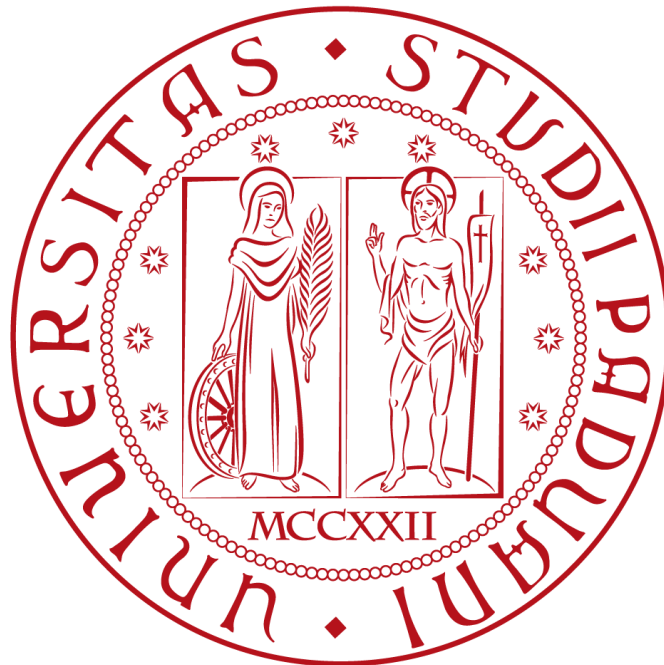


UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

**FACOLTA' DI INGEGNERIA
CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA GESTIONALE**



TESI DI LAUREA DI PRIMO LIVELLO

RIVOLUZIONE IDROGENO

**RELATORI: CH.mo Prof. MIRTO MOZZON
Ch.mo Prof. RINO A. MICHELIN**

LAUREANDO: Ballan Riccardo

ANNO ACCADEMICO 2012-2013

“I momenti storici nei quali l’umanità riceve un nuovo regalo, che le permette di riordinare le proprie relazioni e quelle dell’ambiente sono veramente rari. Noi viviamo un tale istante. A noi è stato dato il potere del Sole. L’idrogeno è un promettente inizio per un futuro florido dell’umanità sulla Terra. Dipende solo da noi se buttare via tale opportunità, oppure investirla in imprese errate, oppure sfruttarla per il bene dell’umanità.”

Jeremy Rifkin

INDICE

INTRODUZIONE.....	4
CAPITOLO 1 – La produzione dell’idrogeno.....	7
• 1.1 Elettrolisi dell’idrogeno.....	8
• 1.2 Steam Reforming.....	9
• 1.3 Ossidazione parziale di idrocarburi.....	11
• 1.4 Gassificatori.....	11
• 1.4.1 Gassificatori del carbone.....	11
• 1.4.2 Gassificatori a flusso discendente.....	12
• 1.4.3 Gassificatori a letto fisso.....	12
• 1.4.4 Gassificatori a letto fluido.....	13
• 1.5 Varianti di processo.....	14
• 1.6 Idrogeno come prodotto industriale di scarto.....	15
• 1.7 Biomasse.....	15
• 1.8 Idrogeno da luce e calore.....	17
• 1.9 Purificazione dell’idrogeno.....	18
CAPITOLO 2 – Immagazzinamento e Distribuzione.....	19
• 2.1 Immagazzinamento e stoccaggio dell’idrogeno.....	19
• 2.1.1 Compressione.....	19
• 2.1.2 Liquefazione.....	21
• 2.1.3 Accumulo chimico.....	22
• 2.2 Distribuzione.....	25
CAPITOLO 3 – Celle a Combustione.....	27
• 3.1 Cenni storici sulle celle a combustione.....	27
• 3.2 Struttura delle celle a combustione.....	27
• 3.3 Funzionamento delle celle a combustione.....	28
• 3.4 Tipologie.....	29
• 3.4.1 Pile di combustione con membrana di scambio protonico PEM.....	30
• 3.4.2 Pile a combustione alcaline.....	31
• 3.4.3 Pile ad acido fosforico.....	32
• 3.4.4 Pile ad ossidi solidi.....	33

- 3.4.5 Pile a carbonati fusi.....34
- 3.4.5 Pile a metanolo diretto.....35
- 3.5 Energia prodotta dalle celle PEM (punto di vista termodinamico)...36
- 3.6 Argomentazioni finali sulle Celle a Combustibile.....39

CAPITOLO 4 –Costi di produzione.....41

- 4.1 Costi dello Steam-Reformer.....41
- 4.2 Costi per la diffusione dell'idrogeno.....42
- 4.3 Costi della stazione di rifornimento.....43
- 4.3.1 Investimenti degli impianti di rifornimento.....44
- 4.4 Costi dell'energia.....44

CAPITOLO 5 –Applicazioni e Previsioni.....46

- 5.1 Applicazioni e Previsioni per l'edilizia abitativa.....46
- 5.2 Applicazioni e Previsioni industriali.....47
- 5.3 Applicazioni e Previsioni portatili.....48
- 5.4 Pompe a calore.....48
- 5.5 Applicazioni veicolari –Progetto 'Zero Regio'.....49

CONCLUSIONI.....52

Bibliografia.....54

Introduzione

In termini di energia, risulta inevitabile pensare alle condizioni in cui il mondo moderno è costretto a lottare. Vivendo in un'economia mondiale centralizzata la domanda di energia che sta alla base della produzione e consumo di tutto il mercato risulta assumere non solo un tipo di potere economico ma anche un potere politico, ambientale, dello sviluppo, della sicurezza e delle relazioni della politica interna ed estera. Hermann Sheer, politico tedesco dedito alla causa dello sviluppo delle energie rinnovabili, sosteneva che l'energia è il 'nervus rerum' ossia il nervo di tutte le cose, il nervo di tutta la vita. Basti pensare che senza energia non c'è sviluppo e senza sviluppo l'uomo perde la possibilità di vivere con obiettivi.

La questione energetica è un argomento da prendere con le pinze poiché fluisce attraverso diversi aspetti della vita moderna mondiale e ne modifica e influenza le relazioni di reciproco scambio. Due sono gli argomenti principali che oggigiorno dipendono e necessitano di risoluzioni legate all'energia, uno riferito alla politica socio-economica e uno ambientale. Ad entrambi i problemi l'introduzione di una politica all'idrogeno, intesa come una rivoluzione del concetto di ricavo e sfruttamento di energia, porterebbe a notevoli passi avanti.

La rincorsa per l'approvvigionamento sembra aver sorpassato tutte le linee che delimitano regole globali, del mercato, culturali, economiche ed etiche. Il conseguimento dell'energia ha subordinato ogni attività tanto da utilizzare azioni militari per la garanzia della sicurezza energetica. Oggigiorno tutta l'attività economica infatti è dipendente dalle compagnie energetiche che hanno la capacità di imporsi anche su stati sovrani i quali qualora si rifiutassero di obbedire sarebbero resi arrendevoli facilmente. Le risorse energetiche di uso odierno, avvicinandosi alla fine nel territorio degli stati ricchi, portano a quest'ultimi ad assicurarsi l'accesso alle risorse di tutto il mondo a qualunque costo e molto spesso tutt'altro che in maniera diplomatica e pacifica come sta succedendo tuttora nel medio oriente. Il controllo del petrolio oggi infatti è quasi sinonimo di controllo del potere. Ma cosa potrebbe succedere se il mondo perdesse interesse per 'l'oro nero'? Una certezza è che verrebbero a mancare enormi potenziali di conflitto e lo sfruttamento di paesi meno ricchi non sarebbe più necessario. L'economia dell'idrogeno porterebbe alla decentralizzazione e allo sfruttamento di risorse regionali portando ad una de-monopolizzazione dell'energia e oltretutto porterebbe ad evitare il rischio di esistenza di molte industrie che combattono quotidianamente con l'esplosione dei prezzi dei carburanti che continuano inesorabilmente ad aumentare.

Con questo concetto non si vuol parlare di certo di isolazionismo in quanto lo scambio culturale nel pieno rispetto reciproco porterebbe vantaggio sotto il punto di vista della ricerca e delle innovazioni.

L'altro tema che richiede una rapida soluzione è quello ambientale. La temperatura atmosferica negli ultimi cento anni è aumentata vertiginosamente e l'andamento è stato quasi esponenziale a partire dagli anni sessanta quando lo sviluppo industriale ha preso piede prepotentemente. L'IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) ha affermato attraverso studi la correlazione tra il preoccupante andamento della temperatura e la quantità di CO₂ immessa nell'atmosfera dall'uomo.

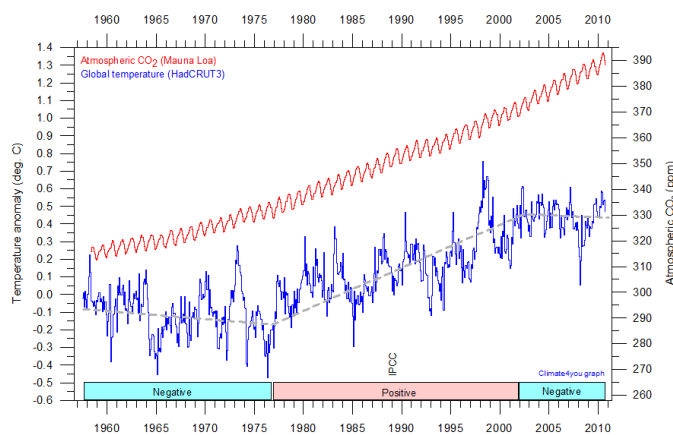


Figura 1: Relazione aumento temperatura aumento CO₂

Se si continuasse a produrre CO₂ con questo andamento nel prossimo secolo l'aumento sarebbe del 200% con un relativo aumento della temperatura fino a 5° C. Causa delle emissioni di CO₂ è anche l'effetto serra fenomeno che imprigiona nell'atmosfera il calore irradiato dal sole sulla superficie terrestre causando cambiamenti climatici, catastrofi ambientali e comportando anche notevoli danni all'agricoltura. Le autovetture circolanti nel mondo sono circa 700 milioni e sono le maggiori responsabili (oltre il 30%) dell'anidride carbonica immessa nell'atmosfera. Contando che nei prossimi anni il loro numero inevitabilmente crescerà è necessario trovare una soluzione che possa modificare il loro impatto ambientale tagliando il più possibile le emissioni di 'gas serra'. Negli ultimi anni le case automobilistiche stanno studiando e sperimentando con enormi progressi mezzi eco sostenibili per ridurre le emissioni di gas riducendo l'uso di carburante (veicoli elettrici o ibridi associati a un motore a combustibile). Sforzi ammirevoli in quanto buone alternative alle vetture normali ma non certo risolutivi per la continua dipendenza da fonti fossili non rinnovabili. L'idrogeno invece rappresenta una grande soluzione come risorsa energetica applicabilissima in questo campo. La migliore opzione sotto il punto di vista ambientale e di efficienza è di certo l'utilizzo

dell'idrogeno nelle celle a combustibile, dispositivi elettrochimici capaci di convertire l'energia chimica di un combustibile in energia elettrica, acqua e calore con quindi un impatto ambientale nullo.

Sebbene sia l'elemento più abbondante nell'Universo è molto raro trovare questa sostanza sulla terra al suo stato di aggregazione elementare. Per averne in quantità industrialmente utili occorre ricavarlo da composti che ne abbiano in abbondanza come acqua, combustibili fossili, sostanze minerarie e organismi vegetali utilizzando una fonte energetica esterna. Concetto chiaro è che per mantenere una eco-compatibilità nel futuro dovrà essere interamente ricavato da fonti rinnovabili.

L'intento di questa tesi è di presentare i vari procedimenti, i costi, l'attuabilità e le applicazioni riguardanti l'idrogeno per dimostrare l'effettiva possibilità di rivoluzionare il concetto di energia che attualmente persiste.

CAPITOLO 1

La produzione dell'idrogeno

La produzione e l'utilizzo dell'idrogeno negli ultimi anni comincia a prendere piede nell'economia della produzione e nei trasporti ma è ancora molto lontana dalla capillarità dell'uso di carburanti fossili che dovrebbe sostituire.

Pensare all'idrogeno come una fonte di energia in realtà non è completamente esatto, infatti, è considerato un vettore energetico ossia uno di quei composti in grado di veicolare l'energia da una forma all'altra. Si parla oltretutto di vettore energetico quando il composto deve essere prodotto e raccolto. Il metano, per esempio, non può essere considerato tale in quanto già presente in natura allo stato utilizzabile.

Attualmente nel mondo vengono prodotti ogni anno circa 500 miliardi di Nm³ (normal metri cubi) di idrogeno. Un normale metro cubo è il volume occupato da un gas alla pressione atmosferica e alla temperatura di zero gradi centigradi. Essendo la densità dell'idrogeno, a questi valori di pressione e temperatura, pari a 0,0899 Kg/Nm³ è possibile esprimere la quantità in peso di idrogeno annualmente prodotta: si parla di 44,9 milioni di tonnellate. Il

principale problema può nascere dal fatto che oggi le principali produzioni di idrogeno provengono da processi che sfruttano fonti fossili con processi simili alla lavorazione del petrolio che comporta quindi inevitabili sprechi e inquinamento. Oltre il 90% dell'idrogeno prodotto attualmente deriva direttamente o

indirettamente da processi che prevedono l'utilizzo di

idrocarburi. Il recente aumento della credibilità di un'economia all'idrogeno ha portato a dei progressi tecnologici che permettono la sua produzione in maniera controllata per esempio a partire dal metano ma, chiaramente, la meta di modalità di produzione si raggiungerà quando si sarà in grado di produrre idrogeno a partire da fonti rinnovabili. Questa meta non è irraggiungibile come potrebbe sembrare, già oggi, infatti, sono stati sperimentati vari metodi di produzione che però non vengono considerati molto efficienti e hanno bisogno di studi, ottimizzazioni e ovviamente credibilità e sensibilità politica per il finanziamento degli stessi. Attualmente l'elettrolisi dell'acqua (scomponi l'acqua nei due costituenti: idrogeno e ossigeno) rappresenta il principale metodo per ricavare idrogeno. Per tale processo però è necessario l'utilizzo di corrente elettrica, la quale, se ottenuta in modo tradizionale da fonti

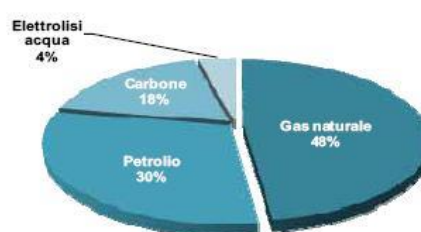


Figura 2: Contributo delle varie fonti alla produzione di idrogeno

fossili risulterebbe in termini economici e ambientali inconveniente. Graduali aumenti si notano tuttavia nei tentativi di utilizzare energia ricavata da fonti rinnovabili anche se non si dispone di una quantità sufficiente. Si ipotizza, quindi, un periodo di transizione nel quale i sistemi di produzione di idrogeno a partire da combustibili fossili saranno affiancati da quelli in grado di ottenerlo mediante elettricità pulita.

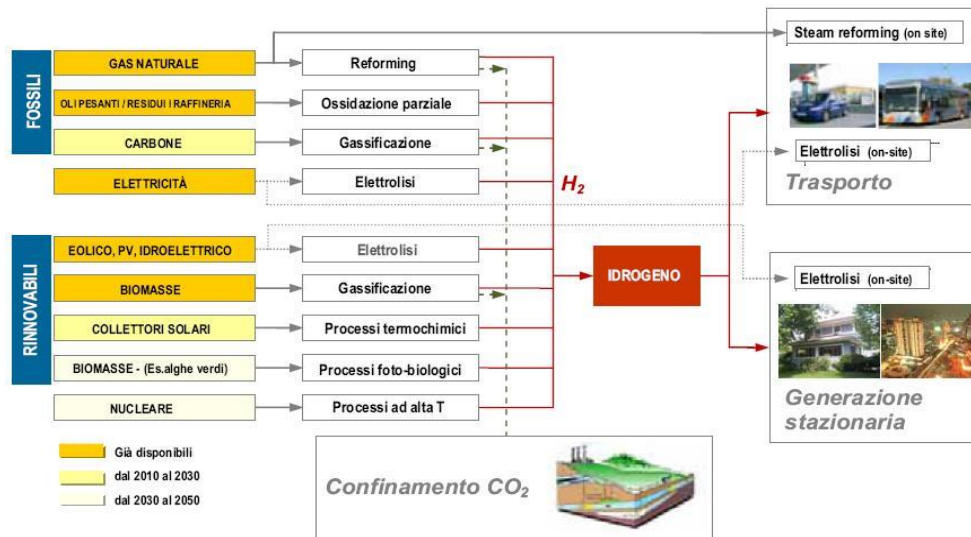


Figura 3: Fonti fossili e rinnovabili con relativi processi

1.1 Elettrolisi dell'acqua

L'elettrolisi della molecola dell'acqua è forse il metodo più conosciuto per la produzione di idrogeno da energia rigenerativa.

Questo tipo di tecnologia, anche se interessante sotto il punto di vista di impatto ambientale, risulta oggi economicamente sconveniente in quanto basata su processi di produzione di idrogeno partendo da energie rinnovabili, i quali, sono molto costosi e probabilmente lo saranno per molto tempo ancora. L'elettrolisi avviene tramite l'utilizzo di un fascio elettronico che attraversa la soluzione acquosa (soluzione alcalina con idrossido di potassio che si comporta da elettrolita).

Si genera un campo elettrico che permette la scissione dell'ossigeno e dell'idrogeno della molecola di acqua che diventano ioni. L'anodo è separato dal catodo mediante un diaframma microporoso



Figura 4: Celle per l'elettrolisi dell'acqua

permeabile solamente agli ioni. L'idrogeno si accumula dalla parte del catodo, l'ossigeno viceversa da quella dell'anodo. Il processo di elettrolisi richiede acqua costantemente reintegrata ed elettricità, fornendo in uscita ossigeno e idrogeno, quest'ultimo caratterizzato da un notevole livello di purezza, circa 99,95% e ad una pressione di 6 bar.

E' da sottolineare che l'idrogeno ottenuto non necessita di processi di purificazione a posteriori costosi ed è adatto all'uso nelle fuel cell.

Innovazioni tecniche e sfruttamento di grandi impianti stanno migliorando i risultati di questa tipologia di produzione. Un esempio odierno è la produzione di idrogeno nella grande diga di Assuan in Egitto che produce idrogeno con una pressione sistematica di 30 bar. Si stima inoltre che con degli elettrolizzatori a membrana di nuova concezione potrebbero arrivare a 120 bar di pressione. In questo modo, un'abitazione a basso consumo potrebbe stoccare l'idrogeno da un impianto fotovoltaico direttamente con tale pressione per poi coprire il suo fabbisogno calorico ed elettrico serale tramite celle a combustione. Tuttavia gli alti costi dei moduli fotovoltaici impediscono una vera e propria competitività del procedimento.

1.2.Steam-Reforming

Questo processo è il metodo più utilizzato per produrre l'idrogeno. Copre, infatti, il 50% dell'intera sua produzione.

Si basa sulla reazione chimica del metano (CH_4) presente nel gas naturale con il vapore d'acqua. Il processo si divide in tre fasi principali:

- generazione del gas di sintesi;
- reazione di shift ;
- purificazione del gas.



Figura 5: Diagramma di flusso semplificato di un impianto per la produzione di idrogeno per reforming del metano

Quando è necessario si attua una desolforazione del combustibile di partenza (lo zolfo viene convertito in H_2S). Il gas desolfato passa in un bruciatore, chiamato reformer, formato da un sistema di tubi in acciaio contenenti un catalizzatore a base di nichel, nei quali si immette vapore acqueo alla temperatura di circa 800°C e ad una pressione di 30-35 bar.

Per lavorare a questa temperatura e a questa pressione e richiesta una certa spesa energetica di compressione e calore. All'uscita del reformer si ottiene una miscela di gas detta di sintesi (o syngas) composta da idrogeno H₂ e residui di monossido di carbonio CO.

La reazione successiva di shift prevede una notevole diminuzione dei valori di CO, fino a 0,2-0,4% rispetto al volume iniziale. Questo processo è suddiviso in due fasi: uno ad alta temperatura, cioè sopra i 500°C, l'altro a bassa temperatura, circa 200°C.

Alla fine di tale reazione si arriva ad ottenere una miscela di idrogeno (H₂) e anidride carbonica (CO₂). È necessario eliminare l'anidride carbonica prodotta in quanto essa andrebbe a disperdersi nell'atmosfera aumentando, conseguentemente, l'effetto serra. Per eliminarla si procede isolandola mediante l'interramento del gas in bacini petroliferi esauriti. Questa procedura è detta "sequestro".

Esistono anche nuove metodologie che utilizzano materiali speciali le cui caratteristiche possono abbattere in parte l'anidride carbonica chimicamente durante i processi di produzione dell'idrogeno.



Il rendimento della reazione globale, inteso come

$\eta = \text{"energia nell'idrogeno in uscita / energia del metano in ingresso + energia spesa nel processo"}$ è di circa 65% - 70% ma in alcuni impianti, dove viene recuperata l'energia dei gas di scarto e del vapore, si arriva anche a 75% - 85%.

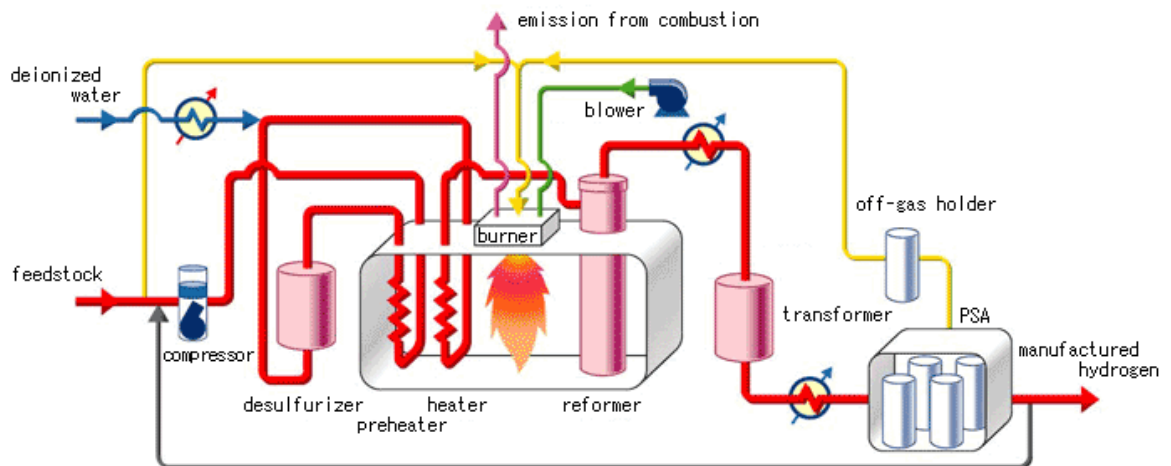


Figura 6: Processo Steam-Reforming

Una versione alternativa dello steam reforming è detta SER (Sorbion Enhanced reforming) la quale permette di produrre l'idrogeno con un processo a temperatura più bassa e abbinato ad un sistema di rimozione selettiva dell'anidride carbonica durante il processo stesso, evitando

così i costi di purificazione. Questi impianti sono dotati di sottosistemi per il recupero del calore, in modo che il rendimento del sistema sia il massimo possibile.

Lo Steam Reforming è il processo più economico per ottenere idrogeno: richiede una spesa media di 3,3 – 3,5 kWh (12 – 12,5 MJ) per produrre 1 Nm³ di idrogeno.

Il valore più favorevole si ottiene con impianti di grossa taglia che possono meglio recuperare l'energia contenuta nel vapore prodotto dalla reazione.

1.3. Ossidazione parziale di idrocarburi (POX)

Tale processo è attuato facendo reagire idrocarburi pesanti come nafta, benzina o metano con ossigeno o aria. Questo processo si svolge operando ad una temperatura più alta rispetto allo Steam-Reforming (circa 1300 – 1500 °C) ma l'efficienza è più bassa, circa del 50%, con rendimenti circa del 35% se si utilizza il metano. Se tale processo viene combinato con lo Steam-Reforming è possibile ottenere idrogeno senza l'uso di combustibile dall'esterno. Questa tecnica è detta ATR (Auto Thermal Reforming).

1.4. Gassificatori

La gassificazione è un processo chimico che permette di convertire materiale ricco in carbonio, quale il carbone, il petrolio, o le biomasse, in monossido di carbonio, idrogeno e altri composti gassosi.

Esistono varie tipologie di gassificazione come gassificazione del carbone, gassificazione a flusso discendente e gassificazione a letto fisso.

1.4.1 Gassificazione del carbone

Consiste nella reazione endotermica di ossidazione parziale del carbone, che inizialmente viene ridotto in polveri di dimensioni inferiori ad 1 mm e quindi trasformato in un combustibile gassoso. Questo gas poi viene trasformato chimicamente in una miscela che contiene idrogeno e ossido di carbonio ed essa viene, alla fine, trattata per isolare e purificare l'idrogeno.



Figura 7: Gassificatore a carbone

Le reazioni chimiche coinvolte nel processo utilizzano vapore, ossigeno o aria e avvengono a temperature tra i 400°C e i 1200°C a seconda del reattore che viene usato. Oltre alla temperatura di reazione un altro fattore fondamentale per lo svolgimento della reazione è il tempo di permanenza all'interno del reattore. Infatti, se ai vapori delle diverse sostanze non viene dato il tempo di reagire con l'acqua è possibile la formazione di residui indesiderati. Rispetto allo steam-reforming il processo risulta più complesso e i costi di realizzazione dell'idrogeno più elevati. Tuttavia, è molto usato in Cina e in Sud Africa, dove il metano scarseggia mentre c'è una notevole disponibilità di carbone.

1.4.2 Gassificatore a flusso discendente

In tale processo il flusso opportunamente dosato di materia viene introdotto verticalmente dalla parte superiore del reattore verso il basso e qui gassificato in meno di un secondo. La temperatura di reazione di circa 1400°C viene raggiunta con l'introduzione forzata di ossigeno puro. Questa si chiama ossidazione parziale, che corrisponde a una combustione incompleta. La temperatura è, tra i processi di gassificazione, una delle più elevate e comporta perciò una perdita di calore percepibile, che però può essere recuperato attraverso scambiatori di calore. In alternativa si può usare il querching chimico ossia un raffreddamento rapido. In questo processo, un'altra materia finemente tritata viene soffiata nella corrente del gas rovente. La reazione endotermica in gas di sintesi provoca un raffreddamento rispetto ai normali valori di temperatura idonei ai gassificatori. Relativamente alla biomassa si procede in un primo tempo attraverso un reattore separato (a circa 450°C) dove viene suddivisa in gas di pirolisi e materiale solido di pirolisi. Il gas, insieme all'ossigeno, viene iniettato nel reattore. In seguito, la temperatura di fiamma pari a 1400°C viene raffreddata soffiando dentro al reattore la materia solida di pirolisi finemente tritata.

Il vantaggio di questo procedimento è che il gas di sintesi è privo di catrame e inoltre la percentuale di metano prodotta è molto bassa.

La gassificazione a iniezione è un buon sistema per produrre idrogeno ma a causa della sua alta temperatura processuale si tratta di un procedimento adatto solamente all'impiego di biomassa secca.

1.4.3 Gassificatori a letto fisso

Trattasi di tecnologia estremamente vecchie. Un tipo di gassificatore a letto fisso è il gassificatore a legna che mira all'utilizzo dei gas che si sprigionano nella gassificazione. Per la produzione di idrogeno, i piccoli gassificatori a letto fisso non hanno alcun futuro; ciò a causa

dei problemi legati al catrame, all'efficienza bassissima, alla regolabilità difficoltosa e alla gestione problematica dei parametri della materia prima.

1.4.4 Gassificatori a letto fluido

Rappresentano una tecnica impiegata da decenni negli impianti a carbone. Il nome deriva dal fatto che l'aria viene immessa attraverso uno stato di sabbia che viene messo in moto viscoso. Il carbone, insieme a sostanze aggiuntive che legano lo zolfo, viene introdotto nel fluido rovente. Le temperature vengono scelte in modo tale che le ceneri non si fondano e quindi possano essere facilmente separate dalla sabbia.

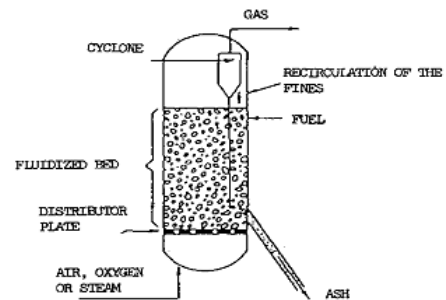
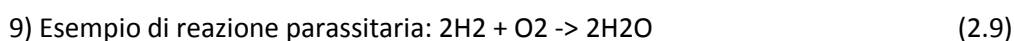
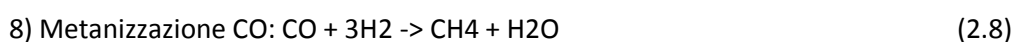
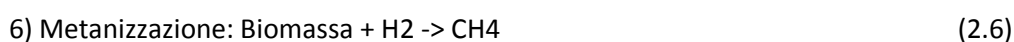
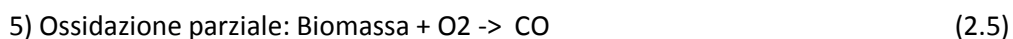
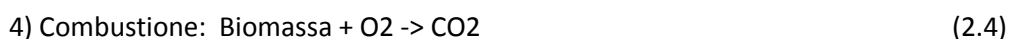
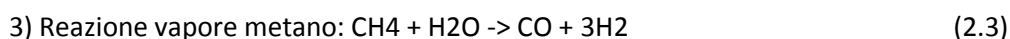


Figura 8 Gassificatore a letto fluido

Questo procedimento è particolarmente idoneo per la produzione di gas di sintesi poiché porta a una distribuzione di temperatura molto omogenea all'interno del reattore consentendo dunque una più agevole gestione del processo stesso.

Le sostanze da introdurre possono essere carbone, oli pesanti, biomassa oppure immondizia. Tali impianti producono un gas di sintesi ottimizzato per la combustione in motori, turbine o per la produzione di vapore. Questa tipologia di impianti non sono ancora ottimizzati per la produzione di idrogeno ma ne hanno le capacità basilari per produrne di puro. Perché quindi non vengono sfruttate queste potenzialità? Semplicemente per il fatto che oggi non si sa bene che fare con l'idrogeno ottenuto.

Le principali reazioni che avvengono in contemporanea nello steam-reactor sono:



Le prime due equazioni sono le principali della prima fase di reazione e sono considerate endotermiche (reazioni nelle quali il sistema acquista calore dall'ambiente), perciò,

dall'esterno deve essere introdotto calore oppure fornita energia attraverso una ossidazione parziale. Al fine di ottimizzare la produzione di idrogeno si dovrà cercare di sostenere le reazioni da 1 a 3 e la 7 mentre si dovrà tentare di sopprimere le reazioni 6 e 8 il tutto basandosi sull'utilizzo dei mezzi catalitici che ne permettono la gestione.

1.5 Varianti di processo

1.5.1 Gassificazione allotermica

Come già detto in precedenza la produzione di gas e, quindi di idrogeno, è un processo endotermico cioè che non si ottiene alcuna reazione se non si introduce calore. La reazione procede senza ingresso di ossigeno se si fa penetrare sufficiente calore attraverso le pareti del reattore. Tale procedimento non è di semplice attuazione in quanto in genere le pareti dei reattori

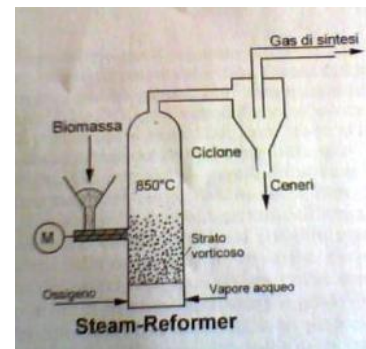


Figura 9: gassificazione allotermica

sono murate. A tale scopo un procedimento conosciuto utilizza tubi del gas di scarico passanti attraverso al letto del fluido. Un nuovo concetto di questa pratica prevede l'uso di tubi contenenti un fattore mediale di calore nel letto vorticoso per migliorare il passaggio di calore. Questo vettore mediale (i più utilizzati sono sabbia o altre particelle di corpi solidi) viene riscaldato in uno strato vorticoso separato e successivamente introdotto nel reattore a letto fluido per il gas di sintesi, dove poi condensa. La sabbia viene utilizzata in contemporanea come strato vorticoso in tutti e due i reattori; ciò viene chiamato strato vorticoso ciclonico. Per la produzione di calore si brucia una parte di metano in eccesso con aria o ossigeno o si può sfruttare il calore in esubero da altre sorgenti o processi.

1.5.2 Gassificazione auto-termica diretta

In tale tipo di procedimenti si soffia direttamente dentro il reattore il solo ossigeno necessario che serve al fabbisogno calorico della reazione. In questo modo il processo si semplifica in quanto non è presente una vera e propria combustione ma solo un'ossidazione parziale in più è necessario un solo reattore a strato vorticoso detto strato vorticoso stazionario.

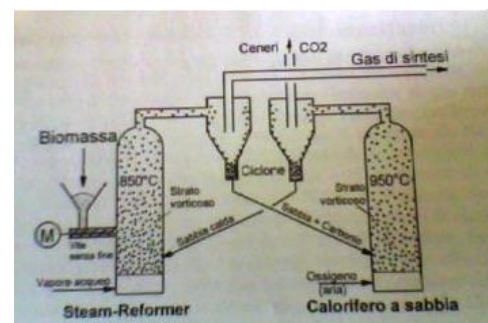


Figura 10: Gassificazione auto-termica diretta

Questa tecnica comporta delle perdite di efficienza a causa del contatto tra ossigeno e gas di sintesi già generatosi producendo delle reazioni indesiderate e inoltre è necessario un fabbisogno abbondante di ossigeno puro.

Queste due tipologie di processi sono in genere sfruttati per utilizzi specifici e non sono quindi ottimizzati per la produzione di idrogeno. Dati riferiti a grandi impianti (Industria Topsøe, California) riportano tali capacità d'efficienza dei cicli:

- Reformer tubolare allotermico standard: $\eta=81\%$
- Reattore auto-termico: $\eta=79\%$

Tutto ciò dovrebbe essere valido anche per la gassificazione di biomassa anche perché essa contiene già di per se il 40% di ossigeno e questo abbassa di molto il suo fabbisogno.

1.6 Idrogeno come prodotto industriale di scarto

L'idrogeno può essere ottenuto come prodotto industriale di scarto in vari metodi come per esempio usando il metodo Kvaerner il quale sfrutta un arco di plasma a temperature dell'ordine dei 1600°C al fine di ottenere la rottura degli idrocarburi nei componenti idrogeno e carbonio. Per esempio da metano CH_4 si ottiene CO_2 e H_2 .

Non stiamo però parlando di un procedimento per la produzione di grandi quantità di idrogeno, anche perché senza la possibilità di vendere il carbonio sarebbe troppo costoso.

L'idrogeno può essere in seguito prodotto come scarto nell'elettrolisi alcalinica del cloro o nell'industria chimica soprattutto nella produzione di composti chimici base.

Per riportare una piccola stima oggi in Germania si producono circa 950 milioni m^3/a di idrogeno che sarebbero sufficienti per approvvigionare 3 milioni di automobili con celle combustibili.

1.7 Biomasse

Idrogeno e energia elettrica possono essere ottenuti sfruttando i prodotti derivati dal trattamento delle biomasse originate dai rifiuti urbani, industriali e delle sostanze scartate della produzione agricola e zootecnica. Lo sviluppo di queste tecnologie è già in atto e oggi il 10% circa dell'energia mondiale viene prodotto servendosi delle biomasse. Per biomassa si intendono tutti quei materiali di origine organica (vegetale o animale) che non

hanno subito un processo di fossilizzazione e che sono, quindi, fonti rinnovabili. I biogas ottenuti dalle biomasse sono composti essenzialmente da metano (CH_4) e anidride carbonica (CO_2) quindi si potrà ottenere idrogeno dai processi che si sviluppano in seguito con la tecnica applicata relativa ai reformer per gas naturale. Il biogas può anche essere direttamente introdotto nello steam-reforming, in cui si produce idrogeno a partire dalla biomassa. Alcuni prodotti agricoli fermentano spontaneamente in alcool il quale a sua volta può essere convertito in idrogeno sempre per mezzo dello steam reforming. Le temperature richieste a tale scopo sono sensibilmente inferiori a quelle richieste dalle trasformazioni termo-chimiche per la biomassa verde ma la resa energetica in questo processo in due fasi è talmente bassa che l'intero output energetico non supera la totalità dell'input energetico.

1.7.1 Trasformazione termochimica di biomassa

La trasformazione termochimica di biomassa avviene principalmente per combustione, infatti, oltre ad ottenere gas di combustione CO_2 si ottengono anche CO e H_2 . La presenza di idrogeno aumenta se la combustione viene attuata in carenza di ossigeno o se nella camera di combustione è presente legno verde.

1.7.2 Pirolisi

Tale processo avviene a temperature molto alte intorno ai 900°C e spezza le molecole delle sostanze organiche negli elementi semplici che le costituiscono, formando i vari tipi di gas fra cui l'idrogeno. La percentuale di idrogeno nelle biomasse è del 7%. Per eliminare le sostanze indesiderate è necessario un sistema di purificazione durante il ciclo.

Viene usato anche il processo di Flash-Pirolisi il cui scopo è la produzione di "olio di pirolisi" e quindi non direttamente idrogeno. L'olio di pirolisi, insieme con le parti solide della pirolisi, possono essere trasformati in idrogeno all'interno di uno steam-reforming; tuttavia ciò non ha molto senso dal punto di vista dell'efficienza totale, anche se è in ogni caso più efficiente rispetto alla produzione di elettricità.

La biomassa, in confronto ai vettori energetici fossili, è molto pulita; anche il suo alto contenuto di ossigeno è molto vantaggioso, poiché riduce in modo sensibile il fabbisogno di ossigeno nell'aria per la trasformazione chimica.

1.8 Idrogeno da luce e calore

Questa tipologia di produzione di idrogeno è ancora in alta sperimentazione e ha bisogno di ricerca ma resta senza dubbio è una possibilità che non deve essere scartata in quanto ricca di potenzialità. In primis l'acqua può essere scomposta con il solo calore adoperando un processo fisico. Per fare ciò si necessita di temperature di oltre 2500°C che richiedono quindi l'uso di materiali speciali con cui fabbricare le apparecchiature. L'acqua può essere scissa anche con solo la luce. Il problema in questo campo è la ricerca di un catalizzatore attivo, la quale assenza, comporta la necessità di una lunghezza d'onda inimmaginabile. Per questo problema finora esistono praticamente solo studi teorici. Un procedimento più intelligente è dato dalla separazione catalitica dell'acqua con le condizioni ambientali della luce e del sole ma anche in questo caso c'è necessità di un catalizzatore. I migliori risultati sono stati ottenuti da un gruppo di studiosi australiani con l'ausilio di ossido di titanio ed è stato stimato che con solo 160 km² di superficie terrestre si potrebbe approvvigionare l'intera Australia con l'idrogeno.

Tentativi promettenti arrivano anche dai processi foto-elettrolitici nei quali viene praticamente prodotto idrogeno e ossigeno direttamente nella cella fotovoltaica. In questo modo si riunirebbero in un unico apparecchio due processi che vengono svolti separatamente (produzione elettricità e elettrolisi di acqua). Anche in questo caso è necessario approfondire la ricerca a causa dei costi delle celle fotovoltaiche e delle resistenze alla corrosione.

Esistono anche processi biologici che sfruttano la luce del sole per la produzione di idrogeno. Tali processi sfruttano l'attitudine di alcune alghe e di alcuni batteri a produrre idrogeno in condizioni particolari. Assorbendo l'energia solare queste alghe separano l'idrogeno dall'acqua utilizzando un enzima (idrogenasi) con un'efficienza del 5%. Tuttavia sono processi innovativi e in fase di sperimentazione ma che nel breve termine non verranno utilizzati nella produzione dell'idrogeno in quanto oltre ad essere in fase di studio comporterebbero costi di produzione elevati e problematiche tecniche.

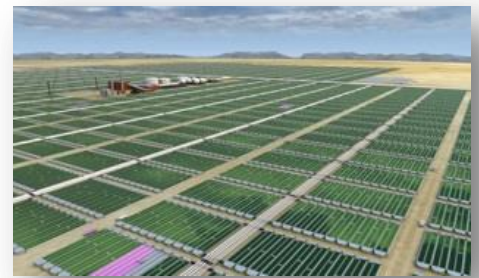


Figura 11: Coltivazione di alghe per biocarburante

1.9 Purificazione dell'idrogeno

L'idrogeno ottenuto dai vari processi può essere più o meno puro; questo dato risulta molto importante perché funge da prerequisito per la compatibilità con lavorazioni successive.

L'esempio più importante sono le fuel cell che richiedono un grado di purificazione dell'idrogeno molto alto. L'idrogeno può essere purificato durante, prima, o dopo la lavorazione:

- Le sostanze impure possono essere rimosse direttamente durante il processo di produzione come avviene per lo steam-reforming, l'ossidazione parziale o nella pirolisi ottenendo un idrogeno già parzialmente purificato.
- Nel caso di processi che utilizzano oli naturali, carbone, gas naturale o biomasse è possibile applicare questi processi di purificazione prima che inizi la produzione stessa dell'idrogeno, esistono infatti separatori per la rimozione delle polveri (solitamente solo in grado di rimuovere particelle con spessore maggiore a 5 mm).
- La purificazione dopo la produzione avviene grazie al PSA, ossia l'assorbimento a pressione continua. In questo processo l'idrogeno grezzo è costretto ad attraversare sotto pressione un filtro di carbonio o un reticolo di molecole di carbonio i quali necessitano ad intervalli regolari di manutenzione e pulizia rallentando anche la velocità totale del processo di produzione. Questo processo permette di ottenere il più elevato grado di purezza (99.99%) e il suo costo dipende nella maggior parte dei casi dalla grandezza dell'impianto e dalla purezza richiesta. Sono attivi vari programmi di ricerca che puntano a trovare metodi o materiali che permettano la purificazione dell'idrogeno riducendone i costi di procedimento

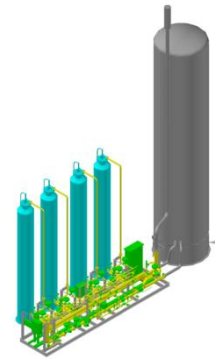


Figura 12: Impianto per la purificazione dell'idrogeno

CAPITOLO 2

Immagazzinamento e Distribuzione

2.1 Immagazzinamento dell'idrogeno

Una volta ottenuto l'idrogeno nasce la necessità di mantenerlo disponibile per qualsiasi eventuale richiesta nel territorio. Sorge quindi un secondo problema ossia quello del suo immagazzinamento. Per stoccaggio si intendono i metodi per immagazzinare H₂ per un uso successivo e questi sono principalmente costituiti da diversi approcci come l'alta pressione, la criogenica (uso di temperature molto basse) o su materiali che rilasciano idrogeno reversibilmente tramite il riscaldamento. La maggior parte della ricerca punta ad una diminuzione del volume del stoccaggio per meglio garantire in seguito applicazioni mobili. L'idrogeno infatti contiene il più elevato rapporto energia/peso rispetto agli altri fluidi messi a confronto, ma contiene minor energia per unità di volume; ciò comporta indubbe difficoltà di stoccaggio con notevoli svantaggi nelle applicazioni veicolari, che invece richiedono volumi e pesi ridotti. Aumentare la pressione del gas migliorerebbe la densità di energia per unità di volume, ottenendo contenitori meno ingombranti, ma non più leggeri. In alternativa sarebbe possibile usare idrogeno liquido o 'neve di idrogeno' a più alta densità volumetrica di energia (stesso principio usato nello Space Shuttle) ma questo immagazzinamento richiede un trattamento criogenico e quindi la liquefazione a bassissime temperature richiede in dispendio di energia non indifferente.

Possiamo suddividere le tecniche di stoccaggio in tra sottoinsiemi:

- *Compressione*
- *Liquefazione*
- *Accumulo Chimico*

2.1.1 Compressione

Una delle metodologie più utilizzate è quella della compressione in appositi contenitori in forma gassosa. I contenitori nella maggior parte dei casi sono bombole costruite da acciai speciali (in grado di non essere permeabili al gas e infrangibili dalla sua azione permeante) che possono mantenere in genere pressioni di esercizio dai 200 ai 300 bar, in funzione della lavorazione del materiale e dello spessore del contenitore. Queste vengono poste all'aperto in zone protette oppure raccolte in magazzini interrati o a livello del terreno. Il gas viene in primo luogo compresso utilizzando compressori alternativi a pistoni, rotativi e turbomacchine

e poi inserito nei contenitori di varie geometrie (la più usata è quella cilindrica). Ovviamente la compressione comporta una spesa di energia quindi sarà giusto studiare e trovare un compromesso opportuno tra la spesa per il trattamento di stoccaggio e la quantità di energia che si vuole ottenere. A 200-300 bar l'idrogeno ha una densità di energia di soli 2-2,6

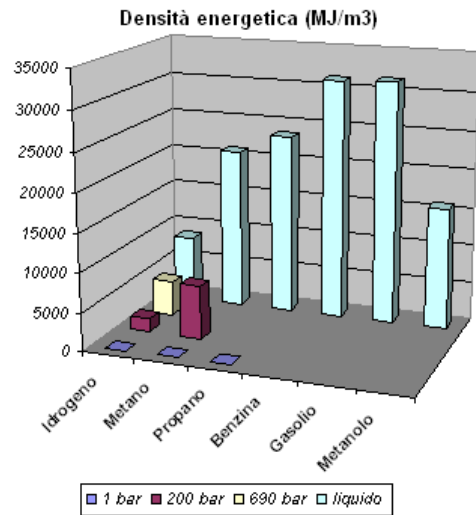


Figura 13: Densità energetiche a confronto

MJ/1 contro i 31,6 della benzina quindi si necessita di contenitori grandi e pesanti. Più recentemente, la ricerca ha messo a punto contenitori in materiali parzialmente o totalmente compositi (cioè caratterizzati da un più sottile e leggero contenitore metallico interno, rivestito esternamente da materiale plastico ultraresistente) che possono raggiungere pressioni di stoccaggio dell'ordine dei 700 bar, consentendo l'immagazzinamento di maggiori quantitativi di gas. In Italia per motivi di sicurezza il margine massimo ammissibile è di 236 bar. Per tali motivi sono state negli anni studiate a fondo varie tipologie di costruzione di bombole in grado di portare ad evoluzioni tecniche che consentissero un migliore adattamento al problema tecnico logistico e economico che comporta lo stoccaggio dell'idrogeno. Inizialmente le bombole erano composte da acciai pesanti in seguito si è puntato a rinforzare le bombole solo nella zona circonferenziale e in seguito anche assialmente. Il lavoro teorico di compressione per un processo isoteramico è :

$$L_t = RH_2TZ \ln(p_2 / p_1) \quad (3)$$

dove RH_2 è la costante del gas, T temperatura assoluta, Z fattore di comprimibilità, p_2 e p_1 pressione finale e iniziale rispettivamente. Quindi è il livello iniziale di pressione che influisce sull'energia necessaria e quindi sui costi di compressione. I serbatoi usati per lo stoccaggio sono normalmente in alluminio con fibra di vetro o in polimeri con fibra di carbonio e l'idrogeno è immagazzinato alla pressione di 24.8 MPa

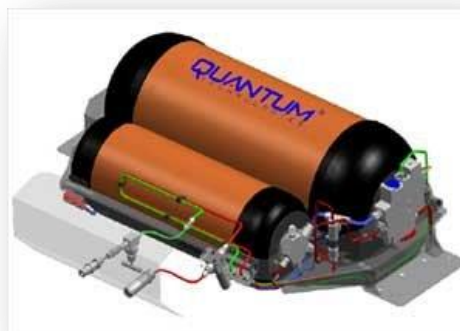


Figura 14: Bombola per lo stoccaggio a compressione

2.1.2 Liquefazione

Come visto in precedenza uno dei problemi principali riguardanti lo stoccaggio dell'idrogeno rappresenta la sua bassa densità energetica. Per risolvere questo problema si ricorre alla liquefazione. L'idrogeno si può liquefare solo con un ciclo in cui viene raffreddato, espanso in turbina con parziale liquefazione e, dopo che il gas residuo viene riscaldato per recuperare il freddo, ricompresso. Per tali procedimenti la temperatura deve essere bassissima e la stabilità liquida si raggiungerà intorno ai -253°C . I problemi di stoccaggio che insorgono quindi sono molteplici, dal raggiungere e mantenere la temperatura, al calcolo e la previsione delle perdite. La spesa per mantenere la temperatura è molto alta, circa il 30% della quantità energetica del combustibile contenuto (per la compressione del gas intorno all'8%). Le perdite, altro punto a sfavore, nascono dal semplice aumento della temperatura, un minimo scambio di energia con l'esterno a temperatura ambiente infatti produrrebbe evaporazione e quindi emissione di idrogeno gassoso. Per garantire la sicurezza delle bombole, i serbatoi sono in materiale metallico composito e presentano un'intercapedine nella quale viene fatto il vuoto per minimizzare gli scambi di calore per conduzione e convezione. Tentativi di applicazioni di questa tecnica sono state applicate dalla casa automobilistica BMW con il prototipo (si stima che potrebbe essere una dei primi veicoli da idrogeno pronti per la produzione in serie) Hydrogen 7 che monta nel bagagliaio un serbatoio di idrogeno liquido.

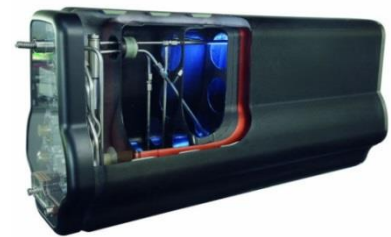


Figura 15: Prototipo di serbatoio con idrogeno liquido



Figura 16: Bombola per lo stoccaggio dell'idrogeno liquido

2.1.3 Accumulo chimico

Idruri metallici

Una capacità importante dell'idrogeno è l'attitudine a legarsi con diversi metalli o leghe metalliche formando idruri. Per idruri si intende un composto solido formatosi per il diffondere dell'idrogeno nel reticolo cristallino del metallo. Per compiere tale procedimento è necessario lavorare con una certa pressione (circa 25-100 bar) mantenendo per il 90% del processo la pressione costante e poi aumentandola nella sessione finale. Il caricamento di un idruro è un'operazione esotermica (con generazione di calore) sarà quindi necessario la presenza di un impianto di raffreddamento per tenere sotto controllo la temperatura media durante il processo. La parte interessante risulta quindi il fine di tale processo ossia l'uso dello stesso idrogeno contenuto nel reticolo del metalli ossia la deidrogenazione. Questo procedimento è, al contrario del precedente, endotermico. Inizialmente la pressione viene mantenuta alta e si tende ad abbassarla man mano che l'idruro si impoverisce di idrogeno. La caratteristica endotermica è interessante per la possibilità di accoppiare tale tipologia di stoccaggio con una fuel cell che fornisce calore nel caso di un'applicazione veicolare. La classificazione dei idruri metallici è generalmente dettata dalla temperatura richiesta per la deidrogenazione:

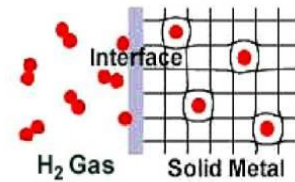


Figura 17: diffusione dell'idrogeno nel reticolo cristallino del metallo

- Idruri metallici ad alte temperature: necessitano di temperature intorno ai 300°C hanno buone prestazioni in termini di stoccaggio e sono costituiti nella maggior parte dei casi da leghe di Magnesio o metalli di transizione (nome derivante dalla tavola periodica degli elementi ossia numero atomico dal 21 al 30, dal 39 al 48, dal 71 all'80 e dal 103 al 112).
- Idruri metallici a basse temperature: temperature intorno ai 100°C. La maggior parte della ricerca odierna punta su di esse in quanto accoppiabili con celle a combustibile PEM e più facilmente adottabili per applicazioni veicolari.

I rapporti con gli attuali serbatoi sono presto fatti; un serbatoio di idruro è tre volte più capiente e quattro volte più pesante di un serbatoio a benzina che produca le stesse energie. Supponendo che un serbatoio a idruri metallici pesi 70 kg avrà la capacità di contenere 4 kg di idrogeno e sarà in grado di percorrere all'incirca 400 km (considerando una vettura media berlina). Ulteriori vantaggi sono la capacità di mantenere il gas a temperatura e pressione normale. Anche la sicurezza è un punto a favore infatti il rischio di perdite indesiderate, anche in caso di impatto dovuto a incidente, è minimo, poiché il rilascio dell'idrogeno non è un processo spontaneo.

Idruri sintetici

Sono usati nel caso in cui sia necessario una conservazione di lungo termine, in genere superiore ai 100 giorni. Il principale idruro sintetico è basato sulla reazione reversibile di idrogenazione del toluene, che porta alla formazione di metilcicloesano a temperatura e pressione ambiente. L'idrogenazione avviene a 500°C e consuma all'incirca il 18% dell'idrogeno immagazzinato. Vengono usati anche metanolo e ammoniaca. Non vengono usati in genere per applicazioni veicolari in quanto non è possibile una deidrogenazione on-board.

Idrocarburi sintetici

Alternativa agli idruri è l'utilizzo dei normali idrocarburi come portatori d'idrogeno. L'idrogeno verrebbe estratto per reforming dell'idrogeno. Il problema è che i *reformers* sono lenti nell'estrazione ed alcune perdite di energia, dovute alla bassa efficienza, aggiunti al costo extra della pila a combustione rendono probabilmente più conveniente il bruciare l'idrocarburo in un più economico motore a combustione interna.

Hythane

Considerato un vero e proprio ponte verso un'economia all'idrogeno la miscela Hythane o idrometano è costituita da Metano e da idrogeno gassoso (5-30%) mantenuti a temperatura ambiente ad una pressione di 300 atm dentro a contenitori di acciaio rivestiti da plastiche antiurto. La miscela attualmente non può essere utilizzata in pile a combustibile, ma può essere bruciata con relativa efficienza in motori a combustione interna a bassa compressione. La miscela al 7% ha vantaggi ecologici rispetto al metano puro, per il punto di fiamma più basso dell'idrogeno, che porta alla combustione completa del hythane in motori a combustione interna.

Nanostrutture di Carbonio

Innovazioni tecniche hanno permesso di manipolare e posizionare i singoli atomi. Partendo dalla grafite è possibile creare Nanotubi e Nanofibre modificando la posizione degli atomi di carbonio.

Alcune nanostrutture per lo stoccaggio dell'idrogeno:

- *Nanotubi*: sono insiemi di atomi di forma allungata con un minuscolo diametro in grado di assorbire idrogeno a temperatura ambiente.
- *Nanofibre*: sono derivanti da miscele contenenti idrocarburi che hanno la capacità di assorbire gas. Il processo complessivo di

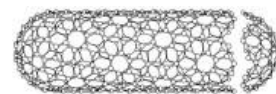


Figura 18: Nanotubo

idrogenazione è però dispendioso: le nanofibre vengono mantenute per 5 ore alla temperatura di 150°C, successivamente il sistema viene raffreddato per diverse ore a temperatura ambiente e quindi avviene il contatto con l'idrogeno ad alta pressione e temperatura ambiente

- *Fullereni*: molecole ad altissimo peso molecolare simmetriche e stabili. Hanno grandi capacità di catturare idrogeno a temperature elevate (200°C) con buoni risultati (fino al 7%). Le odierne sperimentazioni sono alla ricerca di catalizzatori che possano abbassare la temperatura di deidrogenazione.

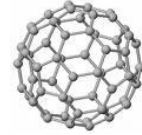


Figura 19: Fullerene

Lo sviluppo di tali tecnologia di immagazzinamento è ancora in fase sperimentale ma sembrano essere candidati ottimali per lo stoccaggio in applicazioni veicolari, infatti, si stima che in un serbatoio di 6,5 kg sia possibile contenere fino a 4 kg di idrogeno.

Microsfere di Cristallo

Trattasi di sfere molto piccole con consistenza della polvere. Risultano molto comode per il trasporto e ottimali in applicazioni veicolari.

L'idrogeno viene assorbito dalla superficie della sfera che diventa permeabile ad una temperatura di 300-400°C. La carica finisce quando si esaurisce il gradiente di pressione tra l'interno della sfera e l'esterno. Anche la fase di rilascio è dovuta al riscaldamento delle sfere.

2.2 Distribuzione

La tipologia di distribuzione dell'idrogeno si basa sulle tecniche di immagazzinamento precedentemente descritte.

In generale l'idrogeno compresso viene trasportato mediante cilindri ad alta pressione autocisterne e gasdotti. I cilindri ad alta pressione anche se di dimensioni ridotte sono pericolosi e difficili da trasportare, migliori si reputano autocisterne che sono spesso composte da diversi cilindri in acciaio montati su di una intelaiatura protettiva e possono contenere da 63 a 460 kg di idrogeno compresso ad una pressione di soli 20 MPa. Le autocisterne possono trasportare anche idrogeno in forma liquida. Quest'ultimo tipo di trasporto risulta più conveniente dal punto di vista



Figura 20: Trasporto dell'idrogeno in autocisterne

quantità-spazio e quindi di capacità energetica ma nettamente sconveniente se si pensa ai costi di mantenimento e del sistema di refrigerazione della cisterna. Altro problema riguarda la sicurezza per il trasporto, infatti, nel caso infatti di incidente stradale, la rottura delle bombole criogeniche causa gravissimi problemi. Attualmente il trasporto ferroviario sotto queste tipologie di forme non viene ancora effettuato, questo metodo, infatti, comporterebbe sostanziali incrementi nei costi di trasporto per la necessità di costruire particolari vagoni con



Figura 21: Trasporto navale dell'idrogeno

materiali idonei al suo trasporto. Per quanto riguarda invece i trasporti navali, dati lunghi tempi di viaggio richiesti si preferisce trasportare solo idrogeno liquido. Il Canada ha sviluppato numerosi progetti navali per il trasporto transoceanico dell'idrogeno. Uno di questi prevede l'impiego di 5 piccole chiatte trasportate in una nave più grande che possono essere separate alla

fine del viaggio. Ciascuna di esse trasporterebbe 21.200 kg di idrogeno senza alcuna perdita durante 50 giorni di viaggio. Una tecnica sperimentale innovativa consiste in un gasdotto contenente un materiale superconduttore. L'idrogeno liquido agirebbe da refrigerante per il superconduttore e consentirebbe il trasporto dell'elettricità a lunghe distanze senza le grosse perdite di corrente delle convenzionali linee di potenza.

Altro metodo di trasporto molto importante sono i gasdotti detti anche idrogenodotti. Essendo l'idrogeno un gas può infatti essere trasportato nello stesso modo in cui oggi si trasportano i gas naturali ma con opportune attenzioni ai materiali che compongono la rete di conduzione. Il contatto dell'idrogeno con acciai speciali provoca il loro infragilimento con una crescita

abbondante di possibilità di perdite; necessario risulta quindi uno studio precedente della tubazione e in seguito un monitoraggio per evitare pericolose (facile innesco combustione) e sconvenienti perdite. In media gli idrogenodotti hanno un diametro di 35-50 mm e l'idrogeno li percorre allo stato gassoso alla pressione di 20-100 bar. Nota da tener presente è che l'idrogeno ha una densità energetica volumetrica minore di quella del gas naturale, l'idrogeno è meno viscoso, per cui, con un'adatta progettazione, l'energia necessaria per il suo pompaggio diventa paragonabile a quella richiesta per la stessa quantità di energia trasportata con il gas naturale. In alcuni gasdotti l'idrogeno viaggia in forma liquida, ma le condizioni a cui deve essere mantenuto (-23°C) e la difficoltà nell'uso e la scelta dei materiali metallici a questa temperatura risulta molto difficile. Parlando di numeri le tubazioni già esistenti per l'idrogeno, anche se molto inferiori a quelle dei gas naturali, sono all'incirca 1000 km nel nord america e 1500 km in Europa. Tubazioni di grosse dimensioni in acciaio standard (quindi senza requisiti specifici) hanno trasportato idrogeno in Germania sin dal 1938 senza particolari problemi di sicurezza, le tubazioni erano comunque dotate di sensori per possibili fughe e erano previste periodiche ispezioni di controllo.



Figura 22: Idrogenodotti

CAPITOLO 3

Celle a Combustione

3.1 Cenni Storici sulle celle a combustione

I primi tentativi di costruzione di celle a combustione avvennero nella prima parte dell' 1800 da parte del chimico inglese Sir William Grove, il quale costruì la prima e vera cella a combustione utilizzando due elettrodi di platino e come elettrolita acido solforico. Tre anni dopo l'invenzione tentò di amplificare l'effetto ottenuto costruendo una pila di 50 celle detta 'Pila Voltaica Gassosa' ma i risultati furono deludenti, infatti, non si ottennero le potenze sperate e il progetto fu in parte abbandonato.

Un secolo dopo l'esperimento fu ripreso in mano da Francis Thomas Bacon che sostituì i materiali della precedente cella con un elettrolita alcalino e degli elettrodi porosi in nickel. Il funzionamento di tale

innovazione era tra l'altro dipendente da una temperatura di 200°C e una pressione atmosferica di 4 atm per evitare l'ebollizione dell'elettrolita. Nel 1950 lo stesso Bacon costruì una pila di 40 celle che fu in grado di alimentare una saldatrice di 5 kW. Fu così che la credibilità del funzionamento di tale tecnologia aumentò e a partire dagli anni sessanta furono sperimentate varie tipologie di celle cercando materiali e condizioni più appropriate per avvicinarsi alla massima resa di tale dispositivo. Importante sottolineare che le celle a combustione furono utilizzate anche dalla Nasa nelle operazioni Apollo e Gemini per la produzione di energia e acqua per l'equipaggio preferite a pannelli fotovoltaici e reattori nucleari.

3.2 Struttura celle a combustione

Le celle a combustione sono costituite da una struttura a strati. Le lamine che le compongono sono dei elettrodi conduttori a struttura porosa che svolgono il ruolo di anodo e catodo. Gli elettrodi fungono da siti catalitici per la reazione di cella che consumano prevalentemente idrogeno e ossigeno con produzione di acqua calore e corrente elettrica nel circuito esterno. Il materiale interposto è un elettrolita che ha la funzione di condurre gli ioni prodotti da una reazione (quella che avviene all'anodo) e consumati dall'altra (quella che avviene al catodo),

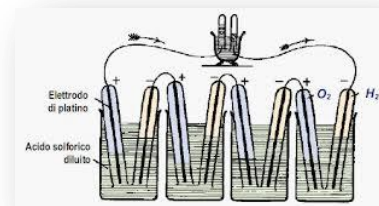


Figura 23: primi tentativi di creazione di celle

chiudendo il circuito elettrico all'interno della cella. Le proprietà principali dell'elettrolita sono quelle di poter essere attraversato da alcuni tipi di ioni, di essere impermeabile alle cariche elettriche e di essere, possibilmente, poco sensibile alla presenza di CO₂ che tende ad avvelenarlo.

L'elettrolita può essere un acido, se si presenta in forma liquida, o solido come materiale elettrolitico

o polimerico. Le singole celle in seguito vengono sovrapposte l'una all'altra e collegate in serie in

modo da ricavare una tensione di corrente del valore desiderato. Più celle impilate prendono il nome di stack (o 'pila'). Ultima ma non meno importante è la presenza del catalizzatore che viene usato soprattutto nel caso di reazioni a basse temperature (60°C-100°C) per evitare la generazione di residui ritenuti dannosi e per aumentare la capacità di reazione per ottenere una velocità adeguata al processo.

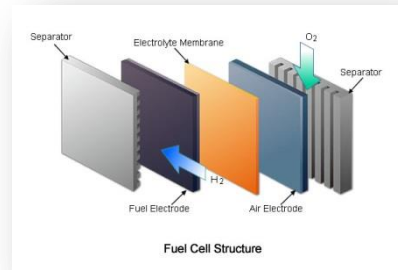


Figura 24: Struttura di una cella a combustibile

3.3 Funzionamento delle celle a combustione

In ogni singola pila di combustione entrano un combustibile e un ossidante che, solitamente, sono idrogeno e ossigeno o aria. Il loro compito è quello di fornire calore, corrente elettrica



Figura 25: alimentazione e produzione di una fuel cell

continua e acqua. Combustibile e ossidante lambiscono

rispettivamente anodo e catodo i quali sono in diretto contatto con l'elettrolita nelle facce opposte. Quando l'idrogeno entra nella cella si attiva una produzione di ioni e di elettroni nella zona di contatto

tra anodo ed elettrolita originando così due flussi terminanti

entrambi al catodo. Il primo flusso è quello legato al movimento

degli elettroni il quale avviene attraverso un filo che collega gli elettrodi e che crea una

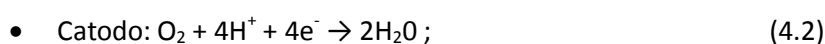
corrente in grado di alimentare una utenza esterna. Il secondo flusso è dovuto al movimento

degli ioni H⁺ attraverso l'elettrolita verso il catodo nel quale avviene la seconda reazione di

ossidazione: gli elettroni si combinano con i cationi dell'idrogeno che hanno passato

l'elettrolita e con l'ossigeno che arriva dall'esterno si forma acqua.

Le principali reazioni sono le seguenti:



In corrispondenza di anodo e catodo si avranno i potenziali elettrici 'Anodico' e 'Catodico' e, tale differenza di potenziale, fornisce il valore della tensione disponibile teoricamente ai capi della cella. Molto importante risulta sottolineare che i principali parametri che caratterizzano il funzionamento della cella sono la temperatura e le caratteristiche chimico-fisiche dei componenti che la costituiscono. Anche la pulizia e il monitoraggio degli elettrodi (eventuali deposizioni o corrosioni) sono un importante prerequisito per il funzionamento ottimale delle celle. Da non dimenticare infine l'uso dei Parzializzatori che sono un meccanismo che permette la modulazione della richiesta di potenza da parte del consumatore in base alle proprie esigenze di necessità. Per una richiesta di potenza elevata quindi sarà richiesto un flusso di ioni elevato con reazioni mantenute attive, viceversa, se la richiesta è assente, le reazioni non hanno luogo e non c'è consumo di combustibile.

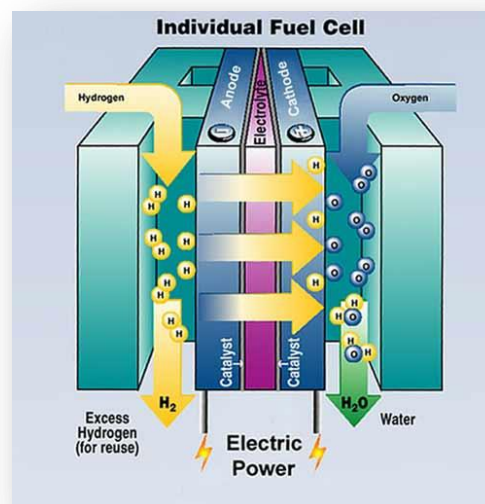


Figura 26: Sezione in funzione di una fuel cell

3.4 Tipologie di celle a combustione

Esistono vari tipi di celle che si differenziano in base alla natura dei materiali che la costituiscono, alla natura chimica dell'elettrolita, alla natura chimica che sta alla base del loro funzionamento e alla temperatura del loro funzionamento. Le celle che liberano temperature comprese tra 60 e 200 gradi centigradi sono dette a bassa-media temperatura, mentre si definiscono ad alta temperatura quelle che sviluppano calore fino alla temperatura di 1000 gradi centigradi. Queste ultime sono spesso utilizzate per applicazioni che necessitano sia di elettricità sia di calore.

Le celle a combustibile a bassa e media temperatura presentano minori problemi tecnologici di quelle ad alta, ma hanno rendimenti inferiori.

Attualmente esisto sei diversi tipi di pile che sono:

- Pile a combustibile con membrana di scambio protonico (PEM Proton Membrane Exchange);
- Pile a combustibile alcaline (AFC Akai Fuel Cell);
- Pile ad acido fosforica (PAFC Phosphoric Acid Fuel Cell);
- Pile ad ossidi solidi (SOFC Solid Oxide Fuel Cell);
- Pile a carbonati fusi (MCFC Molten Carbonate Fuel Cell);
- Pile a metanolo diretto (DMFC Direct Methanol Fuel Cell).

3.4.1 Pile a combustione con membrana di scambio protonico PEM

Questa tipologia di Fuel Cell funziona a temperature relativamente basse (60-120°C). La membrana di scambio dei protoni, ricoperta da entrambi i lati da una lega di particelle metalliche (di solito platino) sparpagliate che fungono da catalizzatori, è un sottile foglio di plastica che permette il passaggio dell'idrogeno. Il materiale che compone la membrana elettrolitica e il Naflon, un polimero derivato dal Teflon, che è semimpermeabile: consente, cioè, il passaggio dei soli ioni positivi e crea un isolamento elettrico. La cella PEM funziona solo se impregnata di una precisa quantità di acqua ed è questa la problematica principale per questo tipo di cella, in quanto deve essere controllato

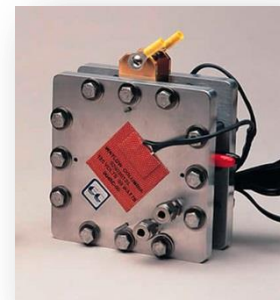


Figura 27 Cella PEM

attentamente l'apporto di liquido durante il funzionamento. Gli atomi di idrogeno vengono attirati verso l'anodo dove, grazie al catalizzatore, sprigionano elettroni diventando ioni di idrogeno. Gli elettroni così prodotti, creano corrente elettrica che può essere utilizzata prima che venga raggiunto il catodo, dove si trova l'ossigeno. Nello stesso tempo i protoni, attraverso la membrana, arrivano al catodo dove idrogeno e ossigeno hanno prodotto acqua, completando l'intero processo.

Le principali reazioni sono:

- All'anodo sono: $2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$; (5.1)
- Al catodo, invece: $\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. (5.2)

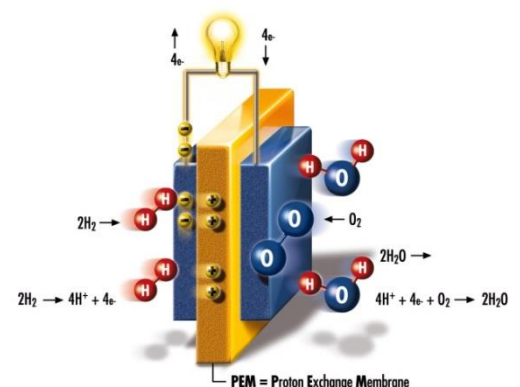


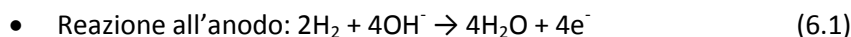
Figura 28: Funzionamento cella PEM

Applicazioni, vantaggi e svantaggi

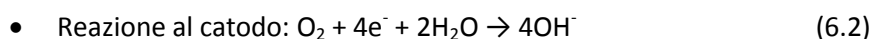
Generalmente questa tipologia di cella lavora ad una temperatura vicina a quella ambientale ossia intorno ai 90°C permettendo quindi di lavorare con materiali in linea di massima poco costosi ma allo stesso tempo tale temperatura non permette di disperdere il calore in eccesso. Anche per questo motivo è richiesta la presenza di un catalizzatore per avviare le reazioni; inizialmente veniva usato il platino che aumentava considerevolmente il costo totale dell'impianto ma vista la resa elevata di questa tipologia di cella sono stati studiati nuovi catalizzatori più economici come il platino/renio che oltre al costo più ridotto ha meno rischio di avvelenamento da CO. Le celle PEM sono leggere e hanno un'alta densità di energia, il loro rendimento può variare velocemente a seconda delle esigenze per questo sono adatte ad applicazioni che richiedono un avvio veloce. Molto indicate per veicoli a basso rendimento, per gli edifici e, potenzialmente, per piccoli strumenti, essendo utilizzabili come batterie sostituibili o ricaricabili.

3.4.2 Pile a combustione Alcaline

Queste celle operano con un elettrolita che generalmente è composto da una soluzione acquosa detta KOH ossia idrossido di potassio, mentre gli elettrodi porosi sono normalmente a base di nickel il che permette di operare a temperature tra i 60 e i 100°C. Lo ione mobile è l'idrossido OH^- , che reagisce all'anodo con l'idrogeno proveniente dall'alimentazione e produce acqua ed elettroni.



Gli elettroni così prodotti si dirigono al catodo e qui si combinano con l'ossigeno (che viene fornito) e con l'acqua presente nell'elettrolita alcalino. Tale reazione forma altri ioni OH^- .



L'anodo e il catodo sono elettrodi porosi a base di nichel e grafite. I materiali catalizzatori possono essere: Platino, Argento, Oro e Palladio. Le reazioni avvengono nella zona di contatto fra elettrodo, elettrolita e gas (fase liquida, solida e gassosa).

Applicazioni, vantaggi e svantaggi

Le celle a combustione alcaline furono usate a partire dalla metà degli anni '60 nelle missioni NASA Apollo e Gemini che hanno permesso di portare l'uomo sulla luna. La loro efficienza è

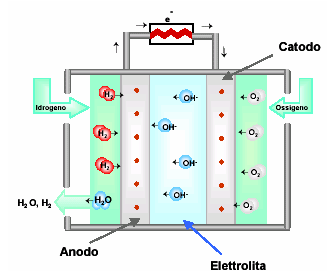


Figura 29: Cella a combustione alcalina

elevata e può arrivare oltre al 70% in esercizio a piena potenza. Nota sfavorevole è il costo alto dei materiali che non permette quindi una distribuzione di massa. Il limite principale è, però, la necessità che come combustibile sia utilizzato idrogeno puro e come comburente ossigeno puro: questo evita la degenerazione. Se l'ossigeno infatti reagisse con l'anidride carbonica essa reagirebbe con gli ioni OH^- formando ioni carbonato e portando al blocco la cella.

3.4.3 Pile ad Acido Fosforico

Questa tipologia di cella usano come elettrolita una soluzione di acido fosforico H_3PO_4 imbevuto in una matrice di carburo di silicio posta fra due elettrodi di grafite opportunamente trattata. Possono esserci problemi riguardo la corrosione degli

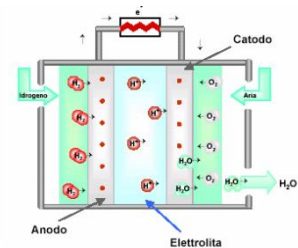


Figura 30: Cella ad acido fosforico

elettrodi e dei catalizzatori, per questo vengono

opportunamente selezionati i materiali di composizione. Gli

elettrodi possono essere fatti di oro, titanio e carbone e il catalizzatore può essere solo di materiali della famiglia del platino. La temperatura usata per il procedimento si aggira tra i 180-200°C ed a una pressione variabile tra 1 a 10 bar.

Principali reazioni:

- All'anodo sono: $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{e}^- + 4\text{H}^+$; (7.1)
- Al catodo: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. (7.2)

Applicazioni, vantaggi e svantaggi

Data la sua tolleranza a CO_2 si può usare idrogeno impuro o anche idruri o alcoli.

Lavorando a temperature medie risulta ideale per piccoli medi impianti.

In genere su impianti di 250kW risulta un'efficienza del 40% ma se viene

sfruttata la cogenerazione recuperando il calore in eccesso si raggiunge il 75-80%. Hanno una buona durata e stabilità ma sono pesanti e non

adatte ad applicazioni veicolari. Occorre un buon sistema di raffreddamento e una buona gestione dell'acido. Vengono in genere usate per produrre acqua calda e riscaldamento

domestico. Le celle ad acido fosforico sono state le prime a permettere una filiera di pile a combustibile a livello commerciale con impianti di taglie di 100-200 kw. Per esempio il Times Square Building di New York è alimentato con fuel cell di tipo PAFC.



Figura 31: Complesso di celle ad acido fosforico

3.4.4 Pile ad Ossidi Solidi

Sono costituite da un elettrolita di ossido di zirconio stabilizzato con ossido di ittrio. Si parla quindi di un composto ceramico-metallico non poroso che può assumere forma differente (tubolari, planari..) rispetto a tutte le altre celle solitamente laminari. Le temperature di esercizio si aggirano intorno ai 800-1000°C grazie alle capacità di resistenza dei materiali di cui sono composte. Sono proprio le elevate temperature che permettono ottime velocità di reazione senza l'uso di catalizzatori che solitamente sono costituiti da materiali pregiati e quindi molto costosi. Il problema della corrosione è eliminato dal fatto che queste celle presentano due fasi, quella solida e quella gassosa. L'anodo è costituito da un materiale ceramico-metallico chiamato tecnicamente Cermet mentre il catodo è costituito da manganito di lantanio drogato con stronzio (La(Sr)MnO₃).

Le reazioni Principali reazioni sono:

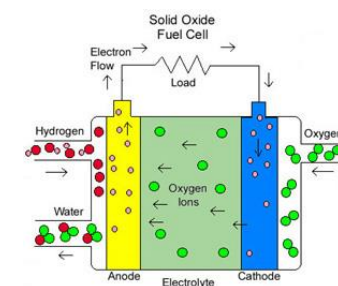
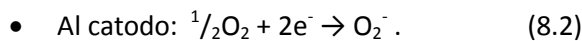
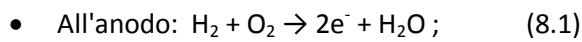


Figura 32: Cella ad ossidi solidi

3.4.4.1 Applicazioni, vantaggi e svantaggi

Risultano semplici, altamente efficienti, tolleranti alle impurità e possono fare il reforming internamente alla cella. Il fatto di lavorare ad alte temperature permette di accoppiare le celle ad un ciclo termodinamico per sfruttare il calore portando il rendimento a 70%, fino a 92% con la cogenerazione. Possono essere usati come carburanti oltre all'idrogeno anche il monossido di carbonio. L'impianto è grande (non è molto conveniente costruire impianti sotto i 1000 W) e ingombrante ma l'assenza di catalizzatori abbassa il costo generale. Necessita di un periodo di start-up abbastanza lungo per alzare le temperature e quindi è preferibile per apparati che lavorano con continuità. Gli impianti di media grandezza vengono a volte combinate con turbine a gas che provocano elettricità dal calore fornito dalle celle. Lo sviluppo di tali celle sono state fatte in due diverse configurazioni una tubolare e una planare.

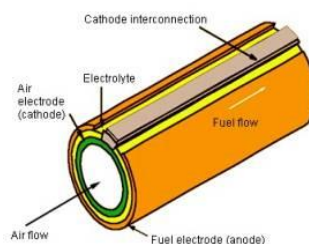


Figura 33: Cella ad ossidi solidi Tubolare

3.4.5 Pile a Carbonati Fusi

Questa tipologia di cella è costituita da un elettrolita formato da una miscela di carbonati tipicamente di litio e potassio sospesi in una matrice ceramica porosa. I due elettrodi sono invece entrambi a base di nickel, l'anodo usa nickel con piccole percentuali di cromo mentre il catodo impiega ossido di nickel litiato. L'elettrolita nel processo viene trasformato in sale fuso che risulta permeabile agli ioni di carbonato. La temperatura media di esercizio si aggira intorno ai 600-700°C. Non serve un catalizzatore costoso in quanto l'alta temperatura permette di sostenere le reazioni elettrochimiche.

Le reazioni principali sono:

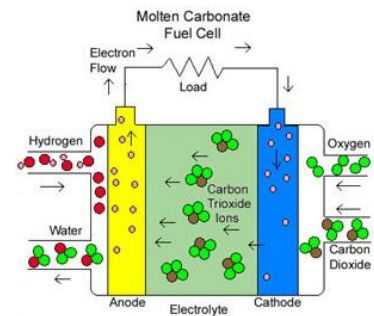
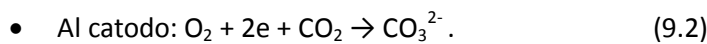
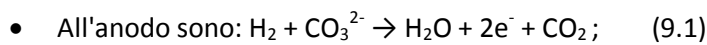


Figura 34: Cella a carbonati fusi

Applicazioni, vantaggi e svantaggi

Le celle a carbonati fusi sono in via di sviluppo per impianti industriali che usano gas e carbone come fonti e sono immuni all'avvelenamento di CO₂ che può quindi essere usato come combustibile. Un semplice combustibile come idrogeno o metanolo infatti è inutile fino a che le alte temperature della reazione degli idrocarburi dell'elettrodo sono completamente favorevoli. L'alta temperatura è richiesta per ottenere la giusta conduttività dell'elettrolita. Lo sfruttamento del calore prodotto con cicli termodinamici o come fonte di riscaldamento, porterebbe il rendimento globale (65%) fino al 90%. Il costo non è elevatissimo per l'assenza di catalizzatori preziosi ma la durata è bassa dato che l'elettrolita corrosivo e le temperature elevate accelerano l'usura delle componenti.



Figura 35: Cella ad alte temperature a carbonati fusi

3.4.6 Pile a Metanolo Diretto

Molto simili alle PEM sono tra le più recenti in ambito alle celle a combustione. Sfruttano un polimero come elettrolita ma al posto dell'idrogeno sono alimentate da metanolo quindi non necessitano di un reformer che ricavi idrogeno da un combustibile tradizionale. Ancora in fase di sviluppo lavorano ad una temperatura bassa tra i 60 e gli 80°C. I catalizzanti utilizzati sono per lo più Platino e Rutenio.

Le reazioni principali sono:

- All'anodo sono: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{e}^- + 6\text{H}^+$; (10.1)
- Al catodo: $\frac{3}{2} \text{O}_2 + 6\text{e}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$. (10.2)

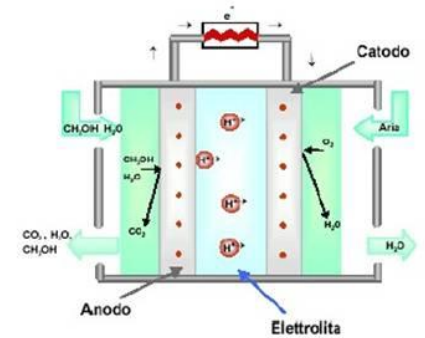


Figura 36: Cella a metano diretto

Applicazioni, vantaggi e svantaggi

La nota positiva di questo dispositivo è sicuramente il fatto che la diffusione del metano è già buona e quindi non necessita dell'attesa di una lenta capillarizzazione di idrogeno nel territorio. Le applicazioni sono varie, sia nell'ambito automobilistico sia nell'uso di dispositivi elettronici, una cella infatti da sola riesce a produrre 1,2 volt. A sfavore la necessità di utilizzo di catalizzatori e la presenza di CO come prodotto intermedio della reazione che tende ad avvelenare il processo.



Figura 38: Cella a metanolo diretto per alimentazione del pc



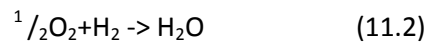
Figura 37: Cella a metanolo diretto per l'alimentazione del cellulare

3.5 Energia prodotta dalle celle PEM (punto di vista termodinamico)

Per calcolare l'energia producibile da una qualsiasi reazione e quindi anche quella riferita a una cella si ricorrerà all'energia libera di Gibbs. La funzione di Gibbs è definita dalla relazione:

$$G = H - TS \quad (11.1)$$

Dove per G si intende l'energia libera di Gibbs, con H l'entalpia, con T la temperatura (Kelvin) e con S l'entropia. In una PEM la reazione chimica che si svolge è:



Per stabilire l'energia estraibile dalla reazione in una cella si utilizza la variazione dell'energia libera di Gibbs cioè la differenza tra l'energia dell'acqua prodotta e quella dell'ossigeno e dell'idrogeno di partenza:

Variatione di energia libera per una cella PEM: $\Delta G_f = \Delta G(\text{prodotto}) - \Delta G(\text{reagenti})$

Per una molecola d'acqua: $\Delta G_f = g_{H_2O} \Delta(\text{prodotti}) - \Delta g(\text{reagenti})$

Ipotizzando perdite energetiche nulle e quindi una reazione reversibile; si può pensare che la variazione di energia libera di Gibbs si trasformi in energia elettrica $W_{el} = \Delta g_{fH_2O}$. L'energia elettrica è anche definibile come $W_{el} = E_{rev} * (-2F)$; (11.3) dove E_{rev} è riferito alla differenza di potenziale tra i due elettrodi e $-2F$ la carica ottenuta da una mole di idrogeno che libera due elettroni.

Usando le relazioni appena elencate otteniamo la tensione ideale tra i due elettrodi:

$$E_{rev} = -W_{el} / 2F = -\Delta g_{fH_2O} / 2F \quad (11.4)$$

Se la cella lavora ad una temperatura di 80°C il $\Delta g_{fH_2O} = -228,2$ KJ/mole (valore di Δg in relazione alla temperatura già dato) e sostituendo anche il Fard ($F = 9,6484 * 10^4$ C) otteniamo una differenza di potenziale pari a $E_{rev} = 1,18$ V. Se supponessimo di lavorare ad una temperatura di 25°C il Δg_{fH_2O} si abbasserebbe aumentando la differenza di potenziale a $E_{rev} = 1,22$ V ma sappiamo bene che 25°C non sono sufficienti per l'attivazione della reazione.

Rendimento energetico di una cella:

Esprime il rapporto tra la massima quantità di energia che potrebbe essere teoricamente trasformata in lavoro elettrico Δg_f e la quantità totale di energia Δh_f che il combustibile renderebbe disponibile se non ci fossero perdite entropiche $T\Delta s$.

$$h = -\Delta g_f / \Delta h_f = 0,80 \quad (11.5)$$

Rendimento ideale di una cella:

Il rendimento ideale di cella esprime il rapporto tra l'energia elettrica ideale che si potrebbe potenzialmente ottenere dalla cella e tutta l'energia disponibile nell'idrogeno che arriva all'anodo, al netto delle perdite entropiche:

$$h = 2F \cdot V_{id} / Q_{H_2} \text{pci}_{H_2} = 1,16 / 1,18 = 0,98 \quad (11.6)$$

dove Q_{H_2} è la quantità di idrogeno che arriva all'anodo e pci_{H_2} è il potere calorifico dell'idrogeno.

Quando il circuito viene chiuso e la cella viene messa in funzione, la tensione cala da 1,16V con circuito aperto fino a 0,8V (il valore di tensione calcolato teoricamente è 1,18V mentre quello disponibile nella pratica è 1,16V). Viene quindi definito un rendimento di cella come il rapporto tra tensione realmente erogata in condizioni reali e la tensione a circuito aperto:

$$\eta_{\text{cella}} = V_{\text{reale}} / V_{\text{ideale}} = 0,8 / 1,16 = 0,7 \quad (11.7)$$

Il valore di 1,16 invece di 1,18 è dovuto principalmente ai seguenti fattori:

- All'ingresso l'idrogeno non è perfettamente puro e la presenza di eventuali particelle di ossido di carbonio possono reagire con il catalizzatore solitamente di platino diminuendo la superficie attiva.
- Al catodo arriva aria invece che ossigeno puro.
- Perdite dovute ai sistemi che umidificano l'idrogeno e l'aria per mantenere umida la membrana.
- Vari fenomeni di irreversibilità che variano al variare dell'intensità della corrente prodotta.

Andamento dei parametri di funzionamento

Per meglio capire l'andamento di tali parametri è comodo riferirsi ad uno schema qui sotto rappresentato detto curva di polarizzazione che mette in relazione l'andamento del voltaggio e la densità di corrente.

La caduta di tensione nella curva di polarizzazione è dipendente principalmente da 4 fattori:

Caduta di tensione per attivazione : causata da reazioni non desiderate che avvengono agli elettrodi e che possono provocare variazioni chimiche sulla superficie degli stessi come ad esempio fenomeni di assorbimento dei reagenti gassosi. Può quindi accadere che sia necessaria una certa tensione per far sì che gli ioni si stacchino dall'elettrodo dove si sono formati; questo fenomeno provoca la caduta di tensione.

Caduta di tensione per corrente interna e diffusione dei gas nell'elettrolita: dovuta al fatto che una piccola parte di H_2 ed elettroni attraversino la membrana e vadano a reagire

direttamente sul catodo senza che l'idrogeno abbia emesso i due elettroni. Questo è equivalente ad una perdita di due elettroni nel circuito esterno e quindi anche una perdita di tensione.

Caduta ohmica: dovuta alla resistenza che gli elettrodi oppongono al passaggio degli elettroni e che la membrana oppone al passaggio degli ioni H⁺.

Caduta di tensione dovuta alla variazione di concentrazione dei reagenti: si manifesta soprattutto per elevati valori di corrente. In queste condizioni i reagenti ed i prodotti diffondono negli elettrodi con una velocità insufficiente rispetto alla velocità di reazione e di formano quindi dei gradienti di concentrazione che determinano una caduta di tensione.

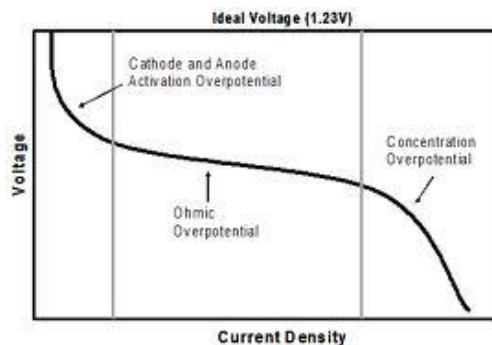


Figura 39: Grafico di caduta di tensione

Rendimento di uno stack di fuel cell

Il rendimento totale di una stack è il prodotto tra diversi rendimenti ossia:

$$\eta_{\text{stack}} = \eta_{\text{ideale}} * \eta_{\text{cella}} * \mu_{\text{comb}} * \eta_{\text{bop}} \quad (11.8)$$

- il η_{ideale} esprime il rapporto fra l'energia elettrica potenzialmente ottenibile dalla cella e l'energia ideale derivante dalla reazione elettrochimica.
- il η_{cella} è dato dal rapporto la tensione reale della cella V_{reale} e la tensione teorica reversibile V_{ideale} a circuito aperto.
- il μ_{comb} è il coefficiente di utilizzo del combustibile, ed è dato dal rapporto tra le moli d'idrogeno che hanno reagito con quelle che ho fornito.
- Il η_{bop} è il rendimento dei sistemi ausiliari cioè il rapporto tra la quantità di energia e l'energia prodotta.

Parlando di una cella PEM che opera ad una temperatura di 80 °C possiamo stimare un rendimento globale dell'intero stack grazie al prodotto dei vari rendimenti.

Ricapitolando, la tensione fornita dalla cella in condizioni di lavoro è di 0,8 V mentre a circuito aperto 1,16 quindi: $\eta_{\text{cella}} = V_{\text{reale}} / V_{\text{ideale}} = 0,8/1,16 = 0,7$.

La frazione di combustibile utilizzato solitamente si aggira intorno al 95% per piccole perdite e non tutto il combustibile quindi reagisce con l'anodo.

Il rendimento dei sistemi ausiliari non è di semplice calcolo in quanto rappresenta l'insieme dei sistemi ausiliari che permettono il buon funzionamento delle celle ma che allo stesso tempo assorbono una parte dell'energia prodotta dalle celle stesse. Mediamente un sistema ausiliario (bop) ha un rendimento all'incirca dell'80%.

Possiamo ora calcolare il rendimento dello stacka celle PEM:

$$\eta_{\text{stack}} = 0,98 * 0,70 * 0,95 * 0,80 = 0,52$$

Anche se non siamo vicini all'unità il rendimento è importante basti pensare che stiamo parlando di rendimenti più che doppi rispetto a motori a combustibile interna utilizzati oggi.

3.6 Argomentazioni finali sulle Celle a Combustione

La scelta dell'utilizzo di una certa cella a combustibile invece che un'altra dipende soprattutto del tipo di utilizzo e quindi dall'ingombro, dalla potenza richiesta e dalla disponibilità economica e fisica del combustibile. Tutta la famiglia di celle a combustione viene generalmente suddivisa in 2 grandi gruppi ossia quelle che operano a bassa temperatura e quelle che operano ad alta temperatura. Le celle a bassa temperatura sono generalmente considerate le celle alcaline, le PEM, quelle ad acido fosforico e quelle a metano. Sono caratterizzate dalla necessaria presenza di un catalizzatore per mantenere e velocizzare le reazioni,

hanno rendimenti tra il 45 e il 55% (i maggiori sono per le pile alcaline) e presentano difficoltà nel riutilizzare il

calore prodotto in quanto fornito a bassa temperature. Le celle ad alta temperatura invece sono quelle ad Ossidi solidi e a Carbonati fusi. Vengono utilizzate per impianti nettamente maggiori e presentano caratteristiche opposte a quelle precedenti. Il loro rendimento elettrico va dal 50 al 65% e nel caso con cogenerazione raggiunge valori tra il 70 e il 90%.

Le celle a combustione hanno la capacità di coprire una vasta gamma di potenze elettriche partendo da piccole celle a metanolo per l'utilizzo di dispositivi elettrici fino a grandi impianti

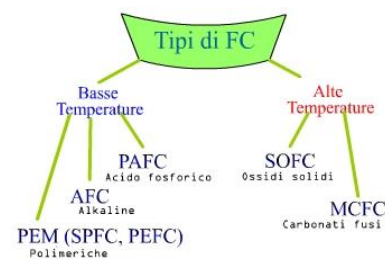


Figura 40: Classificazione fuel cells

fissi che producono da 1 a 10 MW. L'impatto ambientale è nullo e la manutenzione abbastanza tranquilla data la stazionarietà dell'impianto.

Di certo queste nuove tecnologie saranno la chiave per una economia basata sull'idrogeno. Esistono teorie contrastanti sulla natura di come dovrebbe essere una vera e propria economia dell'idrogeno. Nella concezione di Karl-Heinz Tetzlaff tale economia dovrebbe basarsi sulla decentralizzazione dei siti di produzione energetica. Il target dovrebbe essere un'unità di misura di 5 KW; inutile quindi spendere forze e energie per grandi impianti che producano enormi quantità di energia, infatti, il fattore decisivo dell'economia all'idrogeno è l'abbondanza continua di corrente per il quale diventa insensato aumentare il grado di efficienza per produrre ancora più corrente. Gradi di efficienza del 60% vengono già raggiunti dalle celle a combustione alcaline e PEM attualmente in commercio alimentate da idrogeno puro. Le celle a combustione saranno, per il futuro mercato dell'energia, quello che è stato nel passato l'avvento del microchip avendo tutte le carte in regola per imporsi in prestazioni, utilità per i clienti finali e senza dubbio anche il prezzo.

Una Fuel Cell sarà in grado di essere utilizzata indifferentemente sia in un'autovettura sia in una cantina. Recenti stime portano a pensare che potrebbe nel prossimo futuro conquistare il 90% del mercato. Il calcolo dei costi per le celle non può ignorare il fatto che concerne la produzione di massa, calcoli redatti da varie ricerche riportano che l'ammontare sarebbe circa di 10 euro/kW per uno stack di celle, un giusto prezzo per riuscire a sostituire il motore a combustione nelle piccole vetture.

CAPITOLO 4

Costi di produzione

Per passare ad una economia dell'idrogeno è necessario calcolare, almeno approssimativamente, le convenienze e le sconvenienze che tale cambiamento porterebbe. La maniera più sensata probabilmente è quella riferita ai costi in quanto dal punto di vista ambientale, come già detto in altri casi, gli impatti sono praticamente assenti. Possiamo riassumere i costi di produzione con le principali parti che compongono questo nuovo tipo di approccio all'energia considerando prezzi attuali e prezzi attuali protratti ad una futura produzione di massa. Molti dati che seguiranno sono stati raccolti da Karl-Heinz Tetzlaff chimico esperto dello sviluppo delle celle a combustibile per l'industria automobilistica, della cogenerazione distribuita, autore di numerose pubblicazioni e conferenze sul tema dell'economia dell'idrogeno e trattano costi annuali dell'energia paragonandoli al costo dell'energia attuale, senza considerare le imposte fiscali. Viene preso come stato esempio la Germania e si immagina una completa rivoluzione in un'economia dell'idrogeno.

4.1 Costi dello Steam-Reformer

Se si pensa ad una fabbrica d'idrogeno gli steam-reformer sono senza dubbio l'elemento più costoso che si può incontrare. In realtà al giorno d'oggi non esistono steam-reformer ottimizzati per produzioni industriali di solo idrogeno ma esistono molti esemplari adatti alla produzione di gas di sintesi che risultano una buona approssimazione.

I costi riportati sono quelli riferiti all'anno 2007 indicati dal 'Marsh & Swift Equipment Cost Index' (uno dei maggiori fornitori di costruzione di dati di costo).

Come valore medio degli impianti i costi di investimento sono stati fissati a prototipi da 641 MW_{th} (Thermal Megawatt potenza termica prodotta) e, considerando un'efficienza del 78% ciò equivale ad una potenza di 500 MW_{H₂}. I costi di investimento relativi ad una fabbrica sconosciuta k₁ si possono calcolare trasformando i costi k₀ di una fabbrica nota con una potenza conosciuta (output) con la seguente formula:

$$k_1 = k_0 (p_1/p_0)^{0,6} \quad (12.1)$$

Questa formula è molto usata nei casi delle industrie chimiche e la produzione di idrogeno riguarda appunto questo settore. I dati raccolti (tabella 1) sono riferiti alle capacità termiche stimate da vari enti come la DOE (Energy Storage Database) o la NREL (National Energy

Technology Laboratory) su medie di campioni analizzati o direttamente su impianti esistenti come lo steam-reformer presente nel comune di Güssing (Vienna).

Fonte	Güssing	Güssing	Spot AG	WBGU	DOE	NREL
Capacità Termica (MW)	8	25	40	52	125	156
Investimenti specifici (€/kW)	148	128	50	136	62	132

Tabella1 - Costi specifici riferiti a prototipi da 641 MW_{th}

Il valore medio dei dati della tabella è di 109 €/kW. Se si vogliono mettere in relazione i costi di investimento con la potenza dell'idrogeno si devono dividere i dati per il grado di efficienza. Riferendoci a grossi impianti industriali da 500 MW il grado di efficienza indicato sarà 0,78. I costi specifici ammontano dunque a $109/0,78 = 140$ €/kW. Il calcolo manca di eventuali elementi dell'impianto come lo shift-reactor o il PSA (Pressure swing absorption) che vengono stimati (dati calcolati dall'Università di Princeton) intorno ai 45 €/kW.

Il costo totale quindi per una fabbrica di idrogeno sarebbe $140 + 45 = 185$ €/kW.

Questo costo sarebbe indicativo per un prototipo, ovvero un impianto unico, quindi, se il numero degli impianti aumenta (si stima che in Germania per esempio siano necessari 332 impianti da 500 MW) i costi si ridurrebbero sensibilmente.

4.2 Costi per la diffusione dell'idrogeno

L'idrogeno deve ovviamente arrivare al consumatore e perché questo accada servono dei mezzi che nella maggior parte dei casi sono una rete di condotti. Tale distribuzione non ha bisogno di ulteriore energia in quanto la produzione avviene in pianura e la caduta di pressione (circa 25 bar) fino al cliente finale non rende necessaria una ulteriore pressurizzazione, inoltre, a differenza dei gas naturali l'idrogeno non si raffredda durante l'espansione verso la successiva soglia di pressione quindi i tanti riscaldatori presenti in rete possono essere spenti. La quantità di energia complessiva da trasportare di idrogeno è di 3588 PJ (Petajoule $1PJ=10^{15}J$) che corrisponde in linea di massima a quella del gas naturale registrata nel 2001 ossia 3124 PJ questo perché anche se l'idrogeno ha minore densità energetica riesce a mantenere un flusso di scorrimento tre volte maggiore a parità di caduta di pressione.



Figura 41: idrogenodotti

Dato che già oltre la metà delle abitazioni esistenti e praticamente tutte le attività commerciali sono allacciata alla rete del gas sarà sufficiente un calcolo dei costi medi per kWh. Un gruppo

di lavoro sul tele-calore (AGFU-studie, <http://urlm.de/www.fern-nahwaermetechnik.de>) ha elaborato un modello che stima il costo dell'approvvigionamento di case abitative che risulta essere di 0,006 €/kWh se invece si considerano luoghi fuori mano, grattacieli o grandi agglomerati abitativi i costi ulteriori sono stimati al 40%. Il 'costo di sostituzione del gas naturale' ammonta a 0,002€/kW e dovrebbe essere pagato come affitto a una società del gas che in media deve sborsare circa 700 milioni di euro annui in virtù delle concessioni comunali ciò comporta un'aggiunta di 0,08 cent/kWh. Il costo di produzione viene stimato prendendo in considerazione una fabbrica d'idrogeno da 500 MW che con un impiego pieno annuale pari a 6000 ore produce 3 TWh e sommando i costi delle materie prime, i costi derivanti dal capitale e i costi per il personale l'ammontare è stimato a 2,5 cent/kWh.

Tipologia di costi	Incidenza di costi per l'utenza domestica (cent/kWh)	Incidenza dei costi per l'industria (cent/kWh)
Produzione	2,5	2,5
Distribuzione	0,6	0,2
Tasse di concessione	0,08	0,08
<i>Costi complessivi</i>	3,18	2,78

Tabella 2 –Costi di distribuzione per l'idrogeno

Considerando che nel 2006 le famiglie pagavano il gas naturale all'incirca 6 cent/kWh rende il prezzo dell'idrogeno molto attraente e probabilmente imbattibile anche da una mega-centrale anche se nucleare e magari già ammortizzata. Questo perché il costo della distribuzione dell'elettricità con 5-8 cent/kWh è più elevato che produrre corrente in casa propria. Anche per una produzione di elettricità a fini industriali il prezzo non ha eguali in tutto il mondo.

4.3 costo alla stazione di rifornimento

Considerando un mondo all'idrogeno anche la pompa della stazione di servizio sarebbe allacciata alla rete di condotte dell'idrogeno. Le autovetture in genere necessitano di un idrogeno pressurizzato di circa 800 bar quindi i costi energetici e i costi di interesse capitale dovranno essere aggiunti nel calcolo finale del costo totale. La NREL ha tentato di stimarne il costo calcolando un costo di pressurizzazione da 30 a 400 bar di 1,07 \$/kg e costi del capitale stimati al 21,5% con quindi un totale di 1,3 cent/kWh. Ovviamente i costi di pressurizzazione non sembrano adeguati in quanto non si raggiungono gli 800 bar richiesti, ma, contando che una stazione di servizio ha una capacità

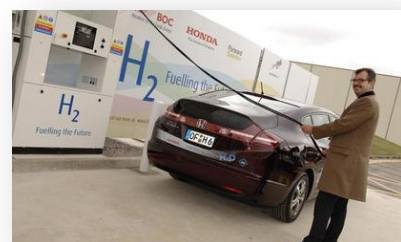


Figura 42: Stazione di servizio

di 415 kg di idrogeno giornalieri e, parlando di uno stato come la Germania con richiesta doppia rispetto al calcolo indicato (circa 948 kg giornalieri) ci si dovrebbero aspettare costi simili. Trasportando i risultati si avrebbero 1,3 cent/kWh e a questi dovrebbero essere aggiunti all'idrogeno su scala industriale di 2,8 cent/kWh (come riportato nella Tabella 2 in precedenza). Il costo finale sarà 4,1 cent/kWh che sono pari a 1,36€/kg un costo poco inferiore a quello della benzina solo che il consumo è considerevolmente minore basti pensare che per coprire 100 km basterebbero 0,36€ e l'impatto ambientale praticamente nullo con quasi neutralità dal punto di vista climatico parlando di CO₂.

4.3.1 Investimenti degli impianti di rifornimento

Nella maggior parte delle statistiche energetiche però non vengono quasi mai presi in considerazione gli investimenti degli impianti di rifornimento. Sarebbe quindi più veritiero aggiungere tale costo per avere un paragone più oggettivo. Per farlo basterà conteggiare l'investimento per le celle a combustibile da riscaldamento che coprono il fabbisogno di punta per elettricità e calore. Per le celle da autovettura si stima che il prezzo sia di 10€/kW ma, per rendere delle celle idonee al riscaldamento domestico esse dovranno essere integrate con un accumulatore di acqua calda da 20 a 200 litri quindi basterà moltiplicare il fattore della cella a combustibile per 10 ottenendo 100€/kW. Ciò comporta per piccoli impianti (20kW) un prezzo stimato di 2000 euro che corrisponde a ciò che paghiamo attualmente per una caldaia a metano. Si stima una necessità di 13 milioni di celle per il riscaldamento del settore privato e 13 milioni di celle per le piccole industrie arrivano al seguente conteggio:

$$26 \times 10^6 \times 2000 = 52 \text{ miliardi } \text{€} \text{ investimenti}$$

Con il 13% di costi annuali derivati da capitali pari a 6,7 miliardi €.

Si può fare tale conteggio anche per le industrie considerando che il 20% di esse hanno bisogno di calore processuale superiore ai 200°C e portando quindi come riferimento ai costi l'acquisto delle celle di tipo SOFC che possiamo fissare a 500 €/kW. La piena capacità energetica di tutte le centrali energetiche corrisponde a circa 80.000 MW_{el}. Conteggio:

$$0,8 \times 80 \times 10^6 \times 100 = 6,4 \text{ miliardi } \text{€} \text{ investimenti per } T < 200^\circ\text{C}$$

$$0,2 \times 80 \times 10^6 \times 500 = 8 \text{ miliardi } \text{€} \text{ investimenti per } T > 200^\circ\text{C}$$

Con il 22% di costi annuali derivati dal capitale pari a 3,2 miliardi €

L'insieme dei costi per l'installazione per gli utenti sarebbe quindi di $3,2 + 6,7 = 9,9$ miliardi €/a contando sempre un margine di errore in quanto stime. Se si inseriscono questi dati all'interno dei costi dell'idrogeno la loro parte sarebbe di 1 cent/kWh quindi il costo medio complessivo risulterebbe all'incirca a $3 + 1 = 4$ cent/kWh. Con questo prezzo si ipotizza che sarebbero coperti tutti i costi che potrebbero mai nascere nel settore energetico.

4.4 Costi dell'energia

Dai dati precedenti sorge chiaro il fatto che un'economia all'idrogeno costituirà un'alternativa molto più economica rispetto agli standard dei costi odierni. Questa possibilità deriva dal fatto che grazie ad una efficienza maggiore sarà necessaria solo la metà dell'energia primaria e inoltre i costi per le infrastrutture e per la trasformazione dell'energia sarà notevolmente minore. I costi dell'energia, quindi, molto probabilmente si dimezzeranno.

Nella figura a lato sono riportati i dati relativi al rapporto dell'energia raccolti dal Ministero dell'Energia del 2001 relativi solo al puro conteggio dei costi dell'energia. I costi dell'energia vengono forniti senza tasse e imposte con 92 miliardi €/a e un prezzo base del greggio di 26 \$/bbl. Per calcolare il costo energetico dell'idrogeno si parte dal prezzo medio del consumo direttamente a casa di 3 cent/kWh, l'intero

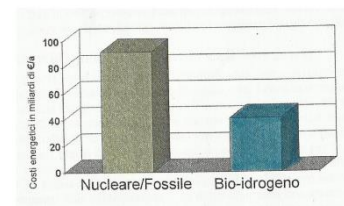


Figura 43: confronto tra costi dell'energia

costo per 3588PJ risulta di 29,9 miliardi €/a. Alla pompa di rifornimento si avranno dei costi di equipaggiamento ovvero per la pressurizzazione di 13 cent/kWh per 415PJ di combustibile ammonterebbero a 0,15 miliardi €/a. Da inserire anche 1272 PJ derivanti da energie rinnovabili e compatibili in un'economia all'idrogeno; si tratta soprattutto di calore geologico delle profondità del terreno che si genera con le pompe a calore. I costi vengono stimati a 9,45 miliardi €/a contando che i costi per il calore ambientale siano il 10% inferiori a quelli del riscaldamento a idrogeno. Ultima parte presa in considerazione per il calcolo è quella relativa allo stoccaggio di CO₂; la produzione di idrogeno di 4600 PJ/a producono all'incirca 482 t CO₂/a, i costi di stoccaggio ammonterebbero a 3€/tCO₂, ovvero 1,4 miliardi €/a.

Ecco riassunti tutti i costi che normalmente compongono il conto energetico:

	miliardi €/a
Distribuzione dell'idrogeno verde direttamente a casa	29,9
Equipaggiamento delle stazioni di servizio	0,15

Energie rinnovabili alternativi	9,5
Stoccaggio di CO ₂	1,4
TOTALE	40,95

Tabella 3 – Costi dell'energia

I costi annuali di un'economia all'idrogeno quindi ammontano a 41 miliardi di euro contro i 92 pubblicati nel 2001 dal ministero dell'economia tedesca (senza tasse e senza costi esterni). Già nel 2001 quindi, basandosi su dati e stime, si può dire che i costi delle energie convenzionali erano il doppio dell'intera economia dell'idrogeno sostenibile.

CAPITOLO 5

Applicazioni e Previsioni

Le applicazioni sono moltissime, le basse temperature di funzionamento, la membrana elettrolitica allo stato solido, la possibilità di unire le celle in stack avendo una vasta gamma di potenza, la leggerezza, la compattezza e la potenza specifica elevata rendono le celle a combustione uno dei candidati cardine per essere il principale componente nelle applicazioni future su vasti campi e con ampi risultati economici e applicativi. Non dimentichiamo che la produzione non si limita a sola elettricità ma anche a acqua e calore e che l'impatto ambientale è praticamente nullo elemento molto positivo e non così comune parlando di energia.

5.1 Applicazioni e previsioni per edilizia abitativa

Con l'entrata del mercato delle celle a combustibile la completa produzione di elettricità e riscaldamento nelle case verrà sostituita da un unico combustibile: l'idrogeno. La cella a combustibile sostituirà l'attuale bruciatore del riscaldamento domestico per l'economicità dell'impianto (si stima che un bruciatore da 15kW costi 800 euro e una cella di 10 kW con una potenza totale di circa 20kW circa 100 euro a cui si devono aggiungere i costi di installazione) ma anche per l'economicità del riscaldamento che non crea gas di fumo rovente corrosivo. I gas di uscita delle celle combustibili possono essere direttamente convogliati attraverso il circuito dell'acqua calda per esempio in controcorrente alla colonne delle fosse biologiche. Questo metodo permette di raffreddare i gas d'uscita fino a temperatura ambiente nella produzione di acqua calda. I gas di scarico, quindi, offrono vantaggi non da sottovalutare in quanto per esempio permettono di rinunciare al convertitore calorico.

In una visione futura, considerando già iniziata l'era dell'idrogeno, non si esclude la possibilità di far migrare le celle a combustibile dalle vetture in rottamazione verso le abitazioni e questa offerta si presume che supererà di gran lunga la domanda facendo scendere ulteriormente il costo delle celle. Un'unica vettura rottamata sarà, in linea di massima, in grado di approvvigionare con celle a combustibile fino a 10 unità abitative e contando che ogni nucleo familiare di media possiede 2 vetture si creerebbe un volume consistente anche per esportazioni straordinarie per il terzo mondo. Altra nota positiva è che le celle non presentano i normali segni di corrosione e usura ma presentano comunque dei limiti in quanto la potenza erogata diminuisce gradualmente per l'invecchiamento degli elettroni causato dall'avvelenamento del catalizzatore e nell'aumento conseguente dei suoi grani. Tale

avvelenamento può essere evitato con programmi di manutenzione ma non esistono ancora studi e ricerche riguardante questo campo. Come detto in precedenza quindi la cella a combustibile fornirà elettricità e calore alla casa e questo, in una fase di sviluppo, si svolgerà separatamente in ogni parte d'essa; la presenza di celle sarà in tutti i luoghi che producono corrente con riscaldamento dell'acqua. Si produrrà quindi, quasi sicuramente più corrente del necessario ma vendere l'elettricità in eccesso non avrà alcun senso in quanto già tutti avranno corrente in eccesso. Lo stimolo economico è elevato, infatti, il costo per calore e corrente sarà identico poiché si acquista solo idrogeno. Invece di 17-20 cent/Kwh si pagherà un 3-4 cento/kWh costo irraggiungibile per le grandi centrali elettriche nei confronti dell'utenza domestica.

5.2 Applicazioni e previsioni Industriali

Basicamente gli impianti industriali seguiranno la linea sopra descritta per quanto riguarda l'utenza domestica, l'unica differenza sarà unicamente nel livello di temperatura del calore generato è necessario infatti oltre al calore ambientale quello processuale. Se non fosse sufficiente il livello di temperatura di 180°C prodotto da una cella a membrana ad alta temperatura si potrà ricorrere delle MCFC (600°C) o delle SOFC (1000°C) e poiché solitamente l'economia ad idrogeno produce un surplus di elettricità le alte temperature possono essere ottenute tramite riscaldamento elettrico. Sarà anche in questo caso conveniente una tendenza alla decentralizzazione essendo più economica e sicura ; ogni industri anche di piccola entità sarà in grado di produrre autonomamente calore ed elettricità e il calore potrà essere portato tra i vari compartimenti industriali. Ancora più vantaggioso sarà l'utilizzo di pompe di calore nelle celle a combustione. Il calore di reazione quindi, può essere predisposto direttamente dal calore in eccesso attraverso uno scambiatore di calore. Utilizzando questo sistema non c'è più bisogno di raffreddamento dell'acqua fiumana e l'utilizzo di torri di raffreddamento.

L'idrogeno sostituirà i vettori dell'energia fossile in quanto con la combustione dell'idrogeno si arriva ad un livello di temperatura di gran lunga maggiore rispetto alla combustione di gas o oli minerali; questo per esempio semplifica molto la produzione dell'acciaio. Si note che impianti di riduzione diretta con gas di sintesi stanno già sostituendo gli altiforni a carbone.

L'industria peserà meno sull'ambiente e il costo dell'elettricità e del calore porterà vantaggi sostanziosi per la competizione internazionale e oltre a questo potrà essere evitato il pericolo di esistenza odierno delle industrie a causa dell'esplosione del prezzo del petrolio e della speculazione valutaria in quanto meglio calcolabile più sicuro e meno esoso.

5.3 Applicazione i previsioni portatili

Le applicazioni che faranno parte della parte portatile saranno sicuramente dispositivi di batterie e accumulatori, parliamo quindi di apparecchi che hanno un alto consumo di elettricità come telefoni, telecamere, computer portatili ecc.

Il caricamento avverrà con un cambio di serbatoio che al momento però è ancora in fase di studio in quanto ad oggi sono usati serbatoi ad idruri metallici molto pesanti e quindi poco pratici. Praticità che dovrà essere probabilmente il punto di forza di questo settore.

Per tali applicazioni potrebbe essere usata un tipo di cella meno potente ma comunque efficiente come la DMFC ossia la cella a combustibile al metano diretto. Quest'ultima è facilmente sostituibile ed è inoltre anche molto leggera ma ha dei punti a sfavore infatti il metanolo è velenoso e crea dipendenza. Poiché il metanolo delle DMFC non viene completamente esaurito si aggiunge un problema di smaltimento, esso che si subilizza facilmente in acqua e potrebbe entrare facilmente nelle falde acquifere.

Un secondo tipo di cella a combustibile sfruttabile e quella in grado di funzionare con soluzioni zuccherine nel serbatoio. Lo zucchero può cedere i propri elettroni all'elettrodo senza passare attraverso lo stadio di idrogeno molecolare. Questo tipo di trasformazione però tratta molecole organiche che non risultano quasi mai semplici perché potrebbero, in una reazione secondaria, ingolfare gli elettrodi.

Le applicazioni in ambito portatile sono ancora in studio ad una fase iniziale di laboratorio ma si ipotizza che le celle a combustione portatili saranno uno dei primi settori che si svilupperà.

5.4 Pompe a Calore

Per pompa di calore si intende una macchina in grado di trasferire energia termica da una sorgente a temperatura più bassa a una sorgente a temperatura più alta utilizzando differenti forme di energia, generalmente elettrica.

Possiamo pensare a una combinazione di pompa di calore con una cella a combustibile, infatti, quando l'energia elettrica necessaria alla pompa di calore viene prodotta nel luogo di utilizzo stesso si creano condizioni economiche decisive; l'elettricità sarà disponibile allo stesso prezzo del calore e non sarà necessario un secondo sistema di riscaldamento in quanto si utilizza una resistenza elettrica a immersione alimentata dalla cella stessa. Con tale pompa si potrà ridurre il 30% del fabbisogno per il riscaldamento domestico che una cifra importante pensando che quasi la metà della nostra energia viene utilizzata per il riscaldamento/raffreddamento degli edifici. Anche il calore processuale è accessibile per questa tecnologia. Il risultato sarà che i fumi non saranno più surriscaldati dall'acqua di raffreddamento e che verranno eliminati i

radiatori di evaporizzazione perché il calore in eccesso verrà utilizzato come calore processuale.

5.5 Applicazioni Veicolari -Progetto Zero Regio-

Per parlare di applicazioni veicolari farò riferimento ad un progetto chiamato 'Progetto Regio' che ha avuto il merito di dimostrare la possibilità concreta di produzione veicolari anche in Italia con ottimi risultati. Il Progetto Regio nasce nel 2004 ed è un progetto regionale co-finanziato dalla Commissione Europea che intende promuovere una mobilità a basso impatto ambientale mediante lo sviluppo di veicoli ad idrogeno, di infrastrutture (stazioni di servizio) e reti di distribuzione gas.

Il progetto viene sviluppato in due città una in Italia a Mantova e una in Germania a Francoforte. Il frutto di queste ricerche in Italia è stata la progettazione e la realizzazione di tre veicoli della casa automobilistica Fiat. Le automobili in questione sono tre prototipi di Panda con Fuel Cell alimentate ad idrogeno. La potenza delle celle presenti nell'autovettura è pari a 70 kW e alimentano un motore ad induzione energetica con una potenza di 50 kW che permette di raggiungere velocità di 130 km/h e un'accelerazione da 0 a 50 km/h in cinque secondi. Il peso è di 1400 kg. Il serbatoio dell'auto è una bombola con una capacità di 110 litri in fibra di carbonio e può contenere fino a 2,4 kg di idrogeno alla pressione di 350 bar con un peso complessivo di 240 kg. La parte principale dell'intero impianto è lo stack di celle a combustibile il quale come si vede dall'immagine è collegato con quattro circuiti:



Figura 44: Esempio di Panda Hydrogen

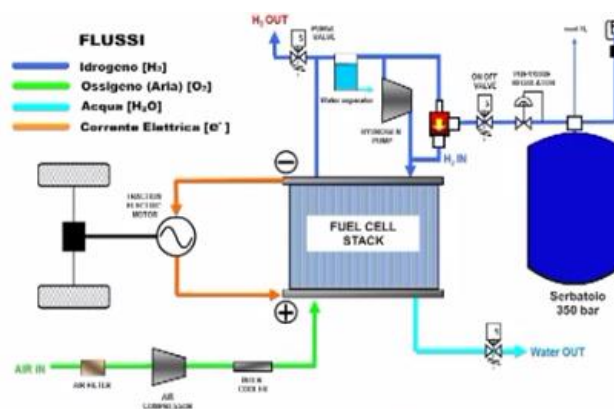


Figura 45: Schema dei circuiti della Panda Hydrogen

- In blu troviamo il circuito di alimentazione di idrogeno con il relativo serbatoio. Questo circuito è dotato di un ricircolo per recuperare il gas in eccesso che viene rinviato allo stack durante il processo.
- In arancione il circuito elettrico che trasferisce l'elettricità prodotta dalle celle al motore.
- In verde il circuito dotato di filtro e compressore con il quale le celle a combustione vengono alimentate di aria e ossigeno.
- In azzurro il circuito di espulsione dell'acqua formatasi nelle fuel cell.

All'accensione il compressore spinge l'aria prima in un filtro per eliminare le polveri dannose al procedimento e contemporaneamente si apre il circuito dell'idrogeno. Quando dia aria che idrogeno arrivano alle celle di combustione si produce energia elettrica che rifornisce il motore. L'aria che si forma viene allontanata insieme all'aria in eccesso e l'idrogeno che non raggiunge le celle viene ricircolato grazie ad un secondo compressore e rinviato alle celle. Le celle di cui stiamo parlando sono celle a elettrolita polimerico (PEM) che presentano una tensione teorica di 1,2V e una tensione effettiva di 0,7V. Lo stack è costituito da un totale di 384 celle in 3 pacchi distinti ma assemblati. L'auto è dotata oltretutto di un computer di bordo che permette di vedere i vari funzionamenti dei parametri come la pressione dell'idrogeno nel serbatoio, le varie temperature dei componenti, la potenza elettrica disponibile, l'energia elettrica consumata e il funzionamento di ogni singola cella.

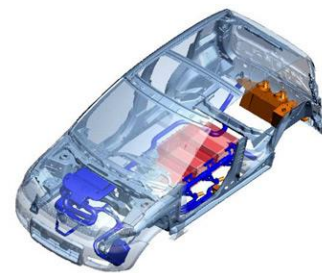


Figura 46: disposizione serbatoio e circuiti nell'auto

La disposizione dei vari impianti è stata pensata anche per ottenere i classici spazi di cui siamo abituati nelle auto che usiamo tutti i giorni; la bombola del serbatoio è posta sotto il portabagagli, lo stack sotto l'abitacolo e motore elettrico compressore filtro dell'aria e serbatoio dei sistemi di raffreddamento nel vano motore ossia nel cofano. Le performance dell'auto hanno portato ad un elevato ottimismo anche se i vincoli imposti dal Ministero dei trasporti ne ha portato un abbassamento riducendo la pressione massima del serbatoio a 200 bar rinunciando quindi ad 1 kg di idrogeno e a 100 km di autonomia.

Confronto con un veicolo a benzina

Se parliamo di livelli energetici abbiamo una netta vincita rispetto ad un veicolo tradizionale a benzina che perde al motore e per i servizi accessori circa il 79% dell'energia chimica presente nel carburante a cui si deve aggiungere un 2% perso nella trasmissione ottenendo un'efficienza totali di 19%. Per la Panda hydrogen le perdite al motore saranno del 42% e un 18% per i servizi accessori ottenendo un'efficienza del 40%, più del doppio della benzina. Quanto a consumi convertendo l'idrogeno in litri equivalenti di combustibile tradizionale il risultato è che le auto a fuel cell per compiere 100 km consumano 3,3 litri mentre per un'auto a benzina saranno necessari 4,9 litri. I nuovi prototipi studiati inoltre hanno portato a dei grandi passi avanti rispetto ai precedenti tentativi di costruzione di veicoli:

- Riduzione delle celle a combustibile del 40%.
- Aumento della potenza del 30% fino a 100 kW.
- Il consumo di idrogeno è stato ridotto del 16%
- Autonomia del veicolo triplicata.

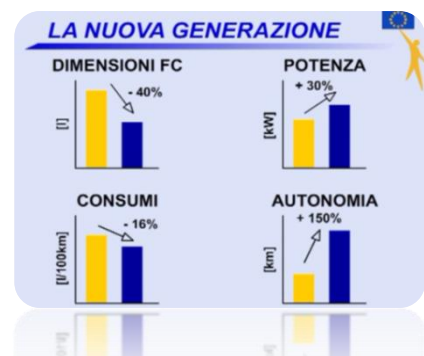


Figura 47: miglioramenti apportati



Figura 48: Area di servizio di Mantova

La produzione del veicolo non è l'unico obiettivo del progetto, infatti a Mantova è stata studiata e realizzata una stazione di servizio nella quale è presente anche un punto di rifornimento per l'idrogeno. Data la difficoltà di distribuzione odierna è stato fabbricato nei pressi del distributore un mini impianto sperimentale per la produzione dell'idrogeno a partire da metano ma è presente comunque la possibilità di rifornire la stazione mediante bombole per garantire la continua disponibilità del gas.

CONCLUSIONI

In un'era dominata dalla falsa concezione di appagamento e sostenibilità futura del petrolio l'economia dell'idrogeno si presenta come una interessante opzione per rivoluzionare in primis il rapporto dell'uomo con l'ambiente e in secondo luogo, non meno importante, nei rapporti sociali a livello mondiale. Perché quindi le politiche e le organizzazioni industriali non si rendono conto della sostenibilità del sistema idrogeno e non lo supportano integrandolo nell'economia odierna? Molteplici sono le ragioni, e molteplici sono le risposte talvolta contraddizioni a questa domanda. Innanzitutto probabilmente la difficoltà principale risiede nella paura di ribaltare tutte le credenze finora acquisite nel settore energetico. L'introduzione di questo sistema idrogeno eco-sostenibile rende superflua una gigantesca rete di centrali energetiche con la loro estesa ragnatela di tralicci e fili. Tuttavia è certo che con il passare degli anni il prezzo del petrolio non scenderà di sicuro per miracolo e il fatto di adottare politiche statiche al riguardo non gioverà alle future generazioni e al futuro stesso della terra. La lotta principale quindi non è propriamente contro il petrolio ma contro il tempo. Se non lo sfruttiamo, anche il poco che ci è rimasto per una transizione graduale, ma efficace, le realtà governative e le economie internazionali hanno buone possibilità di essere catapultate in un vero e proprio caos. Per di più c'è da considerare il fatto che le tecnologie all'idrogeno hanno senso solamente se sono integrate in un sistema di strutture atte alla produzione e all'applicazione. Se l'uso dell'idrogeno fosse per realtà isolate non sarebbe di certo conveniente e porterebbe a costi estremamente più alti. L'intento di questa economia punta a che elettricità e calore possano essere prodotti direttamente dal cliente rendendo necessaria una rete di tubazioni e di un'efficace distribuzione (tenendo conto del fatto che per l'idrogeno sono già utilizzabili la maggior parte dei serbatoi della rete attuale). La distribuzione attraverso una rete di tubazioni è sicuramente più economica rispetto ad una rete elettrica, infatti, l'idrogeno diversamente dall'elettricità è più facilmente stoccabile ed è altrettanto stoccabile la biomassa per la produzione dello stesso gas.

Anche la sensibilizzazione assume un ruolo cruciale. Un'economia è infatti sostenibile se c'è interesse da parte dell'acquirente. L'informazione a riguardo è molto bassa e il cliente, ovviamente, si rifugia in contesti conosciuti che danno, anche se illusoria, garanzia di efficacia. Poche persone sono disposte a rischiare e la difficoltà sta appunto nell'abbattere il muro della politica del 'nessuno lo fa perché nessuno l'ha mai fatto'. Questo compito spetterebbe senza dubbio ai governi che dovrebbe prendersi carico dello sviluppo di questa tecnologia

incentivando e promuovendo la credibilità e il supporto. I primi passi per approdare ad una economia sussistente ed eco-sostenibile probabilmente sono stati fatti nell'ambito veicolare cercando di ridurre le emissioni di CO₂ ma, per il momento, le aziende preferiscono orientarsi verso veicoli ibridizzati, ovvero veicoli la cui propulsione deriva dalla combinazione di un motore a combustione interna tradizionale e da uno stack di batterie. L'orizzonte, fortunatamente, lascia intravedere in questo campo la possibilità dell'approdo prepotente dell'idrogeno per il rendimento dimostrato nelle applicazioni, per la densità energetica di cui dispone rispetto agli altri combustibili e per l'impatto ambientale zero. Alcune aziende e vari progetti stanno lavorando al fine di rendere sempre più efficienti e affidabili queste tecnologie ma necessitano di sostegni onerosi e supporto da parte dei governi e della credibilità collettiva. Potrebbe essere questo un primo passo per avvicinarsi ad una nuova mentalità e ad una consapevolezza di necessità di cambiamento da parte di tutta la società per combattere un futuro che attualmente resta inquietante.

Bibliografia

- Karl-Heinz Tetzlaff, "Idrogeno Verde", Editoriale Delfino 2009
- Peter Hoffmann, Edo Ronchi, "L'era dell'idrogeno –Energia per un pianeta più pulito-", Franco Muzzio Editore 2002
- Enzo Rossi "Andare ad Idrogeno", MEDIA 3000, Italia 2006
- <http://it.wikipedia.org>
- <http://www.energoclub.it>
- <http://www.5ggas.it>
- <http://www.eniscuola.net>
- H₂ obiettivoidrogeno -
http://idrogeno.assogastecnici.federchimica.it/portale_idrogeno/home.nsf/0/40E7A7FFF8EE9E2CC125729200580E46?OpenDocument -