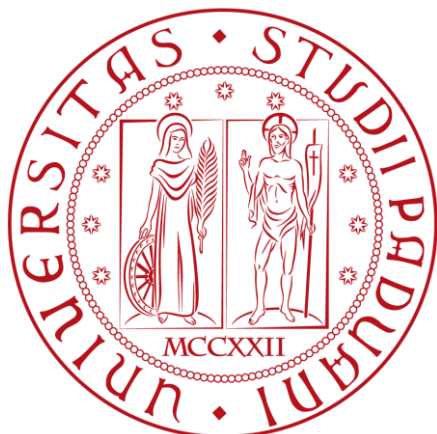


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA



DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE  
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE  
INGEGNERIA ENERGETICA

ELABORATO FINALE

**Il ruolo dell'idrogeno nello scenario energetico attuale e futuro. Analisi e confronto del suo utilizzo in celle a combustibile e turbine a gas**

Relatore: Prof.ssa Anna Stoppato

Correlatore: Dott. Ludovico Linzi

Laureando: Riccardo Secco

---

ANNO ACCADEMICO 2021/2022



# SOMMARIO

|                                                               |           |
|---------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>CAPITOLO 1 .....</b>                                       | <b>5</b>  |
| 1.1 LO SCENARIO ENERGETICO ATTUALE .....                      | 5         |
| 1.2 IL RUOLO DELL'IDROGENO .....                              | 11        |
| Industria della raffinazione .....                            | 12        |
| Industria chimica .....                                       | 13        |
| Industria del ferro e acciaio .....                           | 13        |
| Settore dei trasporti .....                                   | 13        |
| Settore Energetico .....                                      | 14        |
| Lo scenario NZE 2050 .....                                    | 14        |
| 1.3 METODI DI PRODUZIONE DELL'IDROGENO .....                  | 17        |
| 1.3.1 Idrogeno da fonti fossili .....                         | 19        |
| Reforming da vapore e gas naturale (SMR) .....                | 19        |
| Ossidazione parziale del metano (POM) .....                   | 20        |
| Reforming autotermico (ATR) .....                             | 20        |
| Gassificazione del carbone .....                              | 21        |
| 1.3.2 Idrogeno dalla biomassa .....                           | 22        |
| Gassificazione con vapore acqueo .....                        | 22        |
| Gassificazione supercritica con acqua (SCWG) .....            | 22        |
| Biofotolisi .....                                             | 23        |
| Foto-fermentazione e fermentazione buia .....                 | 23        |
| 1.3.3 Elettrolisi dell'acqua .....                            | 25        |
| Elettrolizzatori alcalini (AEL) .....                         | 26        |
| Elettrolizzatori con membrana a scambio protonico (PEM) ..... | 27        |
| Elettrolizzatori ad ossidi solidi (SOEL) .....                | 27        |
| Elettrolisi a scambio anionico (AEM) .....                    | 28        |
| 1.3.4 Pirolisi e cicli termochimici dell'acqua .....          | 28        |
| Termolisi dell'acqua .....                                    | 29        |
| Cicli Termochimici .....                                      | 29        |
| 1.3.5 Confronto delle diverse tecnologie .....                | 31        |
| Costi .....                                                   | 31        |
| Impatto ambientale .....                                      | 31        |
| 1.4 STOCCAGGIO E TRASPORTO .....                              | 34        |
| Stoccaggio allo stato gassoso compresso .....                 | 34        |
| Stoccaggio allo stato liquido .....                           | 35        |
| Stoccaggio allo stato crio-compresso .....                    | 35        |
| Stoccaggio allo stato solido .....                            | 36        |
| Stoccaggio LOHC .....                                         | 37        |
| Stoccaggio con ammoniaca .....                                | 37        |
| 1.4.1 Trasporto .....                                         | 38        |
| Serbatoi a gas compresso .....                                | 38        |
| Serbatoi criogenici .....                                     | 39        |
| Gasdotti .....                                                | 39        |
| Miscelazione con gas naturale .....                           | 40        |
| <b>CAPITOLO 2 .....</b>                                       | <b>43</b> |
| 2.1 INTRODUZIONE .....                                        | 43        |
| 2.2 CELLE A COMBUSTIBILE .....                                | 44        |
| 2.2.1 Funzionamento della cella a combustibile .....          | 47        |

|                                                                              |            |
|------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Termodinamica della cella a combustibile .....                               | 48         |
| Efficienza della cella a combustibile .....                                  | 52         |
| Perdite di potenziale.....                                                   | 52         |
| Fonti di calore nella cella a combustibile .....                             | 55         |
| 2.2.2 Struttura della cella a combustibile .....                             | 58         |
| Strato diffusivo .....                                                       | 58         |
| Strato catalitico .....                                                      | 59         |
| Elettrolita .....                                                            | 60         |
| Piatti bipolari.....                                                         | 60         |
| Guarnizioni .....                                                            | 61         |
| Piatti finali e collettori di corrente .....                                 | 61         |
| 2.2.3 Tipologie di celle a combustibile .....                                | 62         |
| Celle a combustibile alcaline.....                                           | 62         |
| Celle a combustibile ad acido fosforico .....                                | 63         |
| Celle a combustibile ad ossidi solidi .....                                  | 64         |
| Celle a combustibile a carbonati fusi.....                                   | 65         |
| Celle a combustibile con membrana a scambio protonico.....                   | 67         |
| Celle a combustibile a metanolo diretto .....                                | 67         |
| 2.2.4 Comparazione delle tipologie di cella a combustibile .....             | 70         |
| 2.3 TURBINE A GAS.....                                                       | 72         |
| 2.3.1 Funzionamento della turbina a gas.....                                 | 74         |
| Prestazioni in fuori progetto: variazione della pressione atmosferica .....  | 78         |
| Prestazioni in fuori progetto: variazione della pressione allo scarico ..... | 79         |
| Prestazioni in fuori progetto: variazione della temperatura dell'aria.....   | 79         |
| 2.3.2 Componenti della turbina a gas.....                                    | 81         |
| Compressore .....                                                            | 81         |
| Combustore.....                                                              | 82         |
| Espansore .....                                                              | 83         |
| 2.3.3 Turbogas alimentate a idrogeno .....                                   | 85         |
| Caratteristiche della combustione dell'idrogeno .....                        | 89         |
| Effetto dell'aggiunta di idrogeno alla combustione del metano .....          | 93         |
| Combustione di miscela biogas/idrogeno all'interno di un turbogas .....      | 98         |
| Ricircolazione dei fumi esausti in turbogas alimentato a idrogeno .....      | 102        |
| Combustore di un turbogas funzionante con idrogeno puro.....                 | 112        |
| <b>CAPITOLO 3 .....</b>                                                      | <b>117</b> |
| 3.1 INTRODUZIONE .....                                                       | 117        |
| 3.2 DATI IN INGRESSO E RISULTATI DEI MODELLI ANALIZZATI.....                 | 118        |
| Procedimento e principali equazioni utilizzate .....                         | 123        |
| 3.2.1 Risultati configurazione S-OCGT .....                                  | 124        |
| 3.2.2 Risultati configurazione S-CHP.....                                    | 127        |
| 3.2.3 Risultati configurazione M-OCGT .....                                  | 130        |
| 3.2.4 Risultati configurazione L-OCGT .....                                  | 133        |
| 3.2.5 Risultati configurazione L-CCGT .....                                  | 136        |
| 3.2.6 Confronto dei risultati.....                                           | 139        |
| Confronto con celle a combustibile .....                                     | 142        |
| <b>CONCLUSIONI.....</b>                                                      | <b>145</b> |
| <b>BIBLIOGRAFIA .....</b>                                                    | <b>149</b> |

# CAPITOLO 1

## L'IDROGENO E IL SUO RUOLO NELLO SCENARIO ENERGETICO

### 1.1 LO SCENARIO ENERGETICO ATTUALE

Una delle ambizioni che accomuna la grande maggioranza dei governi di tutto il mondo è ridurre l'impatto del cambiamento climatico antropogenico. Questo problema negli ultimi anni si è diffuso in maniera esponenziale, aiutato dall'evidenza dei fatti: siccità, inondazioni, aumento del livello medio dei mari, scioglimento dei ghiacciai ed eventi meteorologici estremi sono tutte dimostrazioni di come l'equilibrio climatico del nostro pianeta sia mutato. Questo mutamento persiste e va limitato. L'origine è da attribuire all'effetto serra antropogenico, le attività svolte dall'uomo infatti hanno riversato, continuando tuttora, miliardi di tonnellate di "gas serra" nell'atmosfera, di cui la  $\text{CO}_2$  è il principale. L'effetto prodotto è l'accentuazione dell'effetto serra naturale: l'accumulo di "gas serra" riflette all'interno dell'atmosfera una frazione crescente della radiazione solare altrimenti uscente, incrementando la temperatura media di tutto il pianeta.

Lo sviluppo di una società sempre più industrializzata ed energivora ha fatto sì che le emissioni di anidride carbonica e degli altri gas ad effetto serra (come  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{HFC}$ ...) incrementino di anno in anno, rendendo sempre più urgenti politiche economico-energetiche a sostegno del clima. Per questo motivo ogni anno i paesi membri delle nazioni unite si riuniscono nella Conferenza delle parti (COP) della Convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici (UNFCCC). La manifestazione che rappresenta tuttora una pietra miliare per la transizione energetica è la COP21 del 2015, durante la quale sono stati stipulati gli Accordi di Parigi. I governi firmatari hanno aderito all'obiettivo di mantenere al di sotto di  $2^\circ\text{C}$ , mirando ad  $1.5^\circ\text{C}$ , l'aumento medio della temperatura globale rispetto ai livelli preindustriali, vale a dire dalla seconda metà del XIX secolo.

Nel più recente COP26, tenutosi a Glasgow nel novembre 2021, i paesi membri si sono impegnati nel raggiungere la "carbon neutrality" entro il 2050 (1). La neutralità carbonica, denominata anche scenario NZE, consiste nel mettere in equilibrio le emissioni di anidride carbonica con la sua riduzione e cattura, cioè

rendere nulle le emissioni nette di CO<sub>2</sub> e degli altri gas ad effetto serra provenienti dal settore industriale e da quello di generazione dell'energia.

Nel 2019 le emissioni totali di anidride carbonica in tutto il mondo sono state pari a 33621 Mt, di cui il 42% provenienti dal settore energetico ed il 24% da quello industriale (2). In *Figura 1* è mostrata l'evoluzione di questi valori negli ultimi trenta anni.

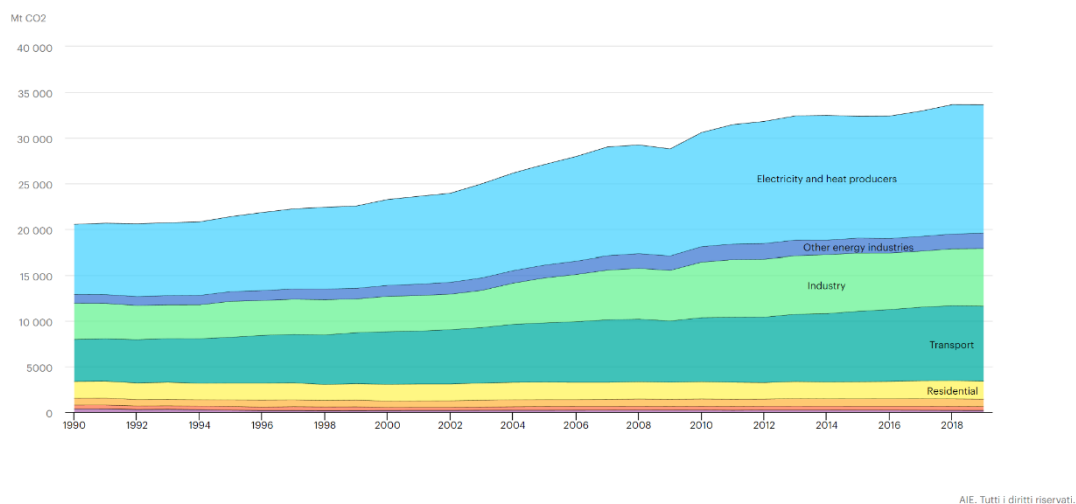
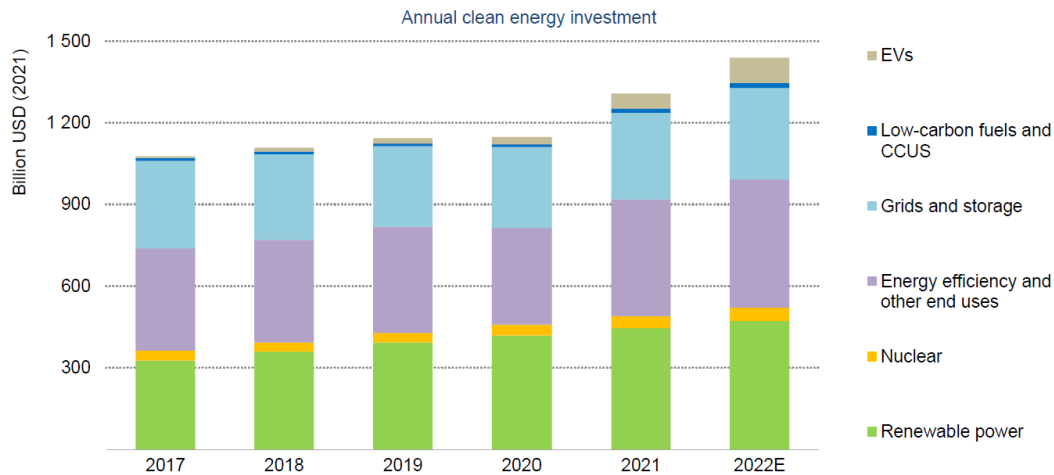


Figura 1: Emissioni di CO<sub>2</sub> nel mondo ripartite per settore, andamento nel tempo dal 1990 al 2019. Dati in Mt. (2)

I punti cardine sui quali intervenire, evidenziati dal *World Energy Outlook 2021* (2) dell'Agenzia Internazionale dell'Energia, per far sì che tali scenari siano raggiungibili, sono quattro:

- una spinta aggiuntiva per un'elettrificazione pulita
- un'attenzione incessante all'efficienza energetica, combinata a misure per mitigare la domanda di servizi energetici
- un ampio impulso per ridurre le emissioni di metano dalle operazioni con combustibili fossili
- un grande impulso all'innovazione dell'energia pulita.

L'effetto delle politiche energetiche degli ultimi anni è finalmente visibile, dal grafico di *Figura 2* si può notare infatti come, dopo essere rimasti per lo più costanti fino al 2020, gli investimenti nel campo delle tecnologie “pulite” sono in aumento, il valore stimato per il 2022 è poco meno di 1500 miliardi di USD (2).



IEA. All rights reserved.

Figura 2: Investimenti mondiali annuali in energie pulite divisi per categoria (2)

La crescita media annuale degli investimenti nelle energie “pulite” nei cinque anni successivi agli Accordi di Parigi (2015) è stata di solo il 2%, dal 2020 invece la tendenza ha iniziato a crescere raggiungendo il 12%. Seppur questo dato sia positivo non è comunque sufficiente a garantire il raggiungimento dell’obiettivo NZE (Net Zero Emissions) nel 2050, per il quale gli investimenti necessari all’anno 2030 sono stimati in 4500 miliardi di USD (3). Altro dato negativo è la disparità negli investimenti pro-capite che si rileva tra i paesi dell’area OCSE e quelli con economie emergenti, se per i primi gli investimenti nel 2021 sono stati di circa 500 USD/abitante, per i secondi tale valore è solamente un decimo del precedente (3).

Le fonti energetiche rinnovabili e l’efficienza energetica sono gli aspetti nei quali gli investimenti si stanno concentrando, ma allo stato attuale si è ancora distanti dalla giusta rotta per raggiungere gli obiettivi esposti. Citando nuovamente il *WEO2021* (2), gli impegni presi attualmente dai vari governi contribuiranno a colmare solamente il 20% del gap tra lo scenario STEPS (Stated policies scenario) e quello NZE per il 2050. Secondo il *Sixth Assessment Report* (4) a cura del IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) attualmente la temperatura media sulla terra è di 1.1°C superiore a quella dell’età preindustriale e seguendo la tendenza attuale di emissioni, il limite fissato di 1.5°C verrà oltrepassato tra undici anni. Dalle analisi riportate nel *WEO2021* (2) si evince come in ciascuno degli scenari (*Figura 3*) sia inevitabile il superamento di tale limite, ma allo stesso

tempo mostra che attraverso i due scenari SDS e NEZ è possibile nel lungo periodo invertire la tendenza.

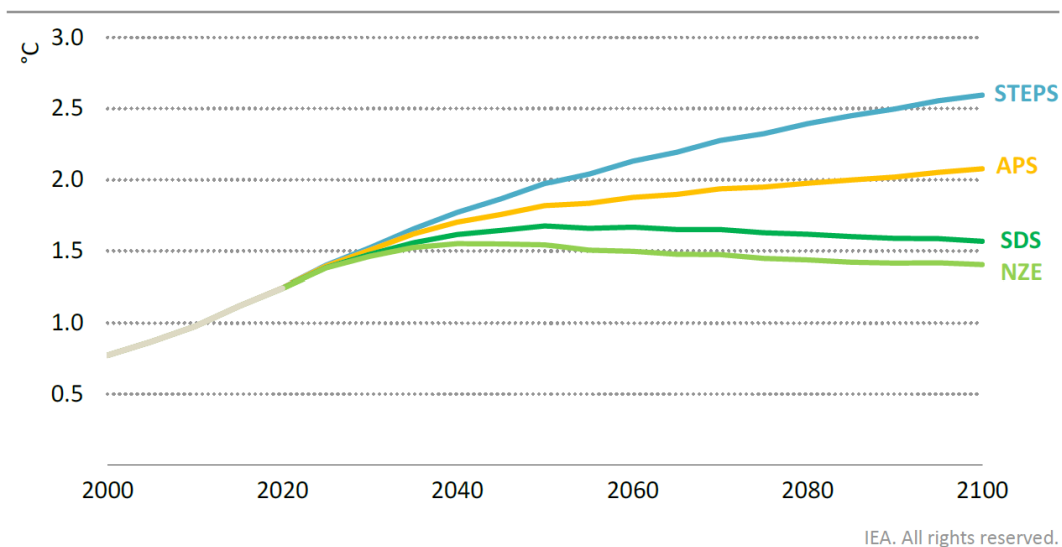


Figura 3: Evoluzione della differenza della temperatura media rispetto all'epoca preindustriale in funzione degli scenari: *STEPS* (Scenario delle politiche dichiarate), *APS* (Scenario degli impegni annunciati), *SDS* (Scenario di sviluppo sostenibile), *NZE* (Scenario di neutralità carbonica) (2)

Ulteriori aspetti che molti governi si trovano correntemente ad affrontare sono quelli della sicurezza e della dipendenza energetica. Il conflitto armato tra Russia e Ucraina ha coinvolto in maniera indiretta molti paesi, europei specialmente, che facevano affidamento sulle importazioni di petrolio e gas naturale proveniente dalla Russia per la generazione di energia. Sebbene queste importazioni non si siano arrestate dall'inizio dell'invasione, numerosi paesi europei che condannano fortemente le azioni della Russia hanno dichiarato di voler gradualmente svincolarsi dagli approvvigionamenti provenienti dal suo territorio. Gli ultimi dati disponibili (5) indicano la Russia come il terzo produttore di petrolio nel mondo, di cui ricopre il 12% del commercio, ed il primo esportatore di derivati con una fetta di mercato del 15%. I principali acquirenti sono i paesi europei, ai quali viene venduta la metà del petrolio esportato, con Germania, Paesi Bassi e Polonia come primi della lista. La restante parte è commercializzata soprattutto in Cina (che da sola acquista il 20% del totale), Giappone e Corea. I paesi che attualmente hanno vietato le importazioni di petrolio dalla Russia sono USA, Australia e Regno Unito. Per quanto riguarda il gas naturale, la Russia ne è il secondo produttore ed il primo esportatore. Nel 2021 ha fornito il 32% della domanda di UE e Regno Unito (5).

In questo momento i governi, le aziende e gli investitori devono scegliere quali progetti energetici finanziare, ponderando tra le urgenze del breve periodo e gli obiettivi a lungo termine. Nel breve periodo la sfida è data dalla sostituzione dei prodotti energetici russi con approvvigionamenti da altri paesi o con l'aumento della produzione casalinga. Nel caso dell'Italia, al 2020 il 25.1% dei combustibili fossili erano di provenienza russa. Nello specifico in nostro paese importa dalla Russia: il 18% del petrolio ed i suoi prodotti, il 52.7% del carbone ed il 40.9% del gas naturale (5). In *Figura 4* si nota come in quasi tutti i settori (Manifatturiero, Trasporti, Generazione elettrica, Residenziale, Agricoltura e Terziario) queste importazioni rappresentino un quarto dell'energia da essi utilizzata. È chiaro come l'emergenza di trovare nuove vie di reperimento di tali quantità di energia in breve tempo non sia semplice e soprattutto vada in contrasto con la transizione energetica auspicata.

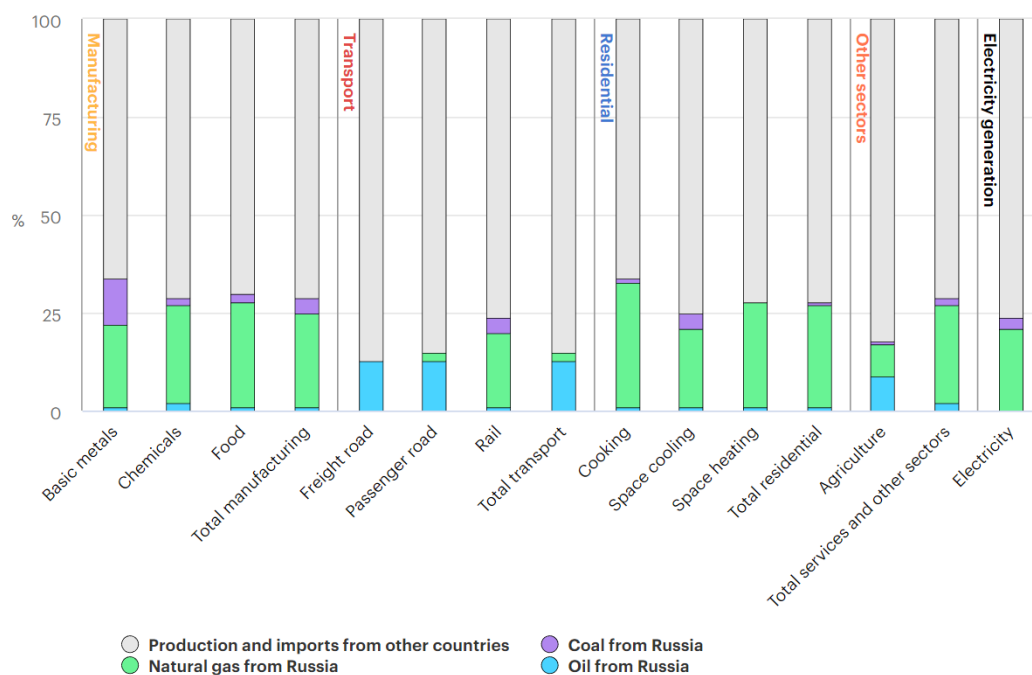


Figura 4: Incidenza percentuale dei combustibili fossili importati dalla Russia in Italia, nell'utilizzo finale di energia per settore (5)

L'impiego delle fonti rinnovabili è infatti limitato allo stato attuale dalla fattibilità economica degli investimenti, anche le tecnologie più mature come il fotovoltaico e l'eolico hanno subito un aumento dei costi a partire dal 2021 (3), *Figura 5*. Questo è dovuto alla combinazione tra aumento della domanda, carenza di manodopera specializzata e servizi correlati e aumento dei prezzi dei materiali

come acciaio e cemento. L'effetto è diffuso anche sui prezzi dei combustibili fossili e dei metalli e minerali essenziali alle nuove tecnologie come litio, cobalto, nichel, rame ed alluminio. Per queste ragioni alcuni paesi hanno aumentato gli investimenti in combustibili fossili per incrementare la sicurezza energetica e diversificare gli approvvigionamenti. In realtà l'aumento di questi investimenti è dovuto in gran parte all'aumento dei prezzi, che contribuisce per la metà dei costi intrapresi.

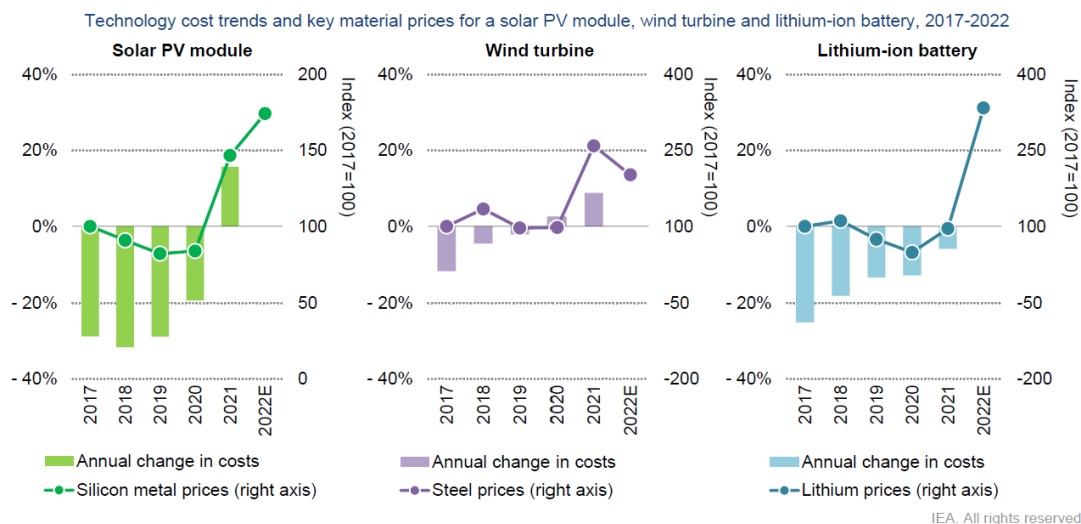


Figura 5: Aumento percentuale dei prezzi di moduli fotovoltaici, turbine eoliche e batterie al litio. Aumento dei costi delle materie prime come silicio, acciaio e litio (3)

Una linea guida delle azioni da intraprendere per quanto riguarda i paesi europei è indicata dal documento *REPowerEU* (6), pubblicato a maggio 2022 dalla Commissione Europea con l'obiettivo di accelerare la transizione energetica ai fini del risparmio energetico, della diversificazione degli approvvigionamenti e della diminuzione delle emissioni di gas ad effetto serra. È stato introdotto in risposta alla crisi energetica inasprita a seguito dell'invasione dell'Ucraina per svincolare i paesi della UE dalla dipendenza dai combustibili fossili russi.

## 1.2 IL RUOLO DELL'IDROGENO

Nel futuro scenario energetico che si delineerà da qui all'anno 2050 l'idrogeno acquisirà un ruolo sempre più centrale. Questo è quanto auspicato dall'Unione Europea nel suo documento: *Una strategia per l'idrogeno per un'Europa climaticamente neutra* (7). La pubblicazione è datata luglio 2020 e traccia una tabella di marcia per lo sviluppo delle tecnologie legate all'idrogeno in tutta la UE. Questo concetto è ribadito anche dalla più recente pubblicazione *REPowerEU* (6), nella quale si evidenzia l'importanza di accelerare i tempi per l'implementazione di una rete di produzione, importazione ed utilizzo dell'idrogeno entro il 2030. Gli obiettivi fissati dall'Unione sono la produzione ed importazione di 10 Mt di idrogeno rinnovabile ciascuna, per le quali gli investimenti necessari stimati si contano in 28-38 miliardi di euro per le infrastrutture di trasporto e 6-11 miliardi per quelle di stoccaggio.

L'idrogeno è estremamente versatile e convenzionalmente gli viene attribuito il ruolo di vettore energetico poiché l'energia in esso contenuta ed utilizzata è frutto di una conversione di altre fonti energetiche, sulla Terra infatti non ne esistono giacimenti sfruttabili. La sola definizione di vettore energetico è comunque riduttiva: può agire come combustibile, sistema di accumulo o come materia prima. I suoi campi di applicazione sono svariati: dal settore energetico, ai trasporti e all'industria. L'aspetto primario da sottolineare è che utilizzandolo non viene rilasciata anidride carbonica, questo lo rende una valida soluzione per ridurre le emissioni dei settori definiti *hard to abate* come l'industria siderurgica e chimica, il trasporto pesante a lunga percorrenza, le linee ferroviarie non elettrificate ed il residenziale. Un altro aspetto fondamentale è la possibilità di fungere da accumulo per la produzione energetica da fonti rinnovabili intermittenti, così facendo è possibile livellare i picchi di generazione, stabilizzando la rete di trasmissione e allo stesso tempo creare delle riserve stagionali.

L'emergenza energetica attuale ha incrementato come non mai gli investimenti legati all'idrogeno, per capirlo è sufficiente osservare il grafico di *Figura 6*. Nel 2020 la capacità degli elettrolizzatori installati in tutto il mondo era di circa 90 MW<sub>e</sub> (potenza elettrica in ingresso), nel 2021 è triplicata e per i progetti

commissionati che dovrebbero entrare in funzione nel 2022 si attende una capacità di 670 MW<sub>e</sub> (+ 644% in due anni) (3).

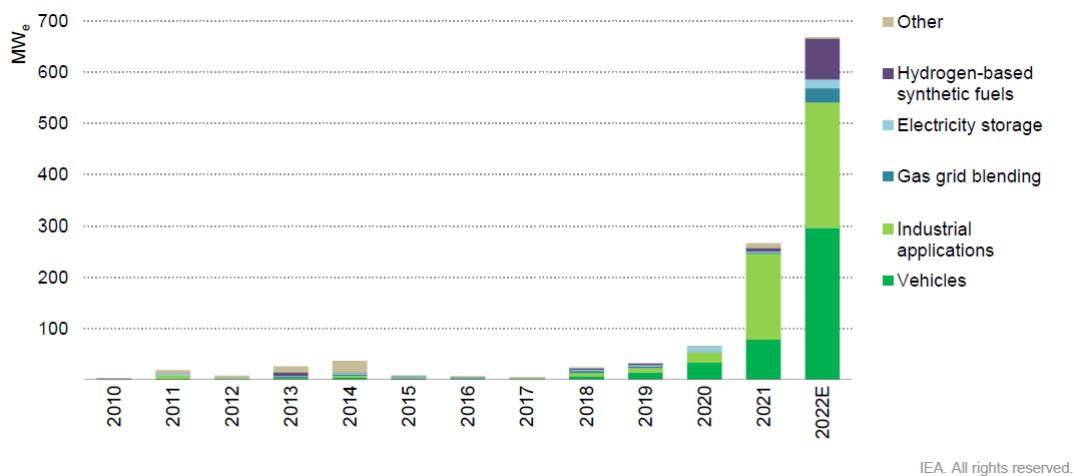


Figura 6: Capacità degli elettrolizzatori installati/commissionati in tutto il mondo, divisi per uso finale dell'idrogeno prodotto (3)

Gli ultimi dati disponibili per quel che riguarda l'impiego dell'idrogeno fanno riferimento al 2020 (8) e per quanto appena riportato è lecito aspettarsi modifiche sostanziali ai dati riportati di seguito una volta che essi saranno aggiornati.

### Industria della raffinazione

A fine 2020 l'industria della raffinazione del petrolio contava circa 40 Mt di idrogeno utilizzate, generalmente prodotte in-sito attraverso il reforming del metano, nella maggior parte dei casi senza cattura di anidride carbonica. Al 2020 erano sei le strutture di reforming accoppiate a tecnologie di CCS che operano in questo campo, con una capacità totale di produzione di 320 kt di idrogeno a basse emissioni. Tre elettrolizzatori accoppiati a raffinerie sono invece presenti in Germania e Paesi Bassi, rispettivamente di 5 MW e 10 MW entrambi di tipo PEM e di 2.4 MW di tipo SOEL. Sempre in Europa sono in fase di sviluppo nuovi elettrolizzatori per una capacità complessiva di 1.3 GW che entreranno in funzione entro il 2025. Ad essi sarà anche correlata una capacità di 700 MW per la produzione di idrogeno da immettere nel mercato.

### Industria chimica

La produzione di prodotti chimici a fine 2020 ha fatto registrare un consumo di circa 46 Mt di idrogeno, di cui tre quarti per la produzione di ammoniaca e un quarto per quella di metanolo. Della totalità solamente 0.3 Mt di H<sub>2</sub> è stato prodotto con basse emissioni. Impianti per la produzione di idrogeno elettrolitico accoppiata a quella di metanolo sono attivi in Islanda e Cina, ma ancora in fase pre-commerciale. Sono invece ancora in fase dimostrativa impianti che utilizzano idrogeno elettrolitico fotovoltaico per la produzione di ammoniaca.

### Industria del ferro e acciaio

Nel 2020 i consumi di idrogeno legati alla produzione di ferro e acciaio sono stati di 5 Mt. Attualmente sono pochi gli impianti che utilizzano idrogeno a basse emissioni, tra questi vi sono un impianto di produzione di ferro ridotto diretto (DRI) combinato con CCS negli Emirati Arabi Uniti ed un impianto in Germania che sfrutta la CO<sub>2</sub> catturata nell'altoforno per la produzione di metanolo. In Svezia un'infrastruttura per la produzione di ferro utilizzando solamente idrogeno in combinazione con la biomassa è attualmente allo stato pilota e dovrebbe entrare in funzione su larga scala entro il 2025.

### Settore dei trasporti

In quanto combustibile, l'idrogeno si propone da tempo come sostituto "pulito" degli attuali carburanti, ma finora la sua diffusione è rimasta confinata solo in piccole realtà. L'uso dell'idrogeno nel settore dei trasporti è attualmente limitato a nemmeno lo 0.01% dell'energia consumata ed i veicoli a celle a combustibile (FCEV) costituivano meno dello 0.01% del totale e lo 0.3% di quelli elettrici. Il 2021 però ha rappresentato un anno di svolta, entro la prima metà dell'anno infatti 8000 FCEV sono stati venduti, portando a 40000 il numero di veicoli elettrici a celle a combustibile circolanti. Anche se questa realtà può sembrare a noi lontana, dal 2017 le scorte mondiali di questi veicoli sono aumentate ogni anno del 70%, spinte soprattutto nei mercati di USA, Corea, Giappone e Cina. L'utilizzo dell'idrogeno nei trasporti non si limita solamente alle autovetture private, ma anzi sta prendendo piede nel trasporto pubblico via autobus, tram e treni, nei trasporti pesanti, nel settore marittimo e anche in quello aeronautico.

## Settore Energetico

Al giorno d'oggi l'impiego dell'idrogeno nel settore energetico è trascurabile, rappresenta solamente lo 0.2% della produzione elettrica mondiale in contesti siderurgici e petrolchimici. L'idrogeno può però essere utilizzato come combustibile in motori e turbine a gas, che attualmente possono già essere realizzati in modo da operare con miscele gas naturale-idrogeno, ma anche con idrogeno puro. Esempi sono la turbina “NovaLT16” ed il motore “Jenbacher tipo 4” commercializzati rispettivamente dalle società Baker Hughes e INNIO. Entro il 2030 tutta l'industria manifatturiera delle turbine a gas dovrebbe essere in grado di immettere sul mercato turbine standard funzionanti anche con il 100% di idrogeno. L'altra via per produrre energia attraverso la molecola  $H_2$  è la conversione in elettricità e calore nelle celle a combustibile. Questa tecnologia ad oggi è la preferita nel settore, come mostra l'andamento, sempre crescente dal 2016 ad oggi, della capacità delle celle a combustibile stazionarie installate nel mondo, che ha raggiunto i 2.2 GW nel 2020. Correntemente però di quest'ultimi solo 150 MW utilizzano l'idrogeno come combustibile, la maggior parte si affida al gas naturale. Direttamente collegata alla generazione di potenza è la possibilità di utilizzare l'idrogeno ed i combustibili a base di idrogeno (come l'ammoniaca) come mezzi di accumulo stagionale. La diffusione di tali sistemi è però, ad oggi, limitata dalla scarsa efficienza combinata (40%) dei processi di produzione dell'idrogeno e riconversione in energia.

## Lo scenario NZE 2050

Il ruolo iniziale dell'idrogeno nello scenario Net Zero Emission consiste nella parziale sostituzione degli attuali combustibili fossili con  $H_2$  a basse emissioni in modo da non dover immediatamente disporre di nuove infrastrutture di trasmissione e distribuzione. Al 2030 la produzione di idrogeno in tutto il mondo dovrebbe arrivare a più di 200 Mt (a fronte delle 90 Mt del 2020) di cui quello a basse emissioni rappresenterebbe il 70% (9). Di quest'ultima parte circa la metà dovrebbe essere di origine elettrolitica e il resto proveniente dal reforming combinato ai metodi CCS.

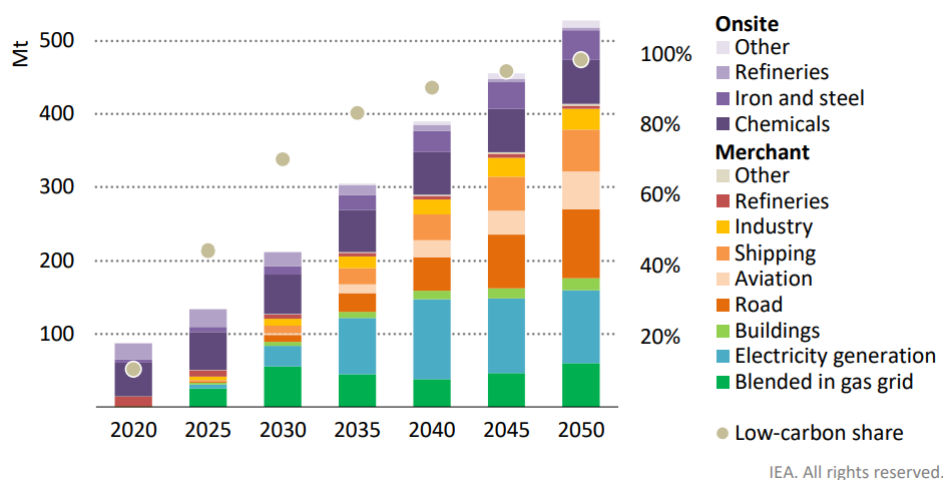


Figura 7: Impiego dell'idrogeno e dei combustibili a base di idrogeno nel mondo, per categoria, nello scenario NZE al 2050 (9)

Nelle reti di distribuzione del gas al 2030 verrà miscelato in media il 15% in volume di idrogeno, per ridurre le emissioni dal consumo di gas naturale del 6%. Questi sviluppi dovrebbero facilitare un veloce incremento nella capacità di realizzazione degli elettrolizzatori e dell'infrastruttura di trasporto dell'idrogeno. Nel 2030 si auspica anche la messa in strada di più di 15 milioni di veicoli elettrici a celle a combustibile (FCEV) (9).

Dopo il 2030 si attende una rapida diffusione dell'idrogeno a basse emissioni in tutti i settori. In quello della generazione elettrica in particolare, l'idrogeno e i combustibili derivati provvederanno ad aumentare la flessibilità del sistema riducendone contestualmente le emissioni, specialmente attraverso il retrofit di impianti a gas e a carbone per il funzionamento con miscele rispettivamente gas-idrogeno e carbone-ammoniaca. Nel 2050 si auspica che l'idrogeno e i derivati rappresentino un terzo dei combustibili usati nel trasporto pesante e il 60% di quello marittimo. Dalle previsioni dello scenario, dei circa 530 Mt di idrogeno e combustibili derivati il 25% sarà prodotto all'interno delle strutture industriali ed il rimanente da compagnie di mercato. Della produzione totale il 60% dovrebbe avere origine elettrolitica, di conseguenza lo sviluppo dell'attività manifatturiera degli elettrolizzatori è uno dei nodi chiave per la realizzazione di quanto ipotizzato nello scenario. La stima delle emissioni evitate, nel periodo 2021-2050, all'interno dello scenario NZE è di 60 Gt di CO<sub>2</sub>, corrispondenti al 6,5% del totale delle emissioni evitate auspiccate (9).

| <b>Settore</b>                                             | <b>2020</b> | <b>2030</b> | <b>2050</b> |
|------------------------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Produzione totale di idrogeno e combustibili derivati [Mt] | 87          | 212         | 528         |
| Produzione di idrogeno a basso tenore di carbonio          | 9           | 150         | 520         |
| da fonti fossili con CCS                                   | 95%         | 46%         | 38%         |
| da elettrolisi                                             | 5%          | 54%         | 62%         |
| Produzione commerciale                                     | 15          | 127         | 414         |
| Produzione in-sito                                         | 73          | 85          | 114         |
| Consumi totali di idrogeno e combustibili derivati [Mt]    | 87          | 212         | 528         |
| Generazione potenza                                        | 0           | 52          | 102         |
| di cui idrogeno                                            | 0           | 43          | 88          |
| di cui ammoniaca                                           | 0           | 8           | 13          |
| Raffinerie                                                 | 36          | 25          | 8           |
| Edilizia ed agricoltura                                    | 0           | 17          | 23          |
| Trasporti                                                  | 0           | 25          | 207         |
| di cui idrogeno                                            | 0           | 11          | 106         |
| di cui ammoniaca                                           | 0           | 8           | 44          |
| di cui combustibili sintetici                              | 0           | 5           | 56          |
| Industria                                                  | 51          | 93          | 187         |

Tabella 1: Scenario globale NZE 2050, stime di produzione e consumo di idrogeno e combustibili derivati al 2030 e 2050 (9)

Uno studio sull'evoluzione delle attività legate all'idrogeno in Italia nel 2050 è stato realizzato da The European House – Ambrosetti per conto di Snam nel 2020 (10). Tra i risultati dell'analisi si ipotizza che alla metà del secolo l'idrogeno costituirà il 23% del mix energetico nazionale per l'equivalente di 218 TWh. Il settore dei trasporti dovrebbe essere quello con la quota maggiore di idrogeno utilizzato, coprendo il 39% della domanda, soprattutto per l'alimentazione dei veicoli a lunga percorrenza come bus, camion e treni. Si prevede che un altro 32% della domanda potrà essere attribuito al settore residenziale specialmente attraverso l'immissione nella rete di distribuzione di miscele gas-idrogeno. Secondo lo scenario l'Italia potrebbe arrivare a ridurre le emissioni di CO<sub>2,eq</sub> di 97.5 Mt, pari al 28% di quelle registrate nel 2018. Della riduzione totale, il 48.6% proviene dal settore dei trasporti ed il 29.7% da quello residenziale.

### 1.3 METODI DI PRODUZIONE DELL'IDROGENO

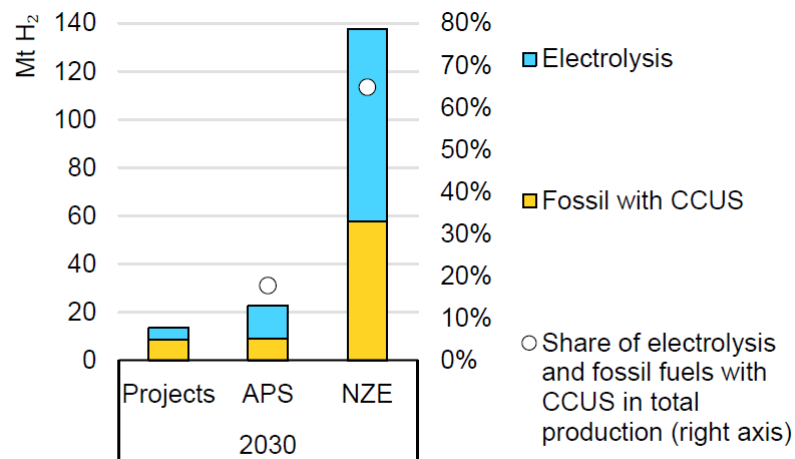
L'idrogeno è il primo elemento della tavola periodica ed il decimo per abbondanza nella crosta terrestre; tuttavia, si parla di sua “produzione” poiché in natura è quasi esclusivamente legato ad altri elementi, rendendo necessaria un'attività di separazione a monte del suo utilizzo. Per questo motivo l'idrogeno è anche considerato come una fonte energetica rinnovabile secondaria. Le metodologie per ottenere l'idrogeno sono numerose, supportate negli ultimi anni dai crescenti investimenti e variano a seconda della materia prima e della fonte energetica utilizzate. Da ciò derivano le categorie in cui distinguono quattro tipi di H<sub>2</sub>:

- marrone, prodotto a partire dalla gassificazione del carbone
- grigio, prodotto a partire dal reforming del gas naturale
- blu, prodotto a partire da combustibili fossili con contestuale cattura dei gas ad effetto serra emessi nel processo. Il suo essere o meno “pulito” dipende dall'efficienza dei sistemi di cattura
- verde, prodotto tramite elettrolisi dell'acqua alimentata da elettricità generata da fonti rinnovabili, o tramite reforming di biogas o conversione biochimica della biomassa.

Attualmente in tutto il mondo vengono prodotte circa 90 Mt di idrogeno, ma il 96% di tale quantità è estratto da gas naturale, derivati del petrolio o carbone (11). Del totale, 72 Mt rappresentano puro idrogeno utilizzato per la raffinazione del petrolio e la produzione di ammoniaca, mentre le rimanenti 18 Mt indicano idrogeno miscelato ad altri gas per la produzione di metanolo e di ferro ridotto diretto. Il gas naturale è ad oggi la materia prima più utilizzata per l'estrazione dell'idrogeno ed il metodo più diffuso è perciò quello del reforming. Nel 2020 il 6% della domanda globale di gas naturale è stata utilizzata per la generazione del 60% dell'idrogeno estratto, mentre un ulteriore 19% è stato ottenuto dal 2% della domanda totale di carbone. L'uso di queste fonti fossili ha fatto sì che sempre nello stesso anno dalla produzione di idrogeno si siano sviluppate 900 Mt di emissioni di CO<sub>2</sub>, pari al 2.5% della somma dei settori energetico e industriale (11).

L'idrogeno blu o verde rappresenta ancora una piccola nicchia del settore, dall'elettrolisi provengono solamente 30 kt di H<sub>2</sub>, mentre dagli impianti provvisti di sistemi di cattura, uso e stoccaggio di carbonio altre 0.7 Mt. I progetti recentemente finanziati, con l'obiettivo di aumentare la produzione di H<sub>2</sub> verde

e blu dovrebbero portare l'idrogeno proveniente dagli elettrolizzatori a circa 5-8 Mt entro il 2030 e a 9 Mt quello estratto dai combustili fossili con contestuale cattura dell'anidride carbonica.



IEA. All rights reserved.

Figura 8: Produzione dell'idrogeno tramite elettrolisi e da combustibili fossili con CCS, distinta tra i progetti attualmente finanziati, lo scenario degli impegni annunciati e lo scenario Net Zero Emission (11)

### 1.3.1 Idrogeno da fonti fossili

Utilizzare i combustibili fossili come materie prime da cui ottenere l'idrogeno è, ad oggi, la via più percorsa. Le loro tecnologie di conversione, infatti, sono le più mature sul mercato e garantiscono minori costi di investimento; tuttavia, non si può trascurare il fatto che le emissioni evitate dall'utilizzo dell'idrogeno sono compensate da quelle prodotte durante i processi di conversione. Il metodo che lentamente inizia a diffondersi per diminuire l'impatto ambientale dell'idrogeno prodotto in questo modo è l'accoppiamento delle tecnologie riportate in seguito con sistemi di cattura e stoccaggio del carbonio.

#### Reforming da vapore e gas naturale (SMR)

È la metodologia più utilizzata, più della metà di tutto l'idrogeno prodotto nel mondo è ottenuto in questo modo. L'ottenimento dell'idrogeno avviene in tre step:

- 1- metano e vapore acqueo sono sottoposti alla reazione di reforming da cui si generano monossido di carbonio e idrogeno



- 2- le molecole di CO vengono convertite in CO<sub>2</sub> attraverso una reazione di shift acqua-gas

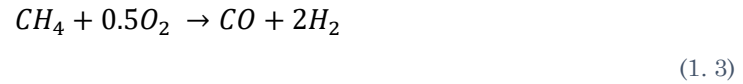


- 3- la CO<sub>2</sub> viene rimossa dai prodotti attraverso sistemi di adsorbimento

La miscela finale contiene per il 70-75% idrogeno, mentre la restante frazione è composta da CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (12). Questa miscela viene filtrata attraverso una membrana idrogeno-selettiva, maggiore l'efficienza di quest'ultima maggiore la purezza del prodotto finale. Le reazioni avvengono su un catalizzatore in genere a base di nichel a temperature di circa 800°C. Poiché questo metodo consiste nella conversione di un combustibile fossile in idrogeno, le emissioni di CO<sub>2</sub> durante il processo sono significative ed inoltre è richiesto del calore per raggiungere le temperature desiderate, solitamente fornito dalla combustione di una parte dello stesso gas naturale utilizzato. Per questi motivi la ricerca in questo ambito mira a ridurre le temperature di esercizio e ad implementare sistemi più accurati di cattura e stoccaggio del carbonio.

### Ossidazione parziale del metano (POM)

Questo metodo è nato per ovviare al problema di dover fornire energia esterna al processo di reforming. Consiste in una ossidazione parziale del metano poiché avviene con una quantità di ossigeno minore di quello stechiometrico.



In questo caso però si rende necessario l'utilizzo di puro ossigeno, i cui costi di produzione o acquisto devono essere considerati nel bilancio finale. Un altro vantaggio di questa metodologia è la possibilità di operare senza necessità di un catalizzatore.

### Reforming autotermico (ATR)

Consiste in una combinazione dei precedenti processi di cui congiunge i vantaggi. I dispositivi che svolgono lo SMR e l'ossidazione parziale sono connessi in serie. Nello specifico il calore rilasciato durante l'ossidazione è utilizzato come energia in ingresso per la reazione di reforming metano-vapore. Il processo di ATR procede ciclicamente fino al raggiungimento dell'equilibrio termico; tuttavia, per innescarsi necessita della presenza di idrogeno puro nei reagenti. Anche per questo motivo questa tecnologia non è ancora disponibile in larga scala sul mercato.

|     | Efficienza [%] | Range di Temperatura [°C] |
|-----|----------------|---------------------------|
| SMR | 70-85          | 800-1100                  |
| POM | 55-75          | 950-1500                  |
| ATR | 60-75          | 700-1000                  |

Tabella 2: Efficienze e Temperature dei diversi tipi di reforming (12)

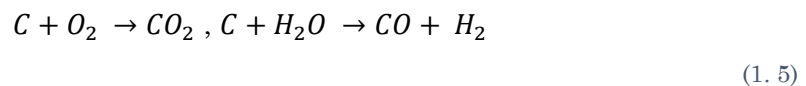
In Tabella 2 l'efficienza è definita come:

$$\eta = \frac{\dot{m}_{H_2} LHV_{H_2}}{\dot{m}_{CH_4} LHV_{CH_4} + P_{el,aux}} \quad (1.4)$$

dove a numeratore si ha la potenza associata all'idrogeno in uscita, mentre a denominatore la somma tra la potenza associata al metano in ingresso e la potenza prelevata dagli ausiliari elettrici che prendono parte al processo (13).

### Gassificazione del carbone

Il processo di gassificazione può avvenire in superficie (SCG) o nel sottosuolo (UCG), a seconda del luogo in cui viene estratto il carbone. La prima opzione è attualmente la più matura: il carbone viene essiccato prima di essere immesso nel gassificatore dove reagisce con ossigeno e vapore ad alta temperatura. I prodotti delle reazioni sono  $H_2$ ,  $CO$  e  $CO_2$ . Le reazioni con ossigeno e vapore acqueo non avvengono contemporaneamente, ma in serie e ciclicamente:



Alla fine del processo, dalla miscela di gas in uscita viene separata l'anidride carbonica tramite un processo di adsorbimento che può utilizzare ossido di calcio che combinandosi con la precedente forma carbonato di calcio o carbonati di potassio ( $K_2CO_3$ ) che reagendo con la  $CO_2$  formano bicarbonati di potassio ( $KHCO_3$ ), quest'ultimi se scaldati possono liberare l'anidride catturata e rigenerare il carbonato iniziale. Al giorno d'oggi la gassificazione del carbone produce il 19% di tutto l'idrogeno su scala globale (12). Questo processo non è efficiente come lo SMR, tuttavia vi è preferito in quei paesi con larga disponibilità di carbone e alti costi del gas naturale. È lecito assumere che con la sempre più scarsa reperibilità del gas, questa tecnologia possa incrementare la sua percentuale di utilizzo. È di primaria importanza sottolineare che tra tutte le tecnologie di generazione dell'idrogeno, questa è quella con il più alto global warming potential.

### 1.3.2 Idrogeno dalla biomassa

Per biomassa si intende: “la parte biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui provenienti dall’agricoltura, dalla silvicoltura nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani”. Fa parte delle fonti energetiche rinnovabili e le emissioni durante i processi di conversione sono considerate compensate dalla CO<sub>2</sub> assorbita durante il proprio ciclo di vita. Le due vie principali per ottenere idrogeno partendo dalla biomassa sono processi termochimici o biochimici svolti da microrganismi (12).

#### Gassificazione con vapore acqueo

Si tratta del più tipico ed economico metodo di conversione termochimica. Tra gli agenti gassificanti (acqua, ossigeno e aria) il vapore acqueo è quello che permette il maggior rapporto H<sub>2</sub>/CO tra i prodotti. Nella reazione completa la biomassa reagisce con il vapore a 700-1200°C producendo idrogeno, metano, monossido di carbonio, anidride carbonica, tar e char. Il rapporto tra i diversi prodotti cambia a seconda del tipo di biomassa utilizzata, la quale può ad esempio provenire da: scarti di potature delle piante, saggina, alghe, palme e scarti della lavorazione del riso. Combinando il rapporto dei vari tipi di materia prima in ingresso è possibile controllare la composizione della miscela di gas finale. Il problema maggiore che inficia l’efficienza di questa metodologia è la presenza del tar nei prodotti. Per tar si intende un insieme di composti organici derivati dall’ossidazione parziale della biomassa; può creare ostruzioni e logoramenti dei materiali nel reattore. La ricerca è perciò indirizzata in metodi di eliminazione del tar, ad esempio utilizzando due regioni catalitiche nel gassificatore o ancora attraverso una gassificazione del plasma che richiede temperature superiori ai 2000°C.

#### Gassificazione supercritica con acqua (SCWG)

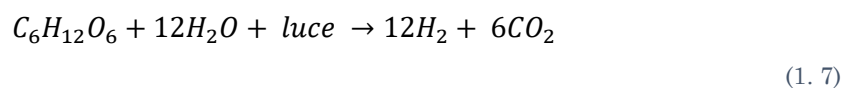
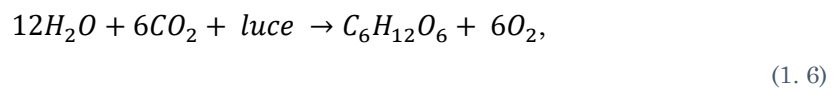
Un fluido allo stato supercritico ha temperatura e pressione che superano il punto critico, nel caso dell’acqua rappresentato da 374°C e 22.1Mpa. Nel reattore l’acqua funge in questo stato sia da reagente che da ambiente all’interno del quale avvengono reazioni di pirolisi, idrolisi, condensazione e deidrogenazione. Attualmente tecnologie di questo genere non hanno sviluppo commerciale, ma solamente a livello laboratoriale. Il vantaggio ottenibile è la possibilità di lavorare

a temperature fino a tre volte minori rispetto a quelle necessarie per la gassificazione con vapore, tuttavia i costi di investimento e di operatività sono molto elevati poiché si necessita di grandi pressioni ed energia per il pompaggio.

### Biofotolisi

I processi di biofotolisi, come i successivi quali foto-fermentazione e fermentazione senza luce (o buia), a differenza dei metodi precedenti non necessitano di alte temperature, anzi solitamente avvengono a temperatura ambiente e pressione atmosferica. Il punto più critico di tutte queste tecnologie, per il quale faticano a diffondersi su scala industriale, è la scarsa resa di idrogeno.

La biofotolisi diretta è svolta da microrganismi capaci di fotosintesi, come alghe contenenti clorofilla, ma richiede sufficiente intensità luminosa per completare il processo. Tali microrganismi decompongono le molecole di acqua in idrogeno e ossigeno convertendo l'energia luminosa in energia chimica. La biofotolisi indiretta avviene invece in due passaggi: l'acqua e la luce fissano l'anidride carbonica attraverso legami carbonio-idrogeno che successivamente vengono spezzati da enzimi che sviluppano l'idrogenasi, separando idrogeno e anidride carbonica:



Entrambi i processi di biofotolisi sono considerati ad emissioni zero in quanto non aggiungono ulteriore CO<sub>2</sub> a quanta utilizzata nelle reazioni. Inoltre, utilizzano solo acqua oltre alla biomassa come materia prima e non necessitano di fonti energetiche esterne eccetto quella luminosa.

### Foto-fermentazione e fermentazione buia

È un meccanismo simile alla biofotolisi poiché coinvolge microrganismi e una fonte luminosa per convertire i substrati organici della biomassa in idrogeno e anidride carbonica, che però avviene in un ambiente anaerobico. In questo processo le condizioni al contorno hanno un forte impatto e sono quindi strettamente controllate; il range di temperatura corretto è 30-36°C e la fonte

luminosa deve avere lunghezza d'onda tra 400-1000nm, uniformemente distribuita nel bioreattore. Il vantaggio rispetto alla biofotolisi è che simultaneamente alla produzione di idrogeno si smaltisce la biomassa intesa come rifiuto.

Altri batteri, diversi da quelli capaci di svolgere la foto-fermentazione, possono degradare la materia organica in condizioni anaerobiche e senza bisogno di una fonte luminosa. A differenza del metodo precedente, nei prodotti oltre ad  $H_2$  e  $CO_2$  si trovano anche acidi organici come l'acido acetico e l'acido butirrico.

In entrambi i casi l'efficienza delle tecnologie allo stato di fatto attuale è bassa ed il costo dei bioreattori elevato.

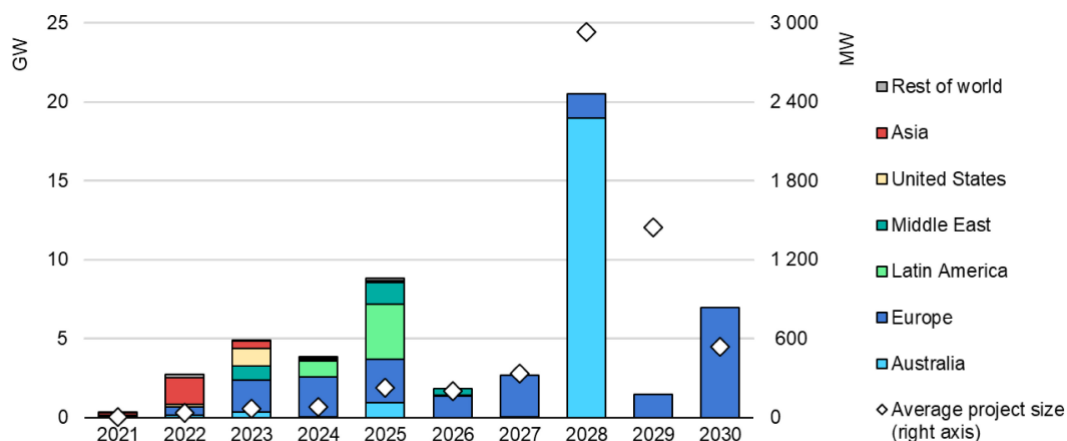
### 1.3.3 Elettrolisi dell'acqua

Consiste nella separazione delle molecole d'acqua in idrogeno e ossigeno utilizzando come input una corrente elettrica. Tale potenza può essere fornita, indistintamente, dalla rete o da sistemi di generazione localizzati alimentati da fonti fossili o rinnovabili. Il tipo di fonte da cui l'energia in ingresso deriva contribuisce a determinare sia costi che emissioni dell'unità specifica di  $H_2$  prodotto. Gli impianti alimentati da fonti rinnovabili maggiormente diffusi in accoppiamento con questi sistemi sono del tipo solare fotovoltaico ed eolico, ma oggetto di ricerche e progetti pilota sono anche impianti geotermici, solari termici, idroelettrici e termo-oceanici.

L'elettrolisi è stato il primo metodo utilizzato per ricavare l'idrogeno, ma a seguito dello sviluppo di tecnologie più economiche, come reforming e gassificazione, il suo impiego assume per il momento un ruolo marginale. Il processo avviene in un elettrolizzatore sfruttando le due diverse reazioni che avvengono sul catodo e sull'anodo del sistema quando viene fornita una corrente elettrica. Esistono varie tecnologie in grado di condurre l'elettrolisi, si possono infatti distinguere dispositivi diversi a seconda del tipo di elettrolita, catalizzatori, elettrodi e condizioni di esercizio: elettrolizzatori alcalini (AEL), elettrolizzatori con membrana a scambio protonico (PEM), elettrolizzatori a ossidi solidi (SOEL) ed elettrolizzatori con membrana a scambio anionico (AEM).

AEL e PEM sono le tecnologie più mature e comunemente usate per produrre idrogeno per scopi commerciali.

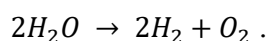
Nel 2020, dei quasi 30 MW di capacità installata, gli elettrolizzatori AEL rappresentavano il 60% del totale, mentre quelli di tipo PEM contribuivano ad un altro 31% (8). Entro il 2030, se tutti i progetti in costruzione e pianificati dovessero essere realizzati, la capacità degli elettrolizzatori installati in tutto il mondo arriverebbe a 54 GW, divisi soprattutto tra Europa ed Australia. Di pari passo all'aumento della capacità installata va anche la media delle taglie dei nuovi impianti: a fronte dei 0.6 MW medi installati nel 2020, circa ottanta nuovi progetti hanno taglie superiori a 100 MW e undici maggiori o uguali ad 1 GW (11).



IEA. All rights reserved.

Figura 9 : Capacità complessiva dei nuovi elettrolizzatori in fase di pianificazione, progetto o costruzione (11)

Le celle elettrolitiche sono costituite da due elettrodi collegati al generatore di corrente, che fungono da catodo e anodo, immersi nella soluzione elettrolitica e separati da un diaframma permeabile agli ioni e alle molecole d'acqua. Sul catodo avviene la reazione di riduzione nella quale si libera l'idrogeno, mentre sull'anodo ha luogo la reazione di ossidazione che genera ossigeno. Entrambi i prodotti sono allo stato gassoso. Generalmente la reazione complessiva si può riassumere come:



(1. 8)

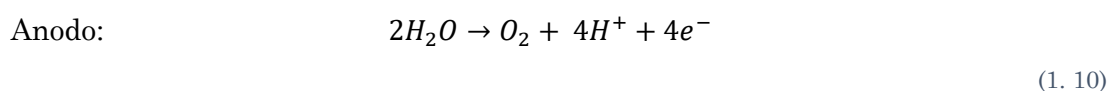
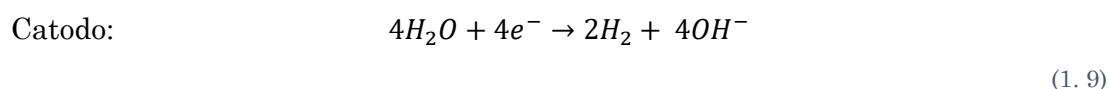
### Elettrolizzatori alcalini (AEL)

La soluzione in cui sono immersi gli elettrodi è ad alta concentrazione alcalina, costituita da acqua e per il 20-30% da KOH o NaOH (rispettivamente idrossido di potassio o idrossido di sodio). Il range di temperatura nel quale operano è compreso tra 60-80°C a pressioni tra 1 e 30 bar (12). Anodo e catodo sono costituiti da elementi a base di nichel o ferro. Il diaframma che separa gli elettrodi deve essere permeabile solamente agli ioni di idrossido (OH-) e alle molecole d'acqua, per tenere separati idrogeno e ossigeno prodotti. Inoltre deve garantire durabilità nel tempo e resistenza alle temperature d'esercizio. L'efficienza complessiva si aggira tra il 65-80% (12). È stata la prima tecnologia a diffondersi ed è oggi largamente disponibile sul mercato, duratura e con un costo capitale relativamente basso poiché non necessita di metalli rari. Il maggior svantaggio invece sono i lenti tempi di avviamento, che vanno in contrasto con l'intermittenza

delle fonti rinnovabili dalle quali può essere alimentata; perciò, solitamente gli elettrolizzatori AEL lavorano con una potenza in ingresso stazionaria.

### Elettrolizzatori con membrana a scambio protonico (PEM)

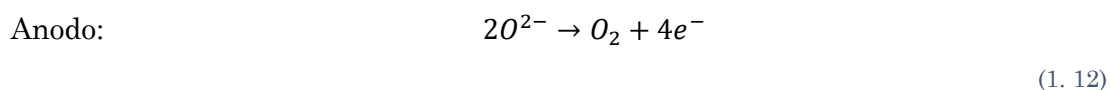
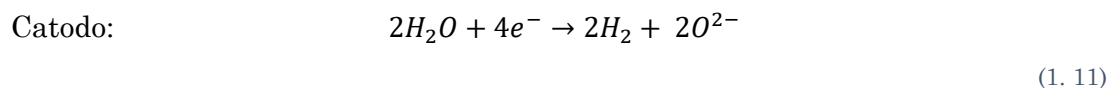
Le reazioni alla base di questa tecnologia sono le stesse che avvengono in una cella AEL, ma hanno luogo in un ambiente acido.



In questo caso gli elettrodi sono separati da un elettrolita costituito da un polimero solido che funge anche da membrana a scambio ionico (protonico, ioni  $H^+$ ). Anodo e catodo sono realizzati con metalli nobili come iridio, rutenio e platino. I range di temperatura e pressione, così come l'efficienza del sistema, sono simili a quelli citati in precedenza per le celle AEL. Rispetto al precedente però, un elettrolizzatore PEM opera con valori più elevati di densità di corrente (di conseguenza ha dimensioni ridotte a parità di taglia), produce idrogeno più puro e con maggiore compressione, ha tempi di risposta più rapidi e copre range di fattori di carico più vasti. Il risultato è che questi elettrolizzatori si adattano meglio al comportamento variabile delle fonti rinnovabili (12). Gli svantaggi invece sono legati alla vita utile dell'elettrolita, che degrada durante il funzionamento, e alla necessità di impiegare metalli rari. La ricerca, infatti, si sta concentrando sull'impiego di nuovi tipi di elettroliti polimerici ed elettrodi realizzati in materiali più economici.

### Elettrolizzatori ad ossidi solidi (SOEL)

Nelle celle SOEL, elettricità e calore sono utilizzati insieme per sviluppare la reazione di decomposizione dell'acqua. Le temperature operative si aggirano tra 500-1000°C (12). L'elettrolita in genere è ossido di zirconio ( $ZrO_2$ ) stabilizzato con piccole quantità di ossido di ittrio ( $Y_2O_3$ ). Il catodo è realizzato in Ni-YSZ, mentre l'anodo in stronzio e lantanio. Le reazioni che avvengono sugli elettrodi sono diverse rispetto ai casi precedenti AEL e PEM: sul catodo le molecole di acqua di scompongono in idrogeno e ioni  $O^{2-}$  che fungono da trasportatori di carica e si diffondono all'anodo dove sono ossidati in ossigeno.



Oltre all'elevata efficienza, un aspetto che attrae la ricerca su questa tecnologia è la possibilità di sviluppare una co-elettrolisi di CO<sub>2</sub>/vapore ottenendo un syngas formato da CO ed H<sub>2</sub>. Allo stato di fatto attuale le celle SOEL non hanno ancora raggiunto maturità sufficiente per essere proposte sul mercato.

### Elettrolisi a scambio anionico (AEM)

In questo tipo di celle l'elettrolita è una soluzione di acqua e KOH a concentrazione minore rispetto a quanto visto nelle tecnologie AEL. Il principio di funzionamento è molto simile a quello della tecnologia PEM, la differenza più marcata è tra i trasportatori delle cariche da anodo a catodo. Questi elettrolizzatori sono ancora in una fase iniziale di ricerca, tuttavia sembra che i costi d'investimento necessari siano minori rispetto alle celle PEM e ci si aspetta che una volta sul mercato possano diventare competitive.

|             | AEL            | PEM            | SOEL                              |
|-------------|----------------|----------------|-----------------------------------|
| Elettrolita | Naoh/KOH (liq) | Polimero (sol) | YSZ                               |
| Elettrodi   | Ni/Leghe di Ni | Pt/Ru/Ir       | Cermet e metalli dopati compositi |
| Temperatura | 60-90 °C       | 50-90 °C       | 500-1000 °C                       |
| Pressione   | 2-10 bar       | 15-30 bar      | < 30 bar                          |
| Efficienza  | 62-82%         | 67-84%         | 81-86%                            |
| Costo/kW    | 600\$/kW       | 750\$/kW       | 200\$/kW                          |

Tabella 3: Confronto tra elettrolizzatori AEL, PEM e SOEL (12)

### 1.3.4 Pirolisi e cicli termochimici dell'acqua

Come per l'elettrolisi, la pirolisi dell'acqua segue la stessa reazione generale:  $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ . La reazione di decomposizione termica che avviene in un solo passaggio è detta termolisi, ma lo stesso risultato può essere ottenuto anche tramite processi multi-step detti cicli termochimici.

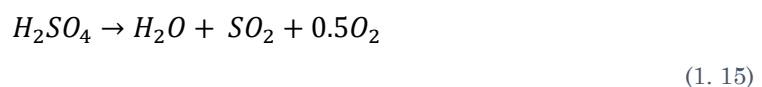
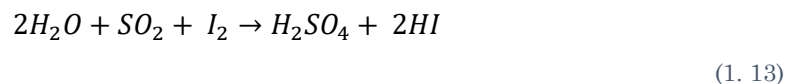
### Termolisi dell'acqua

Richiede una grande quantità di energia che viene fornita dal calore, perciò il processo avviene a temperature molto alte: può avere luogo a partire da 1700°C, ma per raggiungere una decomposizione completa è necessario superare i 4000°C. I costi necessari per sviluppare tale condizione sono stati stimati come 12.5 volte quelli necessari a produrre idrogeno tramite CG e 3.3 volte maggiori rispetto all'uso dell'elettrolisi (12). Questa soluzione è stata studiata utilizzando come fonte di calore sia quello proveniente da un impianto nucleare, sia dalla combustione della biomassa o dalla geotermia. In ognuno dei casi si è visto come sia difficile da parte della fonte garantire un approvvigionamento continuo di tale calore per sostenere il processo di termolisi; altra difficoltà è data dalla reperibilità dei materiali necessari a sostenere tali temperature. Ulteriore problema nasce dal fatto che il prodotto della decomposizione termica è una miscela di ossigeno e idrogeno, non facile da separare ed esplosiva. Per ovviare ai numerosi svantaggi sono stati sviluppati i cicli termochimici.

### Cicli Termochimici

Rispetto alla termolisi, i cicli termochimici richiedono temperature più basse e ottengono idrogeno e ossigeno in due step differenti, risolvendo quindi il problema di dover separare gli elementi componenti il syngas. Solitamente questi cicli vengono combinati con reattori di tipo nucleare o impianti solari a concentrazione in sistemi di cogenerazione.

- Cicli zolfo-iodio: di tutti quelli applicati sono considerati quelli con la maggiore efficienza raggiungibile e per questo USA e Giappone hanno investito molto nel loro sviluppo, aspettandosi che possano diventare la prima scelta per la produzione di idrogeno “pulita” nel futuro.



Il ciclo ha in ingresso acqua e calore e si svolge in tre reazioni: nella prima, a temperatura ambiente, acqua, iodio e ossido di zolfo reagiscono formando acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e acido iodidrico ( $\text{HI}$ ), quest'ultimo viene poi decomposto in idrogeno e iodio, mentre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in ossigeno, acqua e ossido di zolfo. Iodio e ossido di zolfo vengono poi riutilizzati nella prima reazione. Le due reazioni di decomposizione richiedono una temperatura di  $850^\circ\text{C}$ .

- Cicli rame-cloro: anch'essi sono promettenti e possono essere integrati con una gamma più ampia di fonti di calore poiché lavorano a temperature inferiori rispetto ai precedenti. Il tipo di ciclo varia a seconda del numero di reazioni che contiene, che può andare da 2 a 5. Minore il numero delle reazioni, più semplice il ciclo. Ognuno di questi ha vantaggi e svantaggi, dal punto di vista dell'impatto ambientale quello con quattro reazioni è il migliore perché richiede meno energia termica.
- Cicli a ossido di metallo: in genere avvengono in due step. Il metallo reagisce con l'acqua producendo l'ossido corrispondente e l'idrogeno, in seguito l'ossido è scomposto nuovamente nel metallo e in ossigeno. Alcuni metalli che possono essere impiegati sono: ferro, zinco e cerio. Questi cicli richiedono solitamente temperature maggiori di  $1500^\circ\text{C}$  e quindi preferibilmente vengono accoppiati con impianti solari a concentrazione.

### 1.3.5 Confronto delle diverse tecnologie

Il confronto tra i diversi metodi di produzione dell'idrogeno citati in precedenza avviene sulla base dei due principali indicatori: costi e impatto ambientale. Ciascuno è valutato sulla base di 1kg di idrogeno prodotto.

#### Costi

I costi, di capitale e di produzione, sono il primo fattore tenuto in considerazione quando un investitore decide di entrare nel mercato, poiché determinano l'efficacia dal punto di vista economico dell'investimento. Il prezzo è un aspetto cruciale per tutta la catena energetica che si sviluppa a partire dalla produzione dell'idrogeno, esso ne determina la concorrenzialità con le altre fonti energetiche. Attualmente i metodi economicamente più vantaggiosi sono lo SMR e CG, anche con l'aggiunta delle tecnologie di cattura e stoccaggio dell'anidride carbonica che incrementano i costi rispettivamente del 9.1% e 21.6% (12). La gassificazione della biomassa è anch'essa tra i metodi più economici perché utilizza scarti e rifiuti come materia prima al posto di altri combustibili fossili commercializzabili. Per quanto riguarda la produzione da processi che coinvolgono organismi batterici e microbici, i costi sono promettenti, ma ancora basati principalmente su studi di laboratorio. Per le tecnologie più moderne e sperimentali i costi sono fortemente influenzati dagli investimenti di capitale. Dalla *Tabella 4* si denota come ad oggi produrre idrogeno di tipo verde, cioè derivante da fonti energetiche rinnovabili, non sia conveniente, il che spiega perché stenti a diffondersi più largamente nel mercato.

#### Impatto ambientale

Il principale indicatore dell'impatto sull'ambiente di una qualsiasi attività o tecnologia è il *Global Warming Potential* (GWP), ossia il contributo al riscaldamento globale attribuito all'emissione di un gas serra, espresso in chilogrammi equivalenti di anidride carbonica. Il secondo in ordine di importanza è in genere l'indicatore che esprime il potenziale di acidificazione (AP), dovuto alle emissioni di azoto e zolfo ed è perciò espresso in grammi equivalenti di anidride solforosa (o biossido di zolfo). Questi indicatori non sono gli unici, ma sono quelli di più semplice individuazione, per i quali sono disponibili dati utili a svolgere un

confronto dei vari metodi di generazione dell'idrogeno. Altri indici, come il potenziale di eutrofizzazione (EP), il potenziale abiotico (ADP) o il potenziale di tossicità per l'uomo (HTP), sono rilevanti, ma non è possibile allo stato attuale della ricerca metterli a confronto.

| Categoria principale           | Metodo                                 | Costo [\$/kgH] |
|--------------------------------|----------------------------------------|----------------|
| Idrogeno da fonti fossili      | SMR                                    | 2.08           |
|                                | SMR + CCS                              | 2.27           |
|                                | CG                                     | 1.34           |
|                                | CG + CCS                               | 1.63           |
| Idrogeno da biomassa           | Gassificazione                         | 1.77-2.77      |
|                                | Biofotolisi diretta                    | 2.13           |
|                                | Biofotolisi indiretta                  | 1.42           |
|                                | Fotofermentazione                      | 2.83           |
| Elettrolisi                    | Alimentata da rete                     | 5.73-8.54      |
|                                | Alimentata da fotovoltaico             | 5.78-23.27     |
|                                | Alimentata da eolico                   | 5.27-9.37      |
|                                | SOEL                                   | 2.89-6.03      |
| Termolisi e cicli termochimici | Accoppiata con nucleare                | 2.17-2.63      |
|                                | Accoppiata con solare a concentrazione | 7.98-8.40      |
|                                | Cicli S-I                              | 1.99-14.85     |

Tabella 4: Confronti dei costi di produzione dell'idrogeno (12)

I valori elencati in *Tabella 5* rappresentano i minimi e massimi ottenuti da diversi studi svolti in paesi differenti. Particolarmente sensibili sono quelli che si riferiscono all'elettrolisi alimentata dalla rete: a seconda del paese a cui si fa riferimento, il rapporto tra energia elettrica generata da fonti fossili e rinnovabili varia e di conseguenza anche le quantità di emissioni.

Come è lecito aspettarsi, il maggior impatto per quanto riguarda il riscaldamento atmosferico è attribuito all'idrogeno prodotto a partire da fonti fossili. Tramite la gassificazione del carbone si emette quasi il doppio di anidride carbonica equivalente rispetto al reforming del metano, ma tale dato è ancora più alto se riferito all'idrogeno proveniente dall'elettrolisi dell'acqua alimentata da elettricità prelevata dalla rete. Attraverso l'aggiunta dei metodi di cattura e stoccaggio del carbonio si nota come sia possibile diminuire il *global warming potential* del 70% nel caso del SMR e del 79% per la CG. La gassificazione della biomassa ha un GWP confrontabile con i precedenti, il suo utilizzo potrà dunque avere un ruolo rilevante nella transizione dai metodi di produzione di idrogeno marrone, grigio e

blu a quelli in fase di sviluppo con i quali si punta a ridurre il più vicino a zero le emissioni di gas serra. In questo senso, particolare interesse è dato dai cicli termochimici, per i quali ci si aspetta un GWP inferiore all'unità. Per quel che riguarda il potenziale di acidificazione AP, è strettamente collegato alle quantità di azoto e zolfo contenute nella materia prima da cui deriva l'idrogeno. Come conseguenza la produzione attraverso gassificazione del carbone è quella col maggiore impatto, assieme a quella attraverso l'elettrolisi alimentata dalla rete. Anche in questo caso i cicli termochimici fanno ben sperare, con un range contenuto e con valori medi minori rispetto alle medie delle tecnologie di elettrolisi alimentate da fonti rinnovabili.

| Categoria principale           | Metodo                     | GWP [kgCO <sub>2,eq</sub> ] | AP [gSO <sub>2,eq</sub> ] |
|--------------------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| Idrogeno da fonti fossili      | SMR                        | 10.5-13.8                   | 8.4-28.9                  |
|                                | SMR + CCS                  | 3.5-3.9                     |                           |
|                                | CG                         | 19.4-25.8                   | 11-139                    |
|                                | CG + CCS                   | 4.1-7.1                     |                           |
| Idrogeno da biomassa           | Gassificazione             | 2.6-4.4                     | 14.5-37.1                 |
| Elettrolisi                    | Alimentata da rete         | 28.6-29.5                   | 69                        |
|                                | Alimentata da fotovoltaico | 0.3-2.5                     | 2.1-8.1                   |
|                                | Alimentata da eolico       | 0.03-2.2                    | 0.2-11.8                  |
| Termolisi e cicli termochimici | Accoppiata con nucleare    | 0.4-2                       | 3.4-4.8                   |
|                                | Cicli S-I                  | 0.4-0.8                     | 2.4-4.3                   |

Tabella 5: Confronto delle emissioni dalla produzione di idrogeno (12)

## 1.4 STOCCAGGIO E TRASPORTO

Come i metodi di produzione dell'idrogeno sono in continua evoluzione, così anche i sistemi per il suo stoccaggio e trasporto sono oggetto di studi e ricerca continui. Queste due fasi, infatti, rivestono particolare importanza nella gestione di questo nuovo vettore energetico dato che è facilmente infiammabile. L'idrogeno reagisce con tutti gli agenti ossidanti come ad esempio ossigeno, cloro e protossido di azoto, con reazioni fortemente esotermiche che possono diventare esplosive se innescate. In più la fiamma che si genera può, in certe condizioni di luce, risultare invisibile. In aria il range di infiammabilità va dal 4% al 75.6%. Un secondo effetto collaterale è la possibile corrosione di alcuni metalli in particolari condizioni di temperatura, pressione e concentrazione, l'effetto sul materiale è la perdita di duttilità e di resistenza a trazione. Poiché il processo di stoccaggio e relativa sorveglianza è delicato, questa fase riveste un ruolo cruciale nello sfruttamento dell'idrogeno. Con sistemi di accumulo si aumenta la flessibilità delle reti elettriche e del gas, poiché è possibile disaccoppiare temporalmente produzione e domanda di potenza, sfruttando al massimo la disponibilità delle fonti rinnovabili. Il risultato è una curva dell'energia generata ed immessa in rete più costante che ha il pregio di stabilizzare il sistema di trasmissione. Tramite lo stoccaggio si è anche in grado di alimentare i settori industriali e dei trasporti, così come sistemi di potenza mobili.

### Stoccaggio allo stato gassoso compresso

Il metodo più diffuso per accumulare idrogeno è l'utilizzo di sistemi cilindrici metallici al cui interno è in forma gassosa, compresso, a pressioni di circa 200 bar. Con l'obiettivo di massimizzare la capacità di stoccaggio, nuovi sistemi realizzati in materiali compositi sono stati pensati per sostenere pressioni fino a 800 bar (14). In questo modo è possibile incrementare la densità volumetrica dell'idrogeno fino a 36 kg/m<sup>3</sup>, approssimativamente la metà di quella raggiunta in forma liquida in corrispondenza del punto di ebollizione di -252.87 °C. Maggiore la densità volumetrica, maggiore il contenuto energetico accumulato a parità di volume. Per aumentare tale densità, a parità di temperatura, è necessario elevare la pressione con conseguenti rischi per la sicurezza. Il viceversa non è valido, infatti, a parità di pressione la densità volumetrica aumenta al diminuire della temperatura. Per

questo motivo gli accumuli di idrogeno allo stato liquido consentono di superare i limiti imposti da quelli gassosi.

### Stoccaggio allo stato liquido

L'accumulo dell'idrogeno in forma liquida è un modo pratico per aumentarne la densità energetica. La densità energetica è direttamente proporzionale alla densità volumetrica, che a pressione ambiente, 1 bar, per l'idrogeno liquido saturo equivale a 70 kg/m<sup>3</sup>. L'idrogeno prodotto è allo stato gassoso, perciò è necessario un processo di liquefazione intermedio. I due metodi principali sono noti come ciclo di Linde e ciclo Joule-Thompson. Nel primo ciclo il gas viene compresso in un compressore e successivamente raffreddato in uno scambiatore di calore, infine nel secondo ciclo attraversa una valvola di laminazione dove espande ad entalpia costante passando allo stato liquido. Per far sì che ciò avvenga la temperatura a cui l'idrogeno viene raffreddato dev'essere criogenica, nel caso dell'idrogeno, a pressione ambiente, tale temperatura è di -253°C. La liquefazione non è quindi un processo semplice, necessita di energia elettrica per alimentare i compressori e di energia termica per il raffreddamento. Un altro punto critico è rappresentato dall'isolamento dell'accumulo, necessario a minimizzare l'energia termica persa ed il conseguente calore trasferito all'interno del serbatoio, che causa il così detto *boil-off*, cioè una parziale evaporazione dell'idrogeno.

### Stoccaggio allo stato crio-compresso

Questa metodologia nasce per risolvere gli svantaggi legati alle due precedentemente citate. Un sistema di accumulo crio-compresso consiste nello stoccaggio a temperature criogeniche e pressioni comprese tra 250-350 bar. In queste condizioni la temperatura necessaria alla criogenia è maggiore rispetto al caso precedente, perciò le perdite di calore diminuiscono. Anche la densità di energia, come la densità volumetrica sono maggiori, quest'ultima fino a tre volte rispetto all'idrogeno non raffreddato. Nei serbatoi, temperatura e pressione sono controllati da scambiatori di calore interni ed esterni ed il raffreddamento esterno non è necessario poiché il vessel è raffreddato dall'espansione dell'idrogeno durante le fasi di scarica. Queste tipologie di accumulo non sono ancora disponibili sul mercato, in ogni caso quelle realizzate, ad oggi solo per scopi di ricerca, sono ritenute più sicure rispetto ai casi precedenti perché costruite con un contenitore,

esterno al vessel stesso, al cui interno è formato il vuoto, necessario a proteggere il sistema da intrusioni chimiche e meccaniche. Definito il tempo di dormienza come il maggior tempo possibile senza perdite se l'idrogeno non viene utilizzato, questi rappresenta un importante svantaggio della tecnologia di criocompressione, per la quale si attesta attorno ai sette giorni, mentre è di circa sette volte maggiore nel caso dell'accumulo allo stato liquido.

### Stoccaggio allo stato solido

Per stoccaggio dell'idrogeno in forma solida s'intende l'utilizzo di un secondo elemento/materiale al quale legare le molecole di  $H_2$ , a seconda del mezzo in questione si parla di assorbimento chimico, assorbimento fisico o interazioni agostiche (o interazioni di Kubas).

- Adsorbimento fisico. È un'interazione a lungo raggio (distanza tra le molecole di  $H_2$  e del substrato) che avviene con l'idrogeno in fase gassosa. Le molecole in questione si legano debolmente sulla superficie del materiale adsorbente che solitamente è rappresentato da elementi porosi o carboniosi come zeoliti, fullerene, nanotubi al carbonio, grafene, ecc...

Queste strutture hanno sufficiente capacità di stoccaggio a temperature di -196 °C (77 K, temperatura di ebollizione dell'azoto) e pressioni tra 50 e 100 bar (14). A temperatura ambiente tale capacità decresce rapidamente.

- Assorbimento chimico. È un'interazione a corto raggio in cui le molecole di idrogeno si dissociano e si diffondono nel mezzo legandosi chimicamente ad esso. I legami in questione sono dieci volte più forti rispetto a quelli del punto precedente, ragion per cui il tasso di desorbimento è proporzionale alla temperatura, che normalmente è maggiore di 150 °C. Questo processo avviene nei metalli, idruri metallici e idruri complessi. Il vantaggio nell'utilizzo di tale soluzione è un'alta densità energetica, mentre il maggior svantaggio è rappresentato dalla cinetica del desorbimento.
- Legame fisico-chimico. Si tratta di un tipo di legame con caratteristiche intermedie tra i precedenti, viene anche indicato come forma quasi-molecolare. Il mezzo a cui l'idrogeno si lega è rappresentato da elementi a base carboniosa, nanotubi, strutture metallo-organiche, nanocompositi di palladio/grafene, idruri metallici e idruri compositi. Secondo il dipartimento dell'energia degli Stati Uniti questo metodo sarebbe ideale per applicazioni on-

board, con l'elemento sorbente che immagazzinerebbe almeno 70g/L in un range di temperatura di -40/85 °C e pressioni inferiori a 100 bar (14).

### Stoccaggio LOHC

Liquidi organici (LOHC). Questo metodo consiste in una coppia di composti di cui uno ricco (LOHC+) e l'altro povero (LOHC-) in idrogeno. L'idrogeno viene accumulato trasformando il composto LOHC- in LOHC+ in una reazione di idrogenazione catalitica, seguita dalla reazione contraria di deidrogenazione. Un sistema di accumulo elettrico basato su questa tecnologia è composto da un elettrolizzatore, un convertitore chimico (nel quale avvengono le reazioni catalitiche), serbatoi per lo stoccaggio dei due composti ed una turbina a gas per l'elettrificazione. Alcuni dei composti più studiati sono: benzene-cicloesano, toluene-metilcicloesano, naftalene-decalina. L'idrogeno stoccato all'interno del composto LOHC+ si mantiene inalterato e senza auto-scarica per lunghi periodi di tempo, rendendo questa soluzione vantaggiosa per gli accumuli stagionali. I processi di idrogenazione e deidrogenazione avvengono alla stessa temperatura, mentre non vale lo stesso per la pressione: a  $p > 20$  bar si ha il processo di carica, a  $p < 5$  bar la scarica. Gli svantaggi correlati sono dovuti alle alte temperature necessarie nei catalizzatori, che sono diversi per i due processi, e agli alti costi dei composti LOHC.

### Stoccaggio con ammoniaca

Di più recente concezione è l'utilizzo di ammoniaca come mezzo per l'accumulo di idrogeno. I fattori che promuovono l'utilizzo di questa sostanza sono: alta temperatura di auto-ignizione, densità in fase gassosa minore rispetto all'aria (a parità di temperatura e pressione), bassa pressione di condensazione e punto di ebollizione a -33.5 °C. Ciò che ostacola l'utilizzo dell'ammoniaca è la tossicità e la necessità di grandi quantità di energia in ingresso per la produzione. L'utilizzo dell'ammoniaca trova grande diffusione nei settori dell'industria siderurgica e della raffinaria dove vi è larga disponibilità di calore e prodotti di scarto.

### 1.4.1 Trasporto

Identificare un elemento che possa fungere da mezzo per trasportare lo  $H_2$  prodotto è un punto cruciale per l'implementazione dell'idrogeno nelle varie applicazioni industriali e non solo. Il trasporto richiede conoscenza delle proprietà di tale elemento per evitarne perdite ed esplosioni.

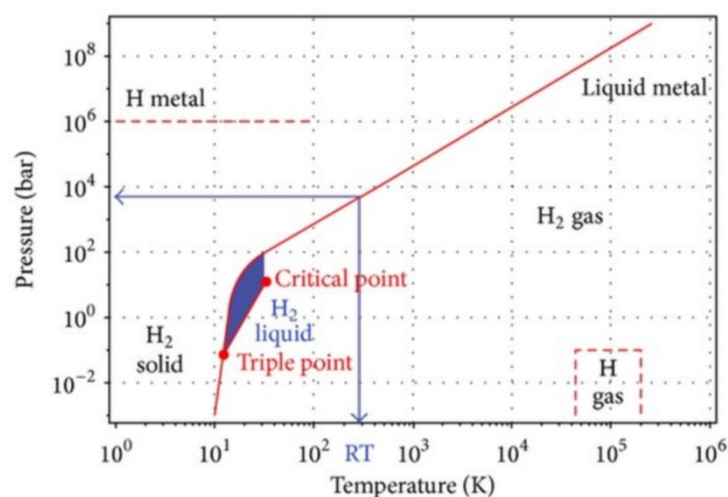


Figura 10: Diagramma di fase dell'idrogeno (14)

A pressione ambiente e basse temperature (-262 °C) è allo stato solido, con densità di 70.6 kg/m<sup>3</sup>, mentre innalzando la temperatura passa allo stato gassoso, con densità di 0.089 kg/m<sup>3</sup> a 0 °C. Nella regione colorata in blu di *Figura10* l'idrogeno è allo stato liquido, con densità di 70.8 kg/m<sup>3</sup>. In condizioni standard (25 °C, 1 bar) invece si trova in fase gassosa con una densità di 0.09 kg/m<sup>3</sup>. Perché il trasporto sia quindi realizzabile ed economicamente conveniente il volume dell'idrogeno allo stato gassoso deve essere ridotto.

## Serbatoi a gas compresso

L'idrogeno in fase gassosa può essere trasportato, in medie quantità, all'interno di bombole o serbatoi sotto pressione a 200-550 bar, caricati a bordo di camion. Nel caso di un rimorchio con bombole in acciaio si può arrivare a stivare circa 25000 L di idrogeno a 200 bar, corrispondenti a 420 kg (14). Per aumentare il carico di H<sub>2</sub> trasportabile sono impiegati, al posto dell'acciaio, materiali compositi più leggeri che possono sostenere pressioni maggiori. Un esempio sono le bombole realizzate in fibra di carbonio composita con rivestimento in polietilene ad alta

densità, che raggiungono quantità stoccabili di 39600 L (14). In questi casi è importante considerare la quantità di emissioni e di energia proveniente da combustibili fossili relative alla movimentazione dei camion, poiché queste devono essere attribuite al consumo dell'idrogeno trasportato.

### Serbatoi criogenici

Con l'utilizzo della criogenia è possibile trasportare l'idrogeno in fase liquida con il vantaggio di aumentarne la densità rispetto al trasporto in fase gassosa, in questo modo la quantità trasportabile a bordo delle autocisterne è maggiore. Le cisterne che contengono l'idrogeno liquefatto devono garantire un certo isolamento termico per mantenere stabile la temperatura interna, l'efficienza di tale isolamento influenza i parametri operativi del serbatoio nonché i costi. È importante considerare che nel sito di produzione l'idrogeno è ricavato allo stato gassoso ed è perciò necessario un processo di liquefazione prima del dispacciamento. Questo processo è energivoro e richiede circa l'equivalente 40% dell'energia contenuta nell'idrogeno che viene elaborato (14). Ulteriore complicazione è legata al *boil-off* della fase liquida all'interno del serbatoio, maggiore il rapporto superficie/volume del serbatoio maggiore l'evaporazione.

### Gasdotti

L'utilizzo di gasdotti per il trasporto dell'idrogeno segue le stesse logiche impiegate per il trasporto di gas naturale e petrolio, ed è considerato il metodo economicamente più efficace e ad impatto ambientale minore per alimentare impianti di grossa taglia. Per rendere il trasporto nelle condutture più sicuro da perdite e fenomeni esplosivi le tubazioni devono essere installate sottoterra, questo va ad aumentare i costi di capitale necessari alla realizzazione dell'infrastruttura, ma i costi di operatività e manutenzione si riducono. Si stima che a parità di diametro il CAPEX sia del 10-50% maggiore rispetto al caso del gas naturale (11). Condotture esistenti sono già state testate per il trasporto di idrogeno puro al loro interno, mentre per quelle di nuova installazione si prospetta l'utilizzo di acciaio a basso tenore di carbonio. Attualmente le condutture idrogeno-dedicate coprono circa 5000 km, soprattutto in Europa e USA, si tratta però per la maggior parte di sistemi chiusi concentrati nelle vicinanze delle industrie di proprietà dei grandi produttori e venditori di idrogeno. Ci sono ancora

diversi aspetti da correggere per l'implementazione di una rete di gasdotti per l'idrogeno. Uno è la necessità di comprimerlo a pressioni di 10-20 bar per aumentare la velocità di distribuzione, dato che la sua densità è 1/8 di quella del gas naturale. Aumentando la pressione all'interno dei condotti aumenta anche la fragilità dei materiali e con essa la probabilità di rotture e perdite. Altro aspetto da considerare è che la porosità dei materiali polimerici, che costituiscono le tubazioni delle reti dei gasdotti che trasportano gas naturale, non è appropriata all'uso con idrogeno compresso dato che si tratta dell'elemento di dimensioni minori della tavola periodica.

### Miscelazione con gas naturale

Miscelare l'idrogeno con il gas naturale rappresenta un'alternativa per minimizzare i problemi di sicurezza e diminuire i costi relativi alla costruzione di un'infrastruttura di gasdotti dedicata al trasporto di idrogeno puro. Quest'ultimo può poi essere separato/purificato in una zona più vicina, rispetto a quella di produzione, agli utenti finali. Sono tre i metodi testati per il processo di separazione: adsorbimento dell'oscillazione di pressione (PSA), separazione tramite membrana e separazione elettrochimica. Il fattore che più influenza la sicurezza ed i costi di questa metodologia è il rapporto idrogeno/gas naturale, per miscele al 5-15 % (in volume) di  $H_2$  non sono necessarie modifiche sostanziali, che invece si rendono obbligatorie per rapporti tra 15-50% (11). Tali modifiche consistono ad esempio in maggiori capacità di compressione lungo il percorso di distribuzione o sostituzione degli apparecchi domestici. Numerosi studi sul trasporto tramite gasdotti di miscele idrogeno-gas naturale hanno dimostrato come attraverso la miscelazione si riduce l'attrito sulle condotte e aumenta la portata volumetrica, dall'altro lato però aumentando il rapporto di miscelazione le prestazioni dei compressori centrifughi diminuiscono ed il punto ottimale di funzionamento che si instaura tra compressori e condutture si sposta verso portate volumetriche maggiori e pressioni minori. In conclusione, i benefici ottenuti attraverso la miscelazione devono essere confrontati con le complicazioni riguardanti le tubazioni, la sicurezza e le modifiche delle strumentazioni degli utilizzatori finali, proporzionali al rapporto idrogeno-gas naturale.

La prima sperimentazione in Europa della fornitura ad utenti finali della miscela idrogeno-gas naturale è stata realizzata dalla società SNAM in Italia, in

particolare a Contursi Terme in provincia di Salerno, per alimentare i processi industriali di un pastificio e un'azienda di imbottigliamento di acque minerali (15). L'inizio della sperimentazione è avvenuto ad aprile 2019 con una percentuale di idrogeno del 5% sul volume trasportato, successivamente raddoppiata al 10% nel dicembre dello stesso anno. Secondo le stime della stessa società, se si utilizzasse tale miscela in tutta la rete di metanodotti di sua proprietà, che si estendono per 41.000 km, si immetterebbero in rete ogni anno 7 miliardi di metri cubi di idrogeno, corrispondenti ai consumi di 3 milioni di famiglie e si eviterebbe l'immissione in atmosfera di circa 5 milioni di tonnellate di anidride carbonica. Sperimentazioni analoghe sono state sviluppate anche in Germania, Francia, Regno Unito, Australia e USA. In particolare, in Francia la società ENGIE sta testando una miscela al 20% in idrogeno per l'alimentare i fabbisogni energetici di 200 abitazioni e una flotta di 50 autobus a Capelle-la-Grande nel distretto di Dunkerque.



## CAPITOLO 2

### TECNOLOGIE DI GENERAZIONE DI POTENZA DALL' IDROGENO

#### 2.1 INTRODUZIONE

Al giorno d'oggi l'idrogeno è impiegato prevalentemente nell'industria della raffinaria e in quella chimica, con altri settori come quello energetico e dei trasporti che, secondo il rapporto del *Fuel Cells and Hydrogen Observatory (FCHO)* (16) (dall'analisi svolta nei paesi UE, EFTA e nel Regno Unito), concorrono solamente per una quota inferiore al 5% del totale. Nella raffinaria l'idrogeno è utilizzato per processi di cracking idrogenante e idrodesolforazione. In campo chimico l'idrogeno è maggiormente impiegato per la produzione di ammoniaca e in parte minore anche nell'ottenimento di metanolo, cicloesano, aniline ecc. Altri impieghi che vedono il coinvolgimento dell'idrogeno sono la di produzione di metalli e acciai, la manifattura del vetro, l'industria alimentare, la generazione di energia e i trasporti. Nel settore energetico, sul quale il presente elaborato intende focalizzarsi, l'idrogeno può essere convertito in energia all'interno di celle a combustibile o camere di combustione facenti parte, o meno, di turbine a gas. Obiettivo di questo capitolo è l'approfondimento delle suddette tecnologie di generazione energetica.

## 2.2 CELLE A COMBUSTIBILE

Una cella a combustibile è un dispositivo in grado di convertire l'energia chimica di un combustibile, come idrogeno, metanolo o gas naturale, in energia elettrica. Nel caso dell'idrogeno, gli unici prodotti delle reazioni che avvengono al suo interno, oltre all'elettricità, sono acqua e calore. Si tratta perciò di una tecnologia potenzialmente non inquinante sotto il punto di vista delle fasi operative (non si possono trascurare le emissioni derivanti dalla produzione dell'idrogeno in ingresso) perché non emette CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> o idrocarburi. Il range di applicazione delle celle a combustibile è molto ampio, possono infatti essere connesse in serie nei cosiddetti *stack* per raggiungere la potenza desiderata ed essere utilizzate sia come dispositivi portatili a bassa tensione sia come impianti di generazione con taglie fino a qualche megawatt. Di conseguenza il loro utilizzo si presta ad una molteplicità di settori come quello dei trasporti, dell'industria ed il residenziale. Rispetto alle tradizionali tecnologie basate sulla combustione, le celle a combustibile hanno meno parti in movimento, sono più silenziose e possono trasformare l'energia chimica dei combustibili direttamente in elettricità con rendimenti maggiori, eccedenti anche il 60% (rispetto ad un massimo di circa 42% per una turbina a gas o 35-40% per un motore endotermico). Per queste ragioni nell'ultimo decennio le attività di R&D connesse alle celle a combustibile sono cresciute di anno in anno.

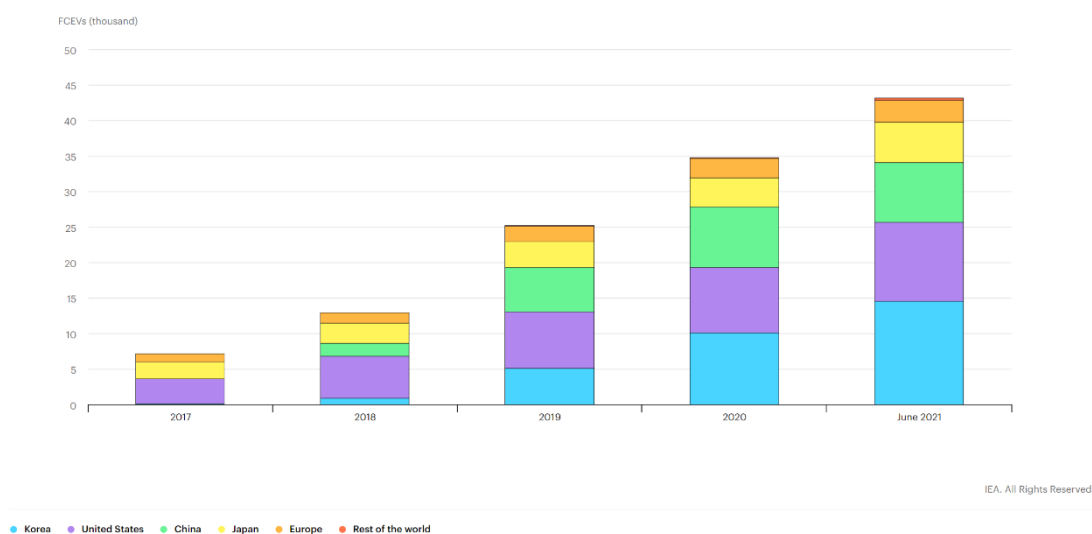


Figura 11: Crescita delle forniture di veicoli elettrici a celle a combustibile alimentati ad idrogeno (17)

Nel settore automobilistico privato in meno di quattro anni gli stock di FCEV (veicoli elettrici a celle a combustibile) sono passati da poco più di 5000 veicoli a quasi 45000 (17). I dati si riferiscono a tutto il mondo, tuttavia la stragrande maggioranza di tali elementi appartiene a Corea, USA, Cina e Giappone. Nel settore energetico l'interesse nelle celle a combustibile stazionarie è in continua crescita da più di un decennio, nel 2018 la capacità installata in tutto il mondo ammontava a circa 360000 unità per un totale di 1.6 GW, tuttavia la maggior parte degli impianti utilizzava gas naturale come combustibile, solamente una piccola frazione, circa 70 MW, era alimentata da idrogeno (18). Anche in questo caso i paesi in cui è presente la maggior diffusione sono Giappone, Germania, Korea e USA, per i primi due si tratta principalmente di impianti di cogenerazione residenziali, mentre per gli altri di impianti cogenerativi o di supporto in campo industriale. Considerando solamente gli impianti di taglia superiore ai 200 kW, a fine del 2017 era circa di 850 MW la capacità globale installata (19). Delle tipologie di celle a combustibile esistenti (analizzate nei paragrafi successivi) erano tre a spartirsi il mercato: le celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC), quelle a ossidi solidi (SOFC) e quelle ad acido fosforico (PAFC). Nei grafici di *Figura 12* si evidenzia l'andamento crescente delle capacità installate nel decennio 2007-2017.

Negli anni successivi, fino ai dati stimati per il 2021, le spedizioni di celle a combustibile sono andate aumentando, superando i 2 GW di capacità totale. Suddividendo l'analisi per tipo di applicazione, dai dati riferiti al periodo 2017-2020, le spedizioni di celle destinate al settore dei trasporti sono cresciute in capacità del 130%, mentre quelle progettate per l'utilizzo stazionario hanno visto un incremento del "solo" 46%. Diverso è invece il discorso per le celle a combustibile di tipo portatile, che attualmente occupano una nicchia del settore e la loro domanda globale rimane costante a qualche centinaio di megawatt (16).

A controbilanciare gli aspetti positivi discussi in precedenza le celle a combustibile tuttora hanno ancora una vita utile breve se comparata ad una turbina a gas e normalmente la potenza in uscita è minore (qualche decina di megawatt nel caso delle celle a combustibile contro centinaia di megawatt per le turbine). Allo stato delle cose questi sistemi sono più adatti per una generazione di tipo distribuito, la fornitura di potenza di back-up e la produzione di elettricità per utenze non connesse alla rete.

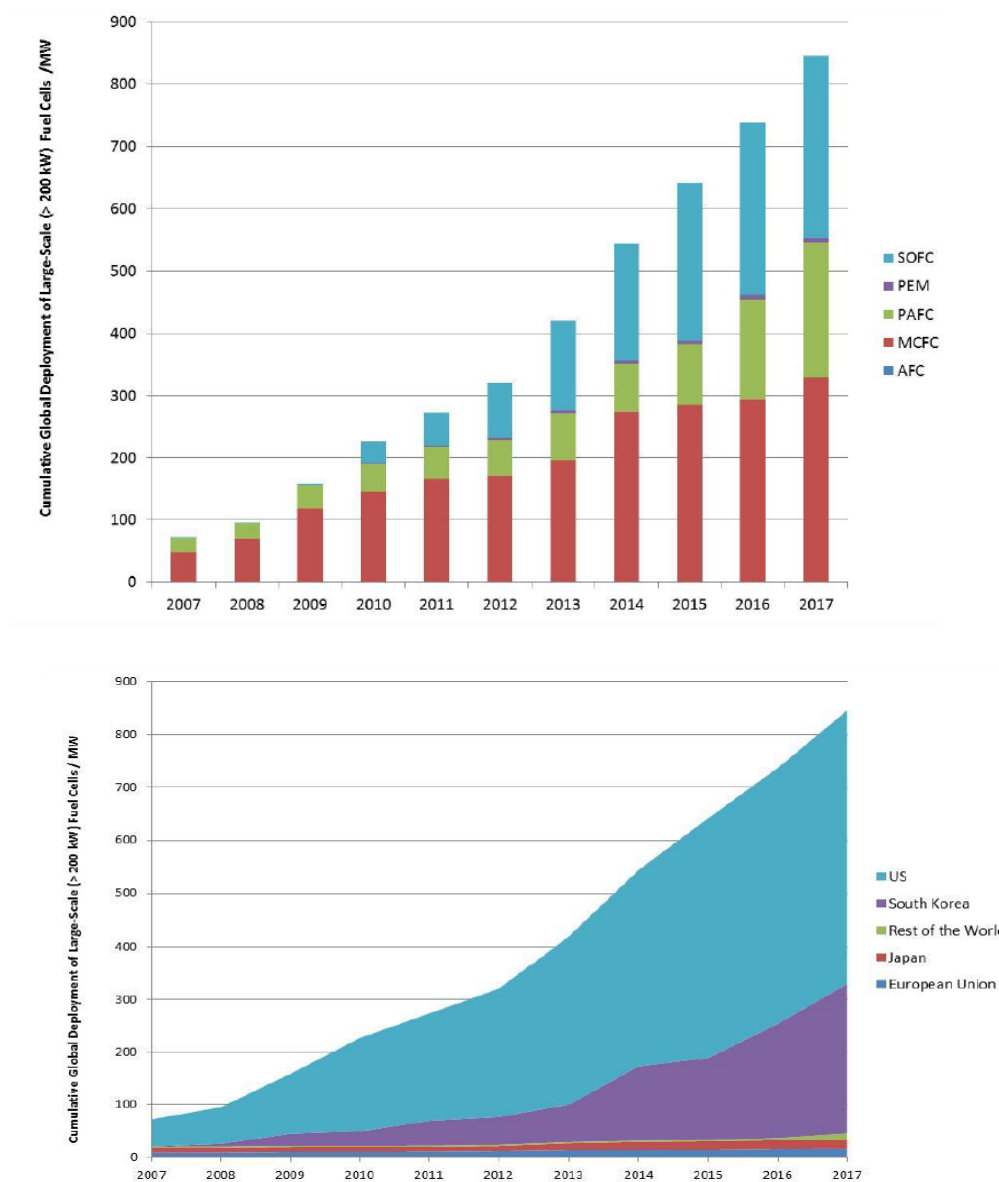


Figura 12: Capacità installata [MW] di impianti a celle a combustibile con potenza superiore a 200 kW, nel decennio 2007-2017. In alto: suddivisione per tecnologia. In basso: suddivisione per regione geografica. (19)

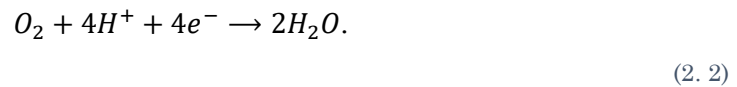
### 2.2.1 Funzionamento della cella a combustibile

Una cella a combustibile è un sistema simile ad una batteria in quanto genera energia elettrica attraverso un processo elettrochimico, rispetto a quest'ultima però può funzionare in maniera continua perché alimentata da fonti esterne (un combustibile ed un comburente) e non è soggetta quindi a processi di carica-scarica. Per semplicità si può idealizzare il sistema come composto da due elettrodi, anodo e catodo, tra i quali è interposto un elettrolita.

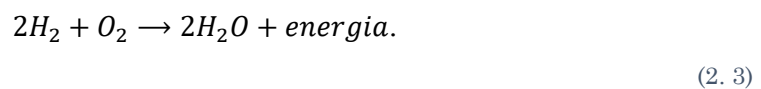
Si immagina di mettere a contatto due molecole di idrogeno sull'interfaccia anodo-elettrolita e una molecola di ossigeno sull'interfaccia catodo-elettrolita (Figura 13). Sul lato dell'anodo ogni molecola di idrogeno è separata in due ioni  $H^+$  e due elettroni (ossidazione):



gli ioni  $H^+$  (cationi) si diffondono attraverso l'elettrolita, mentre gli elettroni rimangono sull'interfaccia, come risultato dal lato dell'anodo si ha un condensatore carico. Dall'altro lato la molecola di ossigeno cattura i quattro ioni  $H^+$  che hanno attraversato l'elettrolita e quattro elettroni dal metallo dell'elettrodo (ad esempio platino che funge da catalizzatore). Il risultato della cattura è la formazione di due molecole di acqua (riduzione):



La perdita dei cationi di idrogeno nell'elettrolita carica negativamente il lato dell'interfaccia corrispondente, mentre la rimozione degli elettroni dal Pt lo carica positivamente. Conseguentemente anche sul lato dell'anodo si ha un condensatore carico e tra anodo e catodo si sviluppa una differenza di potenziale chiamata *tensione a circuito aperto* (OCV), grazie a quest'ultima gli elettroni liberati nell'anodo creano una corrente nel circuito esterno collegato tra i due elettrodi. L'energia generabile dalla cella dipende dalla variazione dell'energia libera di Gibbs che avviene durante le reazioni chimiche mostrate in precedenza, le quali si possono anche riassumere con la reazione generale:



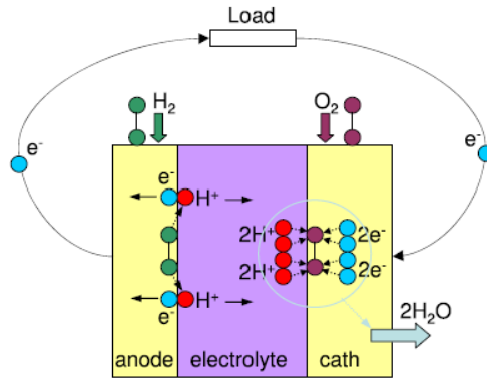


Figura 13: Schematizzazione del processo elettrochimico che avviene all'interno della cella a combustibile (20)

### Termodinamica della cella a combustibile

L'ultima equazione rappresenta la reazione di combustione diretta idrogeno-ossigeno. Per ogni reazione che si sviluppa a temperatura e pressione costanti (nel caso delle celle a combustibile la temperatura durante il processo cresce poiché le reazioni sono esotermiche, tuttavia tale calore è estratto per mantenere l'efficienza costante e per essere riutilizzato) vale la seguente equazione:

$$\Delta H = T\Delta S + \Delta G,$$

(2. 4)

dove  $\Delta H$  è la variazione di entalpia nella reazione,  $T$  è la temperatura in scala Kelvin,  $\Delta S$  la variazione di entropia e  $\Delta G$  la variazione dell'energia libera di Gibbs che può essere sfruttata come lavoro utile. Nella reazione diretta di combustione  $\Delta H$  si trasforma in calore ( $\Delta Q$ ) perciò per ottenere lavoro è necessario usare una macchina termica. Nelle celle a combustibile la separazione spaziale delle due semi-reazioni consente la conversione diretta di  $\Delta G$  in energia (20). Dal punto di vista pratico quello che differenzia maggiormente le due tecnologie è la differenza tra i rendimenti raggiungibili, per una macchina termica l'efficienza teorica limite è quella di Carnot, che dipende dai valori estremi di temperatura del processo. In teoria il 100% del rendimento è raggiungibile solo se la temperatura minore è pari allo zero assoluto o se quella maggiore tende ad infinito, nella pratica i rendimenti massimi superano di qualche punto il 40%.

L'efficienza di una cella a combustibile è invece calcolata dal rapporto:

$$\varepsilon_{therm} = \Delta G / \Delta H , \quad (2. 5)$$

dove  $\Delta H$  è la variazione di entalpia nella reazione di ossidazione del combustibile. Come mostrato dalla Figura 14 i rendimenti ottenibili da una cella a combustibile a idrogeno possono essere doppi rispetto a quelli riferiti al ciclo di Carnot di un motore termico.

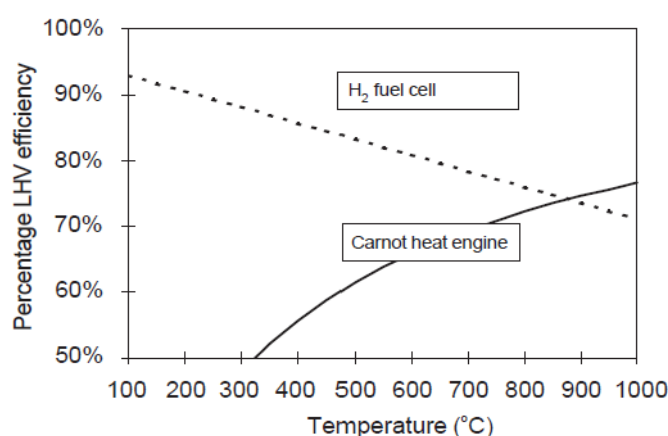


Figura 14: Confronto tra rendimenti (su base potere calorifero inferiore) di una cella a combustibile idrogeno/aria e di un motore termico in funzione della temperatura. (39)

Teoricamente ogni reazione di combustione può essere divisa in due semi-reazioni elettrochimiche e perciò ogni combustibile potrebbe essere utilizzato in una cella a combustibile per la conversione diretta dell'energia chimica in esso contenuto in elettricità. In questi sistemi  $\Delta G$  e  $V_{oc}$  sono correlati dalla seguente relazione:

$$V_{oc} = -\Delta G / n_e F , \quad (2. 6)$$

( $V_{oc}$  in alcune trattazioni può essere anche indicato con  $E^0$ ), dove  $n_e$  è il numero di elettroni trasferiti per mole di combustibile (ad esempio nelle celle ad elettrolita polimerico  $n_e=2$ , in quelle a metanolo diretto  $n_e=6$ ) e  $F$  è la costante di Faraday ( $F=96485,3365 \text{ Cmol}^{-1}$ ). Nello stato di riferimento ( $25^\circ\text{C}$ ,  $1\text{atm}$ )  $\Delta G= -237.14 \text{ kJ/mol}$ , perciò il potenziale a circuito aperto è approssimativamente  $1.23 \text{ V}$  (21). Dall'equazione inversa:

$$|\Delta G| = n_e F V_{oc} , \quad (2. 7)$$

che è espressione dell'energia elettrostatica contenuta in un condensatore con carica  $n_e F$  e potenziale  $V_{oc}$ , l'energia libera di Gibbs non dipende dal percorso tra stato iniziale e finale della reazione, ma dipende dalla concentrazione delle specie nei suddetti stati. È possibile rappresentare lo OCV in funzione delle variazioni della concentrazione di reagenti e prodotti. Dalla termodinamica:

$$dG = -SdT + VdP , \quad (2. 8)$$

in condizioni isotermitiche  $dT=0$  quindi l'equazione si riduce a:

$$dG = VdP . \quad (2. 9)$$

Usando la legge dei gas ideali  $PV = mRT$  e sostituendo nella precedente:

$$dG = mRT \frac{dP}{P} = RTd(\ln P^m) , \quad (2. 10)$$

dove  $m$  è il numero di moli del reagente e integrando quest'ultima a partire dallo stato di riferimento ( $P^0=1.01325$  bar,  $T^0=298$  K):

$$G = G^0 + RT \ln \left( \left( \frac{P}{P^0} \right)^m \right) \cong G^0 + RT^0 \ln \left( \left( \frac{c}{c^0} \right)^m \right) , \quad (2. 11)$$

con  $c$  concentrazione molare del reagente, si nota che l'energia libera di Gibbs cresce logicamente con la concentrazione delle specie. L'approssimazione è possibile considerando il processo isotermito ( $T=T^0$ ) e la legge dei gas ideali nella forma  $P = cRT$ . Riferendosi alla reazione complessiva bisogna sommare i contributi delle semi-reazioni che restituiscono:

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT^0 \ln \left( \frac{\tilde{c}_{H_2} \sqrt{\tilde{c}_{ox}}}{\tilde{c}_w} \right) , \quad (2. 12)$$

dove  $\tilde{c} = c/c^0$  è la concentrazione molare normalizzata della rispettiva specie.

Dividendo la precedente equazione per  $2F$  si ottiene l'equazione di Nernst (20):

$$V_{oc} = V_{oc}^0 + \frac{RT^0}{2F} \ln \left( \frac{\tilde{c}_{H_2} \sqrt{\tilde{c}_{ox}}}{\tilde{c}_w} \right) . \quad (2. 13)$$

Quest'ultima è una delle più importanti e più usate equazioni termodinamiche per la determinazione del potenziale elettrochimico delle diverse celle a combustibile.

Finora abbiamo considerato le reazioni all'interno del sistema come isoterme e questa approssimazione è lecita fin tanto che il calore prodotto è estratto, tale operazione è fondamentale in quanto la tensione a circuito aperto è funzione anche della temperatura. Per mettere in relazione le due grandezze consideriamo le reazioni a pressione costante, si può scrivere:

$$dG = -SdT , \quad (2.14)$$

successivamente, integrando la precedente a partire dallo stato di riferimento (con l'assunzione che l'entropia sia indipendente dalla temperatura, valida poiché la differenza  $T - T^0$  è trascurabile) si trova:

$$G = G^0 - S(T - T^0) . \quad (2.15)$$

Scrivendo quest'ultima per gli stati iniziale e finale e facendo la differenza si ottiene:

$$\Delta G = \Delta G^0 - \Delta S(T - T^0) , \quad (2.16)$$

infine, dividendo entrambi i membri per  $n_e F$ :

$$V_{oc} = V_{oc}^0 + \frac{\Delta S}{n_e F} (T - T^0) . \quad (2.17)$$

Si evince quindi che, con le opportune approssimazioni, la dipendenza che lega lo OCV con la temperatura è lineare. È importante evidenziare che nella cella a combustibile ad idrogeno  $\Delta S < 0$  perciò aumentando la temperatura la tensione a circuito aperto diminuisce, in ogni caso questo decremento è piccolo (circa  $10^{-3}$  V/K) poiché il denominatore  $n_e F$  è di tre ordini di grandezza superiore al numeratore.

### Efficienza della cella a combustibile

Per il calcolo dell'efficienza totale della conversione in elettricità dell'energia chimica, contenuta nel combustibile in ingresso alla cella (idrogeno in questa analisi), bisogna prima definire tre diverse efficienze:

- Efficienza reversibile, è l'efficienza teorica enunciata in precedenza, che per una cella a combustibile di tipo PEMFC operante con  $H_2/O_2$ , nello stato di riferimento, raggiunge il valore di 83% (dati  $\Delta G = -273.3 \text{ kJ/mol}$  e  $\Delta H = -286 \text{ kJ/mol}$ ):

$$\eta_r = \Delta G / \Delta H \quad (2.18)$$

- Efficienza di tensione, il rapporto tra la tensione alla data densità di corrente e la tensione a circuito aperto:

$$\eta_v = V(j) / V_{oc} \quad (2.19)$$

- Efficienza di corrente, il rapporto tra la densità di corrente misurata e quella teorica:

$$\eta_i = i_f / i_t \quad (2.20)$$

Il prodotto delle precedenti è chiamato efficienza totale (21):

$$\eta = \eta_r \eta_v \eta_i \quad (2.21)$$

### Perdite di potenziale

Le relazioni descritte fino a questo punto si riferiscono solamente alla termodinamica delle specie coinvolte nella reazione, tuttavia quando induciamo una corrente nella cella le reazioni si distanziano dallo stato di equilibrio e le proprietà dell'ambiente in cui avvengono entrano in gioco. Quando la corrente è nulla  $V_{cell} = V_{oc}$ , al momento della connessione di un carico esterno la corrente  $I$  indotta nella cella fa diminuire  $V_{cell}$  di un valore chiamato *perdita di tensione*  $V_{loss}(I)$ . Quest'ultimo è la somma di tre contributi principali: le perdite di attivazione, le perdite ohmiche e le perdite per i fenomeni del trasporto di massa.

Le perdite di attivazione sono causate dall'energia di attivazione necessaria per lo sviluppo delle reazioni elettrochimiche negli elettrodi, dipendono dalle reazioni stesse, dal materiale, dalla microstruttura del catalizzatore e dalla densità di corrente. Le perdite ohmiche sono causate dalla resistenza ionica nell'elettrolita e negli elettrodi, dalla resistenza nei contatti, dai materiali, dalla geometria, dalla temperatura e sono proporzionali alla densità di corrente. Infine, le perdite legate al trasporto di massa dipendono fortemente dalla densità di corrente, dall'attività dei reagenti e dalla struttura degli elettrodi. L'insieme di questi fattori determina la formazione di un sovrapotenziale (o polarizzazione) rispetto a quello ideale a circuito aperto che diminuisce la tensione utile come mostrato dalla curva di attivazione/polarizzazione (o curva V/I) di Figura 15.

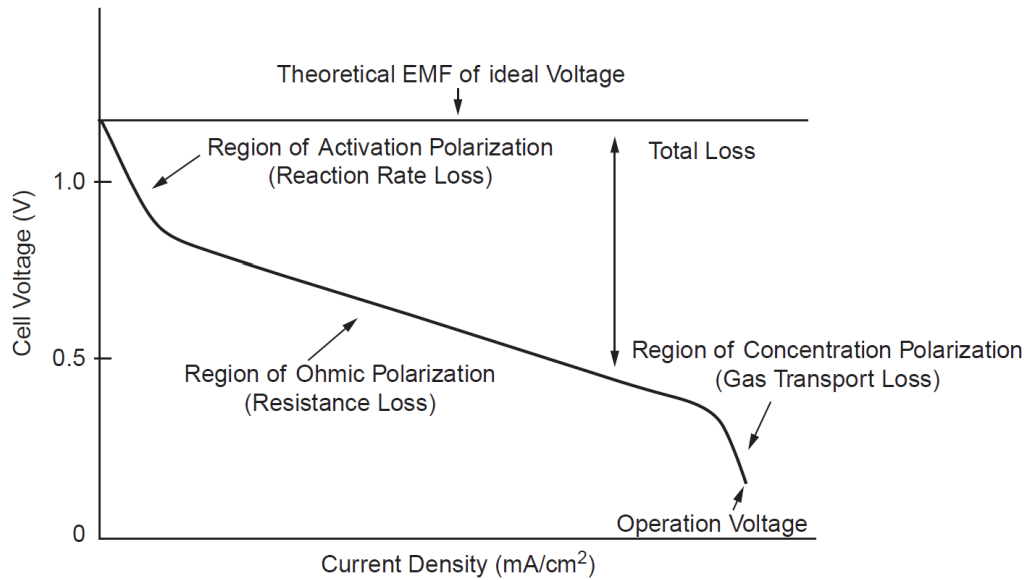


Figura 15: Curva V/I o attivazione/polarizzazione di una cella a combustibile (21)

Questa curva è la rappresentazione grafica dell'equazione di Butler-Volmer (21):

$$i = i_+ - |i_-| = i_0 \left( \exp \left[ \frac{\alpha z F}{RT} \eta_D \right] - \exp \left[ -\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta_D \right] \right), \quad (2.22)$$

dove  $i$  è la densità di corrente [ $A/cm^2$ ],  $i_0$  è la densità di corrente di scambio [ $A/cm^2$ ],  $i_+$  è la densità di corrente parziale anodica [ $A/cm^2$ ],  $i_-$  è la densità di corrente parziale catodica [ $A/cm^2$ ],  $\alpha$  è il fattore di simmetria relativo alle reazioni di anodo e catodo,  $z$  è il numero di elettroni trasferiti durante le reazioni,  $F$  è la costante di Faraday [ $C/mol$ ] e  $\eta_D$  è la sovratensione del trasferimento di carica [ $V$ ]. La densità di corrente di scambio è la corrente in corrispondenza di  $\eta_D = 0$  ed è una misura

della velocità con la quale si raggiunge l'equilibrio della reazione. L'espressione di  $\eta_D$  in forma semi-logaritmica prende il nome di equazione di Tafel (21):

$$\eta_D = -\frac{RT}{\alpha z F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha z F} \ln i . \quad (2. 23)$$

La sovratensione relativa alle perdite ohmiche è linearmente dipendente dalla resistenza (21):

$$\eta_{ohm} = i_{eff} R_{ohm} \quad (2. 24)$$

con  $i_{eff}$  densità di corrente effettiva [A/cm<sup>2</sup>] e  $R_{ohm}$  resistenza totale degli elementi della cella [ $\Omega$ ].

I trasporti di massa sono dovuti alla diffusione delle specie descritta dalla legge di Fick, che in una dimensione e con l'assunzione di un andamento lineare della concentrazione può essere scritta come (21):

$$n_i = D \frac{(c_0 - c_s)}{\delta} \quad (2. 25)$$

con  $n_i$  flusso della specie-i [mol/s],  $c_0$  concentrazione di massa [mol/dm<sup>3</sup>],  $c_s$  concentrazione superficiale [mol/dm<sup>3</sup>],  $\delta$  spessore dello strato diffusivo [cm] e  $D$  coefficiente di diffusione [cm<sup>2</sup>/s].

La sovratensione dovuta alla concentrazione relativa ai trasporti di massa si calcola come (21):

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_s}{c_0} \quad (2. 26)$$

che combinata con la legge di Fick precedente può essere riscritta come (21):

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{zF} \ln \left( 1 - \frac{i\delta}{zF D c_0} \right). \quad (2. 27)$$

Concludendo, il potenziale a disposizione al netto delle perdite si calcola come segue, distinguendo separatamente i sovrapotenziali dovuti al trasferimento di carica e alla concentrazione di anodo e catodo:

$$\eta_A = \eta_{D,A} + \eta_{Conc,A} \quad (2. 28)$$

$$\eta_C = \eta_{D,C} + \eta_{Conc,C} \quad (2.29)$$

$$V = V_{oc} - \eta_A - \eta_C - \eta_{ohm} . \quad (2.30)$$

### Fonti di calore nella cella a combustibile

I processi cinetici e di trasporto di massa all'interno della cella a combustibile dipendono dalla temperatura, locali variazioni di quest'ultima cambiano la velocità delle reazioni elettrochimiche, la diffusione dei reagenti e spostano il punto di equilibrio liquido-vapore. La gestione del calore generato nel processo è dunque un aspetto prioritario, specialmente negli stack di grandi dimensioni, dove la densità dei molteplici elementi connessi in serie ritarda la rimozione del calore. Generalmente il riscaldamento delle celle è dovuto al calore generato dalle reazioni elettrochimiche e da quello dissipato per effetto Joule dalle correnti. La cella a combustibile supporta due tipi di correnti: la corrente elettronica nella fase carboniosa dello strato diffusivo (GDL, vedi sottocapitolo successivo) e nello strato catalitico (CL, vedi sottocapitolo successivo) e la corrente protonica nell'elettrolita e nella fase elettrolitica dispersa nello CL. In quest'ultimo la conducibilità elettronica della fase carboniosa è molto più grande di quella protonica nella fase elettrolitica, dato che le rispettive densità di corrente massime sono uguali e il calore dissipato per effetto Joule è maggiore nella fase elettrolitica. Inoltre, poiché la conduttività protonica nello CL è molto più piccola di quella della membrana elettrolitica, la dissipazione di corrente è maggiore nello strato catalitico. Considerando infine che il calore associato alle reazioni elettrochimiche è rilasciato nello CL si conclude che gli strati catalitici che rivestono gli elettrodi sono le maggiori fonti di calore all'interno della cella a combustibile.

Dalla termodinamica, il calore rilasciato dalla reazione di ossido-riduzione dell'idrogeno è  $T\Delta S$ . La variazione di entropia è funzione di pressione e temperatura, ma assumendo che la pressione rimanga pressoché costante si può scrivere:

$$\begin{aligned} \Delta S(T) &= \Delta S_0 + \int_{T_0}^T \frac{(c_{p,w} - c_{p,ox})}{T} dT \\ &\approx \Delta S_0 + (c_{p,w} - c_{p,ox}) \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \end{aligned} \quad (2.31)$$

dove  $\Delta S_0 = \Delta S(T_0)$  e  $c_{p,w}$ ,  $c_{p,ox}$  sono i calori specifici di acqua e ossigeno (20).

Sperimentalmente si è osservato che nel range di temperatura delle celle a combustibile a bassa temperatura, nel membro di destra dell'equazione il secondo termine è trascurabile rispetto al primo. Altra semplificazione è fatta considerando che la variazione di entropia dovuta alla creazione di nuove molecole (acqua in questo caso) è molto più grande di quella dovuta ad un aumento di temperatura, perciò si assume  $\Delta S = \Delta S_0 = \text{cost}$ . Il contributo termodinamico alla generazione di calore nella cella si può allora esprimere come:

$$R_S = \frac{T\Delta S}{4F} Q \quad (2.32)$$

con  $Q$  carica protonica consumata nella reazione per unità di volume [ $A/cm^3$ ] (20). La corrente protonica che si genera all'anodo e si propaga attraverso la fase elettrolitica, per raggiungere la superficie catalitica al catodo deve superare la differenza di potenziale tra CL ed elettrolita. Questo salto di potenziale genera il così detto riscaldamento irreversibile:

$$R_\eta = \eta^c Q \quad (2.33)$$

con  $\eta^c$  differenza di potenziale [V] (20).

Il calore generato dovuto alla potenza dissipata per effetto Joule è calcolato come:

$$R_J = \frac{j_e^2}{\sigma_e} + \frac{j_p^2}{\sigma_t} \quad (2.34)$$

dove  $j_e$  e  $j_p$  sono le densità di corrente elettronica e protonica [ $A/cm^2$ ] e  $\sigma_e$ ,  $\sigma_t$  sono la conducibilità elettronica della fase carboniosa e protonica nella fase elettrolitica [ $1/\Omega cm$ ] (20).

Concludendo, la totale generazione di calore che avviene nelle regioni catalitiche della cella a combustibile è data da (20):

$$R_S + R_\eta + R_J = \left( \frac{T\Delta S}{nF} + \eta^c \right) Q + \frac{j_e^2}{\sigma_e} + \frac{j_p^2}{\sigma_t}. \quad (2.35)$$

In sintesi, sebbene il potenziale di cella diminuisca al crescere della temperatura, vi sono altre conseguenze positive come: riduzione di tutte le polarizzazioni in quanto aumenta la conducibilità dell'elettrolita e migliorano i fenomeni di

trasporto e la cinetica delle reazioni, cresce la tolleranza alle impurità presenti nel gas in ingresso. Per questi motivi, come esposto nel sottocapitolo 2.2.4, le celle ad alte temperature hanno rendimenti elettrici maggiori rispetto a quelle a bassa temperatura. Anche l'aumento della pressione ha effetti benefici poiché migliora il trasporto e la solubilità dei gas nell'elettrolita e riduce le perdite degli elettroliti liquidi alle alte temperature. Di contro, ad alte temperature e pressioni crescono i fenomeni di corrosione, degradazione di catalizzatori ed elettrolita e perciò la vita utile della cella a combustibile diminuisce.

### 2.2.2 Struttura della cella a combustibile

Al fine di elencare e descrivere i componenti che costituiscono la struttura di una cella a combustibile prendiamo come riferimento le celle ad elettrolita polimerico (PEMFC).

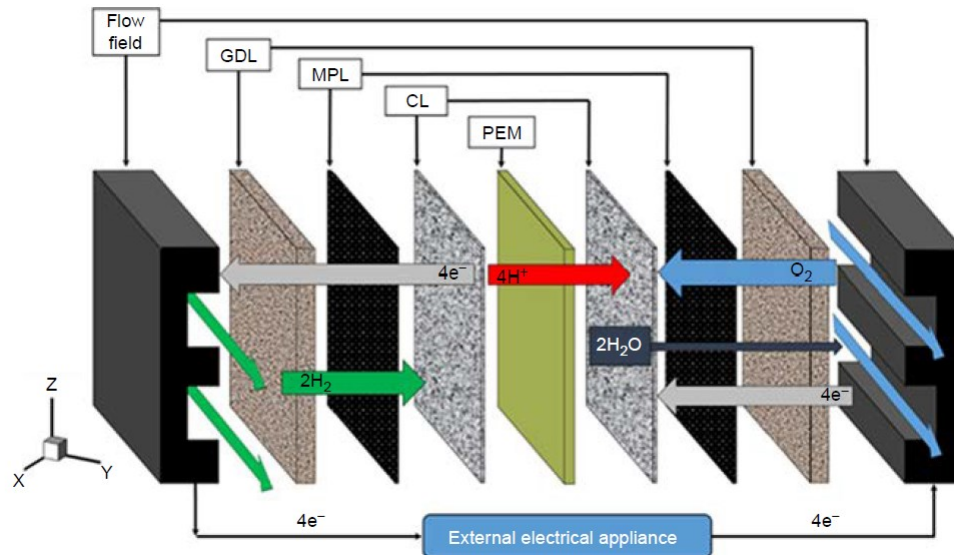


Figura 16: Componenti di una cella a combustibile di tipo PEM (21)

Il cuore di quest'ultime è chiamato *assemblato membrana/elettrodo (MEA)* e comprende la membrana ad elettrolita polimerico ed i due elettrodi ai suoi lati. Ad entrambe le estremità si trovano poi i piatti bipolari, usati per distribuire i reagenti all'interno della cella.

#### Strato diffusivo

Lo strato in cui avviene il trasporto dei gas e dell'acqua prodotta è indicato come GDL. Consiste a sua volta in due substrati principali: uno macroporoso (MPS) ed un microporoso (MPL). Il primo si trova a contatto con il piatto bipolare e diffonde i reagenti gassosi attraverso un *carbon paper* od un *carbon cloth*. Il secondo in genere è utilizzato per ridurre la resistenza del contatto tra lo strato catalitico ed il GDL e fornisce resistenza strutturale al CL stesso. L'ottimizzazione delle prestazioni delle celle a combustibile passa anche dalla scelta delle proprietà dello strato di diffusione dei gas come: porosità, dimensione dei pori, permeabilità, bagnabilità, conducibilità termica ed elettrica. Poiché il GDL è un mezzo poroso all'interno del quale i reagenti gassosi e l'acqua si diffondono, la permeabilità è

un aspetto cruciale, quest'ultima diminuisce all'aumentare della concentrazione del carbonio che ne compone la struttura. È scelto il carbonio in quanto fornisce buona conducibilità elettrica, permeabilità ai gas oltre che elasticità e durabilità. Tuttavia, poiché i pori del GDL non possono essere ostruiti dall'acqua, la struttura MPL è idrorepellente grazie all'inserimento di polimeri idrofobici come il PTFE.

### Strato catalitico

Il CL è uno strato che riveste gli elettrodi con lo scopo di accelerare la cinetica delle reazioni di ossidazione e riduzione di idrogeno ed ossigeno. I materiali più efficaci ed utilizzati sono i metalli nobili, platino su tutti, tuttavia gli alti costi ad esso associati spingono la ricerca su nuove alternative più economiche. I catalizzatori usati nelle celle di tipo PEM possono essere classificati come: catalizzatori al platino, catalizzatori modificati al platino e catalizzatori senza platino. I primi hanno un indice di riduzione dell'ossigeno (ORR) più elevato. Nei secondi il platino è legato ad altri metalli come Ru, Cu, Cr, Ni o Co, mentre gli ultimi sono realizzati con metalli non nobili e composti organo-metallici con indice ORR non confrontabile con quello dei catalizzatori in platino. La struttura dello strato catalitico è composta da un materiale di supporto che accoglie le nanoparticelle catalitiche, il tutto è tenuto assieme da un film in materiale polimerico contenente ioni (ionomero). Il materiale impiegato come supporto dev'essere resistente alla corrosione e deve facilitare il trasporto di massa e di elettroni. I materiali carboniosi sono i più utilizzati in quanto possiedono alta conducibilità elettrica, hanno larga disponibilità e bassi costi. I parametri dello CL più critici, che influenzano le prestazioni della cella a combustibile sono: la frazione volumetrica dello ionomero, il carico di platino e le dimensioni delle particelle, il tipo di supporto. Dall'esperienza maturata in laboratorio il valore ottimale per le dimensioni delle nanoparticelle di platino è di 4 nm, mentre la frazione volumetrica di ionomero ideale risiede tra il 45% ed il 55%. Come per il GDL, anche nello strato catalitico è necessario l'uso di un polimero idrofobico per impedire il ristagno dell'acqua nelle sedi del catalizzatore. Lo CL è un elemento delicato della cella a combustibile in quanto soffre di degradazione, specialmente dovuta a corrosione del carbonio, rapide variazioni di tensione, eccessiva esposizione all'ossigeno, continua esposizione ai gas reagenti.

## Elettrolita

Il compito dell'elettrolita è quello di condurre i cationi  $H^+$  liberatisi all'anodo verso il catodo, dunque, la proprietà più importante di questa membrana è la conduttività protonica. Nelle celle a combustibile di tipo PEM tale elemento è un elettrolita polimerico con spessori che vanno all'incirca dai 50  $\mu m$  ai 125  $\mu m$ . Il primo materiale ad essere utilizzato per questo scopo è il Nafion, un fluoropolimero costituito da tetrafluoroetilene sulfonato. Nelle celle PEMFC tradizionali, operanti a temperatura inferiori ai 100°C (LT-PEMFC) il meccanismo di conduzione protonica è strettamente dipendente dal contenuto d'acqua della membrana. La necessità di umidificare l'ambiente della PEM è un vincolo importante per questa tipologia di celle a combustibile, tutto il sistema sarebbe più compatto ed economico se la membrana potesse lavorare senza presenza di acqua (21). Nelle nuove generazioni di PEMFC ad alte temperature, attorno ai 200°C (HT-PEMFC), nuove tipologie di polimeri sono testati per operare senza la presenza di una fase acquosa, tuttavia l'umidificazione contribuisce ad aumentarne la conduttività. Le proprietà di maggior rilievo che deve possedere una membrana elettrolitica sono: alta conduttività ionica, grande stabilità chimica, buona resistenza meccanica, facilità di produzione e costi contenuti. Anche se il Nafion è tutt'ora il materiale preferito, presenta degli svantaggi, uno su tutti è non poterlo utilizzare per temperature superiori ai 90°. Due attuali alternative a quest'ultimo sono il polietere etere chetone sulfonato (SPEEK) e i polimeri polibenzimidazoli (PBI) dopati con acido fosforico.

## Piatti bipolari

Si tratta di piastre a contatto con lo strato diffusivo GDL che sono responsabili della distribuzione omogenea dei reagenti agli elettrodi. Inoltre, conducono la corrente elettrica da una cella alla successiva all'interno di uno stack, gestiscono la distribuzione di acqua e calore prodotti e supportano fisicamente il MEA. Devono assicurare resistenza meccanica, buona conducibilità elettrica e termica, resistenza alla corrosione e idrorepellenza. Sono realizzati prevalentemente in grafite o materiali compositi polimerici a base di carbonio. Per assicurare la resistenza alla corrosione si usano rivestimenti in materiali metallici come Ti, Zr, alluminio, acciaio inossidabile o leghe di nichel. Il costo dei piatti bipolari contribuisce al 70% del costo totale di uno stack (22) ed è quindi di primaria

importanza la scelta di materiali e geometrie. Su entrambi i lati dei piatti bipolari sono ricavati i canali nei quali fluiscono i gas dall'ingresso all'uscita della cella. Le caratteristiche dei canali hanno grande peso sulle performance di questa tecnologia, la geometria ideale dovrebbe garantire buona conducibilità elettrica, basse perdite di carico, facile manifattura, grande resistenza alla corrosione, gestione efficace di acqua e calore, compattezza e leggerezza. Le geometrie dei canali di distribuzione sono: a griglia, a canali paralleli, a serpentina, a spirale e interdigitated.

### Guarnizioni

Evitano le fuoriuscite dei gas all'interno del MEA sigillando il perimetro della cella a combustibile. Sono tre gli elastomeri maggiormente utilizzati per la costruzione delle guarnizioni: fluoroelastomeri, gomme silconiche ed elastomeri a base di idrocarburi. Un buon materiale impiegato per lo scopo deve possedere grande impermeabilità, deve essere realizzato in un materiale non tossico per il catalizzatore nel caso di degrado della guarnizione e deve durare nel tempo sotto lo stress delle diverse condizioni di operatività della cella. Nella scelta dello spessore è necessario ponderare tra la resistenza elettrica di contatto che instaura tra strato diffusivo e piatto bipolare e l'adeguata sigillatura dei componenti.

### Piatti finali e collettori di corrente

A ciascuna estremità di uno stack di celle a combustibile si trovano i così detti piatti terminali il cui scopo principale è distribuire uniformemente la pressione sui componenti delle celle. Il mantenimento di una pressione uniforme è importante per ridurre le resistenze dei contatti nel MEA. Altro compito dei piatti finali è fornire isolamento termico per ridurre le perdite di calore durante le fasi operative e fornire delle migliori prestazioni nel caso di partenza a freddo.

Tra il primo e l'ultimo piatto bipolare e i piatti finali si trovano i collettori di corrente. Quest'ultimi hanno lo scopo di trasferire la corrente prodotta all'interno delle celle al circuito esterno. Le proprietà che devono possedere sono: alta conducibilità elettrica, resistenza alla corrosione, bassa conducibilità termica e leggerezza.

### 2.2.3 Tipologie di celle a combustibile

Le celle a combustibile differiscono per temperatura operativa, efficienza, applicazione e costi. Dalla classificazione che le distingue, basata sul tipo di combustibile e di elettrolita, si caratterizzano sei maggiori tipologie:

- Celle a combustibile alcaline (AFC)
- Celle a combustibile ad acido fosforico (PAFC)
- Celle a combustibile ad ossidi solidi (SOFC)
- Celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC)
- Celle a combustibile con membrana a scambio protonico (PEMFC)
- Celle a combustibile a metanolo diretto (DMFC)

#### Celle a combustibile alcaline

Le celle alcaline utilizzano come elettrolita una soluzione a base di acqua e idrossido di potassio (KOH) con concentrazione di circa 85% in peso. La presenza degli ioni ossidrilici che si muovono attraverso la soluzione consente la creazione del circuito elettrico. Il processo chimico che avviene internamente è simile ma non identico a quello illustrato per le celle di tipo PEM.

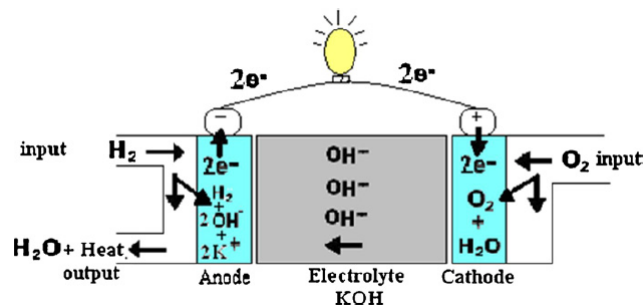
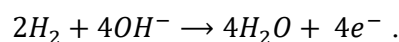


Figura 17: Cella a combustibile alcalina (40)

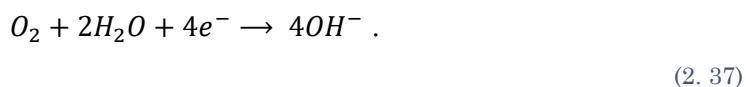
All'anodo due molecole di idrogeno gassoso si combinano con quattro ioni ossidrilici negativi e liberano altrettante molecole di acqua ed elettroni:



(2. 36)

Quest'ultimi raggiungono il catodo attraverso il circuito esterno e reagiscono con l'acqua per generare ioni  $OH^-$ . Nel catodo l'ossigeno gassoso in ingresso si combina

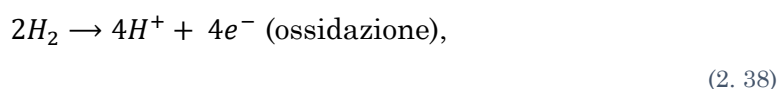
con due molecole di acqua e quattro elettroni formando altrettanti ioni ossidrile negativi:

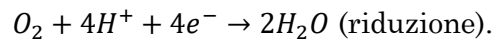


Si tratta di una tecnologia silenziosa e a bassa temperatura, poiché opera nel range tra 20-80 °C. Queste celle possono generare potenza fino a qualche decina di chilowatt in modo estremamente dinamico e adattabile al carico richiesto dall'utenza. L'efficienza elettrica può raggiungere il 70%, mentre quella di cogenerazione arriva a superare lo 80%. La struttura è più semplice rispetto a quella descritta in precedenza per le celle PEM, non necessita di piatti bipolari e di metalli nobili come catalizzatori, inoltre, unitamente al fatto che l'elettrolita è una soluzione standard di acqua e idrossido di potassio questa tipologia di celle a combustibile ha un rapporto efficienza/costo tra i più elevati. Il maggiore svantaggio è dato dalla necessità di operare con idrogeno ed ossigeno puri. La presenza di impurità come l'anidride carbonica "avvelenano" la cella causando il degrado della soluzione elettrolitica che assorbe la CO<sub>2</sub> attraverso la conversione del KOH in carbonato di potassio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). A causa di questo vincolo molto stringente le celle a combustibile AFC sono attualmente prettamente impiegate nel settore spaziale e militare, specialmente a bordo dei sottomarini, poiché oltre a generare elettricità e calore, l'acqua prodotta è resa potabile per gli equipaggi (23).

#### Celle a combustibile ad acido fosforico

Le celle ad acido fosforico utilizzano elettrodi in carbon paper e acido fosforico liquido (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) disperso in una matrice di carburo di silicio come elettrolita. La conduttività ionica dell'acido fosforico è bassa alle basse temperature, quindi questo tipo di celle a combustibile operano nel range 150-220 °C. L'efficienza elettrica supera di poco il 40%, mentre quella di cogenerazione può arrivare allo 80%. Infatti, grazie alle medio-alte temperature, il calore prodotto è utilizzato per riscaldare l'acqua o generare vapore in altri processi energetici e l'acqua può essere usata per scopi di riscaldamento. Le reazioni che avvengono rispettivamente sull'anodo e sul catodo sono le stesse viste per le celle PEM:





(2. 39)

A differenza della precedente tipologia, non necessitano di ossigeno puro in ingresso dato che l'anidride carbonica non influenza l'elettrolita e le prestazioni. Possono inoltre lavorare in cascata con sistemi di reforming di combustibili fossili, tuttavia la frazione di CO presente nel syngas in uscita dal processo a monte può avvelenare il catalizzatore (solitamente in platino). Per ovviare al problema la strategia è aumentare la tolleranza dell'anodo alle alte temperature, innalzando la temperatura il monossido di carbonio viene desorbito dal catalizzatore.

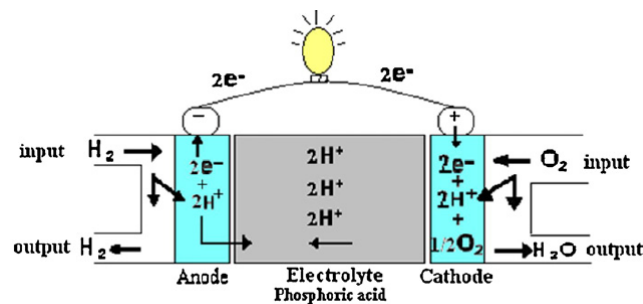


Figura 18: Cella a combustibile ad acido fosforico (40)

Il costo di capitale per la realizzazione di uno stack di questo tipo di celle è alto, dovuto alla necessità di impiegare metalli nobili come catalizzatori e di utilizzare i piatti bipolari che ovviano alla ridotta densità di corrente ottenibile operando con aria anziché ossigeno puro. Altro svantaggio è rappresentato dai lunghi tempi di start-up, da una a quattro ore escludendo l'eventuale processo di reforming del combustibile. Si tratta di una tecnologia matura, la prima tipologia di celle a combustibile ad essere messa in commercio con taglie tra 50-200 kW sfruttando il reforming del metanolo come fonte per l'idrogeno. Il principale utilizzo è per applicazioni stazionarie di tipo militare, cogenerative, in sistemi non connessi alla rete e in rifugi di emergenza.

### Celle a combustibile ad ossidi solidi

Le celle a combustibile ad ossidi solidi sono realizzate con un elettrolita di materiale ceramico di ossido metallico, il più diffuso è lo YSZ (diossido di zirconio rivestito con ittrio). In queste celle, a differenza delle altre tipologie, sono gli ioni  $O_2^-$  a diffondersi attraverso l'elettrolita. Il catodo è composto anch'esso dal materiale ceramico, così come l'anodo che tipicamente è fatto di cermet (un

composto metallo-ceramico). Si tratta di una tecnologia ad alta temperatura e alto rendimento, rispettivamente con range tra i 600-1000°C e 60% di efficienza elettrica che arriva fino a 80% in sistemi cogenerativi.

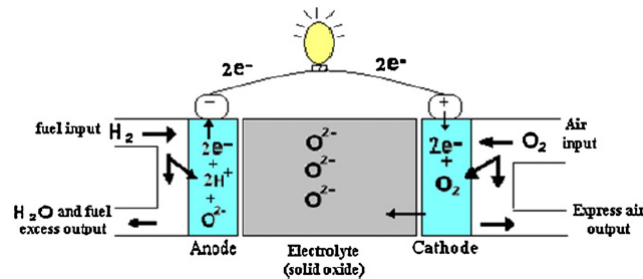


Figura 19: Celle a combustibile ad ossidi solidi (40)

Le reazioni elettrochimiche che avvengono rispettivamente su anodo e catodo sono:



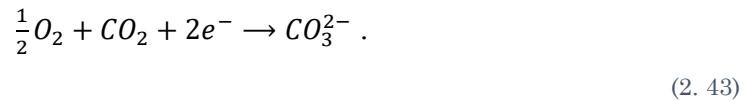
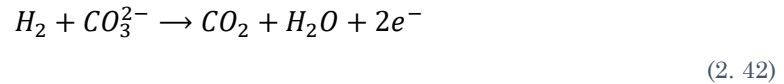
Esistono due distinti tipi di strutture per le celle SOFC a seconda della geometria degli elettrodi, una è la struttura planare già illustrata per le celle a combustibile precedenti, la seconda è di tipo tubolare: anodo, catodo ed elettrolita sono cilindrici, il flusso d'aria fluisce all'interno del cilindro dove è posto il catodo e il flusso di combustibile fluisce esternamente, sull'anodo. Come per le strutture planari, anche quelle tubolari sono organizzate in fasci per modulare la potenza in uscita. A causa delle alte temperature i tempi di avviamento e di raffreddamento dopo lo spegnimento sono molto dilatati, anche per questi motivi trovano impiego come unità stazionarie per la produzione di potenza e calore ad alta temperatura che viene riutilizzato per generare ulteriore energia elettrica in turbine a gas e per il riscaldamento di utenze residenziali.

### Celle a combustibile a carbonati fusi

Le celle a combustibile a carbonati fusi appartengono alla categoria ad alta temperatura, la quale durante il funzionamento si attesta nel range 600-700 °C. L'elettrolita è una miscela di carbonati metallici alcalini (ad esempio  $0.62Li_2CO_3 + 0.38K_2CO_3$ ) contenuta in una matrice ceramica porosa di  $LiAlO_2$ .

L'anodo è realizzato in nichel (spesso dopato con circa il 10% di alluminio o cromo), mentre il catodo in ossido di nichel. Quest'ultimo, NiO, è solubile nei carbonati fusi e, a causa dell'accumularsi nella matrice ceramica del nichel generato, forma un ponte che "cortocircuita" anodo e catodo. Per ovviare al problema il catodo è dopato con magnesio o ferro che ne riducono la solubilità.

Le reazioni elettrochimiche che avvengono rispettivamente su anodo e catodo sono:



Le alte temperature consentono sia di fare a meno dell'uso dei metalli nobili come catalizzatori, sia di usare diversi combustibili come gas naturale, monossido di carbonio, carbone gassificato e altri idrocarburi. La possibilità di operare con il CO fornisce una buona opportunità per accoppiare questi sistemi a valle del processo di conversione termica della biomassa e dei rifiuti organici. Un altro vantaggio dato dalle alte temperature è il reforming diretto o indiretto che può avvenire internamente alla cella, senza dover ricorrere ad un processo di conversione esterno. Come per le tipologie già elencate, il rendimento elettrico delle MCFC può raggiungere il 60%, mentre quando il calore prodotto dalle reazioni è riutilizzato il rendimento di cogenerazione sale allo 85%. Gli svantaggi più sensibili sono dati dalla necessità di riciclare l'anidride carbonica tra anodo e catodo, dalla limitata densità di potenza e dalla grande corrosività dell'elettrolita, la cui evaporazione è spesso un fattore limitante.

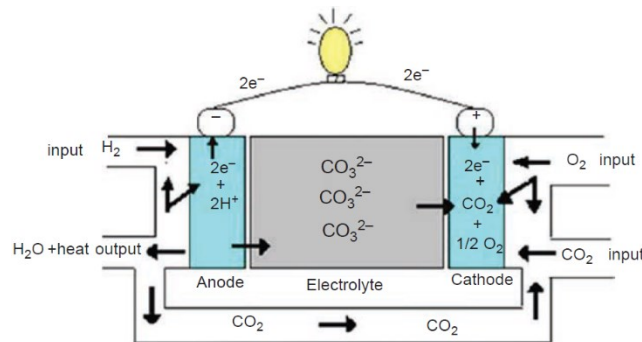


Figura 20: Cella a combustibile a carbonati fusi (40)

### Celle a combustibile con membrana a scambio protonico

La struttura ed i processi che avvengono all'interno di una cella di tipo PEM sono già stati descritti in precedenza nel capitolo. Si tratta di una tecnologia appartenente al ramo delle celle a bassa temperatura, in quanto opera tra 60-100 °C, con efficienze del 35-60% a seconda del tipo di utilizzo. Si tratta di sistemi leggeri, silenziosi e perfetti per soluzioni portatili di ridotte dimensioni come computer e telefoni per i quali sostituirebbero le tradizionali batterie al litio, o per autovetture, mezzi pesanti e treni. È proprio nel settore dei trasporti che oggi le celle di tipo PEM hanno raggiunto una maturità commerciale. Come per le altre tipologie possono essere utilizzate in sistemi di generazione di potenza per utenze residenziali, aree non connesse alla rete o sistemi di emergenza.

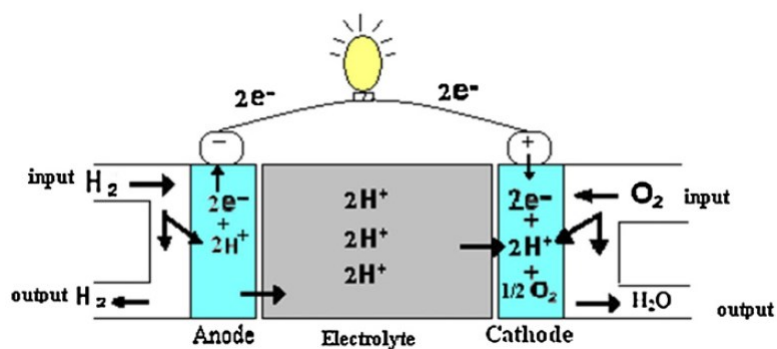


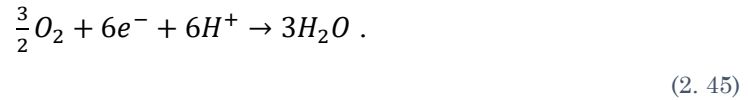
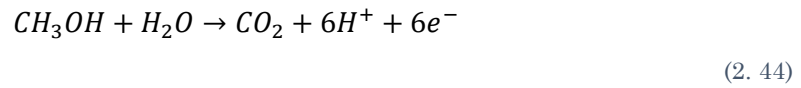
Figura 21: Cella a combustibile con membrana a scambio protonico (40)

Nel settore residenziale sono disponibili in commercio sistemi cogenerativi basati su celle a combustibile connesse alla rete del gas. Nel sistema è presente un'unità adibita al reforming del combustibile in ingresso e opzionalmente anche un desolfatore a seconda del gas che va incontro al processo. A valle del reforming l'idrogeno prodotto può essere convertito in elettricità e calore da fornire alle utenze.

### Celle a combustibile a metanolo diretto

Le celle a combustibile a metanolo diretto operano in modo simile alle PEMFC, vengono così chiamate perché il metanolo è direttamente fornito, in forma liquida o gassosa, all'interno della cella senza un processo di reforming a monte. Al contrario delle celle di tipo PEM, i problemi legati all'umidificazione della membrana sono trascurabili in quanto il metanolo viene immesso assieme ad una

relativamente grande quantità di acqua. I catalizzatori tipicamente usati sono platino e rutenio. Le reazioni elettrochimiche che avvengono rispettivamente su anodo e catodo sono:



Il modo in cui il metanolo viene fornito alla cella caratterizza due modalità operative, passiva ed attiva, a seconda dei quali cambia anche la potenza disponibile in uscita.

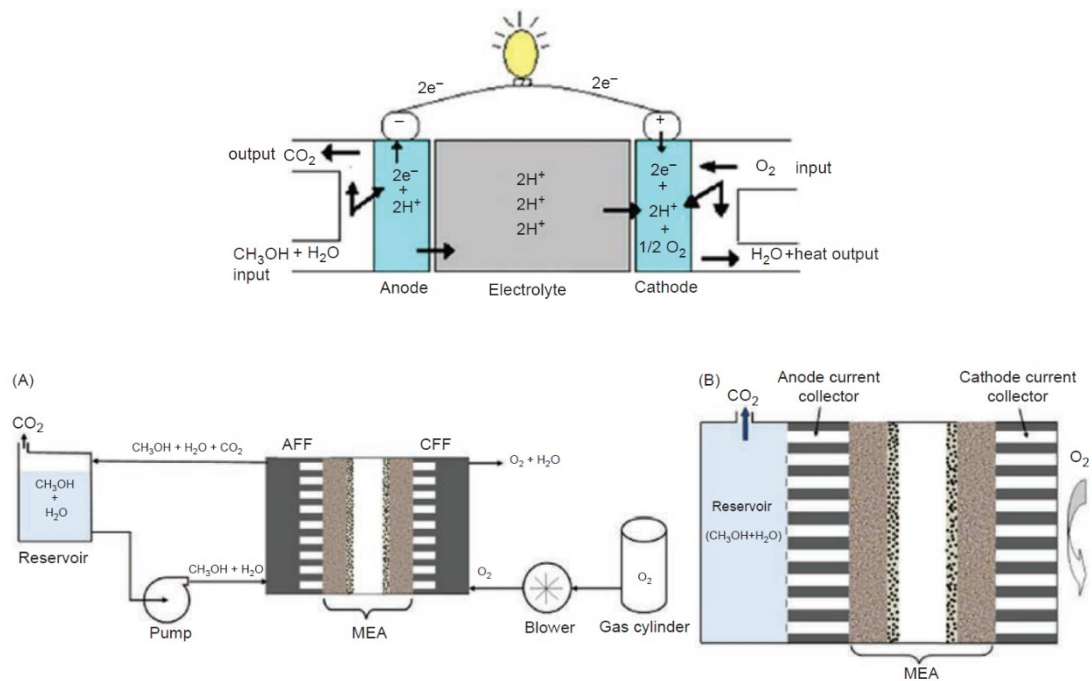


Figura 22: Sopra: Celle a combustibile a metanolo diretto (40)

Sotto: (A) Celle a combustibile a metanolo diretto attive, alimentate con combustibile liquido (23)

Sotto: (B) Celle a combustibile a metanolo diretto passive, alimentate con combustibile liquido (23)

Il sistema attivo è composto anche da componenti esterni alla cella come una pompa per il combustibile, una soffiante, un serbatoio, uno scambiatore di calore e un serbatoio pressurizzato per l'ossigeno. Con questi sistemi la potenza generabile è maggiore, ma l'infrastruttura esterna alla cella contribuisce notevolmente ad aumentarne il peso e i costi. Nei sistemi passivi la riserva di

metanolo si diffonde sfruttando il gradiente di concentrazione tra l'accumulo e l'anodo, senza ausilio di pompe. Per queste configurazioni la potenza generabile è inferiore, ma sono più economici e adatti ad applicazioni mobili. In genere fornire il metanolo in forma gassosa è preferibile perché si ottengono voltaggi e densità di potenza maggiori, tuttavia comporta deidratazione della membrana, vita utile più breve e alte temperature per la vaporizzazione del combustibile. Le DMFC con piccole cartucce di metanolo possono essere usate per alimentare dispositivi portatili, comparate alle tradizionali batterie al litio le celle hanno densità di potenza dieci volte maggiore e la possibilità di ricaricarsi semplicemente ricaricando le cartucce col combustibile.

#### 2.2.4 Comparazione delle tipologie di cella a combustibile

Delle diverse tecnologie di cella a combustibile enunciate si riportano le principali caratteristiche, vantaggi, svantaggi e applicazioni in Tabella 6 (23). Dai dati elaborati dal *Fuel Cells and Hydrogen Observatory (FCHO)*, si rileva come i numeri delle vendite di celle a combustibile siano in crescita da almeno cinque anni (le analisi dei dati disponibili fanno riferimento al periodo 2016-2021), sia in termini di unità che di taglia. Dal 2016 al 2021 l'Europa ha visto aumentare da 27.4 MW a 197 MW la capacità annualmente aggiunta, con una taglia anch'essa in salita che ora si attesta sui 14.1 kW. Nello stesso periodo in Asia, attualmente continente leader nel settore, le nuove aggiunte sono passate da 273.8 a 1515 MW, con una taglia media attuale di 26.9 kW. Della totalità delle nuove celle a combustibile distribuite in tutto il mondo lo 85% della capacità riguarda sistemi di trasporto, mentre solo il 14.9% rappresenta sistemi stazionari di generazione di potenza (16).

| Tipo  | Elettrolita                                       | Temperatura | Efficienza elettrica | Taglia dello stack | Applicazioni                                    | Vantaggi                                                                         | Svantaggi                                                                        |
|-------|---------------------------------------------------|-------------|----------------------|--------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| PEMFC | Polimero di acido perfluorosolfonico (PFSA)       | 50-120 °C   | 35-60%               | <1 kW – 100 kW     | Trasporti, dispositivi portatili e di emergenza | Manutenzione ridotta, bassa temperatura, avviamento rapido                       | Catalizzatori costosi, sensibile alle impurità del combustibile, calore sprecato |
| DMFC  | Polimero di acido perfluorosolfonico (PFSA)       | 70-100°C    | 30-40%               | 40-75 W 1-5 kW     | Dispositivi portatili e generatori di emergenza | Bassa temperatura, vita lunga, rifornimento combustibile                         | Crossover del metanolo nell' elettrolita, alti costi                             |
| AFC   | Soluzione acqua-KOH                               | 90-100 °C   | 60%                  | 10-100 kW          | Settore militare spaziale                       | Alte prestazioni, componenti a basso costo                                       | Sensibile alla CO <sub>2</sub> , gestione dell' elettrolita                      |
| PAFC  | Acido fosforico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) | 150-200°C   | 40%                  | 100-400 kW         | Generazione stazionaria                         | Cogenerazione, tolleranza alle impurità del combustibile                         | Catalizzatori costosi, lunghi tempi di avviamento, bassa densità di potenza      |
| MCFC  | Miscela di carbonati fusi (Li/Na o Li/K)          | 600-700°C   | 45-50%               | 300 kW – 3 MW      | Generazione stazionaria                         | Buona efficienza, flessibilità del combustibile, cogenerazione                   | Danneggiamento dei componenti ad alte temperature, bassa densità di potenza      |
| SOFC  | Zirconia stabilizzata con ittrio (YSZ)            | 700-1000 °C | 60%                  | 1 kW – 2 MW        | Generazione stazionaria e sistemi ausiliari     | Buona efficienza, flessibilità del combustibile, cogenerazione e cicli combinati | Danneggiamento dei componenti ad alte temperature, lunghi tempi di avviamento    |

Tabella 6: Confronto tra le tecnologie di celle a combustibile (23)

## 2.3 TURBINE A GAS

Una turbina a gas, nella sua configurazione di base, è un sistema composto in serie da un compressore, una camera di combustione, una turbina ed un generatore elettrico. Si tratta di una macchina che produce energia elettrica e termica sfruttando la combustione di un combustibile e la successiva espansione dei gas prodotti nella turbina. Questi sistemi, chiamati anche più semplicemente *turbogas*, possono lavorare singolarmente, ad esempio per la copertura dei picchi della curva della domanda energetica, oppure come impianti di *topping* in cicli combinati o nel ripotenziamento di centrali a vapore come sostituti integrali o parziali del generatore di vapore esistente. Inoltre, il calore posseduto dai gas esausti in uscita dalla turbina può essere sfruttato in cicli di cogenerazione per produzione simultanea di elettricità e calore.

Prendendo in considerazione il parco di impianti di potenza in Italia, dal rapporto statistico di Terna del 2021 (24), si evince che attualmente il 51% della potenza efficiente netta (massima potenza elettrica possibile per una durata di funzionamento sufficientemente lunga per la produzione esclusiva di potenza attiva, misurata ai morsetti all'uscita degli impianti) generata nel nostro paese proviene da impianti termoelettrici tradizionali, Figura 2. Si contano 4914 centrali (al netto degli autoproduttori) per una potenza efficiente netta installata di 54.3 GW. Nello specifico, gli impianti turbogas installati per sola produzione elettrica sono 45, di cui 30 con taglia inferiore a 25 MW, mentre le turbine a gas installate all'interno di impianti cogenerativi sono 81, anche in questo caso la maggior parte, 75, con taglia inferiore ai 25 MW. Il numero delle turbine a gas utilizzate nella cogenerazione è quasi il doppio di quelle impiegate solamente nella produzione di energia elettrica, motivato dal fatto che il rendimento complessivo di un impianto cogenerativo è maggiore del singolo rendimento di una turbina a gas, che per grosse taglie può arrivare al 40%. Tuttavia, come riportato, la maggioranza di questi sistemi è di piccole dimensioni, si tratta quindi di microturbine, macchine che funzionano in maniera analoga alle tradizionali, ma hanno il vantaggio di essere molto compatte e di peso relativamente modesto. Le soluzioni tecnologiche impiegate all'interno di questi sistemi non sono sofisticate come in quelli di grosse dimensioni, perciò le pressioni e soprattutto le temperature del ciclo termodinamico sono limitate, come lo è di conseguenza il rendimento che può arrivare al 30%; se però inserite in un contesto cogenerativo, il recupero

termico dei gas esausti uscenti dalla turbina consente di raggiungere rendimenti complessivi sino allo 80% (25).

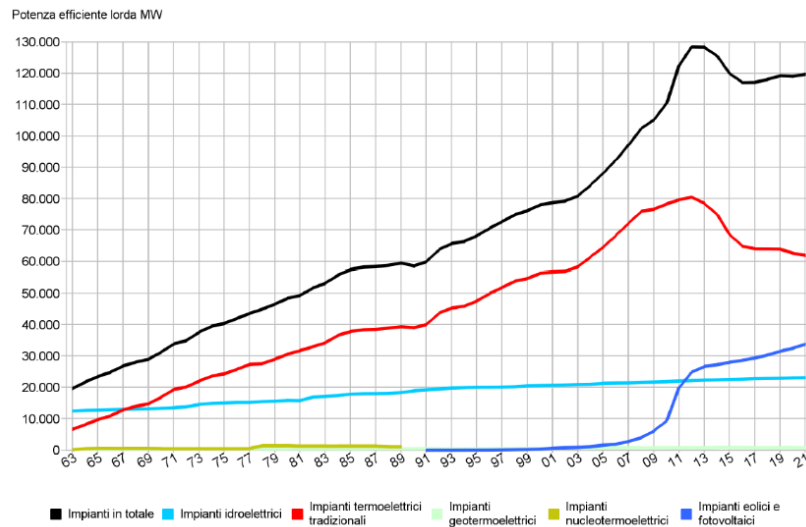


Figura 23: Evoluzione della potenza efficiente lorda installata in Italia dal 1963 al 2021, divisa per tipologia di impianto (24)

Allo stato attuale, nella quasi totalità dei casi, il combustibile bruciato da impianti turbogas, microturbine comprese, è gas naturale. Secondo i più recenti dati pubblicati da ISPRA (Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale) (26) comporta emissioni da circa 340 gCO<sub>2</sub>/kWh<sub>el</sub> per impianti cogenerativi, sino a circa 425 gCO<sub>2</sub>/kWh<sub>el</sub> per impianti non cogenerativi. Al fine di evitare le emissioni di gas ad effetto serra, nell'ambito di ricerca e sviluppo ci si sta interessando alla sostituzione dei combustibili fossili attualmente sfruttati (gpl, diesel, biogas oltre al gas naturale) con idrogeno, che come evidenziato all'inizio dell'elaborato non emette gas serra dalla sua combustione e può essere prodotto in modo sostenibile.

### 2.3.1 Funzionamento della turbina a gas

Il funzionamento di un turbogas può essere schematizzato in tre fasi:

- l'aria, nelle condizioni ambiente, viene aspirata da un compressore e compressa in diversi stadi sino a raggiungere la pressione d'esercizio (dell'ordine di qualche decina di bar)
- l'aria viene quindi spinta in camera di combustione dove una volta miscelata al combustibile fa scaturire la reazione di combustione dalla quale i gas prodotti escono ad una temperatura superiore a quella dell'aria in ingresso
- i gas di cui sopra fluiscono nella turbina il cui albero viene messo in rotazione grazie alla loro espansione. L'albero della turbina è connesso a quello del generatore elettrico che quindi verrà messo in rotazione, trasformando l'energia meccanica in elettrica.

Il ciclo appena descritto rappresenta il tipo *aperto*, di più larga diffusione, tuttavia esiste anche un ciclo di tipo chiuso che ricircola il fluido da turbina a compressore sottraendo e fornendo calore allo stesso attraverso degli scambiatori. Le macchine a ciclo aperto sono più utilizzate poiché non incorrono nei costi necessari all'inserimento degli scambiatori di calore, occupano meno spazio e possono lavorare a temperature maggiori, non altrimenti sostenibili dai componenti degli scambiatori stessi. Lo svantaggio maggiore è dato dal fatto che i gas esausti investono direttamente le pale della turbina, che necessitano perciò di maggiore manutenzione.

Il ciclo termodinamico di riferimento è il Brayton-Joule, ciclo chiuso e reversibile, usato per descrivere il comportamento teorico di un turbogas. È composto da due trasformazioni isoentropiche e due isobare, ottenibili inserendo due scambiatori di calore tra le macchine rotanti proprio come descritto in precedenza nel caso del ciclo chiuso. Riferendosi alla Figura 24 in cui è rappresentato il ciclo ideale nel diagramma T-s, il processo 1-2 rappresenta la compressione isoentropica che avviene all'interno del compressore nel quale pressione e temperatura si innalzano.

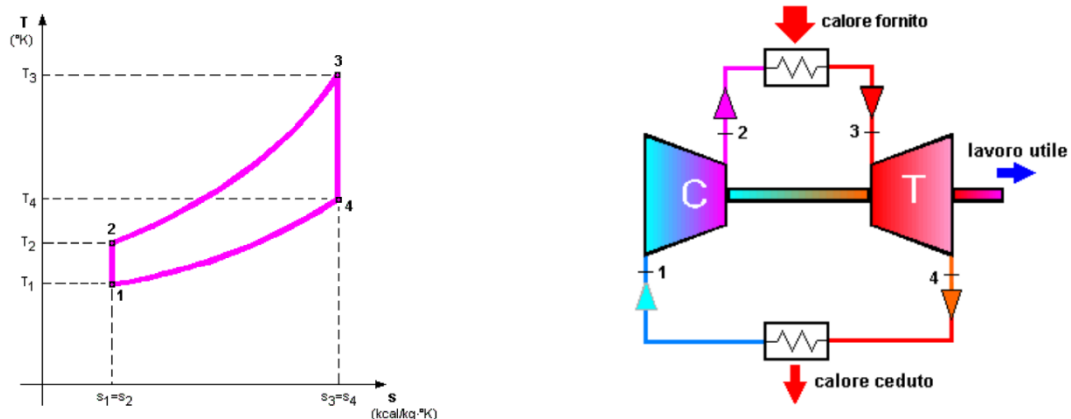


Figura 24: Ciclo termodinamico ideale Brayton-Joule (a sinistra), schema dei componenti della turbina (a destra) (25)

Tra i punti 2 e 3 avviene un riscaldamento a isobaro che innalza ulteriormente la temperatura del fluido operativo, mentre i processi che avvengono tra 3-4 e 4-1 rappresentano rispettivamente l'espansione isoentropica in turbina, pressione e temperatura calano, e un raffreddamento isobaro al termine del quale le condizioni del fluido ritornano a quelle iniziali (punto 1).

Il rendimento del ciclo ideale appena descritto può essere calcolato come il rapporto tra il lavoro utile compiuto dal sistema  $L_n$  ed il calore fornito al sistema  $Q_{23}$ :

$$\eta = \frac{L_n}{Q_{23}} = 1 - \frac{Q_{41}}{Q_{23}} = 1 - \frac{c_{p,41}(T_4 - T_1)}{c_{p,23}(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{1}{\beta^\varepsilon} \quad (2.46)$$

dove:

$\beta = \frac{p_2}{p_1}$  è il rapporto di compressione (o di pressione) ed  $\varepsilon = \frac{k-1}{k}$  (con  $k = \frac{c_p}{c_v}$ ). Nella formula del rendimento si assume il calore specifico del fluido costante che quindi viene semplificato tra numeratore e denominatore. Si ottiene perciò che il rendimento ideale è funzione solamente, per un dato fluido, del rapporto tra le pressioni a valle e a monte del compressore, aumentando  $\beta$  cresce anche il rendimento come mostrato in Figura 25. Idealmente, il rendimento cresce in maniera asintotica fino a 1 per  $\beta$  che tende a infinito. Nella realtà le temperature agli estremi del ciclo sono fissate, la  $T_1$  dalle condizioni dell'ambiente da cui viene aspirata l'aria, mentre la  $T_3$  dalla resistenza dei materiali, quindi il rapporto di compressione è limitato. La massimizzazione del rendimento avviene quando  $T_2 \rightarrow T_3$  e  $T_4 \rightarrow T_1$ , cioè il ciclo tende alla forma del ciclo di Carnot.

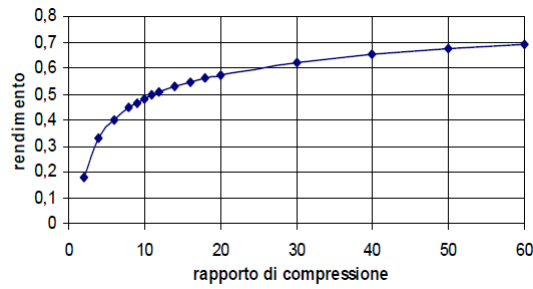


Figura 25: Rendimento ideale di una turbina a gas in funzione del rapporto  $p_2/p_1$  (25)

Un altro fattore che viene preso in considerazione nella valutazione delle prestazioni di una turbina a gas è il lavoro specifico o lavoro utile,  $L_n$ , ovvero il massimo lavoro netto che può essere compiuto dal sistema. Ottimizzare il lavoro utile significa poter generare la stessa potenza con portate di fluido inferiori e quindi dimensioni di macchine, e conseguentemente costi, ridotti. Si calcola come la differenza tra il lavoro compiuto dalla turbina e quello necessario ad alimentare il compressore e può essere espresso anch'esso in funzione del rapporto di compressione e di quello di temperatura:

$$L_n = L_t - L_c = \eta Q_{23} = (1 - \beta^{-\varepsilon}) c_p (T_3 - T_2) = (1 - \beta^{-\varepsilon}) \frac{R}{\varepsilon} T_1 (\tau - \beta^{\varepsilon})$$

$$\Rightarrow L_n = f(\beta, \varepsilon, \tau)$$

(2. 47)

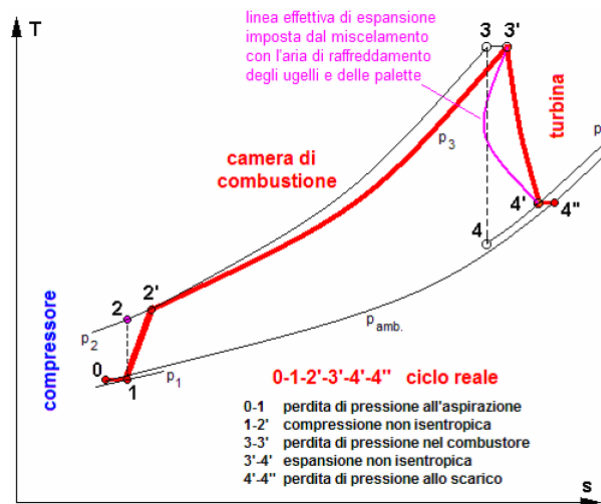
dove:  $\varepsilon = k - 1/k$ ,  $\tau = T_3/T_1$ ,  $R = c_p - c_v$ .

Dalle equazioni di rendimento e lavoro utile appena ottenute si ottengono le seguenti considerazioni:

- per  $\beta=1$  sia il rendimento che il lavoro utile tendono a zero
- per  $\beta \rightarrow \max$  il rendimento tende al massimo, ma il lavoro utile tende a zero perché si annulla il calore fornito nella trasformazione 2-3
- il lavoro utile massimo è ottenuto quando  $T_2=T_4$
- il rapporto di temperatura ottimo, per un dato rapporto di compressione, è ottenuto come  $\tau_{ott} = \beta^{2\varepsilon}$
- aumentando il rapporto  $\tau$  cresce il lavoro utile ed il suo massimo si sposta verso rapporti di compressione maggiori, proprio come dimostrato dall'equazione del punto precedente.

Come risultato finale dell'analisi, dato che il rapporto di compressione che ottimizza il rendimento non è lo stesso che per il lavoro utile, nella progettazione

Come accennato in precedenza, il ciclo termodinamico appena descritto è solamente teorico. Nelle applicazioni reali il ciclo è quasi sempre aperto ed il calore viene fornito per mezzo di una combustione diretta del fluido operativo e non per mezzo di uno scambiatore. Come conseguenze le proprietà del fluido variano all'interno del ciclo a seguito della combustione ed anche la portata di massa varia tra compressore e turbina. Bisogna inoltre considerare l'anisotropia di compressione ed espansione, le perdite all'aspirazione, allo scarico, nel miscelamento col combustibile ecc... . Questo fa sì che a parità di  $T_1$  e  $T_3$  il lavoro utile ottenibile rispetto al ciclo ideale sia minore, in quanto aumenta il lavoro assorbito al compressore e diminuisce quello compiuto in turbina.



Quest'ultimi possono essere rispettivamente calcolati come:

$$L_{t,real} = h_3 - h_4 = (h_3 - h_{4,is})\eta_{t,is} = c_p(T_3 - T_4) = c_p(T_3 - T_{4,is})\eta_{t,is} \\ = c_p T_3(1 - \beta^\varepsilon)\eta_{t,is} \quad (2.49)$$

$$\eta_{c,is} = \frac{T_2 - T_1}{T_{2'} - T_1} \quad (2.50)$$

$$\eta_{t,is} = \frac{T_3 - T_{4'}}{T_3 - T_4} \quad (2. 51)$$

sono il rendimento di compressione isoentropico ed il rendimento di espansione isoentropico.

Il rendimento del ciclo reale è calcolato come:

$$\eta_{reale} = \frac{L_{t,reale} - L_{c,reale}}{Q_{1,reale}} = \frac{Q_{1,reale} - Q_{2,reale}}{Q_{1,reale}} \quad (2. 52)$$

Imponendo che il lavoro netto reale si annulli, cioè  $L_{c,reale} = L_{t,reale}$ , si può calcolare il rapporto di compressione limite, in corrispondenza del quale sia il rendimento che il lavoro utile si annullano, cosa che non succedeva nel caso ideale in cui per  $\beta_{lim}$  il rendimento ideale tende all'unità mentre il lavoro utile si annulla. Come per il ciclo ideale, anche in questo caso non esiste un rapporto di compressione che massimizzi sia il rendimento che il lavoro utile, ma va fatta una scelta in base alle esigenze per le quali la macchina è costruita. Massimizzando  $\eta$  si riducono i costi di esercizio e crescono quelli di capitale, cosa utile nel caso di un sistema che lavora per un grande numero di ore, massimizzando  $L_n$  si cerca di diminuire i costi di capitale costruendo una macchina più compatta che avrà costi di esercizio più elevati ed è quindi adatta a lavorare per un numero di ore ridotto.

#### Prestazioni in fuori progetto: variazione della pressione atmosferica

Le prestazioni di un sistema turbogas si modificano rispetto a quelle riferite alle condizioni di progetto al variare di alcuni parametri ambientali ed operativi. La temperatura e la pressione di riferimento sono rispettivamente di 15 °C e 1.013 bar, scelte per poter confrontare macchine installate in luoghi con condizioni climatiche differenti.

Come punto di partenza per l'analisi delle prestazioni in fuori progetto si definiscono le portate volumetriche di compressore e turbina, che sono diverse tra loro, ma costanti nel funzionamento a velocità costante per una temperatura fissata. Rispettivamente:

$$F_c = G_c R_c \frac{T_1}{p_1} \quad (2. 53)$$

$$F_t = G_t R_t \frac{T_3}{p_3}$$

(2. 54)

dove  $G_i$  [kg/s] è la portata massica,  $R_i$  [J/molK] è la costante caratteristica del gas che si comprime/espande,  $T_1$  [K] e  $p_1$  [Pa] sono temperatura e pressione in ingresso al compressore,  $T_2$  [K] e  $p_2$  [Pa] sono temperatura e pressione in ingresso in turbina.

Se ad esempio la pressione in ingresso  $p_1$  diminuisce, avendo  $F_c = \text{cost}$ , significa che anche  $G_c$  diminuisce. Dato che  $G_t \approx G_c$ , allora anche la portata massica in turbina diminuisce, quindi sarà minore anche la pressione  $p_3$  (sotto l'ipotesi che le temperature  $T_1$  e  $T_3$  siano invariate). Ne risulta che sia il rapporto di pressioni che la temperatura in ingresso alla turbina rimangono costanti, perciò lo è anche il rendimento. Ciò che diminuisce è la potenza in uscita, che è direttamente proporzionale alla portata. Al contrario, ad un aumento della pressione ambiente corrisponde un aumento della densità dell'aria e della portata aspirata, quindi della potenza prodotta.

Diverso è il caso delle perdite di carico all'ingresso, ad esempio provocato da un intasamento dei filtri nel condotto di aspirazione. In questo scenario la pressione in ingresso al compressore cala, così come la portata di massa, mentre la pressione in uscita alla turbina è sempre quella atmosferica. Il risultato è una potenza prodotta dall'espansore minore a fronte di una potenza richiesta dal compressore costante, perciò rendimento e potenza netta calano.

#### Prestazioni in fuori progetto: variazione della pressione allo scarico

Nel caso in cui la pressione allo scarico della turbina aumenti, la portata massica rimane costante, mentre è la temperatura a crescere. Di conseguenza l'entalpia allo scarico è maggiore rispetto al valore di progetto e la potenza prodotta cala, così come il rendimento dato che il calore fornito nel combustore non è variato.

#### Prestazioni in fuori progetto: variazione della temperatura dell'aria

Supponendo che la temperatura in ingresso al compressore aumenti sotto l'ipotesi di pressione  $p_1$  costante, perché la portata volumetrica sia costante sarà la  $G_c$  a diminuire. Poiché  $G_t \approx G_c$  e  $T_3 = \text{cost}$  allora anche la pressione  $p_3$  dovrà diminuire. Il

salto di pressione nell'espansione, dunque, sarà minore e la temperatura allo scarico maggiore di quella di progetto. Il risultato è una diminuzione sia del rendimento che della potenza.

La variazione della temperatura ambiente ha un notevole impatto sulle prestazioni di un turbogas, spostandosi da  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  la variazione del volume specifico dell'aria e della sua portata modificano la potenza producibile del 12% (25). L'effetto specialmente nei periodi estivi in termini economici è rilevante, soprattutto visto che i picchi di domanda di energia elettrica in tale periodo avvengono quando la temperatura è maggiore. Per ovviare a questo inconveniente si utilizzano diverse tecniche di raffreddamento dell'aria in ingresso. Tramite sistemi indiretti l'aria viene raffreddata con l'utilizzo di scambiatori di calore alimentati da un fluido proveniente da un ciclo frigorifero o da un sistema di accumulo freddo. Con questi sistemi il raffreddamento è svincolato dall'umidità dell'aria stessa, ma sono necessari spazi e costi di investimento rilevanti. Utilizzando sistemi diretti l'aria è raffreddata attraverso una matrice porosa umida o tramite lo spruzzo di acqua ad alta pressione che evapora assorbendone il calore. Tali sistemi hanno bisogno di bassa potenza per funzionare e hanno ingombri ridotti, tuttavia l'aria non può essere raffreddata al di sotto della temperatura di bulbo umido (depressione psicrometrica).

### 2.3.2 Componenti della turbina a gas

#### Compressore

Il compito del compressore è quello di innalzare la pressione di un gas al valore richiesto utilizzando la minor potenza possibile. Si distinguono due tipi di compressori: centrifughi e assiali. I primi vedono minor impiego all'interno dei turbogas, sono utilizzati nei casi in cui per necessità di spazi ed economia si vuole impiegare una macchina a ridotto numero di stadi, i compressori centrifughi infatti lavorano con basse portate ma elevato scambio di energia, ogni stadio riesce a fornire un rapporto di compressione da 4 a 10. I compressori assiali sono largamente più utilizzati, lavorano con velocità specifiche e portate elevate, ma hanno rapporti di compressione compresi tra 1.1-1.3, quindi necessitano di un alto numero di stadi. Ogni stadio è composto dalla coppia rotore-statore. Nel primo le pale rotanti convertono l'energia meccanica fornita dall'albero in entalpia fornita al fluido, che aumenta la temperatura statica e la velocità assoluta, a spese di quella relativa. Nello statore le pale sono fisse e divergenti e rallentano il fluido, causando perdite per attrito e turbolenze, in modo da aumentare la pressione statica. In condizioni di progetto i compressori assiali sono progettati per lavorare con grado di reazione  $\varepsilon_r = 0.5$ , vale a dire che il salto entalpico compiuto dal fluido è fornito in parti uguali in rotore e statore. In condizioni di fuori progetto, al variare della portata d'aria elaborata, l'angolo di incidenza tra quest'ultima e le pale rotoriche viene mantenuto il più possibile costante attraverso le VIGV (pale a calettamento variabile) in modo da poter lavorare con rendimenti simili a quelli di progetto. Ciascuno stadio fornisce al fluido una variazione di entalpia  $\Delta h_{is} = u \cdot \Delta c_u$ . La necessità è quella di avere quest'ultimo elevato per avere dimensioni ridotte a parità di potenza, tuttavia a causa di limiti di resistenza strutturale e di possibilità di stallo il salto entalpico è limitato. Infatti, un fenomeno da evitare è il così detto pompaggio: nei casi in cui la velocità relativa all'uscita del compressore ( $w_2$ ) sia molto minore rispetto a quella in entrata ( $w_1$ ), si può verificare il distacco della vena fluida causando lo stallo del canale che può propagarsi ai precedenti. Nei casi di stallo la portata diminuisce fino ad annullarsi perché il compressore non è più in grado di fornire la prevalenza necessaria. Per queste ragioni i compressori assiali sono solitamente composti da 10-20 stadi ciascuno con  $\Delta h_{is} = 20 \div 25 \text{ kJ/kg}$ .

## Combustore

Il compito del combustore è quello di innalzare la temperatura del ciclo fino alla massima desiderata, dell'ordine dei 1100 – 1300 °C, prima che i gas prodotti siano mandati in turbina. La  $T_{max}$  è limitata dalla resistenza dei materiali della turbina, perciò nella reazione di combustione la quantità d'aria miscelata con il combustibile è sempre superiore (di 2.5-3 volte) di quella stechiometrica. Utilizzare un rapporto aria/combustibile stechiometrico, pari a 17.235, comporterebbe una temperatura dei fumi superiore a 2000 °C, insostenibile dalla tecnologia attualmente in uso nelle turbine. Dato che per instaurare il processo di ossidazione del combustibile è necessario rispettare i limiti di infiammabilità, risulta problematico avviare la combustione con elevati rapporti aria/combustibile, per questo motivo il processo avviene in tre stadi. Nella zona primaria l'aria ed il combustibile premiscelati in rapporto simile a quello stechiometrico innescano la reazione che raggiunge circa 2100 °C e viene mantenuta ad una velocità sufficiente sia per la propagazione del fronte di fiamma sia per evitare il ritorno della fiamma (flashback). Nella zona secondaria e in quella di diluizione, due ulteriori portate d'aria vengono introdotte per completare l'ossidazione e ridurre la temperatura al livello desiderato. La struttura all'interno della quale avviene il processo descritto è il *liner*, un cilindro (o anello, a seconda del tipo di combustore) forato per permettere all'aria di fluire all'interno. È separato dalle pareti del combustore e viene raffreddato all'esterno dal flusso d'aria di diluizione, isolando così la zona della fiamma dal combustore stesso.

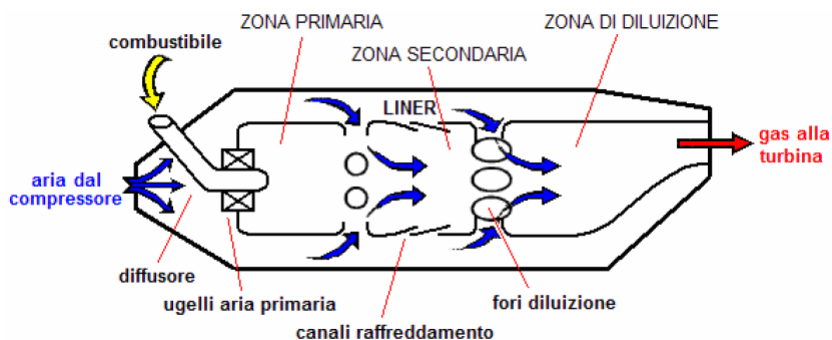


Figura 27: Schema di un combustore tubolare (25)

I combustori si caratterizzano in base alla geometria in tubolari e anulari. I primi consentono una buona miscelazione (temperature più uniformi), resistenza meccanica e facilità di manutenzione, hanno inoltre tempi di permanenza della miscela in camera di combustione più elevati, utili nei casi in cui ci sia il rischio di emettere idrocarburi incombusti e monossido di carbonio. I combustori anulari sono composti da un cilindro che contiene un elemento anulare al cui interno risiede a sua volta un liner anulare. Sono compatti e generano basse perdite di carico, sono però più complessi da mantenere e la distribuzione della temperatura non è omogenea. Sono da preferire nei casi in cui si vogliano minimizzare le emissioni di  $\text{NO}_x$ . Tradizionalmente il combustibile utilizzato è il gas naturale, mediamente composto dal 96% di metano, 3% di etano e piccole quantità di propano e butano.

### Espansore

L'espansore o turbina converte l'energia cinetica posseduta dai gas uscenti dal combustore in energia meccanica, trasferita all'albero del generatore elettrico. All'ingresso di ciascuno stadio lo statore accelera il fluido, mentre pressione statica e pressione totale diminuiscono. Nel rotore i gas subiscono una forte deflessione del loro moto dovuta alla curvatura pronunciata del profilo palare, il cui scopo è ottenere una grande variazione della componente parallela alla direzione di rotazione del rotore della velocità assoluta, dato che la potenza prodotta è direttamente proporzionale a  $\Delta C_u$ . Rispetto al compressore le condizioni del moto sono più favorevoli, non persiste il rischio di stallo e quindi l'energia estraibile da ciascuno stadio è maggiore.  $\Delta h_{is} = 300 \div 350 \text{ kJ/kg}$ , quindi il numero di stadi è contenuto, solitamente dai 3 ai 4. Un'ulteriore differenza con i compressori è che la variazione dell'angolo di incidenza in ingresso non influenza significativamente le prestazioni e quindi non è necessario l'impiego di ugelli a geometria variabile. Il numero di stadi scelto usualmente è minore rispetto a quello che massimizzerebbe il rendimento per ridurre i costi di capitale e diminuire le superfici da raffreddare. Le temperature di ingresso in turbina dei gas non sarebbero sostenibili dalle pale della macchina se quest'ultime non venissero raffreddate. Il raffreddamento avviene per convezione, in canali interni alle pale, e a *film* tramite dei flussi di aria compressa spillata dal compressore che fluisce sulla superficie esterna delle pale attraverso dei microfori, creando una

barriera termica. Alternativamente o in combinazione con i metodi precedenti si impiegano rivestimenti ceramici delle pale in grado di sopportare temperature oltre i  $1400^{\circ}\text{C}$ , ma che tuttavia non garantiscono resistenza meccanica. Solitamente le turbine impiegate all'interno di sistemi turbogas sono del tipo assiale a reazione che garantiscono alti rendimenti in condizioni di progetto, ma calano notevolmente in fuori progetto. Al contrario, gli espansori di tipo centripeto sono più adatti al lavoro in condizioni di carico parziale e risultano anche più compatti, solidi ed economici.

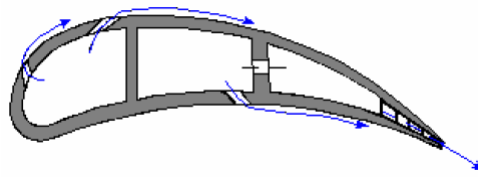


Figura 28: Raffreddamento a film di una pala di turbina (25)

### 2.3.3 Turbogas alimentate a idrogeno

Nel settore energetico le turbine a gas hanno l'importante compito di bilanciare il sistema di produzione e distribuzione dell'energia grazie alla loro flessibilità, sia in termini di potenza generabile che di tempi di avviamento. L'ampio range di taglie presenti sul mercato di queste macchine consente di utilizzare i sistemi turbogas sia per assicurare un carico di base sia per coprire i picchi della domanda, oltre che per servire utenti decentralizzati e sconnessi dalla rete. Flessibilità è attualmente la parola chiave nello scenario energetico che si prospetta per l'immediato futuro, con una presenza sempre maggiore, e necessaria, di impianti di generazione da fonti rinnovabili intermittenti (fotovoltaico ed eolico su tutti) è essenziale disporre di sistemi capaci di sopperire alla variabilità di quest'ultime tramite tempi di avviamento e di spegnimento rapidi. Attualmente le turbine a gas sono la tecnologia che meglio si sposa con queste necessità. Il principale combustibile con cui vengono alimentate è il gas naturale e anche se rispetto agli impianti termoelettrici a carbone hanno livelli di emissioni minori (specialmente se impiegate in cicli combinati) vi è la necessità di ridurli ulteriormente per raggiungere gli obiettivi climatici già citati nel Capitolo 1. Se fino al 2021 il gas naturale veniva comunque visto come un mezzo che poteva coesistere con la transizione energetica verso il 2030 grazie alle basse emissioni, i costi relativamente contenuti e la larga disponibilità, dall'inizio della guerra mossa dalla Russia contro l'Ucraina queste considerazioni non sussistono più. In ogni caso, da tempo le compagnie manifatturiere di turbine a gas investono in progetti di ricerca e sviluppo per l'implementazione dell'idrogeno all'interno delle loro macchine, così come illustrato dal documento *"Hydrogen Gas Turbines – The Path Towards a Zero-Carbon Gas Turbine"* pubblicato nel 2020 dallo *European Turbine Network (ETN)* (27).

Ampliando con l'idrogeno la schiera dei combustibili elaborabili delle turbine a gas il loro ruolo può diventare dominante nella transizione energetica, ma anche in uno scenario di lungo termine. L'industria delle turbine a gas è già obbligata a produrre turbine funzionanti solamente con combustibili di origine rinnovabile, come gas naturale sintetico e bio-metano, entro il 2030. L'idrogeno è di particolare interesse in quanto può essere prodotto dall'energia rinnovabile in eccesso ed utilizzato come accumulo per fornire tale energia nei momenti in cui le fonti

rinnovabili non sono disponibili, oltretutto la sua combustione non genera CO<sub>2</sub>, ma solamente acqua.

Il processo di combustione dell'idrogeno può essere già gestito dagli attuali combustori a bordo delle turbine a gas senza o con piccole modifiche quando è miscelato assieme al gas naturale. Questo rende possibile un agile *retrofitting* delle macchine esistenti, evitando grandi investimenti di capitale. Come linee guida generali, per frazioni di H<sub>2</sub> fino al 10 vol% non sono necessarie modifiche di alcun genere, né nei materiali né nel design del combustore e nel controllo dell'alimentazione. Per quantità di idrogeno superiori al 30 vol% il *retrofit* è significativo e riguarda il tipo di combustore, la linea di alimentazione e gli elementi di controllo e perciò ai fini economici dell'intervento in questi casi la tendenza è massimizzare la percentuale di idrogeno elaborabile (27). L'auspicio dell'industria delle turbine a gas è quello, attraverso il retrofit delle macchine esistenti, di poter gestire miscele la cui quantità di idrogeno vari tra 0 e 100%.

Dallo stato di fatto che emerge in letteratura sembra non esserci ancora una chiara o quanto meno univoca soluzione per consentire alle turbine di elaborare idrogeno puro, tuttavia è solo questione di tempo perché questo succeda. Sul mercato i produttori di impianti turbogas propongono già turbine in grado di elaborare 100% H<sub>2</sub> come combustibile e recentemente (Maggio 2022) all'Università di Stavanger in Norvegia un gruppo di ricercatori capeggiato dal professor Mohsen Assadi ha sviluppato una microturbina alimentata dal solo idrogeno funzionante all'interno di un impianto cogenerativo.

A livello internazionale non sono al momento presenti standard che regolino l'uso dell'idrogeno all'interno dei sistemi turbogas, ma alcuni aspetti ai quale prestare attenzione sono:

- l'infragilimento da idrogeno delle tubazioni che lo trasportano a temperature superiori ai 200°C, facilmente raggiungibili nei combustori con premiscelazione
- l'incorretto spurgo dell'idrogeno all'interno dei condotti e del combustore durante le operazioni di manutenzione poiché potrebbe dar luogo ad esplosioni. Il range di infiammabilità dell'idrogeno nell'aria a pressione atmosferica è compreso tra il 4 – 75% (in volume) ed essendo più leggero del

metano può accumularsi a livelli diversi rispetto a quelli abituali del gas naturale.

Non sono questi però i limiti che al momento impediscono una larga diffusione dell'idrogeno all'interno delle turbine a gas. Oltre all'assenza di una reale filiera dell'idrogeno e ai costi ancora troppo elevati per la sua produzione, il vero limite tecnico da superare sono le elevate emissioni di ossidi di azoto che nascono dalla sua combustione. Il monossido di azoto (NO), il biossido di azoto (NO<sub>2</sub>) e l'ossido di diazoto (N<sub>2</sub>O) vengono solitamente raggruppati con la dicitura NO<sub>x</sub>. La loro presenza eccessiva in atmosfera è causa di smog, riduzione dello strato di ozono e piogge acide, che favoriscono l'eutrofizzazione di suolo e acque, acidificandone gli ecosistemi, con effetti pericolosi sia per la biodiversità che per l'uomo.

I meccanismi di formazione degli NO<sub>x</sub> all'interno di una combustione sono classificati come: *Thermal*, *Prompt* e *Fuel*. Il primo meccanismo è anche quello dominante all'interno della camera di combustione di una turbina a gas e si innesca quando la temperatura di fiamma raggiunge circa i 1600 °C. Il secondo meccanismo si instaura all'inizio del processo in condizioni di una miscela povera (quando la quantità di combustibile è minore rispetto a quella necessaria in condizioni stechiometriche) e premiscelata. Il terzo meccanismo è legato alla quantità di azoto contenuto nel combustibile, ma nel caso del gas naturale e specialmente dell'idrogeno può essere trascurato. Poiché la temperatura adiabatica di fiamma è funzione del rapporto di equivalenza  $\phi$  (rapporto tra i rapporti combustibile/ossidante in condizione di esercizio e stechiometrica, se  $\phi < 1$  la miscela è "povera", se  $\phi > 1$  la miscela è "ricca"), della pressione e della temperatura dell'aria in ingresso allora tutti questi parametri influenzano le emissioni di NO<sub>x</sub>. Nelle turbine gas tradizionali si adottano soluzioni per contenere la temperatura di fiamma nell'intervallo 1400 – 1600 °C, dove le emissioni di ossidi di azoto sono contenute sotto le 15 ppm.

Negli ultimi anni, da quando i limiti di emissioni sono diventati più stringenti, la combustione di riferimento per le turbine a gas tradizionali è quella *Dry Low NO<sub>x</sub>*, ossia l'utilizzo di una miscela povera e premiscelata. In questi combustori circa il 50 – 60 % dell'aria è premiscelata alla quasi totalità del combustibile prima dell'ingresso nella camera di combustione. La rimanente parte del combustibile, circa il 3%, è utilizzato per alimentare la fiamma pilota. Lo scopo principale è

quello di limitare la formazione degli NO<sub>x</sub> – termici riducendo la temperatura di fiamma. Questa tecnologia, tuttavia, comporta problemi quali l'auto-ignizione, il *flashback* del fronte di fiamma ed instabilità termo-acustiche (28). L'auto-ignizione è l'accensione spontanea della miscela, se avvenisse nel condotto di premiscelazione danneggerebbe i componenti a monte della camera di combustione. Per evitare che avvenga, il tempo di permanenza della miscela nel condotto di premiscelazione dev'essere minore del tempo di ritardo dell'auto-ignizione (funzione del tipo di combustibile e del rapporto con l'ossidante). Il *flashback* consiste nello spostamento del fronte di fiamma verso il condotto dal quale fluisce la miscela ed accade quando la velocità di fiamma (tipicamente 0.3-0.4 m/s nel caso di un idrocarburo) è maggiore della velocità con la quale la miscela aria/combustibile è immessa in camera di combustione. L'instabilità termoacustica nasce dalle interazioni tra onde acustiche e calore rilasciato all'interno del combustore. Le fluttuazioni di velocità, perturbazioni nella pressione, nella concentrazione e nella portata del combustibile, propagano delle onde acustiche che, quando correttamente in fase, fornendo energia alla perturbazione iniziale la sostengono incrementandone l'intensità. Il fenomeno è pericoloso quando le oscillazioni diventano vibrazioni auto-sostenute della camera di combustione e dei componenti collegati, che interferiscono con il sistema e possono indurre fenomeni di flashback, estinzione della fiamma, stress meccanici ed usura dei componenti (29). Un'altra via per limitare le emissioni di ossidi di azoto è la tecnica ERG (*Exhaust Gas Recirculation*), ossia la ricircolazione dei gas esausti uscenti dall'espansore. In questo modo si riduce la concentrazione di ossigeno e si favorisce la distribuzione della temperatura all'interno del combustore.

Sebbene queste tecnologie siano al giorno d'oggi mature per il funzionamento con il gas naturale, frutto di esperienze decennali, non si può dire lo stesso per l'idrogeno, a causa delle diverse proprietà e caratteristiche di combustione.

### Caratteristiche della combustione dell'idrogeno

Ci si focalizza ora sulle caratteristiche più significative per il processo di combustione dell'idrogeno, puro o miscelato al metano (in quanto maggior componente del gas naturale). Le caratteristiche fisiche di  $H_2$  e  $CH_4$  sono messe a confronto in Tabella 7.

|                                   | u.m.              | $H_2$                 | $CH_4$                |
|-----------------------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|
| Peso molecolare                   | g/mol             | 2.016                 | 16.04                 |
| Densità                           | kg/m <sup>3</sup> | 0.084                 | 0.665                 |
| Energia minima di ignizione       | mJ                | 0.02                  | 0.29 – 0.33           |
| Range di infiammabilità in aria   | vol %             | 4 – 75                | 5 – 15                |
| Temperatura di fiamma adiabatica  | K                 | 2318 – 2400           | 2158 – 2226           |
| Velocità di fiamma laminare (max) | cm/s              | 325 ( $\varphi=1.8$ ) | 45 ( $\varphi=1.08$ ) |
| PCI                               | MJ/kg             | 118.8 – 120.3         | 50                    |
| PCI                               | MJ/m <sup>3</sup> | 12.75                 | 39.72                 |

Tabella 7: Caratteristiche relative alla combustione di idrogeno e metano (44)

- **Calore di Combustione:** rappresenta la densità di energia del combustibile. In particolare, il potere calorifico inferiore (PCI) corrisponde al calore rilasciato dalla combustione se l'acqua nei prodotti è allo stato gassoso. Rispetto agli altri combustibili l'idrogeno ha un PCI elevato rispetto alla massa, ma molto basso rispetto al volume a causa della piccola densità di massa. Questo fa sì che, se esso è miscelato con altri combustibili, il PCI complessivo della miscela diminuisce e perciò per ottenere la stessa resa è necessario un volume maggiore di combustibile. Aumentando la portata può quindi rendersi necessario intervenire sugli iniettori in quanto necessiterebbero di sezioni maggiori e sulla struttura del combustore per sostenere turbolenze più intense.
- **Temperatura di fiamma adiabatica (AFT):** è la temperatura raggiunta dai prodotti della combustione quando i reagenti bruciano ad una fissata pressione e non vi è scambio di calore tra i prodotti e l'ambiente. La AFT dell'idrogeno è di circa 150 °C maggiore rispetto al gas naturale a parità di  $\varphi$ .

Da questi dati deriva che la produzione di  $\text{NO}_x$  è tre volte più grande. In una miscela tra lo 0 – 40 % di  $\text{H}_2$  la temperatura adiabatica aumenta relativamente, di circa 20 °C nel caso più ricco. Oltre ad avere effetto sulle emissioni la ATF agisce anche sul rendimento del turbogas, a parità delle altre variabili termodinamiche maggiore la temperatura maggiore il rendimento, ma a livelli troppo elevati può danneggiare i materiali del combustore e dell'espansore.

- Range di infiammabilità: i limiti superiore ed inferiore del range rappresentano i punti in cui la miscela combustibile – ossidante non può più supportare la fiamma. L'idrogeno, nell'aria, ha un range molto ampio, sei volte più esteso di quello del metano, attraverso la sua combinazione con un altro combustibile è possibile innescare la combustione più facilmente anche in miscele “povere”.
- Velocità di fiamma laminare (LFV): è la velocità alla quale il fronte di fiamma si propaga. La massima LFV dell'idrogeno puro è circa sette volte più veloce del metano ed influenza la posizione del fronte di fiamma, il rischio di flashback e perciò la stabilità della fiamma. Nella pratica la velocità di fiamma turbolenta è più significativa, in un moto turbolento la velocità aumenta perché i meccanismi di miscelazione tra combustibile e aria sono più efficaci, la superficie della fiamma si increspa aumentando l'aria di scambio termico. Per frazioni di  $\text{H}_2 > 35 \text{ vol\%}$  la velocità di fiamma turbolenta aumenta drasticamente rispetto a quella laminare. Questo fa sì che la combustione duri meno e la fiamma sia più corta, in questo modo la camera di combustione può essere accorciata ed il tempo di residenza dei fumi ridotto, diminuendo le emissioni di  $\text{NO}_x$  ed il bisogno di raffreddamento.
- Flashback: il fenomeno ha luogo quando la velocità del flusso della miscela che reagisce diminuisce rispetto alla velocità di fiamma laminare, in questa condizione la fiamma si propaga a monte della camera di combustione e può danneggiare gli iniettori. A causa dell'elevata velocità di fiamma dell'idrogeno, la sua aggiunta ad un altro combustibile aumenta il rischio di flashback, tuttavia si è dimostrato che rispetto al puro  $\text{H}_2$  l'aggiunta anche solo di una piccola frazione di metano riduce il problema significativamente.

- Blow – Off: al contrario del fenomeno precedente, quando la velocità del flusso della miscela è superiore alla velocità laminare di fiamma, quest'ultima può distaccarsi dal bruciatore e propagarsi lontano da esso. L'aggiunta di idrogeno ad altri combustibili consente di ridurre il rischio di blow – off, utile soprattutto nel caso di combustori che lavorano con premiscelazione e miscele povere.
- Tempo di ritardo: è il tempo che intercorre tra la miscelazione del combustibile e dell'aria e l'auto-ignizione della miscela. L'idrogeno è molto reattivo e ha un'energia minima di ignizione molto bassa, ragion per cui il tempo di ritardo diminuisce all'aumentare del volume di  $H_2$ .
- Emissioni di  $CO_2$ : dalla combustione di puro idrogeno non viene emessa  $CO_2$ , tuttavia in miscela con altri combustibili la riduzione delle emissioni non è proporzionale alla quantità di  $H_2$ . Ad esempio, per un contenuto del 30 vol% le emissioni si riducono circa del solo 10%, per ottenere una diminuzione del 50% è necessaria una frazione di idrogeno di almeno lo 80 vol%.
- Emissioni di CO: anche per quel che riguarda il monossido di carbonio l'uso dell'idrogeno ne mitiga le emissioni se miscelato ad altri idrocarburi. L'aumento del contenuto di idrogeno, a rapporto di equivalenza fissato, riduce il contenuto di carbonio mentre aumenta la concentrazione dei radicali OH e H che promuovono, assieme alle temperature più elevate, l'ossidazione del CO in  $CO_2$ .
- Emissioni di  $NO_x$ : rispetto alla combustione del solo gas naturale, l'introduzione dell'idrogeno nei reagenti contribuisce ad aumentare le emissioni di  $NO_x$  in quanto innalza la temperatura di fiamma. Tuttavia, grazie all'ampio range di infiammabilità è possibile ottenere la combustione dell'idrogeno con miscele più povere rispetto all'operare con puro gas naturale. In questo modo è possibile ridurre la temperatura di fiamma ed il consumo di combustibile, di contro però crescono le emissioni di CO.

Nella pratica attuale l'uso di  $H_2$  è suggerito solo come additivo ai combustibili fossili tradizionali, questo perché i vantaggi garantiti, come alta temperatura e velocità di fiamma, possono diventare rischi per l'integrità delle macchine se non

correttamente gestiti. Per quanto riguarda le emissioni di anidride carbonica, sarà necessario arrivare a poter gestire miscele composte da più del 80 vol% e allo stesso tempo contenere la formazione degli  $\text{NO}_x$ . Diverse attività di R&D hanno come obiettivo quello di dimostrare la fattibilità della combustione sicura e pulita dell'idrogeno che tuttora non ha una soluzione univoca. Si presentano di seguito alcuni risultati di ricerca, teorica e pratica, presenti in letteratura.

### Effetto dell'aggiunta di idrogeno alla combustione del metano

Zhang et al. (30) hanno studiato attraverso un modello numerico l'influenza dell'aggiunta di idrogeno sulle caratteristiche e sulle emissioni di una fiamma laminare premiscelata di metano. Lo studio si è concentrato sui citati aspetti variando la frazione molare dell'idrogeno dallo 0% al 100%, assumendo per i reagenti sia condizioni ambiente ( $T=298\text{ K}$ ,  $P=1\text{ atm}$ ) che condizioni reali all'interno di una turbina a gas ( $T=723\text{ K}$ ,  $P=16.5\text{ atm}$ ) ed un rapporto di equivalenza variabile tra 0.6 – 1.4. Il modello utilizzato rappresenta una fiamma premiscelata libera di propagarsi nella cui struttura si possono individuare una zona di reazione e una di preriscaldamento, Figura 29.

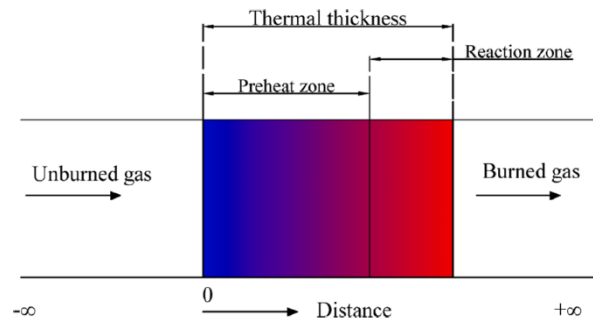


Figura 29: Rappresentazione schematica della fiamma laminare premiscelata (30)

La “distanza” in figura rappresenta la distanza di propagazione del fronte di fiamma che è anche la distanza dall’ugello.

*Velocità laminare di combustione, emissioni di NO e CO al variare di temperatura e pressione iniziali della miscela*

La LBV (velocità di combustione laminare) e le emissioni di NO e CO sono state comparate con miscela in ingresso a  $T=298\text{ K}$  e  $T=723\text{ K}$  e a  $P=1\text{ atm}$  e  $P=16.5\text{ atm}$ , per diversi rapporti di equivalenza “poveri”, tipici dei combustori DLN. Al crescere della temperatura tutti e tre i parametri aumentano. La LBV cresce perché il tasso di reazione è esponenzialmente dipendente dalla temperatura. Il meccanismo di formazione prevalente degli  $\text{NO}_x$  è quello termico, quindi un aumento di temperatura ne favorisce lo sviluppo, inoltre le reazioni di dissociazione della  $\text{CO}_2$ , favorite dalle alte temperature, generano CO.

Tuttavia, mentre per la LBV e gli ossidi di azoto aumentando la presenza di  $H_2$  il divario tra le due temperature aumenta, per il monossido di carbonio si riduce a zero in corrispondenza del puro idrogeno, Figura 30.

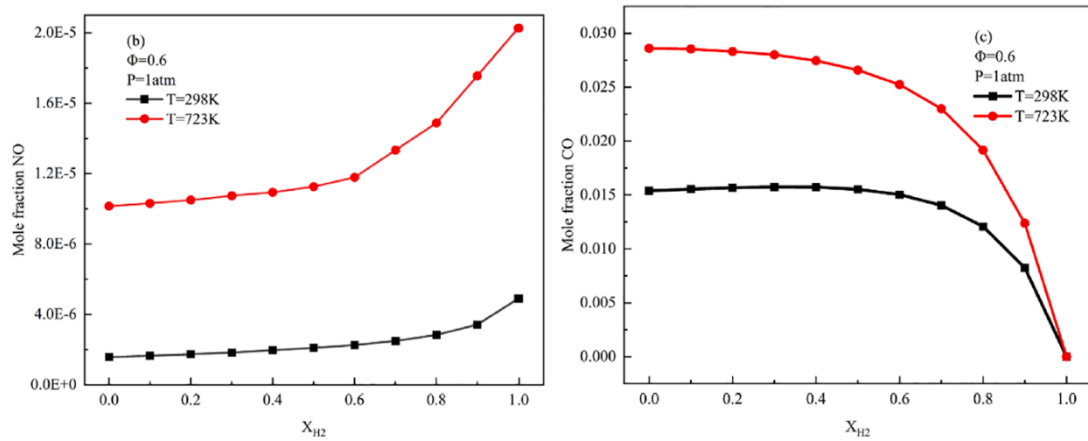


Figura 30: Emissioni di NO e CO al variare della frazione molare di idrogeno nella miscela di combustibile, a pressione in ingresso e rapporto di equivalenza fissati (1 atm, 0.6) per i due valori di temperatura in entrata 298 K e 723 K (30).

Per quanto riguarda la variazione della pressione in ingresso, passando da 1 a 16.5 atm, LBV e CO diminuiscono, quest'ultimo perché con l'aumento della pressione cresce il tasso di reazione della combustione. Al contrario, per lo stesso motivo la quantità di NO prodotti aumenta.

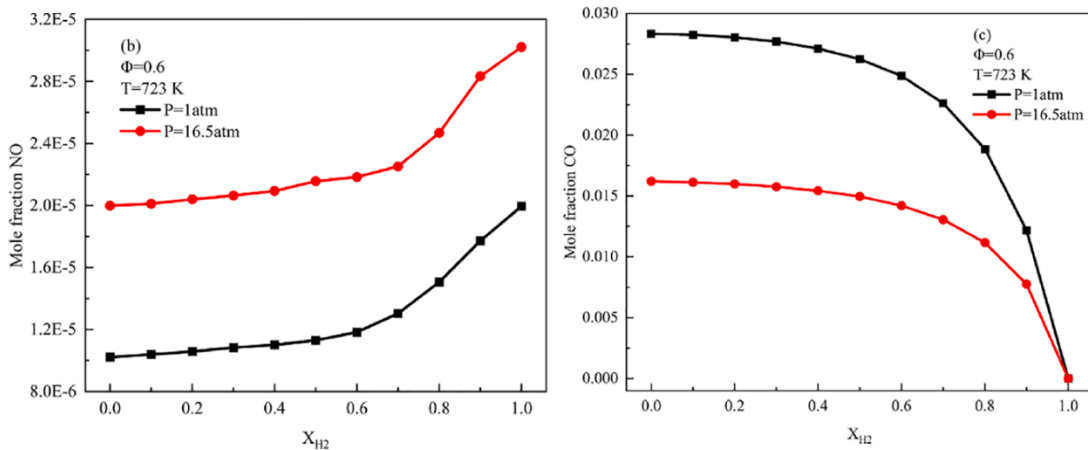


Figura 31: Emissioni di NO e CO al variare della frazione molare di idrogeno nella miscela di combustibile, a temperatura in ingresso e rapporto di equivalenza fissati (723 K, 0.6) per i due valori di pressione in entrata 1 atm e 16.5 atm (30).

Per una pressione fissata si osserva che le variazioni degli andamenti di LBV, NO e CO, all'aumentare della frazione molare di idrogeno, siano simili in entrambi i

casi di temperatura considerati. La stessa osservazione può essere fatta quando è la temperatura a rimanere invariata. Da questo si deduce che lo studio dell'aggiunta di idrogeno sulla combustione del gas naturale per una miscela nello stato di riferimento può fornire un riferimento per le analisi svolte nelle reali condizioni di funzionamento di una turbina a gas.

*Temperatura di fiamma adiabatica e velocità laminare di combustione al variare della frazione molare di idrogeno*

La variazione della AFT (temperatura di fiamma adiabatica) in funzione del rapporto di equivalenza (tra 0.6 – 1.4), a  $T=298$  K e  $P=1$  atm, per diverse frazioni molari di idrogeno è mostrata in Figura 32. La AFT inizialmente cresce con  $\phi$ , raggiunge il picco all'incirca per  $\phi=1.05$  e poi decresce con una pendenza di circa tre-quarti quella osservata per rapporti di equivalenza minori di uno. All'aumentare del contenuto di idrogeno la curva mantiene un andamento simile, ma si muove verso temperature più alte. Passando dallo 0% al 100% di  $H_2$  il picco di AFT si muove da  $\approx 2200$  K a  $\approx 2400$  K, un incremento del 7.3%.

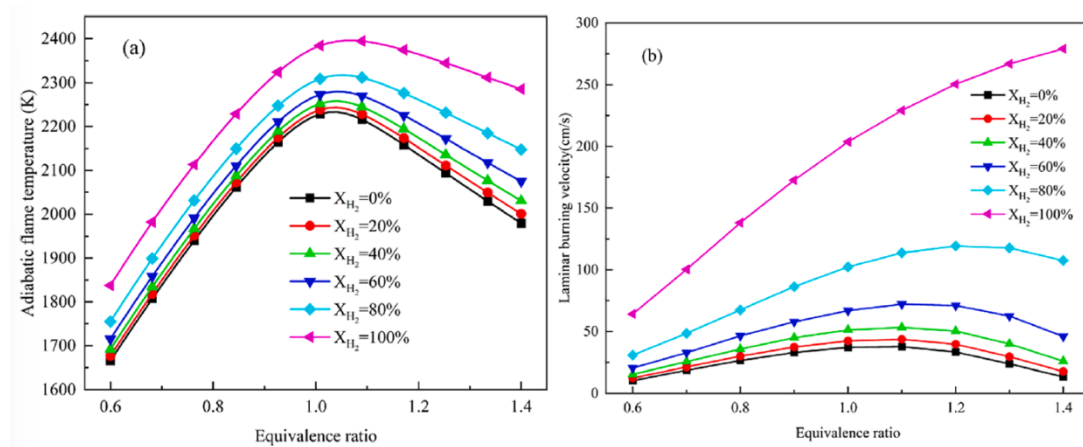


Figura 32: Andamento della AFT (sinistra) e della LBV (destra) al variare del rapporto di equivalenza per un progressivo aumento della frazione molare di idrogeno nella miscela, a  $T=298$  K e  $P=1$  atm (30)

Dai risultati ottenuti per la LBV si nota come anche in questo caso l'andamento vede un picco per valori di  $\phi$  di poco superiori all'unità (circa 1.1), ma la differenza osservabile tra le zone "povera" e "ricca" non è così pronunciata come per la AFT. Nel caso della velocità laminare di combustione, all'aumento della frazione di idrogeno il punto di picco si sposta a valori di  $\phi$  sempre maggiori, fino ad ottenere un andamento sempre crescente per la curva del 100%  $H_2$ . Passando dalla sola

presenza di gas naturale al caso con idrogeno puro, in corrispondenza di  $\phi = \phi_{\text{picco}}(0\% \text{ H}_2)$ , la LBV cresce dai 37.6 ai 229.2 cm/s. Dalla Figura 32 si osserva anche come per percentuali di idrogeno tra 0 – 80% l'aumento sia relativamente contenuto, mentre tra 80 – 100% il valore della LBV raddoppia fino quasi a triplicare per  $\phi > 1$ . La motivazione sta nel fatto che la LBV è inversamente proporzionale alla densità del gas non bruciato, che nel caso dell'idrogeno è la più bassa tra tutti i combustibili, perciò l'aggiunta di  $\text{H}_2$  fa diminuire la densità della miscela.

### *Effetto dell'aggiunta di idrogeno sulla formazione di NO*

L'aggiunta dell'idrogeno alla miscela ed un  $\phi$  crescente migliorano l'efficienza della combustione in quanto i radicali H, O e OH, che sostengono la combustione, si sviluppano in maggior quantità e più velocemente. Come detto in precedenza, con l'aumento della temperatura di fiamma anche le emissioni di ossidi di azoto crescono, ma questo non vuol dire che usando  $\text{H}_2$  in miscela con un altro combustibile la produzione di NO non possa diminuire. Dal grafico di Figura 33 si può notare come la quantità di ossidi di azoto prodotta per massa di combustibile bruciato diminuisca per  $\phi < 1$  e non ci sia una significativa differenza tra le curve per  $X_{\text{H}_2} = 0\text{-}20\text{-}40\%$ , Figura 33.

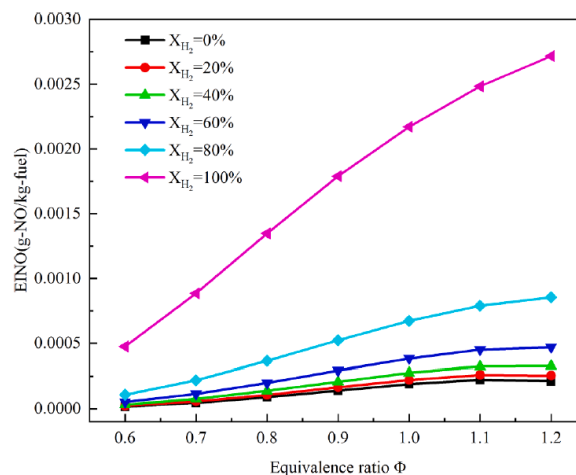


Figura 33: Emissioni di NO (g-NO/kg-fuel) al variare del rapporto di equivalenza, a  $T=298 \text{ K}$  e  $P=1 \text{ atm}$ , per un progressivo aumento della frazione molare di idrogeno nella miscela (30)

Per  $X_{\text{H}_2} = 20\%$  passando da  $\phi = 1.2$  a  $\phi = 0.6$  l'indice di emissione scende di 0.00023 g-NO/kg-fuel. Per  $X_{\text{H}_2} = 80\%$  passando da  $\phi = 1.2$  a  $\phi = 0.6$  l'indice di emissione

scende di 0.00075 g-NO/kg-fuel. La curva rappresentante il caso di puro gas naturale rimane sempre quella più sicura dal punto di vista delle emissioni di NO, ma operando con miscele povere la LBV risulta molto piccola, esponendo la fiamma al rischio di blow-out. Tramite l'aggiunta di idrogeno in miscele povere si aumenta la LBV come visto in precedenza, migliorando la stabilità della fiamma senza significativamente aumentare le emissioni di NO.

### Combustione di miscela biogas/idrogeno all'interno di un turbogas

Benaissa et al. (31) hanno analizzato attraverso un modello numerico le caratteristiche della combustione di una miscela di biogas e idrogeno in un combustore di tipo “can” di una turbina a gas. I risultati sono stati ottenuti per arricchimenti della miscela tra 0 e 50 vol% di idrogeno, con rapporto di equivalenza variabile tra 0.2 e 0.5 ed una potenza generata fissata a 60 kW. I reagenti non sono premiscelati ed il combustibile viene immesso in camera di combustione passando per degli swirler (elementi rotanti posti subito prima dell'ingresso in camera di combustione che generano un moto turbolento del combustibile). Aria e combustibile sono forniti a temperatura e pressione ambiente. La portata del combustibile varia per mantenere la potenza generata costante al modificarsi della frazione di idrogeno, il biogas simulato è composto da 60% CH<sub>4</sub> e 40% CO<sub>2</sub>.

#### *Temperatura di fiamma ed emissioni di NO*

Com'è lecito aspettarsi per quanto discusso in precedenza, l'aumentata reattività prodotta dall'idrogeno crea una fiamma più robusta e stabile, che si espande lungo l'asse centrale della camera senza toccare i bordi grazie al flusso d'aria secondaria.

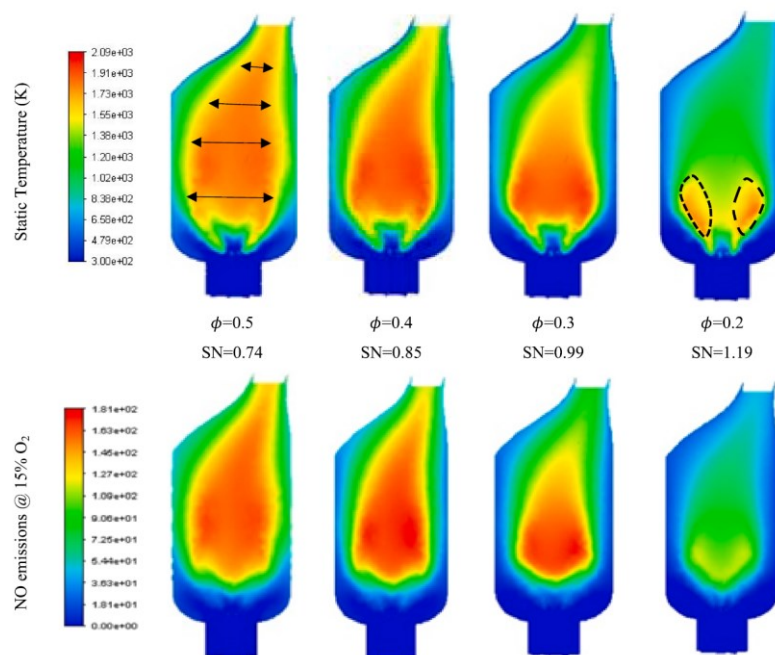


Figura 34: Distribuzione di temperatura e NO nella sezione del combustore al variare di  $\phi$  e SN (numero di swirl) (31)

Si osserva che mantenendo la potenza sviluppata ed il rapporto di equivalenza ( $\phi=0.5$ ) costanti, passando dallo 0 vol% al 50 vol% di idrogeno non vi è un significativo cambiamento nella distribuzione della temperatura, cosa non vera per le emissioni di NO. La Figura 34 mostra la distribuzione della temperatura e delle emissioni di NO per il 40 vol%  $H_2$  al variare del rapporto di equivalenza e del numero di swirl. Le immagini mostrano che la lunghezza e lo spessore della fiamma aumentano al crescere di  $\phi$  e diminuiscono al crescere del numero di swirl (SN). Aumentare SN significa fornire meno tempo di reazione ad ossigeno e azoto nella regione più calda e ridurre la temperatura e di conseguenza le emissioni di NO. È visto anche che col crescere di SN si creano delle zone di ricircolo, sempre più vicine all'ingresso del combustibile, che promuovono la stabilità della fiamma ricircolando e rimescolando i gas prodotti con i reagenti freddi.

#### *Effetto dell'aggiunta di $H_2$ e $\phi$ su temperatura ed NO*

È già stato dimostrato che l'aggiunta di idrogeno ad altri combustibili aumenta la temperatura della fiamma, in Figura 35 si riporta come varia in funzione di  $\phi$  e la frazione di  $H_2$ .

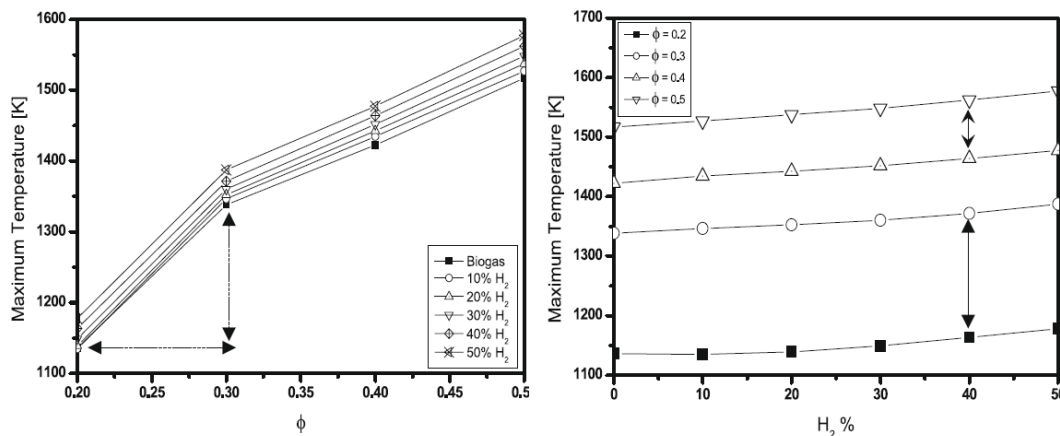


Figura 35: A sinistra) temperatura massima in funzione di  $\phi$  per frazioni crescenti di  $H_2$ ; a destra) temperatura massima in funzione della percentuale di idrogeno per i diversi  $\phi$  (31)

Si osserva come il gradiente maggiore si riscontri tra  $\phi = 0.2$  e  $\phi = 0.3$ , questo è spiegato dal fatto che nella stessa regione si registra un sostanziale aumento della produzione di radicali, come OH, che accrescono la velocità della reazione.

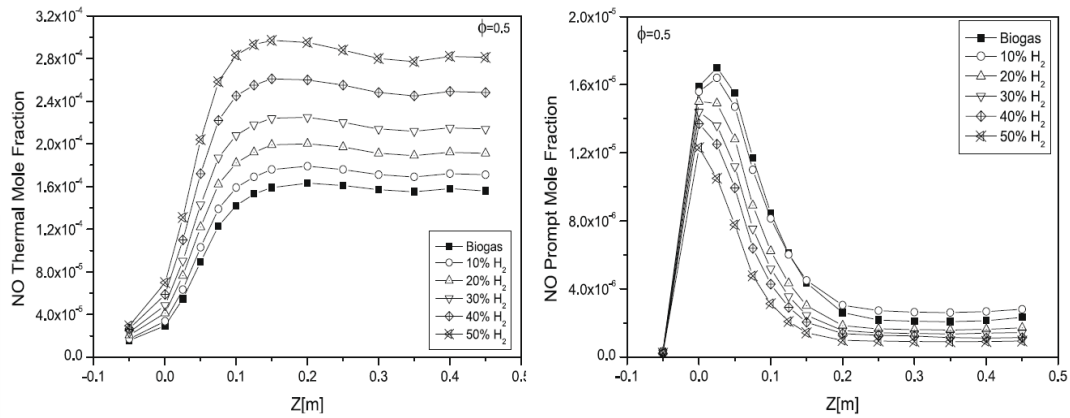


Figura 36: A sinistra) frazione molare di NO prodotto per via “thermal” per  $\phi = 0.5$  in funzione della distanza dal punto di iniezione; a destra) frazione molare di NO prodotto per via “prompt” per  $\phi = 0.5$  in funzione della distanza dal punto di iniezione (31)

In Figura 36 sono rappresentati gli andamenti dei due meccanismi di formazione di ossido di azoto prevalenti (come già spiegato all’inizio della sezione 2.3.3) lungo l’asse principale della camera di combustione, per un rapporto di equivalenza di 0.5. È visibile come il metodo di formazione *thermal* raggiunge il picco dopo 0.1 m dall’ingresso e si stabilizza all’incirca su quel valore. Per quanto riguarda la formazione “prompt” il picco è raggiunto subito dopo l’iniezione per poi calare drasticamente, ma soprattutto l’aggiunta di  $H_2$  ne riduce la formazione. Riferendosi alle emissioni complessive di NO queste aumentano assieme alla frazione di idrogeno e al rapporto di equivalenza, mentre diminuiscono all’aumentare del numero di swirl. Figura 37.

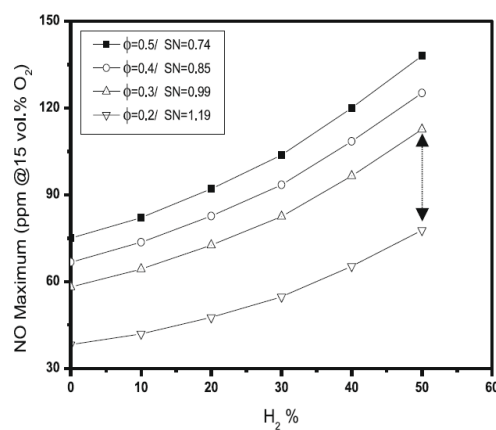


Figura 37: Emissioni massime di NO (ppm@15 vol.%  $O_2$ ) in funzione della frazione volumetrica di  $H_2$  al variare di  $\phi$  da 0.2 a 0.5 e del numero di swirl (31)

Dalle emissioni totali calcolate all'uscita della camera di combustione si rileva che il minimo si ottiene per la combustione del puro biogas. In questo caso, passando da  $\varphi = 0.2$  a  $0.5$  si rilevano rispettivamente 28 e 70 ppm, con un valore medio di 49.38 ppm (@15 vol%O<sub>2</sub>). Tramite l'aggiunta dell'idrogeno, per una frazione volumetrica del 50%, con  $\varphi = 0.2$ , si ottengono valori molto simili (49.22 ppm) al caso del puro biogas con  $\varphi = 0.3$ . Anche con rapporti di equivalenza minori/uguali a 0.4 e per contenuti di H<sub>2</sub> minori del 30 vol% i dati ottenuti sono comunque accettabili dalla regolamentazione degli USA per le turbine a gas ( $\leq 75$  ppm @15 vol% O<sub>2</sub>). Da questi risultati si può considerare la miscela 50/50 biogas-idrogeno come un'ottima soluzione per operare con combustori di tipo "can" senza premiscelazione migliorando la stabilità della fiamma, riducendo (anche se solo parzialmente) le emissioni di CO<sub>2</sub> e garantendo la stessa potenza generata nonché valori di NO<sub>x</sub> del tutto simili ad un'alimentazione di biogas puro.

#### *Effetto dell'aggiunta di H<sub>2</sub> sulle emissioni di CO e CO<sub>2</sub>*

Sia nel caso del puro biogas che dell'aggiunta di idrogeno la formazione del CO si innesca nella zona primaria, tra 0 e 0.1 m dall'ingresso in camera di combustione, per poi azzerarsi nella zona secondaria grazie alla maggiore concentrazione dei radicali OH che favoriscono l'ossidazione del monossido di carbonio in CO<sub>2</sub>. All'aumentare del rapporto di equivalenza la concentrazione di CO aumenta nella zona primaria, mentre si riduce a valori prossimi a zero per qualsiasi  $\varphi$  nella zona secondaria. Per quanto riguarda la CO<sub>2</sub>, la sua concentrazione cala da 8% al 5.5% per  $\varphi = 0.5$  tra il caso del biogas puro e quello con il 50 vol% di H<sub>2</sub>. Variando invece il rapporto di equivalenza, per il 40 vol% di H<sub>2</sub>, la concentrazione scende dal 6.5% al 2.5% passando da  $\varphi = 0.5$  a  $0.2$ .

### Ricircolazione dei fumi esausti in turbogas alimentato a idrogeno

In un primo studio datato 2015, M. Ditaranto et al. (32) hanno proposto una valutazione della ricircolazione dei gas esausti in una turbina a gas per poter operare con alto contenuto di idrogeno senza la necessità di usare la diluizione del combustibile con vapore o azoto per limitare le emissioni di NO<sub>x</sub>. Il ricircolo dei fumi esausti comporta l'immissione in camera di combustione di un ossidante a ridotto contenuto di ossigeno, che limita la temperatura della fiamma e di conseguenza i meccanismi di formazione degli ossidi di azoto. I gas esausti uscenti da una turbina alimentata ad idrogeno sono composti principalmente da azoto, vapore acqueo e ossigeno. Il tasso di ricircolo (ERG) è indicato come il rapporto tra la portata volumetrica dei fumi re-immessi nel compressore e la portata totale dei fumi uscenti dalla turbina. L'impianto su quale lo studio mira ad integrare tale tipo di soluzione è del tipo combinato con gassificazione integrata, perciò i gas esausti in uscita dal ciclo di *topping* (turbogas) forniscono l'energia necessaria alla produzione del vapore nel ciclo di *bottoming* (ciclo Rankine a vapore). È chiaro che la quantità di fumi ricircolata modifica il rendimento di quest'ultimo, aspetto valutato in uno studio secondario (33).

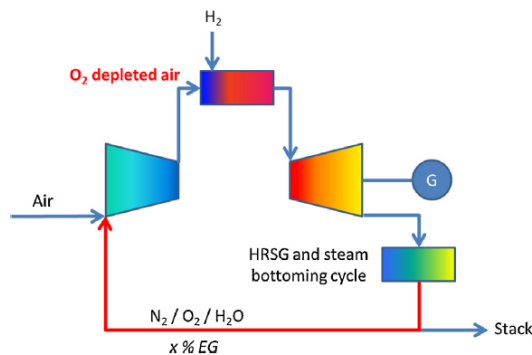


Figura 38: Schema semplificato del ciclo di topping con ricircolazione (ERG) dei fumi esausti (32)

Tramite la ERG il fluido entrante nel compressore ha una ridotta concentrazione di ossigeno che intrinsecamente limita la temperatura adiabatica di fiamma raggiungibile. Utilizzando un combustibile tradizionale come il gas naturale o il petrolio, la potenzialità di questa soluzione è limitata dalla stabilità della fiamma, mentre operando con l'idrogeno l'alta reattività risolve il problema. Il contenuto di umidità nei fumi della combustione che viene ricircolato può essere controllato attraverso una condensazione prima del compressore, distinguendo così i due casi

*wet ERG* o *dry ERG*. Se da un lato il vapore ha l'effetto positivo di aumentare la portata di massa e ridurre le emissioni di NO<sub>x</sub>, dall'altro può portare problemi di corrosione, sporcamento e degradazione dei rivestimenti dei componenti delle turbomacchine. È dimostrato che in entrambi i casi l'effetto della ERG sulle proprietà fisiche del fluido operativo (massa molecolare, rapporto tra calori specifici, temperatura in uscita al compressore) non cambiano significativamente anche per il 60% di ricircolazione. Lo studio in questione ha considerato sia un combustore di tipo diffusivo che di tipo DLN. Il combustibile in esame è un syngas composto per lo 84% da H<sub>2</sub>, derivato dalla gassificazione del carbone con cattura della CO<sub>2</sub>.

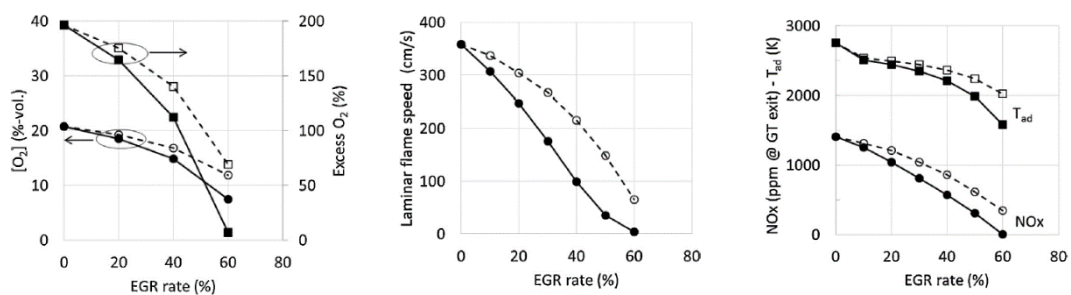


Figura 39: A sinistra) concentrazione volumetrica di ossigeno nel fluido operativo al variare della ERG e corrispondente eccesso di ossigeno rispetto al valore stechiometrico. Al centro) velocità di fiamma laminare al variare della ERG. A destra) emissioni di NO<sub>x</sub> e temperatura di fiamma adiabatica stechiometrica al variare della ERG. Simboli in nero: *wet ERG*, simboli in bianco: *dry ERG* (32)

In un combustore diffusivo il combustibile e l'ossidante vengono immessi direttamente nella zona primaria della camera di combustione senza una premiscelazione, assicurando una buona ignizione e stabilità. Questo tipo di combustori però sono stati sostituiti dai Dry-Low-NO<sub>x</sub> man mano che i limiti alle emissioni di ossidi di azoto sono diventati più stringenti. Lo scopo della ricerca (32) è anche quello di verificare la possibilità di operare con combustori diffusivi (più semplici ed affidabili) alimentati a idrogeno, sfruttando la ERG per rispettare i limiti di emissione degli NO<sub>x</sub>. Come visibile in Figura 39, la concentrazione di ossigeno cala rapidamente all'aumentare della percentuale ricircolata con un andamento più pronunciato nel caso *wet ERG*. Si nota anche come la temperatura adiabatica diminuisce dal valore stechiometrico di 2750 K a 1580 K e 2020 K nei casi *wet* e *dry*, rispettivamente, per una ricircolazione del 60%; mentre le emissioni di NO<sub>x</sub> vengono dimezzate, rispetto al caso senza ERG, per una ricircolazione minima del 30% e del 40% nei casi *wet* e *dry*. Bisogna sottolineare che i dati

ottenuti, come evidenziato dagli autori, sono più di tipo qualitativo che quantitativo poiché il modello numerico da cui derivano non ha considerato il tempo di residenza nella zona ad alta temperatura, la turbolenza dei moti del fluido e le perdite di calore per radiazione, tutti fattori che hanno effetto sulla produzione di  $\text{NO}_x$ . In ogni caso, tali risultati suggeriscono come tramite un moderato tasso di ERG si possono ottenere forti riduzioni delle emissioni di ossidi di azoto senza la spesa di energia che la diluizione (tramite vapore o azoto) comporta.

Nei combustori Dry-Low- $\text{NO}_x$  la diluizione viene sostituita da una miscela povera e premiscelata di aria e combustibile. Nell'operare con l'idrogeno però, l'alta reattività di quest'ultimo comporta dei rischi per la sicurezza poiché potrebbe causare un'ignizione anticipata. Utilizzando la ERG si vuole dimostrare che la ridotta concentrazione di ossigeno nell'ossidante può risolvere tale problema. In questi combustori la maggior parte dell'aria in ingresso è convogliata nel premiscelatore e reagisce nella zona primaria (PZ) della camera di combustione, la restante parte è iniettata secondariamente per agire come diluente e portare la temperatura dei fumi a quella desiderata per l'ingresso in turbina. Lo studio ha valutato le emissioni di  $\text{NO}_x$  rispetto ad un caso di riferimento nell'ipotesi di lavorare con la stessa temperatura (1780 K) e velocità laminare (16-20 cm/s) nella zona primaria. I risultati sono stati calcolati al variare della ERG e della percentuale di fluido operativo (gas esausti ed aria) immessa nella PZ.

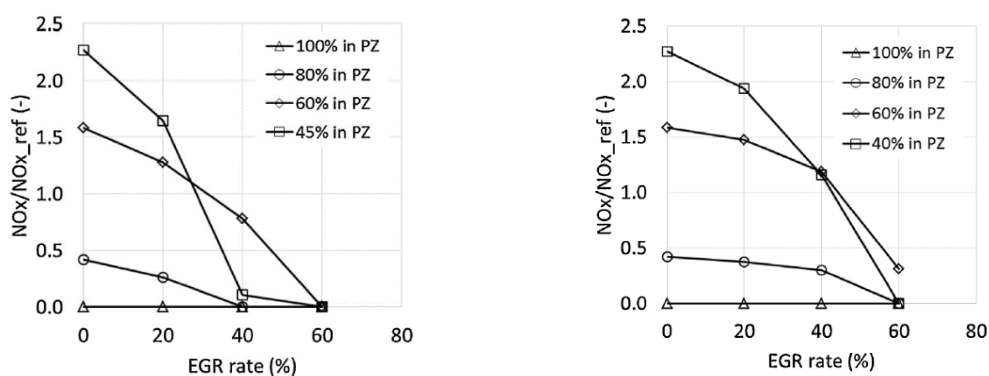


Figura 40: Rapporto tra  $\text{NO}_x$  prodotti in una combustione premiscelata al variare della ERG e della percentuale di fluido operativo utilizzato nella zona primaria, rispetto al valore di riferimento ottenuto con  $T=1780$  K e  $SL=16-20$  cm/s: a sinistra il caso *wet* ERG, a destra il caso *dry* ERG. (32)

Com'è lecito aspettarsi, maggiore la quantità del fluido operativo nella PZ, minore è il rapporto di equivalenza e minori le emissioni di  $\text{NO}_x$ . Al 45% di fluido operativo presente nella PZ le condizioni sono simili a quelle stechiometriche, perciò per bassi valori di ERG la temperatura e di conseguenza le emissioni sono maggiori. Inoltre per valori così ridotti di agente ossidante con cui viene premiscelato il combustibile, la quantità di fumi ricicrolabili è limitata dalla presenza troppo ridotta di ossigeno nella PZ. La riduzione degli  $\text{NO}_x$  è più marcata nel caso *wet* ERG grazie alla presenza del vapore acqueo, sia perché modifica la concentrazione dei radicali sviluppati dalla reazione a causa della maggior presenza di  $\text{H}_2\text{O}$ , sia perché la temperatura adiabatica di fiamma si riduce per la superiore capacità termica del vapore rispetto ad ossigeno e azoto. Nel caso *dry* ERG un'osservazione interessante è che la temperatura rimane circa costante variando la ERG per una fissata percentuale di fluido operativo nella PZ, ciò indica che la riduzione delle emissioni di  $\text{NO}_x$  osservata è frutto della diminuzione della concentrazione di ossigeno e non della temperatura. Dai risultati ottenuti per quanto riguarda la variazione della velocità di fiamma laminare è considerato possibile operare fino allo 80% di comburente nella zona primaria mantenendo basse le emissioni di ossidi di azoto, ma che alte percentuali di ricircolazione sono necessarie per evitare il flashback nei combustori DLN. In Figura 41 vengono rappresentati i limiti di applicabilità della combustione di un syngas ricco in idrogeno nei combustori a diffusione e DLN sfruttando la ricircolazione dei gas esausti.

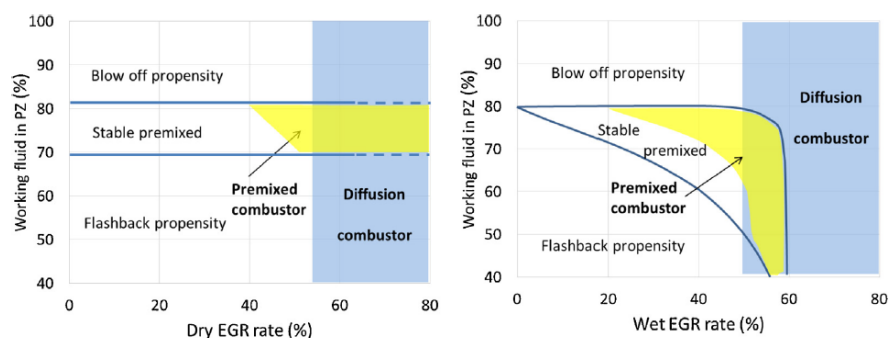


Figura 41: Range di applicabilità per le due tecnologie di combustione al variare della ERG e della distribuzione del comburente. Le linee in grassetto rappresentano i limiti di stabilità per la fiamma premiscelata. L'area gialla rappresenta l'operabilità della fiamma premiscelata con emissioni ridotte di  $\text{NO}_x$ . L'area azzurra rappresenta l'operabilità della fiamma diffusiva con emissioni ridotte di  $\text{NO}_x$ . (32)

I risultati ottenuti sono valutazioni degli autori (32) i quali riconoscono essere solo indicativi della fattibilità del concetto proposto in quanto frutto di simulazioni

semplificate. Nelle mappe è mostrato come nel caso *dry* la modalità premiscelata è possibile con ristrette condizioni di distribuzione del fluido operativo ed emissioni di NOx accettabili richiedono all'incirca il 50% di ERG. Per il caso *wet* il range di applicabilità sembra essere maggiore, ma limitato ad alte percentuali di ERG per il rispetto delle emissioni. Nel combustore diffusivo l'area di lavoro accettabile è molto più estesa fin tanto che la ERG supera il 50%.

Nel 2019 M. Ditaranto et al. (33) hanno esteso allo studio concluso quattro anni prima la valutazione dell'impatto che la ERG avrebbe sulle performance dell'intero sistema. Si tratta di un impianto combinato a gassificazione del carbone con cattura dell'anidride carbonica, il cui schema semplificato (nel caso *dry* ERG) è rappresentato in Figura 42.

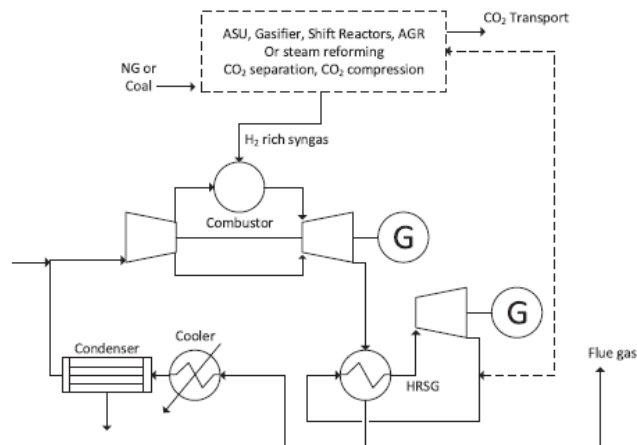


Figura 42: Schema semplificato dell'impianto combinato con ricircolazione e deumidificazione dei fumi esausti uscenti dalla GT

Oltre alla configurazione con deumidificazione dei fumi sono stati considerati i casi senza deumidificazione (*wet*) e con raffreddamento (*wet cooling*). Nel primo i gas ricircolati sono re-immessi direttamente nel compressore, nel secondo vengono invece raffreddati fino alla temperatura di rugiada per ottimizzare l'efficienza del compressore. Il modello di riferimento, le prestazioni e le variabili termodinamiche di riferimento sono quelle definite dalla *European Benchmarking Task Force* (EBTF). Partendo dal modello EBTF gli autori (33) hanno definito un proprio modello termodinamico di riferimento (*ref*) dal quale partire per implementare e confrontare i risultati ottenuti con le tre opzioni di ERG. Rispetto al modello EBTF tutti i flussi di acqua e vapore del ciclo di *bottoming* sono stati scalati con lo stesso fattore per ottenere le stesse temperature dei gas esausti in

uscita. Un'importante modifica ha riguardato il sistema di separazione dell'aria (ASU) che fornisce l'azoto utilizzato dal ciclo tradizionale come diluente del combustibile per limitare le  $\text{NO}_x$ . Nel ciclo *ref*, infatti, una parte dell'aria elaborata dal ASU proviene dal compressore, riducendo così del 50% l'energia necessaria per il suo funzionamento ed aumentando dello 0.3% il rendimento della *power island*. Con la ricircolazione la concentrazione di ossigeno del fluido elaborato si riduce, conseguentemente il guadagno in efficienza valutato precedentemente non rimane invariato. Come semplificazione gli autori hanno preferito eliminare questi spillamenti, considerando questa anche come una compensazione per la mancata integrazione di  $\text{N}_2$  alla portata elaborata dalla turbina. Utilizzando la ricircolazione il combustibile non viene diluito, tale operazione è considerata solo nel caso di riferimento. Eliminando di fatto il collegamento tra compressore e ASU la potenza assorbita da quest'ultimo aumenta. In via conservativa gli autori hanno raddoppiato i consumi dell'unità di separazione dell'aria nei casi con ERG rispetto al caso *ref*.

Nel compressore viene elaborata una portata d'aria di 642.1 kg/s, di cui una parte (84.6 kg/s) viene spillata per raffreddare le pale della turbina. Il rapporto di pressione nel compressore è di 18.11 bar e la temperatura del fluido in uscita di 409 °C. Il processo di combustione è stato simulato come un reattore di Gibbs che minimizza l'energia libera di Gibbs in ingresso per produrre il flusso in uscita. La temperatura adiabatica, la velocità laminare e la concentrazione di  $\text{NO}_x$  sono state calcolate in condizioni stechiometriche, rappresentative del fronte di fiamma di una fiamma diffusiva e considerate come le più sfavorevoli dal punto di vista delle emissioni di ossidi di azoto. Il syngas in ingresso è composto in volume da: 8.74%  $\text{N}_2$ , 0.05%  $\text{H}_2\text{O}$ , 3.07%  $\text{CO}_2$ , 2.55%  $\text{CO}$ , 1.13%  $\text{Ar}$ , 84.43%  $\text{H}_2$  e 0.03%  $\text{CH}_4$ . La portata del syngas elaborato è di 22.34 kg/s e quella di  $\text{N}_2$  è pari a 79.58 kg/s, entrambe così fissate per ottenere una temperatura di 1302 °C al termine della combustione, la stessa del modello EBTF. A seguito del miscelamento con l'aria di raffreddamento iniettata nel primo stadio di turbina i fumi scendono a 1205 °C. L'azoto diluente viene compresso da 1 bar e -134 °C a 25 bar e 200 °C, con una potenza assorbita di 26.28 MW. Nella turbina il salto di pressione è di 15.98 bar e la temperatura in uscita di 569.9 °C. Nel ciclo a vapore le variabili utilizzate sono quelle definite nel documento della EBTF (34), in alcuni casi scalate per

ottenere una temperatura in uscita dei gas esausti dal generatore di vapore a recupero di calore pari a 100 °C e 1.02 bar.

Il principale parametro di comparazione dell'analisi è l'efficienza della *power island*. L'aggiunta della ricircolazione dei fumi, come già evidenziato, riduce l'integrazione energetica tra ASU e compressore e la potenza “persa” è tenuta in considerazione nel calcolo del rendimento per non sovrastimare i possibili benefici ottenuti con la ERG. Il rendimento netto è calcolato come:

$$\eta = \frac{(W_T + W_C)\eta_m\eta_g + W_{ST}\eta_m\eta_g + W_p + W_{N_2} + Q_v\eta_m\eta_g + W_{ASU} + W_{ERGcool} + Q_{ERGwe}}{\dot{m}_f LHV + Q_{dr}} \quad (2.55)$$

con:  $W_T$  [kW] lavoro della turbina a gas ( $>0$ ),  $W_C$  [kW] lavoro del compressore ( $<0$ ),  $\eta_m$  rendimento meccanico,  $\eta_g$  rendimento del generatore elettrico,  $W_{ST}$  [kW] lavoro della turbina a vapore ( $>0$ ),  $W_p$  [kW] potenza assorbita dalle pompe (circolazione dell'acqua di alimento, di raffreddamento etc.,  $<0$ ),  $W_{N_2}$  [kW] potenza assorbita dalla compressione dell'azoto diluente (solo caso di riferimento,  $<0$ ),  $Q_v$  [kW] calore “virtuale” fornito per adattare il caso *ref* al modello EBTF ( $<0$ ),  $W_{ASU}$  [kW] potenza assorbita dalla ASU ( $<0$ ),  $W_{ERGcool}$  [kW] potenza assorbita per raffreddare i gas ricircolanti nel caso *wet cooling* ( $<0$ ),  $Q_{ERGwe}$  [kW] calore fornito per la deumidificazione dei gas nel caso *dry* ( $<0$ ),  $\dot{m}_f$  portata di massa del combustibile [kg/s], LHV potere calorifico inferiore [kJ/kg],  $Q_{dr}$  [kW] calore fornito per deumidificare il carbone ( $>0$ ).

Nel caso *ref* il rendimento netto calcolato è del 43.2% ed è stato usato come metro di giudizio dei risultati ottenuti nei tre casi che implementano la ricircolazione. La ERG è stata fatta variare dallo 0% al 65% con incrementi del 5%. Si ribadisce che nei casi ERG non viene utilizzato l'azoto come diluente, quindi i cicli con ricircolazione per ERG= 0% hanno tutti un rendimento maggiore del caso di riferimento, corrispondente al lavoro di compressione dell'azoto risparmiato.

#### *Caso dry ERG*

L'acqua viene estratta dai fumi prima di entrare nel compressore, il livello di umidità richiede un raffreddamento fino a 7.55 °C. Mentre il raffreddamento da 100 °C a 15 °C può essere considerato come energeticamente gratuito, scendere fino a 7.55 °C richiede una macchina termica che implica un certo costo. In questo

caso, perciò, gli autori hanno definito un rendimento netto e uno lordo, il primo tiene in considerazione anche la potenza assorbita dagli ausiliari (raffreddamento, pompaggio, estrazione dell'acqua). Per lo 0% ERG il rendimento netto è del 44.5%, cioè +1.3% rispetto al riferimento, questo sta a significare che l'utilizzo della diluizione con azoto penalizza il rendimento di 1.3 punti percentuale. Il rendimento lordo rimane circa costante al variare della ERG, mentre quello netto cala dello 0.2% tra 0 – 65% ERG.

### *Casi wet ERG e wet cooling ERG*

Nel primo scenario i fumi in uscita sono mandati direttamente in ingresso al compressore, nel secondo dopo essere mescolati all'aria vengono raffreddati fino al punto di rugiada della miscela. Come per il caso precedente il rendimento netto cala con ERG, ma ora vale lo stesso anche per quello lordo. La presenza di umidità nel ciclo, quindi, inficia sulla sua efficienza, specialmente su quella della GT, Figura 43. Si nota un comportamento simile nei due casi, tuttavia la presenza del raffreddamento garantisce una resa migliore della turbina gas, limitandone le perdite di potenza quando il tasso di ricircolazione aumenta.

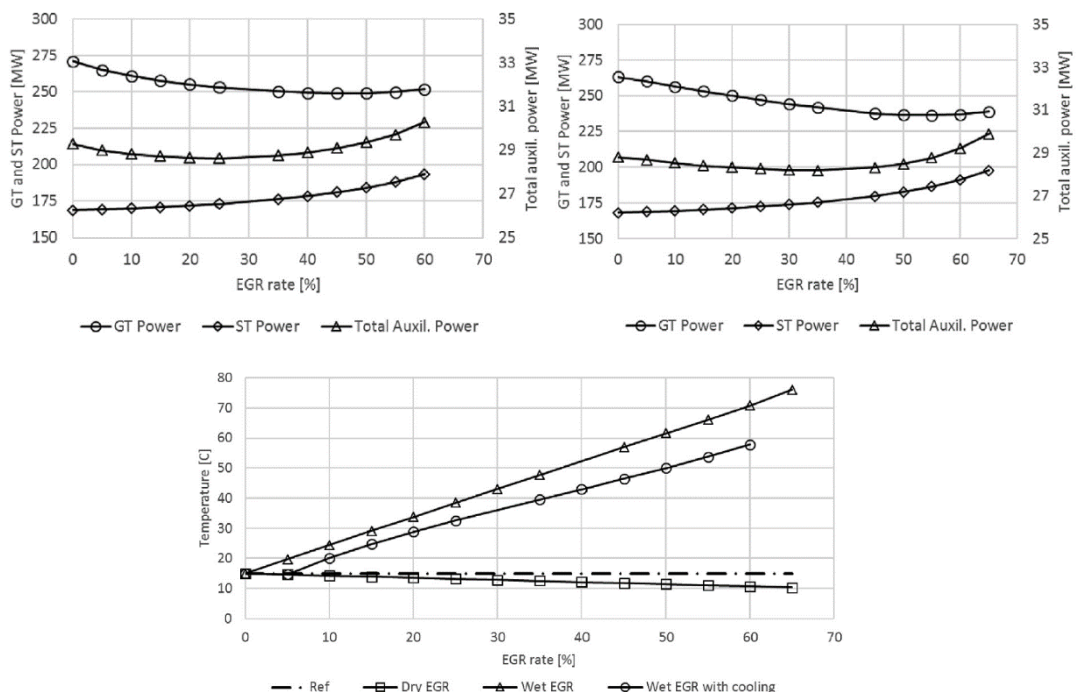


Figura 43: In alto) Variazione della potenza generata da GT e ST al variare della percentuale di ERG. A sinistra: caso *wet cooling*; a destra: caso *wet*.  
In basso) Temperatura del fluido in ingresso al compressore al variare della percentuale di ricircolazione, nei quattro casi simulati (33)

### *Confronto dei risultati*

Considerando solamente l'efficienza della GT, in tutti e tre i casi ERG il rendimento è maggiore di quello dello scenario di riferimento (36%, con diluizione tramite azoto). In particolare, il modello *dry* raggiunge il rendimento più elevato, tra il 39 – 40%, molto vicino a quello del caso *ref* senza lavoro di compressione dell'azoto. In ogni caso, non tutti gli scenari ERG possono sostituire quello di riferimento, in quanto vincolati dalle emissioni di NO<sub>x</sub>. Il confronto va quindi fatto con i casi ERG in cui la temperatura adiabatica e la velocità laminare di fiamma sono compatibili con le esigenze di emissioni e stabilità. Esaminando il rendimento complessivo della *power island*, per ogni %ERG i casi con ricircolazione mostrano risultati migliori del caso di riferimento (43.2%). I risultati simulati delle caratteristiche di combustione si riferiscono ad un combustore diffusivo (più sicuro ed economico). Le emissioni di NO<sub>x</sub> di un combustore reale dipendono fortemente dal suo design e sono perciò legate al suo produttore, tuttavia da elaborati di ricerca svolti su impianti esistenti si è stabilito che gli attuali combustori diffusivi sono in grado di lavorare con ridotte emissioni di ossidi di azoto finché la temperatura adiabatica di fiamma stechiometrica non supera i 2300 K. Gli autori (33) hanno scelto di fissare tale limite a 2190 K. In Figura 44 è mostrato come la soglia di temperatura è rispettata per valori di ERG superiori al 45% e 55% nei casi *wet* e *dry*. Per tali valori i rendimenti dei due casi sono superiori del 1% rispetto al caso *ref*. Dal punto di vista della stabilità della fiamma, in una turbina a gas tradizionale la ricircolazione è limitata al 30 – 35% per garantire una velocità laminare (SL) sufficiente ad evitare il blow-off. Nel funzionamento con l'idrogeno avviene il problema inverso, l'alta reattività comporta un rischio di flashback. Nel caso di riferimento dello studio SL è di circa 110 cm/s e tale valore viene raggiunto per i rapporti di ricircolazione del 45 – 55% ottenuti in precedenza. Considerando poi che per lo stesso combustore alimentato a metano SL=48 cm/s, vi sarebbe la possibilità di lavorare con ERG più elevati senza il rischio del blow-off. Dai risultati ottenuti gli autori suggeriscono che il caso *dry* è probabilmente il migliore dal punto di vista della GT, sia per l'alto rendimento sia perché l'umidità presente nel fluido operativo può corrodere i componenti delle turbomacchine. Da questo punto di vista però si sottolinea che il vapore acqueo nei gas esausti è sviluppato dalla combustione dell'idrogeno ed è più puro di quello sviluppato in una turbina tradizionale, oltretutto la ridotta

concentrazione di ossigeno dovrebbe limitare l'aggressività degli agenti corrosivi. Quanto proposto nello studio ha dimostrato che è possibile alimentare una turbina a gas, all'interno di un ciclo combinato, con un syngas ricco in idrogeno utilizzando un combustore diffusivo e riciclando i gas esausti senza inficiare le prestazioni dell'impianto e contenendo le emissioni di  $\text{NO}_x$ . L'analisi non ha riguardato le emissioni di  $\text{CO}_2$ , tuttavia viene sottolineato come lo stesso ciclo possa essere alimentato da idrogeno verde, eliminando la gassificazione del carbone e la cattura di anidride carbonica a valle del processo. In quest'ottica però è necessario valutare la fattibilità di bruciare una miscela al 100%  $\text{H}_2$ .

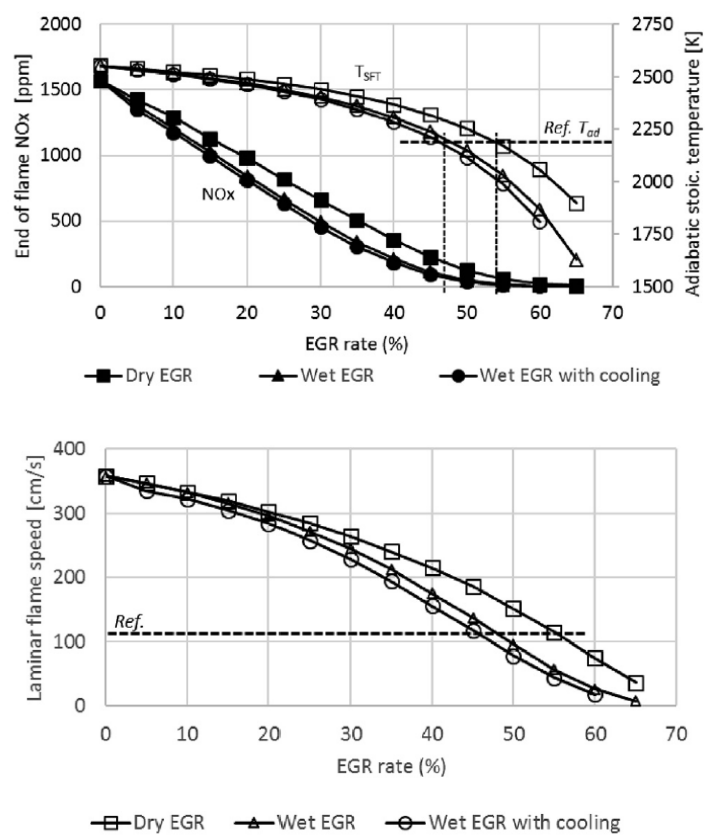


Figura 44: In alto) emissioni di  $\text{NO}_x$  e temperatura adiabatica stechiometrica al variare della ERG. In basso) velocità laminare della fiamma in condizioni stechiometriche al variare della ERG. (33)

### Combustore di un turbogas funzionante con idrogeno puro

In uno studio del 2017 A. Cappelletti e F. Martelli (35) hanno analizzato il comportamento di un combustore con premiscelazione alimentato da idrogeno puro. Per far ciò è stato realizzato un prototipo a partire dal bruciatore di una turbina a gas esistente di tipo *heavy duty*, le modifiche hanno coinvolto lo swirler ed il sistema di iniezione. Il premiscelatore originale era dotato di uno swirler assiale e di un sistema di iniezione in controcorrente. Il prototipo è stato invece dotato di uno swirler con un angolo di uscita maggiore e l'iniezione è equicorrente, al fine di prevenire la formazione di regioni con alta turbolenza che favorirebbero il flashback. Il sistema di iniezione è composto da otto lance che attraversano le lame dello swirler e che possono muoversi in direzione assiale per modificare il punto di immissione (a macchina spenta).

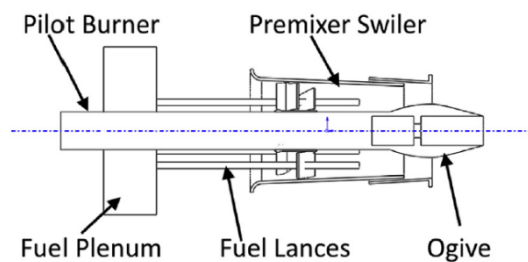


Figura 45: Rappresentazione schematica del prototipo di bruciatore (35)

La struttura nella quale è stato testato il prototipo consiste in una camera di combustione verticale a pressione atmosferica realizzata in acciaio inossidabile, lunga 85 cm per 31 cm di diametro interno. L'aria è portata in camera di combustione attraverso due linee differenti, la prima è connessa alla soffiante principale e trasporta l'aria riscaldata al bruciatore principale, la seconda alimenta la fiamma pilota con aria a temperatura ambiente. La fiamma pilota è alimentata da gas naturale. Le condizioni operative alle quali i test sono stati svolti sono: pressione di 1 atm, temperatura dell'aria nel premiscelatore 380 °C, velocità di uscita della miscela dal premiscelatore variabile tra 80 – 130 m/s, rapporto di equivalenza variabile tra 0.29 – 0.35. I risultati sono stati ottenuti per due diversi arrangiamenti: nel primo caso *nominale* è stato utilizzato il massimo livello di premiscelazione con fiamma pilota spenta, nel secondo caso è stato scelto un livello minore di premiscelazione, il punto di iniezione collocato a metà della distanza rispetto al punto di uscita e la fiamma pilota accesa.

Nel caso *nominale* per operare in sicurezza la velocità dell'aria è stata portata a 128 – 130 m/s e la portata mantenuta costante mentre variava quella del combustibile e quindi il rapporto di equivalenza. L'influenza di quest'ultimo sulla forma della fiamma è stata analizzata attraverso la temperatura adimensionale calcolata come:

$$T_{X\text{-adimensionale}} = \left( \frac{T_X}{\phi} - \frac{T_0}{\phi} \right) / T_{ref} \quad (2. 56)$$

con  $T_X$  temperatura alla posizione X,  $T_0$  temperatura dell'aria in ingresso,  $T_{ref}$  temperatura di riferimento=1 K,  $\Phi$  rapporto di equivalenza.

Dai risultati ottenuti i profili di temperatura sono piuttosto sovrapposti, a significare che la forma della fiamma non è influenzata dal rapporto di equivalenza. Nel secondo caso il rapporto di equivalenza è stato mantenuto costante mentre è stata fatta variare la velocità del fluido in uscita dal premiscelatore, da 84 a 122 m/s. In particolare, i dati raccolti sono stati divisi tra velocità minori e superiori a 100 m/s. Si dimostra esserci una differenza notevole tra i due casi, Figura 46. La velocità del fluido influenza quindi la forma della fiamma, per velocità maggiori la zona di ricircolazione all'interno della camera è molto più grande.

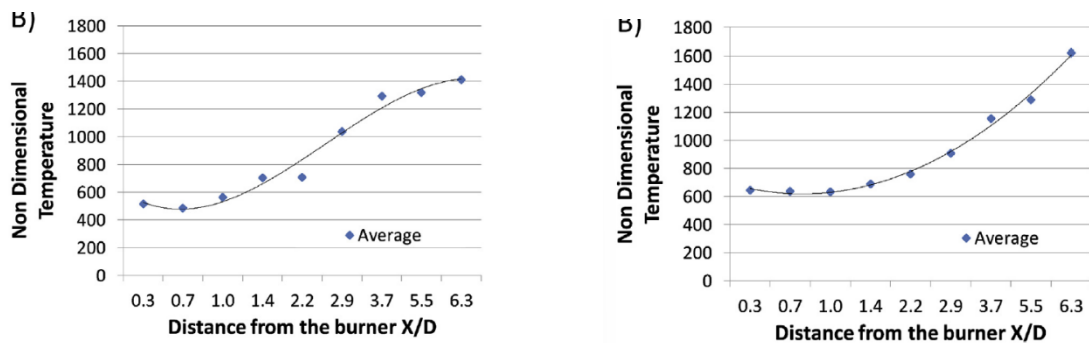


Figura 46: Temperatura adimensionale media in funzione del rapporto tra distanza dall'ugello e diametro. A sinistra) casi nei quali la velocità del fluido in uscita dal premiscelatore è inferiore a 100 m/s. A destra) velocità superiore a 100 m/s. (35)

### *Emissioni di NOx e stabilità della fiamma*

Per il caso *nominale* le emissioni di NO<sub>x</sub> sono piuttosto basse, da 6 a 17 ppm@15%O<sub>2</sub>. In questo caso l'effetto del rapporto di equivalenza è piuttosto marcato, variando tra 0.258 – 0.338 induce un +11 ppm (+13 ppm ogni +0.1 di  $\phi$ ). Nel secondo caso invece, con la fiamma pilota accesa e la velocità della miscela

che varia le emissioni sono molto più alte. La relazione tra la formazione di NOx e  $\phi$  è approssimativamente lineare, con un incremento di +24.7 ppm per ogni +0.1 di  $\phi$ . Dai risultati ottenuti si assume che l'effetto della forma della fiamma sulle emissioni è limitato, il principale responsabile è la combinazione tra il livello di premiscelazione ed il rapporto di equivalenza.

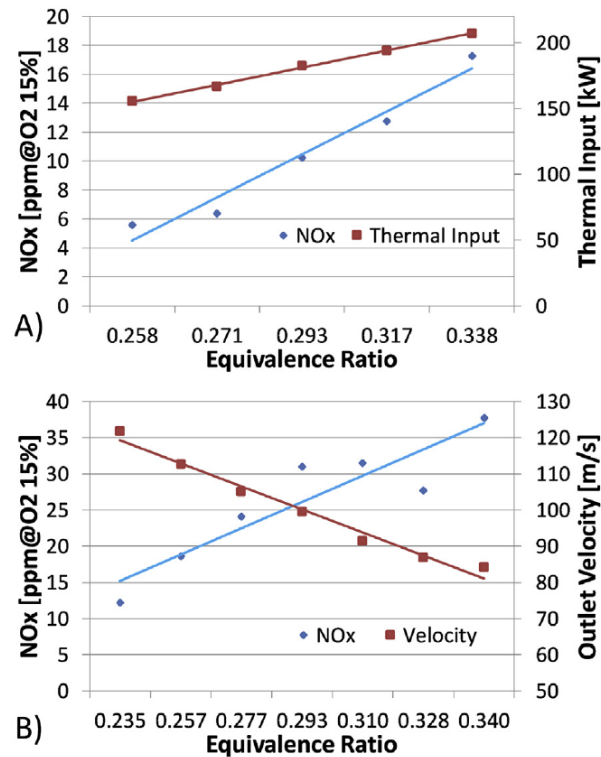


Figura 47: A) emissioni di NOx e input termico in funzione di  $\phi$  per il caso nominale. B) emissioni di NOx e input termico in funzione di  $\phi$  per il caso secondario. (35)

Per quanto riguarda la stabilità, che è il fattore più sensibile utilizzando l'idrogeno in un premiscelatore, è stato valutato il limite di flashback cambiando man mano sia la portata di aria che di combustibile, ma mantenendo  $\phi=0.22$  costante. L'analisi è stata svolta per entrambi gli arrangiamenti. Nel caso *nominale* la velocità limite con cui la miscela deve entrare in camera di combustione è di 127 m/s, nel secondo caso invece la velocità limite scende a 87 m/s. Nel primo caso si osserva però una perdita di carico del 6%, ritenuta troppo alta dal punto di vista delle prestazioni, che secondo gli autori (35) decrescono eccessivamente per valori superiori al 4%.

Dai risultati ottenuti dai modelli numerici dello studio viene dimostrato che il meccanismo termico non è il maggior contribuente alle emissioni di NO<sub>x</sub> come avviene tradizionalmente in una fiamma alimentata a gas naturale o da una miscela gas/idrogeno. Il meccanismo principale osservato è di tipo NNH. Consiste nelle due reazioni chimiche:



Questo meccanismo diventa dominante in presenza di alte concentrazioni di radicali come H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> nella fiamma, il primo promuove la reazione (2.57) ed il secondo la (2.58). La produzione di ossidi di azoto attraverso il processo NNH influenza un volume maggiore rispetto al processo *thermal* e si sviluppa già nella zona iniziale della fiamma, dove la temperatura è relativamente bassa e la concentrazione dell'idrogeno è massima. Il meccanismo termico si localizza solo alla fine della fiamma, dove la temperatura supera i 2000 K. Questo risultato è interessante perché l'uso della premiscelazione è tuttora la soluzione più adottata nei combustori tradizionali per abbattere la temperatura e sfavorire la produzione di NO<sub>x</sub>, lavorando con una miscela 100% H<sub>2</sub> invece tale metodo sembra ottenere l'effetto contrario.

Dai risultati principali dello studio emerge che la combustione del puro idrogeno all'interno di un combustore premiscelato di una turbina a gas è fattibile, l'arrangiamento migliore dal punto di vista delle emissioni di NO<sub>x</sub> è il caso con il livello di premiscelazione massimo e senza la fiamma pilota accesa. Il problema principale sembra essere la perdita di carico nel bruciatore per la quale il caso peggiore è proprio quello ad emissioni minori che necessita di velocità del fluido più elevate.



## CAPITOLO 3

### TURBINE A GAS ALIMENTATE A IDROGENO: ANALISI LCOE

#### 3.1 INTRODUZIONE

Nello scenario energetico che si sta sviluppando con al centro le fonti rinnovabili, la flessibilità garantita dalle turbine a gas consente di bilanciare la discontinuità delle precedenti. Agli impianti turbogas viene quindi attribuito un ruolo chiave nella transizione da fonti di energia fossili a quelle rinnovabili. Considerazioni simili valgono anche per l'idrogeno, quello “verde” nello specifico, che consente di accumulare il surplus di energia rinnovabile, che altrimenti andrebbe persa, per poterla utilizzare nei momenti di intermittenza. L'abbinamento tra turbine a gas e idrogeno è quindi oggetto di interesse e ricerca ai fini del raggiungimento degli obiettivi fissati per il 2050 dalla COP26 come citato nel Capitolo 1.

L'Italia è il paese europeo con la maggior capacità installata di turbine a gas, circa 40 GW, e più del 50% dell'energia elettrica generata in questi impianti proviene dall'uso del gas naturale. È evidente come per il nostro paese risulti ancora più importante sviluppare una filiera dell'idrogeno che corra parallelamente all'adattamento degli impianti esistenti per renderli in grado di gestire col tempo quantità sempre maggiori e variabili di  $H_2$ .

Allo stato attuale della tecnologia è già fattibile elaborare piccole frazioni di idrogeno in miscela con il gas naturale nella camera di combustione delle turbine a gas esistenti, mentre sono necessarie delle modifiche per poter gestire frazioni di idrogeno superiori al 30%. I fattori limitanti sono il controllo delle emissioni di  $NO_x$  ed il costo dell'idrogeno che alimenta la turbina. Nell'ipotesi che il problema legato agli ossidi di azoto sia risolvibile limitando la temperatura massima della combustione (e di conseguenza potenza prodotta e rendimento), è stata realizzata un'analisi del Costo Livellato dell'Elettricità (LCOE) prodotta da cinque diverse configurazioni di impianti turbogas, utilizzando come riferimento lo studio “*Hydrogen deployment in centralised power generation – A techno-economic case study*” dello European Turbine Network (ETN) (36).

### 3.2 DATI IN INGRESSO E RISULTATI DEI MODELLI ANALIZZATI

I dati degli impianti simulati, come potenza nominale, rendimento ed ore equivalenti di funzionamento, sono stati assunti dall'analisi precedentemente svolta dalla ETN (36), ritenuta tra le fonti più attendibili nell'ambito degli impianti turbogas. Le cinque configurazioni considerate sono:

S-OCGT: Turbina a gas a ciclo aperto di piccola taglia utilizzata per soddisfare la domanda di picco

S-CHP: Turbina a gas cogenerativa di piccola taglia utilizzata per soddisfare una domanda di base

M-OCGT: Turbina a gas a ciclo aperto di taglia media utilizzata per soddisfare la domanda di picco

L-OCGT: Turbina a gas a ciclo aperto di grossa taglia utilizzata per fornire un carico base

L-CCGT: Turbina a gas a ciclo in ciclo combinato di grossa taglia utilizzata per fornire un carico base

Le caratteristiche degli impianti sopracitati sono riportate in Tabella 8. Le turbine a ciclo aperto vengono impiegate per la copertura dei carichi di picco e quindi le ore di funzionamento equivalenti sono stimate come 800 h/anno, mentre le turbine impiegate nei cicli cogenerativi e combinati forniscono un carico di base e le ore equivalenti sono considerate come 6000 h/anno.

| Riferimento | P <sub>GT</sub><br>[MWe] | Efficienza<br>GT | Efficienza<br>complessiva | Configurazione<br>impianto | Regime<br>operativo | Ore<br>equivalenti | Start-<br>stop<br>annuali |
|-------------|--------------------------|------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------|--------------------|---------------------------|
| S-OCGT      | 20                       | 36.5%            | 36.5%                     | OCGT                       | Picco               | 800                | 150                       |
| S-CHP       | 20                       | 36.5%            | 70%                       | CHP                        | Base                | 6000               | 10                        |
| M-OCGT      | 60                       | 41%              | 41%                       | OCGT                       | Picco               | 800                | 150                       |
| L-OCGT      | 450                      | 44%              | 44%                       | OCGT                       | Picco               | 800                | 150                       |
| L-CCGT      | 450                      | 44%              | 64%                       | CCGT                       | Base                | 6000               | 10                        |

Tabella 8: Caratteristiche degli impianti considerati nell'analisi

Come accennato a pagina precedente, per lavorare con emissioni accettabili di NO<sub>x</sub> si considera un depotenziamento delle turbine dovuto all'abbassamento della massima temperatura raggiungibile dal ciclo. Il depotenziamento, a cui segue anche una perdita in efficienza, è più marcato maggiore è la percentuale di H<sub>2</sub> in

ingresso. Le miscele simulate sono: 100% NG, 70 vol% NG – 30 vol% H<sub>2</sub>, 50 vol% NG – 50 vol% H<sub>2</sub>, 30 vol% NG – 70 vol% H<sub>2</sub>, 100% H<sub>2</sub>. Per praticità, nelle pagine seguenti ci si riferirà ai precedenti usando le diciture: NG, 70/30, 50/50, 30/70 e H<sub>2</sub>. Per lo stesso motivo nell'indicare la percentuale volumetrica di idrogeno all'interno della miscela verrà omessa la dicitura “vol”.

| DEPOTENZIAMENTO DA AGGIUNTA H <sub>2</sub>    |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Miscela NG/H <sub>2</sub>                     | 100/0 | 70/30 | 50/50 | 30/70 | 0/100 |
| Fattore De-P [%]                              | 0     | -3    | -7    | -10   | -15   |
| S-OCGT [MW]                                   | 20    | 19.4  | 18.6  | 18    | 17    |
| S-CHP [MW]                                    | 20    | 19.4  | 18.6  | 18    | 17    |
| M-OCGT [MW]                                   | 60    | 58.2  | 55.8  | 54    | 51    |
| L-OCGT [MW]                                   | 450   | 436.5 | 418.5 | 405   | 382.5 |
| L-CCGT [MW]                                   | 450   | 630.5 | 604.5 | 585   | 552.5 |
| PERDITA EFFICIENZA DA AGGIUNTA H <sub>2</sub> |       |       |       |       |       |
| Miscela NG/H <sub>2</sub>                     | 100/0 | 70/30 | 50/50 | 30/70 | 0/100 |
| Fattore De-η [%]                              | 0     | -0.3% | -0.6% | -0.9% | -1.3% |
| S-OCGT                                        | 36.5% | 36.2% | 35.9% | 35.6% | 35.2% |
| S-CHP                                         | 36.5% | 36.2% | 35.9% | 35.6% | 35.2% |
| M-OCGT                                        | 41.0% | 40.7% | 40.4% | 40.1% | 39.7% |
| L-OCGT                                        | 44.0% | 43.7% | 43.4% | 43.1% | 42.7% |
| L-CCGT                                        | 64.0% | 63.7% | 63.4% | 63.1% | 62.7% |

Tabella 9: Potenze e rendimenti delle TG al variare della % H<sub>2</sub>

I costi di impianto considerati sono distribuiti tra costi di investimento (capex), costi di operatività e manutenzione fissi (opex fissi), costi di operatività e manutenzione variabili (opex variabili) e costi per le modifiche all'impianto dovute all'integrazione dell'idrogeno. L'analisi considera impianti già esistenti il cui costo di investimento è già stato sostenuto, il capex perciò viene utilizzato solo per la determinazione dei costi di modifica dell'impianto, tanto maggiori quanto più ricca in idrogeno la miscela. Gli opex fissi variano sia in funzione dell'impianto che della miscela elaborata, mentre quelli variabili sono calcolati come percentuale dell'energia prodotta e non variano con la miscela.

| CAPEX GT                  |        |         |        |        |        |
|---------------------------|--------|---------|--------|--------|--------|
|                           | S-OCGT | S-CHP   | M-OCGT | L-OCGT | L-CCGT |
| CAPEX [€/kW]              | 850 €  | 1,100 € | 600 €  | 300 €  | 550 €  |
| COSTI MODIFICHE IMPIANTO  |        |         |        |        |        |
| Miscela NG/H <sub>2</sub> | 100/0  | 70/30   | 50/50  | 30/70  | 0/100  |
| Mod. [% del capex]        | 0.00   | 0.04    | 0.20   | 0.23   | 0.25   |
| OPEX FISSI GT [€/kW]      |        |         |        |        |        |
| Miscela NG/H <sub>2</sub> | 100/0  | 70/30   | 50/50  | 30/70  | 0/100  |
| fattore                   | +0%    | +15%    | +25%   | +35%   | +50%   |
| S-OCGT                    | 15.0   | 17.3    | 18.8   | 20.3   | 22.5   |
| S-CHP                     | 20.0   | 23.0    | 25.0   | 27.0   | 30.0   |
| M-OCGT                    | 15.0   | 17.3    | 18.8   | 20.3   | 22.5   |
| L-OCGT                    | 20.0   | 23.0    | 25.0   | 27.0   | 30.0   |
| L-CCGT                    | 25.0   | 28.8    | 31.3   | 33.8   | 37.5   |
| OPEX VARIABILI GT [€/kWh] |        |         |        |        |        |
| Miscela NG/H <sub>2</sub> | 100/0  | 70/30   | 50/50  | 30/70  | 0/100  |
| S-OCGT                    | 0.002  | 0.002   | 0.002  | 0.002  | 0.002  |
| S-CHP                     | 0.002  | 0.002   | 0.002  | 0.002  | 0.002  |
| M-OCGT                    | 0.002  | 0.002   | 0.002  | 0.002  | 0.002  |
| L-OCGT                    | 0.004  | 0.004   | 0.004  | 0.004  | 0.004  |
| L-CCGT                    | 0.004  | 0.004   | 0.004  | 0.004  | 0.004  |

Tabella 10: Costi di investimento, modifiche, operatività e manutenzione fissi e variabili degli impianti considerati

Rispetto all'utilizzo del solo gas naturale, il potere calorifico e le emissioni della combustione della miscela NG-H<sub>2</sub> si modificano, come riportato in Tabella 11. I dati considerano idrogeno di tipo blu, proveniente dal reforming del gas naturale con annessa cattura dell'anidride carbonica (SMR+CCS). L'efficienza considerata della cattura è del 86.7% quindi anche con l'utilizzo del solo idrogeno come combustibile ad esso sarebbe imputabile una certa quantità di anidride carbonica derivante dalla sua produzione. Tuttavia, nel calcolo dello LCOE il costo dell'anidride carbonica collegata al ciclo di produzione si considera come compreso nel costo dell'idrogeno e quindi nello scenario 100% H<sub>2</sub> le emissioni di CO<sub>2</sub> sono

state considerate nulle. Le emissioni di anidride carbonica prodotte durante il funzionamento degli impianti sono state valutate utilizzando il fattore di conversione della CO<sub>2</sub> del gas naturale definito dalla normativa italiana, pari a 0.202 tCO<sub>2</sub>/MWh, moltiplicandolo per il potere calorifico inferiore del gas naturale. Si sottolinea che nelle valutazioni si considerano solamente le emissioni legate alle fasi operative degli impianti e non al ciclo di vita dei combustibili in esame.

| MISCELA H2/NG                             |        |         |         |         |        |
|-------------------------------------------|--------|---------|---------|---------|--------|
| IN VOLUME                                 |        |         |         |         |        |
| H2                                        | 0      | 30      | 50      | 70      | 100    |
| NG                                        | 100    | 70      | 50      | 30      | 0      |
| IN MASSA                                  |        |         |         |         |        |
| H2                                        | 0      | 5       | 10      | 21      | 100    |
| NG                                        | 100    | 95      | 90      | 79      | 0      |
| POTERE CALORIFICO INFERIORE MISCELA H2/NG |        |         |         |         |        |
| H2 [%]                                    | 0      | 30      | 50      | 70      | 100    |
| NG [%]                                    | 100    | 70      | 50      | 30      | 0      |
| PCI [MWh/kg]                              | 0.0125 | 0.01354 | 0.01458 | 0.01687 | 0.0333 |
| RIDUZIONE PERCENTUALE EMISSIONI CO2       |        |         |         |         |        |
| H2 [%]                                    | 10     | 20      | 30      | 40      | 50     |
| CO2 RID [%]                               | 2.9    | 6.3     | 10.4    | 14.5    | 20.2   |
| H2 [%]                                    | 60     | 70      | 80      | 90      | 100    |
| CO2 RID [%]                               | 27     | 35.9    | 47.4    | 64.9    | 86.7   |

Tabella 11: PCI e riduzione percentuale delle emissioni di CO<sub>2</sub> al variare della composizione della miscela

Il costo di riferimento del gas naturale è una variabile che risulta difficile stabilire univocamente in quanto negli ultimi anni è stata soggetta a forti variazioni dovute all'emergenza sanitaria da Covid-19 prima ed al razionamento delle forniture da parte della Russia poi. Dai dati statistici reperibili sul sito internet del Gestore dei Mercati Energetici (GME) si è riscontrato che il prezzo medio da ottobre 2021 a settembre 2022 è stato di 121.73 €/MWh, mentre nell'anno termico precedente di 24.57 €/MWh. Dall'inizio dell'anno termico 2022, ad ottobre il prezzo medio è stato di 80.80 €/MWh, mentre nella prima settimana di novembre 52.76 €/MWh.

È chiaro come la scelta del prezzo di riferimento del gas influenzi notevolmente il costo dell'elettricità prodotta, nonché la convenienza o meno rispetto all'idrogeno. Ammesso che sia possibile un ritorno del prezzo ai valori registrati prima del 2022, per il caso di riferimento si è scelto di valutare il costo livellato con un prezzo del NG di 20.41 €/MWh, pari alla media degli anni termici dal 2016 al 2019. Per quanto riguarda il costo dell'idrogeno, dato lo stadio iniziale della sua diffusione e la mancanza di un'infrastruttura dedicata, non esistono dati storici ai quali attingere, ma solo stime dei prezzi attuali e proiezioni di quelli futuri. Come riferimento è stato assunto il costo medio dell'idrogeno-blu riportato nella fonte (36) e pari a 1.5 €/kg. Le stime dei costi attuali dell'idrogeno-verde infatti risultano proibitive per un valido confronto con il gas naturale, dato che si aggirano tra 5 e 20 €/kg (12).

Seppur non sia un combustibile in ingresso, anche la CO<sub>2</sub> prodotta negli impianti ha un costo che dev'essere tenuto in considerazione all'interno dello LCOE. Dal 2005 il meccanismo europeo ETS (*Emission Trading System*) stabilisce il prezzo che le compagnie sono obbligate a pagare tramite certificati EUA (*European Union Allowance*), ogni certificato corrisponde al diritto di emettere una tonnellata di anidride carbonica. Questo prezzo è variabile e riflette l'andamento delle emissioni del settore industriale, negli ultimi cinque anni è sempre cresciuto ed è lecito aspettarsi che per favorire l'integrazione delle FER nei prossimi anni questo aumento continui. Secondo il rapporto della compagnia di rating S&P Global (37) a fine 2022 il prezzo EUA dovrebbe raggiungere gli 83 €/ton. Ad ogni modo, poiché si tratta di una previsione, come valore di riferimento è stato assunto un prezzo di 50 €/ton, compatibile con quello del 2021.

| COSTI UNITARI |         |         |
|---------------|---------|---------|
| H2            | NG      | CO2     |
| [€/kg]        | [€/MWh] | [€/ton] |
| 1.5           | 20.41   | 50      |

Tabella 12: Costi unitari di idrogeno, gas naturale ed anidride carbonica

### Procedimento e principali equazioni utilizzate

Il punto di partenza è la determinazione della portata di miscela utilizzata:

$$m_m = \frac{P_{out}}{PCI \cdot \eta} \left[ \frac{kg}{h} \right]. \quad (3.1)$$

Conoscendo le ore equivalenti di funzionamento annue si calcola la quantità di combustibile elaborata in un anno. Per le diverse percentuali di idrogeno che compone la miscela le quantità di H<sub>2</sub> ed NG sono state ricavate dalle rispettive frazioni di massa di Tabella 11. L'anidride carbonica emessa è stata calcolata con la seguente:

$$Q_{CO_2} = Q_{NG} \cdot f_{CO_2} \cdot PCI \left[ \frac{t}{anno} \right] \quad (3.2)$$

dove:  $f_{CO_2} = 0.202 \left[ \frac{t_{CO_2}}{MWh} \right]$  è il fattore di conversione della CO<sub>2</sub> del gas naturale.

Note le quantità di gas naturale, idrogeno ed anidride carbonica consumate/prodotte in un anno sono stati calcolati i costi ad esse associate utilizzando i costi di Tabella 12. Il Costo Livellato dell'Elettricità è stato calcolato come:

$$LCOE = \frac{\sum_{i=0}^N \frac{(Mod_i + O\&Mfix_i + O\&Mvar_i + NG_i + H_i + CO_{2,i})}{(1+r)^i}}{\sum_{i=0}^N \frac{E_i}{(1+r)^i}} \quad [€/MWh] \quad (3.3)$$

dove:

- *Mod* è la rata annuale dei costi delle modifiche necessarie all'integrazione dell'idrogeno [€]. È stata calcolata considerando una vita utile dell'impianto, dopo le modifiche, di 20 anni ed un costo medio ponderato del capitale del 6%:

$$U_i = U \cdot \frac{0.06 \cdot (1+0.06)^{20}}{(1+0.06)^{20} - 1} \quad (3.4)$$

- *O&Mfix* sono i costi fissi, annuali, di operatività e manutenzione [€]
- *O&Mvar* sono i costi variabili, annuali, di operatività e manutenzione [€]
- *NG* è il costo annuale del gas naturale [€]
- *H* è il costo annuale dell'idrogeno [€]
- *CO<sub>2</sub>* è il costo annuale dell'anidride carbonica emessa [€]
- *r* = 6% è il costo medio ponderato del capitale (WACC)
- *E* è l'energia prodotta in un anno [MWh].

### 3.2.1 Risultati configurazione S-OCGT

Nel commento dei risultati ottenuti al variare della percentuale di idrogeno utilizzato come combustibile è stato preso come riferimento il caso tradizionale che utilizza solamente gas naturale. Per la configurazione di turbina di piccola taglia a ciclo aperto lo LCOE del caso NG è di 102.67 €/MWh, al quale il costo del gas naturale contribuisce per il 54% e quello dell'anidride carbonica per il 25%. Con l'aggiunta dell'idrogeno al combustibile in ingresso il costo aumenta e raggiunge il massimo a 185.34 €/MWh nello scenario H2. In questo caso il 69% è rappresentato dal costo dell'idrogeno. Nel grafico di Figura 48 si riportano i risultati ottenuti per le cinque miscele considerate.

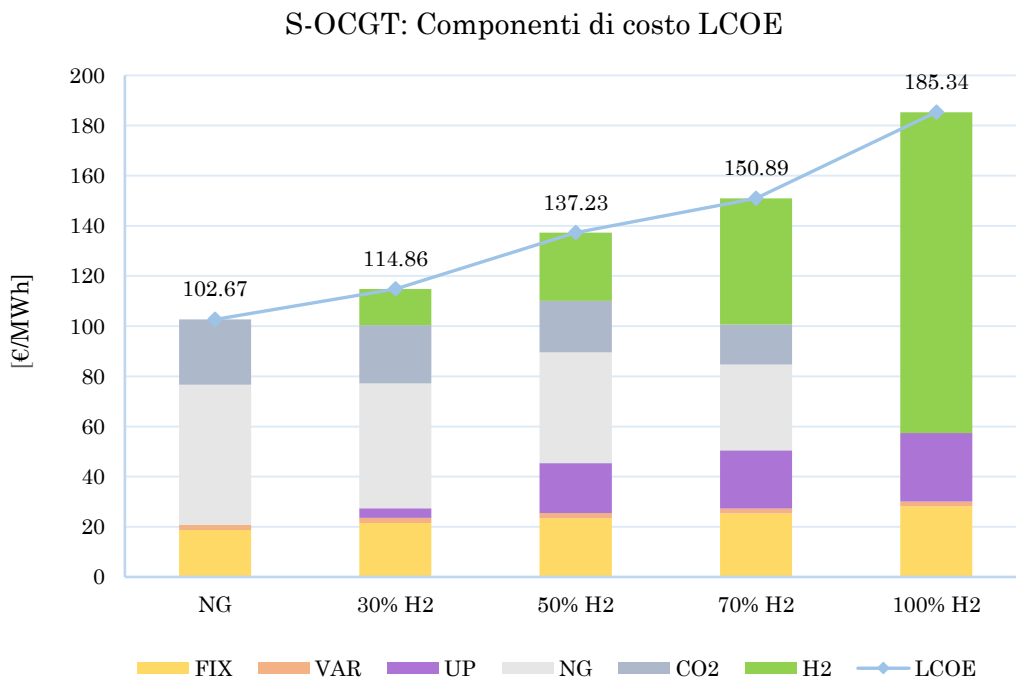


Figura 48: S-OCGT, LCOE dei cinque casi e componenti di costo

I costi per le modifiche necessarie all'impianto per elaborare l'idrogeno contribuiscono in maniera significativa al costo dell'energia solo dopo aver superato il 30% di H<sub>2</sub> all'interno della miscela ed in questi scenari partecipano con un valore che rimane circa costante al 15%. Per quanto riguarda i costi O&M fissi e variabili, il loro peso percentuale sullo LCOE resta invariato in tutti gli scenari.

Nell'ipotesi che la turbina sia in grado di convertire l'idrogeno abbattendo le emissioni di NO<sub>x</sub> senza depotenziare il ciclo, lo LCOE dei cinque scenari diventa

rispettivamente: 102.67, 114.02, 134.33, 146.10, 176.69 €/MWh. Il primo dato rimane ovviamente invariato perché non si applica il depotenziamento, mentre i successivi quattro diminuiscono progressivamente, fino ad una riduzione del 4.6% nello scenario H2.

Com'è visibile dal grafico precedente, fatta eccezione per lo scenario H2, il costo dell'anidride carbonica contribuisce significativamente al costo dell'energia prodotta, passando dal 25% nel caso NG allo 11% nel caso 30/70. Nel grafico di Figura 49 si evidenziano i risultati ottenuti per ciascun scenario al variare del costo della CO<sub>2</sub>. Il punto di parità tra il caso NG e quello H2 è raggiunto per un prezzo di 209 €/tCO<sub>2</sub>. Considerando invariati i costi delle altre materie prime, il costo di un certificato EUA dovrebbe quindi quadruplicare rispetto al valore assunto come riferimento. Il valore precedente indica la competitività tra i due scenari agli "estremi", mentre per i casi intermedi, nei quali concorrono al prezzo finale le voci di tutte le materie prime, il costo della CO<sub>2</sub> dovrebbe raggiungere i 300 €/t.

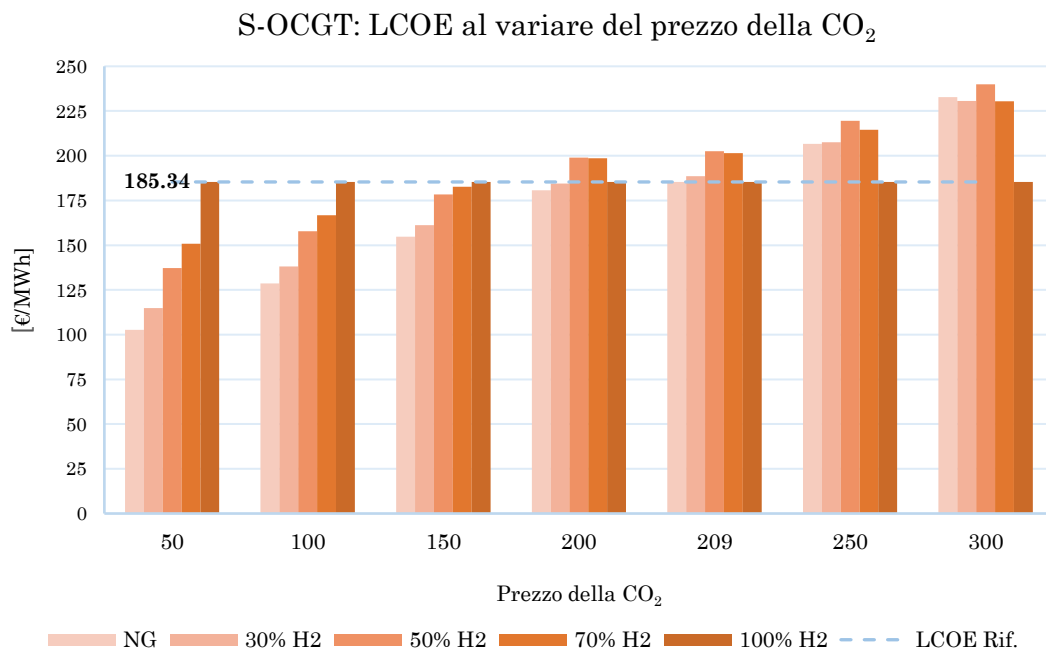


Figura 49: Variazione LCOE nei cinque scenari considerati per un progressivo aumento del costo della CO<sub>2</sub>. Punto di parità tra caso NG e H2 raggiunto per 209 €/t.

Rispettando le previsioni secondo le quali il costo dell'idrogeno diminuirà significativamente negli anni a venire, è stata realizzata un'analisi di sensitività su quest'ultimo parametro facendolo variare tra 0 – 2 €/kg. In modo da tenere in considerazione anche l'aumento del costo dell'anidride carbonica lo stesso grafico è stato realizzato per 50 e 200 €/tCO<sub>2</sub>. In Figura 50 la linea rossa rappresenta lo LCOE ottenuto nello scenario di puro gas naturale, perciò l'area in cui risulta conveniente utilizzare l'idrogeno come combustibile è quella al di sotto di tale limite. Nel grafico di sinistra, dato il costo contenuto della CO<sub>2</sub> le zone “convenienti” sono limitate tra lo 0 – 35% per un costo non superiore ai 0.2 €/kg e nel range 75 – 100% per costo non superiore a 0.5 €/kg. Per il caso di destra invece la zona al di sotto del limite dello scenario NG si amplia.

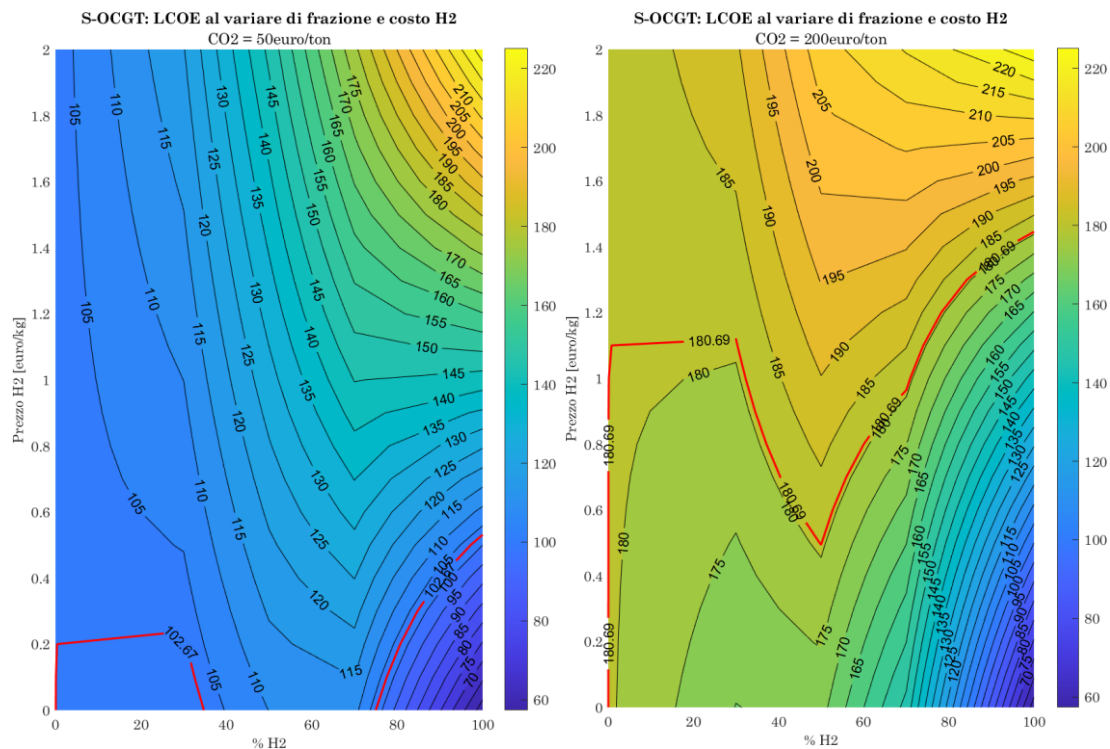


Figura 50: Analisi di sensitività sul costo dell'idrogeno al variare della sua percentuale volumetrica nella miscela. A sinistra i risultati per un costo della CO<sub>2</sub> fissato a 50 €/ton, a destra 200 €/ton.

L'utilizzo dell'idrogeno è incentivato dall'alto costo dell'anidride carbonica specialmente tra lo 80 – 100%, fino ad un costo dell'idrogeno di poco superiore a 1.4 €/kg. Si osserva una concavità delle linee isometriche nella regione centrale, tra 30 – 70% di H<sub>2</sub> nel volume della miscela, motivato dal fatto che in quel range vengono sostenuti i costi sia per l'anidride carbonica che per l'idrogeno.

### 3.2.2 Risultati configurazione S-CHP

La stessa analisi svolta per la configurazione precedente è stata fatta la stessa macchina (ugual potenza e rendimento) inserita all'interno di un ciclo cogenerativo. L'unico dato di input riguardante le prestazioni che varia sono le ore equivalenti di funzionamento, che dalle 800 precedenti passano a 6000, simulando quindi un impianto per la fornitura di carico base durante tutta la durata dell'anno. I costi di investimento e quelli di operatività e manutenzione fissi sono aumentati per tener conto della maggior complessità dell'impianto, mentre gli O&M variabili e quelli necessari alle modifiche di impianto hanno lo stesso peso adottato in precedenza.

Nel caso di riferimento, NG, lo LCOE è pari a 87.26 €/MWh, minore del 15% rispetto alla configurazione precedente. Per l'utilizzo del solo idrogeno invece il costo sale a 139.67 €/MWh. Dalla Figura 51 si nota come vi sia un netto cambio di pendenza nella linea che congiunge i diversi costi dell'elettricità passando dallo scenario 30/70 a quello H2. Per quest'ultimo il costo dell'idrogeno rappresenta il 92% del totale. I costi fissi e variabili rimangono costanti in tutti gli scenari rispettivamente con contributi del 4% e 2%.

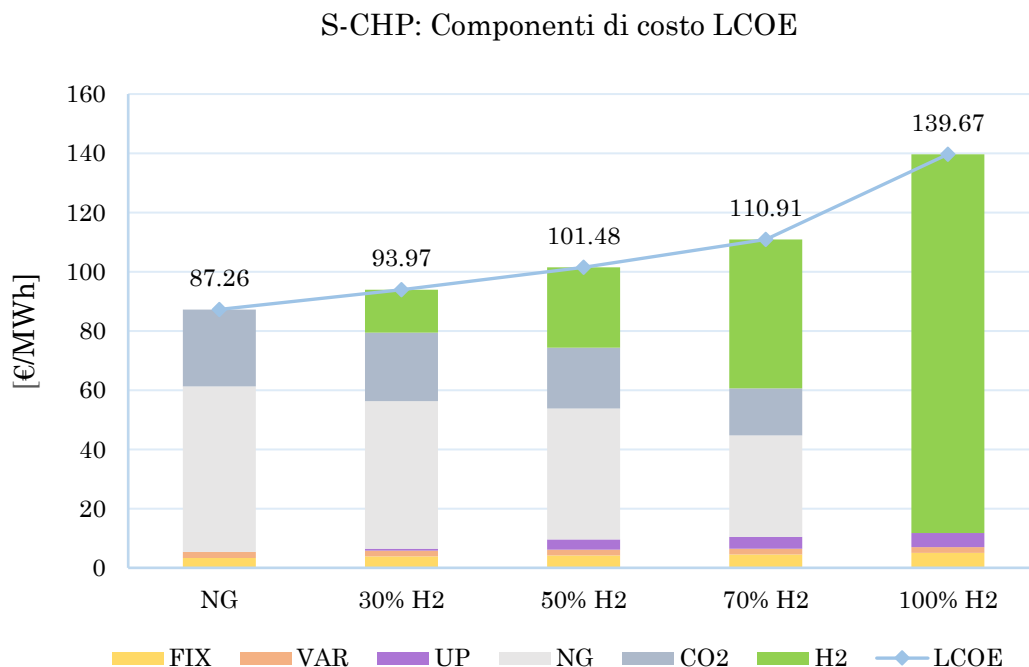


Figura 51: S-CHP, LCOE dei cinque casi e componenti di costo

È chiaro che il maggior numero di ore di lavoro della turbina durante l'anno consentano di ammortizzare i costi relativi all'impianto molto meglio di quanto possibile nella configurazione S-OCGT. Nell'ipotesi di evitare il depotenziamento i risultati sono rispettivamente di: 87.26, 93.23, 99.73, 108.04, 134.41 €/MWh. La differenza rispetto alle operazioni "depotenziare" risulta più significativa maggiore è la frazione di idrogeno in ingresso. Per il caso H2 il guadagno è del 3.8%, minore di quanto visto nella configurazione S-OCGT.

Il contributo della CO<sub>2</sub> sul totale è del 30% nel caso NG e scende al 14% in quello 30/70, con una diminuzione di cinque punti percentuali da uno scenario intermedio all'altro. Facendone variare il costo, la parità tra lo scenario NG e quello H2 è raggiunta per 150.7 €/t, un valore triplo rispetto a quello assunto come riferimento, ma non troppo distante dalle proiezioni citate in precedenza per la fine dell'anno 2022. Rispetto alla configurazione di impianto precedente la convenienza ad utilizzare puro idrogeno al posto del gas naturale è raggiunta per 58.3 €/t in meno.

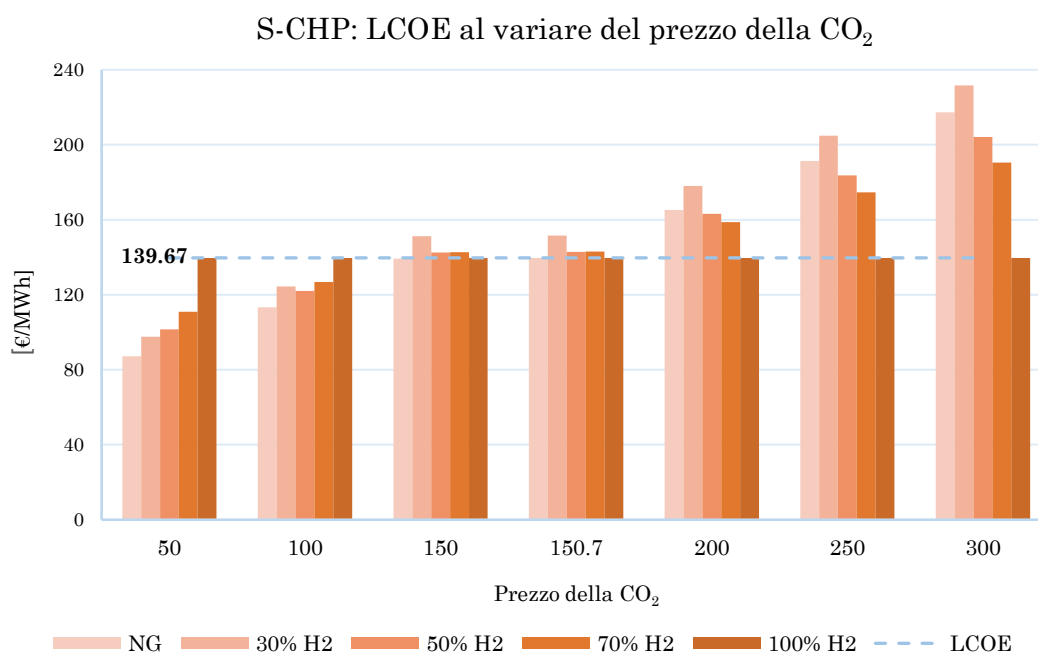


Figura 52: Variazione LCOE nei cinque scenari considerati per un progressivo aumento del costo della CO<sub>2</sub>. Punto di parità tra caso NG e H2 raggiunto per 150.7 €/t.

Per far sì che anche gli scenari intermedi abbiano un LCOE minore del caso di riferimento, il costo della CO<sub>2</sub> deve salire ulteriormente a 200 €/t, tuttavia il costo dell'elettricità dello scenario 70/30 rimane sempre maggiore di quello NG. Questo

spiegato dal fatto che una frazione volumetrica di idrogeno del solo 30% non consente un significativo abbattimento delle emissioni di anidride carbonica.

L'analisi di sensitività sul costo dell'idrogeno è mostrata nei grafici di Figura 52. Per rendere più significativa la rappresentazione grafica il prezzo dell'idrogeno è stato fatto variare tra 0 – 3 €/kg (in precedenza il limite superiore era 2). Rispetto alla copertura dei soli carichi di picco, la fornitura di un carico base consente di eliminare quasi totalmente la precedente concavità delle linee isometriche. Ora infatti, il range di convenienza dell'introduzione dell'idrogeno è esteso a tutte le frazioni volumetriche di H<sub>2</sub> a patto che il suo costo sia inferiore rispettivamente a circa 0.8 e 1.6 €/kg quando il valore della CO<sub>2</sub> è di 50 e 200 €/t. Nel grafico di sinistra (50 €/t<sub>CO2</sub>) la linea rossa del riferimento rappresenta un LCOE di 87.26 €/MWh, in quello di destra (200 €/t<sub>CO2</sub>) 165.28 €/MWh.

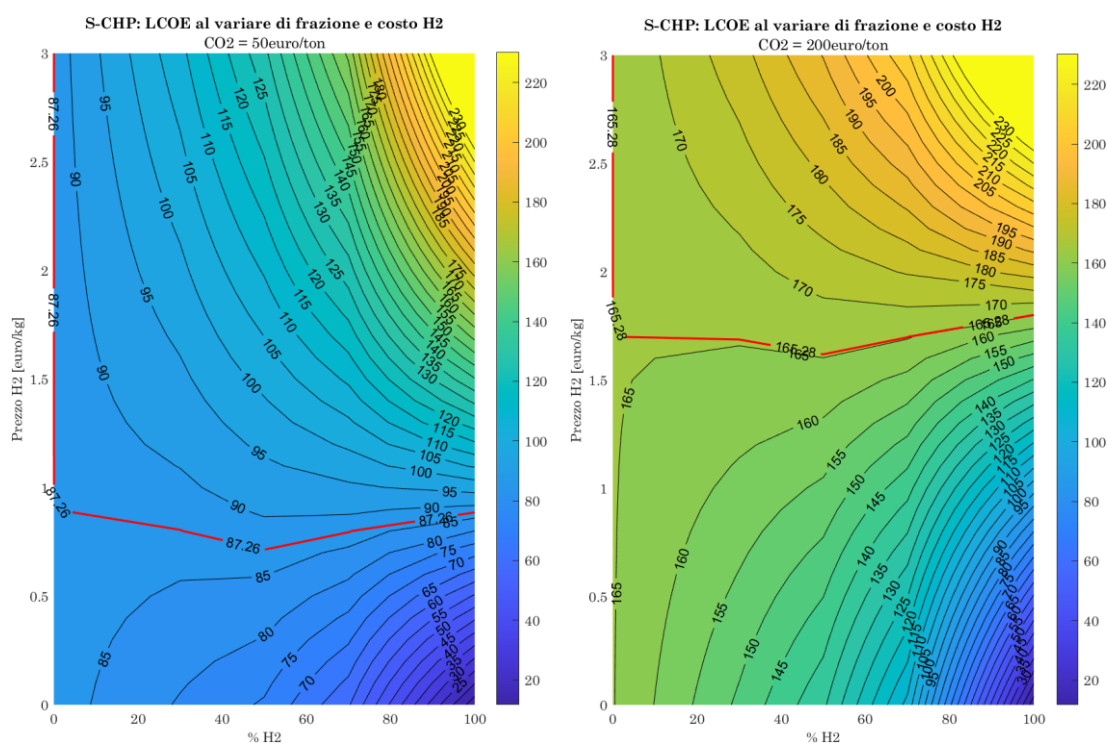


Figura 53: Analisi di sensitività sul costo dell'idrogeno al variare della sua percentuale volumetrica nella miscela. A sinistra risultati per un costo della CO<sub>2</sub> fissato a 50 €/ton, a destra 200 €/ton.

### 3.2.3 Risultati configurazione M-OCGT

La configurazione di impianto analizzata in questa sezione è una turbina di media taglia (60 MW) destinata alla copertura della domanda di picco, le ore equivalenti considerate sono 800 all'anno. Nello scenario di riferimento, NG, lo LCOE è di 93.68 €/MWh, circa del 9% inferiore rispetto alla turbina di piccola taglia utilizzata per lo stesso scopo. Nell'utilizzo con solo idrogeno il costo livellato dell'elettricità sale a 162.82 €/MWh. I risultati dei casi intermedi sono mostrati in Figura 53.

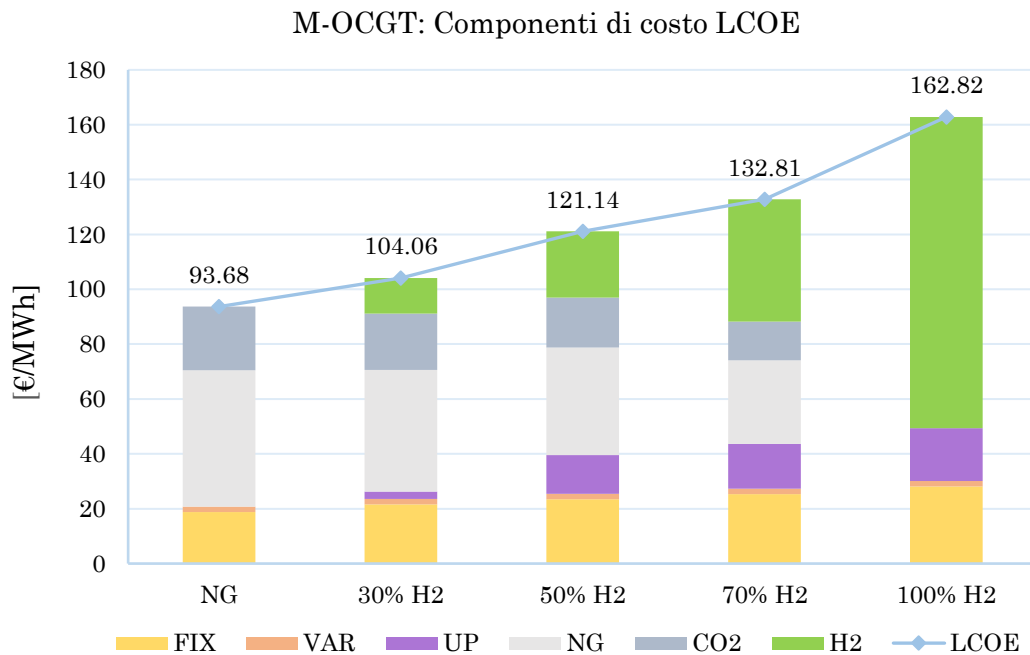


Figura 54: M-OCGT, LCOE dei cinque casi e componenti di costo

Si osserva come l'evoluzione dello LCOE all'aumentare della frazione di idrogeno segua un andamento simile a quello visto per la configurazione S-OCGT. Anche il contributo delle diverse voci di costo all'interno del totale è simile a quelle della sezione 3.3. Nello scenario H2 il prezzo dell'idrogeno pesa per il 70%. Le voci dei costi O&M fissi e variabili rimangono circa costanti in tutti i casi, oscillando rispettivamente tra 20 – 17% e 2 – 1%.

Evitando il depotenziamento i risultati sono di: 93.68, 103.41, 118.96, 129.22, 156.34 €/MWh. Nel caso H2 la differenza è del 3.6% (per la turbina S-OCGT è del 4.6%).

Il costo della CO<sub>2</sub> nello scenario NG contribuisce ad un quarto del totale e diminuisce di cinque punti percentuali negli scenari successivi, come avvenuto per i casi precedenti. Dalle assunzioni fatte nella sezione 3.2, per il caso H2 le emissioni di CO<sub>2</sub> (e quindi anche i costi) sono nulle. Variando il costo dei certificati EUA, il pareggio tra lo LCOE dei casi NG e H2 si ottiene per 199.4 €/tCO<sub>2</sub>. Rispetto alla turbina di piccola taglia vi è un “guadagno” di 10 €/t, ciò significa che aumentando la taglia dell’impianto si diminuisce la sensibilità del costo dell’elettricità rispetto a quello dell’anidride carbonica prodotta che diventa meno rilevante nella determinazione della convenienza ad utilizzare un combustibile piuttosto che l’altro. Perché lo LCOE degli scenari intermedi diventi inferiore o almeno confrontabile con quello del riferimento il prezzo dei certificati EUA dovrebbe raggiungere i 300 €/tCO<sub>2</sub>.

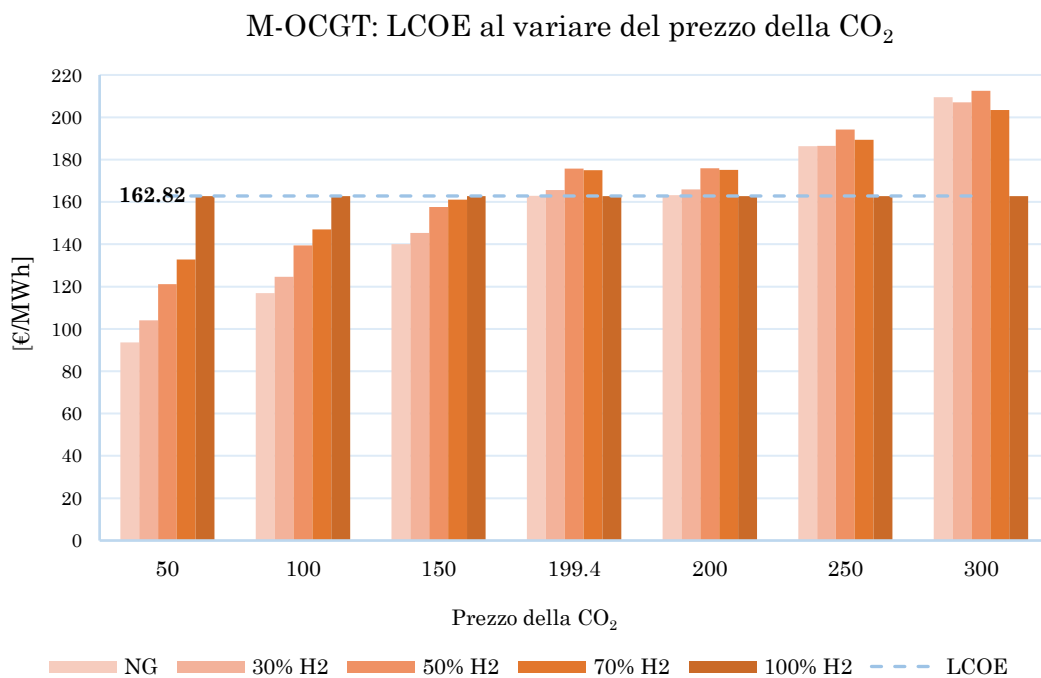


Figura 55: Variazione LCOE nei cinque scenari considerati per un progressivo aumento del costo della CO<sub>2</sub>. Punto di parità tra caso NG e H2 raggiunto per 199.4 €/t.

L’analisi di sensitività del costo dell’idrogeno è mostrata in Figura 55. In entrambi i grafici l’andamento delle curve isometriche, ed in particolare di quella relativa al caso di riferimento, è lo stesso ottenuto per la turbina S-OCGT. Nel caso che considera il costo della CO<sub>2</sub> pari a 50 €/t le aree “ottimali” sono comprese rispettivamente tra 0 – 40% e 60 – 100% per costi non superiori a 0.2 – 0.5 €/kg. Rispetto all’impianto di piccola taglia si nota come ora questi intervalli siano

leggermente più ampi, aumentando la taglia della turbina quindi si estende la convenienza a adottare l'idrogeno in miscela con il gas naturale. Per un costo dell'anidride carbonica di 200 €/t il riferimento è di 163.14 €/MWh. L'area al di sotto del limite si estende a tutte le frazioni di idrogeno ma con un costo massimo che passa dai circa 1.1 €/kg del range 0 – 35% ad un valore medio di 1.3 €/kg tra il 70 – 100%. Nella zona intermedia (35 – 70%) è presente la concavità già notata nella configurazione S-OCGT, in particolare in corrispondenza dello scenario 50/50 il costo massimo dell'idrogeno per non superare il limite di riferimento è di 0.7 €/kg.

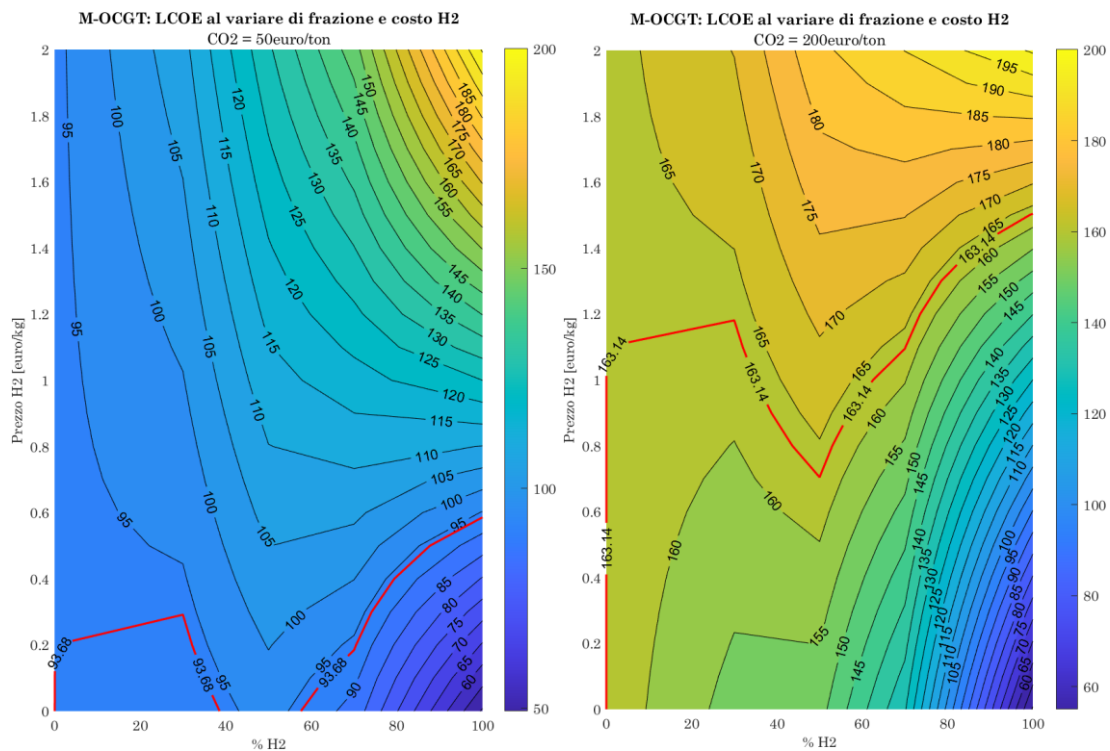


Figura 56: Analisi di sensitività sul costo dell'idrogeno al variare della sua percentuale volumetrica nella miscela. A sinistra risultati per un costo della CO<sub>2</sub> fissato a 50 €/ton, a destra 200 €/ton.

### 3.2.4 Risultati configurazione L-OCGT

La turbina simulata in questa sezione svolge ancora un ruolo di copertura dei picchi della domanda, per 800 ore equivalenti all'anno, ma rispetto alla precedente ha una potenza nominale di 450 MW. Osservando il grafico di Figura 56 si nota che l'andamento della linea che congiunge gli LCOE dei cinque scenari è molto più simile a quello dell'impianto S-CHP piuttosto che a quelli S-OCGT e M-OCGT. Il costo livellato dell'elettricità prodotta utilizzando solo gas naturale come combustibile è di 96.96 €/MWh ed aumenta in maniera costante fino allo scenario 30/70. Nel caso H2 lo LCOE è pari a 156.61 €/MWh ed il peso del costo dell'idrogeno è del 67%. I costi di O&M fissi e variabili rimangono all'incirca costanti in tutti gli scenari, rispettivamente con contributi che oscillano tra il 24 – 27% ed il 3 – 4%. Nell'ipotesi di non depotenziare la turbina il costo livellato dell'elettricità dei rispettivi scenari è di: 96.96, 106.03, 116.75, 126.35, 152.05 €/MWh. Il guadagno nello scenario H2 è del 2.9%, inferiore ai dati ottenuti per le turbine S-OCGT e M-OCGT.

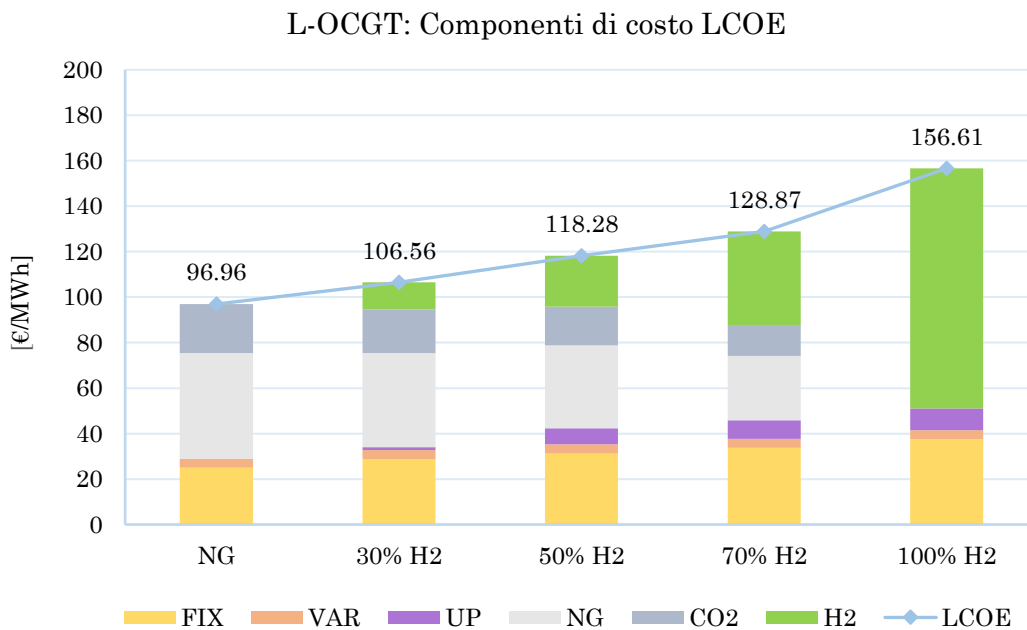


Figura 57: L-OCGT, LCOE dei cinque casi e componenti di costo

Il costo della CO<sub>2</sub> pesa per il 22% nel caso NG e diminuisce di quattro punti percentuali in ogni scenario fino al 30/70. Per ottenere la parità tra gli LCOE dei casi NG e H2 il prezzo dei certificati EUA dovrebbe raggiungere 158.8 €/tCO<sub>2</sub>, Figura 57.

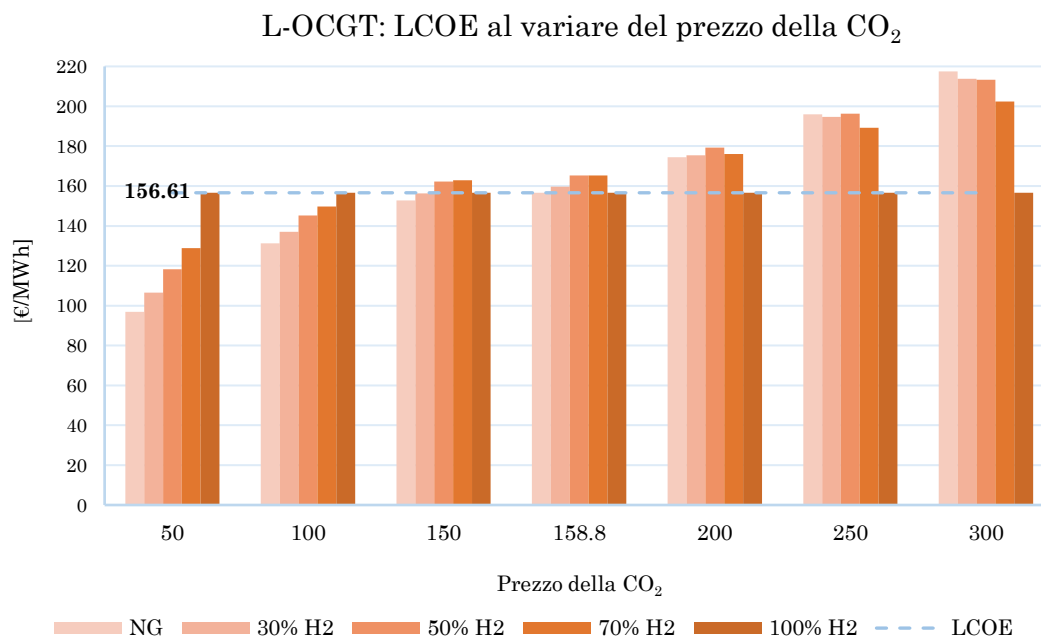


Figura 58: Variazione LCOE nei cinque scenari considerati per un progressivo aumento del costo della CO<sub>2</sub>. Punto di parità tra caso NG e H2 raggiunto per 158.8 €/t.

Perché anche gli scenari intermedi, che prevedono l'utilizzo di una miscela idrogeno-gas naturale, risultino preferibili sotto l'aspetto economico, il prezzo dell'anidride carbonica dovrebbe aumentare ulteriormente fino ai 250 €/t. Questi risultati confermano quanto visto nella configurazione precedente, ovvero che aumentando la taglia dell'impianto la convenienza dell'adozione dell'idrogeno (anche in miscela con il gas naturale) è meno dipendente dal costo della CO<sub>2</sub>.

L'analisi di sensitività sul costo dell'idrogeno è riportata in Figura 58. A differenza dei casi S-OCGT e M-OCGT discussi in precedenza, si nota come ora nel grafico di sinistra (50 €/tCO<sub>2</sub>) vi sia un'unica regione al di sotto della linea isometrica di riferimento, 96.96 €/MWh. Nelle configurazioni precedenti erano state individuate due aree distinte e nella regione tra 40 – 60% non esistevano combinazioni di frazione volumetrica/costo dell'idrogeno per le quali lo LCOE fosse minore del limite. Nel grafico di destra (200 €/tCO<sub>2</sub>) il limite posto dal caso di riferimento è di 161.68 €/MWh. La concavità osservata nei grafici delle sezioni precedenti è meno accentuata, a riprova del fatto che con l'aumento della taglia della turbina anche le miscele "intermedie" diventano competitive dal punto di vista economico. In entrambi i casi, come avveniva in precedenza, la regione con

il costo dell'elettricità minore è quella in basso a destra, ricca in idrogeno approvvigionato a costi bassi.

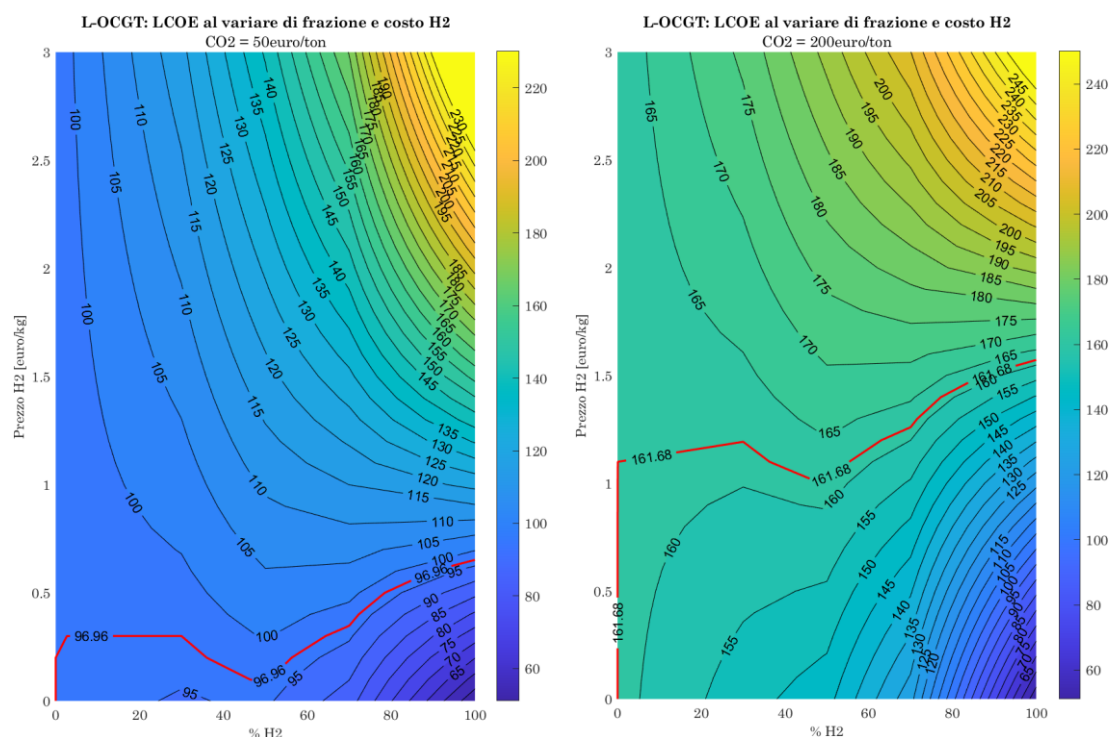


Figura 59: Analisi di sensitività sul costo dell'idrogeno al variare della sua percentuale volumetrica nella miscela. A sinistra risultati per un costo della CO<sub>2</sub> fissato a 50 €/ton, a destra 200 €/ton.

### 3.2.5 Risultati configurazione L-CCGT

L'ultima configurazione in analisi è quella di una turbina di grossa taglia posta all'interno di un ciclo combinato che svolge un servizio di base stimato in 6000 ore equivalenti annue. La potenza nominale della turbina è di 450 MW, mentre quella complessiva è di 650 MW ed il rendimento è pari al 44%. Per il calcolo dei risultati, poiché l'impianto produce energia elettrica convertendo l'energia chimica del combustibile in ingresso nella turbina a gas, si considerano la potenza ed il rendimento generali. Nello scenario di riferimento, NG, il costo livellato dell'elettricità è di 54.89 €/MWh, per la stessa turbina nel funzionamento in ciclo aperto era di 96.96 €/MWh. Nel caso di utilizzo di idrogeno puro lo LCOE sale a 84.44 €/MWh, all'interno di tale dato il costo dell'idrogeno pesa per lo 85%. Il contributo percentuale dei costi di O&M fissi e variabili si mantengono all'incirca costanti in tutti gli scenari, rispettivamente allo 8% e 7 – 5%.

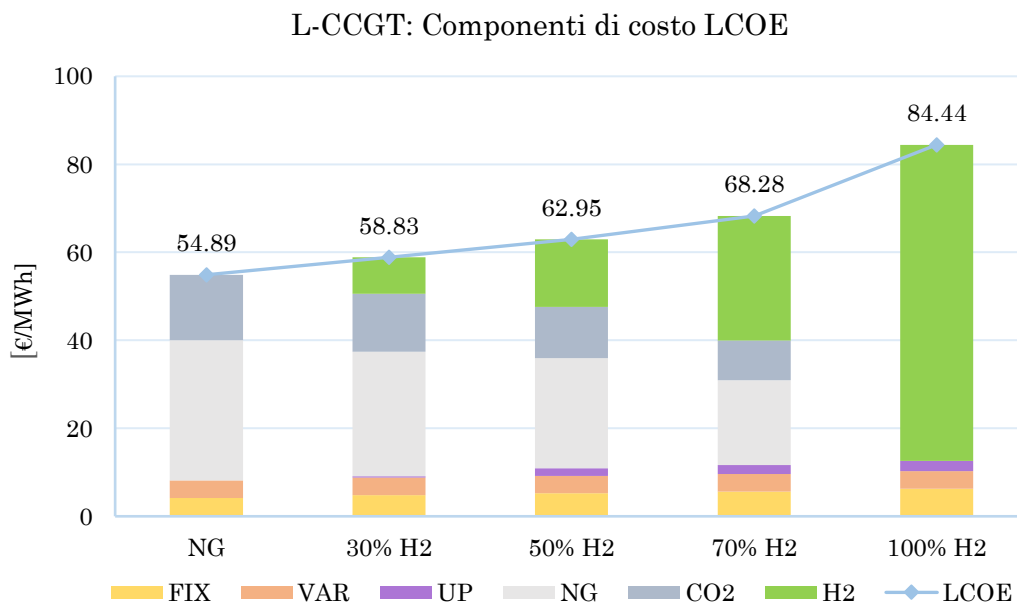


Figura 60: L-CCGT, LCOE dei cinque casi e componenti di costo

Considerando la turbina in grado di operare senza la necessità del depotenziamento il costo livellato dei cinque scenari sarebbe rispettivamente di: 54.89, 58.59, 62.34, 67.28, 82.63 €/MWh. Nel caso H2 il guadagno è del 2%, minore rispetto a tutte le analisi precedenti, il depotenziamento perciò perde di rilevanza all'aumentare della taglia della macchina e delle ore di funzionamento.

Il contributo della CO<sub>2</sub> è del 27% nello scenario NG e diminuisce come nelle simulazioni precedenti di quattro – cinque punti percentuali all'aumento della frazione molare di idrogeno. La parità in termini economici tra l'utilizzo del solo gas naturale e del puro idrogeno è raggiunta per un costo dell'anidride carbonica di 149.6 €/t, Figura 60. Il prezzo attuale preso come riferimento dovrebbe quindi triplicare.

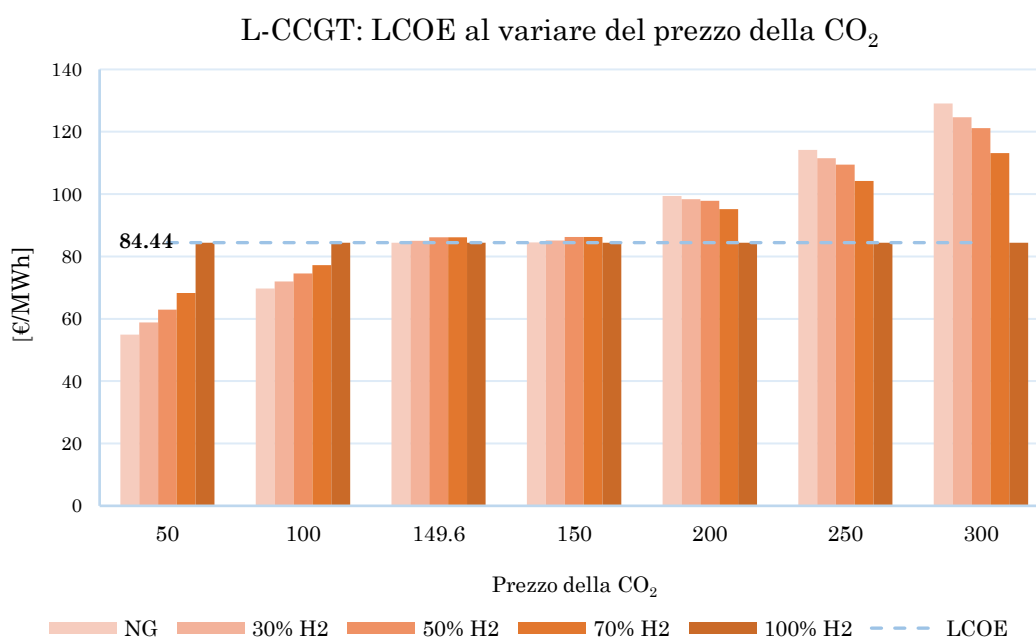


Figura 61: Variazione LCOE nei cinque scenari considerati per un progressivo aumento del costo della CO<sub>2</sub>. Punto di parità tra caso NG e H2 raggiunto per 149.9 €/t.

Rispetto ai casi osservati nelle sezioni precedenti, per lo stesso costo della CO<sub>2</sub> che rende economicamente conveniente la transizione al puro idrogeno anche gli scenari intermedi, cioè che impiegano una miscela NG – H<sub>2</sub>, vedono un LCOE confrontabile con il caso di riferimento.

L'analisi dei risultati al variare del costo di approvvigionamento dell'idrogeno è rappresentata nel grafico di Figura 61. Come avvenuto per l'altra configurazione di impianto con un ampio numero di ore di funzionamento equivalenti, le linee isometriche perdono la concavità vista in precedenza. Nella figura di sinistra (50 €/tCO<sub>2</sub>) il limite è fissato a 54.89 €/MWh e la regione di convenienza è piuttosto omogenea per tutta la lunghezza delle ascisse, delimitata da un costo massimo di circa 0.75 €/kgH<sub>2</sub>. Nel grafico di destra (200 €/tCO<sub>2</sub>) il limite è di 99.39 €/MWh e la regione di convenienza si amplia, fino ad un costo massimo dell'idrogeno di circa

1.7 €/kg. Come per le altre quattro configurazioni i livelli minimi di LCOE si ottengono nell'angolo in basso a destra, dove cioè la frazione volumetrica di idrogeno è alta ed il suo costo è molto contenuto.

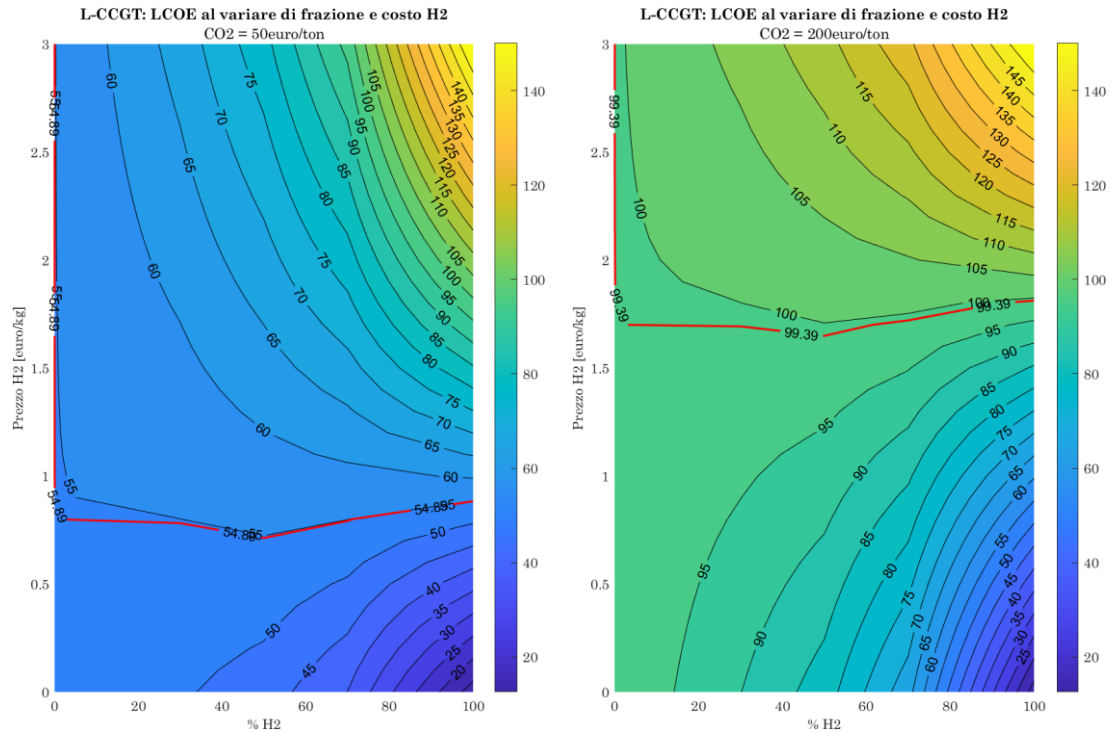


Figura 62: Analisi di sensitività sul costo dell'idrogeno al variare della sua percentuale volumetrica nella miscela. A sinistra risultati per un costo della CO<sub>2</sub> fissato a 50 €/ton, a destra 200 €/ton.

### 3.2.6 Confronto dei risultati

In questa sezione vengono messi a confronto i risultati ottenuti per ciascuna tipologia di turbina analizzata. È già stato notato nei commenti delle sezioni precedenti come all'aumento della potenza nominale dell'impianto il costo livellato dell'elettricità diminuisca per tutte le combinazioni di idrogeno e gas naturale in ingresso. Altra variabile che incide notevolmente sul costo finale sono le ore di funzionamento equivalenti, ossia l'equivalente numero di ore annue in cui l'impianto lavora in condizioni nominali. Con tale variabile cresce anche l'energia prodotta dalla macchina ed i costi fissi di operatività e manutenzione vengono ammortizzati molto più in fretta. A prova di questo, nei contributi al costo finale del caso S-CHP il peso del gas naturale è di circa un 10% maggiore rispetto alla stessa turbina in ciclo aperto.

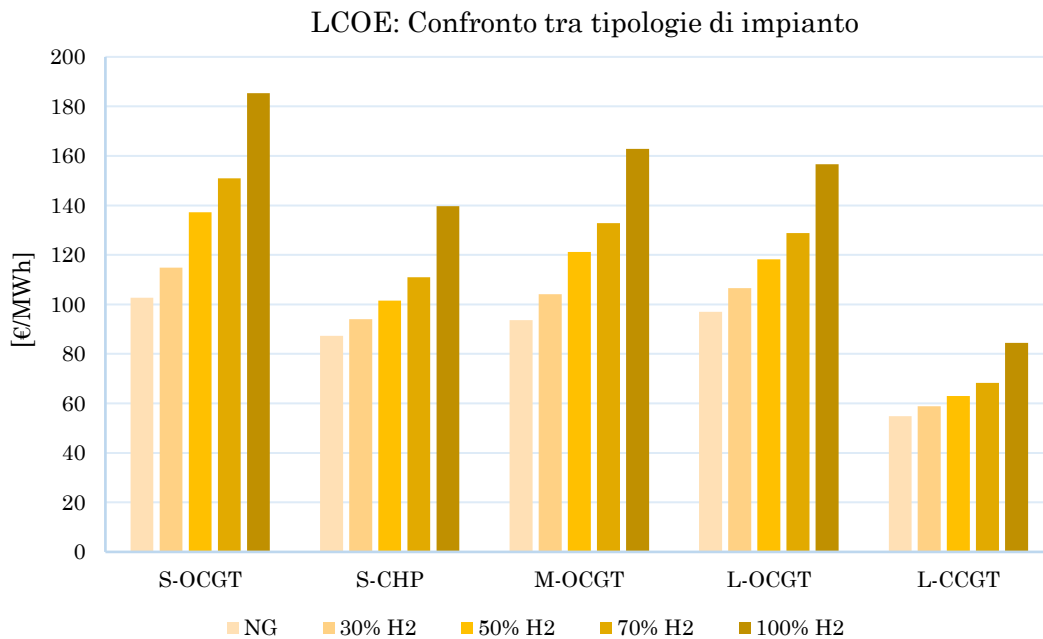


Figura 63: LCOE di ciascuna configurazione considerata per ogni variazione di composizione della miscela combustibile

In tutte turbine considerate è chiaro che per i costi presi come riferimento, Tabella 12, l'utilizzo del puro idrogeno non è economicamente confrontabile con quello del solo gas naturale, in tutti i grafici di Figura 62 si nota che la colonna "100% H2" è sempre notevolmente più alta di quella "NG". Un avvicinamento in tal senso avviene solamente nella configurazione L-CCGT. Per questo motivo in tutte le sezioni precedenti è stata realizzato uno studio di sensibilità sul costo dell'anidride carbonica. Quest'ultima variabile, infatti, non è considerata

all'interno degli scenari H2, che quindi non risentono della sua modifica. Si sottolinea che l'eventuale costo della CO<sub>2</sub> relativa al processo di produzione dell'idrogeno viene considerato come compreso nel prezzo di acquisto. Mettendo a confronto costi per i quali si ottiene la parità tra gli LCOE degli scenari NG e H2 si nota che il valore dei certificati EUA diminuisce sia al crescere della taglia dell'impianto che delle ore equivalenti, Tabella 13. Dalle previsioni fornite dall'agenzia di ratings S&P Global (37) al termine del 2022 il prezzo dei certificati EUA dovrebbe attestarsi ad 83 €/t, mentre nel 2025 raggiungerà quota 100 €/t.

| Prezzo EUA nel punto di pareggio tra NG e H2 [€/tCO <sub>2</sub> ] |       |        |        |        |
|--------------------------------------------------------------------|-------|--------|--------|--------|
| S-OCGT                                                             | S-CHP | M-OCGT | L-OCGT | L-CCGT |
| 209                                                                | 150.7 | 199.4  | 158.8  | 149.6  |

Tabella 13: Prezzo dei certificati del meccanismo ETS per i quali lo LCOE degli scenari NG e H2 coincidono

Dato che lo scopo principale per il quale si è sviluppato l'interesse nell'utilizzo dell'idrogeno come combustibile alternativo è la riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub>, in Figura 63 vengono riportate le emissioni evitate nei quattro scenari che prevedono la presenza di idrogeno. I valori sono rappresentati in scala logaritmica. Com'è lecito aspettarsi la quantità di emissioni evitate aumenta al crescere della taglia della turbina visto che allo stesso tempo aumenta la quantità di combustibile elaborato. Nel caso della turbina di piccola taglia a ciclo aperto l'ordine di grandezza passa da 10<sup>3</sup> tonnellate per lo scenario 70/30 fino a quasi 10<sup>4</sup> per quello H2. Di tutt'altra entità sono i dati relativi all'impianto combinato di grossa taglia, partono da 10<sup>5</sup> tonnellate di CO<sub>2</sub> evitate per lo scenario 70/30 per raggiungere l'ordine di 10<sup>6</sup> per quello H2. Per confrontare tali dati con valori reali, si consideri che nel 2019 l'industria energetica italiana ha prodotto 91.9 MtCO<sub>2</sub> equivalenti.

È importante evidenziare che i risultati ottenuti riflettono un costo dell'idrogeno di 1.5 €/kg, valore che sottostima i dati statistici attuali. In particolare, dato che l'obiettivo ultimo è l'utilizzo di idrogeno-verde, un tale prezzo per quest'ultimo è atteso non prima del 2050. D'altra parte, la spinta all'adozione dell'idrogeno nei prossimi anni non sarà data tanto dalla riduzione del suo costo quanto

dall'aumento di quello dei combustibili fossili ad opera delle politiche economiche internazionali a sostegno della transizione energetica.

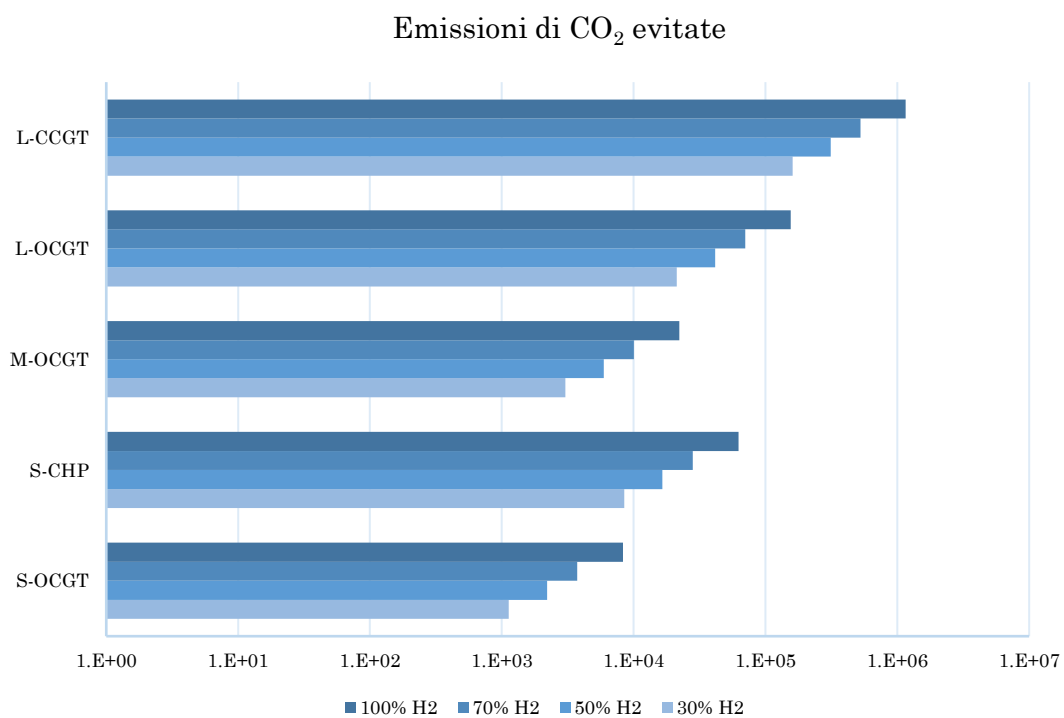


Figura 64: Emissioni di anidride carbonica evitate dall'utilizzo dell'idrogeno nelle cinque turbine considerate

### Confronto con celle a combustibile

Nel Capitolo 2 sono state riportate le caratteristiche costruttive ed operative delle attuali tipologie di celle a combustibile. Grazie alla possibilità di operare con una vasta gamma di combustibili tra i quali anche l'idrogeno, si pongono in competizione nel prossimo futuro con gli impianti turbogas analizzati nelle pagine precedenti. Il mercato delle celle a combustibile, a maggior ragione se paragonato con quello delle turbine gas, è ancora in fase di sviluppo, pur essendo una tecnologia che ha origine già nel '800 non si è mai diffusa tanto quanto quelle che sfruttano la combustione come metodo di conversione dell'energia. Nell'ultimo decennio, così come evidenziato in Figura 12, la loro diffusione è aumentata in maniera esponenziale grazie anche alle attività di R&D che indicano le celle a combustibile come una delle tecnologie chiave per la produzione di energia negli anni a venire, specialmente per la possibilità di elaborare l'idrogeno con maggior sicurezza di quanto fattibile al giorno d'oggi all'interno delle turbine a gas. Dal Capitolo 2 emerge tuttavia una sostanziale differenza tra le due tecnologie citate in termini di potenza nominale, mentre gli impianti turbogas sono disponibili in taglie di diverse centinaia di megawatt, le celle a combustibile spaziano dai pochi chilowatt fino a decine di MW a seconda della tipologia considerata. In un confronto tecnico-economico basato sul costo dell'elettricità prodotta è bene evidenziare tale differenza. I valori del costo livellato dell'elettricità ottenuti dalle simulazioni precedenti nello scenario di riferimento, cioè considerando l'utilizzo del solo gas naturale, vanno dai 102.67 €/MWh della turbina a ciclo aperto da 20 MW ai 96.96 €/MWh per la turbina a ciclo aperto da 450 MW. Per l'impianto combinato lo LCOE è di 54.89 €/MWh. I risultati corrispondenti, ma riferiti allo scenario che prevede l'utilizzo del solo idrogeno, sono: 185.34 €/MWh per la turbina di piccola taglia a ciclo aperto, 156.61 €/MWh per quella di grossa taglia a ciclo aperto e 84.44 €/MWh per il ciclo combinato. Questi valori sono ottenuti attraverso una valutazione dei costi delle materie prime riferita al mercato europeo.

Le celle a combustibile destinate alla generazione di potenza vengono indicate come stazionarie e consentono di produrre elettricità e calore allo stesso tempo con efficienze maggiori del 60%. Sono di particolare interesse soprattutto per la grande flessibilità dato che a carico parziale raggiungono i massimi rendimenti,

tuttavia rispetto alle turbine hanno costi di investimento e manutenzione più alti a fronte di una vita utile più breve. Per questi motivi e per le capacità raggiungibili attualmente le celle stazionarie sono più indicate per una generazione di tipo distribuito o la fornitura di energia ad utenti non connessi alla rete. Data la fase iniziale di sviluppo e commercializzazione delle celle a combustibile non sono disponibili dati univoci per quanto riguarda il mercato europeo, si riportano quindi alcune stime trovate in letteratura. Jay F. Withacre et al. (38) hanno riunito un gruppo di ventitré esperti del settore per generare un modello di valutazione del costo dell'elettricità prodotta da uno stack di celle a combustibile stazionarie ad ossidi solidi. Per uno stack di 250 kW alimentato a gas naturale i costi (convertiti in euro utilizzando un tasso di cambio di 0.968 €/€) riferiti agli anni 2020, 2035 e 2050 sono rispettivamente di: 0.145 €/kWh, 0.136 €/kWh e 0.0968 €/kWh. Alimentando invece lo stack con l'idrogeno i costi diventano rispettivamente: 0.194 €/kWh, 0.213 €/kWh e 0.136 €/kWh. Dal documento della IEA “*Projected costs of generating electricity – 2020*” (39) il costo livellato dell'elettricità prodotta da celle a combustibile alimentate con combustibili fossili oscilla tra i 148 €/MWh e 161 €/MWh (tasso di cambio riferito alla media dell'anno 2018 di 0.8475 €/€). Nello stesso documento viene confrontato lo LCOE di diverse tecnologie per la generazione di potenza che utilizzano gas naturale o idrogeno. Per le celle a combustibile, utilizzando l'idrogeno come fonte energetica, il costo varia tra i 150 €/MWh ed i 212 €/MWh a seconda del prezzo d'acquisto dell'idrogeno (1.5 – 3 \$/kg). In Figura 64 si riporta il confronto citato.

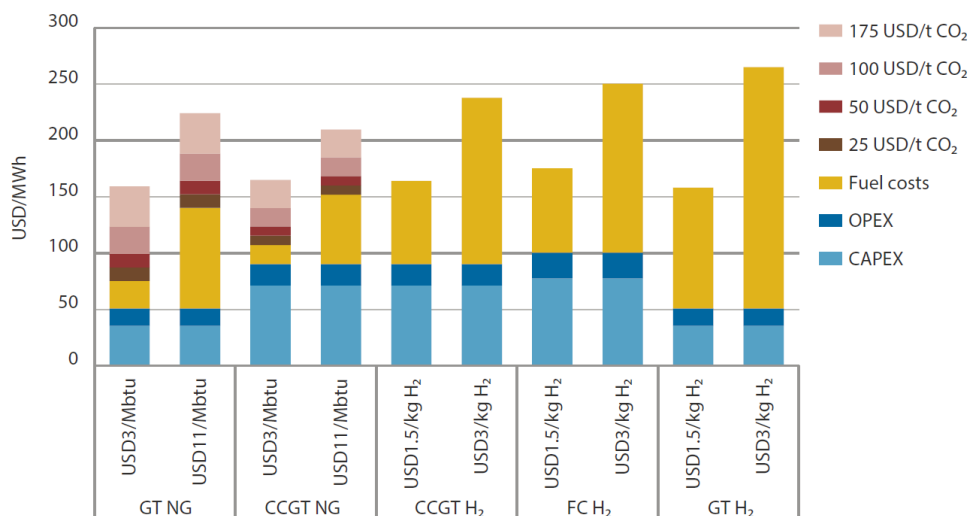


Figura 65: Confronto LCOE tra impianti di potenza alimentati a NG o H2

Il primo aspetto che si osserva è la differenza tra il peso dei costi di investimento e di operatività (capex e opex) tra turbine a gas a ciclo aperto e celle a combustibile, per quest'ultime i costi sono doppi. Capex e opex sono invece confrontabili con quelli sostenuti per le turbine in ciclo combinato. Altra differenza, anche se meno marcata, è il contributo del combustibile sul costo finale che è maggiore per le turbine (a ciclo aperto). Il risultato finale non è univoco, per l'ipotesi con il costo dell'idrogeno più basso, lo LCOE minore, circa 127 €/MWh, è ottenuto per le GT a ciclo aperto. All'aumentare del costo dell'idrogeno sono invece le GT a ciclo combinato il tipo di impianto più economico (circa 237 €/MWh). Le celle a combustibile, a causa degli attuali costi necessari per costruire e mantenere l'impianto, diventano più convenienti quando il prezzo unitario dell'idrogeno aumenta rendendo meno significativo il peso delle voci precedenti.

## CONCLUSIONI

In tutte le regioni del mondo è sempre più sentita la necessità di cambiare il modo in cui le attività antropiche vengono alimentate. La produzione dell'energia con la quale l'uomo svolge le sue attività è una tematica che negli ultimi anni è al centro di molte analisi, strategie e conferenze. Nei documenti prodotti dalle maggiori organizzazioni, Unione Europa e Agenzia Internazionale dell'energia per citarne alcune, l'idrogeno e la sua diffusione come vettore energetico negli scenari energetici futuri sono sempre presenti. L'idrogeno consente di integrare le discontinuità delle fonti energetiche rinnovabili che di anno in anno coprono una parte crescente della domanda di energia. Produrre la molecola  $H_2$  all'interno di elettrolizzatori alimentati dal surplus di potenza prodotta dalle FER è un'alternativa all'utilizzo degli stoccaggi di elettricità elettrochimici. L'idrogeno, se di tipo blu o verde, permette di ridurre le emissioni di anidride carbonica legate alla produzione di energia e specialmente di quei settori attualmente definiti *hard-to-abate*, come l'industria pesante ed il trasporto stradale a lunga percorrenza. Anche le emissioni di particolato e ossidi di zolfo sarebbero evitate se gli attuali combustibili fossili fossero sostituiti con l'idrogeno. Dal suo utilizzo all'interno delle celle a combustibile è possibile eliminare anche gli ossidi di azoto dannosi per numerosi ecosistemi. L'aggiunta di un nuovo vettore energetico/combustibile permette inoltre di diversificare le fonti di energia e migliorare la sicurezza energetica, tema centrale nell'anno corrente. Infine, l'idrogeno può a sua volta essere utilizzato per produrre altri elementi quali ammoniaca e combustibili sintetici. Sebbene siano molti i punti a favore della diffusione dell'idrogeno, al giorno d'oggi le quantità utilizzate sono irrilevanti se paragonate ai numeri provenienti dalle fonti fossili. Nel 2021 la domanda globale di idrogeno è stata di 94 Mt, soddisfatta quasi esclusivamente da idrogeno – grigio che non contribuisce agli obiettivi desiderati. Produrre idrogeno dalle fonti rinnovabili o attraverso la cattura della  $CO_2$  emessa dalla conversione di un combustibile fossile è infatti attualmente troppo costoso, a seconda della zona e della tecnologia con cui viene ottenuto il prezzo varia tra i 2 – 12 €/kg. Per abbatterne il costo sarebbero necessarie politiche mirate ad incentivarne l'utilizzo e infrastrutture dedicate e diffuse. In tale direzione sono numerose le sperimentazioni ed i progetti pilota che mirano a dimostrare la fattibilità tecnica dell'adozione dell'idrogeno, anche all'interno delle infrastrutture del gas già

esistenti. Secondo la IEA, se tutti i progetti ad oggi in fase di sviluppo fossero realizzati, entro il 2030 la produzione di idrogeno – verde/blu raggiungerebbe le 16 – 24 Mt/anno, di cui 9 – 14 Mt provenienti da elettrolisi ed il resto da combustibili fossili con CCS.

Un modo per limitare gli investimenti necessari allo sviluppo di quello che viene definito come il combustibile del futuro è convertire le tecnologie già esistenti. Le turbine a gas usate per la generazione di potenza, al centro di questo elaborato, ne sono un esempio. Specialmente nel nostro paese gli impianti turbogas sono molto numerosi, sfruttare i costi di investimento già sostenuti per costruirli consente di ridurre il costo dell'energia prodotta. Nella prima fase di sviluppo l'obiettivo è quello di alimentare la camera di combustione di questi impianti con una miscela di idrogeno e gas naturale. Per frazioni volumetriche di  $H_2$  inferiori al 30% non sono necessarie modifiche rilevanti all'impianto, ma a causa della scarsa densità dell'idrogeno per ottenere una riduzione delle emissioni di anidride carbonica del 50% è necessaria una frazione volumetrica dello 80%. L'obiettivo sul quale la ricerca è indirizzata è arrivare a poter gestire miscele variabili, ma sempre più ricche in idrogeno. Il principale limite tecnico al momento è rappresentato dalle alte emissioni di  $NO_x$  provocate dalla sua combustione, alcune soluzioni proposte, (35) e (33), promuovono l'utilizzo di miscele con elevato eccesso d'aria e la ricircolazione dei fumi esausti uscenti dall'espansore. Con la supposizione che questo problema sia superabile, è stata realizzata un'analisi focalizzata sul Costo Livellato dell'Elettricità basata su uno studio analogo dello European Turbine Network (36). Dai risultati ottenuti si evince che per gli attuali costi di idrogeno, gas naturale ed anidride carbonica, dal punto di vista economico l'adozione della molecola di  $H_2$  non è più conveniente del solo NG. Nel caso di una turbina di grossa taglia a ciclo aperto utilizzata per la copertura dei carichi di picco lo LCOE è calcolato come 96.96 €/MWh utilizzando solamente gas naturale e 128.87 €/MWh utilizzando una miscela composta al 70% in volume da idrogeno. Il costo livellato dell'elettricità del caso in cui si utilizzi puro gas naturale è tanto più simile a quelli in cui si introduce l'idrogeno all'aumentare della potenza nominale ed alle ore equivalenti annue. Utilizzando la stessa turbina di grossa taglia in ciclo combinato per generare un carico di base, lo LCOE stimato è di 54.89 €/MWh per il solo gas naturale e di 68.28 €/MWh per la miscela contenente il 70% in volume di idrogeno. Bisogna sottolineare che il costo del gas naturale

considerato è quello registrato prima delle fluttuazioni del biennio 2021 – 2022 dovute alla crisi pandemica da Covid-19 ed alla guerra tra Russia e Ucraina e ad oggi non è dato sapere se nel prossimo futuro possa ritornare a tali valori. Si prevede in ogni caso che il costo livellato dell'elettricità aumenti mediamente del 65% nell'utilizzo delle turbine con solo idrogeno, con il prezzo di quest'ultimo che pesa per il 70 – 85% a seconda dell'impianto considerato. Per permettere una transizione economicamente vantaggiosa da NG ad H<sub>2</sub> sono necessarie politiche che incentivino la produzione dell'idrogeno da fonti rinnovabili e limitino maggiormente le emissioni di anidride carbonica.

L'altra tecnologia che sul mercato potrebbe giocare un ruolo simile a quello delle turbine a gas sono le celle a combustibile. Anche quest'ultime possono gestire miscele di combustibili fossili e idrogeno, producendo energia e calore allo stesso tempo senza emissioni di CO<sub>2</sub>. Tuttavia, dati gli alti costi necessari alla loro costruzione e manutenzione, esse non hanno ancora un ruolo centrale tra le tecnologie di produzione dell'energia, di conseguenza i dati disponibili per poter realizzare un'analisi economica efficace scarseggiano. Secondo quanto riportato dall'Agenzia Internazionale dell'Energia, il fattore dove intervenire per poter rendere questi impianti competitivi è il costo di investimento, infatti grazie ai rendimenti molto elevati la spesa sostenuta per il combustibile è minore rispetto a quanto visto per gli impianti turbogas.



## BIBLIOGRAFIA

1. *UN Climate Change Conference (COP26)*. [Online] <https://ukcop26.org/it/gli-obiettivi-della-cop26/>.
2. IEA (2021). *World Energy Outlook 2021*. [Online] 2021. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021>.
3. IEA (2022). *World Energy Investment 2022*. [Online] <https://www.iea.org/reports/world-energy-investment-2022>.
4. IPCC. *IPCC Sixth Assessment Report*. [Online] 2022. <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg3/>.
5. IEA (2022). *National Reliance on Russian Fossil Fuel Imports*. [Online] 2022. <https://www.iea.org/reports/national-reliance-on-russian-fossil-fuel-imports>.
6. *Piano REPowerEU*. Europea, Commissione. Bruxelles : s.n., 2022.
7. *Una strategia per l'idrogeno per un'Europa climaticamente neutra*. Europea, Commissione. Bruxelles : s.n., 2020.
8. IEA (2021). *IEA Reports: Hydrogen*. [Online] <https://www.iea.org/reports/hydrogen>.
9. —. *Net Zero by 2050, IEA, Paris*. [Online] <https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050>.
10. The European House - Ambrosetti. *H2 ITALY 2050. Una filiera nazionale dell'idrogeno per la crescita e la decarbonizzazione dell'Italia*. 2020.
11. IEA (2021). *Global Hydrogen Review 2021*, IEA, Paris. [Online] 2021. <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2021>.
12. Mengdi Ji, Jianlong Wang. Review and comparison of various hydrogen production methods based on costs and life cycle impact assessment indicators. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021, 46.
13. Adam P. Simpson, Andrew E. Lutz. Exergy Analysis of Hydrogen Production via Steam. *United states of America - Department of Energy*. [Online]
14. Omar Faye, Jerzy Szpunar, ubong Eduok. A critical review on the current technologies for the generation, storage and trasportation of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022.
15. Snam SPA. Snam - Comunicati Stampa. *snam.it*. [Online] 1 Aprile 2019. [https://www.snam.it/it/media/comunicati-stampa/2019/Snam\\_prima\\_volta\\_Europa\\_fornitura\\_idrogeno\\_misto\\_gas\\_naturale.html](https://www.snam.it/it/media/comunicati-stampa/2019/Snam_prima_volta_Europa_fornitura_idrogeno_misto_gas_naturale.html).
16. Fuel Cell and Hydrogen Observatory. *FCHObservatory*. [Online] 2022. <https://www.fchobservatory.eu/index.php/reports>.

17. IEA. Fuel cell electric vehicle stock by region, 2017-2020. [Online] 2021.  
<https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/fuel-cell-electric-vehicle-stock-by-region-2017-2020>.
18. —. Projected Costs of Generating Electricity. [Online] 2020.  
<https://www.iea.org/reports/projected-costs-of-generating-electricity-2020>.
19. Weidner, Ortiz Cebolla, Davies. *Global deployment of large capacity stationary fuel cells*. Luxembourg : Joint Research Centre, Publication Office of European Union, 2019.
20. *Analytical Modeling of Fuel Cells*. Kulikovsky, Andrei A. 2019.
21. *Direct Liquid Fuel Cells*. Ramiz Gültekin Akay, Ayşe Bayrakçeken Yurtcan. 2020.
22. Ronchetti, Marina. *Celle a combustibile. Stato di sviluppo e prospettive della tecnologia*. Roma : ENEA, 2008.
23. Habil Agata Godula-Jopek, Andreas Friedrich Westenberger. *Elsevier Inc*. [Online] 2022.
24. Terna S.p.A. Pubblicazioni statistiche. *Terna*. [Online] [Riportato: 12 Settembre 2022.]
25. Ripepi, Davide. Capitolo 4 – Le turbine a gas e i cicli combinati. *ACADEMIA*. [Online]  
[https://www.academia.edu/11302046/Capitolo\\_4\\_Le\\_turbine\\_a\\_gas\\_e\\_i\\_cicli\\_combinati\\_CAP\\_4\\_Le\\_turbine\\_a\\_gas\\_e\\_i\\_cicli\\_combinati](https://www.academia.edu/11302046/Capitolo_4_Le_turbine_a_gas_e_i_cicli_combinati_CAP_4_Le_turbine_a_gas_e_i_cicli_combinati).
26. Antonio, Caputo. Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale. [Online] 2022.
27. European Turbine Network. Hydrogen Gas Turbines. *ETN Global*. [Online] 2020.
28. *An Overview of Gas Turbines*. P.Boyce, Meherwan. s.l. : ScienceDirect, 2012.
29. E. Giacomazzi, D. Cecere, G. Calchetti, A. Di Nardo, F.R. Picchia. Simulazione di instabilità termoacustiche. *ENEA*. [Online] 2015.
30. *Effect of hydrogen addition on the combustion and emission characteristics on methane under gas turbine relevant operating conditions*. Zhang, Y. e Huang, M. s.l. : Elsevier, 2022.
31. *Investigation on combustion characteristics and emissions of biogas/hydrogen blends in gas turbine combustors*. Benaissa, S., et al. s.l. : Elsevier Ltd., 2021.
32. *Concept of hydrogen fired gas turbine cycle with exhaust gas recirculation: Assessment of combustion and emissions performance*. Ditaranto, M., Li, H. e Lovas, T. s.l. : Elsevier Ltd., 2015.

33. *Concept of hydrogen fired gas turbine cycle with exhaust gas recirculation: Assessment of process performance*. Ditaranto, M., Heggset, T. e Berstad, D. s.l. : Elsevier Ltd., 2019.
34. Anantharaman, R., et al. *European best practice guidelines for assessment of CO2 capture technologies*. s.l. : Alstom UK, 2008.
35. *Investigation of a pure hydrogen fueled gas turbine burner*. Cappelletti, A. e Martelli, F. Firenze : Elsevier Ltd., 2017.
36. European Turbine Network. *ETN Global*. [Online] Aprile 2022. <https://etn.global/research-innovation/rd-reports/>.
37. S&P Global. Carbon Pricing, In Various Forms, Is Likely To Spread In The Move To Net Zero. [Online] <https://www.spglobal.com/esg/insights/featured/special-editorial/carbon-pricing-in-various-forms-is-likely-to-spread-in-the-move-to-net-zero>.
38. *Paths to market for stationary solid oxide fuel cells: expert elicitation and a cost of electricity model*. Withacre, J.F., et al. s.l. : Elsevier Ltd., 2021.
39. *Fuel Cells*. Brandon, Nigel. 2004.
40. *Comparative study of different fuel cell technologies*. Mekhilef, Saidur, Safari. s.l. : Elsevier Inc., 2011.
41. Arrighetti, C. e Leto, L. *Sviluppo di un modello di calcolo per lo studio dei sistemi ibridi basati sull'accoppiamento di turbine con celle a combustibile ad ossidi solidi*. 2010.
42. Lazard. Lazard's levelised cost of energy, storage and hydrogen. *Lazard.com*. [Online] 2018. <https://www.lazard.com/perspective/levelized-cost-of-energy-levelized-cost-of-storage-and-levelized-cost-of-hydrogen/>.
43. ISPRA. Indicatori di efficienza e decarbonizzazione del sistema energetico nazionale e del settore elettrico. *isprambiente.gov.it*. [Online] 2022.
44. Toit, M.H. du, Avdeenkov, A.V. e Bessarabov, D. Reviewing H2 Combustion: A Case Study for Non-Fuel-Cell Power Systems and Safety in Passive Autocatalytic Recombiners. [Online]