max	Variazione energy bor rispetto a max, in %
Melamine	489.5	77.5	77	-0.5	-412	-84%
AEP 0.015	489.5	85	85	0	-404.5	-83%
AEP 0.030	489.5	126	126	0	-363.5	-74%
CryoFelt LD (economico)	489.5	96.5	96	-0.5	-393	-80%
Armagel DT (medio)	489.5	101.5	100.5	-1	-388	-79%
Cryogel ® Z (costoso)	489.5	81	78.5	-2.5	-408.5	-83%

Le Tabella 5-1 e Tabella 5-2 forniscono un riepilogo quantitativo dei principali indicatori di performance (KPI) calcolati dal modello, permettendo un confronto numerico diretto tra i diversi materiali isolanti.

Dai dati emerge chiaramente come l'aerogel melaminico sperimentale presenti le migliori prestazioni termiche in ogni scenario, un risultato direttamente attribuibile alla sua minore conduttività termica rispetto alle alternative commerciali. L'analisi conferma inoltre che lo spessore ottimale dal punto di vista puramente energetico è identico per tutti i materiali e corrisponde a una configurazione in cui l'isolante occupa circa il 40% del raggio del serbatoio. Tale spessore, sebbene garantisca il minimo BOR possibile, si traduce in una drastica riduzione dell'efficienza volumetrica: l'isolante arriverebbe a

occupare il 68,4% del volume totale, lasciando solo il 31,6% al carburante trasportato, rendendo questa soluzione impraticabile.

Un'osservazione di rilievo riguarda la stabilità dello spessore economicamente ottimale, che mostra una scarsa sensibilità alla forte variazione del prezzo del carburante tra lo scenario a basso e alto costo.

L'analisi del compromesso tra costo e performance rivela il dato ingegneristicamente più significativo. Sebbene la scelta dello spessore economico ottimale comporti un aumento del tasso di evaporazione (in alcuni casi fino al doppio rispetto all'ottimo energetico), essa consente un guadagno di volume di carico estremamente vantaggioso. Nel caso dell'aerogel sperimentale, ad esempio, optare per la soluzione economicamente più conveniente permette di trasportare 20,65 m³ di carburante contro i soli 7,52 m³ possibili nella configurazione di massimo risparmio energetico.

Tabella 5-3 classifica finale

Nome	BOR rank	Cost rank	Mass Rank	Total score
Melamine	1	1	1	3
AEP 0.015	3	3	4	10
AEP 0.030	6	6	6	18
CryoFelt LD (economico)	4	4	3	11
Armagel DT (medio)	5	5	5	15
Cryogel® Z (costoso)	2	2	2	6

Infine, la Tabella 5-3 presenta un'analisi di sintesi multicriterio, fornendo una classifica finale che riassume le prestazioni complessive di ciascun materiale isolante.

Dai risultati emerge chiaramente come l'aerogel melaminico sperimentale si affermi quale soluzione più performante, posizionandosi al primo posto nella classifica generale. Questo risultato, guidato dalla sua eccellente conduttività termica, lo qualifica come un'alternativa di grande interesse rispetto ai prodotti commerciali. Tra questi ultimi, il Cryogel® Z si conferma come la scelta migliore: nonostante il costo elevato, la sua bassa conduttività termica, la migliore tra i materiali commerciali analizzati, gli permette di posizionarsi come la seconda opzione più vantaggiosa in assoluto.

Per quanto riguarda i composti sperimentali aerogel-perlite, l'analisi evidenzia un compromesso interessante. La versione "0.015" si dimostra un'alternativa valida, pur presentando una penalizzazione in termini di massa che, a seconda dei vincoli specifici dell'applicazione, potrebbe essere considerata accettabile a fronte dei benefici. Al contrario, la versione "0.030" risulta essere la soluzione meno efficiente tra tutte quelle esaminate. Sebbene caratterizzata da un costo contenuto, tale vantaggio è completamente annullato da una massa considerevole e da prestazioni termiche nettamente inferiori, che la collocano all'ultimo posto in ogni metrica di performance.

5.2. Analisi di Scalabilità e Versatilità del Modello

5.2.1. Serbatoio T75 20 piedi, LH2

L'applicazione del modello al medesimo serbatoio T75, configurato per il trasporto di idrogeno liquido (LH_2), produce risultati che evidenziano i limiti tecnologici intrinseci del sistema di isolamento non sottovuoto. La flessibilità del codice consente di eseguire questa nuova simulazione modificando unicamente i parametri relativi al fluido criogenico.

I tassi di evaporazione calcolati risultano, come atteso, significativamente più elevati rispetto a quelli ottenuti per il GNL. Questo esito, pur non rappresentando una soluzione tecnicamente percorribile per il trasporto di LH_2, serve come importante verifica per il modello, dimostrandone la coerenza con i principi fisici noti: un isolamento a pressione atmosferica è inadeguato a gestire il gradiente termico imposto dall'idrogeno liquido.

Data la somiglianza qualitativa degli andamenti grafici con il caso di studio precedente, e al fine di evitare ridondanze, si omette la loro presentazione completa. L'analisi quantitativa, che meglio illustra l'ordine di grandezza delle perdite, è riportata in dettaglio nelle tabelle che seguono.

Tabella 5-4 riepilogo dei tassi di evaporazione per il serbatoio T75 20 piedi, LH2

Nome	BOR @ energy opt (%/giorno)	BOR @ max (%/giorno)	BOR @min (%/giorno)	Variazione di min rispetto a max	Variazione di min rispetto a max %	Variazione energy bor rispetto a max	Variazione energy bor rispetto a max %
Melamine	9.0817	10.6467	10.6764	0.0297	0.2790%	1.565	17%
AEP 0.015	10.7997	11.9602	11.9687	0.0085	0.0711%	1.1605	11%
AEP 0.030	21.5614	826.7663	826.7663	0	0.0000%	805.2049	3734%
CryoFelt LD (economico)	13.6729	14.2535	14.2713	0.0178	0.1249%	0.5806	4%
Armagel DT (medio)	15.1086	15.4574	15.4852	0.0278	0.1798%	0.3488	2%
Cryogel ® Z (costoso)	10.081	11.2707	11.2707	0	0.0000%	1.1897	12%

Tabella 5-5 riepilogo spessori dello strato isolante per il serbatoio T75 20 piedi, LH2

Nome	Sp. @ energy opt	spessore max (mm)	spessore min (mm)	Variazione di min rispetto a max	Variazione energy bor rispetto a max	Variazione energy bor rispetto a max, in %
Melamine	489.5	280.5	279	-1.5	-209	-43%
AEP 0.015	489.5	314	313.5	-0.5	-175.5	-36%
AEP 0.030	489.5	1169	1169	0	679.5	139%
CryoFelt LD (economico)	489.5	368.5	367	-1.5	-121	-25%
Armagel DT (medio)	489.5	395	392	-3	-94.5	-19%
Cryogel® Z (costoso)	489.5	307.5	307.5	0	-182	-37%

Le Tabella 5-4 e Tabella 5-5 riportano i principali indicatori di performance ottenuti dalla modellazione del serbatoio T75 per il trasporto di LH_2.

Come nel caso del GNL, lo spessore ottimale dal punto di vista energetico rimane invariato per tutti i materiali, posizionandosi sempre nel punto di minimo della curva del BOR relativo. Tuttavia, i valori assoluti delle perdite sono drasticamente superiori: i tassi di evaporazione minimi sono di un ordine di grandezza più elevati rispetto allo scenario precedente, confermando l'inadeguatezza di un isolamento non sottovuoto per le temperature operative dell'idrogeno liquido.

Per quanto riguarda l'ottimizzazione economica, si osserva un comportamento interessante. Gli spessori ottimali calcolati sono notevolmente più elevati e si discostano in misura minore dall'ottimo energetico. Questo è una diretta conseguenza del costo molto più alto dell'idrogeno, che spinge il modello a privilegiare un maggiore investimento in isolamento per ridurre le perdite. Anche in questo caso, si conferma la scarsa sensibilità dello spessore ottimale alla variazione del prezzo del carburante.

L'analisi evidenzia inoltre la criticità di alcune soluzioni: il modello calcola che per l'aerogel-perlite sperimentale "AEP 0.030", la configurazione economicamente più vantaggiosa consiste in un serbatoio quasi interamente riempito di isolante, con una capacità di carico residua di soli 0,02 m^3. Si ipotizza che il costo estremamente basso di questo materiale renda l'analisi economica tradizionale inefficace, in quanto qualsiasi perdita di carburante ha un impatto economico superiore al costo dell'isolante stesso.

Nonostante le differenze quantitative, la classifica finale di merito tra i materiali rimane invariata, suggerendo che la gerarchia delle prestazioni è una caratteristica intrinseca dei materiali, indipendente dal fluido criogenico utilizzato.

5.2.2. Serbatoio T75 40 piedi

Una delle caratteristiche chiave del modello sviluppato è la sua flessibilità, che consente di analizzare configurazioni dimensionalmente diverse modificando unicamente i parametri di input. Questo permette di estendere l'indagine a un serbatoio ISO T75 da 40 piedi, purché la sua geometria sia riconducibile, con un inevitabile grado di idealizzazione ingegneristica, a quella di un serbatoio di Tipo C.

Poiché questa configurazione mantiene lo stesso diametro esterno del caso di studio precedente, variando essenzialmente solo la lunghezza (da 6,058 m a 12.2 m [470]) , ci si attende che l'andamento qualitativo delle performance sia largamente analogo. Pertanto, al fine di evitare ridondanze e focalizzare l'attenzione sugli aspetti salienti, l'analisi che segue si concentrerà sulla presentazione dei principali indicatori di performance, omettendo la serie completa di grafici per evidenziare le similitudini e le differenze chiave rispetto al container da 20 piedi.



Figura 5.9 Serbatoi ISO T75 40ft durante la fase di carico [54]

Tabella 5-6 riepilogo LNG per il serbatoio T75 40 piedi

Nome	BOR @ energy opt (%/giorno)	BOR @ max (%/giorno)	Sp. @ energy opt (mm)	spessore max (mm)
Melamine	0.8434	2.6559	489.5	77
AEP 0.015	1.0029	2.9056	489.5	84.5
AEP 0.030	2.0016	4.105	489.5	126
CryoFelt LD (economico)	1.2695	3.3012	489.5	95.5
Armagel DT (medio)	1.4028	3.4889	489.5	100.5
Cryogel® Z (costoso)	0.9362	2.8318	489.5	80.5

Tabella 5-7 riepilogo LH2 per il serbatoio T75 40 piedi

Nome	BOR @ energy opt (%/giorno)	BOR @ max (%/giorno)	Sp. @ energy opt (mm)	spessore max (mm)
Melamine	8.2313	9.8913	489.5	272
AEP 0.015	9.7883	11.0197	489.5	307.5
AEP 0.030	19.5407	19.5491	489.5	493
CryoFelt LD (economico)	12.3922	13.1729	489.5	352.5
Armagel DT (medio)	13.6933	14.2524	489.5	375.5
Cryogel® Z (costoso)	9.1369	10.6975	489.5	285.5

Le Tabella 5-6 e Tabella *5-7* riassumono i risultati della simulazione per il serbatoio T75 da 40 piedi. L'analisi conferma che lo spessore ottimale dal punto di vista energetico rimane invariato rispetto al caso da 20 piedi, un risultato coerente con la fisica del modello. Analogamente, anche gli spessori economicamente ottimali mostrano una notevole stabilità, confermando la scarsa sensibilità alla variazione del prezzo del carburante.

Nel caso del GNL, si osserva un miglioramento delle prestazioni relative: il BOR minimo è di circa il 9,4% inferiore rispetto al serbatoio di dimensioni dimezzate, sebbene gli spessori economicamente ottimali rimangano quasi identici. Considerazioni simili si applicano al caso dell'idrogeno liquido, dove i tassi di evaporazione risultano leggermente inferiori e gli spessori economici ottimali si attestano su valori di poco inferiori a quelli calcolati per il serbatoio da 20 piedi.

Un'evoluzione interessante si registra per l'aerogel-perlite sperimentale "AEP 0.030". A differenza dello scenario precedente in cui il modello suggeriva una soluzione impraticabile, in questa configurazione di maggiori dimensioni si ottiene uno spessore economicamente ottimale non più estremo, ma prossimo a quello dell'ottimo energetico, indicando una maggiore praticabilità del materiale su serbatoi di grande volume.

In termini generali, si può concludere che il raddoppio della lunghezza del serbatoio, a parità di diametro, non influisce in modo significativo sugli spessori ottimali. Sebbene si ottenga una riduzione del BOR *relativo* (espresso in %/volume), è fondamentale considerare che il volume totale è quasi raddoppiato. Di conseguenza, una percentuale di evaporazione leggermente inferiore su un volume quasi doppio si traduce in un aumento della quantità *assoluta* di gas evaporato (kg/giorno).

Infine, è doveroso ribadire un punto cruciale emerso durante la ricerca bibliografica: ad oggi, non risultano serbatoi commerciali ISO T75 qualificati per il trasporto di LH_2. Questo conferma che le analisi condotte per l'idrogeno liquido, pur essendo valide dal punto di vista modellistico, rappresentano un'esplorazione teorica e non rispecchiano l'attuale stato della tecnologia, che per l'LH_2 richiede soluzioni ingegneristicamente più avanzate.

5.2.3. Serbatoio per Semirimorchio

A differenza dei container ISO, una soluzione ottimizzata per il trasporto stradale di grandi volumi di combustibili criogenici, in particolare per l'LH_2, è rappresentata dai semirimorchi dedicati. Questa configurazione, sebbene perda la flessibilità intermodale tipica dei serbatoi T75, permette di massimizzare la capacità di carico utile sfruttando l'intero ingombro consentito dalla normativa.

Le dimensioni esterne di tali veicoli sono infatti standardizzate a livello europeo dal Regolamento (UE) n. 1230/2012 della Commissione [473], che ne definisce una lunghezza massima di 12 metri e una larghezza massima di 2,60 metri. Per la presente analisi, si è quindi modellato un serbatoio le cui dimensioni esterne saturano questi limiti normativi, al fine di rappresentare una configurazione massimizzata per il trasporto su gomma.

I parametri ambientali e le condizioni al contorno utilizzate per la simulazione rimangono invariate rispetto ai casi di studio precedenti, mantenendo l'ipotesi di uno scenario termicamente gravoso per garantire la coerenza del confronto.



Figura 5.10 semirimorchio per l'idrogeno liquido [474]

Tabella 5-8 riepilogo LNG per il serbatoio per semirimorchio

Nome	BOR @ energy opt (%/giorno)	BOR @ max (%/giorno)	Sp. @ energy opt	spessore max (mm)
Melamine	0.7479	2.4874	506	77
AEP 0.015	0.8892	2.7195	506	84.5
AEP 0.030	1.7748	3.9638	505.5	121
CryoFelt LD (economico)	1.1257	3.1006	506	95
Armagel DT (medio)	1.2438	3.2745	505.5	100
Cryogel® Z (costoso)	0.8301	2.666	506	80

Tabella 5-9 riepilogo LH2 per il serbatoio per semirimorchio

Nome	BOR @ energy opt (%/giorno)	BOR @ max (%/giorno)	Sp. @ energy opt	spessore max (mm)
Melamine	7.2985	9.1341	506	269
AEP 0.015	8.6791	10.2252	506	299.5
AEP 0.030	17.3269	17.3739	505.5	476.5
CryoFelt LD (economico)	10.988	12.0656	506	346.5
Armagel DT (medio)	12.1417	12.7332	505.5	388.5
Cryogel® Z (costoso)	8.1015	9.8553	506	282.5

L'analisi di un semirimorchio dedicato, le cui dimensioni massimizzano la capacità di carico secondo le normative stradali, permette di consolidare le osservazioni emerse nei casi precedenti. Data la coerenza del modello, i risultati qualitativi mostrano una marcata somiglianza con le configurazioni già esaminate, con le differenze quantitative che riflettono la maggiore scala dimensionale del serbatoio.

Le Tabella 5-8 e Tabella *5-9* riassumono i principali indicatori di performance. Si conferma che lo spessore ottimale dal punto di vista energetico rimane costante per tutti i materiali e per entrambi i fluidi, attestandosi sempre intorno al 40% del raggio del serbatoio. Analogamente, il tasso di evaporazione per l'idrogeno liquido si conferma di un ordine di grandezza superiore a quello del GNL. Gli spessori economicamente ottimali, invece, risultano leggermente inferiori a quelli calcolati per il serbatoio T75 da 40 piedi, un'indicazione di come la geometria influenzi il compromesso economico.

Questi risultati permettono di trarre conclusioni importanti sull'applicabilità di questa tecnologia di isolamento. Per il GNL, il modello dimostra la potenziale fattibilità di un sistema non sottovuoto. Anche nello scenario termicamente gravoso simulato, è possibile raggiungere un BOR di 0,7479 %/giorno. Questo valore, essendo inferiore alla soglia dell'1%, può essere considerato un punto di partenza promettente, suscettibile di ulteriori miglioramenti tramite l'integrazione di sistemi ausiliari per la gestione del boil-off.

Al contrario, per l'idrogeno liquido, i tassi di evaporazione calcolati, seppur fisicamente corretti, confermano l'inadeguatezza della soluzione. A titolo di confronto, un prodotto commerciale di riferimento per il trasporto di LH_2 (es. semirimorchio Linde) dichiara un tasso di evaporazione di circa 0,69% al giorno, un valore raggiunto però grazie a un sistema di isolamento tecnologicamente superiore, basato su un isolamento multistrato (MLI) in condizioni di alto vuoto [474]. Questo confronto ribadisce la conclusione, ampiamente sostenuta in letteratura, che lo stoccaggio e il trasporto efficiente di LH_2 richiedano necessariamente soluzioni di isolamento più avanzate.

5.2.4. Serbatoio per Applicazioni Veicolari

Oltre al trasporto puro di carburante, il modello è stato applicato a un caso di studio rappresentativo di un serbatoio di alimentazione per veicoli pesanti. Mentre nel settore dei veicoli leggeri l'impiego di combustibili criogenici rimane confinato a soluzioni prototipali senza una reale prospettiva commerciale a breve termine, nel campo del trasporto pesante il GNL si è affermato come una tecnologia matura e operativamente consolidata, con veicoli disponibili sul mercato. L'analisi è stata quindi condotta basandosi sugli ingombri esterni di un serbatoio commerciale per autobus, il modello "HLNG-119" della Chart Industries, che presenta un diametro esterno di 660 mm e una lunghezza di 1921 mm.

Sebbene la progettazione di serbatoi veicolari sia soggetta a normative specifiche, per questo studio si è scelto di mantenere l'approccio basato sulla normativa EN 14398, utilizzata per i serbatoi di maggiori dimensioni. Tale scelta, pur rappresentando un'idealizzazione, garantisce l'uniformità metodologica tra i casi di studio, permettendo un confronto diretto e preservando un approccio cautelativo, dato che le normative per i serbatoi più grandi impongono requisiti più stringenti. L'obiettivo primario, infatti, resta quello di dimostrare la versatilità del codice in contesti eterogenei.

È fondamentale sottolineare che, nella pratica industriale, tali serbatoi impiegano quasi esclusivamente sistemi di isolamento sottovuoto per ottenere tassi di evaporazione accettabili. La presente analisi, che opera deliberatamente in assenza di vuoto, ha quindi il duplice scopo di quantificare le prestazioni intrinseche del solo materiale isolante e di dimostrare quantitativamente perché l'isolamento sottovuoto rappresenti una tecnologia imprescindibile.

I tassi di evaporazione elevati che emergeranno dai risultati, pertanto, non indicano un fallimento del modello, ma al contrario confermano in modo numerico che il raggiungimento di BOR commercialmente accettabili in un'applicazione veicolare richiede inderogabilmente l'adozione di sistemi a vuoto.

La scelta di questa applicazione è inoltre motivata dalla crescente diffusione di veicoli a GNL nel trasporto pubblico, come l'autobus Irizar I4, rendendo l'analisi pertinente a un contesto tecnologico reale. Data la collocazione del serbatoio all'interno del vano del veicolo, la condizione al contorno della temperatura sole-aria non è più applicabile. Si è invece considerata come temperatura ambiente di riferimento quella interna al veicolo in condizioni di massimo carico termico. Per definire questo scenario gravoso, si è fatto riferimento alla letteratura scientifica che analizza le temperature massime raggiungibili all'interno degli abitacoli. In particolare, lo studio di Grundstein et al. riporta una temperatura di picco misurata pari a 76°C. [475] Sebbene tale valore rappresenti un massimo istantaneo e non una condizione stazionaria, è stato adottato in questo modello come stima estremamente conservativa della temperatura massima a cui l'isolamento potrebbe essere esposto.



Figura 5.11 esempio di un autobus alimentato a gas naturale liquefatto

Tabella 5-10 riepilogo LNG per il serbatoio autobus

Nome	BOR @ energy opt (%/giorno)	BOR @ max (%/giorno)	Sp. @ energy opt	spessore max (mm)
Melamine	13.6139	14.1802	118.5	90
AEP 0.015	15.9684	16.1617	117	101
AEP 0.030	29.2319	163.6158	107	280
CryoFelt LD (economico)	19.7565	19.792	114	120.5
Armagel DT (medio)	21.5804	21.8936	113	131
Cryogel® Z (costoso)	14.9916	15.4056	117.5	94

Tabella 5-11 riepilogo LH2 per il serbatoio autobus

Nome	BOR @ energy opt (%/giorno)	BOR @ max (%/giorno)	Sp. @ energy opt	spessore max (mm)
Melamine	127.6002	660.1932	118.5	280
AEP 0.015	149.6727	782.7039	117	280
AEP 0.030	274.0073	1533.6	107	280
CryoFelt LD (economico)	185.183	985.9472	114	280
Armagel DT (medio)	202.2809	1086.7	113	280
Cryogel® Z (costoso)	140.5159	731.5425	117.5	280

L'applicazione del modello a un serbatoio di dimensioni ridotte funge da *stress test*, evidenziandone non solo la versatilità, ma anche i confini di applicabilità pratica delle tecnologie di isolamento non sottovuoto. I risultati, riassunti nelle Tabella 5-10 e Tabella *5-11*, si discostano notevolmente da quelli ottenuti per serbatoi di grande capacità e richiedono un'analisi critica.

Per il GNL, il tasso di evaporazione relativo raggiunge valori dello stesso ordine di grandezza di quelli calcolati per l'LH_2 nelle configurazioni di maggiori dimensioni, indicando una drastica riduzione dell'efficienza termica su piccola scala. È interessante notare come, per la prima volta, gli spessori ottimali dal punto di vista economico tendano a convergere con quelli dell'ottimo energetico. Inoltre, si manifesta un'altra novità: lo spessore ottimale energetico non è più identico per tutti i materiali, ma mostra leggere variazioni. Questo suggerisce che su serbatoi di piccolo volume, le differenze intrinseche di conduttività termica tra i materiali hanno un impatto più marcato sulla geometria ottimale.

Per quanto riguarda l'idrogeno liquido, i risultati confermano l'inapplicabilità della tecnologia in questa configurazione. Il BOR minimo raggiungibile, nel migliore dei casi, si attesta su un valore inaccettabile del 127,6 %/giorno. L'analisi economica risulta ancora più critica: il modello non riesce a identificare un punto di minimo per la funzione di costo all'interno di un range praticabile. La soluzione economicamente ottimale converge sempre verso lo spessore massimo possibile, ovvero un serbatoio quasi interamente riempito di isolante e privo di capacità di carico utile.

Questa convergenza verso una soluzione assurda, che si verifica per tutti i materiali esaminati, non è un errore di calcolo, ma la prova che, in queste condizioni, i costi dovuti alle enormi perdite di carburante sono così dominanti da non poter mai essere compensati dal costo dell'isolante. Ciò conferma la preoccupazione metodologica iniziale: l'analisi dell'intero dominio di spessori permette di identificare correttamente anche gli scenari, come questo, in cui non esiste una soluzione ingegneristicamente sensata.

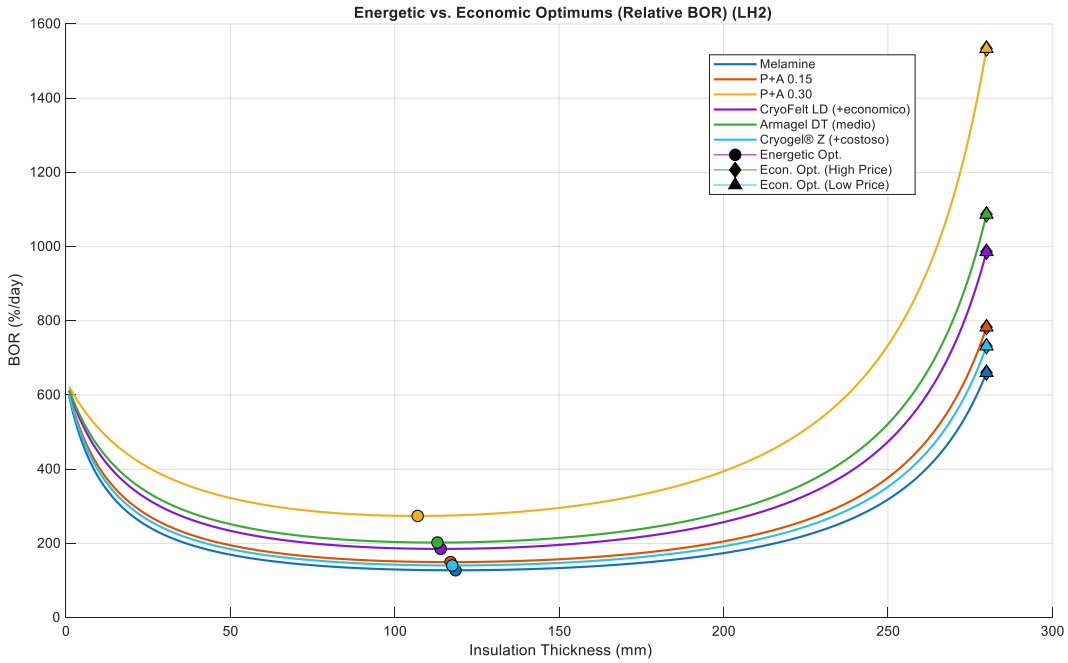


Figura 5.12 tasso di evaporazione relativo, caso autobus, LH2

Sebbene l'andamento generale dei grafici sia qualitativamente simile nei vari casi studio, l'analisi del serbatoio di piccole dimensioni per l'idrogeno liquido si rivela particolarmente istruttiva, poiché le condizioni estreme di questo scenario mettono in luce comportamenti del sistema non osservati in precedenza.

La Figura 5.12 che rappresenta il tasso di evaporazione relativo, mostra diverse peculiarità. In primo luogo, a differenza dei casi su larga scala, si nota l'assenza di un crollo iniziale del BOR; l'efficacia dei primi strati di isolante appare meno marcata, suggerendo che il gradiente termico estremo e il rapporto superficie/volume sfavorevole dominino il bilancio energetico.

Come osservato in precedenza, per la prima volta, il punto di minimo della curva, ovvero lo spessore ottimale dal punto di vista energetico, non è più identico per tutti i materiali isolanti. Si osserva una chiara correlazione tra la conduttività termica e la posizione dell'ottimo: materiali meno performanti (con k più alto) raggiungono il loro minimo a spessori inferiori. Sebbene la differenza tra il migliore e il peggiore sia contenuta in soli 11,5 mm, questa divergenza conferma che in sistemi di piccolo volume le proprietà intrinseche del materiale assumono un ruolo più decisivo nell'ottimizzazione geometrica.

Infine, la curva mostra una forte asimmetria. A differenza dei casi precedenti in cui l'andamento a "U" era più regolare, in questo scenario il BOR per spessori elevati raggiunge valori molto superiori a quelli registrati per spessori minimi. Ciò indica che, in un serbatoio di volume così ridotto, la penalizzazione dovuta alla perdita di capacità di carico diventa rapidamente il fattore dominante, superando di gran lunga i benefici derivanti dalla riduzione del flusso termico.

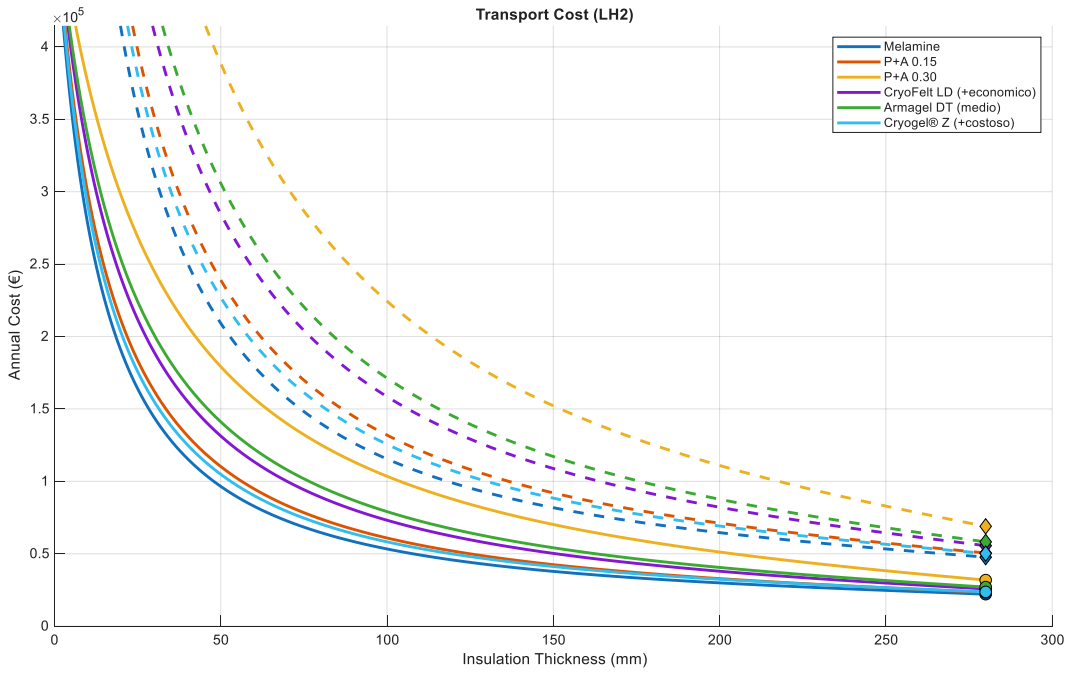


Figura 5.13 curve del costo di trasporto. La linea continua rappresenta i casi del minimo costo del carburante, la linea tratteggiata invece il caso di massimo costo. Caso autobus LH2.

Infine, nella Figura 5.13 sono raffigurate le curve del costo annualizzato in funzione dello spessore. A differenza dei casi precedenti, si nota la totale assenza di un punto di minimo all'interno di un range di spessori praticabile. La funzione di costo risulta monotona decrescente, indicando che lo spessore economicamente ottimale coincide con il limite massimo, ovvero una configurazione in cui il serbatoio è quasi interamente riempito di materiale isolante.

Questa analisi porta a una conclusione inequivocabile: la realizzazione di un serbatoio per combustibili criogenici destinato a veicoli pesanti, basata unicamente su un isolamento in aerogel non sottovuoto, non è tecnicamente sostenibile. Anche nel migliore scenario analizzato (materiale sperimentale X con GNL), il volume di carico utile si riduce a soli 0,27 m³, un valore irrisorio e commercialmente inaccettabile se confrontato

con la capacità di serbatoi reali di pari ingombro. Sebbene le ipotesi di calcolo siano state volutamente conservative (condizioni ambientali gravose, normativa cautelativa), la discrepanza tra il risultato del modello e la fattibilità pratica è tale da escludere questa soluzione tecnologica.

La criticità è ancora più accentuata per l'idrogeno liquido. Le sue temperature operative richiederebbero prestazioni termiche ancora superiori, spingendo verso serbatoi con diametri maggiori per alloggiare spessori di isolante più consistenti. Tale approccio, tuttavia, entrerebbe in conflitto con i vincoli di integrazione veicolare, dove il mercato e le infrastrutture esistenti sono ottimizzati per geometrie standardizzate e compatte.

Nonostante ciò, il modello fornisce un'indicazione utile: lo spessore "massimo" calcolato può essere interpretato come un limite di riferimento, una sorta di baseline che garantisce le prestazioni minime indispensabili in uno scenario "worst-case". Future analisi potranno solo migliorare questo punto di partenza, esplorando l'impatto di condizioni ambientali meno severe, simulazioni più raffinate o l'integrazione di dispositivi ausiliari per la mitigazione del boil-off.

5.2.5. Serbatoio di tipo C per uso navale

L'analisi si estende ora al contesto del trasporto marittimo, un settore caratterizzato da una maggiore eterogeneità dimensionale e da una minore standardizzazione dei serbatoi rispetto alle applicazioni stradali. La mancanza di schede tecniche pubbliche e dettagliate, specialmente per le tecnologie emergenti come il trasporto di idrogeno liquido, rappresenta una sfida significativa.

Per definire un caso di studio pertinente anche per l'LH_2, l'indagine si è orientata verso la "Suiso Frontier"[60], la prima nave al mondo concepita per il trasporto marittimo di questo criogeno. Tuttavia, i dati dimensionali specifici del suo serbatoio non sono pubblicamente disponibili. A seguito di un'approfondita ricerca, è stata identificata una notevole analogia con la metaniera "Shinju-Maru No. 1": entrambe le navi sono state realizzate dallo stesso costruttore (Kawasaki Heavy Industries) e, dato fondamentale, riportano una capacità di carico identica, distribuita su due serbatoi da 1.250 m^3 ciascuno. Per la "Shinju-Maru No. 1" sono invece note le dimensioni: una lunghezza esterna di 22,7 metri e un diametro di 9,06 metri. [476]

Sulla base di queste considerazioni, e ipotizzando una logica di riutilizzo di piattaforme ingegneristicamente validate per progetti di simile portata, si è scelto di adottare le dimensioni del serbatoio della "Shinju-Maru No. 1" come base geometrica per l'analisi di entrambi i fluidi (GNL e LH_2).



Figura 5.14 la nave "Suiso Frontier" [477]

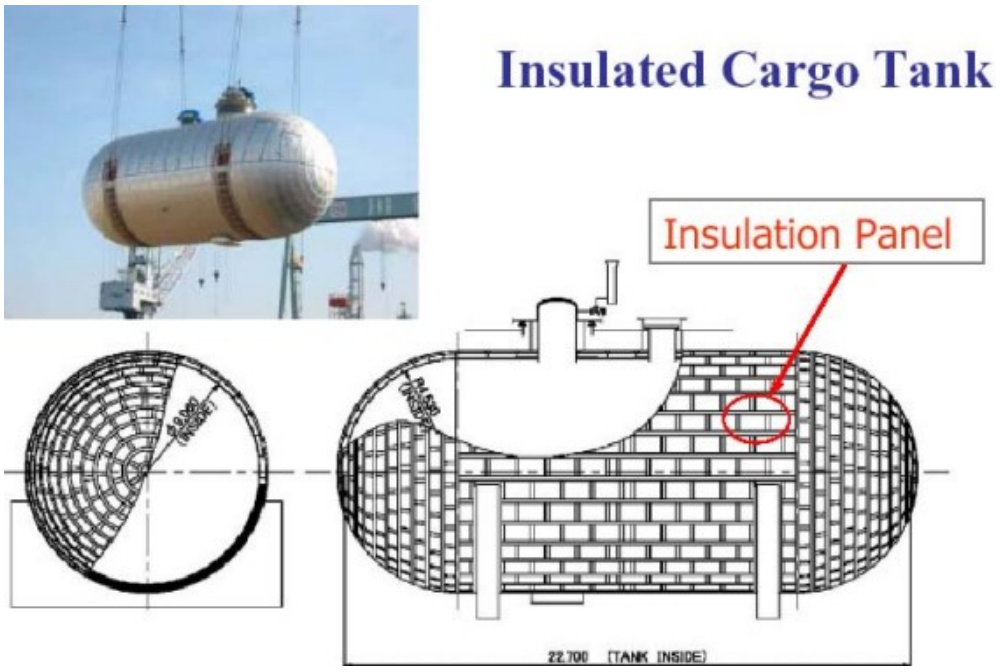


Figura 5.15 uno dei serbatoi della "Shinju-Maru No. 1" [476]

Data la collocazione del serbatoio all'interno dello scafo, non esposto all'irraggiamento solare diretto, i parametri ambientali sono stati adeguati. In accordo con le direttive dell'Organizzazione Marittima Internazionale (IMO), si è assunta una temperatura

ambiente di riferimento di 45°C [478], mentre la pressione massima di esercizio del serbatoio è stata fissata a 5 bar. [479]

Infine, è necessaria una precisazione metodologica sulla normativa di calcolo utilizzata per il dimensionamento del serbatoio interno. Sebbene la progettazione di serbatoi per uso navale sia disciplinata da codici specifici (es. IGC Code), per questa analisi si è scelto di mantenere l'impiego della normativa EN 14398. Tale decisione è motivata da due considerazioni: in primo luogo, garantisce la coerenza metodologica con i casi di studio precedenti, permettendo un confronto diretto dei risultati. In secondo luogo, costituisce un approccio conservativo, poiché si presume che i requisiti per il trasporto stradale portino a spessori della parete interna maggiori rispetto a quelli che sarebbero richiesti dal codice navale.

È inoltre fondamentale ricordare che l'obiettivo primario di questo modello è la determinazione dello spessore ottimale dello strato isolante, il cui dimensionamento non è direttamente soggetto a normative, ma è il risultato di un'analisi termo-economica. Si ritiene che l'impatto di questa idealizzazione normativa sul risultato finale sia marginale. Sebbene la resistenza termica della parete metallica non sia di per sé trascurabile, essa è dominata da quella dello strato isolante. Pertanto, si ipotizza che la differenza di pochi millimetri nello spessore della parete interna, che deriverebbe dall'utilizzo di normative diverse, non alteri in modo significativo la posizione dello spessore isolante ottimale, specialmente in un'analisi preliminare come la presente, finalizzata a una valutazione comparativa dei materiali.

Tabella 5-12 riepilogo LNG per il serbatoio navale

Nome	BOR @ energy opt (%/giorno)	BOR @ max (%/giorno)	Sp. @ energy opt	spessore max (mm)
Melamine	0.0668	0.7286	1755.5	75
AEP 0.015	0.0795	0.7937	1755.5	82
AEP 0.030	0.1587	1.1289	1755.5	116
CryoFelt LD (economico)	0.1006	0.8974	1755.5	92
Armagel DT (medio)	0.1111	0.9463	1755.5	96.5
Cryogel® Z (costoso)	0.0742	0.7779	1755.5	78

I risultati della modellazione per il GNL in un serbatoio navale, riassunti nella Tabella 5-12, presentano aspetti di notevole interesse. Dal punto di vista energetico, è possibile raggiungere tassi di evaporazione relativi estremamente bassi, con un valore minimo di 0,0668 %/giorno. Questo risultato è una diretta conseguenza del grande volume di carico del serbatoio, che riduce l'incidenza percentuale delle perdite. È importante notare, tuttavia, che in termini assoluti anche una frazione così piccola di un volume tanto grande corrisponde a una significativa quantità di gas evaporato.

Un risultato apparentemente controintuitivo emerge dall'analisi economica. Lo spessore ottimale calcolato per minimizzare i costi è persino inferiore a quello dei serbatoi per il trasporto stradale, nonostante le maggiori dimensioni del recipiente. Si ipotizza che ciò non sia attribuibile unicamente alle diverse condizioni al contorno (temperatura ambiente inferiore e pressione minore), ma a un fondamentale compromesso termo-economico su larga scala.

L'ottimizzazione economica, infatti, porta a un tasso di evaporazione di oltre dieci volte superiore a quello dell'ottimo energetico. Questo accade perché lo spessore richiesto per raggiungere il minimo BOR energetico è dalle 15 alle 23 volte maggiore di quello economicamente ottimale. In un serbatoio di queste dimensioni, il costo di un volume così imponente di materiale isolante (CAPEX) supera di gran lunga il beneficio economico derivante dalla riduzione delle perdite di GNL (OPEX), un combustibile

relativamente meno costoso dell'idrogeno. Il modello, quindi, determina correttamente che è più conveniente accettare un tasso di evaporazione più elevato piuttosto che sostenere l'enorme costo di un isolamento massimizzato.

Tabella 5-13 riepilogo LH2 per il serbatoio navale

Nome	BOR @ energy opt (%/giorno)	BOR @ max (%/giorno)	Sp. @ energy opt	spessore max (mm)
Melamine	0.6511	2.3557	1756.5	242.5
AEP 0.015	0.7744	2.5763	1756.5	266
AEP 0.030	1.5476	3.7359	1755.5	383
CryoFelt LD (economico)	0.9807	2.925	1756	300.5
Armagel DT (medio)	1.0838	3.0918	1756	316
Cryogel® Z (costoso)	0.7228	2.5205	1756.5	252.5

Per il caso dell'idrogeno liquido, la Tabella 5-13 conferma, come atteso, un tasso di evaporazione minimo di un ordine di grandezza superiore rispetto allo scenario con GNL, a riprova della maggiore sfida termica posta dall'LH_2.

Tuttavia, emergono differenze significative nel comportamento economico. Contrariamente al caso GNL, dove il BOR all'ottimo economico era oltre dieci volte superiore a quello energetico, per l'LH_2 questo divario si riduce notevolmente: il tasso di evaporazione all'ottimo economico risulta superiore al minimo energetico in una misura compresa tra il 141% e il 262%, a seconda del materiale. Questo fenomeno è una diretta conseguenza dell'elevato costo dell'idrogeno: la perdita di anche piccole quantità di carburante ha un impatto economico talmente grande da giustificare un maggiore investimento in isolamento, spingendo così lo spessore economicamente ottimale più vicino a quello energetico.

Nonostante ciò, gli spessori economici ottimali calcolati risultano ancora una volta simili, e persino leggermente inferiori, a quelli dei serbatoi per il trasporto stradale, un risultato che appare controintuitivo per un recipiente di scala notevolmente maggiore.

Per contestualizzare questi risultati, è utile un confronto con i dati di un sistema reale ad alte prestazioni. Nel caso della nave "Suiso Frontier", si dichiara un tasso di evaporazione di 0,3 %/giorno. [60] Tale performance è ottenuta grazie a un sistema di isolamento basato su un serbatoio a doppio guscio in cui viene mantenuto il vuoto. Questo valore è nettamente inferiore a quelli calcolati dal presente modello e si avvicina piuttosto ai risultati ottenuti per il GNL nello scenario economicamente ottimale. Tale confronto convalida la coerenza del modello nel quantificare le perdite, ma ribadisce in modo inequivocabile che un sistema di isolamento non sottovuoto non rappresenta una soluzione tecnologicamente praticabile per il trasporto marittimo di idrogeno liquido.

5.3. Conclusioni

L'analisi dei diversi casi di studio permette di delineare una chiara e consistente gerarchia di merito tra i materiali isolanti esaminati. Come anticipato, la classifica delle performance è rimasta invariata in tutte le configurazioni di serbatoio e per entrambi i fluidi, indicando che le proprietà intrinseche dei materiali sono il fattore dominante.

L'aerogel melaminico sperimentale si è dimostrato la soluzione più performante in tutte le metriche analizzate. Questo primato è una diretta conseguenza della sua bassa conduttività termica, unita a un costo competitivo che ne consolida la superiorità anche nelle valutazioni economiche. Emerge, tuttavia, come il costo unitario del materiale non sia l'unico fattore determinante per l'ottimizzazione economica complessiva. Prova ne è il costante secondo posto del Cryogel® Z: pur essendo il prodotto più costoso, le sue eccellenti prestazioni termiche (le migliori tra le alternative commerciali) gli consentono di mantenere una posizione di vertice.

Di particolare interesse è la terza posizione occupata dall'aerogel-perlite sperimentale "AEP 0.015", le cui performance si attestano sempre in prossimità di quelle del Cryogel® Z. Dall'analisi economica emerge un risultato apparentemente controintuitivo: nonostante un prezzo di acquisto notevolmente inferiore (fino a 14 volte più basso del Cryogel® Z), l' aerogel-perlite "AEP 0.015" non riesce a superarlo nella metrica del costo annualizzato. Si ipotizza che questo sia dovuto alla struttura dei costi totali, dove il significativo risparmio sul costo del materiale (CAPEX) viene annullato da maggiori costi operativi (OPEX) e da un più alto costo opportunità (mancato guadagno), a causa del suo BOR

leggermente superiore. Ciononostante, considerata la minima penalizzazione in termini di massa, questo materiale si configura come una potenziale e valida alternativa a basso costo di acquisto rispetto al Cryogel® Z, pur non risultando economicamente più vantaggioso nell'analisi del ciclo di vita.

Il CryoFelt LD e l'Armagel DT si posizionano come soluzioni intermedie, senza eccellere in nessuna metrica specifica ma offrendo un equilibrio tra costo e prestazioni. In ultima posizione si colloca, invece, aerogel-perlite sperimentale “AEP 0.030”. Nonostante un costo di acquisto molto basso, la sua elevata conduttività termica e la maggiore densità lo penalizzano in modo irrecuperabile in tutte le classifiche. Tale risultato non indica una carenza intrinseca del materiale, quanto piuttosto una sua probabile ottimizzazione per contesti applicativi diversi, come quello dell'isolamento edilizio. In tale settore, l'obiettivo è gestire gradienti termici nell'ordine di poche decine di gradi, un compito per cui le sue proprietà potrebbero essere del tutto adeguate. Al contrario, l'applicazione qui analizzata impone un gradiente termico estremo, che può superare i 250°C. Per questa ragione, pur essendo potenzialmente valido nel suo campo di elezione, il materiale si rivela inadeguato a sostenere le sollecitazioni termiche del trasporto di combustibili criogenici.

L'analisi condotta in questo capitolo ha permesso di validare la versatilità del modello di simulazione come strumento di valutazione comparativa per diversi sistemi di serbatoi criogenici. I risultati quantitativi ottenuti portano a una conclusione tecnica fondamentale: mentre un sistema di isolamento non sottovuoto basato su aerogel si dimostra una soluzione potenzialmente praticabile per il GNL, raggiungendo tassi di evaporazione commercialmente interessanti, lo stesso approccio risulta del tutto inadeguato per l'idrogeno liquido, le cui perdite si attestano su un ordine di grandezza superiore.

È tuttavia essenziale interpretare questi risultati alla luce delle ipotesi fondamentali del modello. L'adozione di condizioni ambientali gravose e di approcci normativi conservativi posiziona l'intera analisi in uno scenario di "worst-case", fornendo stime di performance volutamente cautelative. Inoltre, si è osservato che l'efficacia del modello è massima per serbatoi di medie e grandi dimensioni; per capacità molto ridotte, dove il rapporto superficie/volume è più sfavorevole, il modello tende a perdere di sensibilità, portando a soluzioni non sempre praticabili.

Bisogna inoltre considerare che l'analisi si è deliberatamente concentrata sul solo contributo dello strato isolante. Le performance di un sistema reale potrebbero essere significativamente migliorate tramite l'integrazione di tecnologie ausiliarie per la gestione del boil-off, come sistemi di autopressurizzazione, riliquefazione o raffreddamento evaporativo, non considerate nel perimetro di questo studio.

In definitiva, il modello non si propone come uno strumento di progettazione esecutiva, ma piuttosto come uno strumento di valutazione preliminare. Fornisce una stima conservativa dello spessore isolante e permette di visualizzare chiaramente il compromesso tra l'ottimo energetico e quello economico, quantificando il "costo" in termini di performance di una scelta guidata dalla convenienza. I valori ottenuti possono quindi essere considerati una solida base di partenza su cui innestare future analisi più dettagliate e raffinate.

6. Caso di Studio Applicativo: Valutazione del Modello in uno Scenario Operativo

A seguito della validazione del modello e dell'identificazione degli spessori isolanti ottimali, si è ritenuto fondamentale contestualizzare tali risultati in uno scenario applicativo realistico. Questa sezione, pertanto, si propone di applicare il modello di calcolo a una simulazione di un ciclo di missione completo, al fine di valutare il comportamento del sistema serbatoio-isolante in condizioni dinamiche.

Per definire un caso di studio pertinente e tecnologicamente rilevante, si è ipotizzato un trasporto combinato: un trattore stradale alimentato a GNL che traina un semirimorchio dedicato al trasporto di LH_2. Questa configurazione permette di analizzare simultaneamente il comportamento di entrambi i fluidi criogenici in un contesto operativo plausibile.

6.1. Definizione dello Scenario Operativo

L'identificazione di un percorso realistico ha richiesto un'analisi preliminare delle infrastrutture esistenti. Sebbene i siti di produzione di idrogeno liquido in Europa non siano sempre esplicitamente mappati, è stato individuato un tragitto rappresentativo che collega un sito di produzione di idrogeno verde a Sande (Germania del Nord) [480] con un importante polo industriale e potenziale utilizzatore, la Thyssenkrupp Steel Europe AG a Duisburg [481]. La distanza di circa 300 km [482] si traduce in un tempo di percorrenza stimato di 5 ore per un veicolo pesante, considerando una velocità media inferiore a quella massima consentita.

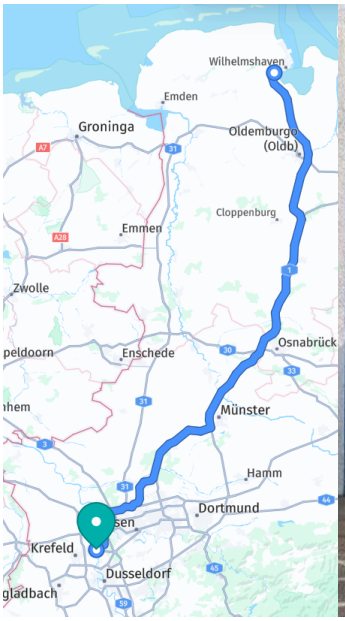




Figura 6.1 e Figura 6.2, visualizzazione del tragitto e visualizzazione del tipo di trasporto

Inizialmente, l'analisi era focalizzata unicamente sulla fase di trasporto. Tuttavia, per aumentare il realismo dello scenario, si è deciso di includere anche una fase di sosta e attesa presso il sito di destinazione, rappresentativa delle tempistiche logistiche necessarie per le operazioni di scarico.

Il ciclo di missione completo simulato è quindi così articolato:

- Ore 9:00: Partenza del veicolo da Sande.
- Ore 14:00: Arrivo a Duisburg, al termine di un viaggio di 5 ore.
- Ore 14:00 - 17:00: Fase di sosta di 3 ore in attesa dello scarico.
- Ore 17:00: Conclusione del ciclo di missione simulato.

La sfida principale in un'analisi di questo tipo risiede nella determinazione dei parametri ambientali, che variano costantemente lungo il percorso e nel tempo. Per questo studio preliminare, si è scelto di semplificare tale complessità concentrandosi su un ciclo diurno, che permette comunque di valutare l'impatto di un profilo termico variabile in un arco temporale significativo.

Una delle principali complessità nell'analisi di un ciclo di missione reale risiede nella definizione di condizioni ambientali dinamiche. Avendo la libertà di definire lo scenario, si è scelto di simulare il viaggio in condizioni operative rappresentative di una giornata

autunnale, in contrasto con lo scenario termicamente gravoso utilizzato nell'analisi di ottimizzazione precedente.

Per modellare le diverse fasi della missione in modo realistico ma allo stesso tempo efficiente, si è adottato un approccio a due stati discreti. I parametri per ciascuna fase sono stati definiti basandosi sui profili meteorologici tipici per il periodo dell'anno considerato.

- Fase 1, Transito (5 ore): Per questo periodo è stata assunta una temperatura ambiente di 14°C [483] e un valore di irraggiamento solare (G) di 180 W/m² [484]. In questa fase si applica un regime di convezione forzata.
- Fase 2, Sosta (3 ore): Per il periodo di attesa pomeridiano, la temperatura ambiente è stata fissata a 15°C [485] e l'irraggiamento solare a 120 W/m²[486]. In questa fase si applica un regime di convezione naturale.

È importante precisare che i valori di irraggiamento e temperatura non rappresentano una media temporale calcolata, ma delle stime ingegneristiche puntuali, ritenute plausibili e conservative per gli intervalli orari considerati. Si è preferito questo approccio a un'interpolazione dettagliata del profilo diurno, poiché si ritiene che la precisione di tale calcolo sarebbe comunque inficiata dall'intrinseca e imprevedibile variabilità delle condizioni meteorologiche reali (es. nuvolosità). Il metodo adottato, pur essendo semplificato, cattura la principale variazione energetica della giornata, fornendo un input fisicamente significativo per la valutazione del comportamento del serbatoio.

Una volta definito lo scenario operativo, è emersa una criticità metodologica legata alla stima del coefficiente di convezione. Mentre per la fase di sosta è corretto assumere un valore di convezione naturale, per la fase di transito è indispensabile calcolare il coefficiente di convezione forzata, che dipende dalle dimensioni del serbatoio e dalla velocità del veicolo. Utilizzare un valore tabellato o una stima approssimativa sarebbe stato riduttivo e impreciso.

Pertanto, l'analisi è stata arricchita con lo sviluppo di una funzione dedicata al calcolo di tale coefficiente, basata sulle correlazioni standard per flussi turbolenti su superfici piane, come descritto in letteratura tecnica [468]. Questo approccio dinamico è un passo necessario per aumentare la fedeltà del modello, garantendone al contempo la scalabilità:

al variare delle dimensioni del serbatoio, il coefficiente di convezione viene ricalcolato dinamicamente, rendendo l'analisi più robusta e fisicamente coerente.

Per gestire questa e altre complessità, l'architettura del codice per la simulazione del ciclo di missione è stata concepita in modo modulare, con un sistema integrato di file specializzati.

Il cuore del sistema è lo script principale, in cui si definisce lo scenario, gestisce l'avanzamento temporale minuto per minuto e, a ogni passo, applica le corrette condizioni al contorno.

Questo script principale non esegue direttamente i calcoli fisici, ma delega questo compito a due funzioni specialistiche. La prima si occupa esclusivamente di determinare il coefficiente di convezione forzata durante la fase di viaggio. La seconda, invece, funziona come un motore di calcolo termodinamico: riceve in input le condizioni di un singolo istante e restituisce il flusso di calore totale in quel preciso momento. Lo script principale aggrega quindi i risultati istantanei per costruire le serie temporali complete.

Infine, al termine della simulazione, i dati aggregati vengono passati alla funzione dedicata alla generazione dei grafici e tabelle, il cui compito è trasformare i dati grezzi in visualizzazioni grafiche e tabelle riassuntive. Questa struttura garantisce che il modello sia non solo funzionante, ma anche robusto, scalabile e metodologicamente rigoroso. Sulla base di questa solida architettura, si è quindi proceduto all'analisi dello scenario operativo definito.

6.2. Performance del Semirimorchio per LH_2 nello Scenario Operativo

Questa sezione presenta i risultati della simulazione del ciclo di missione per il semirimorchio dedicato al trasporto di idrogeno liquido (LH_2), le cui dimensioni esterne massimizzate sono state definite nel capitolo 5.2.3.

Per questa analisi, ogni materiale isolante è stato configurato con il proprio spessore economicamente ottimale, calcolato nel Capitolo 5 per lo scenario ad alto prezzo del carburanteGli spessori di riferimento utilizzati per ciascun materiale sono i seguenti:

- Melamine: 77 mm
- AEP 0.015: 84.5 mm
- AEP 0.030: 121 mm
- CryoFelt LD: 95 mm
- Cryogel® Z: 100 mm
- Armagel DT: 80 mm

L'analisi che segue illustra l'evoluzione dei parametri operativi chiave (massa del carburante, pressione interna, etc.) durante le 8 ore del ciclo di missione. Data la durata relativamente breve dello scenario, l'andamento di tali parametri risulta tendenzialmente lineare.

Il risultato finale è una perdita di massa di idrogeno liquido compresa tra 68 e 81 kg, a seconda del materiale isolante impiegato. Tale perdita si traduce in un'efficienza di consegna del carico utile che varia tra il 94,8% e il 97,3%, un valore che può essere considerato indicativo di una buona performance per un sistema non sottovuoto operante nello scenario termico definito.

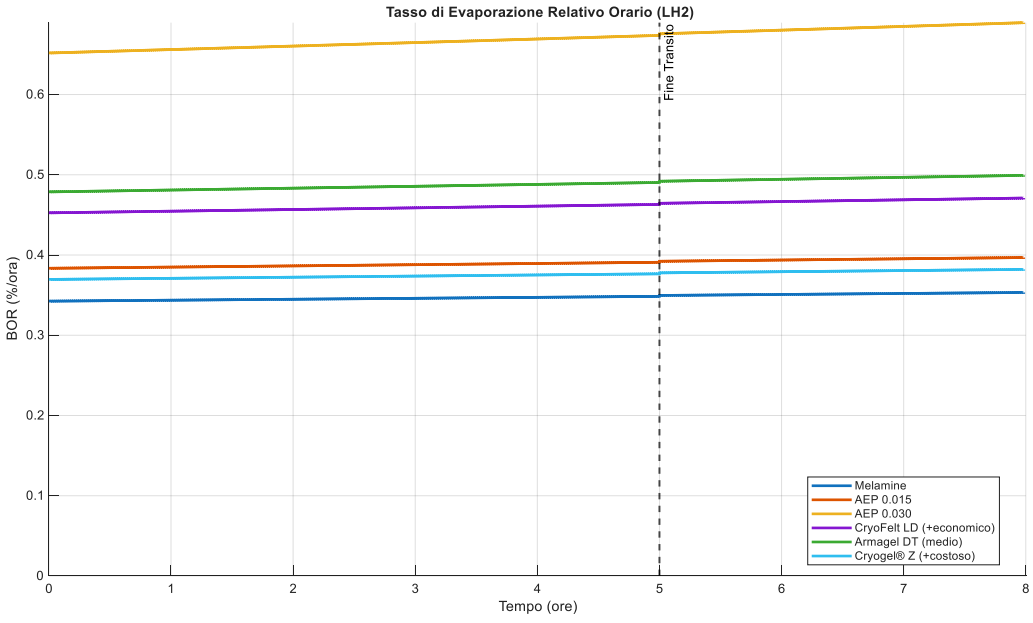


Figura 6.3 BOR relativo durante il tragitto, in %/ora

La Figura *6.3* illustra l'evoluzione del tasso di evaporazione relativo (BOR) per ciascun materiale isolante durante le 8 ore del ciclo di missione. È importante precisare la metrica utilizzata: a differenza dell'analisi stazionaria, in questo caso si è scelto di rappresentare un BOR "istantaneo", calcolato minuto per minuto ed espresso in %/ora. Questa scelta è metodologicamente più corretta per un'analisi di breve durata, in quanto fornisce una rappresentazione più fedele del comportamento del sistema durante il transito, evitando le estrapolazioni su 24 ore che maschererebbero le dinamiche del viaggio.

Dall'analisi del grafico emerge un andamento quasi stazionario, con un BOR che rimane pressoché costante e aumenta solo leggermente nel corso della missione. Nel caso del materiale più performante, l'aerogel melaminico, si passa da un valore iniziale di 0,34 %/ora a un valore finale di 0,35 %/ora. Per fornire un ordine di grandezza confrontabile con i dati di targa dei serbatoi criogenici, questo tasso corrisponde a un valore nominale di circa 8,16 %/giorno.

Questo risultato è particolarmente significativo. Nonostante le condizioni ambientali di questo scenario siano notevolmente meno severe rispetto a quelle utilizzate nell'analisi di ottimizzazione del Capitolo 5.2.3, il miglioramento del BOR è di appena un punto percentuale. Tale osservazione suggerisce che, per l'idrogeno liquido, l'impatto delle condizioni ambientali esterne sia un fattore secondario rispetto all'enorme gradiente termico intrinseco. La criticità principale rimane la difficoltà nel contenere un fluido a temperature così estreme, confermando ancora una volta che un sistema di isolamento non sottovuoto, indipendentemente dalla qualità del materiale, non può garantire tassi di evaporazione commercialmente sostenibili per l'LH_2.

Si osserva inoltre che, mentre la maggior parte dei materiali mostra curve quasi orizzontali, l’aerogel “AEP 0.030” presenta una pendenza più accentuata, passando da 0,65 %/ora a 0,68 %/ora. Sebbene l'effetto sia parzialmente amplificato dalla scala dell'asse verticale, questa maggiore pendenza è coerente con la più alta conduttività

termica tra i materiali presi in esame, che lo rende più sensibile alle variazioni del carico termico durante la missione.

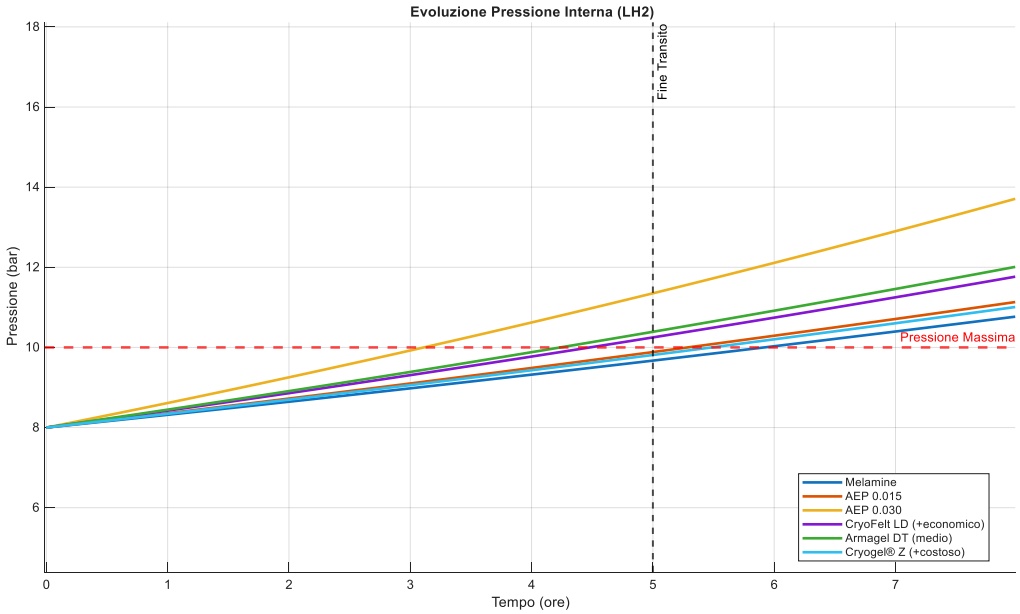


Figura 6.4 aumento della pressione nel serbatoio

Tabella 6-1 riepiologo quantitativo dell'aumento di pressione

Nome	Fase di transito (bar)	Quota Transito sul totale	Fase di sosta (bar)	Quota sosta sul totale	Totale aumento di pressione (bar)
Melamine	1.6706	60.26%	1.1017	39.74%	2.7723
AEP 0.015	1.8837	60.02%	1.2545	39.98%	3.1382
AEP 0.030	3.3506	58.58%	2.3689	41.42%	5.7195
CryoFelt LD (economico)	2.2496	59.64%	1.5225	40.36%	3.7721
Armagel DT (medio)	2.39	59.49%	1.6275	40.51%	4.0175
Cryogel® Z (costoso)	1.8112	60.10%	1.2022	39.90%	3.0134

La Figura 6.4 illustra l'evoluzione della pressione all'interno del serbatoio per ciascun materiale isolante durante le 8 ore del ciclo di missione. Per una migliore leggibilità e per evidenziare le variazioni relative, l'asse delle ordinate non parte da zero. I valori principali sono comunque riportati in dettaglio nella Tabella 6-1.

Partendo da una pressione iniziale di 8 bar [487], si osserva un incremento significativo anche in un arco temporale relativamente breve. Durante le 5 ore della fase di transito, solo tre dei materiali analizzati (l'aerogel melaminico sperimentale, il Cryogel® Z e l' AEP 0.015) riescono a mantenere la pressione al di sotto del limite di 10 bar definito per la simulazione. Tuttavia, durante le successive tre ore di sosta, l'accumulo termico prosegue e tutti i materiali superano tale soglia. Nel caso più performante, la pressione finale si attesta a 10,77 bar, implicando la necessità di sfiatare 0,77 bar di idrogeno gassoso, con una conseguente perdita di carico utile.

È importante contestualizzare questo risultato. La modellazione è un processo intrinsecamente iterativo: si definiscono delle ipotesi, si ottengono dei risultati e, se necessario, si ricalibra il modello. In questo caso, l'analisi è stata condotta assumendo una pressione massima di esercizio di 10 bar. Sebbene normative specifiche per l'idrogeno possano consentire limiti superiori [487], l'interpretazione dei risultati deve rimanere coerente con i vincoli iniziali dello studio. Un eventuale innalzamento di tale limite richiederebbe una nuova iterazione dei calcoli a monte, a partire dal dimensionamento del serbatoio interno.

Ciò che emerge con chiarezza, tuttavia, è la conferma della gerarchia di merito tra i materiali, già delineata nel Capitolo 5. L'aerogel melaminico sperimentale si conferma la soluzione con le migliori prestazioni, seguito dal Cryogel® Z. Ancora una volta, si evidenzia come l'aerogel-perlite sperimentale "AEP 0.015" rappresenti un'alternativa competitiva al Cryogel® Z, mostrando un comportamento in termini di pressurizzazione molto simile.

Tabella 6-2 riepilogo calcoli del tragitto

Nome	Carico di partenza (kg)	Carico evaporato (kg)	Costo perdita min (€)	Costo perdita max (€)	Efficienza consegna (%)
Melamine	2543.04	68.7927	375.0578	813.2673	97.2565
AEP 0.015	2383.92	72.2139	393.7101	853.7125	96.9285
AEP 0.030	1577.52	81.2057	442.7335	960.0138	94.7801
CryoFelt LD (economico)	2150.64	76.8807	419.1534	908.8833	96.3753
Armagel DT (medio)	1958.4	73.8581	402.6743	873.1504	96.166
Cryogel® Z (costoso)	2471.76	72.161	393.4215	853.0868	97.0396

La Tabella 6.2 fornisce un riepilogo quantitativo finale del ciclo di missione per ciascun materiale isolante. È fondamentale premettere che ogni simulazione è stata eseguita utilizzando lo spessore economicamente ottimale specifico per ciascun aerogel, come

determinato nel Capitolo 5. Di conseguenza, il carico utile iniziale varia per ogni materiale, in quanto è una diretta funzione del volume interno residuo.

La quantità di idrogeno evaporato rappresenta la perdita di massa totale accumulata durante le 8 ore della missione ed è l'indicatore diretto della performance termica di ciascuna configurazione.

Per quanto riguarda il "costo della perdita", è necessaria una precisazione metodologica. Questa metrica non rappresenta la massa di carburante fisicamente espulsa dal serbatoio, ma quantifica il valore economico del carburante che subisce un cambio di fase da liquido a vapore a causa dell'ingresso di calore. Si tratta quindi di un indicatore di inefficienza termica, utile a confrontare le prestazioni dei diversi isolanti, presentato per entrambi gli scenari di costo del carburante (minimo e massimo).

Infine, l'efficienza di consegna sintetizza il risultato operativo finale, indicando la percentuale di carico utile che giunge a destinazione allo stato liquido.

Nota Metodologica sull'Applicabilità dei Risultati

È importante sottolineare un aspetto legato all'attuale configurazione del codice di simulazione. La struttura del modello è stata impostata per accettare in input un unico set di spessori isolanti per ogni ciclo di analisi completo. Poiché lo studio presentato in questa sezione è focalizzato sul trasporto di idrogeno, gli spessori utilizzati sono quelli ottimizzati specificamente per l'LH_2.

Di conseguenza, i risultati numerici qui riportati e discussi sono da considerarsi validi e pertinenti esclusivamente per il caso dell'idrogeno liquido. Per ottenere un'analisi ugualmente rigorosa per il GNL, sarebbe necessario eseguire una nuova e distinta simulazione, utilizzando come input gli spessori ottimali specifici per quel fluido.

6.3. Performance del Serbatoio GNL del Trattore Stradale nello Scenario Operativo

Parallelamente all'analisi del carico trasportato (LH_2), si è applicato il medesimo ciclo di missione anche al serbatoio di alimentazione a GNL del trattore stradale. Per garantire la coerenza metodologica e la comparabilità con i casi precedenti, si è scelto di adottare la geometria del serbatoio per autobus analizzato nel capitolo 5.2.4, assumendola come rappresentativa per un veicolo pesante. Le condizioni di percorso, durata e ambientali

sono identiche a quelle dello scenario precedente, con il coefficiente di convezione forzata ricalcolato dinamicamente in base alle dimensioni specifiche del serbatoio.

È tuttavia fondamentale premettere una distinzione concettuale sulla natura delle perdite per evaporazione, poiché l'analisi si sposta da un serbatoio da carico a uno di propulsione. In quest'ultimo, il gas evaporato (Boil-Off Gas, BOG) non costituisce una perdita automatica; se il suo tasso di produzione è inferiore o uguale alla richiesta del motore, esso viene interamente consumato per la propulsione. Una perdita effettiva si verifica solo in caso di sosta prolungata a motore spento, o qualora la produzione di gas superi il consumo istantaneo, portando la pressione interna al limite di sfiato. L'obiettivo primario dell'isolamento, quindi, non è solo evitare perdite, ma minimizzare una sovrapproduzione di carburante gassoso per massimizzare l'autonomia e ridurre gli sprechi.

Un'analisi completa di un serbatoio di alimentazione richiederebbe una modifica sostanziale del modello per includere la variazione del livello di carburante dovuta al consumo del motore. Per questo studio, si è invece scelto di simulare il serbatoio in condizioni di pieno carico per l'intera durata della missione. Questa idealizzazione, pur non descrivendo l'intero ciclo operativo di guida, è rappresentativa del momento di massima sollecitazione termica e fornisce una base essenziale per la valutazione delle performance dell'isolamento durante le fasi non operative (es. sosta), in linea con gli obiettivi comparativi della tesi. I risultati ottenuti sulla base di queste premesse sono illustrati di seguito.

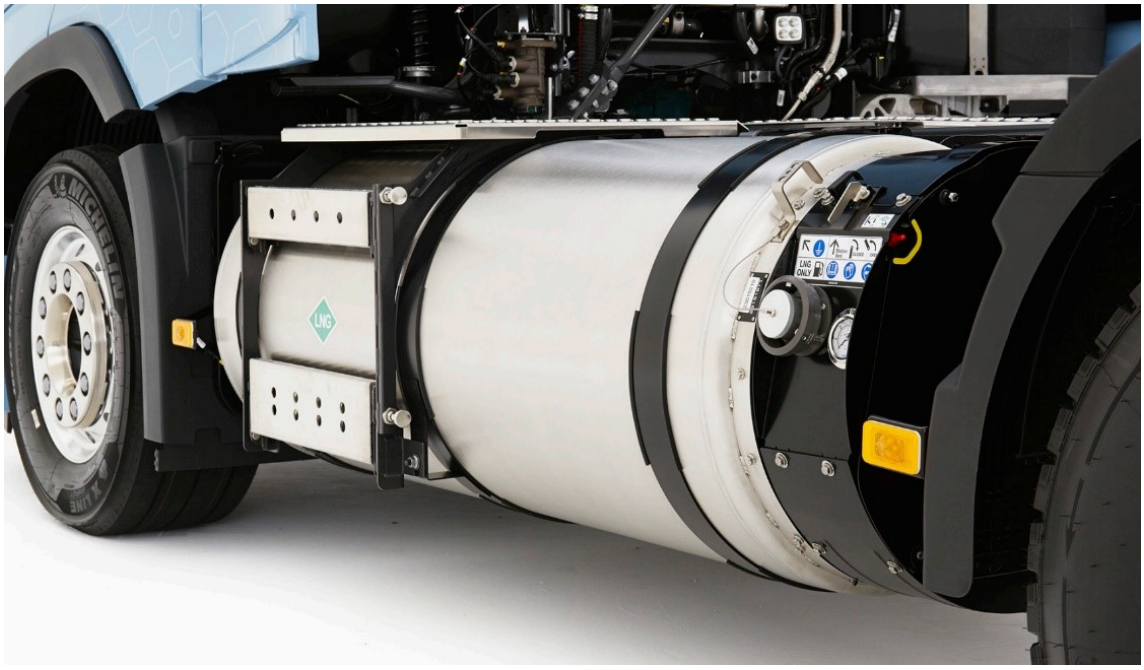


Figura 6.5 esempio di un serbatoio del gas naturale liquefatto installato in un trattore [488]

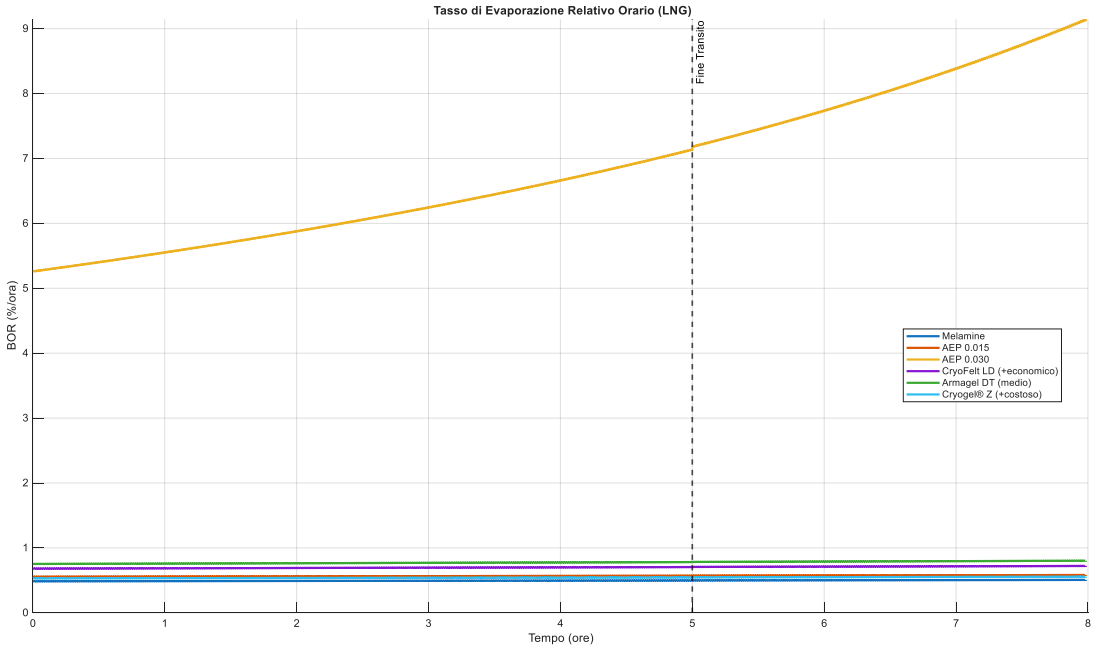


Figura 6.6 evoluzione del BOR in %/ora

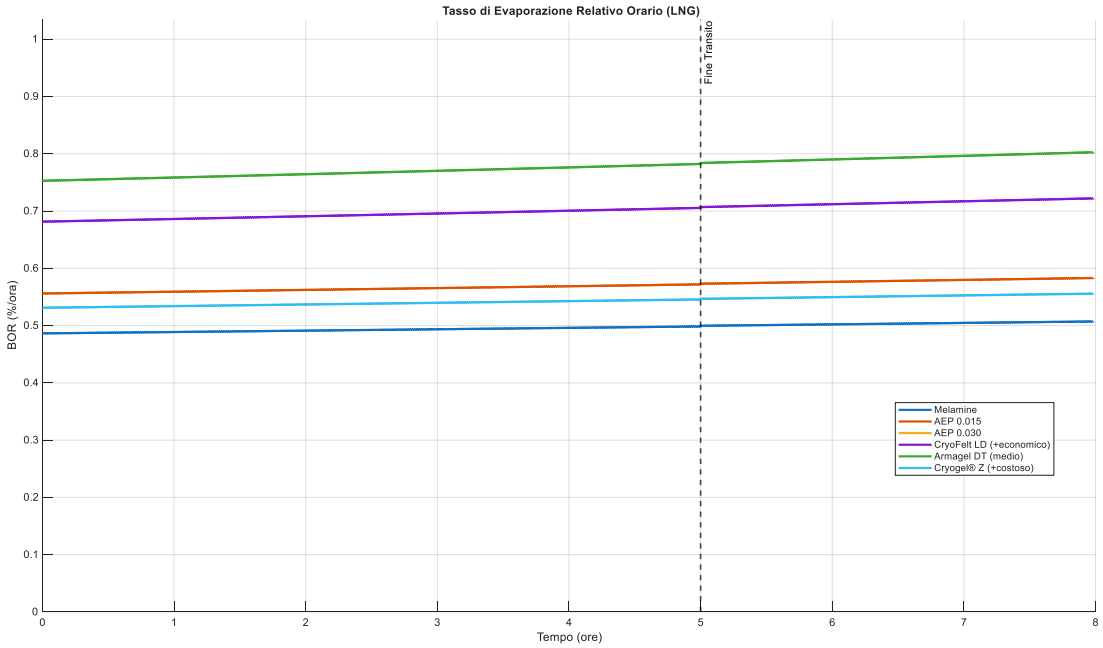


Figura 6.7 evoluzione del BOR in %/ora senza il materiale AEP 0.030

Le Figura 6.6 eFigura 6.7 illustrano l'evoluzione del BOR orario per il serbatoio di alimentazione a GNL. Come anticipato, l'interpretazione di questa metrica non tiene conto del consumo di carburante nel modello. La scala del primo grafico (Figura 6.6) è dominata dalle performance nettamente inferiori dell'aergoel-perlite sperimentale "AEP 0.030", che rendono difficile il confronto tra le altre soluzioni. Per questo motivo, si è reso necessario un ingrandimento (Figura 6.7) per poter apprezzare le differenze tra gli altri cinque materiali.

Nel migliore dei casi, si registra un BOR iniziale di 0,48 %/ora, che corrisponde a un tasso giornaliero nominale di circa 11,52 %/giorno. Questo valore, se confrontato con i risultati ottenuti nel capitolo 5.2.4 per lo stesso serbatoio, mostra un miglioramento di circa tre punti percentuali. Si nota una maggiore dipendenza dalle condizioni ambientali rispetto all'analisi svolta nel capitolo 6.1. Tuttavia, questa osservazione conferma l'elevata sensibilità di questa configurazione di piccole dimensioni ai parametri geometrici, un aspetto già emerso in precedenza.

Sebbene l'assenza del consumo di carburante renda questa analisi non rappresentativa di un intero ciclo di guida, i risultati mantengono una loro validità se interpretati in un contesto operativo differente. Si può ipotizzare, infatti, che questo scenario sia rappresentativo di un periodo di sosta a serbatoio pieno, come ad esempio un veicolo parcheggiato per diverse ore prima di iniziare un viaggio. In questa prospettiva, l'analisi

fornisce una stima utile e conservativa del tasso di pressurizzazione e delle perdite durante le fasi non operative, che sono comunque una componente critica del ciclo di vita del carburante.

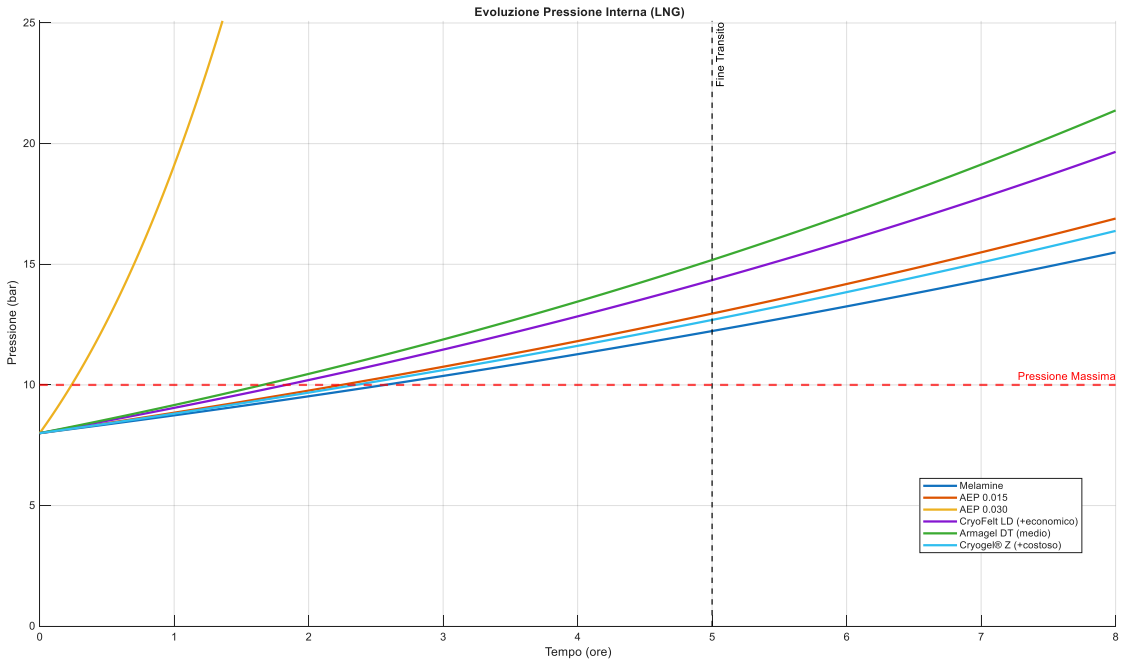


Figura 6.8 evoluzione della pressione, caso serbatoio trattore

Tabella 6-3 riepilogo evoluzione pressioni

Nome	Fase di transito (bar)	Quota Transito sul totale	Fase di sosta (bar)	Quota sosta sul totale	Totale aumento di pressione (bar)
Melamine	4.2324	56.48%	3.261	43.52%	7.4934
AEP 0.015	4.9563	55.72%	3.9388	44.28%	8.8952
AEP 0.030	174.0917	35.48%	316.648	64.52%	490.7398
CryoFelt LD (economico)	6.3419	54.39%	5.3174	45.61%	11.6593
Armagel DT (medio)	7.1788	53.67%	6.1979	46.33%	13.3767
Cryogel® Z (costoso)	4.6941	55.99%	3.6891	44.01%	8.3832

A conferma di quanto discusso in precedenza, l'analisi dell'evoluzione della pressione interna viene presentata nella *Figura 6.8*, i cui risultati sono riepilogati nella Tabella 6-3, fornisce un'ulteriore prova dei limiti di un sistema non sottovuoto in questa specifica applicazione.

Si registra un significativo incremento della pressione lungo l'intero ciclo di missione. Particolarmente critica risulta la fase di sosta. In questo breve periodo non operativo di sole tre ore, si registra un incremento di pressione che, anche nel caso del materiale più performante, supera i 3 bar. Tale accumulo, in un arco temporale così ridotto, porterebbe rapidamente il serbatoio al limite di sfiato, evidenziando la severità del problema. Questo comportamento è attribuibile a una combinazione di fattori: l'assenza di un sistema a vuoto, che massimizza l'ingresso di calore, e il volume ridotto del serbatoio, che comporta una minore inerzia termica rispetto ai serbatoi da trasporto di maggiori dimensioni.

Questo risultato, pertanto, non indica un'incoerenza del modello, ma al contrario fornisce una validazione quantitativa della prassi industriale. Dimostra come l'adozione di sistemi di isolamento sottovuoto sia un requisito tecnologico imprescindibile per garantire un'adeguata autonomia di sosta ("hold time") e gestire la pressurizzazione in applicazioni veicolari a GNL.

Tabella 6-4 Riepilogo caso serbatoio trattore

Nome	Carico di partenza (kg)	Carico evaporato (kg)	Efficienza consegna (%)
Melamine	113.94	4.4469	96.1056
AEP 0.015	101.28	4.5736	95.5483
AEP 0.030	4.22	1.4291	57.8067
CryoFelt LD (economico)	84.4	4.5898	94.5443
Armagel DT (medio)	75.96	4.5192	93.9727
Cryogel® Z (costoso)	109.72	4.6752	95.7477

L'analisi dei risultati per il serbatoio di alimentazione a GNL è riepilogata Tabella 6-4, in cui vengono omesse le metriche del "costo della perdita". Tale scelta è metodologicamente necessaria, poiché in un serbatoio di propulsione, il gas evaporato viene primariamente consumato dal motore e non costituisce una perdita netta, a differenza di un serbatoio da carico. Una perdita effettiva si verificherebbe solo in caso di sosta prolungata che porti il serbatoio al limite di sfiato.

La tabella si concentra quindi su due indicatori chiave. Il carico di partenza (o capacità utile) è riportato in quanto permette di apprezzare come lo spessore ottimale di ciascun isolante influenzi il volume di carburante trasportabile. In questa metrica si osserva un interessante riposizionamento relativo tra i materiali: a differenza delle analisi precedenti, in cui il l'aerogel-perlite sperimentale "AEP 0.015" si attestava su valori molto prossimi a quelli del Cryogel® Z, in questa configurazione è il Cryogel® Z ad avvicinarsi maggiormente alle performance dell'aerogel melaminico sperimentale.

Il dato sul carico evaporato, pur non rappresentando una perdita diretta durante il transito, mantiene la sua validità come indicatore delle performance del sistema in uno scenario ipotetico di sosta a serbatoio pieno, fornendo una misura comparativa dell'efficienza termica di ciascuna configurazione.

Per contestualizzare ulteriormente i risultati, si è condotta un'ultima analisi applicativa stimando l'autonomia di un veicolo pesante equipaggiato con il serbatoio a GNL analizzato nel capitolo 5.2.4. È stato selezionato come benchmark di riferimento il trattore stradale Volvo FH, equipaggiato con serbatoio "LGAS115" [488], in quanto la sua documentazione tecnica fornisce dati di capacità (115 kg) e autonomia (fino a 550 km) chiari e verificabili. Da questi valori si è dedotto un consumo specifico di riferimento pari a 4,78 km/kg.

Tabella 6-5 autonomie ipotetiche

Nome	Autonomia (km)
Melamine	544.9304
AEP 0.015	484.3826
AEP 0.030	20.18261
CryoFelt LD (economico)	403.6522
Armagel DT (medio)	363.287
Cryogel® Z (costoso)	524.7478

La Tabella 6-5 riporta le autonomie ipotetiche calcolate per ciascun materiale isolante. È fondamentale premettere che si tratta di una stima di primo ordine, poiché le dimensioni del serbatoio simulato potrebbero non coincidere con quelle del serbatoio Volvo di riferimento. Ciononostante, i risultati sono degni di nota: si osserva con interesse che la configurazione con l'aerogel melaminico sperimentale produce un'autonomia stimata molto prossima a quella dichiarata dal costruttore, un risultato che, con le dovute cautele, suggerisce la plausibilità delle performance termiche calcolate. Inoltre, 5 dei 6 materiali analizzati garantirebbero un'autonomia sufficiente a completare il viaggio di 300 km ipotizzato, mentre l'aerogel-perlite "AEP 0.030" come prevedibile, risulta del tutto inadeguato.

Tuttavia, è cruciale ribadire la principale limitazione di questa analogia. La stima dell'autonomia è valida solo in condizioni di marcia continua. I tassi di evaporazione relativamente elevati calcolati dal modello, dovuti all'assenza di vuoto, indicano l'incapacità del sistema di garantire un adeguato "hold time" (autonomia in sosta) durante i periodi di fermo prolungato. A differenza del serbatoio commerciale di riferimento, che è dotato di isolamento sottovuoto, il sistema qui modellato non sarebbe in grado di contenere la pressurizzazione durante le soste, vanificando i buoni risultati ottenuti in termini di autonomia di marcia.

Questa considerazione finale chiude il cerchio dell'analisi, dimostrando che, sebbene il modello sia uno strumento versatile per confrontare le performance intrinseche dei materiali, la tecnologia dell'isolamento non sottovuoto presenta limiti operativi invalicabili per le applicazioni criogeniche ad alte prestazioni.



Figura 6.9 Lo spaccato di un serbatoio LNG mostra la struttura a doppio strato con un serbatoio interno e uno esterno in acciaio inossidabile da 5 mm di spessore separati da una intercapedine. Il serbatoio interno risulta isolato sotto vuoto da quello esterno. [488]

Conclusioni

Il presente lavoro di tesi si è proposto di affrontare il complesso problema dell'ottimizzazione dell'isolamento termico per serbatoi criogenici, con un focus specifico sui materiali a base di aerogel. L'obiettivo primario è stato lo sviluppo di un modello di simulazione multi-criterio in ambiente MATLAB, finalizzato a determinare lo spessore ottimale dell'isolante per serbatoi di Tipo C destinati al trasporto di idrogeno liquido (GNL) e gas naturale liquefatto (LH_2). Lo strumento è stato concepito per eseguire un'analisi comparativa, valutando le performance non solo dal punto di vista energetico, ma anche economico.

L'applicazione del modello a diversi casi di studio ha permesso di trarre conclusioni rilevanti. Innanzitutto, è stata validata l'efficacia del codice, che si è dimostrato robusto e scalabile nell'analisi di serbatoi di medie e grandi dimensioni, come i serbatoi ISO T75 e i semirimorchi dedicati; al contempo, ha evidenziato una maggiore sensibilità e alcuni limiti nelle configurazioni di scala ridotta, come i serbatoi per uso veicolare. Dall'analisi comparativa è emersa una chiara gerarchia di merito: l'aerogel melaminico sperimentale si è affermato come la soluzione più performante in tutte le metriche, seguito dal Cryogel® Z e dal composto sperimentale "AEP 0.015", mentre la " AEP 0.030" è risultata inadeguata per queste applicazioni. Un'osservazione di rilievo riguarda il costo unitario del materiale isolante, in quanto ha un'influenza limitata sulla metrica del costo annualizzato totale, dove risulta marginale rispetto ai costi dovuti o all’evaporazione dei combustibili o alla perdita di guadagno causata da un volume di trasporto non competitivo.

La conclusione tecnica fondamentale emersa da questo studio riguarda la netta distinzione di performance tra i due fluidi criogenici. Il modello conferma che un sistema di isolamento non sottovuoto, pur registrando tassi di evaporazione (BOR) significativamente superiori agli standard commerciali, consegue per il GNL un livello di performance che può essere considerato accettabile come soluzione di base per applicazioni non critiche. Per l'LH_2, al contrario, la medesima tecnologia si rivela del tutto inadeguata, con perdite che si attestano su un ordine di grandezza superiore, come dimostrato nel caso del T75 da 20 piedi, dove il BOR passa dal 2,86%/giorno del GNL al 10,64%/giorno dell'idrogeno.

Inoltre, l'analisi ha permesso di quantificare il complesso compromesso tra l'ottimo puramente energetico e quello economico. Quest'ultimo, infatti, non coincide con il minimo BOR teorico, ma si posiziona strategicamente all'inizio del tratto ad andamento asintotico della curva, subito dopo il crollo iniziale delle perdite. Il modello sviluppato si è dimostrato uno strumento particolarmente efficace nel caratterizzare questo divario. Ad esempio, per il serbatoio T75 per GNL con aerogel melaminico, si è calcolato che lo spessore ottimale energetico è di 489,5 mm, mentre quello economico è di soli 77,5 mm. A fronte di una riduzione di spessore così considerevole, l'incremento del tasso di evaporazione è relativamente contenuto, passando da 0,93% a 2,86% al giorno.

Il modello, quindi, trascende il semplice calcolo di uno spessore: esso quantifica il "costo" di una migliore performance termica in termini di materiale, volume di carico e spesa complessiva, fornendo al progettista dati oggettivi a supporto di una scelta ingegneristica consapevole.

È tuttavia essenziale interpretare questi risultati alla luce delle ipotesi fondamentali dello studio. La limitazione principale è l'assenza di un sistema a vuoto, una scelta metodologica deliberata per isolare e confrontare le performance intrinseche dei materiali, ma che si discosta dalla prassi industriale per i sistemi ad alte prestazioni. Altre semplificazioni includono l'analisi in regime stazionario, l'adozione di una geometria idealizzata per il serbatoio di Tipo C e la mancata inclusione del consumo di carburante negli scenari applicativi.

Assolutamente. Hai ragione, ti eri perso un'ottima occasione per sottolineare un altro punto di forza del tuo modello. Unire i due concetti di versatilità (sia per il fluido che per il materiale) in un unico paragrafo renderà la tua conclusione ancora più forte.

In definitiva, il contributo originale di questa tesi risiede nello sviluppo di uno strumento di analisi preliminare, scalabile e flessibile. È fondamentale sottolineare che, sebbene lo studio si sia concentrato sugli aerogel, l'architettura del modello è stata concepita per essere universale rispetto al materiale: non dipende dalla natura specifica dell'isolante, ma si basa esclusivamente sui suoi parametri termofisici (conduttività, densità) e di costo. Ciò significa che lo stesso strumento può essere impiegato per analizzare qualsiasi altro tipo di isolante a riempimento in una configurazione non sottovuoto. Allo stesso modo, l'approccio basato su principi termodinamici fondamentali rende il modello indipendente dal fluido criogenico, consentendone

l'estensione a qualsiasi altro criogeno di interesse industriale (es. ossigeno, azoto, ammoniaca o anidride carbonica liquefatti) semplicemente aggiornando la libreria delle proprietà. Lo strumento fornisce una stima conservativa dello spessore isolante in condizioni operative gravose, stabilendo una solida base di partenza su cui innestare futuri sviluppi.

Il modello sviluppato, con la sua architettura scalabile e flessibile, non rappresenta solo il punto di arrivo di questo lavoro, ma costituisce una solida base di partenza per future indagini. Il campo dell'ottimizzazione dei sistemi criogenici è vasto e in continua evoluzione; pertanto, gli sviluppi futuri possono articolarsi lungo diverse direttrici, a seconda degli obiettivi specifici che si intende perseguire. Le prospettive che seguono non sono quindi una lista esaustiva, ma una rassegna di alcuni dei percorsi di ricerca più promettenti che questo studio ha permesso di identificare.

L'estensione più diretta e significativa consisterebbe nell'integrazione di un modello di isolamento sottovuoto. Questo sviluppo renderebbe l'analisi per l'LH_2 fisicamente più realistica, ma richiederebbe l'inclusione di fenomeni di trasferimento termico più complessi, oltre a una valutazione economica dei costi legati alla realizzazione e al mantenimento del vuoto. Parallelamente, il modello potrebbe essere raffinato per gestire geometrie più complesse e fedeli alla realtà, come i fondelli torisferici o ellissoidali, e adattato per rispondere ai requisiti di normative specifiche per settori diversi da quello del trasporto stradale, come quello navale o veicolare, aumentando così la sua specificità applicativa.

Un'evoluzione più radicale riguarderebbe l'estensione del modello a diverse tipologie di serbatoio, in particolare ai sistemi a membrana utilizzati nelle metaniere. Tale sviluppo richiederebbe una profonda revisione dell'approccio, data la natura non autoportante di tali contenitori e la loro integrazione strutturale con lo scafo della nave. Questa evoluzione è fortemente raccomandata per future valutazioni di fattibilità dei materiali isolanti aerogel-perlite. In questo contesto, potrebbe essere riconsiderato il ruolo dei composti sperimentali a basso costo: un'indagine sulla loro potenziale applicabilità come isolanti primari nei serbatoi a membrana, dove sono richiesti grandi volumi di materiale, potrebbe rivelare un ambito di utilizzo in cui le loro caratteristiche risultino vantaggiose.

Un'altra direttrice di ricerca fondamentale è l'introduzione dell'analisi in regime transitorio. Questo permetterebbe di simulare l'intero ciclo di vita operativo di un serbatoio, includendo fasi cruciali come il pre-raffreddamento iniziale (cooldown), le dinamiche di carico e scarico, e la variazione di massa dovuta al consumo di carburante nei serbatoi di propulsione.

Infine, il perimetro dell'analisi potrebbe essere ampliato per includere l'impatto dei sistemi ausiliari per la gestione del BOG. Il modello attuale si è volutamente concentrato sul solo contributo dello strato isolante, ma un'analisi più completa dovrebbe considerare l'integrazione di tecnologie come gli schermi a raffreddamento evaporativo (VCS) o i sistemi di riliquefazione (concetto Zero Boil-Off, ZBO), essenziali per le applicazioni a perdita zero.

Nel caso degli schermi a raffreddamento evaporativo, tale estensione permetterebbe di quantificare il beneficio termico derivante dal riutilizzo del freddo latente del gas evaporato per intercettare il calore entrante, valutando il compromesso tra la complessità costruttiva aggiuntiva e l'effettiva riduzione del BOR in un'applicazione stradale.

Questo non solo fornirebbe una stima più accurata delle performance reali del sistema, ma aprirebbe anche a nuove ottimizzazioni multi-obiettivo.

Appendice A

Questa appendice contiene il codice sorgente principale utilizzato per l'analisi termo-economica e gravimetrica dei serbatoi criogenici. Lo scopo è fornire un riferimento completo e dettagliato dell'implementazione computazionale della metodologia discussa nel Capitolo 4, garantendo la trasparenza e la potenziale riproducibilità dell'analisi.

Il software è stato sviluppato interamente in ambiente MATLAB (versione R2023b o successiva), sfruttando le funzioni di base per il calcolo numerico e la visualizzazione dei dati.

```
%% MAIN AEROGEL COMPARISON SCRIPT (v12)

clear; clc; close all;

%% 1. REQUIRED INPUTS
% =========================================================================

% --- A. Fixed External Geometry ---
%caso serbatoio T75 20ft
geom.D_ext_outer = 2.438 ; %[m] diametro, non raggio
geom.L_total_outer = 6.058 ; %[m] lunghezza TOTALE.
geom.N_supports = 6; % l'idea è considerare 2 anelli da 3 supporti

% --- B. Aerogel Properties Library ---
aerogels = struct();
aerogels.AerogelX1.Name = 'Melamine';
aerogels.AerogelX1.k = 0.01261; %W m-1 K-1
aerogels.AerogelX1.rho = 110; %kg/m^3
aerogels.AerogelX1.Price = 5500; %€/m^3

aerogels.AerogelX2.Name = 'AEP 0.015';
aerogels.AerogelX2.k = 0.015; %W m-1 K-1
aerogels.AerogelX2.rho = 150; %kg/m^3
aerogels.AerogelX2.Price = 1833.3; %€/m^3 "1/3 del prezzo rispetto al
Melaminico"

aerogels.AerogelX3.Name = 'AEP 0.030';
aerogels.AerogelX3.k = 0.030; %W m-1 K-1
aerogels.AerogelX3.rho = 300; %kg/m^3
aerogels.AerogelX3.Price = 550; %€/m^3 "1/10 del prezzo rispetto al
Melaminico"

aerogels.AerogelX4.Name = 'CryoFelt LD (economico)';
aerogels.AerogelX4.k =0.019; %W m-1 K-1
aerogels.AerogelX4.rho =  130; %kg/m^3
aerogels.AerogelX4.Price = 3209; %€/m^3

aerogels.AerogelX5.Name = 'Armagel DT (medio)';
aerogels.AerogelX5.k = 0.021; %W m-1 K-1
aerogels.AerogelX5.rho = 200; %kg/m^3
aerogels.AerogelX5.Price = 7036; %€/m^3
```

```
aerogels.AerogelX6.Name = 'Cryogel® Z (costoso)';
aerogels.AerogelX6.k =  0.014; %W m-1 K-1
aerogels.AerogelX6.rho =  130; %kg/m^3
aerogels.AerogelX6.Price =  25873; %€/m^3

% se serve, si possono aggiugnere altri aerogel
% aerogels.AerogelX5.Name = 'New Aerogel 5';
% ...

aerogel_types = fieldnames(aerogels);

% Create a list of the actual names for plotting
aerogel_display_names = cell(length(aerogel_types), 1);
for k = 1:length(aerogel_types)
    aerogel_display_names{k} = aerogels.(aerogel_types{k}).Name;
end

% --- C. Tank Material Properties ---
materials.inner_tank.k = 16.2; materials.inner_tank.rho = 8000;
materials.inner_tank.K_yield = 241; % serbatioio interno, AISI 304L
materials.outer_tank.k = 16.2; materials.outer_tank.rho = 8000; %serbatoio
esterno, ancora 304L
materials.supports.k = 0.375; materials.supports.sigma_comp = 415; %supporti
criogenici G10

% --- D. Fluid Properties Library ---
fluids = struct();
fluids.LNG.Name = 'LNG';
fluids.LNG.rho = 435;  % kg/m^3
fluids.LNG.h_fg = 5.1e5; % Calore latente di vaporizzazione (J/kg)
fluids.LNG.T = 111; % Temperatura di ebollizione (K)
fluids.LNG.P_max = 10; %pressione massima (bar)
fluids.LNG.cp_vapor = 2200;  % Calore specifico del vapore a pressione
costante(J/kg·K)

fluids.LH2.Name = 'LH2';
fluids.LH2.rho = 70.85; % kg/m^3
fluids.LH2.h_fg = 4.47e5; % Calore latente di vaporizzazione (J/kg)
fluids.LH2.T = 20;  % Temperatura di ebollizione (K)
fluids.LH2.P_max = 10; %pressione massima (bar)
fluids.LH2.cp_vapor = 14300; % Calore specifico del vapore a pressione
costante(J/kg·K)
fluid_types = fieldnames(fluids);

% --- E. Environmental & Operational Conditions ---
env.T_amb = 311.5; % Temperatura ambiente (K)
env.alpha = 0.09; %assorbitivà solare
env.G = 950;  % Irradianza solare totale sulla superficie (W/m^2)
env.h_o = 13.5;   % Coefficiente di convezione esterno (W/m^2·K)
env.h_i = 10000;  % Coefficiente di convezione interno (W/m^2·K) per
l'ebollizione
env.V_ullage_frac = 0.1; % Frazione del volume interno occupata dal vapore
(ullage)

% --- F. Economic Analysis Assumptions ---
%Il metodo di calcolo è spiegato nel Capitolo 4.2.1.
econ.Price_fuel_low.LNG = 0.62601316; % €/kg min prezzo LNG, caso attuale
econ.Price_fuel_high.LNG = 1.81120772; % €/kg max presso LNG, caso picco 2022
econ.Price_fuel_low.LH2 = 5.452; % €/kg min prezzo LH2, caso SMR
```

```
econ.Price_fuel_high.LH2 = 11.822; % €/kg max prezzo LH2, caso elettrolisi
econ.Payback_Period = 15; % Periodo di ammortamento, assunzione per l'analisi
del ciclo di vita
econ.Trips_per_Year = 68; % Numero di viaggi all'anno, assunzione per il
calcolo del mancato guadagno


%% 2. CALCULATION WORKFLOW
% ========================================================================
% Questa sezione contiene i cicli principali. I cicli sono annidati per
analizzare ogni combinazione di aerogel, fluido e spessore di isolante.

all_results = struct(); % Struttura per contenere tutti i risultati di tutte
le simulazioni

% Calculate total external volume once for relative plot
r_ext_o_total = geom.D_ext_outer / 2;
L_cyl_outer = geom.L_total_outer - 2 * r_ext_o_total;
V_ext_total = (pi * r_ext_o_total^2 * L_cyl_outer) + (4/3 * pi *
r_ext_o_total^3);


for k = 1:length(aerogel_types) % Ciclo Esterno: Itera su ogni tipo di
Aerogel definito nella Sezione 1
    current_aerogel_name = aerogel_types{k};
    current_aerogel = aerogels.(current_aerogel_name);

    for i = 1:length(fluid_types) % Ciclo Intermedio: Itera su ogni tipo di
Fluido (LNG, LH2)
        current_fluid_name = fluid_types{i};
        current_fluid = fluids.(current_fluid_name);
        fprintf('Analyzing: [%s] with [%s]...\n', current_aerogel.Name,
current_fluid_name);

        max_insulation_mm = (geom.D_ext_outer / 2 * 1000) - 50; %ho detto che
analizzo tutto lo spessore possibile. Quasi tutto. Si ferma a 50mm dal centro
del serbatoio per sicurezza.
        t_ins_range_mm = 1:0.5:max_insulation_mm; %step di calcolo
        t_ins_range_m = t_ins_range_mm / 1000; % Definisce il vettore degli
spessori di isolante da analizzare, in metri

        num_steps = length(t_ins_range_m); % perché il numero degli step
cambia in funzione delle dimensioni
        results = preallocate_results(num_steps); % Pre-alloca gli array dei
risultati
        A_sup_const = -1; % SUPPORTI. L'area dei supporti solo una volta
(alla prima iterazione). Agisce come "flag" per eseguire il calcolo una sola
volta.

        for j = 1:num_steps  % Ciclo Interno: Itera su ogni singolo spessore
di isolante
            t_ins = t_ins_range_m(j);
            % Il calcolo per il time step considerato viene eseguito
chiamando la funzione specializzata "calculateTankPerformance_v3".
            [outputs, A_sup_const] = calculateTankPerformance_v3(geom,
current_aerogel, materials, current_fluid, env, t_ins, A_sup_const);
            if outputs.V_fuel <= 0
                results.valid_indices = 1:(j-1);
```

```
                break; %interrompe il ciclo se il volume interno diventa
nullo o negativo (geometria impossibile)
            end
            % Salva i risultati dell'iterazione corrente nella struttura
dati.
            outputs.V_insulation_relative = outputs.V_insulation /
V_ext_total;

            results = store_iteration_results(results, outputs, j, econ,
current_fluid_name);
        end
        % Aggiunge i risultati completi per la coppia aerogel/fluido corrente
alla struttura dati principale.
        all_results.(current_fluid_name).(current_aerogel_name) = results;
    end
end

%% 3. GENERATE SUMMARY TABLE DATA
% ========================================================================
% post-processa i dati grezzi dalla simulazione per estrarre i Key
Performance Indicators (KPI) finali. I KPI vengono poi usati per
% i grafici riassuntivi e la tabella finale.
fprintf('\nCalculating summary data and rankings...\n');
summary_data = struct();

for i = 1:length(fluid_types) %1 riepilogo per ogni fluido
    current_fluid_name = fluid_types{i};
    num_aerogels = length(aerogel_types);

     % Pre-alloca i vettori che conterranno i KPI per ogni aerogel
    kpi_bor=zeros(num_aerogels,1); kpi_bor_thick=zeros(num_aerogels,1);
    kpi_cost_high=zeros(num_aerogels,1);
kpi_cost_thick_high=zeros(num_aerogels,1);
    kpi_cost_low=zeros(num_aerogels,1);
kpi_cost_thick_low=zeros(num_aerogels,1);
    kpi_mass=zeros(num_aerogels,1);
    % New KPIs
    kpi_V_fuel_energetic_opt = zeros(num_aerogels,1);
kpi_M_fuel_energetic_opt = zeros(num_aerogels,1);
    kpi_V_fuel_economic_opt = zeros(num_aerogels,1); kpi_M_fuel_economic_opt
= zeros(num_aerogels,1);
    kpi_Grav_eff_economic_opt = zeros(num_aerogels,1);
    kpi_bor_at_econ_opt = zeros(num_aerogels,1);
    kpi_bor_at_econ_opt_low = zeros(num_aerogels,1);
     % I KPI per ogni aerogel analizzato vengono estratti.
    for k = 1:num_aerogels
        res = all_results.(current_fluid_name).(aerogel_types{k});
        valid_idx = res.valid_indices;

        % Energetic Optimum, trova il BOR relativo minimo e lo spessore
corrispondente.
        [kpi_bor(k), idx_bor] = min(res.BOR_rel(valid_idx));
        kpi_bor_thick(k) = res.t_ins(valid_idx(idx_bor));
        kpi_V_fuel_energetic_opt(k) = res.V_fuel(valid_idx(idx_bor));
        kpi_M_fuel_energetic_opt(k) = res.V_fuel(valid_idx(idx_bor)) *
fluids.(current_fluid_name).rho;

        % Economic Optimum (High Price) trova il costo annuale minimo e lo
        % spessore corrispondente, caso costoso
```

```
        [kpi_cost_high(k), idx_cost_high] =
min(res.Cost_transport_high(valid_idx));
        kpi_cost_thick_high(k) = res.t_ins(valid_idx(idx_cost_high));
        kpi_V_fuel_economic_opt(k) = res.V_fuel(valid_idx(idx_cost_high));
        kpi_M_fuel_economic_opt(k) = res.V_fuel(valid_idx(idx_cost_high)) *
fluids.(current_fluid_name).rho;
        kpi_Grav_eff_economic_opt(k) =
res.Grav_eff(valid_idx(idx_cost_high));
        kpi_bor_at_econ_opt(k) = res.BOR_rel(valid_idx(idx_cost_high));

        % Economic Optimum (Low Price), trova il costo annuale minimo e lo
        % spessore corrispondente, caso meno costoso
        [kpi_cost_low(k), idx_cost_low] =
min(res.Cost_transport_low(valid_idx));
        kpi_cost_thick_low(k) = res.t_ins(valid_idx(idx_cost_low));
        kpi_bor_at_econ_opt_low(k) = res.BOR_rel(valid_idx(idx_cost_low));

        % Insulation mass at Economic Optimum (High Price)
        kpi_mass(k) = res.M_insulation(valid_idx(idx_cost_high)) / 1000;
    end

     %Ranking per le tre metriche principali (BOR, Costo, Massa).
    % 'sort' per avere gli indici in ordine crescente (dal migliore al
peggiore).
    [~, rank_bor] = sort(kpi_bor, 'ascend');
    [~, rank_cost] = sort(kpi_cost_high, 'ascend');
    [~, rank_mass] = sort(kpi_mass, 'ascend');

    final_ranks = zeros(num_aerogels, 3);
    final_ranks(rank_bor, 1) = 1:num_aerogels;
    final_ranks(rank_cost, 2) = 1:num_aerogels;
    final_ranks(rank_mass, 3) = 1:num_aerogels;

    total_score = sum(final_ranks, 2); %calcolo del punteggio totale

    % 'summary_data' con tutti i KPI e i ranking calcolati, per essere
passati alla funzione di plotting.
    summary_data.(current_fluid_name).kpi_bor = kpi_bor;
    summary_data.(current_fluid_name).kpi_bor_thick = kpi_bor_thick;
    summary_data.(current_fluid_name).kpi_cost_high = kpi_cost_high;

    summary_data.(current_fluid_name).kpi_cost_low = kpi_cost_low;
    summary_data.(current_fluid_name).kpi_cost_thick_high =
kpi_cost_thick_high;
    summary_data.(current_fluid_name).kpi_mass = kpi_mass;
    summary_data.(current_fluid_name).ranks = final_ranks;
    summary_data.(current_fluid_name).total_score = total_score;
    summary_data.(current_fluid_name).kpi_cost_thick_low =
kpi_cost_thick_low;
    summary_data.(current_fluid_name).kpi_bor_at_econ_opt =
kpi_bor_at_econ_opt;
    summary_data.(current_fluid_name).kpi_bor_at_econ_opt_low =
kpi_bor_at_econ_opt_low;

    % Store new KPIs
    summary_data.(current_fluid_name).kpi_V_fuel_energetic_opt =
kpi_V_fuel_energetic_opt;
    summary_data.(current_fluid_name).kpi_M_fuel_energetic_opt =
kpi_M_fuel_energetic_opt;
```

```
    summary_data.(current_fluid_name).kpi_V_fuel_economic_opt =
kpi_V_fuel_economic_opt;
    summary_data.(current_fluid_name).kpi_M_fuel_economic_opt =
kpi_M_fuel_economic_opt;
    summary_data.(current_fluid_name).kpi_Grav_eff_economic_opt =
kpi_Grav_eff_economic_opt;
    summary_data.(current_fluid_name).V_ext_total = V_ext_total;
end


%% 4. PLOTTING RESULTS
 %%=========================================================================
%le funzioni sono due, non devono essere sempre richiamate entrambe. Si
%può commentare "export single plots" se non si ha bisogno di esportare
fprintf('Generating comparison plots and summary tables...\n');
for i = 1:length(fluid_types)
  current_fluid_name = fluid_types{i};
   plotComparisonResults_v12(all_results, summary_data.(current_fluid_name),
fluid_types, aerogel_types, aerogel_display_names, i);
end
fprintf('All plots generated.\n');

%% EXPORT SINGLE PLOTS (commnetabile se on serve)
%% =========================================================================
fprintf('Exporting single plots as SVG files...\n');
exportSinglePlots_v4(all_results, summary_data, fluid_types, aerogel_types,
aerogel_display_names);

fprintf('All single plots exported to the "SVG_Exports" folder.\n');


%% HELPER FUNCTIONS
% =========================================================================
function results = preallocate_results(num_steps)
%Crea e inizializza la struttura dei risultati.
% Crea una struttura 'results' con tutti i campi necessari per memorizzare i
dati della simulazione. Ogni campo è un array pre-allocato con NaN della
dimensione corretta (num_steps).
% Input:
%   num_steps (intero): Il numero totale di iterazioni del ciclo, usato per
definire la dimensione degli array.
% Output:
%   results (struct): La struttura dati inizializzata, pronta per essere
popolata con i risultati della simulazione.
    nan_array = nan(1, num_steps);
    results.t_ins = nan_array; results.t_i = nan_array; results.V_fuel =
nan_array;
    results.BOR_rel = nan_array; results.BOR_abs = nan_array;
results.P_rise_rate = nan_array;
    results.Q_total = nan_array;
    results.Cost_static_low = nan_array; results.Cost_static_high =
nan_array;
    results.Cost_transport_low = nan_array; results.Cost_transport_high =
nan_array;
    results.Grav_eff = nan_array; results.Vol_eff = nan_array;
results.M_total = nan_array;
    results.M_insulation = nan_array;
    results.V_insulation_relative = nan_array; % New field
```

```
    results.valid_indices = 1:num_steps;
end

function results = store_iteration_results(results, outputs, j, econ,
fluid_name)
% STORE_ITERATION_RESULTS Salva i dati di una singola iterazione e calcola i
KPI economici.
% Prende i dati calcolati dalla funzione 'calculateTankPerformance'
(contenuti nella struct 'outputs')
% e li inserisce nella posizione corretta (indice 'j') della struttura dati
principale 'results'.
%
% Centralizza qui tutti i calcoli economici (costo dell'isolante, costo del
combustibile perso, mancato guadagno) per mantenere pulito e leggibile il
ciclo di calcolo principale.% Input:
%   results (struct):    La struttura dati principale da aggiornare.
%   outputs (struct):    La struttura contenente i risultati della singola
iterazione.
%   j (intero):          L'indice dell'iterazione corrente, indica la riga da
popolare.
%   econ (struct):       La struttura con i parametri economici (prezzi,
etc.).
%   fluid_name (string): Il nome del fluido corrente ('LNG' o 'LH2') per
%                        selezionare il prezzo corretto del combustibile.
% Output:
%   results (struct): La struttura dati 'results' aggiornata con i dati
dell'iterazione 'j'.

    % Estrae i prezzi del combustibile (scenario costoso e meno costoso) per
il fluido corrente
    price_low = econ.Price_fuel_low.(fluid_name);
    price_high = econ.Price_fuel_high.(fluid_name);

    % Assegna i risultati diretti dalla struct 'outputs' alla riga 'j' della
struct 'results'
    results.t_ins(j) = outputs.t_ins * 1000; %convertiti in mm
    results.t_i(j) = outputs.t_i * 1000; %pure

    results.V_fuel(j) = outputs.V_fuel;
    results.BOR_abs(j) = outputs.BOR_abs;
    results.BOR_rel(j) = outputs.BOR_rel;
    results.P_rise_rate(j) = outputs.P_rise_rate;
    results.Q_total(j) = outputs.Q_total;
    results.Grav_eff(j) = outputs.Grav_eff;
    results.Vol_eff(j) = outputs.Vol_eff;
    results.M_total(j) = outputs.M_total;
    results.M_insulation(j) = outputs.M_insulation;
    results.V_insulation_relative(j) = outputs.V_insulation_relative; % New
field

    % Calcolo costi annualizzati
    Cost_ins_ann = outputs.V_insulation * outputs.Price_aerogel /
econ.Payback_Period;
    Cost_fuel_lost_low_ann = outputs.BOR_abs * 365 * price_low;
    Cost_fuel_lost_high_ann = outputs.BOR_abs * 365 * price_high;

    % Calcolo del mancato guadagno dovuto alla riduzione del volume di carico
    if j == 1
```

```
        V_baseline = outputs.V_fuel;  % baseline, prima iterazione, il volume
di carico è massimo
    else
        V_baseline = results.V_fuel(find(~isnan(results.V_fuel), 1,
'first'));  % Per le iterazioni successive, si usa il primo valore valido
come baseline
    end
    revenue_loss_per_trip_low = (V_baseline - outputs.V_fuel) *
outputs.rho_fluid * price_low;
    revenue_loss_per_trip_high = (V_baseline - outputs.V_fuel) *
outputs.rho_fluid * price_high;
    Cost_revenue_lost_low_ann = revenue_loss_per_trip_low *
econ.Trips_per_Year;
    Cost_revenue_lost_high_ann = revenue_loss_per_trip_high *
econ.Trips_per_Year;


    % Calcola e salva i costi totali per i diversi modelli economici
    results.Cost_static_low(j) = Cost_ins_ann + Cost_fuel_lost_low_ann;
    results.Cost_static_high(j) = Cost_ins_ann + Cost_fuel_lost_high_ann;
    results.Cost_transport_low(j) = Cost_ins_ann + Cost_fuel_lost_low_ann +
Cost_revenue_lost_low_ann;
    results.Cost_transport_high(j) = Cost_ins_ann + Cost_fuel_lost_high_ann +
Cost_revenue_lost_high_ann;
end
```

Bibliografia

[1] S. Kumar *et al.*, «LNG: An eco-friendly cryogenic fuel for sustainable development», *Applied Energy*, vol. 88, fasc. 12, pp. 4264–4273, dic. 2011, doi: 10.1016/j.apenergy.2011.06.035.

[2] A. Franco e C. Giovannini, «Hydrogen Gas Compression for Efficient Storage: Balancing Energy and Increasing Density», *Hydrogen*, vol. 5, fasc. 2, pp. 293–311, mag. 2024, doi: 10.3390/hydrogen5020017.

[3] S. S. Blakseth, A. Aasen, A. Massing, e P. Nekså, «Local Area Cooling versus Broad Area Cooling for Boil-Off Reduction in Large-Scale Liquid Hydrogen Storage Tanks», dic. 2024, doi: 10.48550/arXiv.2412.11720.

[4] D. Kang, S. Yun, e B. Kim, «Review of the Liquid Hydrogen Storage Tank and Insulation System for the High-Power Locomotive», *Energies*, vol. 15, fasc. 12, p. 4357, giu. 2022, doi: 10.3390/en15124357.

[5] L. Mulky *et al.*, «An overview of hydrogen storage technologies – Key challenges and opportunities», *Materials Chemistry and Physics*, vol. 325, p. 129710, ott. 2024, doi: 10.1016/j.matchemphys.2024.129710.

[6] J. O. Abe, A. P. I. Popoola, E. Ajenifuja, e O. M. Popoola, «Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, fasc. 29, pp. 15072–15086, giu. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.068.

[7] D. Pukazhselvan, V. Kumar, e S. K. Singh, «High capacity hydrogen storage: Basic aspects, new developments and milestones», *Nano Energy*, vol. 1, fasc. 4, pp. 566–589, lug. 2012, doi: 10.1016/j.nanoen.2012.05.004.

[8] Y. Qiu, H. Yang, L. Tong, e L. Wang, «Research Progress of Cryogenic Materials for Storage and Transportation of Liquid Hydrogen», *Metals*, vol. 11, fasc. 7, p. 1101, lug. 2021, doi: 10.3390/met11071101.

[9] M. Li *et al.*, «Review on the research of hydrogen storage system fast refueling in fuel cell vehicle», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, fasc. 21, pp. 10677–10693, apr. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.208.

[10] T. I. U. of P. and A. Chemistry (IUPAC), «IUPAC - spin (08418)». Consultato: 26 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://goldbook.iupac.org/terms/view/08418

[11] M. Tsuge, T. Namiyoshi, K. Furuya, T. Yamazaki, A. Kouchi, e N. Watanabe, «Rapid Ortho-to-para Nuclear Spin Conversion of H_2 on a Silicate Dust Surface», *ApJ*, vol. 908, fasc. 2, p. 234, feb. 2021, doi: 10.3847/1538-4357/abd9c0.

[12] J. Li *et al.*, «Advances in Thermal Management for Liquid Hydrogen Storage: The Lunar Perspective», *Energies*, vol. 18, fasc. 9, p. 2220, apr. 2025, doi: 10.3390/en18092220.

[13] H. Abe, H. Mizoguchi, R. Eguchi, e H. Hosono, «Exploration of heterogeneous catalyst for molecular hydrogen ortho-para conversion», *Exploration*, vol. 4, fasc. 3, p. 20230040, giu. 2024, doi: 10.1002/EXP.20230040.

[14] L. Yang, X. Li, Y. Chen, X. Zheng, e K. Sun, «Ortho to para hydrogen conversion over bimetallic iron and cobalt catalysts», *Sci Rep*, vol. 14, fasc. 1, p. 20925, set. 2024, doi: 10.1038/s41598-024-71790-9.

[15] Yu. Ya. Milenko e R. M. Sibileva, «Ortho–para composition dependence of the conversion rate in liquid hydrogen», *Soviet Journal of Low Temperature Physics*, vol. 10, fasc. 12, pp. 679–680, dic. 1984, doi: 10.1063/10.0031224.

[16] J. Wen, H. Xie, X. Zhao, e K. Li, «Energy-Efficient Hydrogen Liquefaction Process with Ortho-Para Conversion and Boil-Off Gas Recovery», *Chem Eng & Technol*, vol. 47, fasc. 10, p. e202400150, ott. 2024, doi: 10.1002/ceat.202400150.

[17] H.-M. Chang, S. H. Bang, H. J. Kim, J. H. Baik, e J. E. Fesmire, «Optimized para fraction of liquid hydrogen for efficient liquefaction and storage», *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 1327, fasc. 1, p. 012093, mag. 2025, doi: 10.1088/1757-899X/1327/1/012093.

[18] K. I. Matveev e J. W. Leachman, «Modeling of Liquid Hydrogen Tank Cooled with Para-Orthohydrogen Conversion», *Hydrogen*, vol. 4, fasc. 1, pp. 146–153, feb. 2023, doi: 10.3390/hydrogen4010010.

[19] U.S. Department of Energy, «Global LNG Fundamentals», U.S. Department of Energy, ott. 2017. Consultato: 26 agosto 2025. [Online]. Disponibile su:

https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/10/f37/Global%20LNG%20Fundamentals_0.pdf

[20] M. M. F. Hasan, A. M. Zheng, e I. A. Karimi, «Minimizing Boil-Off Losses in Liquefied Natural Gas Transportation», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, fasc. 21, pp. 9571–9580, nov. 2009, doi: 10.1021/ie801975q.

[21] J. H. Lee, Y. J. Kim, e S. Hwang, «Computational study of LNG evaporation and heat diffusion through a LNG cargo tank membrane», *Ocean Engineering*, vol. 106, pp. 77–86, set. 2015, doi: 10.1016/j.oceaneng.2015.06.045.

[22] M. M. Foss e A. Parkway, «An overview on liquefied natural gas (LNG), its properties, the LNG industry, and safety considerations».

[23] S. Thomas, «Review of ways to transport natural gas energy from countries which do not need the gas for domestic use», *Energy*, vol. 28, fasc. 14, pp. 1461–1477, nov. 2003, doi: 10.1016/S0360-5442(03)00124-5.

[24] M. Qi, Y. Kim, T. He, I. Lee, e J. Park, «Sustainable LNG supply chain enabled by clean and cost-effective energy self-integration via cold storage and the Allam cycle», *Energy*, vol. 320, p. 135126, apr. 2025, doi: 10.1016/j.energy.2025.135126.

[25] J. Pospíšil, P. Charvát, O. Arsenyeva, L. Klimeš, M. Špiláček, e J. J. Klemeš, «Energy demand of liquefaction and regasification of natural gas and the potential of LNG for operative thermal energy storage», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 99, pp. 1–15, gen. 2019, doi: 10.1016/j.rser.2018.09.027.

[26] Y. Takaoka, K. Mizumukai, e Y. Kameno, «Suiso Frontier, the First LH2 Carrier — Demonstration of Technologies and Operational Phase», *IJOPE*, vol. 33, fasc. 3, pp. 225–233, set. 2023, doi: 10.17736/ijope.2023.jc899.

[27] M. Yang, R. Hunger, S. Berrettoni, B. Sprecher, e B. Wang, «A review of hydrogen storage and transport technologies», *Clean Energy*, vol. 7, fasc. 1, pp. 190–216, feb. 2023, doi: 10.1093/ce/zkad021.

[28] S. Kang *et al.*, «Transient Structural Analysis of a Skid Mounted on a Hydrogen Tube Trailer under Shock and Vibration Induced by Road Irregularities», *Applied Sciences*, vol. 11, fasc. 9, p. 3779, apr. 2021, doi: 10.3390/app11093779.

[29] D. Cirrone *et al.*, «Handbook of hydrogen safety: Chapter on LH2 safety», Consultato: 24 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://ec.europa.eu/research/participants/documents/downloadPublic?documentIds=080166e5dde0e451&appId=PPGMS

[30] S. W. Choi, J. U. Roh, M. S. Kim, e W. I. Lee, «Analysis of two main LNG CCS (cargo containment system) insulation boxes for leakage safety using experimentally defined thermal properties», *Applied Ocean Research*, vol. 37, pp. 72–89, ago. 2012, doi: 10.1016/j.apor.2012.04.002.

[31] «File:LNG tanker GTT MkIII (side view).PNG - Wikimedia Commons». Consultato: 27 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:LNG_tanker_GTT_MkIII_%28side_view%29.PNG

[32] E. M. Strizhenov *et al.*, «Adsorbed natural gas storage facility based on activated carbon of wood waste origin», *Adsorption*, vol. 29, fasc. 5–6, pp. 291–307, ago. 2023, doi: 10.1007/s10450-022-00372-w.

[33] «98/03715 Porous adsorbents for vehicular natural gas storage: a review», *Fuel and Energy Abstracts*, vol. 39, fasc. 5, p. 349, set. 1998, doi: 10.1016/S0140-6701(98)93710-9.

[34] M. Miana, R. Legorburo, D. Díez, e Y. H. Hwang, «Calculation of Boil-Off Rate of Liquefied Natural Gas in Mark III tanks of ship carriers by numerical analysis», *Applied Thermal Engineering*, vol. 93, pp. 279–296, gen. 2016, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2015.09.112.

[35] Đ. Dobrota, B. Lalić, e I. Komar, «Problem of Boil - off in LNG Supply Chain», *ToMS*, vol. 2, fasc. 2, pp. 91–100, ott. 2013, doi: 10.7225/toms.v02.n02.001.

[36] R. Morales-Ospino, A. Celzard, e V. Fierro, «Strategies to recover and minimize boil-off losses during liquid hydrogen storage», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 182, p. 113360, ago. 2023, doi: 10.1016/j.rser.2023.113360.

[37] S. Z. S. Al Ghafri *et al.*, «Modelling of Liquid Hydrogen Boil-Off», *Energies*, vol. 15, fasc. 3, p. 1149, feb. 2022, doi: 10.3390/en15031149.

[38] J. R. Smith, S. Gkantonas, e E. Mastorakos, «Modelling of Boil-Off and Sloshing Relevant to Future Liquid Hydrogen Carriers», *Energies*, vol. 15, fasc. 6, p. 2046, mar. 2022, doi: 10.3390/en15062046.

[39] T. Włodek, «Analysis of boil-off rate problem in Liquefied Natural Gas (LNG) receiving terminals.», *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, vol. 214, p. 012105, gen. 2019, doi: 10.1088/1755-1315/214/1/012105.

[40] A. Naquash, N. Agarwal, e M. Lee, «A Review on Liquid Hydrogen Storage: Current Status, Challenges and Future Directions», *Sustainability*, vol. 16, fasc. 18, p. 8270, set. 2024, doi: 10.3390/su16188270.

[41] F. Ghaffari-Tabrizi, J. Haemisch, e D. Lindner, «Reducing Hydrogen Boil-Off Losses during Fuelling by Pre-Cooling Cryogenic Tank», *Hydrogen*, vol. 3, fasc. 2, pp. 255–269, giu. 2022, doi: 10.3390/hydrogen3020015.

[42] A. K. Eswara e P. Sandilya, «Numerical computation of Boil off Rate (BoR) in shipboard LNG tanks», *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 1240, fasc. 1, p. 012033, mag. 2022, doi: 10.1088/1757-899X/1240/1/012033.

[43] M. S. Khan, M. A. Qyyum, W. Ali, A. Wazwaz, K. B. Ansari, e M. Lee, «Energy Saving through Efficient BOG Prediction and Impact of Static Boil-off-Rate in Full Containment-Type LNG Storage Tank», *Energies*, vol. 13, fasc. 21, p. 5578, ott. 2020, doi: 10.3390/en13215578.

[44] J. R. Gómez, M. R. Gómez, R. F. Garcia, e A. D. M. Catoira, «On board LNG reliquefaction technology: a comparative study», *Polish Maritime Research*, vol. 21, fasc. 1, pp. 77–88, gen. 2013, doi: 10.2478/pomr-2014-0011.

[45] M. Choi, W. Jung, S. Lee, T. Joung, e D. Chang, «Thermal Efficiency and Economics of a Boil-Off Hydrogen Re-Liquefaction System Considering the Energy Efficiency Design Index for Liquid Hydrogen Carriers», *Energies*, vol. 14, fasc. 15, p. 4566, lug. 2021, doi: 10.3390/en14154566.

[46] A. Aasen, S. S. Blakseth, A. Massing, P. Nekså, e M. A. Gjennestad, «Thermal performance estimation for cryogenic storage tanks: Application to liquid hydrogen», 30 gennaio 2025, *arXiv*: arXiv:2501.18451. doi: 10.48550/arXiv.2501.18451.

[47] A. R. Nerheim, V. Æsøy, e F. T. Holmeset, «Hydrogen as a Maritime Fuel–Can Experiences with LNG Be Transferred to Hydrogen Systems?», *JMSE*, vol. 9, fasc. 7, p. 743, lug. 2021, doi: 10.3390/jmse9070743.

[48] Aneziris Olga, Koromila Ioanna A., Gerbec Marko, Nivolianitou Zoe, e Salzano Ernesto, «A Comparison of Alternative Cryogenic Fuels for Regional Marine Transportation from the Perspective of Safety», *Chemical Engineering Transactions*, vol. 100, pp. 25–30, giu. 2023, doi: 10.3303/CET23100005.

[49] H. Wang, Y. Gao, B. Wang, Q. Pan, e Z. Gan, «Perspective for the Safe and High-Efficiency Storage of Liquid Hydrogen: Thermal Behaviors and Insulation», *Hydrogen*, vol. 5, fasc. 3, pp. 559–573, ago. 2024, doi: 10.3390/hydrogen5030031.

[50] Claussner Lucas M., Ustolin Federico, e Scarponi Giordano Emrys, «Design and Operation of Liquid Hydrogen Storage Tanks», *Chemical Engineering Transactions*, vol. 111, pp. 31–36, ott. 2024, doi: 10.3303/CET24111006.

[51] OEG Group, «Cryogenic ISO tanks», *Cryogenic ISO tanks*, Consultato: 21 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.oeg.group/services/cargo-logistics/cryogenic-iso-tanks

[52] Blaze, J, «Assessing LNG-By-Rail Safety - Railway Age», *Assessing LNG-By-Rail Safety - Railway Age*, nov. 2019, Consultato: 21 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.railwayage.com/regulatory/assessing-lng-by-rail-safety/

[53] Seaco Global, «T75 40ft Cryogenic Tanks | Seaco Global», *T75 40ft Cryogenic Tanks*, Consultato: 21 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://seacoglobal.com/equipment/tank-containers/t75-cryogenic-tanks/t75-40ft-cryogenic-tanks/

[54] «LNG ISO Tank Containers-Cryogenic Tanks-Chengxi (Taizhou) Equipment Technology Co., Ltd». Consultato: 27 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.cssctzc.com/cryogenic-tanks/lng-iso-tank-containers.html

[55] L. Vevere, V. Yakushin, B. Sture-Skela, J. Andersons, e U. Cabulis, «Cryogenic Insulation—Towards Environmentally Friendly Polyurethane Foams», *Polymers*, vol. 16, fasc. 17, p. 2406, ago. 2024, doi: 10.3390/polym16172406.

[56] M. Watanabe, R. Takada, T. Okafuji, H. Tsujii, M. Kashiwagi, e Y. Kamitani, «Structural Design and Construction Method for "Apple-Shaped Liquefied Natural Gas Cargo Tank" for LNG Carriers», vol. 53, fasc. 2, 2016, Consultato: 21 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.mhi.com/technology/review/sites/g/files/jwhtju2326/files/tr/pdf/e532/e532011.pdf

[57] Š. Sviličić, S. Rudan, H. Galić, E. Weigand, e V. Slapničar, «Comparative FEM Analysis of Vacuum and Perlite Insulation Techniques on the Structural Integrity of Independent Type C Liquefied Natural Gas Tank», *JMSE*, vol. 12, fasc. 6, p. 1027, giu. 2024, doi: 10.3390/jmse12061027.

[58] J. Wang, P. A. Webley, e T. J. Hughes, «Thermodynamic modelling of low fill levels in cryogenic storage tanks for application to liquid hydrogen maritime transport», *Applied Thermal Engineering*, vol. 256, p. 124054, nov. 2024, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2024.124054.

[59] S.-Y. Hwang e J.-H. Lee, «The Numerical Investigation of Structural Strength Assessment of LNG CCS by Sloshing Impacts Based on Multiphase Fluid Model», *Applied Sciences*, vol. 11, fasc. 16, p. 7414, ago. 2021, doi: 10.3390/app11167414.

[60] «Building a global shipping network for hydrogen». Consultato: 27 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.nature.com/articles/d42473-025-00001-4

[61] F. Lisowski e E. Lisowski, «Thermal and mechanical analysis of the internal support for LNG cryogenic road tanker», *E3S Web Conf.*, vol. 128, p. 01020, 2019, doi: 10.1051/e3sconf/201912801020.

[62] M. Sambucci, F. Savoni, e M. Valente, «Aerogel Technology for Thermal Insulation of Cryogenic Tanks—Numerical Analysis for Comparison with Traditional Insulating Materials», *Gels*, vol. 9, fasc. 4, p. 307, apr. 2023, doi: 10.3390/gels9040307.

[63] E. Pizzutilo, T. Acher, B. Reuter, C. Will, e S. Schäfer, «Subcooled Liquid Hydrogen Technology for Heavy-Duty Trucks», *WEVJ*, vol. 15, fasc. 1, p. 22, gen. 2024, doi: 10.3390/wevj15010022.

[64] «Liquid Hydrogen Delivery | Department of Energy». Consultato: 27 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.energy.gov/eere/fuelcells/liquid-hydrogen-delivery

[65] I. A. Arkharov, A. I. Smorodin, e O. Ya. Cheremnykh, «Development and investigation of means of transportation, storage, gasification and refueling of cryogen liquids of space systems», *MATEC Web Conf.*, vol. 324, p. 01001, 2020, doi: 10.1051/matecconf/202032401001.

[66] M. Maday e F. R. Administration, «Locomotive Alternative Fuels and Cryogenic Commodity Transportation (Projects and Regulations)», Consultato: 27 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.energy.gov/sites/prod/files/2019/04/f62/fcto-h2-at-rail-workshop-2019-maday.pdf

[67] C. Georgopoulou *et al.*, «On the identification of regulatory gaps for hydrogen as maritime fuel», *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, vol. 75, p. 104224, mar. 2025, doi: 10.1016/j.seta.2025.104224.

[68] «IMO Type A Tank – LNT Marine New Website». Consultato: 3 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://lntmarine.com/our-technology/lnt-a-box/imo-type-a-tank/

[69] Istituto Internazionale delle Comunicazioni (IIC), «Technical assessment on LNG logistics development in Port of Livorno – North Tyrrhenian area based on cryogenic ISO tank containers utilization», Autorità Portuale di Livorno, Valutazione tecnica. Consultato: 4 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.portialtotirreno.it/wp-content/uploads/2018/03/SEATERMINALS-IIC-Report-Sea-Terminals.pdf

[70] Craig Jallal, «LNG forms an important part of IMO's 2024 regulatory agenda», Riviera. Consultato: 4 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.rivieramm.com/news-content-hub/news-content-hub/lng-forms-an-important-part-of-imos-2024-regulatory-agenda-82236

[71] «Guidelines for the Development of Liquefied Hydrogen Bunkering Systems and Procedures». Maritime Technologies Forum. Consultato: 3 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://maritime-technologies-prod-payload.brayleino.digital/media/2024-mtf-LH2-bunkering-guidelines.pdf

[72] *UIC study on the regulatory framework*. Florence School of Regulation, 2022. Consultato: 3 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://fsr.eui.eu/wp-content/uploads/2023/04/UIC-study-on-the-regulatory-framework-FINAL.pdf

[73] Department for Transport, *Working with ADR: An introduction to the carriage of dangerous goods by road*. Department for Transport. [Online]. Disponibile su: https://www.logistx.co.uk/images/docs/Working%20with%20ADR.pdf

[74] Finch Fulton, Steven C. Sparling, Pamela J. Garvie, Matthew H. Leggett, Timothy J. Furdyna, David L. Wochner, «LNG by Rail Rule Suspension», K&L Gates. Consultato: 3 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.klgates.com/LNG-by-Rail-Rule-Suspension-9-12-2023

[75] «DOT Suspends Authorization for LNG in Rail Tank Cars». Consultato: 3 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.lion.com/lion-news/september-2023/dot-extends-suspension-of-lng-by-rail

[76] S. Calme, «Relationship between the European Union Railway Transport Law and the Railway Protocol», *Cape Town Convention Journal*, vol. 5, fasc. 1, pp. 153–166, gen. 2016, doi: 10.1080/2049761X.2016.1252261.

[77] J. A. Demko, J. E. Fesmire, W. L. Johnson, e A. M. Swanger, «Cryogenic insulation standard data and methodologies», presentato al ADVANCES IN CRYOGENIC ENGINEERING: Transactions of the Cryogenic Engineering Conference - CEC, Anchorage, Alaska, USA, 2014, pp. 463–470. doi: 10.1063/1.4860737.

[78] C16 Committee, *Guide for Thermal Performance Testing of Cryogenic Insulation Systems*. doi: 10.1520/C1774-24.

[79] Barthélémy, H., «ISO and EIGA standards for cryogenic vessels and accessories». 22 settembre 2016. Consultato: 4 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://indico.cern.ch/event/495194/contributions/2223315/attachments/1338260/2019613/ISO_and_EIGA_stds_for_cryogenic_vessels_and_accessories.pdf

[80] SAG Group, «SAG develops first LH2 cryogenic tank system for trucks». Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://sag.at/sag-develops-first-lh2-cryogenic-tank-system-for-trucks/. Data di

[81] Reyes, Allan B, «Cryogenic, Compressed, and Liquid Hydrogen Fuel Storage in Vehicles», Massachusetts Institute of Technology, Department of Mechanical Engineering. Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://dspace.mit.edu/bitstream/handle/1721.1/40475/191750075-MIT.pdf?sequence=2&isAllowed=y

[82] Mottschall, M., Kasten, P., and Rodríguez, F, «Decarbonization of on-road freight transport and the role of LNG from a German perspective», Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://theicct.org/wp-content/uploads/2021/06/LNG-in-trucks_May2020.pdf

[83] S. M. Aceves *et al.*, «High-density automotive hydrogen storage with cryogenic capable pressure vessels», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, fasc. 3, pp. 1219–1226, feb. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.11.069.

[84] J. E. Fesmire, «Aerogel-Based Insulation Materials for Cryogenic Applications», *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 502, p. 012188, apr. 2019, doi: 10.1088/1757-899X/502/1/012188.

[85] Mohit, «What is Boiling Liquid Expanding Vapour Explosion (BLEVE) on Gas Carrier Ships». Marine Insight. Consultato: 9 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.marineinsight.com/tech/what-is-boiling-liquid-expanding-vapour-explosion-bleve-on-gas-carrier-ships/

[86] Z. Zhang e M. Shang, «Research on hydrogen leakage and diffusion mechanism in hydrogenation station», *Sci Rep*, vol. 14, fasc. 1, p. 3363, feb. 2024, doi: 10.1038/s41598-023-50917-4.

[87] S. Wijnans, R. Zietara, E. Pearson, M. Boele, e M. A. Reynolds, «*Ortho* - to *para* - Hydrogen Conversion Kinetics: New Experimental Data and an Industrial Perspective», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 63, fasc. 46, pp. 20065–20078, nov. 2024, doi: 10.1021/acs.iecr.4c02059.

[88] «IVECO's development strategy of LNG (Liquefied Natural Gas) | Iveco». Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.iveco.com/global/Press/PressReleases/2017/IVECOs-development-strategy-of-LNG-Liquefied-Natural-Gas

[89] Fabrum, «Boil-off gas Management.» maggio 2024. Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://fabrum.nz/wp-content/uploads/2024/05/Boil-off-gas-Management_Final2.pdf

[90] «A new standard of BOG management», wartsila. Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.wartsila.com/insights/article/a-new-standard-of-bog-managment

[91] «Forced boil-off gas: The future of LNG as a fuel for LNG carriers | McKinsey». Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.mckinsey.com/industries/oil-and-gas/our-insights/forced-boil-off-gas-the-future-of-lng-as-a-fuel-for-lng-carriers#/

[92] «Dual-fuel LNG tanker CORAL ENERGY». Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.wartsila.com/encyclopedia/term/dual-fuel-lng-tanker-coral-energy

[93] «Hyzon Hyzon Media | Latest news, updates, articles and coverage», Hyzon. Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.hyzonfuelcell.com/in-the-news/hyzon-motors-successfully-completes-first-customer-demo-of-liquid-hydrogen-fuel-cell-electric-truck-2th7m

[94] «BMW Natural Gas Vehicles - Clean, Reliable, Economical». Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.press.bmwgroup.com/canada/article/detail/T0032223EN/bmw-natural-gas-vehicles-clean-reliable-economical?language=en

[95] «Volume and Not Weight Rule out Hydrogen Combustion for Passenger Cars | IDTechEx Research Article». Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.idtechex.com/en/research-article/volume-and-not-weight-rule-out-hydrogen-combustion-for-passenger-cars/31687

[96] «Pioneer in hydrogen research», BMW group. Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.bmwgroup.com/en/news/general/2024/hydrogenhistory.html

[97] «The BMW H2R Record Car». Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.press.bmwgroup.com/united-kingdom/article/detail/T0020706EN_GB/the-bmw-h2r-record-car?language=en_GB

[98] «BMW INTRODUCES WORLD'S FIRST HYDROGEN-DRIVE LUXURY PERFORMANCE CAR FOR EVERYDAY USE - THE BMW HYDROGEN 7». Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.press.bmwgroup.com/global/article/detail/T0012215EN/bmw-introduces-world-s-first-hydrogen-drive-luxury-performance-car-for-everyday-use-the-bmw-hydrogen-7?language=en

[99] «Third Year of Liquid Hydrogen Racing-- Towards Commercialization at the Fuji 24 Hours». Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://toyotatimes.jp/en/spotlights/hpe_challenge_2025_005.html

[100] «Taking a Multi-Pathway Approach at Super Taikyu Fuji 24 Hours Race | Corporate | Global Newsroom | Toyota Motor Corporation Official Global Website». Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://global.toyota/en/newsroom/corporate/42868543.html

[101] «Notice Concerning Absence of Hydrogen-Powered Corolla from Super Taikyu Series Suzuka | PRESS RELEASE | TOYOTA GAZOO Racing». Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://toyotagazooracing.com/pressrelease/2023/0315-01/

[102] «Evolved Liquid Hydrogen-Powered GR Corolla to Participate in Super Taikyu Fuji 24 Hours Race | Corporate | Global Newsroom | Toyota Motor Corporation Official Global Website». Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://global.toyota/en/newsroom/corporate/40849748.html

[103] «Capture CO_2 as you drive! Toyota liquid-hydrogen Corolla in the Super Taikyu race With CO_2 sorbent developed by Kawasaki | ANSWERS | Kawasaki's Solutions for the Future | Kawasaki Heavy Industries». Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://answers.khi.co.jp/en/energy-environment/250414e-02/

[104] L. Wang, X. Li, C. Hong, P. Guo, S. Guo, e Z. Yang, «Research and Development of Hydrogen-Fueled Internal Combustion Engines in China», *ACS Omega*, vol. 8, fasc. 51, pp. 48590–48612, dic. 2023, doi: 10.1021/acsomega.3c05397.

[105] A. Antolini, «Road/Railway – Overview of the policy regime for the introduction of hydrogen fuel cell trains: Hydrogen trains on the rise in Europe? French region introduces hydrogen powered trains while German regions opt for battery electric trains», 2023.

[106] A. Pfennigbauer, «Liquid hydrogen instead of diesel: How sustainability in rail transport can succeed on all routes», SAG New Technologies GmbH. Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://sag.at/liquid-hydrogen-instead-of-diesel-how-sustainability-in-rail-transport-can-succeed-on-all-routes/

[107] «LNG: strategy and innovation in energy transport». Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.eni.com/en-IT/media/stories/lng-vessels-fleet.html

[108] «LNGC-optimised designs of ME-GI engines and fuel gas supply systems». Man Energy Solutions. Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.man-es.com/docs/default-source/marine/tools/lngc-optimised-designs-of-me-gi-engines-and-fuel-gas-supply-systems.pdf?sfvrsn=30be4962_18

[109] «LNG bunker infrastructure», World Port Sustainability Program. Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://sustainableworldports.org/clean-marine-fuels/lng-bunkering/ports/lng-bunker-infrastructure/

[110] Z. Zhou e J. Tao, «Hydrogen-powered vessels in green maritime decarbonization: policy drivers, technological frontiers and challenges», *Front. Mar. Sci.*, vol. 12, p. 1601617, mag. 2025, doi: 10.3389/fmars.2025.1601617.

[111]«Refueling manual LNG refueling stations». Gas Net. Consultato: 1 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.lng.cz/-/media/Lng/Dokumenty-k-tankovani/Refueling-manual_all_stations_202310.pdf

[112] «LNG Bunkering: Technical and Operational Advisory». ABS, 29 gennaio 2020. Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://superlng.adrioninterreg.eu/wp-content/uploads/2020/04/2_FILE.pdf

[113] Long Beach City College, «LNG Fuel Safety». Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://atleducation.org/wp-content/uploads/curriculum/cec_curriculum/Course%20Books/LNG%20Fuel%20Safety.SourceFile.092614.pdf

[114] Kulitsa, M., & Wood, D, «Balance the BOG. LNG Industry». 7 giugno 2021. Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.lngindustry.com/special-reports/07062021/balance-the-bog/

[115] HyResponder Consortium, «Hydrogen refuelling stations & infrastructure. HyResponder». Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://hyresponder.eu/wp-content/uploads/2021/06/L12_HyResponder_L4_210622.pdf

[116] V. Molkov, H. Ebne-Abbasi, e D. Makarov, «Liquid hydrogen refuelling at HRS: Description of sLH2 concept, modelling approach and results of numerical simulations», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 93, pp. 285–296, dic. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.10.392.

[117] «Basics of Vacuum Leak Detection - Leybold Belgium». Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.leybold.com/en-be/knowledge/vacuum-fundamentals/leak-detection/basics-of-leak-detection

[118] Blanchat, T., Hightower, M., & Luketa, A, «LNG Use and Safety Concerns». Sandia National Laboratories. Consultato: 13 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.osti.gov/servlets/purl/1367739

[119] Salzano, E., «Consequence assessment of accidental scenarios involving LNG», presentato al SUPER-LNG Project, 24 settembre 2020. Consultato: 13 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://superlng.adrioninterreg.eu/wp-content/uploads/2020/10/SUPER-LNG_Consequence_Assessment_webinar_ES_24_09_2020.pdf

[120] E. Planas, E. Pastor, J. Casal, e J. M. Bonilla, «Analysis of the boiling liquid expanding vapor explosion (BLEVE) of a liquefied natural gas road tanker: The Zarzalico accident», *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 34, pp. 127–138, mar. 2015, doi: 10.1016/j.jlp.2015.01.026.

[121] «Hydrogen Properties & Leak Detection Considerations», H2tools. Consultato: 13 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://h2tools.org/bestpractices/hydrogen-properties-and-leak-detection-considerations

[122] X. Gong, H. Li, C. Li, M. Kou, L. Kong, e H. Liu, «Research on leakage and diffusion behavior of hydrogen doped natural gas in integrated pipeline corridors based on data drive», *Sci Rep*, vol. 15, fasc. 1, p. 2860, gen. 2025, doi: 10.1038/s41598-025-86957-1.

[123] «Hydrogen Compared To Other Fuels», H2Tools. Consultato: 13 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://h2tools.org/bestpractices/gaseous-gh2-and-liquid-h2-fueling-stations/hydrogen-compared-to-other-fuels

[124] «LNG Bunkering: Technical and Operational Advisory». American Bureau of Shipping. Consultato: 28 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://ww2.eagle.org/content/dam/eagle/advisories-and-debriefs/ABS_LNG_Bunkering_Advisory.pdf

[125] Brzezinska Dorota e Januszewski Janusz, «Enclosure safety in a case of hydrogen, CNG, or LNG accidental release from a bus tank», *Chemical*

Engineering Transactions, vol. 90, pp. 349–354, mag. 2022, doi: 10.3303/CET2290059.

[126] S. Brennan e V. Molkov, «Safety assessment of unignited hydrogen discharge from onboard storage in garages with low levels of natural ventilation», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, fasc. 19, pp. 8159–8166, giu. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.08.036.

[127] «Code Requirements and Best Practices: Hydrogen», DOE-GTI-EE0007815, 1634775. doi: 10.2172/1634775.

[128] N. Barilo, «Safety Considerations for Hydrogen and Fuel Cell Applications», presentato al PNNL Hydrogen Safety Program, Consultato: 13 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://h2tools.org/sites/default/files/Safety_Considerations_for_Hydrogen_and_Fuel_Cell_Applications.pdf

[129] «Hydrogen, electrolysers and fuel cells for a decarbonised and sustainable Europe - European Commission». Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://joint-research-centre.ec.europa.eu/projects-and-activities/hydrogen-electrolysers-and-fuel-cells-decarbonised-and-sustainable-europe-0_en

[130] J. Zhang, H. Meerman, R. Benders, e A. Faaij, «Comprehensive review of current natural gas liquefaction processes on technical and economic performance», *Applied Thermal Engineering*, vol. 166, p. 114736, feb. 2020, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2019.114736.

[131] L. Gao, J. Wang, M. Binama, Q. Li, e W. Cai, «The Design and Optimization of Natural Gas Liquefaction Processes: A Review», *Energies*, vol. 15, fasc. 21, p. 7895, ott. 2022, doi: 10.3390/en15217895.

[132] H. Rezaie, M. Ziabasharhagh, e M. Mafi, «A review of hydrogen liquefaction, current situation and its future».

[133] S. Zs. Al Ghafri *et al.*, «Hydrogen liquefaction: a review of the fundamental physics, engineering practice and future opportunities», *Energy Environ. Sci.*, vol. 15, fasc. 7, pp. 2690–2731, 2022, doi: 10.1039/D2EE00099G.

[134] S. Krasae-in, J. H. Stang, e P. Neksa, «Development of large-scale hydrogen liquefaction processes from 1898 to 2009», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, fasc. 10, pp. 4524–4533, mag. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.02.109.

[135] A. Bradley, H. Duan, W. Elion, E. van Soest-Vercammen, e R. K. Nagelvoort, «INNOVATION IN THE LNG INDUSTRY: SHELL'S APPROACH».

[136] A. Hofmann, «The thermal conductivity of cryogenic insulation materials and its temperature dependence», *Cryogenics*, vol. 46, fasc. 11, pp. 815–824, nov. 2006, doi: 10.1016/j.cryogenics.2006.08.001.

[137] K. I. Goryunova e Y. N. Gahramanli, «Insulating materials based on silica aerogel composites: synthesis, properties and application», *RSC Adv.*, vol. 14, fasc. 47, pp. 34690–34707, 2024, doi: 10.1039/D4RA04976D.

[138] R. R. Ratnakar, Z. Sun, e V. Balakotaiah, «Effective thermal conductivity of insulation materials for cryogenic LH2 storage tanks: A review», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 48, fasc. 21, pp. 7770–7793, mar. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.11.130.

[139] M. Ghadimi, M. M. Barzegari, e M. M. Mohammadi, «Thermo-mechanical simulation of the interior supports made of metal and polyamide for cryogenic vessels», *Int J Interact Des Manuf*, apr. 2025, doi: 10.1007/s12008-025-02255-0.

[140] Röchling Industrial, «Cryogenic insulation materials for safe transport and reliable storage of LNG, LEG and LPG». Consultato: 22 maggio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.roechling.com/fileadmin/downloads/Roechling_Industrial/Brochures/EN/Durolight/Cryogenic-insulation_materials-EN.pdf

[141] Z. Sápi e R. Butler, «Properties of cryogenic and low temperature composite materials – A review», *Cryogenics*, vol. 111, p. 103190, ott. 2020, doi: 10.1016/j.cryogenics.2020.103190.

[142] «Demonstrating Durability: Testing T-FIT® in Low-Temperature and Cryogenic Applications - T-FIT Insulation».

[143] E. Rostami-Tapeh-Esmaeil e D. Rodrigue, «Morphological, Mechanical and Thermal Properties of Rubber Foams: A Review Based on Recent Investigations», *Materials*, vol. 16, fasc. 5, p. 1934, feb. 2023, doi: 10.3390/ma16051934.

[144] W. Johnson, «Multilayer Insulation for In-Space Cryogenic Applications». Consultato: 23 maggio 2025. [Online]. Disponibile su: https://ntrs.nasa.gov/citations/20240010471

[145] L. Chen, H. Lv, Y. Shang, Z. Zhang, S. Chen, e Y. Hou, «Strategies for improving the thermal insulation performance of liquid hydrogen tanks: A review of multilayer insulation structure», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 94, pp. 1419–1434, dic. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.10.145.

[146] D.-H. Kang, J.-H. An, e C.-J. Lee, «Title: Optimization of Thermal Insulation for Liquid Hydrogen Storage Tanks».

[147] M. Simanullang, «Liquid hydrogen storage and insulation materials for liquid hydrogen storage tanks: Trends and challenges», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 140, pp. 881–888, giu. 2025, doi: 10.1016/j.ijhydene.2025.03.453.

[148] FOAMGLAS, «FOAMGLAS® Insulation Systems for industrial applications». Consultato: 23 maggio 2025. [Online]. Disponibile su:

https://www.foamglas.com/-/media/project/foamglas/public/corporate/foamglascom/files/brochures/industry/brochures-2019/brochure---foamglas-insulation---general-brochure.pdf

[149] H. Wang, R. Yan, H. Cheng, M. Zou, H. Wang, e K. Zheng, «Hollow glass microspheres/phenolic syntactic foams with excellent mechanical and thermal insulate performance», *Front. Chem.*, vol. 11, p. 1216706, giu. 2023, doi: 10.3389/fchem.2023.1216706.

[150] «Cryogenic Rubber Foam|Cryogenic Insulation Materials». Consultato: 23 maggio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.huameiworld.com/rubber-foam/cryogenic-rubber-foam.html

[151] B. Nitin, P. Sandilya, e G. Chakraborty, «Revisiting the dewar design for liquid oxygen storage in fuel cell energy systems», *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 134, p. 105975, mag. 2022, doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2022.105975.

[152] C. Tseng, M. Yamaguchi, e T. Ohmori, «Thermal conductivity of polyurethane foams from room temperature to 20 K», *Cryogenics*, vol. 37, fasc. 6, pp. 305–312, gen. 1997, doi: 10.1016/S0011-2275(97)00023-4.

[153] A. Hedayat, T. Brown, L. Hastings, e J. Martin, «Variable density multilayer insulation for cryogenic storage», in *36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*, Las Vegas,NV,U.S.A.: American Institute of Aeronautics and Astronautics, lug. 2000. doi: 10.2514/6.2000-3790.

[154] A. M. Swanger e M. A. Guerrero Nacif, «Passive cooling in Aerogel-Based insulation systems for liquid hydrogen upper stage launch vehicle tanks», *Cryogenics*, vol. 128, p. 103591, dic. 2022, doi: 10.1016/j.cryogenics.2022.103591.

[155] B. E. Scholtens *et al.*, «CRYOGENIC THERMAL PERFORMANCE TESTING OF BULK-FILL AND AEROGEL INSULATION MATERIALS», in *AIP Conference Proceedings*, Chattanooga (Tennessee): AIP, 2008, pp. 152–159. doi: 10.1063/1.2908517.

[156] «Polyisocyanurate PIR_Petrochemical_Products_ZHEJIANG ZHENSHEN INSULATION TECHNOLOGY CORP.LTD.».

[157] «Polyisocyanurate Insulation». Consultato: 23 maggio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.jm.com/en/industrial-insulation/polyisocyanurate-insulation/

[158] R. W. Gerrish, «CELLULAR GLASS INSULATION FOR LOAD· BEARING APPLICATION IN mE STORAGE OF CRYOGENIC FLUIDS».

[159] J. B. Schutz, «Properties of composite materials for cryogenic applications», *Cryogenics*, vol. 38, fasc. 1, pp. 3–12, gen. 1998, doi: 10.1016/S0011-2275(97)00102-1.

[160] Y. Yu, F. Xie, M. Zhu, S. Yu, e Y. Li, «Design and Optimization of the Insulation Performance of a 4000 m3 Liquid Hydrogen Spherical Tank», *Processes*, vol. 11, fasc. 6, p. 1778, giu. 2023, doi: 10.3390/pr11061778.

[161] Erin White, «3M Glass Bubbles for Cryogenic Insulation Applications», Lawrence Industries. Consultato: 23 maggio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.l-i.co.uk/knowledge-centre/3m-glass-bubbles-for-cryogenic-insulation-applications/

[162] «Polyurethane systems for CRYOGENIC INSULATION». Consultato: 23 maggio 2025. [Online]. Disponibile su: https://plixxent.com/wp-content/uploads/2023/08/Cryogenic_BRO_210x297_Ansicht.pdf

[163] J. E. Fesmire, «Layered composite thermal insulation system for nonvacuum cryogenic applications», *Cryogenics*, vol. 74, pp. 154–165, mar. 2016, doi: 10.1016/j.cryogenics.2015.10.008.

[164] D. E. Stukan, «Investigation of thermal isolation properties of polyisocyanurate (PIR) sandwich-panels at decreased mean temperatures.».

[165] «Aerogels: Thinner, Lighter, Stronger - NASA». Consultato: 27 maggio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.nasa.gov/aeronautics/aerogels-thinner-lighter-stronger/

[166] «The Difference Between G10 and FR4 | Atlas Fibre».

[167] W. Gan *et al.*, «Fire-Resistant Structural Material Enabled by an Anisotropic Thermally Conductive Hexagonal Boron Nitride Coating», *Adv Funct Materials*, vol. 30, fasc. 10, p. 1909196, mar. 2020, doi: 10.1002/adfm.201909196.

[168] Y. Ren, B. Zhang, J. Ye, Z. Zhong, J. Zhang, e F. Ye, «Preparation of monolithic Al2O3–SiO2 aerogels with high-temperature resistance using boehmite nanorods», *Ceramics International*, vol. 50, fasc. 11, pp. 19429–19436, giu. 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2024.03.009.

[169] L. Wang, W. Lian, B. Yin, X. Liu, e S. Tang, «Silica nanowires-reinforced silica aerogels with outstanding thermal insulation, thermal stability and mechanical properties», *Ceramics International*, vol. 50, fasc. 4, pp. 6693–6702, feb. 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.12.008.

[170] J. E. Fesmire, «Thermal Performance Testing of Glass Microspheres under Cryogenic Vacuum Conditions», in *AIP Conference Proceedings*, Anchorage, Alaska (USA): AIP, 2004, pp. 612–618. doi: 10.1063/1.1774734.

[171] R. W. Grenoble, «Mechanical Properties and Durability of a Composite Material at Cryogenic Temperatures», 2006, doi: 10.25777/JA61-XH69.

[172] T. Králík, V. Musilová, P. Hanzelka, e J. Frolec, «Method for measurement of emissivity and absorptivity of highly reflective surfaces from 20 K to room

temperatures», *Metrologia*, vol. 53, fasc. 2, pp. 743–753, apr. 2016, doi: 10.1088/0026-1394/53/2/743.

[173] S. Jacob, S. Kasthurirengan, e R. Karunanithi, «Investigations into the thermal performance of multilayer insulation (300-77 K) Part 1: Calorimetric studies», *Cryogenics*, vol. 32, fasc. 12, pp. 1137–1146, gen. 1992, doi: 10.1016/0011-2275(92)90328-8.

[174] P. Wang, L. Ji, J. Yuan, Z. An, K. Yan, e J. Zhang, «The influence of inner material with different average thermal conductivity on the performance of whole insulation system for liquid hydrogen on orbit storage», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, fasc. 18, pp. 10913–10923, mar. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.12.166.

[175] «Layered Composite Insulation for Extreme Conditions (LCX) | T2 Portal». Consultato: 23 maggio 2025. [Online]. Disponibile su: https://technology.nasa.gov/patent/KSC-TOPS-58

[176] J. E. Fesmire, «Layered Composite Extreme (LCX) thermal insulation systems», 2018, doi: 10.13140/RG.2.2.30622.43844.

[177] Amol Dicalite Limted, «Expanded Perlite». Consultato: 23 maggio 2025. [Online]. Disponibile su: https://amoldicalite.com/Brochures/2%20Page%20Expanded%20Perlite_Bro_fnl.pdf

[178] «Perlite Cryogenic Insulation - Gulf Perlite - Manufacturer of Perlite Products». Consultato: 23 maggio 2025. [Online]. Disponibile su: gulfperlite.com/perlite-cryogenic-insulation/ 1/2

[179] J. E. Fesmire, W. L. Johnson, B. J. Meneghelli, e B. E. Coffman, «Cylindrical boiloff calorimeters for testing of thermal insulation systems», *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 101, p. 012056, dic. 2015, doi: 10.1088/1757-899X/101/1/012056.

[180] Z. Zhu, W. Zhang, H. Huang, W. Li, H. Ling, e H. Zhang, «A Review of High-Temperature Resistant Silica Aerogels: Structural Evolution and Thermal Stability Optimization», *Gels*, vol. 11, fasc. 5, p. 357, mag. 2025, doi: 10.3390/gels11050357.

[181] G. Wei, C. Huang, Z. Zhou, L. Cui, e X. Du, «Experimental Investigation of Pressure on the Thermal Conductivity of Granular Carbon Aerogels», *Int J Thermophys*, vol. 40, fasc. 6, p. 57, giu. 2019, doi: 10.1007/s10765-019-2522-4.

[182] D. Balaji *et al.*, «Aerogels as alternatives for thermal insulation in buildings – A comparative teeny review», *Materials Today: Proceedings*, vol. 62, pp. 5371–5377, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.03.541.

[183] Z. Fu *et al.*, «Critical review on the thermal conductivity modelling of silica aerogel composites», *Journal of Building Engineering*, vol. 57, p. 104814, ott. 2022, doi: 10.1016/j.jobe.2022.104814.

[184] E. Cohen e L. Glicksman, «Thermal Properties of Silica Aerogel Formula», *Journal of Heat Transfer*, vol. 137, fasc. 8, p. 081601, ago. 2015, doi: 10.1115/1.4028901.

[185] H. Liu e X. Zhao, «Thermal Conductivity Analysis of High Porosity Structures with Open and Closed Pores», *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 183, p. 122089, feb. 2022, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.122089.

[186] H. Huang *et al.*, «Optimum insulation thicknesses and energy conservation of building thermal insulation materials in Chinese zone of humid subtropical climate», *Sustainable Cities and Society*, vol. 52, p. 101840, gen. 2020, doi: 10.1016/j.scs.2019.101840.

[187] S. N. Schiffres, K. H. Kim, Y. Oh, M. F. Islam, e J. A. Malen, «Thermal Conductivity of Carbon Nanotube Aerogels With Different Filling Gases», in *ASME 2012 Third International Conference on Micro/Nanoscale Heat and Mass Transfer*, Atlanta, Georgia, USA: American Society of Mechanical Engineers, mar. 2012, pp. 591–595. doi: 10.1115/MNHMT2012-75122.

[188] A. S. Shalygin, I. V. Kozhevnikov, E. Yu. Gerasimov, A. S. Andreev, O. B. Lapina, e O. N. Martyanov, «The impact of Si/Al ratio on properties of aluminosilicate aerogels», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 251, pp. 105–113, ott. 2017, doi: 10.1016/j.micromeso.2017.05.053.

[189] I. E. Sumner, «Low-density foam for insulating liquid-hydrogen tanks», [Online]. Disponibile su: https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19690011428/downloads/19690011428.pdf

[190] L. Kameni Monkam, A. Graf Von Schweinitz, J. Friedrichs, e X. Gao, «Feasibility analysis of a new thermal insulation concept of cryogenic fuel tanks for hydrogen fuel cell powered commercial aircraft», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, fasc. 73, pp. 31395–31408, ago. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.07.069.

[191] Anthony, F. M., Colt, J. Z., Helenbrook, R. G., «Development and validation of cryogenic foam insulation for LH2 subsonic transports - NASA Technical Reports Server (NTRS)». Consultato: 16 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://ntrs.nasa.gov/citations/19810011784

[192] K. Uram, A. Prociak, L. Vevere, R. Pomilovskis, U. Cabulis, e M. Kirpluks, «Natural Oil-Based Rigid Polyurethane Foam Thermal Insulation Applicable at Cryogenic Temperatures», *Polymers*, vol. 13, fasc. 24, p. 4276, dic. 2021, doi: 10.3390/polym13244276.

[193] «Eco-Friendly Advancements in Foam Insulation: Embracing HFO Gas for Sustainable Solutions | GTT». Consultato: 19 giugno 2025. [Online]. Disponibile

su: https://gtt.fr/eco-friendly-advancements-foam-insulation-embracing-hfo-gas-sustainable-solutions

[194] «Polyurethane Dimensional Stabilizer suitability for cryogenic insulation systems – BDMAEE». Consultato: 20 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.bdmaee.net/tag/polyurethane-dimensional-stabilizer-suitability-for-cryogenic-insulation-systems/

[195] H. Dong, H. Zhang, R. Huang, Z. Wu, C. Huang, e L. Li, «Measurement of thermal expansions of closed-cell polyurethane rigid foams at cryogenic temperatures with an extensometer technique», *AIP Advances*, vol. 11, fasc. 1, p. 015353, gen. 2021, doi: 10.1063/5.0033182.

[196] K.-B. Park, H.-T. Kim, N.-Y. Her, e J.-M. Lee, «Variation of Mechanical Characteristics of Polyurethane Foam: Effect of Test Method», *Materials*, vol. 12, fasc. 17, p. 2672, ago. 2019, doi: 10.3390/ma12172672.

[197] Frank R. Williamson, «Cryogenic foam insulation- Abstracted Publications». Consultato: 20 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19780003257/downloads/19780003257.pdf

[198] «Insulation for Cryogenic and LNG Systems». Consultato: 20 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.jm.com/en/industrial-insulation/insulation-for-cryogenic-and-lng-systems-/

[199] Fraunhofer, «Flame-protected foams». Consultato: 20 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.ict.fraunhofer.de/content/dam/ict/en/documents/media/pe/st/250049_Flame-protected-foams.pdf

[200] «ASTM C177 | Thermal Conductivity Testing», VTEC Laboratories. Consultato: 20 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.vteclabs.com/testing/thermal-analysis/astm-c177/

[201] «ASTM C518: Standard Test Method for Steady-State Thermal Transmission Properties». Consultato: 20 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.intertek.com/building/standards/astm-c518/

[202] C16 Committee, *(+ vecchia, sostituisci con la nuova) Guide for Thermal Performance Testing of Cryogenic Insulation Systems*. doi: 10.1520/C1774-13R19.

[203] *UNI EN ISO 12241:2022 - UNI Ente Italiano di Normazione*. Consultato: 20 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://store.uni.com/uni-en-iso-12241-2022

[204] «Cryogenic Insulation | Polyisocianurate | Polyurethane». Consultato: 20 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.hualiinsulation.com/pir-pur/

[205] Jakub Lisowski, Anders Bach, e Dorte Bartnik Johansson, «POLYISOCYANURATE FOAM COMPOSITES AND THEIR PRODUCTION

AND USE | TREA», 20160319096, 3 novembre 2016 Consultato: 20 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://trea.com/information/polyisocyanurate-foam-composites-and-their-production-and-use/patentapplication/19157c86-1684-4142-9c88-55d1051c12ef

[206] M. Kirpluks *et al.*, «Modeling Key Characteristics of Rigid Polyisocyanurate Foams to Improve Sandwich Panel Production Process», *Materials*, vol. 18, fasc. 4, p. 881, feb. 2025, doi: 10.3390/ma18040881.

[207] J.-D. Kim, J.-H. Kim, D.-H. Lee, D.-J. Yeom, e J.-M. Lee, «Synthesis and Investigation of Cryogenic Mechanical Properties of Chopped-Glass-Fiber-Reinforced Polyisocyanurate Foam», *Materials*, vol. 14, fasc. 2, p. 446, gen. 2021, doi: 10.3390/ma14020446.

[208] «What is Thermal Conductivity of Polyisocyanurate Foam - Definition», Thermal Engineering. Consultato: 20 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.thermal-engineering.org/what-is-thermal-conductivity-of-polyisocyanurate-foam-definition/

[209] D. Adilova, A. Tukhtamisheva, R. Bliudzius, I. Geipele, L. Jansons, e S. Lapuke, «An Efficiency Study of Foamed Polyisocyanurate (PIR) Materials as Building Insulators», *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, vol. 62, fasc. 2, pp. 67–80, apr. 2025, doi: 10.2478/lpts-2025-0014.

[210] N. V. Schwartz, M. Bomberg, e M. K. Kumaran, «Water Vapor Tmnsmission and Moisture Accumulation in Polyurethane and Polyisocyanumte Foams».

[211] «PIR Sandwich Panels – High-Performance Insulation & Fire Protection by Square Panel System Co., Ltd.», http://www.squarepanel.com. Consultato: 20 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.squarepanel.com/index.php/en/products/polyisocyanurate-pir

[212] «PHENOLIC FOAM PIPE & DUCT INSULATION». Consultato: 20 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: http://www.gulfcooltherm.com/phenolic-foam-pipe&duct-insulation.html

[213] G. C. DSouza, H. Li, Z. Yuan, C. C. Xu, M. B. Ray, e A. Prakash, «Investigating the hydrophilicity of phenol formaldehyde foams: Effects of synthesis parameters», *J of Applied Polymer Sci*, vol. 141, fasc. 5, p. e54877, feb. 2024, doi: 10.1002/app.54877.

[214] K. Tang, L. Sha, Y. Li, T. Jin, e S. Liu, «Measurement of thermal expansion at low temperatures using the strain gage method», *J. Zheijang Univ.-Sci.*, vol. 15, fasc. 5, pp. 323–330, mag. 2014, doi: 10.1631/jzus.A1400051.

[215] C. Tseng e K. Kuo, «Thermal properties of phenolic foam insulation», *Journal of the Chinese Institute of Engineers*, vol. 25, fasc. 6, pp. 753–758, set. 2002, doi: 10.1080/02533839.2002.9670748.

[216] «Elastomeric foam insulation | Kaimann». Consultato: 20 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.kaimann.com/elastomeric-foam-insulation

[217] E. Rostami-Tapeh-Esmaeil, A. Vahidifar, E. Esmizadeh, e D. Rodrigue, «Chemistry, Processing, Properties, and Applications of Rubber Foams», *Polymers*, vol. 13, fasc. 10, p. 1565, mag. 2021, doi: 10.3390/polym13101565.

[218] J. Porzuczek, «Comparative Study on Selected Insulating Materials for Industrial Piping», *Materials*, vol. 17, fasc. 7, p. 1601, mar. 2024, doi: 10.3390/ma17071601.

[219] «Cryogenic Rubber Foam for -200°C Insulation | Energy Savings & Safety», Huamei Energy-saving Technology Group Co., Ltd. Consultato: 20 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.huameiworld.com/news/cryogenic-rubber-foam-for--200c-insulation-energy-savings.html

[220] «Tercomflex EPDM High temperature Rubber Foam». Consultato: 20 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.huameiworld.com/rubber-and-plastic/tercomflex-epdm-high-temperature-rubber-foam.html

[221] «Elastomeric Foam Insulation and Water Vapor Management», Insulation & More. Consultato: 20 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://insulation-more.co.uk/blogs/the-pipe-duct-lagging-expert/how-elastomeric-foams-enhance-insulation-through-water-vapor

[222] «What is water vapor permeability of the NBR/PVC rubber foam insulation ?», https://www.kingflexgb.com/. Consultato: 20 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.kingflexgb.com/blog/what-is-water-vapor-permeability-of-the-nbrpvc-rubber-foam-insulation/

[223] N. L. Costa *et al.*, «A Review of EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer) Rubber-Based Nanocomposites: Properties and Progress», *Polymers*, vol. 16, fasc. 12, p. 1720, giu. 2024, doi: 10.3390/polym16121720.

[224] «Foam Insulation», ICC Evaluation Service, LLC (ICC-ES). Consultato: 20 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://icc-es.org/testing/foam-insulation/

[225] R. W. Gerrish, «Cellular Glass Insulation for Load-Bearing Application in the Storage of Cryogenic Fluids», in *Advances in Cryogenic Engineering*, K. D. Timmerhaus, R. P. Reed, e A. F. Clark, A c. di, Boston, MA: Springer US, 1977, pp. 242–250. doi: 10.1007/978-1-4613-9850-9_26.

[226] Z. Wang, C. Wang, Y. Gao, Z. Li, Y. Shang, e H. Li, «Porous Thermal Insulation Polyurethane Foam Materials», *Polymers*, vol. 15, fasc. 18, p. 3818, set. 2023, doi: 10.3390/polym15183818.

[227] «Polymer-Reinforced, Non-Brittle, Lightweight Cryogenic Insulation for Reduced Lifecycle Costs». Consultato: 20 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.techbriefs.com/component/content/article/26350-ksc-13852

[228] «The molding processes of thermoplastic foam materials». Consultato: 20 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.linkedin.com/pulse/molding-processes-thermoplastic-foam-materials-yose-lang

[229] «Foam Injection Molding». fraunhofer. Consultato: 20 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.ict.fraunhofer.de/content/dam/ict/en/documents/media/pe/sf/PE_TP_Thermoplast_Schaumspritzgiessen_V04_en.pdf

[230] W. Jiang, Y. Yang, C. Hu, P. Li, P. Sun, e Y. Huang, «Experimental study on composite insulation with foam, multilayer and vapor cooled shield for cryogen storage under different vacuum conditions», *Cryogenics*, vol. 129, p. 103604, gen. 2023, doi: 10.1016/j.cryogenics.2022.103604.

[231] «Glass Bubbles for Cryogenic insulation | 3M US», 3M. Consultato: 23 maggio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.3m.com/3M/en_US/power-generation-us/solutions/cryogenic-insulation/

[232] James F, *lcx torture test*, (30 settembre 2015). Consultato: 23 maggio 2025. [Online Video]. Disponibile su: https://www.youtube.com/watch?v=GUtH9CODUZ8

[233] Y. Asako, H. Kamikoga, H. Nishimura, e Y. Yamaguchi, «Effective thermal conductivity of compressed woods».

[234] G. Chen *et al.*, «A strong, flame-retardant, and thermally insulating wood laminate», *Chemical Engineering Journal*, vol. 383, p. 123109, mar. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123109.

[235] O. E. Özkan, «Effects of cryogenic temperature on some mechanical properties of beech (Fagus orientalis Lipsky) wood», *Eur. J. Wood Prod.*, vol. 79, fasc. 2, pp. 417–421, mar. 2021, doi: 10.1007/s00107-020-01639-1.

[236] J.-H. Kim, D.-H. Park, C.-S. Lee, K.-J. Park, e J.-M. Lee, «Effects of cryogenic thermal cycle and immersion on the mechanical characteristics of phenol-resin bonded plywood», *Cryogenics*, vol. 72, pp. 90–102, dic. 2015, doi: 10.1016/j.cryogenics.2015.09.007.

[237] «Laminated Densified Wood ELKON». Consultato: 4 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://pagedplywood.com/wp-content/uploads/2020/08/PAGED-ELKON-2020-.pdf

[238] «Lignostone® - Laminated densified wood | Röchling EN». Consultato: 4 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.roechling.com/industrial/lignostone

[239] S. Jalali, C. D. S. P. Borges, R. J. C. Carbas, E. A. D. S. Marques, J. C. M. Bordado, e L. F. M. Da Silva, «Characterization of Densified Pine Wood and a Zero-Thickness Bio-Based Adhesive for Eco-Friendly Structural Applications», *Materials*, vol. 16, fasc. 22, p. 7147, nov. 2023, doi: 10.3390/ma16227147.

[240] «NCC composite cryogenic tanks successfully tested with LH2». Consultato: 1 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.compositesworld.com/news/ncc-composite-cryogenic-tanks-successfully-tested-with-lh2

[241] J. Hohe *et al.*, «Performance of fiber reinforced materials under cryogenic conditions—A review», *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 141, p. 106226, feb. 2021, doi: 10.1016/j.compositesa.2020.106226.

[242] A. Pye, «Advanced Composites for Cryogenic Hydrogen Storage», Prospector Knowledge Center. Consultato: 1 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.ulprospector.com/14395/pe-advanced-composites-for-cryogenic-hydrogen-storage/

[243] «Advanced Carbon Fibre Composites for Liquid Hydrogen Storage | Mechanical and Manufacturing Engineering - UNSW Sydney», UNSW Sites. Consultato: 1 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.unsw.edu.au/engineering/our-schools/mechanical-and-manufacturing-engineering/our-research/research-groups/advanced-manufacturing-materials-structures-engineering-amase/advanced-carbon-fibre-composites-for-liquid-hydrogen-storage

[244] S. Kubo, K. Okubo, e T. Fujii, «Characteristic behaviors of CFRP and GFRP at cryogenic temperature under static and cyclic loadings», in *High Performance Structures and Materials III*, Ostend, Belgium: WIT Press, apr. 2006, pp. 179–188. doi: 10.2495/HPSM06019.

[245] Y. Ding, D. Shao, S. Jin, M. Yu, Y. Wang, e L. Jiang, «Numerical Study on Composite Multilayer Insulation Material for Liquid Hydrogen Storage», *Coatings*, vol. 14, fasc. 11, p. 1417, nov. 2024, doi: 10.3390/coatings14111417.

[246] M. Z. Jilani, Z. A. Rehan, Z. Ahmad, M. Jabbar, Y. Nawab, e K. Shaker, «Thermal and Mechanical Performance of 3-Phase Polymer Composite Panels for Structural Applications», *International Journal of Polymer Science*, vol. 2024, fasc. 1, p. 8822860, gen. 2024, doi: 10.1155/2024/8822860.

[247] «Advanced Cryogenic LNG Applications», Aspen Aerogels. Consultato: 1 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.aerogel.com/cryogenic-insulation-for-lng-applications/

[248] «LeiWaCo - Development of a lightweight tank for cryogenic hydrogen». Consultato: 1 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.fhnw.ch/en/about-fhnw/schools/school-of-engineering/institutes/research-projects/leiwaco-development-of-a-lightweight-tank-for-cryogenic-hydrogen

[249] C. S. Alexander, C. T. Key, e S. C. Schumacher, «Improved understanding of the dynamic response in anisotropic directional composite materials through the combination of experiments and modeling», *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 500, fasc. 11, p. 112002, mag. 2014, doi: 10.1088/1742-6596/500/11/112002.

[250] B. N. V. S. Ganesh Gupta K, M. M. Hiremath, B. C. Ray, e R. K. Prusty, «Improved mechanical responses of GFRP composites with epoxy-vinyl ester interpenetrating polymer network», *Polymer Testing*, vol. 93, p. 107008, gen. 2021, doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.107008.

[251] J. A. Hinkley e J. W. Connell, «Resin Systems and Chemistry-Degradation Mechanisms and Durability in Long-Term Durability of Polymeric Matrix Composites», 2012. Consultato: 1 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://ntrs.nasa.gov/citations/20130013382

[252] L. D. Brown, M. J. Martin, B. J. Aleck, e R. Landes, «Composite reinforced propellant tanks», NASA-CR-134726, feb. 1975. Consultato: 1 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://ntrs.nasa.gov/citations/19750013268

[253] «Polymer Matrix Composites: Understanding Material Composition and Their Role in Various Sectors», APR Composites | Australian Composite Products | Composite Products Manufacturer. Consultato: 1 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://aprcomposites.com.au/composite-materials/polymer-matrix-composites/

[254] Y. Li, Z. Gu, B. Zhao, J. Zhang, e X. Zou, «Experimental Study on Mechanical Properties of Basalt Fiber Concrete after Cryogenic Freeze−Thaw Cycles», *Polymers*, vol. 15, fasc. 1, p. 196, dic. 2022, doi: 10.3390/polym15010196.

[255] D. Chen *et al.*, «A Review of the Polymer for Cryogenic Application: Methods, Mechanisms and Perspectives», *Polymers*, vol. 13, fasc. 3, p. 320, gen. 2021, doi: 10.3390/polym13030320.

[256] T. L. Brown, «The Effect of Long-Term Thermal Cycling on the Microcracking Behavior and Dimensional Stability of Composite Materials», Virginia Tech, 1997. Consultato: 1 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: http://hdl.handle.net/10919/29832

[257] T. Johnson, «Composite Cryogenic Tank Research Capabilities at Langley Research Center», Consultato: 24 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://ntrs.nasa.gov/citations/20230009814

[258] C. R. Alavala, «Comparison of Experimental and Theoretical CTE of Al/h-BN Metal Matrix Composites».

[259] Z. E. Nataj *et al.*, «Cryogenic characteristics of graphene composites—evolution from thermal conductors to thermal insulators», *Nat Commun*, vol. 14, fasc. 1, p. 3190, giu. 2023, doi: 10.1038/s41467-023-38508-3.

[260] K. S. Whitley e T. S. Gates, «Thermal/Mechanical Response of a Polymer Matrix Composite at Cryogenic Temperatures», NASA/TM-2003-212171, mar. 2003. Consultato: 2 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://ntrs.nasa.gov/citations/20030032188

[261] «Cetim Engineering», Cetim Engineering. Consultato: 24 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.cetim-engineering.com/services/product-and-process-engineering/design-and-simulation/integration-of-composite-materials-in-your-products/

[262] M. Chen *et al.*, «Control of Gas Selectivity and Permeability through COF-GO Composite 2 Membranes for Sustainable Decarbonization and Hydrogen Production».

[263] «Vacuum insulated cryogenic storage tank systems pressure protection devices». EIGA. Consultato: 3 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.eiga.eu/uploads/documents/DOC024.pdf

[264] O. Dagdag e H. Kim, «Recent Advances in Fire Safety of Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Composites for High-Pressure Hydrogen Storage Tanks», *Polymers*, vol. 16, fasc. 23, p. 3343, nov. 2024, doi: 10.3390/polym16233343.

[265] B. J. Meneghelli, W. Notardonato, e J. E. Fesmire, «Energy Efficient Cryogenics», presentato al ISO JWG Meeting, Montargis, mar. 2016. Consultato: 24 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://ntrs.nasa.gov/citations/20160003323

[266] «Our manufacturing processes», Exel Composites. Consultato: 24 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://exelcomposites.com/guide-to-composites/our-manufacturing-processes/

[267] «Cryogenic vacuum insulated tanks», Cryospain. Consultato: 2 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://cryospain.com/pressurised-storage

[268] «Composite cryogenic tanks tested with liquid hydrogen by NCC | NCCUK». Consultato: 2 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.nccuk.com/insight-impact/composite-cryogenic-tanks-tested-with-liquid-hydrogen-by-ncc/

[269] D. A. McCarville, J. C. Guzman, A. K. Dillon, J. R. Jackson, e J. O. Birkland, «3.5 Design, Manufacture and Test of Cryotank Components», in *Comprehensive Composite Materials II*, Elsevier, 2018, pp. 153–179. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.09958-6.

[270] R. J. Werlink e F. Pena, «NASA Prototype All Composite Tank Cryogenic Pressure Tests to Failure with Structural Health Monitoring», presentato al International Workshop on Structural Health Monitoring 2015, Stanford, CA, set. 2015. Consultato: 24 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://ntrs.nasa.gov/citations/20150018435

[271] JASCHA WILKEN *et al.*, «DLR project TRANSIENT: Testing reusable cryogenic insulation and thermal protection systems», p. 16 pages, 2023, doi: 10.13009/EUCASS2023-611.

[272] S. Wang *et al.*, «Modified Hollow Glass Microspheres/Reduced Graphene Oxide Composite Aerogels with Low Thermal Conductivity for Highly Efficient Solar Steam Generation», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, fasc. 36, pp. 42803–42812, set. 2021, doi: 10.1021/acsami.1c11291.

[273] «In Our Element: What Is Thermal Expansion and Contraction?» Consultato: 24 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.materion.com/de/insights/material-matters-blog/in-our-element-thermal-expansion-and-contraction-of-materials

[274] S. Carpenter, «How can the transportation industry reap the benefits of composite materials?», Open Access Government. Consultato: 2 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.openaccessgovernment.org/transportation-industry-benefits-of-composite-materials/95873/

[275] D Murali Manohar, «Module 3 - Processing methods», Polymer Engineering, PEB3213 - Polymer Composites Engineering. Consultato: 3 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://crescent.education/wp-content/uploads/2019/02/Module3-ProcessingMethods.pdf

[276] H. Cheng *et al.*, «A Survey on the Design and Mechanical Analysis of Cryogenic Hoses for Offshore Liquid CO2 Ship-to-Ship Transfer», *JMSE*, vol. 13, fasc. 4, p. 790, apr. 2025, doi: 10.3390/jmse13040790.

[277] Baresic, Domagoj, «LNG and IGF Code – Lessons for Ammonia», presentato al UCL Energy Institute, 20 settembre 2022. Consultato: 3 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.ammoniaenergy.org/wp-content/uploads/2023/11/Domagoj-Baresic-rapid-fire-231115.pdf

[278] M. Arkell, «Tank provisions in ADR - Terminology», National Transport Commission, mar. 2023. Consultato: 3 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.ntc.gov.au/sites/default/files/assets/files/Australian%20Dangerous%20Goods%20Code%20Review%20-%20Working%20Group%20Supplementary%20Paper%20%23S1%20-%20Tank%20and%20vehicle%20terminology.pdf

[279] «ISO 14126 In-plane Compressive Properties of Fibre-Reinforced». MTS Systems Corporation. Consultato: 3 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.mts.com/-/media/materials/pdfs/test-standards/100-361-497_CompositeISO14126.pdf?as=1

[280] «Cryogenic insulation products». Beyond Gravity. Consultato: 26 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.beyondgravity.com/sites/default/files/media_document/2024-02/Cryogenic-Insulation-Products.pdf

[281] Y. Li *et al.*, «Mechanism and Evaluation of Hydrogen Permeation Barriers: A Critical Review», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 62, fasc. 39, pp. 15752–15773, ott. 2023, doi: 10.1021/acs.iecr.3c02259.

[282] R. C. Youngquist, M. A. Nurge, W. L. Johnson, T. L. Gibson, e J. M. Surma, «Cryogenic Deep Space Thermal Control Coating», *Journal of Spacecraft and Rockets*, vol. 55, fasc. 3, pp. 622–631, mag. 2018, doi: 10.2514/1.A34019.

[283] T. L. Gibson, M. A. Nurge, M. P. Doherty, e T. A. Leonard, «Cryogenic Thermal Coatings Final Report». Consultato: 26 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://ntrs.nasa.gov/api/citations/20220016987/downloads/CFT-RPT-0015%20Cryogenic%20Thermal%20Coating%20Final%20Report_Basic_Native_Final_WO%20Signature%20Page.pdf

[284] A. Muscio, «The Solar Reflectance Index as a Tool to Forecast the Heat Released to the Urban Environment: Potentiality and Assessment Issues», *Climate*, vol. 6, fasc. 1, p. 12, feb. 2018, doi: 10.3390/cli6010012.

[285] A. L. Pisello, V. L. Castaldo, C. Piselli, G. Pignatta, e F. Cotana, «Combined Thermal Effect of Cool Roof and Cool Façade on a Prototype Building», *Energy Procedia*, vol. 78, pp. 1556–1561, nov. 2015, doi: 10.1016/j.egypro.2015.11.205.

[286] Y. Fan, Z. Bochao, e Z. Yuqi, «Optimal Design of Cryogenic Insulation System for Large Liquefied Natural Gas (LNG) Storage Tanks Based on Operation Factors», *E3S Web Conf.*, vol. 385, p. 03010, 2023, doi: 10.1051/e3sconf/202338503010.

[287] R. Eriksson, *Thermal Barrier Coatings: Durability Assessment and Life Prediction*, 1st ed. in Linköping University Medical Dissertations Ser, no. v. 1527. Linköping: Linkopings Universitet, 2013.

[288] J. Wang *et al.*, «Aging behavior of three-proof polyurethane coatings under UV radiation», *p*, vol. 67, fasc. 9, pp. 433–437, set. 2022, doi: 10.14314/polimery.2022.9.4.

[289] C. Chiavari *et al.*, «Organosilane coatings applied on bronze: Influence of UV radiation and thermal cycles on the protectiveness», *Progress in Organic Coatings*, vol. 82, pp. 91–100, mag. 2015, doi: 10.1016/j.porgcoat.2015.01.017.

[290] NORSOK STANDARD M-501, «Surface preparation and protective coating». giugno 2004. Consultato: 26 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.stacoat.com/STACbase/Norsok%20M-501%20e.pdf

[291] M. Calabrese *et al.*, «Hydrogen Safety Challenges: A Comprehensive Review on Production, Storage, Transport, Utilization, and CFD-Based Consequence and Risk Assessment», *Energies*, vol. 17, fasc. 6, p. 1350, mar. 2024, doi: 10.3390/en17061350.

[292] «European Specification EN 13501-1: Reaction to Fire». HMG Powder Coatings Limited. Consultato: 26 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.hmgpowdercoatings.com/pdfs/EN13501-1_Fire_Rating.pdf

[293] D.-H. Shin e S.-J. Kim, «Effect of hydrogen embrittlement on mechanical characteristics of DLC-coating for hydrogen valves of FCEVs», *npj Mater Degrad*, vol. 8, fasc. 1, p. 47, mag. 2024, doi: 10.1038/s41529-024-00460-y.

[294] W. Żórawski, A. Góral, M. Makrenek, L. Lityńska-Dobrzyńska, e P. Czaja, «Influence of Surface Preparation on the Microstructure and Mechanical Properties of Cold-Sprayed Nickel Coatings on Al 7075 Alloy», *Materials*, vol. 16, fasc. 21, p. 7002, nov. 2023, doi: 10.3390/ma16217002.

[295] M. Chandrasekaran, A. William Batchelor, e S. Jana, «Friction surfacing of metal coatings on steel and aluminum substrate», *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 72, fasc. 3, pp. 446–452, dic. 1997, doi: 10.1016/S0924-0136(97)00209-4.

[296] J. Xu, H. Lu, L. Cai, Y. Liao, e J. Lian, «Surface Protection Technology for Metallic Materials in Marine Environments», *Materials*, vol. 16, fasc. 20, p. 6822, ott. 2023, doi: 10.3390/ma16206822.

[297] A. Tazibt, G. Ezo'o, Y. Khalsi, e M. Yahiaoui, «Dry Surface Preparation Using Supercritical Cryogenic Nitrogen Jet Improves the Adhesion Strength of Cold Gas Sprayed Coatings (SCNCS)», *MSF*, vol. 941, pp. 1668–1673, dic. 2018, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.941.1668.

[298] «Safe transporation of ISO cryogenic tank container truck». Consultato: 26 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://gasassociation.in/gia-docs/en_GIA_2_21_Safe_Transportation_of_ISO_Cryogenics_Tank_Container_Truck.pdf

[299] Allen D. Maty, «Field Guide to tank cars». Association of American railroads, 30 gennaio 2012. Consultato: 26 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://firewiselearningacademy.com/wp-content/uploads/Field-Guide-for-Tank-Cars_2012-Reissue-2.pdf

[300] M. Bogdan e I. Peter, «A Comprehensive Understanding of Thermal Barrier Coatings (TBCs): Applications, Materials, Coating Design and Failure Mechanisms», *Metals*, vol. 14, fasc. 5, p. 575, mag. 2024, doi: 10.3390/met14050575.

[301] M. Hauer *et al.*, «A novel design approach: increase in storage and transport efficiency for liquid hydrogen by using a dual concept involving a steel-fiber composite tank and thermal sprayed insulating coatings», *Front. Energy Res.*, vol. 12, p. 1441746, nov. 2024, doi: 10.3389/fenrg.2024.1441746.

[302] M. Hauer, A. Gericke, L. Möhrke, B. Allebrodt, e K.-M. Henkel, «Highly Efficient Thermal Barrier Coatings Based on Arc Spraying of Amorphous Fe-based Alloys and NiCrAlY for Use in LH2 Tanks and Other Cryogenic Environments», *J Therm Spray Tech*, vol. 32, fasc. 2–3, pp. 327–338, mar. 2023, doi: 10.1007/s11666-023-01548-8.

[303] P. C. Patnaik, X. Huang, e J. Singh, «State of the Art and Future Trends in the Development of Thermal Barrier Coating Systems».

[304] B. Heeg, V. K. Tolpygo, e D. R. Clarke, «Damage Evolution in Thermal Barrier Coatings with Thermal Cycling», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, fasc. s1, giu. 2011, doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04496.x.

[305] R. A. Miller e C. E. Lowell, «Failure mechanisms of thermal barrier coatings exposed to elevated temperatures», *Thin Solid Films*, vol. 95, fasc. 3, pp. 265–273, set. 1982, doi: 10.1016/0040-6090(82)90019-0.

[306] J. W. Hutchinson e A. G. Evans, «On the delamination of thermal barrier coatings in a thermal gradient», *Surface and Coatings Technology*, vol. 149, fasc. 2–3, pp. 179–184, gen. 2002, doi: 10.1016/S0257-8972(01)01451-7.

[307] K. P. Jonnalagadda, *Thermal Barrier Coatings : Failure Mechanisms and Life Prediction*, vol. 1975. in Linköping Studies in Science and Technology. Dissertations, vol. 1975. Linköping: Linköping University Electronic Press, 2019. doi: 10.3384/diss.diva-154777.

[308] G. Pedrizzetti *et al.*, «Influence of microstructural parameters on thermal cycling behavior of DVC-TBC systems», *Surface and Coatings Technology*, vol. 499, p. 131881, mar. 2025, doi: 10.1016/j.surfcoat.2025.131881.

[309] R. Eriksson, S. Sjöström, H. Brodin, S. Johansson, L. Östergren, e X.-H. Li, «TBC bond coat–top coat interface roughness: Influence on fatigue life and modelling aspects», *Surface and Coatings Technology*, vol. 236, pp. 230–238, dic. 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.09.051.

[310] J. L. Smialek, D. Zhu, e M. D. Cuy, «Moisture-induced delamination video of an oxidized thermal barrier coating», *Scripta Materialia*, vol. 59, fasc. 1, pp. 67–70, lug. 2008, doi: 10.1016/j.scriptamat.2008.02.055.

[311] «Static Vacuum Insulated Cryogenic Vessels - Operation and Inspection». European Industrial Gases Association (EIGA). Consultato: 25 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.eiga.eu/uploads/documents/DOC224.pdf

[312] R. J. Quentmeyer, «THRUST CHAMBER THERMAL BARRIER COATING TECHNIQUES».

[313] M. R. Turner, «Dynamic sloshing in a rectangular vessel with porous baffles», *J Eng Math*, vol. 144, fasc. 1, p. 22, feb. 2024, doi: 10.1007/s10665-024-10333-7.

[314] N. DARKOW, A. FISCHER, H. SCHEUFLER, H. HELLMANN, e J. GERSTMANN, «Concept Development of a Cryogenic Tank Insulation for Reusable Launch Vehicle», p. 11 pages, 2019, doi: 10.13009/EUCASS2019-738.

[315] S. K. Mital, J. Z. Gyekenyesi, S. M. Arnold, R. M. Sullivan, J. M. Manderscheid, e P. L. N. Murthy, «Review of Current State of the Art and Key Design Issues With Potential Solutions for Liquid Hydrogen Cryogenic Storage Tank Structures for

Aircraft Applications», E-15621, ott. 2006. Consultato: 25 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://ntrs.nasa.gov/citations/20060056194

[316] M. Ryu, S. Yun, B. Kim, D. Kang, G. Kim, e H. Lee, «Numerical analysis of sloshing effects in cryogenic liquefied-hydrogen storage tanks for trains under various vibration conditions», *Cryogenics*, vol. 143, p. 103961, ott. 2024, doi: 10.1016/j.cryogenics.2024.103961.

[317] S. Ahizi, P. A. Marques, e M. A. Mendez, «Modelling and Scaling Laws of Cryogenic Tank's Thermal Response to Sloshing», in *36th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems (ECOS 2023)*, Las Palmas De Gran Canaria, Spain: ECOS 2023, 2023, pp. 345–355. doi: 10.52202/069564-0032.

[318] L. Guo, X. Zhang, M. Liu, S. Yang, e J. Dai, «CMAS + sea salt corrosion to thermal barrier coatings», *Corrosion Science*, vol. 218, p. 111172, lug. 2023, doi: 10.1016/j.corsci.2023.111172.

[319] L. Ižvolt, P. Dobeš, M. Holešová, e D. Navikas, «NUMERICAL MODELLING OF THERMAL REGIME OF RAILWAY TRACK - STRUCTURE WITH THERMAL INSULATION (STYRODUR)», *JOURNAL OF CIVIL ENGINEERING AND MANAGEMENT*, vol. 27, fasc. 7, pp. 525–538, ott. 2021, doi: 10.3846/jcem.2021.14903.

[320] J P Misra, «Design, Operation & Safety Aspects of LNG Road Transportation and LNG satellite stations». IndianOil. Consultato: 24 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.fipi.org.in/assets/pdf/post-pdf/JP%20Misra.pdf

[321] CONSIGLIO DELL'UNIONE EUROPEA 42., *Direttiva 96/53/CE del Consiglio*. Consultato: 24 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/1996/53/oj/eng

[322] A. G. Koushali, M. Nazari, e M. Roudneshin, «Determination of Thermal Barrier Coatings Layers Optimum Thickness via PSO-SA Hybrid Optimization Method concerning Thermal Stress», *J. Coat. Sci. Technol.*, vol. 6, fasc. 1, pp. 1–9, ott. 2019, doi: 10.6000/2369-3355.2019.06.01.1.

[323] S. A. Dye, W. L. Johnson, D. W. Plachta, G. L. Mills, L. Buchanan, e A. B. Kopelove, «Design, fabrication and test of Load Bearing multilayer insulation to support a broad area cooled shield», *Cryogenics*, vol. 64, pp. 135–140, nov. 2014, doi: 10.1016/j.cryogenics.2014.06.001.

[324] Camplese Davide, Chianese Carmela, Scarponi Giordano E., Eberwein Robert, Otremba Frank, e Cozzani Valerio, «Analysis of High Temperature Degradation of Multi-layer Insulation (MLI) Systems for Liquid Hydrogen Storage Tanks», *Chemical Engineering Transactions*, vol. 99, pp. 415–420, mag. 2023, doi: 10.3303/CET2399070.

[325] S. D. Augustynowicz, J. E. Fesmire, e J. P. Wikstrom, «CRYOGENIC INSULATION SYSTEMS».

[326] W. L. Johnson, J. A. Demko, J. E. Fesmire, e J. G. Weisend, «ANALYSIS AND TESTING OF MULTILAYER AND AEROGEL INSULATION CONFIGURATIONS», presentato al TRANSACTIONS OF THE CRYOGENIC ENGINEERING CONFERENCE—CEC: Advances in Cryogenic Engineering, Tucson (Arizona), 2010, pp. 780–787. doi: 10.1063/1.3422431.

[327] D. Lemieux, «On-Line Thermal Barrier Coating Monitoring for Real-Time Failure Protection and Life Maximization».

[328] D. Kalús, V. Mučková, e D. Koudelková, «Energy, Economic and Environmental Assessment of Thermal Barrier Application in Building Envelope Structures», *Coatings*, vol. 11, fasc. 12, p. 1538, dic. 2021, doi: 10.3390/coatings11121538.

[329] G. Petitpas, «Thermodynamic and Economic Modeling of Boil-Off Losses in Liquid Hydrogen Handling Processes», *Liquid hydrogen*.

[330] J. Krishnasamy, S. A. Ponnusami, S. Turteltaub, e S. Van Der Zwaag, «Thermal cyclic behavior and lifetime prediction of self-healing thermal barrier coatings», *International Journal of Solids and Structures*, vol. 222–223, p. 111034, lug. 2021, doi: 10.1016/j.ijsolstr.2021.03.021.

[331] R. Vaßen, M. O. Jarligo, T. Steinke, D. E. Mack, e D. Stöver, «Overview on advanced thermal barrier coatings», *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, fasc. 4, pp. 938–942, nov. 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.151.

[332] M. Suzuki, M. Shahien, K. Shinoda, e J. Akedo, «The Current Status of Environmental Barrier Coatings and Future Direction of Thermal Spray Process», *Mater. Trans.*, vol. 63, fasc. 8, pp. 1101–1111, ago. 2022, doi: 10.2320/matertrans.MT-T2021003.

[333] R. Gomes, J. D. Silvestre, e J. De Brito, «Environmental Life Cycle Assessment of Thermal Insulation Tiles for Flat Roofs», *Materials*, vol. 12, fasc. 16, p. 2595, ago. 2019, doi: 10.3390/ma12162595.

[334] Jennifer B. Dunn, PhD Associate Professor of Chemical & Biological Engineering, Northwestern University *et al.*, «Building Material Selection and Use An Environmental Guide [2nd Edition]», Unknown, *Unknown*. doi: 10.21985/N2-139P-GW08.

[335] L.-C. Zhang *et al.*, «Enhanced thermal radiation blocking and high temperature stability of nanostructured YSZ thermal barrier coatings through carbon film coating», *Journal of Advanced Ceramics*, vol. 14, fasc. 7, p. 9221111, lug. 2025, doi: 10.26599/JAC.2025.9221111.

[336] Solution Spray Technologies, LLC e B. Cottom, «Ultra-High Temperature Thermal Barrier Coating Development and Validation», DOE-SOLAR-0008307, 1846432, feb. 2022. doi: 10.2172/1846432.

[337] A. Moridi, S. M. Hassani-Gangaraj, M. Guagliano, e M. Dao, «Cold spray coating: review of material systems and future perspectives», *Surface Engineering*, vol. 30, fasc. 6, pp. 369–395, giu. 2014, doi: 10.1179/1743294414Y.0000000270.

[338] O. Kartuzova, M. Kassemi, e D. Hauser, «Modeling Autogenous Pressurization and Draining of a Cryogenic Storage Tank in Normal Gravity», [Online]. Disponibile su: https://ntrs.nasa.gov/citations/20220017897

[339] B. E. Ciccotosto e D. M. Hauser, «Autogenous Pressurization of a Cryogenic Tank using Computational Fluid Dynamics», doi: 10.2514/6.2021-3558.

[340] C.-S. Lin e M. Hasan, «Numerical investigation of the thermal stratification in cryogenic tanks subjected to wall heat flux», in *26th Joint Propulsion Conference*, Orlando,FL,U.S.A.: American Institute of Aeronautics and Astronautics, lug. 1990. doi: 10.2514/6.1990-2375.

[341] B. E. Okpeke, C. Ait Aider, L. Baetcke, e S. Ehlers, «Assessment of Boil-Off Losses and Their Cost Implication during Liquid Hydrogen Tank Filling with and without Precooling», *Energies*, vol. 17, fasc. 16, p. 4092, ago. 2024, doi: 10.3390/en17164092.

[342] M. J. Daigle, V. N. Smelyanskiy, J. Boschee, e M. Foygel, «Temperature Stratification in a Cryogenic Fuel Tank», *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, vol. 27, fasc. 1, pp. 116–126, gen. 2013, doi: 10.2514/1.T3933.

[343] X. Y. Zhu, J. H. Lee, K.-H. Kim, e S. H. Lee, «Computational design of vapor-cooled shield structure for liquid hydrogen storage tank», *J Mech Sci Technol*, vol. 38, fasc. 3, pp. 1575–1583, mar. 2024, doi: 10.1007/s12206-024-0248-0.

[344] Z. Xu, H. Tan, e H. Wu, «Performance comparison of multilayer insulation coupled with vapor cooled shield and different para-ortho hydrogen conversion types», *Applied Thermal Engineering*, vol. 234, p. 121250, nov. 2023, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2023.121250.

[345] A. Battistelli, P. Chiesa, e P. Nekså, «BOIL OFF GAS HANDLING ON LNG FUELLED VESSELS WITH HIGH PRESSURE GAS INJECTED ENGINES». [Online]. Disponibile su: https://hdl.handle.net/10589/116691

[346] T. J. VanOverbeke, «Thermodynamic Vent System Test in a Low Earth Orbit Simulation», presentato al American Society of Mechanical Engineers, ott. 2004. Consultato: 28 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://ntrs.nasa.gov/citations/20040182587

[347] «Standards and Guidelines for Natural Gas Fuelled Ship Projects». Society of International Gas Carrier and Terminal Operators. Consultato: 28 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://safety4sea.com/wp-content/uploads/2015/07/SIGTTO-SGMF-LNG-Standards-and-Guidelines-2015_6.pdf

[348] *UNI EN 14025:2024 - UNI Ente Italiano di Normazione*. Consultato: 28 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://store.uni.com/uni-en-14025-2024

[349] «Annexure 1». Shell. Consultato: 28 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.pngrb.gov.in/pdf/public-notice/T4SLCNG19052020/ShellAnnexure-I.pdf

[350] «Gas Equipment Road Tankers - Gas & Cryogenic», Van Hool. Consultato: 28 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.vanhooliv.com/products/gas-and-cryogenic/

[351] «Safe handling of cryogenic liquids. Allentown». Air Products, 2014. Consultato: 28 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.airproducts.com/-/media/files/en/900/900-13-079-us-safe-handling-of-cryo-liquids-safetygram-16.pdf

[352] L. J. Hastings, L. G. Bolshinskiy, A. Hedayat, R. H. Flachbart, J. D. Sisco, e S. A. R, «Liquid Methane Testing With a Large-Scale Spray Bar Thermodynamic Vent System», NASA/TP-2014-218197, lug. 2014. Consultato: 28 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://ntrs.nasa.gov/citations/20140011201

[353] Heather Madison, «Environment, Safety & Health Manual (PUB-3000). Chapter 29, Safe Handling of Cryogenic Liquids». Consultato: 28 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://ehs.lbl.gov/resource/esh-manual-pub-3000/ch29/

[354] «Handling Cryogenic Liquid | H2tools | Hydrogen Tools», H2Tools. Consultato: 28 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://h2tools.org/bestpractices/hydrogen-system-components/handling-cryogenic-liquid

[355] «A European LNG infrastructure fit for the future: CEN published the new edition of EN 1473 - CEN-CENELEC». Consultato: 9 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.cencenelec.eu/news-events/news/2021/eninthespotlight/2021-05-26-en-1473-lng/

[356] C. Shi *et al.*, «Performance analysis of vapor-cooled shield insulation integrated with para-ortho hydrogen conversion for liquid hydrogen tanks», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 48, fasc. 8, pp. 3078–3090, gen. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.10.154.

[357] «Smart management of boil-off gas across the LH2 supply chain». Shell. Consultato: 13 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.shell.com/what-we-do/technology-and-innovation/shell-techxplorer-digest/2024-2-shell-techxplorer-digest/_jcr_content/root/main/section_1944918422/text.multi.stream/1733905930539/a495f9a8f162da7f8412ab0cecb4d96b814f655b/STCHDigest2024_12_wijnans.pdf

[358] J. Zheng, L. Chen, J. Wang, Y. Zhou, e J. Wang, «Thermodynamic modelling and optimization of self-evaporation vapor cooled shield for liquid hydrogen

storage tank», *Energy Conversion and Management*, vol. 184, pp. 74–82, mar. 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2018.12.053.

[359] Melissa Sampson, Gary Mills, Alan Kopelove, Melissa Sampson, e Phil Tyler, «Vapor Cooled Structures for Cryogenic Propellants», presentato al International Aerospace Conference, ottobre 2018. Consultato: 13 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://questthermal.com/wp-content/uploads/Vapor-Cooled-Structures-for-Cryopropellants-IAC-2018.pdf

[360] J. Zhang, X. Wang, Z. Zhao, J. Wei, e S. Jin, «Research on the effect of vacuum on the performance of cryogenic tanks», *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 2905, fasc. 1, p. 012041, nov. 2024, doi: 10.1088/1742-6596/2905/1/012041.

[361] C. Meng, X. Qin, W. Jiang, L. Pu, W. Liu, e Y. Huang, «Cooling effect analysis on para-ortho hydrogen conversion coupled in vapor-cooled shield», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 48, fasc. 41, pp. 15600–15611, mag. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.01.043.

[362] Heiderscheit, Tim; Dye, Scott; Tyler, Phillip; Kopelove, Alan, «Vapor Cooling Methods for IMLI and Foam Insulations», Quest Thermal Group. Consultato: 13 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://questthermal.com/wp-content/uploads/Vapor-Cooling-Methods-for-IMLI-and-Foam-Insulations-2023-SCW-v3.pdf

[363] R. J. Christie, T. M. Tomsik, J. P. Elchert, e M. C. Guzik, «Broad Area Cooler Concepts for Cryogenic Propellant Tanks», presentato al NASA Langley Research Center, Hampton, VA, United States, ago. 2011. Consultato: 13 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://ntrs.nasa.gov/citations/20110016177

[364] A. Hofmann, «Theory to boil-off gas cooled shields for cryogenic storage vessels», *Cryogenics*, vol. 44, fasc. 3, pp. 159–165, mar. 2004, doi: 10.1016/j.cryogenics.2003.09.003.

[365] «Vapor Cooled Thermal Shields», Meyer Tool & Mfg. [Online]. Disponibile su: https://www.mtm-inc.com/vapor-cooled-thermal-shields.html

[366] «How to make cryogenic Multi-Layer Insulation (MLI) shields | HYdrogen Properties for Energy Research (HYPER) Laboratory | Washington State University». Consultato: 13 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://hydrogen.wsu.edu/2020/06/16/how-to-make-cryogenic-multi-layer-insulation-mli-shields/

[367] V. V. Varma, T. S. Vikas, K. Bhargav, e D. J. K. Panda, «Design and Analysis of Liquid Hydrogen Storage Tank», *International Journal of Engineering Research*, vol. 13, fasc. 01, 2024.

[368] J. Polinski, «Materials in cryogenics Jaroslaw Polinski», presentato al European Course in Cryogenics 2010, CERN, Geneva, 30 agosto 2010. Consultato: 13 giugno 2025. [Online]. Disponibile su:

https://indico.cern.ch/event/90787/sessions/113900/attachments/1093424/1559936/Materials_in_Cryogenics.pdf

[369] Sampson, Melissa; Mills, Gary; Kopelove, Alan; Dye, Scott; Tyler, Phill, «Self-Supporting, Cryogenic Propellant Insulation for Launch Vehicles», presentato al Proceedings of the 70th International Astronautical Congress, Washington D.C, USA, 2019. Consultato: 13 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://questthermal.com/wp-content/uploads/Self-Supporting-Insulation-for-Launch-Vehicles-IAC2019-9-23-19_v3.pdf

[370] K. Li, J. Wen, e S. Wang, «Insulation and cost optimization of vapor-cooled shield coupled with para-to-ortho hydrogen conversion based on self-pressurization model of liquid hydrogen tank and NSGA-II», *Journal of Energy Storage*, vol. 99, p. 113229, ott. 2024, doi: 10.1016/j.est.2024.113229.

[371] W. A. Chandler, R. R. Rice, e R. K. Allgeier, «Apollo experience report: The cryogenic storage system», NASA-TN-D-7288, giu. 1973. Consultato: 14 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://ntrs.nasa.gov/citations/19730017162

[372] W. B. Jiang, Z. Q. Zuo, Y. H. Huang, B. Wang, P. J. Sun, e P. Li, «Coupling optimization of composite insulation and vapor-cooled shield for on-orbit cryogenic storage tank», *Cryogenics*, vol. 96, pp. 90–98, dic. 2018, doi: 10.1016/j.cryogenics.2018.10.008.

[373] J. W. Leachman e P. M. Adam, «Vapor cooled shielding liner for cryogenic storage in composite pressure vessels», US9777889B2, 3 ottobre 2017 Consultato: 14 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://patents.google.com/patent/US9777889B2/en

[374] J. A. Stark, K. E. Leonhard, e F. O. Bennett, «Cryogenic thermal control technology summaries», CASD-NAS-74-067, dic. 1974. Consultato: 14 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://ntrs.nasa.gov/citations/19750005989

[375] J. Zheng, L. Chen, P. Wang, J. Zhang, J. Wang, e Y. Zhou, «A novel cryogenic insulation system of hollow glass microspheres and self-evaporation vapor-cooled shield for liquid hydrogen storage», *Front. Energy*, vol. 14, fasc. 3, pp. 570–577, set. 2020, doi: 10.1007/s11708-019-0642-y.

[376] M. Łaciak, «Liquefied Natural Gas Storage of Variable Composition / Magazynowanie Skroplonego Gazu Ziemnego O Zmiennym Składzie», *Archives of Mining Sciences*, vol. 60, fasc. 1, pp. 225–238, mar. 2015, doi: 10.1515/amsc-2015-0015.

[377] Cotta, William J.; Haugh, William Alex; Franklin, Lee, «Liquefied Natural Gas as Fuel Design Considerations», U.S. Coast Guard, Marine Safety Center. Consultato: 13 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.dco.uscg.mil/Portals/9/DCO%20Documents/5p/LGCNCOE/docs/LNGF-DesignConsiderations.pdf?ver=2019-09-11-142443-480

[378] Lapesa, «Tanks and cryogenic equipment for liquified natural gas and other gases at cryogenic pressure and temperature», Lapesa Grupo Empresarial, 2022. Consultato: 13 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.lapesa.es/sites/default/files/catgnl-en-07_0.pdf

[379] «GTT MARS, the technology for LPG vessels | GTT». Consultato: 3 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://gtt.fr/technologies/gtt-mars

[380] «GTT unveils new ship and shore LNG membranes», Riviera. Consultato: 3 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.rivieramm.com/news-content-hub/news-content-hub/gtt-unveils-new-ship-and-shore-lng-membranes-44053

[381] «LNG containment systems: Finding the way for Type A». Consultato: 3 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.dnv.com/expert-story/maritime-impact/LNG-containment-systems-finding-the-way-for-Type-A/

[382] Swanger, Adam & Fesmire, James, «Economics of Energy-Efficient, Large-Scale LH2 Storage Using IRAS & Glass Bubble Insulation», ago. 2021, Consultato: 4 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.energy.gov/sites/default/files/2021-10/economics-of-energy-efficient-lh2-storage.pdf

[383] W. U. Notardonato, A. M. Swanger, J. E. Fesmire, K. M. Jumper, W. L. Johnson, e T. M. Tomsik, «Zero boil-off methods for large-scale liquid hydrogen tanks using integrated refrigeration and storage», *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 278, p. 012012, dic. 2017, doi: 10.1088/1757-899X/278/1/012012.

[384] L. Rose, A. M. Swanger, W. U. Notardonato, J. E. Fesmire, J. Gleeson, e R. Carro, «Integrated refrigeration and storage of LNG for compositional stability», *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 755, fasc. 1, p. 012003, mar. 2020, doi: 10.1088/1757-899X/755/1/012003.

[385] «Hydrogen Loss Mitigation with Active Refrigeration». Gen H2. Consultato: 4 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.energy.gov/sites/default/files/2024-11/h2-emissions-workshop-11-hall.pdf

[386] A. M. Swanger, W. U. Notardonato, W. L. Johnson, e T. M. Tomsik, «Integrated Refrigeration and Storage for Advanced Liquid Hydrogen Operations», Kennedy Space Center, KSC-E-DAA-TN32704, giu. 2016. Consultato: 4 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://ntrs.nasa.gov/api/citations/20160007850/downloads/20160007850.pdf

[387] «Armacell Aerogel-Based Insulation | Armacell». Consultato: 4 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.armacell.com/en-US/armacell-aerogel-based-insulation

[388] D. Wang, Y. Ma, Y. Ma, B. Liu, D. Sun, e Q. Ran, «Foamy Melamine Resin–Silica Aerogel Composite-Derived Thermal Insulation Coating», *Nanomaterials*, vol. 15, fasc. 2, p. 135, gen. 2025, doi: 10.3390/nano15020135.

[389] «Machine Learning Approaches For Cryogenic Fluids». Consultato: 4 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://eng.ox.ac.uk/cryogenic-fluid-dynamics-lab/research/machine-learning-approaches-tailored-for-cryogenic-fluid-dynamics-predictions/

[390] W. Lin, M. Zou, M. Zhao, J. Chang, e X. Xie, «Multi-Fidelity Machine Learning for Identifying Thermal Insulation Integrity of Liquefied Natural Gas Storage Tanks», *Applied Sciences*, vol. 15, fasc. 1, p. 33, dic. 2024, doi: 10.3390/app15010033.

[391] A. A. Rahman *et al.*, «Machine learning approaches for the prediction of thermal performance of multilayer insulation materials at low temperatures», *Applied Thermal Engineering*, vol. 264, p. 125527, apr. 2025, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2025.125527.

[392] R. Mukherjee e A. Srinivasan, «Optimization of a Microsphere-based Variable Density Multilayer Insulation System for Cryogenic Applications», 2024, doi: 10.48550/ARXIV.2409.14594.

[393] D. H. Lee *et al.*, «Cryogenic Thermal Performance of the Vacuum Insulation System for LH2 Storage Tanks».

[394] «Aspen Aerogels, Inc. - Aspen Aerogels Reaches Settlement with AMA to Resolve Patent Case». Consultato: 7 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://ir.aerogel.com/news/news-details/2025/Aspen-Aerogels-Reaches-Settlement-with-AMA-to-Resolve-Patent-Case/default.aspx

[395] «AMA Reaches Settlement with Aspen Aerogels – AMA». Consultato: 7 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.ama.it/en/ama-reaches-settlement-with-aspen-aerogels/

[396] «Insulation for Cryogenic and LNG Systems - Aspen Aerogels». Consultato: 7 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.aerogel.com/resources-library/insulation-for-cryogenic-and-lng-systems/

[397] «Armacell launches ArmaGel XGC: next generation cryogenic and dual-temperature aerogel insulation blanket | Armacell». Consultato: 7 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.armacell.com/en-RO/armacell-launches-armagel-xgc-next-generation-cryogenic-and-dual-temperature-aerogel-insulation

[398] «Aerogel Insulation Market Size, Growth Analysis 2025-2034», Global Market Insights Inc. Consultato: 7 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.gminsights.com/industry-analysis/aerogel-insulation-market

[399] J. E. Fesmire, «Aerogel beads as cryogenic thermal insulation system», in *AIP Conference Proceedings*, Madison, Wisconsin (USA): AIP, 2002, pp. 1541–1548. doi: 10.1063/1.1472188.

[400] Á. Lakatos e A. Trník, «Thermal Diffusion in Fibrous Aerogel Blankets», *Energies*, vol. 13, fasc. 4, p. 823, feb. 2020, doi: 10.3390/en13040823.

[401] R. Gao, Z. Zhou, H. Zhang, X. Zhang, e Y. Wu, «The Evolution of Insulation Performance of Fiber-Reinforced Silica Aerogel after High-Temperature Treatment», *Materials*, vol. 16, fasc. 13, p. 4888, lug. 2023, doi: 10.3390/ma16134888.

[402] H. Li *et al.*, «Study on Thermal Insulation Performance of Silica Aerogel Thermal Insulation Blankets», *Gels*, vol. 10, fasc. 11, p. 707, ott. 2024, doi: 10.3390/gels10110707.

[403] M. Fashandi, Z. B. Rejeb, H. E. Naguib, e C. B. Park, «Melamine Network as a Solution for Significant Enhancement of the Mechanical, Adsorptive, and Surface Properties in a Novel Carbon Nanomaterial–Silica Aerogel Composite», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, p. acsami.4c00415, apr. 2024, doi: 10.1021/acsami.4c00415.

[404] R. Civioc, W. J. Malfait, M. Lattuada, M. M. Koebel, e S. Galmarini, «Silica–Resorcinol–Melamine–Formaldehyde Composite Aerogels as High-Performance Thermal Insulators», *ACS Omega*, vol. 7, fasc. 17, pp. 14478–14489, mag. 2022, doi: 10.1021/acsomega.1c04462.

[405] «Flexible Aerogel Industrial Insulation for Cryogenic and Sub-Ambient Applications», Aspen Aerogels. Consultato: 4 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.aerogel.com/product/cryogel-z/

[406] «Aerogel Market Growth & Forecast 2025 to 2035». Consultato: 4 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.futuremarketinsights.com/reports/aerogel-market

[407] H. Q. Yang e J. West, «CFD Extraction of Heat Transfer Coefficient in Cryogenic Propellant Tanks», in *51st AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*, Orlando, FL: American Institute of Aeronautics and Astronautics, lug. 2015. doi: 10.2514/6.2015-3856.

[408] A. K. Majumdar *et al.*, «NUMERICAL MODELING OF PROPELLANT BOIL-OFF IN A CRYOGENIC STORAGE TANK», in *AIP Conference Proceedings*, Chattanooga (Tennessee): AIP, 2008, pp. 1507–1514. doi: 10.1063/1.2908513.

[409] J. M. Pesich, D. M. Hauser, K. G. Yamashita, M. C. Baker, e B. A. Sakowski, «Liquid hydrogen tank chill and no-vent fill prediction using computational fluid dynamics», *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 1301, fasc. 1, p. 012065, mag. 2024, doi: 10.1088/1757-899X/1301/1/012065.

[410] D. W. Plachta, R. J. Christie, J. R. Feller, e W. L. Johnson, «Cryogenic Boil-Off Reduction System Testing», in *50th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion*

Conference, Cleveland, OH: American Institute of Aeronautics and Astronautics, lug. 2014. doi: 10.2514/6.2014-3579.

[411] O. V. Kartuzova, M. Kassemi, e D. M. Hauser, «CFD Model Development of a Cryogenic Storage Tank Self-Pressurization in Normal Gravity and Validation against SHIIVER Experiment», in *AIAA SCITECH 2023 Forum*, National Harbor, MD & Online: American Institute of Aeronautics and Astronautics, gen. 2023. doi: 10.2514/6.2023-1412.

[412] J. E. Fesmire, J. B. Ancipink, A. M. Swanger, S. White, e D. Yarbrough, «Thermal conductivity of aerogel blanket insulation under cryogenic-vacuum conditions in different gas environments», *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 278, p. 012198, dic. 2017, doi: 10.1088/1757-899X/278/1/012198.

[413] M. Wang, J. Feng, Y. Jiang, Z. Zhang, e J. Feng, «Preparation and properties of the multi-layer aerogel thermal insulation composites», *Heat Mass Transfer*, vol. 54, fasc. 9, pp. 2793–2798, set. 2018, doi: 10.1007/s00231-018-2320-8.

[414] J. Yang, H. Wu, Y. Liang, J. Cen, e X. Zhang, «A Comparative Assessment of Different Aerogel-Insulated Building Walls for Enhanced Thermal Insulation Performance», *Gels*, vol. 9, fasc. 12, p. 943, nov. 2023, doi: 10.3390/gels9120943.

[415] American Bureau of Shipping (ABS), «Guidance Notes on Strength Assessment of Independent Type C Tanks». American Bureau of Shipping (ABS), gennaio 2022. [Online]. Disponibile su: https://ww2.eagle.org/content/dam/eagle/rules-and-guides/current/design_and_analysis/327_gn_type_C_tanks_2022/type-c-tanks-gn-jan22.pdf

[416] A. F. Lidfeldt e U. Cicek, «Optimization of Cryogenic Hydrogen Storage Tanks for Aviation Applications», Uppsala University, 2025. [Online]. Disponibile su: https://uu.diva-portal.org/smash/get/diva2:1975173/FULLTEXT01.pdf

[417] Chart Industries, «LNG. Vehicle fuel tank system, operations manual». Chart Industries. Consultato: 15 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://files.chartindustries.com/3835849_LNG-Operations-Manual-Final-Draft_010515_web.pdf

[418] R. K. Ahluwalia *et al.*, «Liquid hydrogen storage system for heavy duty trucks: Configuration, performance, cost, and safety», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 48, fasc. 35, pp. 13308–13323, apr. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.12.152.

[419] C. Stephens e G. Hanna, «Thermal modeling and analysis of a cryogenic tank design exposed to extreme heating profiles», in *26th Thermophysics Conference*, Honolulu,HI,U.S.A.: American Institute of Aeronautics and Astronautics, giu. 1991. doi: 10.2514/6.1991-1383.

[420] Chart Industries, «HLH2 vehicle tanks liquid hydrogen vehicle tank systems». Chart Industries. Consultato: 15 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://files.chartindustries.com/22092449_HLH2VehicleTanks_ns.pdf

[421] «Stainless Steels for Cryogenic Applications», Total materia. Consultato: 5 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.totalmateria.com/en-us/articles/stainless-steels-for-cryogenic-applications/

[422] Nickel Institute, «Materials for Cryogenic Service: Engineering Properties of Austenitic Stainless Steel», 2018. Consultato: 5 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://nickelinstitute.org/media/1723/materialsforcryogenicservice_engineeringpropertiesofausteniticstainlesssteel_4368_.pdf

[423] F. team e R. Cartman, «Stainless steel price forecast 2025 – global & regional market analysis (Asia, Europe, US)», Fastmarkets. Consultato: 5 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.fastmarkets.com/insights/stainless-steel-price-forecast-2025-global-regional-market-analysis-asia-europe-us/

[424] Korean Register (KR), «Research Report of Material Compatibility for Liquid Hydrogen Storage on Marine Application», 2023. Consultato: 5 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.krs.co.kr/TECHNICAL_FILE/[Research%20Report]Research%20Report%20of%20Material%20Compatibility%20for%20Liquid%20Hydrogen%20Storage%20on%20Marine%20Application.pdf

[425] American Bureau of Shipping (ABS), «Materials for Liquid Hydrogen, Ammonia, and Carbon Dioxide Containment», apr. 2025. Consultato: 5 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://ww2.eagle.org/content/dam/eagle/publications/materials-for-liquid-hydrogen-ammonia-carbon-dioxide-cont-systems-2025.pdf

[426] «Difference Between stainless steel 316 and 304 - thyssenkrupp Materials (UK)», thyssenkrupp Materials. Consultato: 5 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.thyssenkrupp-materials.co.uk/the-difference-between-stainless-steel-304-and-316.html

[427] R. K. Ahluwalia, H. S. Roh, J-K Peng, and D. Papadias, «Onboard Liquid Hydrogen Storage for Long Haul Trucks», U.S. Department of Energy (DOE), ago. 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.energy.gov/sites/default/files/2022-03/Liquid%20H2%20Workshop-ANL2.pdf

[428] F. Cueca, A. Patarroyo, F. Rojas, E. Solano, A. Morales, e R. Muñoz, «Study of the weld ability of aluminum alloy 5083 H116 with pulsed arc GMAW (GMAW-P)», *cienc. tecnol. buques*, vol. 6, fasc. 11, p. 43, lug. 2012, doi: 10.25043/19098642.68.

[429] «SSC Invar 36 For Aerospace Composite Tooling and Dies», Sandmeyer Steel Company. Consultato: 5 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.sandmeyersteel.com/ssc-invar-36/

[430] «Difference Between Inconel 625 and Stainless Steel 316L», Dai Duong. Consultato: 5 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://inoxdaiduong.com/en/difference-between-inconel-625-and-stainless-steel-316l/

[431] «Advanced Carbon Fibre Composites for Liquid Hydrogen Storage | Mechanical and Manufacturing Engineering - UNSW Sydney», UNSW Sites. Consultato: 5 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.unsw.edu.au/engineering/our-schools/mechanical-and-manufacturing-engineering/our-research/research-groups/advanced-manufacturing-materials-structures-engineering-amase/advanced-carbon-fibre-composites-for-liquid-hydrogen-storage

[432] The Henry Royce Institute, «Materials Challenges to Enable Hydrogen Deployment at Scale by 2050». Consultato: 5 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.royce.ac.uk/wp-content/uploads/2024/11/Royce-Hydrogen-Conformable-Tanks-Summary.pdf

[433] Kevin Simmons, Zeric Hulvey, Asha-Dee Celestine, «Onboard Type IV Compressed Hydrogen Storage System - Cost and Performance Status», U.S. Department of Energy (DOE). Consultato: 5 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.hydrogen.energy.gov/docs/hydrogenprogramlibraries/pdfs/24006-onboard-storage-cost-performance-status.pdf?Status=Master&sfvrsn=a1e6209b_2

[434] D. I. Kis e E. Kókai, «A review on the factors of liner collapse in type IV hydrogen storage vessels», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 50, pp. 236–253, gen. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.09.316.

[435] «Revolutionizing Hydrogen Storage: Composite Tanks Manufacturing with AFP Technology». Consultato: 5 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.addcomposites.com/post/revolutionizing-hydrogen-storage-composite-tanks-manufacturing-with-afp-technology

[436] R. A. Mohling, E. D. Marquardt, F. C. Fusilier, e J. E. Fesmire, «Cryogenic Information Center», presentato al 21st International Congress of Refrigeration, Washington, D.C., gen. 2003. Consultato: 14 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://ntrs.nasa.gov/citations/20030020825

[437] E. D. Marquardt, J. P. Le, e R. Radebaugh, «Cryogenic Material Properties Database (2001)». Consultato: 5 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://trc.nist.gov/cryogenics/Papers/Material_Properties/2000-Cryogenic_Material_Properties_Database.pdf

[438] «Stainless Steel Prices Fall as Industry Faces Production Cuts», Discovery Alert. Consultato: 14 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://discoveryalert.com.au/news/stainless-steel-market-2025-price-trends-production-cuts/

[439] S. Zheng *et al.*, «Impact of countries' role on trade prices from a nickel chain perspective: Based on complex network and panel regression analysis», *Resources Policy*, vol. 78, p. 102930, set. 2022, doi: 10.1016/j.resourpol.2022.102930.

[440] «Low Density Cryogenic Aerogel Insulation Blanket(-200~400°C)». Consultato: 13 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://aerogelzone.com/product/cryofelt-ld-low-density-cryogenic-aerogel-insulation-blanket/

[441] «ArmaGel® DT». Consultato: 13 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.armacell.com/sites/default/files/2025/08/29/ArmaGel%20DT%20-%20Technical%20Datasheet%20-%20en-US.pdf

[442] «Armacell Materassino isolante in aerogel Armagel DT - negozio icmarket.it», IC Market. Consultato: 14 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://icmarket.it/armacell-materassino-isolante-in-aerogel-armagel-dt.html

[443] «Armagel DT Insulation», TCBM. Consultato: 13 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://tcbm.vn/eng/product/armagel-dt/

[444] Aspen Aerogels, «Cryogel® Z, datasheet». Aspen Aerogels. [Online]. Disponibile su: https://www.insulationindustries.com.au/wp-content/uploads/2022/05/Cryogel_z_ds.pdf

[445] «BuyAerogel.com | Cryogel® Z Blanket Cut-to-Size (10-mm Thickness)». Consultato: 13 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.buyaerogel.com/product/cryogel-z-10-mm-cut-to-size/

[446] Y. Zhao *et al.*, «Enhancing the Performance of Flexible Polyimide Aerogels by Structural Tuning via Freeze-Drying and Water-Soluble Crosslinker Design», *J of Applied Polymer Sci*, vol. 142, fasc. 27, p. e57106, lug. 2025, doi: 10.1002/app.57106.

[447] J. Liu, H. Zhan, J. Song, C. Wang, T. Zhao, e B. Fu, «Facile Construction of Flame-Resistant and Thermal-Insulating Sodium Alginate Aerogel Incorporating N- and P-Elements», *Polymers*, vol. 16, fasc. 19, p. 2814, ott. 2024, doi: 10.3390/polym16192814.

[448] X. Ren *et al.*, «Fire-Retardant and Thermal-Insulating Cellulose Nanofibril Aerogel Modified by In Situ Supramolecular Assembly of Melamine and Phytic Acid», *Adv Eng Mater*, vol. 24, fasc. 8, p. 2101534, ago. 2022, doi: 10.1002/adem.202101534.

[449] G. Jia, J. Guo, e Z. Li, «Controllable preparation of aerogel/expanded perlite composite and its application in thermal insulation mortar», *Construction and Building Materials*, vol. 394, p. 132257, ago. 2023, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2023.132257.

[450] G. Jia, Z. Li, P. Liu, e Q. Jing, «Preparation and characterization of aerogel/expanded perlite composite as building thermal insulation material», *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 482, pp. 192–202, feb. 2018, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.12.047.

[451] G. Jia e Z. Li, «Influence of the aerogel/expanded perlite composite as thermal insulation aggregate on the cement-based materials: Preparation, property, and microstructure», *Construction and Building Materials*, vol. 273, p. 121728, mar. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121728.

[452] Q. Yan, Z. Feng, J. Luo, e W. Xia, «Preparation and characterization of building insulation material based on SiO2 aerogel and its composite with expanded perlite», *Energy and Buildings*, vol. 255, p. 111661, gen. 2022, doi: 10.1016/j.enbuild.2021.111661.

[453] Harwege Finn e Eberwein Robert, «Testing of Vacuum Insulation Panels for Liquefied Hydrogen Storage Tanks», *Chemical Engineering Transactions*, vol. 116, pp. 769–774, giu. 2025, doi: 10.3303/CET25116129.

[454] L. Edward e L. Filip, «Influence of vacuum level on insulation thermal performance for LNG cryogenic road tankers», *MATEC Web Conf.*, vol. 240, p. 01019, 2018, doi: 10.1051/matecconf/201824001019.

[455] D. Camplese *et al.*, «Modeling the performance of multilayer insulation in cryogenic tanks undergoing external fire scenarios», *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 186, pp. 1169–1182, giu. 2024, doi: 10.1016/j.psep.2024.04.061.

[456] J. E. Fesmire, «Research and Development History of Glass Bubbles Bulk-Fill Thermal Insulation Systems for Large-Scale Cryogenic Liquid Hydrogen Storage Tanks», KSC-E-DAA-TN57204, set. 2017. Consultato: 14 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://ntrs.nasa.gov/citations/20180006604

[457] W. Johnson, «Multilayer Insulation for In-Space Cryogenic Applications», Consultato: 13 giugno 2025. [Online]. Disponibile su: https://ntrs.nasa.gov/citations/20240010471

[458] H. Park, J. Kim, P. G. Bergan, e D. Chang, «Structural design of flexible vacuum insulation system for large-scale LH2 storage», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, fasc. 92, pp. 39179–39192, nov. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.09.063.

[459] H. Rybin, G. Krainz, G. Bartlok, e E. Kratzer, «Safety Demands for Automotive Hydrogen Storage Systems», [Online]. Disponibile su: https://conference.ing.unipi.it/ichs2005/Papers/220117.pdf

[460] A. Aasen, S. S. Blakseth, A. Massing, P. Nekså, e M. Aa. Gjennestad, «Thermal performance estimation for cryogenic storage tanks: Application to liquid hydrogen», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 144, pp. 42–54, lug. 2025, doi: 10.1016/j.ijhydene.2025.05.134.

[461] E. R. Canavan e F. K. Miller, «Optimized Heat Interception for Cryogen Tank Support», presentato al Cryogenic Engineering Conference, Chatanooga, TN, lug. 2007. Consultato: 14 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://ntrs.nasa.gov/citations/20080039267

[462] Muragishi, O., Inatsu, S., Uraguchi, R., Yamashiro, K., Imai, T., Ohashi, T., Shimogaki, T., Yoshida, T., & Koumoto, T., «Hydrogen Transportation — Development of Liquefied Hydrogen Carrier». Kawasaki Technical Review, febbraio 2021.

[463] «Exploring the Thermal Conductivity of G10 in Engineered Composite Materials», Spaulding Composites. Consultato: 19 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://spauldingcom.com/blog/exploring-the-thermal-conductivity-of-g10-in-engineered-composite-materials/

[464] «cryogenic material properties G-10 CR (Fiberglass Epoxy)». Consultato: 19 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://trc.nist.gov/cryogenics/materials/G-10%20CR%20Fiberglass%20Epoxy/G10CRFiberglassEpoxy_rev.htm

[465] «Benefits of G10 Composite in Advanced Cryogenic Equipment». Consultato: 14 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.atlasfibre.com/the-advantage-of-g10-composite-in-advanced-cryogenic-equipment/

[466] «Cryogenic Glass Epoxies - Fabrication». Consultato: 14 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.franklinfibre.com/blog/lamitex-g10-cr-and-g11-cr-cryogenic-glass-epoxies

[467] Z. Li, X. Wang, X. Han, Y. Cai, e Y. Wang, «A new method for evaluating the heat leak of cryogenic vessels without exhaust gas», *Heliyon*, vol. 9, fasc. 11, p. e21370, nov. 2023, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e21370.

[468] F. P. Incropera e F. P. Incropera, A c. di, *Fundamentals of heat and mass transfer*, 6th ed. Hoboken, NJ: John Wiley, 2007.

[469] «T75 Lng Iso Tank Shipping Container 20 Feet Lng Tank Container Factory, Manufacturers and Suppliers China - CE Certification - Xinxiang Chengde Energy Technology Equipment Co.,Ltd». Consultato: 20 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: http://tr.industrialgastank.com/cryogenic-tank/t75-lng-iso-tank-shipping-container-20-feet.html

[470] Chart Industries, «LNG ISO Intermodal containers». Consultato: 16 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://files.chartindustries.com/14732510_LNG_ISO.pdf

[471] Osservatorio geofisico di Modena, Osservatorio geofisico di Modena. Consultato: 8 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.ossgeo.unimore.it/temi-ambientali/i-cambiamenti-climatici-a-modena/

[472] Y. A. Çengel e A. J. Ghajar, *Heat and mass transfer: fundamentals & applications*, Fifth edition. New York, NY: McGraw Hill Education, 2015.

[473] Commissione Europea, «Regolamento (UE) n. 1230/2012 della Commissione, del 12 dicembre 2012, che attua il regolamento (CE) n. 661/2009 del Parlamento europeo e del Consiglio per quanto riguarda i requisiti di omologazione per le

masse e le dimensioni dei veicoli a motore e dei loro rimorchi e che modifica la direttiva 2007/46/CE del Parlamento europeo e del ConsiglioTesto rilevante ai fini del SEE». 12 dicembre 2012. [Online]. Disponibile su: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32012R1230

[474] Linde, «Liquid Hydrogen Transport Trailer for the European Market». Linde, 16 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: https://assets.linde.com/-/media/celum-connect/2025/07/14/13/25/le_staticequipment_trailer_emea_broschure_a4_rz_144dpi_lbs180_194174.pdf

[475] A. Grundstein, V. Meentemeyer, e J. Dowd, «Maximum vehicle cabin temperatures under different meteorological conditions», *Int J Biometeorol*, vol. 53, fasc. 3, pp. 255–261, mag. 2009, doi: 10.1007/s00484-009-0211-x.

[476] «Type C Tanks Classifications Understanding and Evolution». Consultato: 18 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://sea-man.org/type-c-tanks.html

[477] «Kawasaki technical review No..182, Special issue on hydrogen energy supply chain.» Consultato: 19 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.kawasaki-gasturbine.de/files/KAWASAKI_TECHNICAL_REVIEW_No_182.pdf

[478] International Maritime Organization (IMO), «International Code of the Construction and Equipment of Ships Carrying Liquefied Gases in Bulk (IGC Code)», International Maritime Organization (IMO). [Online]. Disponibile su: https://wwwcdn.imo.org/localresources/en/KnowledgeCentre/IndexofIMOResolutions/MSCResolutions/MSC.370(93).pdf

[479] «ClassNK Register of Ships - M/S SUISO FRONTIER(CNo.210624)». Consultato: 19 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.classnk.or.jp/register/regships/one_dsp.aspx?imo=9860154#:~:text=Design

[480] A. Čučuk, «New 800 MW green hydrogen project launched in Northern Germany», Offshore Energy. Consultato: 23 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.offshore-energy.biz/new-800-mw-green-hydrogen-project-launched-in-northern-germany/

[481] «Overview > Locations > Company > thyssenkrupp Steel Europe», thyssenkrupp. Consultato: 23 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.thyssenkrupp-steel.com/en/company/locations/location-overview.html

[482] «da 26452 Sande, Germania a ThyssenKrupp, Duisburg, Germania - Google Maps». Consultato: 23 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.google.it/maps/dir/26452+Sande,+Germania/ThyssenKrupp,+Duisburg,+Germania/@52.4856977,6.1852551,276367m/data=!3m2!1e3!4b1!4m14!4m13!1m5!1m1!1s0x47b68d6addc16c95:0x426cf77630096a0!2m2!1d8.015672!2d53.5014243!1m5!1m1!1s0x47b8955dd203c507:0xfd7e9030b2b9465d!2m2!1d6.749361!2d51.4954962!3e0?entry=ttu&g_ep=EgoyMDI1MDkxNy4wIKXMDSoASAFQAw%3D%3D

[483] «31 ottobre 2024 Annali meteorologici a Bremen Airport, Brema, Germania - Weather Spark». Consultato: 23 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://it.weatherspark.com/h/d/148127/2024/10/31/Condizioni-meteorologiche-storiche-gioved%C3%AC-31-ottobre-2024-nel-Bremen-Airport-Brema-Germania#metar-14-50

[484] «Condizioni meteo, temperatura media Sande 31 ottobre (Bassa Sassonia, Germania) - Weather Spark». Consultato: 23 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://it.weatherspark.com/d/61562/10/31/Condizioni-meteorologiche-medie-il-31-ottobre-a-Sande-Bassa-Sassonia-Germania

[485] «31 ottobre 2024 Annali meteorologici a Düsseldorf International Airport, Renania Settentrionale-Vestfalia, Germania - Weather Spark». Consultato: 23 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://it.weatherspark.com/h/d/148058/2024/10/31/Condizioni-meteorologiche-storiche-gioved%C3%AC-31-ottobre-2024-nel-D%C3%BCsseldorf-International-Airport-Renania-Settentrionale-Vestfalia-Germania#metar-17-50

[486] «Condizioni meteo, temperatura media Duisburg 1 novembre (Renania Settentrionale-Vestfalia, Germania) - Weather Spark». Consultato: 23 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://it.weatherspark.com/d/54755/11/1/Condizioni-meteorologiche-medie-il-1-novembre-a-Duisburg-Renania-Settentrionale-Vestfalia-Germania#Figures-SolarEnergy

[487] «Liquid Storage Vessels | H2tools | Hydrogen Tools». Consultato: 23 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://h2tools.org/bestpractices/hydrogen-system-components/liquid-storage-vessels

[488] «Fact Sheet, Gas Tank». Volvo Trucks, 12 marzo 2018. Consultato: 22 settembre 2025. [Online]. Disponibile su: https://stpi.it.volvo.com/STPIFiles/Volvo/FactSheet/LGAS115,%20LGAS155,%20LGAS205_Eng_01_309253877.pdf