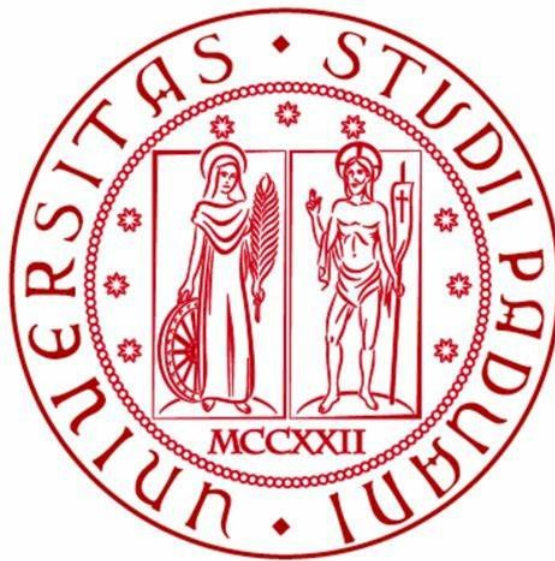


Università degli Studi di Padova

Facoltà d'Ingegneria

Corso di Laurea in Ingegneria Meccanica e Meccatronica

Tesi di Laurea Triennale



**L'IDROGENO NELLA TRANSIZIONE ENERGETICA E
NELLE FUTURE APPLICAZIONI VEICOLARI**

Relatore: Ch.mo Prof. Giuseppe Chitarin

Laureando: Marco Zandonà

Matricola: 1050638

Anno Accademico 2022-2023

INDICE

INTRODUZIONE	pg. 4
Capitolo 1, Idrogeno: cos'è	pg. 6
Capitolo 2, Idrogeno: la sua produzione	pg. 8
1 Produzione da combustibili fossili	pg. 8
1.1 Steam reforming (SMR)	pg. 8
1.2 Gassificazione del carbone	pg. 9
1.3 Ossidazione parziale di idrocarburi (POX)	pg. 10
1.4 Reforming autotermico (ATR)	pg. 11
2 Produzione da fonti rinnovabili	pg. 11
2.1 Produzione da biomasse	pg. 11
2.1.1 Gassificazione di biomasse	pg. 11
2.1.2 Pirolisi	pg. 11
2.2 Produzione dall'acqua	pg. 12
2.2.1 Elettrolisi	pg. 12
2.2.2 Decomposizione termochimica dell'acqua	pg. 11
2.3 Altri processi avanzati	pg. 13
Capitolo 3, Idrogeno: la sua distribuzione e il suo stoccaggio	pg. 15
1. Tecniche di stoccaggio	pg. 15
1.1 Stoccaggio fisico	pg. 15
1.1.1 Compressione dell'idrogeno	pg. 15
1.1.2 Liquefazione dell'idrogeno	pg. 16
1.2 Stoccaggio chimico	pg. 17
1.2.1 Idruri metallici	pg. 17
1.2.2 Nanostrutture di carbonio	pg. 17

2. Infrastrutture	pg. 17
2.1 Distribuzione dell'idrogeno	pg. 18
2.2 Stazioni di riferimento	pg. 18
3. Caratteristiche di sicurezza	pg. 21
Capitolo 4, Idrogeno: le sue applicazioni	pg. 23
1. Celle a combustibile (Fuel Cells)	pg. 23
1.1 Cenni storici	pg. 23
1.2 Principio di funzionamento e struttura	pg. 29
1.3 Tipologie di fuel cells	pg. 35
1.3.1 Celle a combustibile alcaline (AFC)	pg. 36
1.3.2 Celle a combustibile ad acido fosforico (PAFC)	pg. 37
1.3.3 Celle a membrana elettrolitica polimerica (PEMFC)	pg. 38
1.3.4 Celle a combustibile a metanolo diretto (DMFC)	pg. 39
1.3.5 Celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC)	pg. 40
1.3.6 Celle a combustibile a ossidi solidi (SOFC)	pg. 41
2. Motori endotermici	pg. 42
Capitolo 5, Idrogeno: confronti e considerazioni generali	pg. 50
1. Considerazioni e confronti tra i vari veicoli e combustibili	pg. 50
2. Esempio analisi fattibilità trasformazione parco automobilistico italiano	pg. 53
CONCLUSIONI	pg. 56
BIBLIOGRAFIA	pg. 57

INTRODUZIONE

Come ben sappiamo al giorno d'oggi il nostro pianeta è in forte sofferenza e la sua principale causa è data dalle numerose attività svolte dall'uomo, in particolare la produzione di energia da fonti fossili rappresenta la problematica di maggiore criticità; continuando su questa strada, sfruttandone ogni singola quantità, si rischia un cambio radicale del nostro modo di vivere. Per evitare questa sentenza, si deve assolutamente applicare una politica a lungo termine che preveda l'attuazione di numerosi interventi nel tempo con lo scopo di salvaguardare il nostro ecosistema. Ovviamente il passo iniziale è la riduzione dell'uso e del consumo dei combustibili più comuni, sviluppando delle tecnologie atte a raggiungere la massima efficienza energetica possibile; da questo punto di vista l'Unione Europea si sta attivando celermente presentando un pacchetto di riforme e regolamenti economici e sociali incentrate sulla lotta al cambiamento climatico e alla riduzione delle emissioni di gas serra, denominato "Fit for 55" (letteralmente "Pronti per il 55"). Il pacchetto, redatto dalla Commissione Europea ed annunciato per la prima volta il 14 luglio 2021, ha l'obiettivo di ridurre le emissioni di gas serra nei territori appartenenti l'UE di almeno il 55% entro il 2030 rispetto a quelle registrate nel 1990 e di rendere l'Europa neutrale dal punto di vista climatico entro il 2050. Tra le riforme presenti nel pacchetto di misure, vi sono una maggiore incentivazione per l'utilizzo di trasporti a zero emissioni, agevolazioni per le energie rinnovabili, il Carbon Border Adjustment Mechanism e propone di estendere il sistema di scambio di quote sulle emissioni. Tra le prime misure varate, vi è quella di fine giugno 2022 ove si è deciso lo stop alla produzione e vendita di autovetture con motore endotermico nel 2035. Il passo successivo sarà una fase di transizione, ove si utilizzeranno ancora le risorse tradizionali ma eliminando il loro impatto ambientale; infatti, nel pacchetto in esame, la Commissione ha presentato una proposta di revisione della legislazione esistente volta ad accelerare la realizzazione di infrastrutture per la ricarica o il rifornimento di carburante alternativi dei veicoli e a fornire alimentazione elettrica alternativa alle navi nei porti e agli aeromobili fissi. La proposta riguarda tutti i modi di trasporto e comprende obiettivi per la realizzazione dell'infrastruttura, la sua interoperabilità e la facilità d'uso. Inoltre, la proposta ReFuelEU Aviation mira a ridurre l'impronta ambientale del settore dell'aviazione e a consentirgli di aiutare l'UE a raggiungere i suoi obiettivi climatici prevedendo l'uso di carburanti sostenibili per l'aviazione (biocarburanti avanzati ed elettrocarburanti) i quali hanno il potenziale per ridurre significativamente le emissioni degli aeromobili. Tuttavia, questo potenziale è in gran parte inutilizzato in quanto tali combustibili rappresentano solo lo 0,05% del consumo totale di carburante nel settore dell'aviazione. Contemporaneamente, l'obiettivo della proposta sull'uso di carburanti rinnovabili e a basse emissioni di carbonio nel trasporto

marittimo (FuelEU Maritime) è ridurre l'intensità dei gas a effetto serra dell'energia utilizzata a bordo dalle navi fino al 75% entro il 2050, promuovendo l'uso di combustibili più ecologici da parte delle navi. Nonostante i progressi compiuti negli ultimi anni, il settore marittimo dipende ancora quasi interamente dai combustibili fossili e costituisce una fonte significativa di gas a effetto serra e di altre emissioni inquinanti nocive. La conclusione di questo percorso porterà all'uso esclusivo di fonti energetiche rinnovabili o vettori energetici ove l'idrogeno si presenta come il candidato migliore. Con questo elaborato si analizzerà la sua validità come vettore energetico; in particolare

- nel primo capitolo si analizzeranno le caratteristiche peculiari di questo elemento
- nel secondo capitolo s'illustreranno i metodi di produzione
- nel terzo capitolo le modalità di trasporto
- nel quarto capitolo le sue principali applicazioni.

Infine non saranno tralasciati nè gli svantaggi e i vantaggi di questo elemento nè fattori quali la sicurezza e la distribuzione per comprendere e sfruttare al meglio il suo grande potenziale.

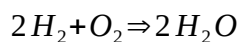
CAPITOLO 1

Idrogeno: cos'è?

L'idrogeno (H) è il primo elemento chimico del sistema periodico, identificato nel 1766 da Henry Cavendish come "aria infiammabile"; il nome di questo elemento venne attribuito da A. L. Lavoiser nel 1873 e deriva dall'unione di due parole greche: hýdor (acqua) e génos (generatore). Esso è un gas incolore, inodore e insapore, presente in piccolissima concentrazione nell'atmosfera terrestre perché tende a sfuggire al campo gravitazionale e a disperdersi nello spazio a causa della sua leggerezza (è circa 14 volte più leggero dell'aria); è talmente presente in forma combinata, soprattutto come acqua (H₂O) e come composti organici (idrocarburi, carboidrati, lipidi, proteine, ecc.) che rappresenta il 15% degli atomi presenti sulla crosta terrestre, mentre è l'elemento più presente nell'Universo (circa il 90% degli atomi) e costituente della materia delle stelle e del gas interstellare. In natura l'idrogeno è costituito da tre isotopi:

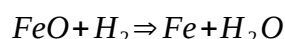
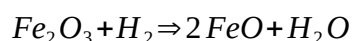
- prozio ${}^1_1\text{H}$
- deuterio ${}^2_1\text{H}$
- trizio ${}^3_1\text{H}$

La ragione per cui tali isotopi hanno ciascuno il proprio nome sta nel fatto che il deuterio e il trizio presentano delle proprietà fisiche e chimiche vicine ma nettamente differenziate da quelle del prozio, ma anche un peso atomico rispettivamente doppio e triplo rispetto al prozio stesso; tali motivi costituiscono grande interesse su di essi in quanto utilizzabili come combustibili nella fusione nucleare. A temperatura ambiente l'idrogeno è chimicamente poco reattivo a causa dell'elevata stabilità delle molecole H₂ che lo compongono; tuttavia, acceso all'aria e innescato da una scintilla, brucia con fiamma azzurrognola e fortemente calorifica, reagendo con ossigeno (O) per formare acqua (H₂O):



L'idrogeno presenta un'affinità altissima per il fluoro (F), con il quale reagisce in modo esplosivo anche a bassissima temperatura, formando il fluoruro di idrogeno (HF), con il cloro (Cl) a temperatura ambiente, formando il cloruro di idrogeno (HCl), molto lentamente se la miscela dei gas è al riparo dalla luce, mentre la reazione diviene violenta sotto l'azione della luce. Gli altri alogeni, lo zolfo (S) e gli elementi non metallici generalmente si combinano con l'idrogeno solo ad alta temperatura; alle stesse condizioni esso si combina con i metalli alcalini

e alcalino-terrosi ed anche con gli altri metalli formando gli idruri. Vari metalli pesanti assorbono notevoli quantità d'idrogeno, soprattutto quando sono finemente suddivisi; se tali metalli sono allo stato compatto l'idrogeno s'insinua al loro interno, in particolare quando è caldo. Inoltre, la sua reattività è molto maggiore quando si trova allo stato atomico: alcuni metalli, come il platino (Pt) e il palladio (Pa), hanno la capacità di assorbire idrogeno molecolare favorendone la dissociazione in idrogeno atomico e per questo vengono utilizzati come catalizzatori nelle reazioni in cui interviene l'idrogeno. Gli ossidi dei metalli pesanti vengono ridotti dall'idrogeno, trasformandosi in ossidi inferiori o in metallo libero:



Esso forma dei composti binari con tutti gli elementi non metallici, eccetto i gas nobili, e con la maggior parte degli elementi metallici. In questi composti l'idrogeno risulta sempre monovalente e può presentarsi come ione positivo H^+ (idrogenione) o come ione negativo H^- oppure ancora legato con un legame covalente. Come ione positivo, l'idrogeno si presenta nei composti con atomi o con gruppi di atomi a carattere nettamente elettronegativo, detti idracidi, come, ad es., l'acido cloridico (HCl) e in genere nei composti a carattere acido, come, ad es., l'acido solforico (H_2SO_4); in soluzione questi composti si ionizzano tutti liberando ioni H^+ . Come ione negativo H^- , l'idrogeno si presenta negli idruri, i quali si formano per l'azione dell'idrogeno su una serie di metalli a temperatura elevata. Invece, gli elementi aventi carattere intermedio formano con l'idrogeno composti a legami covalenti, come il metano (CH_4) o il silano (SiH_4), i quali non sono ionizzabili neppure in modesta misura. [1]

Tabella 1.1: Caratteristiche dell'idrogeno [2]	
Configurazione elettronica	$1s^1$
Numero di ossidazione	± 1
Numero atomico	1
Massa atomica	1,01
Punto di fusione	$-259,2 \text{ }^\circ\text{C} = 14,03 \text{ K}$
Punto di ebollizione	$-252,7 \text{ }^\circ\text{C} = 20,27 \text{ K}$
Energia di ionizzazione	1312 kJ/mol
Elettronegatività	2,1 (secondo la scala di Pauling)
Densità	$9 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$

CAPITOLO 2

Idrogeno: la sua produzione

L'idrogeno è un elemento ampiamente utilizzato nell'industria (ca. 50 milioni di t/anno, il 2% del consumo mondiale d'energia) con tecnologie e processi adatti a settori riguardanti l'industria chimica e petrolchimica. Il suo utilizzo come vettore energetico è oggetto di una crescente attenzione negli ultimi tempi, per il suo contributo ad uno sviluppo di un sistema energetico sostenibile, favorendo la riduzione delle emissioni e la diversificazione delle fonti di energia.

Tabella 2.1: Fonti di produzione dell'idrogeno

Idrocarburi			Carbone	Elettrolisi
78%			18%	4%
Gas naturale	Petrolio			
48%	30%			

1 Produzione da combustibili fossili [3]

Le tecnologie di produzione d'idrogeno a partire da combustibili fossili (steam reforming, ossidazione parziale, gassificazione) sono quelle ampiamente utilizzate oggi (più del 95% dell'idrogeno attualmente prodotto). Per ridurre le emissioni, esse vanno ottimizzate da un punto di vista energetico, di costi e d'impatto ambientale, accoppiando la produzione da fossili con la separazione e il confinamento di anidride carbonica prodotta assieme all'idrogeno. A tale scopo, nuovi processi sono in fase iniziale di sviluppo, come il processo Kvaerner e il cracking presentando costi maggiori e rendimenti scarsi.

1.1 Steam reforming (SMR)

Il processo in esame è considerato quello più diffuso, economico e tecnologicamente maturo, da cui si ricava il 48% ca. della produzione mondiale d'idrogeno ed è condotto ad una temperatura compresa tra i 700°C e gli 800°C ad una pressione attorno ai 25 bar. La fase iniziale del processo consiste nel convertire un gas naturale, come il metano ad es., un idrocarburo leggero e semplice, o un gas di petrolio liquefatto (GPL) o nafta in un syngas, un gas di sintesi formato da monossido di carbonio (CO) e acqua, ricco d'idrogeno, grazie all'utilizzo di catalizzatori a base di nichel (Ni) posti all'interno di una camera coibentata, detta reformer. La fase successiva prevede di mandare il syngas in reattori catalitici per ridurre il monossido di carbonio al suo interno, tramite una reazione di shift, ottenendo una miscela d'idrogeno e anidride carbonica;

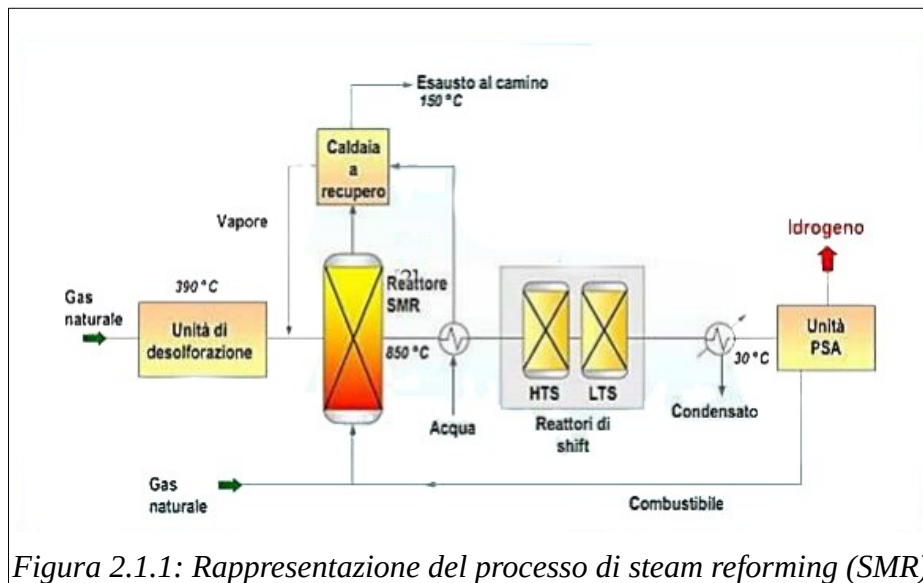


Figura 2.1.1: Rappresentazione del processo di steam reforming (SMR)

infine tale miscela viene trattata con un processo di purificazione necessario a trattenere l'anidride carbonica prodotta durante l'intero processo, ricavando idrogeno. Le taglie tipiche utilizzate nelle applicazioni industriali sono comprese tra 100000 e 250000 Nm³/h con efficienze termiche prossime all'80%, mentre sistemi di ridotta capacità vengono utilizzati per l'integrazione con celle a combustibile o per stazioni di rifornimento d'idrogeno; in tal caso, esistono delle necessità di sviluppo, connesse principalmente con l'integrazione delle diverse apparecchiature, la purificazione del gas prodotto e lo studio di catalizzatori innovativi. Accanto ai processi più maturi esistono altri processi in via di sviluppo, come il SERP (Sorption Enhanced Reaction Process), ove si verifica l'assorbimento di anidride carbonica all'interno del reattore, e il reforming solare, nel quale parte dell'energia necessaria alla reazione di reforming viene fornita da calore solare. Il costo dell'idrogeno prodotto con i processi di reforming dipende fortemente dalla taglia dell'impianto e dal costo del gas naturale, con un peso compreso tra il 40% e il 60%.

1.2 Gassificazione del carbone

Circa il 18% dell'idrogeno viene attualmente prodotto con questo processo, tecnologicamente maturo ma più complesso rispetto allo steam reforming, in impianti di grossa taglia (100000-200000 Nm³/h) con un'efficienza compresa tra il 60% e il 65%, dal quale s'ottiene una reazione endotermica del carbone polverizzato con ossigeno puro e vapor d'acqua all'interno di reattori, ricavando un gas composto principalmente da idrogeno e monossido di carbonio, con una piccola quantità di idrocarburi; questa si riduce all'aumentare della temperatura fino ad azzerarsi completamente nei reattori più sofisticati. All'uscita dell'impianto il gas conclude il processo con l'eliminazione delle polveri mediante l'uso di centrifughe o filtri elettrostatici. La

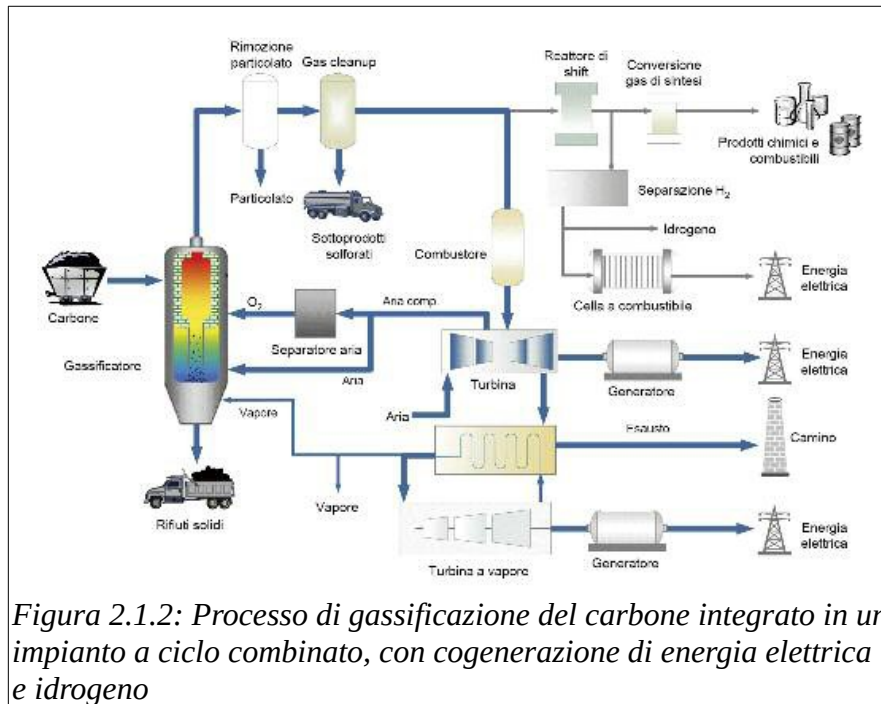


Figura 2.1.2: Processo di gassificazione del carbone integrato in un impianto a ciclo combinato, con cogenerazione di energia elettrica e idrogeno

complessità di tale sistema di produzione si traduce in costi d'investimento maggiori rispetto allo steam reforming del gas naturale, compensati solo in parte dal minor costo del combustibile e quindi in maggiori costi dell'idrogeno prodotto. Tale differenza può assottigliarsi in futuro per l'aumento inferiore del carbone rispetto al gas naturale e per i maggiori margini di miglioramento del metodo di produzione nel medio termine, studiando nuove membrane e solventi per la separazione dell'aria e dell'idrogeno, nuovi sistemi di pulizia a caldo del gas e nuove configurazioni d'impianto; inoltre, se integrati in cicli combinati con la separazione di anidride carbonica, gli impianti di gassificazione rappresentano una soluzione interessante per la cogenerazione d'energia elettrica, in quanto hanno costi specifici d'impianto comparabili sia a quelli per la sola produzione d'energia elettrica sia a quelli per la sola produzione d'idrogeno.

1.3 Ossidazione parziale di idrocarburi (POX)

Il processo in esame prevede di ricavare idrogeno dai residui della lavorazione del petrolio greggio e dagli idrocarburi pesanti, dalla benzina e dal metano mediante una reazione con vapor acqueo e ossigeno. Tale processo viene condotto con l'uso di un catalizzatore ad una temperatura di 800°C ca. e pressione atmosferica oppure senza l'uso del catalizzatore ad una temperatura maggiore, tra i 1200°C e i 1500°C e con una pressione di 20-30 atm; in entrambi i casi, l'efficienza termica è superiore al 75%. Tale tecnologia viene già applicata nei bruciatori posti a bordo dei veicoli, ricavando l'idrogeno dai combustibili presenti sul mercato, da biomassa e dai liquidi di origine vegetale. I costi diminuiscono proporzionalmente all'aumentare della capacità produttiva dell'impianto.

1.4 Reforming autotermico (ATR)

Unendo i vantaggi forniti dalle tecnologie POX e SMR si ottiene il processo di reforming autotermico in cui gli idrocarburi ed il vapore sono miscelati con ossigeno in testa al reattore, posto all'interno della camera coibentata ove avviene la reazione esotermica di ossidazione parziale, ad una temperatura di 1200°C ca. e pressioni comprese tra i 20 e i 60 bar, la quale fornisce calore per la reazione endotermica di steam reforming. Questa camera risulta essere compatta ed economica, abbattendo i costi e innalzando la propria efficienza, superiore al 75%, in quanto il processo recupera il calore dato dalla reazione d'ossidazione, non richiedendo energia termica dall'esterno e posizionando a valle le sezioni di depurazione necessarie ad arricchire l'idrogeno.

2 Produzione da fonti rinnovabili [3]

2.1 Produzione da biomasse

L'idrogeno può essere prodotto a partire da biomasse mediante numerosi processi termochimici e biologici. Le tecnologie che verranno elencate in seguito non hanno ancora raggiunto la piena maturità, essendo presenti in numerosi sistemi dimostrativi ove si cercano possibili miglioramenti sull'affidabilità, sui costi di processo e sulla logistica delle biomasse.

2.1.1 *Gassificazione di biomasse*

Attualmente questo è il processo termochimico più valido e promettente, in termini di efficienza e d'impatto ambientale, ai fini di una produzione centralizzata di energia elettrica. Nella fase iniziale del processo la biomassa viene immessa in un essiccatore per evaporare l'acqua in eccesso; successivamente la biomassa passa nel gassificatore dove viene trasformata in un gas sintetico composto da azoto molecolare (N₂), vapore acqueo, monossido di carbonio, anidride carbonica, idrogeno molecolare (H₂), metano e una piccola quota di idrocarburi pesanti, per poi subire una fase di purificazione da polveri, contaminanti e composti organici. Dopo essere stato compresso, il gas sintetico è pronto per alimentare la turbina a gas dove verrà bruciato per riscaldare l'aria da inviare al ciclo termico; infine, una caldaia recupera il calore contenuto nell'aria proveniente dalla turbina a gas e produce vapore per una seconda turbina a vapore necessario ad alimentare un generatore di corrente elettrica

2.1.2 *Pirolisi*

Quest'altro processo di decomposizione termochimica di materiali organici è ottenuto mediante l'applicazione di calore, a temperature comprese tra 400 e 800°C, in completa assenza di un

agente ossidante, oppure con una ridottissima quantità di ossigeno (in questo ultimo caso il processo può essere descritto come una parziale gassificazione).

2.2 Produzione dall'acqua

2.2.1 *Elettrolisi*

Il processo in discussione venne applicato per la prima volta nel 1839 da Sir William Grove e consiste in una trasformazione di energia elettrica in energia chimica; in dettaglio, l'elettrolisi avviene quando una corrente continua è fatta passare tra due elettrodi immersi in un'opportuna soluzione acquosa (soluzioni concentrate d'idrossido di potassio o di acido solforico), separati tra loro da diaframmi o separatori di particolare materiale, dando luogo alla decomposizione elettrolitica dell'acqua in idrogeno (al catodo) e ossigeno (all'anodo) d'elevata purezza, successivamente sottoposti a vari processi (raffreddamento, deumidificazione, ecc.) per renderli disponibili per un immediato utilizzo. Gli impianti di elettrolisi, detti anche elettrolizzatori, presentano numerosi vantaggi generalmente: sono poco ingombranti, non sono inquinanti, operano con poche parti in movimento, la loro manutenzione è ridotta ed i prodotti di reazione, idrogeno e ossigeno, vengono separati fisicamente durante il loro sviluppo agli elettrodi. Per le loro caratteristiche di modularità, essi sono adatti sia per la produzione d'idrogeno distribuita che per quella centralizzata. Il fattore che influenza maggiormente il costo dell'idrogeno prodotto è l'efficienza del sistema, visto che il costo dell'energia elettrica impiegata rappresenta oltre l'80% del costo dell'idrogeno; per questo motivo l'elettrolisi copre solo una piccola quantità della produzione mondiale (5%). Una soluzione per rendere sostenibile questo processo, prevedendo un abbattimento dei costi di produzione nel medio termine, è quello di accoppiarlo con fonti rinnovabili, come il fotovoltaico e l'eolico, su impianti isolati o su una rete di produzione diffusa tale da rendere necessario l'uso d'idrogeno per l'accumulo dell'elettricità prodotta.

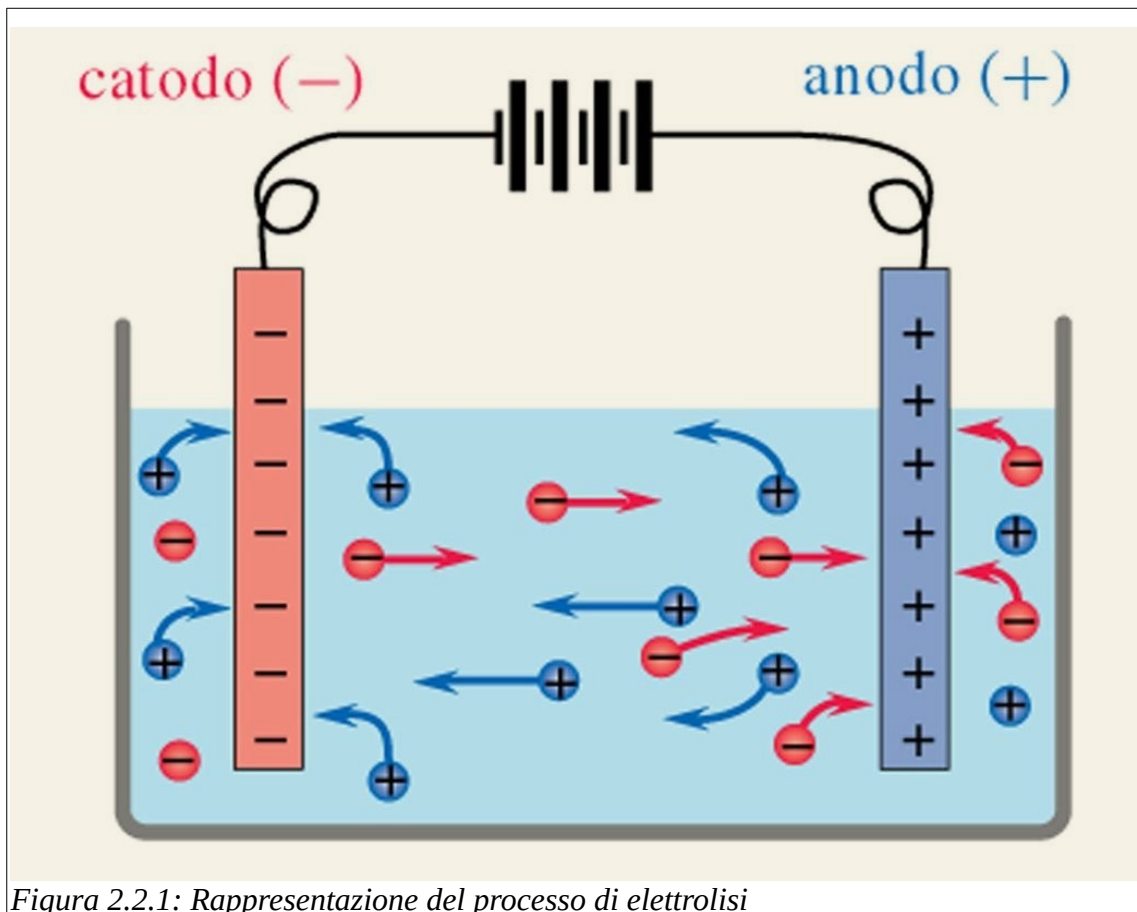


Figura 2.2.1: Rappresentazione del processo di elettrolisi

2.2.2 Decomposizione termochimica dell'acqua

I cicli termochimici consistono in una sequenza di reazioni chimiche il cui effetto complessivo è la dissociazione dell'acqua in idrogeno e ossigeno: grazie all'utilizzo della reazione di riduzione dell'ossido di zinco, si può realizzare tale dissociazione a temperature inferiori a quelle di termolisi diretta dall'acqua (maggiori di 2000°C). Il calore necessario può essere fornito da energia solare o nucleare, con rendimenti superiori a quelli dati dall'elettrolisi (40-50%). Ad oggi il processo è ancora in fase sperimentale, a causa degli aspetti critici rilevati durante la fase di studio, come la separazione dell'idrogeno prodotto e i problemi di corrosione associati ai composti utilizzati; per la loro complessità, infatti, i cicli termochimici sono adatti alla produzione dell'idrogeno centralizzata, accoppiata con impianti nucleari di quarta generazione o con sistemi solari a concentrazione.

2.3 Altri processi avanzati

I processi elencati in seguito sono ancora in fase sperimentale di laboratorio con risultati molto promettenti, ma è necessario un notevole sforzo di ricerca e sviluppo per raggiungere la maturità tecnica e commerciabile, prevista nel lungo termine.

- Fotoelettrolisi: questo processo unisce la produzione di energia elettrica e l'impiego della stessa per produrre idrogeno dall'acqua mediante elettrolisi in un unico dispositivo, composto da celle costituite da un sistema di semiconduttori, convertendo l'energia ottica in quella chimica per la presenza della luce solare.
- Produzione fotobiologica: in tale processo l'idrogeno viene prodotto da materiale organico e acqua tramite la fotosintesi clorofiliana seguita da una fermentazione dei carboidrati da parte di microalghe.

Tabella 2.2: Processi di produzione d'idrogeno [4]

Tecnologia		Stato di sviluppo	Emissioni CO ₂	Tipologia di produzione		Costo di produzione [€/GJ]	
				Distribuita	Centralizzata	Attuale	Futura
Steam reforming	Senza CCS	Impianti commerciali	Medio/Alte		X	5 - 9	
	Con CCS	Prototipi	Basse	X		19 - 22	21 - 25
Gassificazione del carbone	Senza CCS	Impianti commerciali	Alte		X	8 - 10	
	Con CCS	Prototipi	Basse		X		10 - 12
Gassificazione delle biomasse		Impianti pilota	Basse	X	X	10 - 30	10 - 20
Processi biologici		Stadio di laboratorio	Nulle	X			
Elettrolisi		Unità commerciali	In base alla produzione di elettricità	X	X	25 - 200	15 - 30
Cicli termochimici	solare	R&S	Nulle		X		20 - 30
	nucleare	R&S	Nulle		X		10 - 20

CAPITOLO 3

Idrogeno: la sua distribuzione e il suo stoccaggio

Nell'attesa di notevoli e rapidi sviluppi nel campo dell'autotrazione nei prossimi anni, il punto focale nello sviluppo di queste tecnologie è legato allo stoccaggio e al trasporto dell'idrogeno con sistemi moderni e concorrenziali rispettando i vincoli di sicurezza all'interno del veicolo e nelle stazioni di servizio; infatti l'idrogeno è il carburante che presenta il più elevato rapporto energia/peso e la minor energia per unità di volume rispetto agli altri fluidi messi a confronto; ciò comporta numerose difficoltà di stoccaggio con svantaggi non indifferenti in ambito veicolare, ove si richiedono volumi e pesi ridotti per garantire un'autonomia di guida accettabile. Gli studi di ricerca attualmente svolti in questo campo puntano ad ottenere dei sistemi di immagazzinamento con densità volumetrica di $62 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$ e un peso specifico del 6.5%.

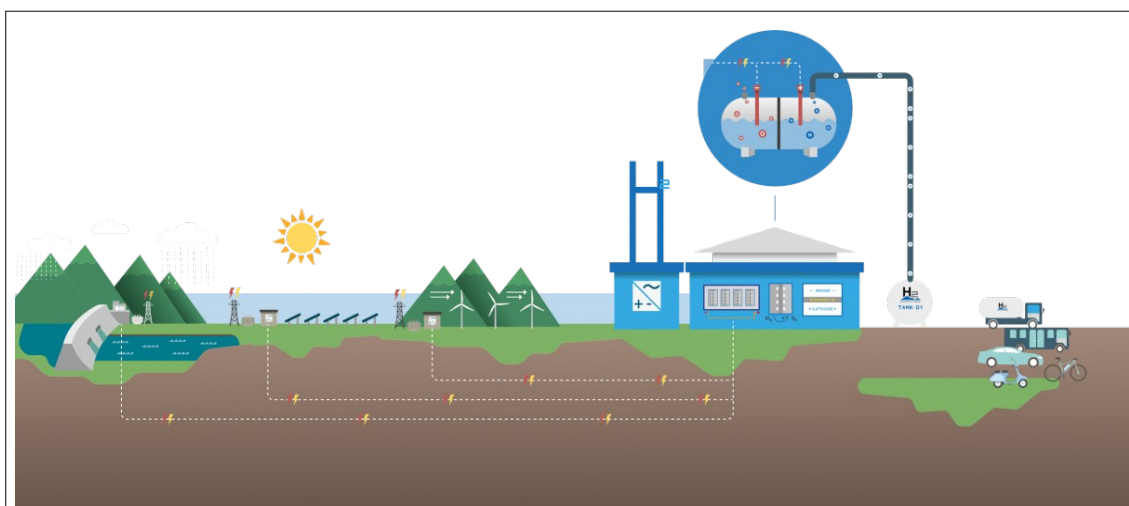


Figura 3.1.1: Esempio di centro di stoccaggio dell'idrogeno

1 Tecniche di stoccaggio

[5]

1.1 Stoccaggio fisico

1.1.1 *Compressione dell'idrogeno*

Il modo più semplice ed economico per accumulare idrogeno a bordo di un veicolo è di utilizzarlo sotto forma di gas



Figura 3.1.2: Compressione dell'idrogeno

compresso a pressione di 200-250 bar (ed oltre), ma il peso e l'ingombro dei serbatoi attualmente utilizzati rappresentano un limite all'autonomia e alla capacità di carico del veicolo, rendendo difficilmente utilizzabile tale tecnologia sulle auto tradizionali. Recenti e notevoli progressi sono stati fatti con l'introduzione di serbatoi con liner metallico o termoplastico rinforzato con fibre di carbonio, di vetro e ad aramidiche, con un peso 3 - 4 volte inferiore a quello dei comuni serbatoi metallici, superando in parte gli inconvenienti dell'uso delle bombole tradizionali; questi serbatoi operano a pressioni fino a 350 bar, con la potenziale possibilità di raggiungere i 700 bar, permettendo di ottenere densità di accumulo d'idrogeno adeguate all'uso a bordo di veicoli e con elevate caratteristiche di sicurezza, grazie alla robustezza dei serbatoi e all'installazione di fusibili antiscoppio e di valvole d'interruzione del circuito, in caso d'incendio e d'urto. In ogni caso, le bombole d'idrogeno sono soggette a restrizioni delle normative di sicurezza e licenze per usi veicolari analoghe a quelle adottate per il gas naturale. Un esempio applicativo di tale sistema arriva dalla MAN Technology per lo stoccaggio d'idrogeno nel pianale di un autobus. (Knorr et al, 1998, pp 201-208)

1.1.2 Liquefazione dell'idrogeno

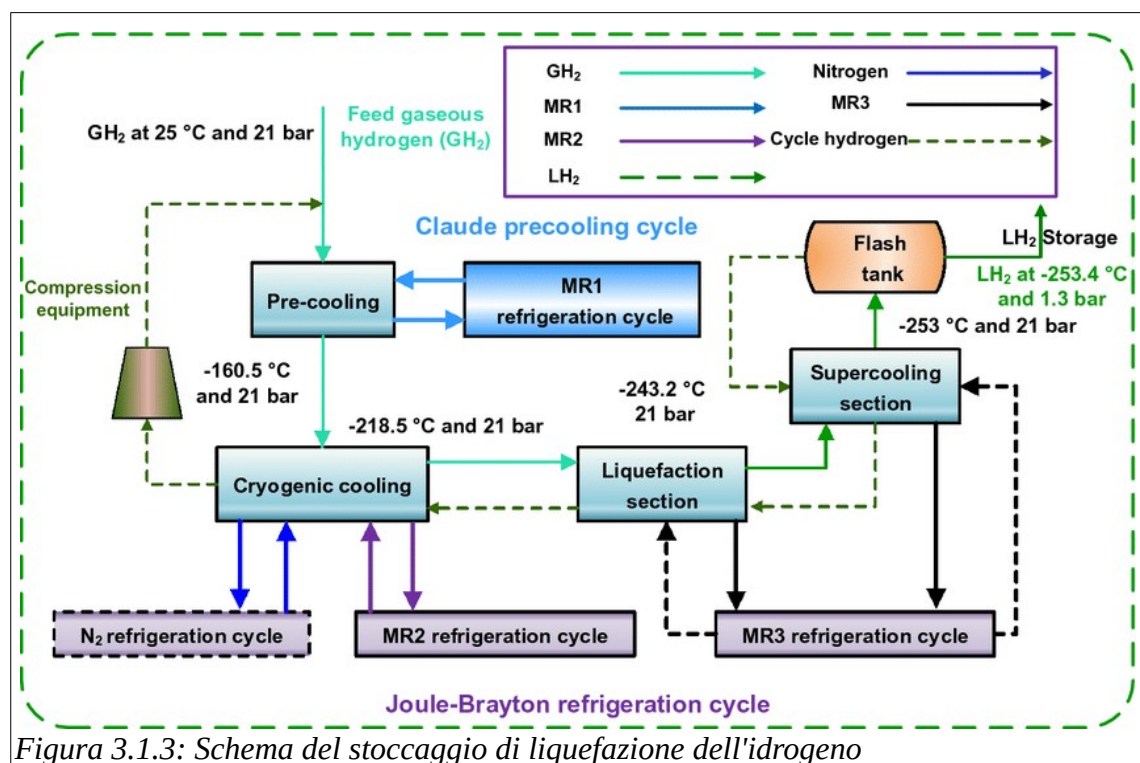


Figura 3.1.3: Schema del stoccaggio di liquefazione dell'idrogeno

L'idrogeno può essere immagazzinato a bordo di un veicolo in forma liquida ad una temperatura di 20 K e ad una pressione d'esercizio massima compresa tra i 5 e i 6 bar; ciò è possibile grazie a serbatoi a doppia parete, con un'intercapedine, dove viene fatto il vuoto (serbatoi "dewar"). Da un punto di vista teorico, questa è la tecnologia che meglio soddisfa le esigenze

dell'autotrazione, ma, a suo sfavore, giocano la maggior complessità del sistema, sia a bordo del veicolo sia a terra, per la distribuzione ed il rifornimento, ed i maggiori costi ad esso associati, con un costo energetico pari al 30% ca. del contenuto energetico del combustibile, a fronte di un valore compreso tra il 4% e il 7% per l'idrogeno compresso. Tale metodologia è stata utilizzata dalla BMW su auto ad idrogeno alimentate con motori a combustibile interna.

1.2 Stoccaggio chimico

1.2.1 *Idruri metallici*

L'idrogeno può legarsi chimicamente con diversi metalli e leghe metalliche, formando gli idruri, dei composti in grado di intrappolare idrogeno il quale penetra all'interno del reticolo cristallino del metallo, andando ad occupare i siti interstiziali. A basse pressioni, le densità energetiche ottenute con questa tecnologia sono maggiori di quelle dell'idrogeno compresso e paragonabili a quelle dell'idrogeno liquido; il volume di stoccaggio si riduce, mentre l'energia specifica dipende anche dal peso specifico del metallo base (fino al 13%). Un suo punto debole è il peso dei sistemi d'accumulo che riducono l'autonomia ad una percorrenza inferiore a tre volte quella ottenibile con idrogeno liquido o quello compresso con serbatoi di tipo avanzato; indiscutibili, invece, i vantaggi in termini di convenienza, compattezza, stabilità dello stoccaggio e sicurezza intrinseca.

1.2.2 *Nanostrutture di carbonio*

Le nanostrutture di carbonio (nanotubi e nanofibre di carbonio), scoperte all'inizio degli anni 90, stanno dimostrando ottime capacità di assorbimento dell'idrogeno, con risultati sorprendenti e particolarmente favorevoli in alcuni casi. Su di essi, numerosi gruppi di lavoro stanno presentando molti studi a riguardo, con risultati in contrasto tra loro e spesso non confrontabili in quanto le esperienze sono state effettuate su campioni di materiali di diverso tipo, con una capacità d'assorbimento in peso compresa tra l'1% e il 60%, e provati in condizione di pressione (da pochi bar fino a centinaia) e temperatura (tra 80 K e 800 K) molto diverse tra loro.

2 Infrastrutture [5]

Il principale problema che frena l'utilizzo dell'idrogeno come combustibile per autoveicoli è quello della realizzazione delle infrastrutture necessarie per la sua produzione e distribuzione, che rappresenta una sfida tecnico-economica e tale da richiedere uno sforzo congiunto di amministrazioni pubbliche e imprese industriali per essere risolto positivamente.

2.1 Distribuzione dell'idrogeno

A seconda delle quantità interessate, l'idrogeno può essere trasportato per mezzo di autocisterne o con idrogenodotti. Fra le due opzioni, praticabili con le attuali tecnologie, si hanno delle grosse differenze di costo, di conseguenza la soluzione migliore dipende principalmente dall'analisi tecnico-economiche svolte ad ogni singolo caso. L'uso di tubazioni di grosse dimensioni, praticato inizialmente nel distretto della Ruhr, in Germania, da quasi un secolo, e l'esperienza maturata nel settore della distribuzione gas, usata tutt'oggi nelle città a densità elevata di popolazione, può essere facilmente applicata anche per la realizzazione e l'esercizio di reti di distribuzione dell'idrogeno; infatti, per il trasporto d'idrogeno, attualmente le tubazioni utilizzate sono simili a quelle usate per il trasporto del gas, con diametri di 25 – 30 cm e pressioni di 10 – 20 bar. Le principali differenze tra le due reti di distribuzione risiedono nei materiali utilizzati e nei criteri di progetto delle stazioni di pompaggio; infatti, con un'adatta progettazione, è possibile ottenere l'energia necessaria per il pompaggio pari a quella richiesta per il gas naturale; mentre l'uso di acciai legati ad alto contenuto di cromo (Cr) e di molibdeno (Mo) consente di prevenire la decarburizzazione dell'idrogeno, evitando la riduzione o l'eliminazione del tenore di carbonio presente nelle zone superficiali dell'acciaio durante la loro lavorazione a caldo o durante i loro trattamenti termici in atmosfere eccessivamente ossidanti; inoltre, tale utilizzo blocca la formazione di bollicine di ossido di carbonio che eliminano eventuali gradienti di concentrazione e di temperatura, garantendo un'efficace eliminazione dei gas disciolti (idrogeno e azoto) che tendono a passare dal bagno alle bollicine di ossido di carbonio.

2.2 Stazioni di riferimento

Per realizzare una stazione di rifornimento di veicoli ad idrogeno sono possibili diverse opzioni, sfruttando anche le tecnologie già conosciute:

- produzione locale per via elettrolitica e stoccaggio in diverse forme (idruri, idrogeno gassoso);
- stoccaggio locale in forma gassosa e rifornimento tramite camion (analogamente ai combustibili tradizionali);
- stoccaggio locale in forma liquida e rifornimento tramite camion (analogamente ai combustibili tradizionali);
- produzione locale a partire da gas metano, purificazione del gas e stoccaggio in diverse forme (idruri, idrogeno gassoso);

- alimentazione tramite tubazioni e stazioni di compressione locale (come il gas naturale per trazione).

Tranne per l'ultima opzione, le tecnologie proposte sono già industrialmente mature, ma i maggiori problemi risiedono più nelle condizioni normative e nella standardizzazione dei componenti. A partire dagli anni 2000 sono stati fatti numerosi investimenti legati alla costruzione di nuovi impianti di rifornimento ad idrogeno, tra i quali si citano i seguenti

- nel 2006 a Collesalvetti (LI), lungo la carreggiata nord della Firenze-Pisa-Livorno, è stata aperta la prima stazione Eni di distribuzione dell'idrogeno, nell'area di servizio Agip di Grecciano Sud, rimanendo attivo per la sola fase sperimentale. [6]



Figura 3.2.1: Distributore Agip “Multienergy” di Grecciano Sud a Collesalvetti (LI)

- nel 2007 a Valdrano (MN) venne avviato, grazie ad un sostanzioso finanziamento della Regione Lombardia e dall'Unione Europea, un distributore multienergy, considerato la punta di diamante del progetto Zero Regio, ove veniva prodotto idrogeno per autotrazione. Dopo la fase sperimentale terminata nel 2010, l'impianto ha subito numerose aperture e chiusure, fino al definitivo abbandono nel 2012, giacendo attualmente in uno stato di abbandono. [7]

Nel 2023 quattro sono le stazioni d'idrogeno lanciate ed attive sul territorio italiano:



Figura 3.2.2: Distributore idrogeno di Bolzano (BZ)

- due impianti di distribuzione da 350 bar sono dedicati al rifornimento di mezzi per il trasporto pubblico (Milano e Catania);
- due sono anche le stazioni di rifornimento adibite alle autovetture:

- nel 2014 è stato inaugurato a Bolzano Sud il primo impianto in Italia per la produzione, lo stoccaggio e la distribuzione di idrogeno verde, ossia generato con il solo utilizzo di fonti di energia rinnovabili. L'impianto, realizzato da Autostrada del Brennero è gestito dall'Istituto per Innovazioni Tecnologiche (IIT), è in grado di produrre 180 Nm³/h d'idrogeno, per un totale annuo di oltre 1,5 milioni di Nm³ di combustibile pulito, prodotto dalla centrale idroelettrica di Cardano. Il distributore di idrogeno ha la capacità di rifornire circa 15 autobus ad idrogeno al giorno con autonomia di 200-250 km o fino a 700 autovetture. [8]



Figura 3.2.3: Distributore idrogeno di Mestre (VE)

- nel 2022 a Mestre ha aperto il primo distributore d'idrogeno in ambito urbano, dotato di due punti di erogazione, con una potenzialità di oltre 100

kg/giorno, sufficienti per caricare autoveicoli in circa 5 minuti e autobus, ma anche innovativi e specifici apparati di sicurezza e antincendio; inoltre, tale stazione offre pure il rifornimento di carburanti tradizionali e per la ricarica elettrica, con una colonnina dotata di due postazioni che possono ricaricare contemporaneamente un veicolo in modalità fast e ultrafast. [9]

Grazie al contributo dato dal Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza (PNRR) da circa 103,5 milioni di euro fornito dallo Stato italiano, verrà creata un'importante rete di stazioni di rifornimento a idrogeno diffusa sul territorio nazionale, posizionando i distributori nelle principali zone strategiche per i trasporti stradali pesanti, come l'asse stradale del Brennero, del corridoio est-ovest da Torino a Trieste e dei corridoi europei TEN-T (le reti di trasporto trans-europee). Tale rete è formata da ben trentasei nuovi distributori che si aggiungono ai due già presenti a Bolzano e Mestre. [10]

3 Caratteristiche di sicurezza [11]



Figura 3.3.1: Jet fire d'idrogeno ed incendio di benzina a 3s (sx) e a 60s (dx) dopo l'iniziazione dell'incendio del veicolo

Ancor'oggi ci sono molte perplessità sugli aspetti di sicurezza legati all'uso dell'idrogeno, soprattutto a bordo di un veicolo. In generale, gli effetti dell'esplosione da idrogeno sono minori, rispetto a quelli generati dai combustibili fossili, a causa della diversa propagazione delle onde di pressione, in quanto le tecniche di protezione antincendio per i sistemi di alimentazione dei veicoli a idrogeno compresso si basano sull'esperienza maturata sui veicoli a gas. I serbatoi di idrogeno garantiscono una protezione dalle fiamme tramite dispositivi di sicurezza per la pressione (Pressure Relief Device, PRD) ad attivazione termica non richiudibili. I serbatoi vengono progettati secondo una procedura standardizzata ove il serbatoio è sottoposto ad una prova d'incendio la cui fonte è posizionata ad una lunghezza standard di 1,65 m; tale misurazione deriva da un test antincendio statunitense sviluppato negli anni '70 per l'applicazione a bombole composite per la respirazione dell'aria di dimensioni relativamente ridotte. Purtroppo, tale procedura è puramente arbitraria e fornisce risultati incoerenti, in quanto è inadeguato per i recipienti a pressione più grandi utilizzati come serbatoi di carburante a bordo di veicoli passeggeri, camion e, soprattutto, autobus di transito e non considera il possibile effetto degli incendi localizzati. Lo sviluppo di un test specifico, in cui un sistema di stoccaggio viene sottoposto a una fiamma diretta, può determinare se il sistema di combustibile è in grado di resistere a un tale incidente. I progettisti hanno a disposizione diverse strategie di protezione antincendio, in particolare:

- una rete di protezione formata da dispositivi a sorgente puntiforme su tutta la superficie del serbatoio;
- dei rivestimenti termicamente isolanti o schiuma incapsulante resistente al fuoco;
- un dispositivo fusibile progettato per condurre il calore a un dispositivo di sicurezza situato a distanza adeguata;

- i sensori commerciali che funzionano secondo diversi principi di rilevamento dell'idrogeno; tra di essi si citano quelli più utilizzati nel mercato attuale:
 - il sensore a microsferre catalitiche contiene tipicamente due fili di platino rivestiti da microsferre, una di rilevamento e una di riferimento, montate su un ponte di Wheatstone. Quando arriva il gas bersaglio, sulla perlina di rilevamento avviene una combustione catalitica che genera calore di combustione, causando un aumento della temperatura della perlina di rilevamento, la quale compensa anche l'umidità e gli effetti ambientali. In questo modo, la resistenza del filo di platino cambia causando lo sbilanciamento del ponte di Wheatstone e fornendo un segnale di uscita variabile con la concentrazione del gas target.
 - il sensore elettrochimico è costituito da tre elettrodi separati da una soluzione elettrolitica. Quando il gas target penetra nella barriera di diffusione del gas, raggiunge la superficie del primo elettrodo. In questo modo, avviene una reazione elettrochimica la quale libera elettroni che contribuiscono alla generazione di un segnale di uscita. Anche i sensori di conducibilità termica sono montati su un ponte di Wheatstone con due celle, una di misura e una di riferimento.
 - i sensori a metallo-ossido-semiconduttore (Metal-Oxide-Semiconductor-Sensors, MOSS) sono costituiti da tre strati sovrapposti: un substrato, solitamente di silicio, seguito da un sottile strato di ossido e infine da uno strato metallico sensibile. Il principio di funzionamento si basa sulla misurazione della variazione di capacità causata dai cambiamenti nelle caratteristiche del dispositivo MOS dovuti alla variazione dello strato sensibile in presenza del gas bersaglio. [12]

Gli standard di installazione dei sistemi di alimentazione dei veicoli a idrogeno devono richiamare l'attenzione sul potenziale d'eventuali incendi localizzati e raccomandare ai progettisti di prevenirli, cercando un attento equilibrio tra l'attenuazione dell'impatto delle fiamme sul serbatoio e la garanzia che i dispositivi di sicurezza non sia schermato.

CAPITOLO 4

Idrogeno: le sue applicazioni automobilistiche

1 Celle a combustibile (Fuel Cells)

1.1 Cenni storici

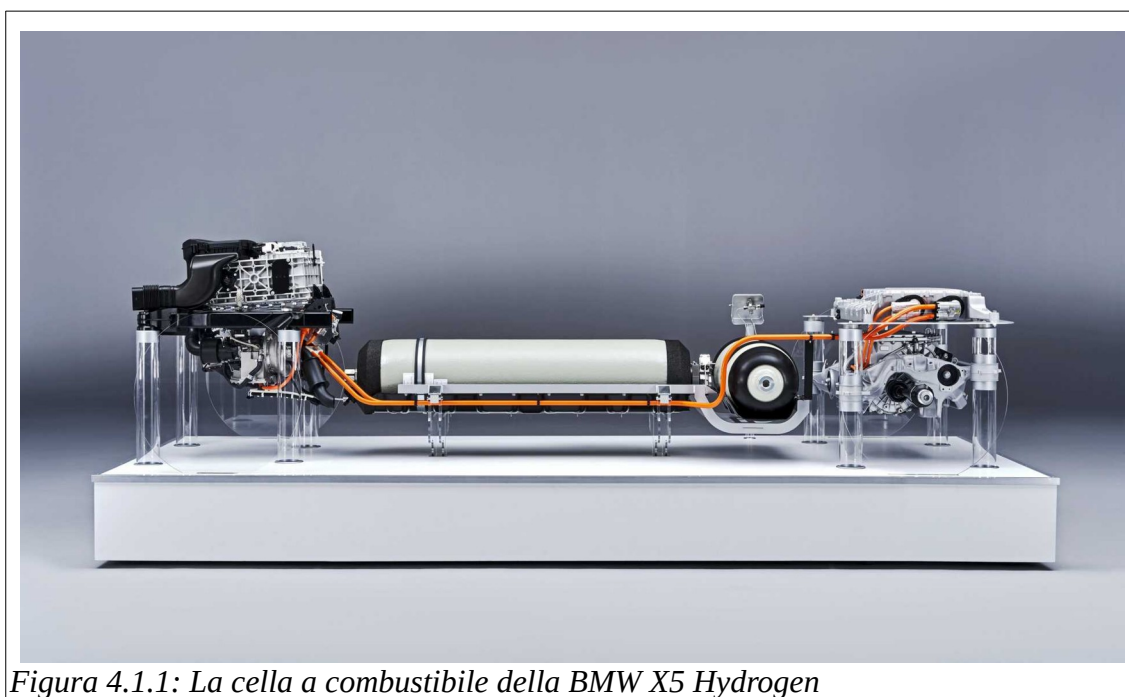


Figura 4.1.1: La cella a combustibile della BMW X5 Hydrogen

Una cella a combustibile è un dispositivo elettrochimico che consente la diretta trasformazione d'energia chimica in energia elettrica a temperatura costante dove l'idrogeno si combina con l'ossigeno per formare acqua. Questo principio di funzionamento fu scoperto nel 1839 dal fisico inglese Sir William Grove, il quale costruì la sua cella utilizzando due elettrodi di platino e acido solforico come elettrolita. Dopo quasi un secolo l'ingegnere Francis Th. Bacon sviluppò ulteriormente l'invenzione di Grove, prestando particolare attenzione alla morfologia degli elettrodi e al ruolo del catalizzatore nel promuovere i processi cellulari. Sviluppi tecnologici più recenti si sono verificati, prima negli anni '70, a seguito dei programmi spaziali in cui le celle a combustibile erano sistemi di energia elettrica essenziali per le principali missioni, come i programmi Gemini e Apollo, e più recentemente nel loro potenziale per la transizione energetica (ciclo d'idrogeno) e trasporti ambientalmente sostenibili (veicoli elettrici).



Figura 4.1.3: Mazda MX-5 NA Hydrogen Concept



Figura 4.1.2: General Motors Electrován

L'inizio del rapporto tra il mondo automobilistico e i trasporti con questo particolare elemento risale agli anni '60. In quel decennio, la General Motors sviluppò e lanciò il primo prototipo di automobile a celle a combustibile, l'Electrován, un veicolo con un carico utile molto ridotto nonostante la struttura della carrozzeria, con il pavimento posteriore completamente occupato da serbatoi di idrogeno e ossigeno e un sistema di pile a combustibile composto da 32 moduli. Si trattava di una tecnologia magistralmente avanzata per l'epoca, poiché le celle potevano produrre una potenza continua di 32 kW, con potenze di picco fino a 160 kW, consentendo al furgone di accelerare fino a 100 km/h in 30 s e raggiungere una velocità massima di 70 mph, circa 112 km/h, con un'autonomia tra i 200 e i 240 km. Il costo e la complessità della sua realizzazione hanno portato l'azienda ad abbandonare il progetto e il prototipo subito dopo la sua presentazione al pubblico come concept; malgrado tutte le limitazioni, tale progetto è considerato un diretto predecessore delle auto a idrogeno sul mercato [13]. Questo carburante “innovativo” resterà indietro nei seguenti vent'anni, per la comparsa dei motori diesel, considerati il nuovo carburante del futuro, fino al 1993, quando Mazda risollevò la tecnologia in analisi presentando la MX-5 NA, un prototipo di veicolo a idrogeno dotato di più celle a combustibile collegate in serie nel bagagliaio; quell'auto non entrò mai in produzione, ma fu utilizzata per sviluppare i nuovi modelli a idrogeno dell'azienda nei successivi dieci anni [14].

L'anno successivo la Daimler-Benz presentò al pubblico un veicolo sperimentale con motore elettrico a



Figura 4.1.4: Mercedes-Benz NECAR 1

celle a combustibile sviluppato in collaborazione con Ballard, inizialmente chiamato NECAR, “New Electric Car”, e poi ribattezzato NECAR 1 per distinguerlo dai veicoli di progetto successivi; questo veicolo è costruito sulla base di un furgone Mercedes-Benz MB 100, perché i gruppi e i serbatoi che compongono l'impianto di alimentazione occupano quasi l'intero bagagliaio. In questa prima versione, il sistema elettrico di pile a combustibile consente al veicolo di percorrere un massimo di 130 km con un pieno d'idrogeno, con una velocità massima di 90 km/h e una potenza di 30 kW (41 CV).



Figura 4.1.5: Mercedes-Benz NECAR 3



Figura 4.1.6: Mercedes-Benz NECAR 2

Tuttavia, il frutto della ricerca Mercedes-Benz evidenzia il potenziale della nuova tecnologia e la sua idoneità all'uso quotidiano. I passi successivi si susseguono rapidamente: nel 1996 viene presentato il NECAR 2 (45 kW/61 CV, 110 km/h, 250 km di autonomia) basato sulla Classe V, ove l'unità di celle a combustibile si trova sotto il corto cofano anteriore, mentre i serbatoi dell'idrogeno sono montati sul tetto, in modo da avere sei posti a disposizione per i passeggeri. Nel 1997 fu la volta del NECAR 3 basato sulla Classe A (45 kW/61 CV, 120 km/h, autonomia 400 km) in cui venne installato, per la prima volta a bordo della vettura, un reformer alimentato a metanolo per la produzione d'idrogeno. Basato sulla Classe A del 1999, il NECAR 4 (55 kW/75 CV, 145 km/h, 450 km di autonomia) offre maggior spazio per i cinque passeggeri e i loro bagagli visto che l'idrogeno, ora in forma liquida, si trova in un serbatoio cilindrico nella parte posteriore dell'auto. Il NECAR 4a ("a" sta per "advanced") si compie un passo decisivo verso la produzione in serie: dal 2000 è in sperimentazione in California con una tecnologia più avanzata in termini di efficienza e tre serbatoi di idrogeno pressurizzati



Figura 4.1.7: Mercedes-Benz NECAR 4

posteriori, dove 15 veicoli sono stati sottoposti a prove sul campo e test di guida intensivi in situazioni reali fino al 2003. Nel 2000 Mercedes-Benz presenta il modello NECAR 5 (55 kW/75 CV, 145 km/h, autonomia 400 km) laddove venne collocato un reformer d'idrogeno a bordo del veicolo, come nel NECAR 3. Qui, la tecnologia delle pile in esame è molto più compatta e leggera ed è alloggiata nella piattaforma a sandwich della Classe A, in modo



Figura 4.1.8: Mercedes-Benz NECAR 5

che la cabina sia completamente accessibile per passeggeri e bagagli. Il Mercedes-Benz NEBUS ("New Electric Bus") O 405 N lanciato nel 1997 ha introdotto per la prima volta la tecnica delle celle a combustibile nel settore dei veicoli commerciali, immagazzinando l'idrogeno in 7 serbatoi di alluminio ricoperti in fibra di vetro situati sul tetto; ciò è sufficiente a soddisfare le esigenze quotidiane dell'autobus, coprendo una distanza di 250 chilometri con un pieno d'idrogeno. Nel 2003 sono stati introdotti sul mercato in alcune metropoli europee i primi 30 autobus urbani con questo sistema e una potenza di 150 kW (204 CV). Successivamente questi autobus verranno introdotti anche in altre città del mondo. Nel 2001 Mercedes-Benz ha offerto una dimostrazione dell'utilizzo di questa tecnologia sul furgone Sprinter (55 kW/75 CV, 120 km/h, autonomia 150 km). Nel 2005, Mercedes-Benz ha presentato al 39° Motor Show di Tokyo la concept car F 600 HYGENIUS (85 kW/115 CV, 140 km/h, autonomia 400 km). La nuova cella a combustibile è significativamente più efficiente ed efficace, con dimensioni più ridotte (-40%) rispetto ai sistemi precedenti [15].



Figura 4.1.9: Honda FCX Clarity

Dopo innumerevoli esperimenti, nel 2007 anche la Honda presenta la sua prima generazione di automobili ad idrogeno, la FCX Clarity, una berlina dall'efficienza e dall'autonomia record a quei tempi di 270 miglia, ottenuta grazie ad una pila a combustibile da 100 kW, un motore elettrico da 95 kW e da un serbatoio di stoccaggio di gas

a idrogeno compresso ad una pressione di 5.000 psi [16]. Nel 2010, anche in Mercedes-Benz il sistema di propulsione a celle a combustibile debutta nella produzione di (piccola) serie. Da allora, la Classe B F-CELL (100 kW / 136 CV, 170 km/h, autonomia 385 km) viene impiegata

nell'uso quotidiano sia sul mercato americano che europeo; l'anno successivo questa macchina è protagonista della "Mercedes-Benz F-CELL World Drive", il primo giro del mondo con automobili dotate di sistema di propulsione a celle a combustibile. L'obiettivo dell'evento in questione è quello di sensibilizzare l'opinione pubblica sulla necessità di realizzare un'infrastruttura globale per l'idrogeno: uno step indispensabile per l'impiego diffuso di veicoli a celle a combustibile, quindi a zero emissioni locali; per lo scopo tre Classe B F-CELL attraversano 14 Paesi in quattro continenti, percorrendo complessivamente 30.000 km circa. Sempre nel 2011 Mercedes-Benz presenta il concept F 125! per il 125° compleanno dell'automobile. Cuore della trazione è un'evoluzione particolarmente performante del sistema di propulsione a celle a combustibile di Mercedes-Benz in abbinamento alla tecnologia ibrida plug-in. L'autonomia complessiva di questo sistema elettrico ibrido da 200 kW (272 CV) è di 1.100 km, 200 circa dei quali possono essere percorsi con la potente e compatta batteria ad alto voltaggio e 900 con la corrente proveniente dalle celle a combustibile. Impressionante è la velocità massima di 220 km/h [15].

Nel 2013, fa il suo ingresso sul mercato quella che viene attualmente considerata la prima auto di massa a idrogeno, la Hyundai iX35 FCEV, un modello che utilizza una cella a combustibile, necessaria ad alimentare un motore elettrico con potenza massima di 100 kW (136 CV), emettendo esclusivamente nell'ambiente vapore acqueo totalmente innocuo. L'idrogeno,



Figura 4.1.10: Hyundai iX35 FCEV

successivamente convertito in energia elettrica dalle pile, è stivato a una pressione di 700 bar in due serbatoi di 5,6 kg posti sotto il piano di carico, così da non togliere spazio a baule e abitacolo. L'autonomia dichiarata è di 594 chilometri con un pieno, mentre quella effettivamente misurata consente al veicolo di percorrere fino a 400 km con un pieno [17]. Il grande traguardo raggiunto da questa automobile ha permesso di aprire definitivamente la strada all'idrogeno in ambito automobilistico, in quanto iniziano a fiorire, in tutta Europa, i primissimi distributori, posti solitamente vicino a quelli per il metano, con possibilità di fare il pieno in pochi secondi.

Toyota, da sempre al lavoro per portare l'idrogeno sulla strada, nel 2014 lancia la Mirai Fuel Cell, la prima generazione della berlina costruita sul pianale della allora Toyota Prius, ma modificata per installare i serbatoi di idrogeno. Secondo le cifre diffuse dal Costruttore, la Mirai eroga una potenza massima di 114 kW (155 CV), grazie a un pacco di celle caratterizzato da numerose soluzioni innovative, come i canali di flusso 3D a maglia fine ad es., che hanno permesso di raggiungere una densità di potenza pari a 3,1 kW/L. A differenza delle Toyota a fuel cell che l'hanno preceduta, la Mirai è priva di umidificatore, adottando un nuovo sistema in grado di regolare la circolazione dell'acqua rilasciata in seguito alla produzione di elettricità per

controllare il volume dell'acqua sulle membrane elettrolitiche delle celle, ottenendo una pila ancora più efficiente delle precedenti versioni. Tra le peculiarità del veicolo, va segnalata la presenza di un nuovo convertitore di potenza particolarmente compatto, in grado di aumentare la tensione



Figura 4.1.11: Toyota Mirai prima generazione

del pacco celle fino a 650 V, permettendo così una miniaturizzazione del motore e del pacco stesso, oltre ad una ovvia riduzione dei costi. L'idrogeno, immagazzinato a 700 bar, è contenuto all'interno di due serbatoi (60 l l'anteriore, 62 il posteriore) con rivestimento tristrato in materiale composito: sviluppati per offrire la massima resistenza meccanica in caso d'urto, sono dotati di sensori che rilevano eventuali fuoriuscite di idrogeno, chiudendo immediatamente le valvole. Serbatoi e pacco celle, inoltre, sono protetti da strutture dedicate per l'assorbimento degli urti [18]. Attualmente, sono solo due le auto ad idrogeno commercializzate in Italia:



Figura 4.1.12: Toyota Mirai seconda generazione

- Il prezzo della Toyota Mirai di seconda generazione parte da 66.000 euro e il prezzo massimo è di 76.000 euro. Può fare rifornimento in non più di 5 minuti presso qualsiasi stazione di idrogeno aperta al

pubblico e ha un'autonomia di 650 km. Il suo design è filante e aerodinamico, ricorda le linee di una coupé, rendendola un modello di punta sotto ogni punto di vista, compreso quello della sicurezza. La Mirai ha infatti ottenuto il massimo punteggio (5 stelle) nel test Euro NCAP 2021. La potenza è di oltre 180 cavalli, utili a garantire adeguate prestazioni del veicolo. [19]

- La Nexo è la vettura a idrogeno di Hyundai, con un prezzo d'attacco di 77.900€ fino ai 80.900€ per la versione Xclass, dotata di 163 cavalli e 666 chilometri di



Figura 4.1.13: Hyundai Nexo

autonomia con un pieno di idrogeno. Ha un design gradevole, una grande capacità (461 litri, espandibile a 1466 litri quando completamente piegato) e una garanzia di 6 anni a chilometraggio illimitato. È al top sotto ogni punto di vista, sicurezza compresa. [20]

1.2 Principio di funzionamento e struttura [21]

Il principio di funzionamento di una cella a combustibile si basa sul processo di ossidazione dell'idrogeno necessaria a convertire l'energia chimica in energia elettrica senza incorrere nelle limitazioni imposte dal ciclo

di Carnot. Come è noto, l'efficienza massima di un motore termico (efficienza di Carnot, ϵ_{Carnot}) dipende dai valori estremi di temperatura, secondo la relazione:

$$\epsilon_{Carnot} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

dove

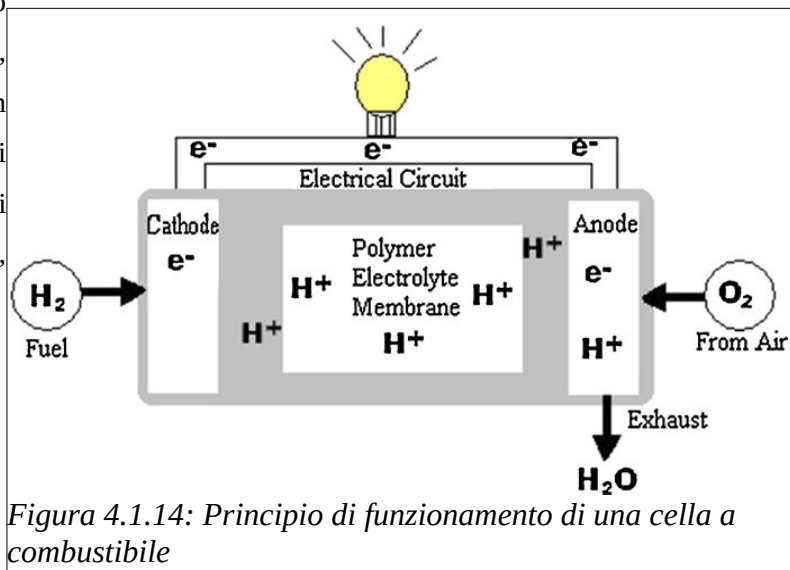


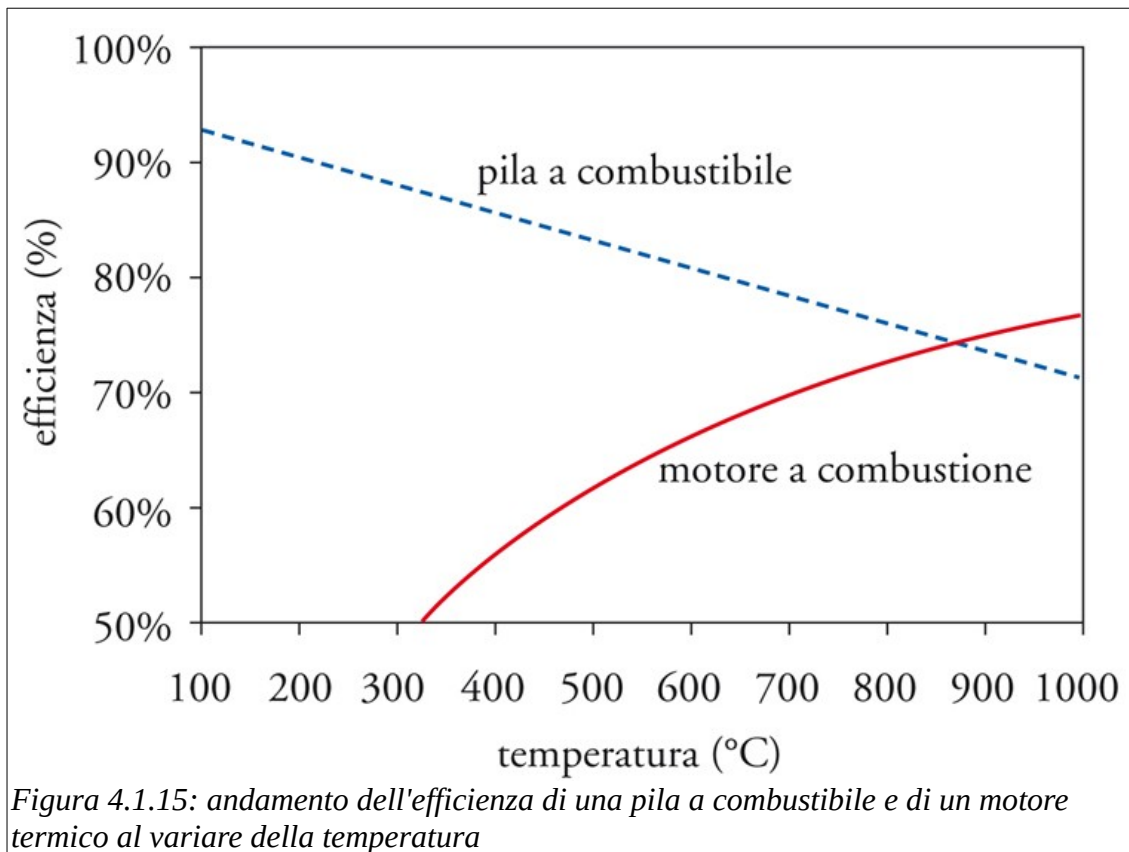
Figura 4.1.14: Principio di funzionamento di una cella a combustibile

- T_1 è il valore massimo della temperatura assoluta di operazione
- T_2 è il valore minimo.

Dalla precedente relazione s'intuisce che l'efficienza è pari a 1 solamente se T_2 è uguale allo zero assoluto, oppure se T_1 approssima un valore infinito, mentre non supera il 40% in condizioni normali. Invece l'efficienza di una cella a combustibile (ϵ_{therm}) è data dal rapporto tra la variazione di energia libera di Gibbs (ΔG) e la variazione di entalpia (ΔH) presente durante l'ossidazione del combustibile, secondo la relazione:

$$\epsilon_{therm} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

Il rapporto tra di esse permette di raggiungere valori doppi di efficienza rispetto a quelli ottenibili dal motore termico.



Osservando la figura 4.1.15 si confronti l'efficienza di una pila a combustibile, a idrogeno e ad aria, e di un motore termico, al variare della temperatura, assumendo un valore di T_2 pari a 25°C. Sapendo che ΔG diminuisce in modulo e ΔH rimane invariata all'aumentare della temperatura, l'efficienza della cella diminuisce al crescere della temperatura mentre l'opposto si verifica per il motore termico.; a temperature elevate, invece, l'efficienza del motore a

combustione supera quella della cella. La forza elettromotrice, f.e.m., o tensione a vuoto E di una cella a combustibile è espressa dall'equazione di Nernst:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} * P_{O_2}^{1/2}}$$

dove

- E_0 è il potenziale standard di cella, ottenuto quando reagenti e prodotti si trovano nel loro stato standard.

La precedente equazione mostra come E aumenti al crescere della pressione parziale del combustibile (per es., idrogeno, P_{H_2}) e dell'aria (P_{O_2}), mentre essa diminuisce all'aumentare della temperatura; inoltre risulta essere legata all'energia libera di Gibbs dalla relazione seguente:

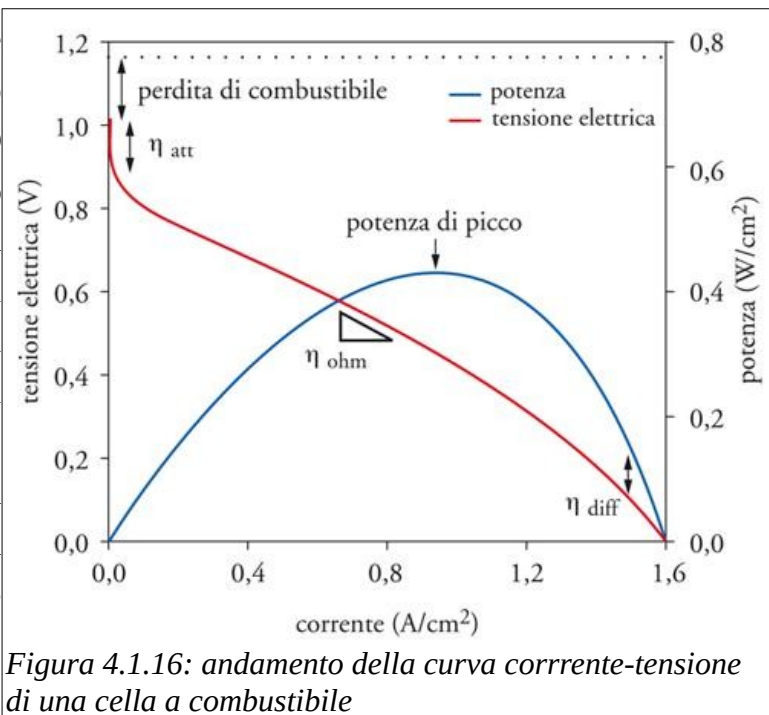
$$\Delta G = -nEF$$

dove

- n è il numero di elettroni coinvolti (2 nella reazione di interesse)
- F è la costante di Faraday ($96.495 \text{ C mol}^{-1}$).

Nel momento in cui prodotti e reagenti sono al loro stato standard a 298 K (H_2O liquida, H_2 e O_2 puri sotto pressioni unitarie), la variazione di energia libera di Gibbs, coincide con la variazione di energia libera standard (ΔG_0) ed è uguale a -237 kJmol^{-1} . Ciò determina che il potenziale di cella coincide con il potenziale standard (E_0), pari a 1,23 V.

Nella figura 4.1.16 s'illustra



un andamento tipico della curva corrente-tensione di una cella a combustibile; in condizioni di circuito aperto la corrente è nulla e la tensione è massima, uguale alla f.e.m., mentre alla

chiusura del circuito, il passaggio di corrente nella cella comporta a cadute irreversibili di potenziale, accompagnate da una progressiva diminuzione della tensione di cella V secondo la relazione:

$$V = E - \eta_{att} - \eta_{ohm} - \eta_{diff}$$

La precedente espressione mette in evidenza come V differisca da E per una serie di cadute di tensione:

- η_{att} , che identifica la tensione di attivazione, apparsa nella parte iniziale della curva a bassa corrente, legata ai processi anodici e catodici;
- η_{ohm} , che identifica la tensione ohmica, presente nella parte centrale della curva a media corrente, dovuta alla caduta di tensione iR a seguito del passaggio di elettroni e ioni attraverso i materiali, rispettivamente, elettrodi ed elettrolitici a resistenza finita;
- η_{diff} , che identifica la tensione di diffusione dovuta a limitazioni di trasporto di massa rilevate nella parte finale della curva ad alta corrente.

Il passaggio dei reagenti attraverso l'elettrolita ed una sua indesiderata ed eventuale conduzione elettronica rappresentano un'ulteriore perdita di tensione. Generalmente esse sono trascurabili, ma diventano importanti nel caso di celle funzionanti a bassa temperatura o di combustibile liquido, riducendo notevolmente la f.e.m.; ciò comporta ad una diminuzione dell'efficienza della cella, mutando le proprie condizioni di funzionamento, da ideali a circuito aperto a reali sotto carico, ove parte dell'energia libera viene dissipata in calore a causa delle resistenze installate al suo interno. Il rendimento di cella dipende anche da fattori legati a processi svolti dai suoi componenti ausiliari, come, ad es., quelli legati al pompaggio, al riscaldamento, al raffreddamento e alla compressione dei reagenti gassosi; nonostante tutto la sua efficienza rimane elevata, rappresentando uno dei suoi distintivi vantaggi. Uno degli aspetti fondamentali per minimizzare le sovratensioni è la scelta dei materiali utilizzati per la costruzione della cella e la sua geometria; ad es., si ricorre all'uso di un catalizzatore per accelerare le reazioni cinetiche e favorire quelle elettrodiche, poiché processi come l'ossidazione dell'idrogeno e la riduzione dell'ossigeno si sviluppano tramite fenomeni di adsorbimento-desorbimento su un substrato solido, in cui l'ossigeno o l'idrogeno ricevono o rilasciano elettroni. I catalizzatori più efficaci per il processo di ossidazione dell'idrogeno sono i metalli nobili quali il platino, il palladio o il rutenio, mentre per la riduzione dell'ossigeno possono essere usati, oltre al platino e al palladio, il nickel e i suoi ossidi ad alte temperature, ma il loro costo elevato influenza quello globale applicato alla cella. Un compromesso efficace tra l'efficienza e il costo è ottenuto

definendo la struttura degli elettrodi in modo che il catalizzatore sia progettato su un supporto dedicato finemente disperso, come il carbone a elevato sviluppo superficiale.

In figura 4.1.17 si osserva una configurazione elettrodica di una cella a combustibile, risaltando la fase intermedia realizzata tra la componente elettrolitica e quelle elettrodiche; in essa si evidenzia come il catalizzatore, di nanometriche dimensioni, venga disperso efficacemente sul substrato di carbone. Tale morfologico artificiale permette di ridurre al

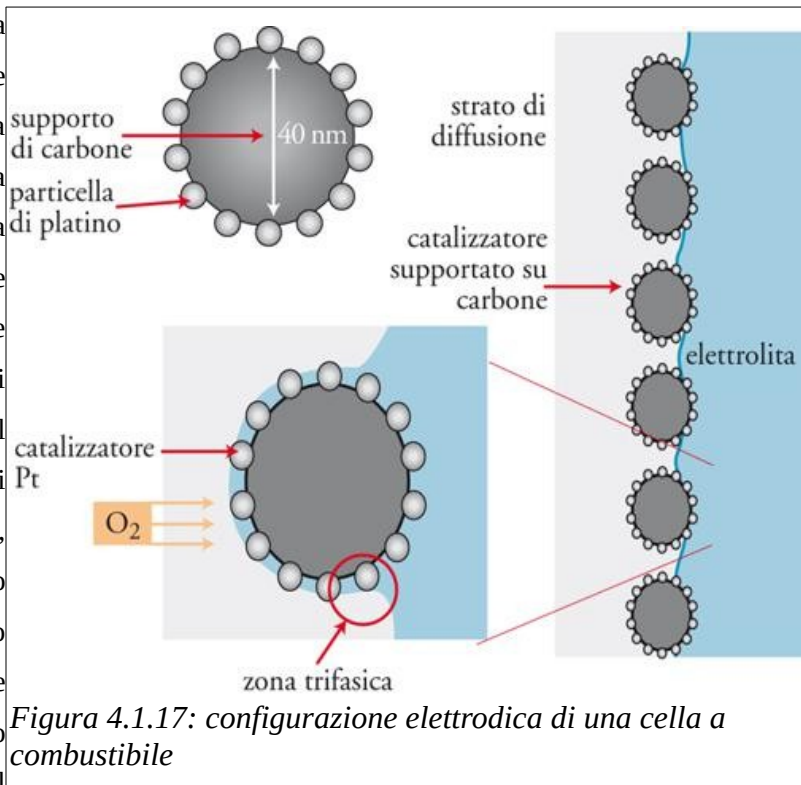


Figura 4.1.17: configurazione elettrodica di una cella a combustibile

minimo il carico del metallo prezioso, ad un valore tipico di $0,5 \text{ mg/cm}^2$, risparmiando sul costo dell'intera struttura elettrodica. Inoltre, poiché i diversi tipi di celle operano in un intervallo di temperatura ampio e compreso tra i 100°C e i 1000°C , viene diversificata la scelta del catalizzatore, passando dal platino per i regimi a bassa temperatura ai meno costosi composti di nickel per le celle ad alta temperatura. La prevenzione dalla contaminazione dell'elettrodo con impurezze che possono avvelenare il catalizzatore è essenziale per il buon funzionamento della cella; tale aspetto si presenta nelle celle alimentate da flussi gassosi ottenuti da processi di cracking o di reforming di composti chimici, come l'alcool o il metano, i quali forniscono miscele contenenti idrogeno ed altri componenti gassosi. Tra le sostanze dannose si citano i composti solforati e, soprattutto, il monossido di carbonio, la cui presenza, anche in piccole quantità, può degradare rapidamente il catalizzatore, in quanto la forza del legame Pt-CO è superiore a quella del legame Pt-H, consentendogli di legarsi tenacemente al platino, impedire l'adsorbimento di idrogeno, rendere inattivi i siti superficiali e ridurre drasticamente le sue prestazioni. L'efficace funzionamento della cella a combustibile comporta la realizzazione di un sistema elettrodico in grado di catalizzare l'ossidazione e/o la riduzione dei reagenti gassosi, garantendo il contemporaneo trasporto di elettroni nel circuito esterno e di ioni attraverso l'elettrolita. Il requisito è soddisfatto se l'elettrodo viene progettato in modo da assicurare il

trasporto dei reagenti gassosi nella zona dove avvengono i processi elettrochimici, favorendo contemporaneamente la fuoriuscita dei prodotti. La progettazione di questa zona “a tre fasi” è uno degli aspetti critici nel funzionamento di una cella, poiché il gas deve venire in contatto

- con il substrato solido, per garantire il contatto con il catalizzatore disperso sulla sua superficie in modo da favorire lo svolgersi delle reazioni elettrochimiche e il contemporaneo trasporto di elettroni nel circuito esterno;
- con l'elettrolita, per garantire il trasporto di ioni attraverso la cella.

La messa a punto di strutture porose, di carbone o di metallo (comunemente chiamate *gas diffusion layers*), è stata di fondamentale importanza per superare tale difficoltà, in quanto esse sono modellate con una rete di canali tale da distribuire efficacemente il gas in tutto l'elettrodo e favorire contemporaneamente il contatto tra i componenti delle tre fasi. I substrati di carbone poroso sono realizzati usando quali agenti leganti alcuni additivi plastici come il politetrafluoroetilene (PTFE), mentre il contatto esterno è assicurato da collettori di corrente costituiti da sottili fili metallici inglobati nella massa elettrodica; infine gli elettrodi metallici a struttura porosa sono preparati per sinterizzazione delle relative polveri.

Esistono due configurazioni di cella:

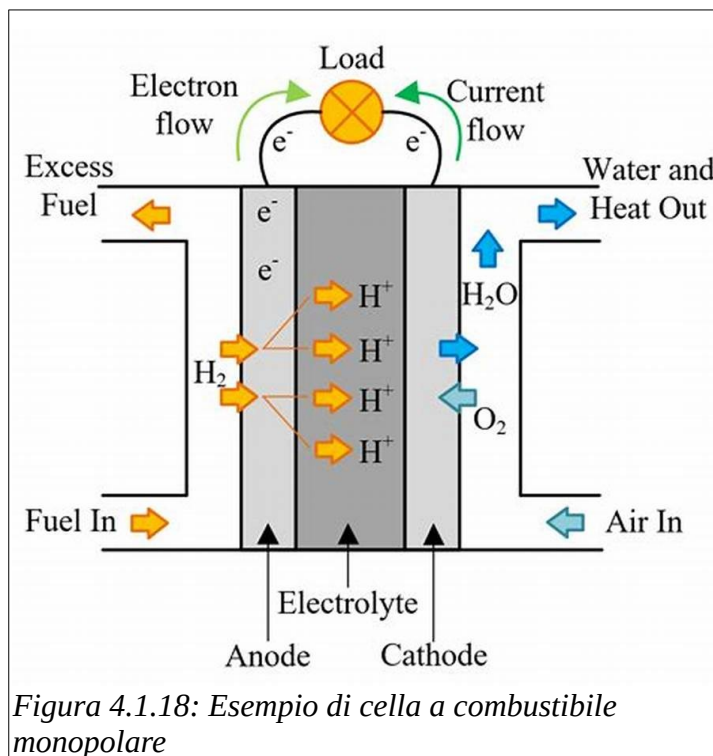
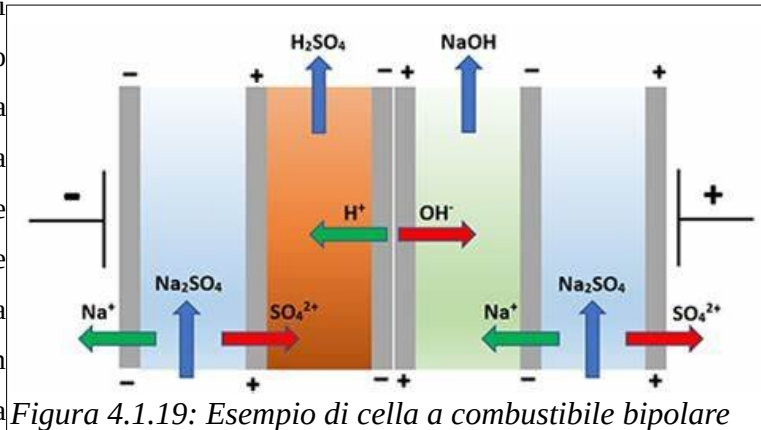


Figura 4.1.18: Esempio di cella a combustibile monopolare

- la cella monopolare è costituita da moduli (stack) progettati per garantire elevate correnti; i contatti esterni, necessari per raggiungere l'obiettivo desiderato, sono assicurati da puntali (tab) posti ai lati dei singoli elettrodi connessi l'uno all'altro. Per tale configurazione si preferisce utilizzare degli elettrodi metallici porosi, poiché un'efficiente raccolta di corrente richiede una conducibilità

elettronica elevata lungo tutto l'elettrodo.

- per lo sviluppo di moduli a elevato potenziale si sceglie la cella bipolare ove la connessione in serie degli elettrodi delle singole celle collega l'intera superficie di un catodo con quella



dell'anodo della cella successiva. I materiali a base di carbone poroso sono i preferiti per la configurazione in esame, in quanto certificano che il passaggio di corrente tramite gli elettrodi si raccolga lungo tutta la loro superficie, nonostante la loro conduttività ridotta.

1.3 Tipologie di fuel cells [21]

Vi sono varie tipologie di celle a combustibile, che differiscono per la temperatura d'esercizio e per il tipo di elettrolita usato. Una classificazione conveniente e comunemente accettata si basa sulla natura dell'elettrolita prescelto. Si possono distinguere, quindi, sei tipi di celle a combustibile:

- le celle a combustibile alcaline (Alkaline Fuel Cell, AFC);
- le celle a combustibile ad acido fosforico (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC);
- le celle a combustibile a membrana elettrolitica polimerica (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC);
- le celle a conversione diretta di metanolo (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC);
- le celle a carbonati fusi (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC);
- le celle a ossidi solidi (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC).

1.3.1 Celle a combustibile alcaline (AFC) [22]

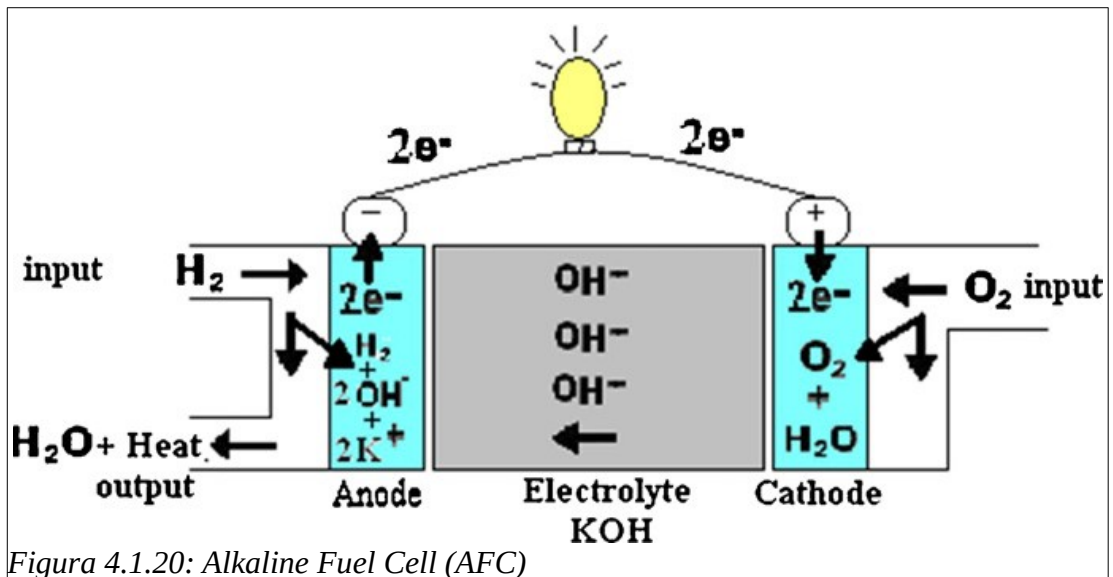


Figura 4.1.20: Alkaline Fuel Cell (AFC)

Uno dei principali problemi di questa cella è causato dall'intolleranza dell'elettrolita alcalino, costituito da una soluzione concentrata di idrossido di potassio (KOH), verso le impurezze acide, come il biossido di carbonio (CO₂), le quali possono formare carbonati che cadono sui pori degli elettrodi, bloccandone l'attività; ciò comporta l'utilizzo di un gas d'alimentazione (idrogeno e ossigeno) ad elevata purezza per il corretto funzionamento della cella.

I meriti di un'AFC si ritrovano

- nel funzionamento a basse temperature
- nel potenziale elevato
- nella lunga vita operativa.

Tali vantaggi hanno portato alla NASA a scegliere questa tipologia di celle in alcune delle sue missioni spaziali più importanti, come il programma Apollo e le missioni Shuttle, ove costo e ingombri erano considerati fattori critici, garantendone il loro successo, ma trovano limitate applicazioni in sistemi a terra, a causa dei propri difetti.

1.3.2 Celle a combustibile ad acido fosforico (PAFC) [22]

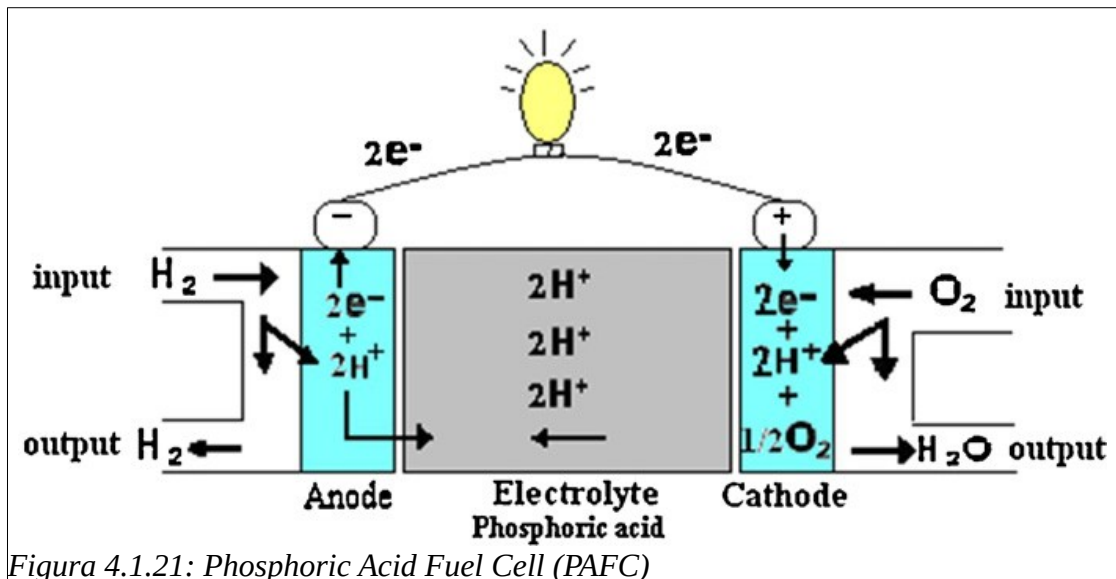


Figura 4.1.21: Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)

Essa è composta da elettrodi di carbone a sviluppo superficiale elevato, con particelle di platino disperse e fungenti da catalizzatore, tenute assieme da un legante a base di PTFE a contatto con una soluzione elettrolitica di acido fosforico (H_3PO_4) fortemente concentrata e immobilizzata in uno strato poroso di carburo di silicio (SiC) posto tra gli elettrodi. Complessivamente il processo elettrochimico prevede, ad una temperatura attorno ai $200^\circ C$ e con produzione di vapore acqueo, la riduzione dell'ossigeno al catodo, l'ossidazione dell'idrogeno all'anodo e il trasporto di ioni H^+ attraverso l'elettrolita.

Ciò assicura alcuni vantaggi, come

- il funzionamento con aria a pressione atmosferica
- una buona tolleranza alle impurezze, consentendo l'utilizzo di miscele di gas naturali, ottenute da processi di reforming del metano in corrente di vapore, come combustibile.

Nei sistemi PAFC l'unità di lavoro è costituita dalla cella a combustibile e da varie unità in serie tra le quali:

- un processore per il combustibile, utile a rimuovere le specie contaminanti che avvelenano il catalizzatore,
- un'unità di reforming, ove il combustibile riformato è mescolato al vapore e passando su catalizzatore è scisso in idrogeno e diossido di carbonio,
- degli scambiatori di calore o dei convertitori di tensione DC-AC dedicati a disperdere l'elevato calore prodotto.

Tali celle sono principalmente usate per lo sviluppo di impianti di produzione d'energia elettrica in case private o in edifici pubblici, ma vengono installate anche su autobus e camion a fini dimostrativi, in quanto la loro configurazione a multi unità fornisce un'efficienza d'energia elevata.

1.3.3 Celle a combustibile a membrana elettrolitica polimerica (PEMFC) [22]

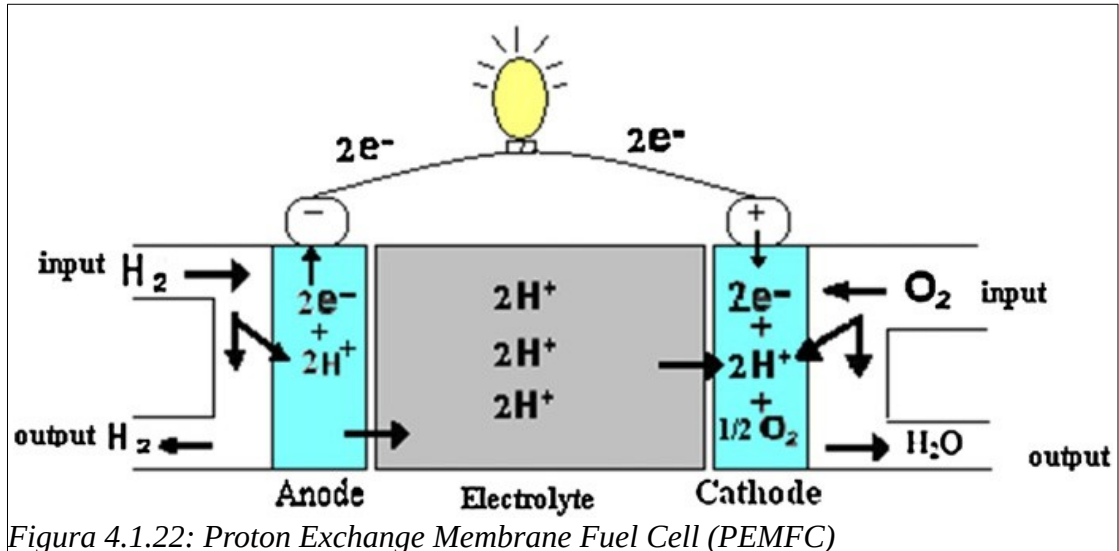


Figura 4.1.22: Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)

L'elettrolita è il peculiare elemento del tipo di cella in esame ed è composto da una membrana polimerica a conduzione protonica fatta di Nafion, un polimero dell'acido perfluorosolfonico, ricavato da un'ossatura di Teflon con catene laterali fluorocarboniche e terminanti nel gruppo solfonico acido. La conducibilità protonica del polimero cresce generalmente con il livello d'idratazione grazie ad un meccanismo ove il protone migra con le molecole d'acqua tramite consecutive creazioni di legami a idrogeno; raggiunto il grado d'idratazione massimo, esso presenta un valore sufficientemente elevato, tale da utilizzarlo come separatore in una pila a combustibile senza evidenziare cadute di tensione eccessive.

I pregi di queste membrane sono elencate di seguito:

- l'affinità elettronica elevata dell'atomo di fluoro la quale fornisce notevole conducibilità al sistema, visto il contemporaneo legame tra l'atomo di carbonio e il gruppo SO_3^- ,
- la forte stabilità dei gruppi CF_2 che garantisce la durata operativa.

Il loro costo elevato cozza con i vantaggi definiti poc'anzi, costringendo le aziende ad un'attività di ricerca e sviluppo intensa e mirata alla progettazione di membrane basate su strutture chimiche differenti oppure ricavate da procedure di sintesi diversi. Per le celle in analisi, esse sono gli elettroliti preferiti in quanto l'idrogeno è ossidato all'anodo con

formazione di protoni, i quali vengono trasportati attraverso la membrana fino a raggiungere il catodo, dove si combinano con l'ossigeno per formare acqua.

Gli elementi di spicco necessari ad assicurare un'efficace funzionamento di tale cella sono i seguenti:

- una membrana compresa tra la componente elettrolitica e quella elettrodica, detta MEA (Membrane Electrode Assembly), la quale consente il contatto del catalizzatore sia con il conduttore elettronico (carbone) che con la membrana a conduzione ionica,
- il controllo della pressione dei gas di alimentazione e della temperatura d'esercizio, che non deve superare i 100°C per non danneggiare le proprietà conduttrici della membrana,
- la completa rimozione di impurezze di CO nel combustibile d'ingresso, in modo da prevenire gli effetti di avvelenamento del catalizzatore di platino.

Diverse case automobilistiche negli Stati Uniti, in Giappone e in Europa stanno realizzando veicoli elettrici dimostrativi alimentati con questo tipo di celle, in quanto esse stanno assumendo un ruolo chiave nei piani di sviluppo dei costruttori, grazie all'evoluzione della loro struttura e del miglioramento seguente delle prestazioni.

1.3.4 Celle a combustibile a metanolo diretto (DMFC) [22]

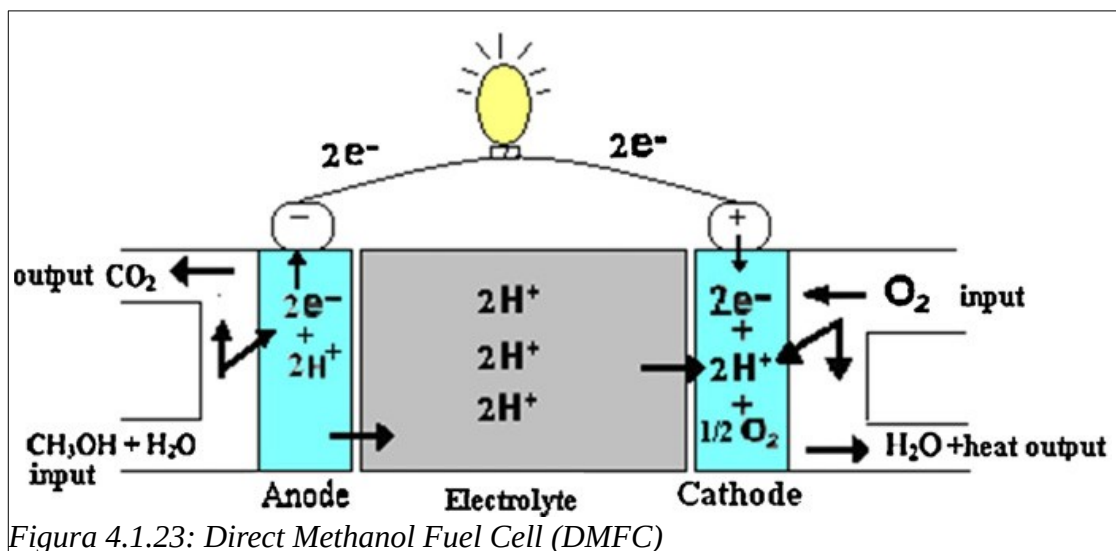


Figura 4.1.23: Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)

La possibilità di alimentare con metanolo una PEMFC permette ad essa di funzionare come una cella a combustibile a metanolo diretto. Con essa decade l'esigenza del reforming del combustibile, poiché il metanolo viene ossidato a diossido di carbonio direttamente all'anodo, mentre l'ossigeno è ridotto ad acqua al catodo. L'alimentazione da metanolo e le medio-basse temperature d'esercizio rendono allettanti le installazioni delle celle in esame a bordo dei veicoli

elettrici, poiché si evita l'installazione di un sottosistema di trattamento del combustibile atto a ricavare idrogeno. Tuttavia, lo sviluppo pratico di queste pile è limitato da due fattori operativi importanti:

- la lentezza e la complessità del processo d'ossidazione del metanolo, con successive notevoli perdite d'efficienza coulombica, anche se sono stati raggiunti alcuni nuovi progressi grazie all'utilizzo di leghe catalitiche formate dal 50%Pt-50%Ru
- l'attraversamento del metanolo nella membrana perfluorosolfonica durante la migrazione metanolo dall'anodo al catodo (*methanol crossover*), provocato dalla permeabilità della membrana sia all'acqua che al metanolo stesso; il suo trasporto al catodo riduce il rendimento della cella abbondantemente, per le perdite di conversione e la depolarizzazione degli elettrodi. Ciò porta a dirigere gli attuali sforzi superiori di ricerca e sviluppo delle pile verso la creazione di nuovi separatori elettrolitici a membrana che bloccano il passaggio del metanolo.

1.3.5 Celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) [22]

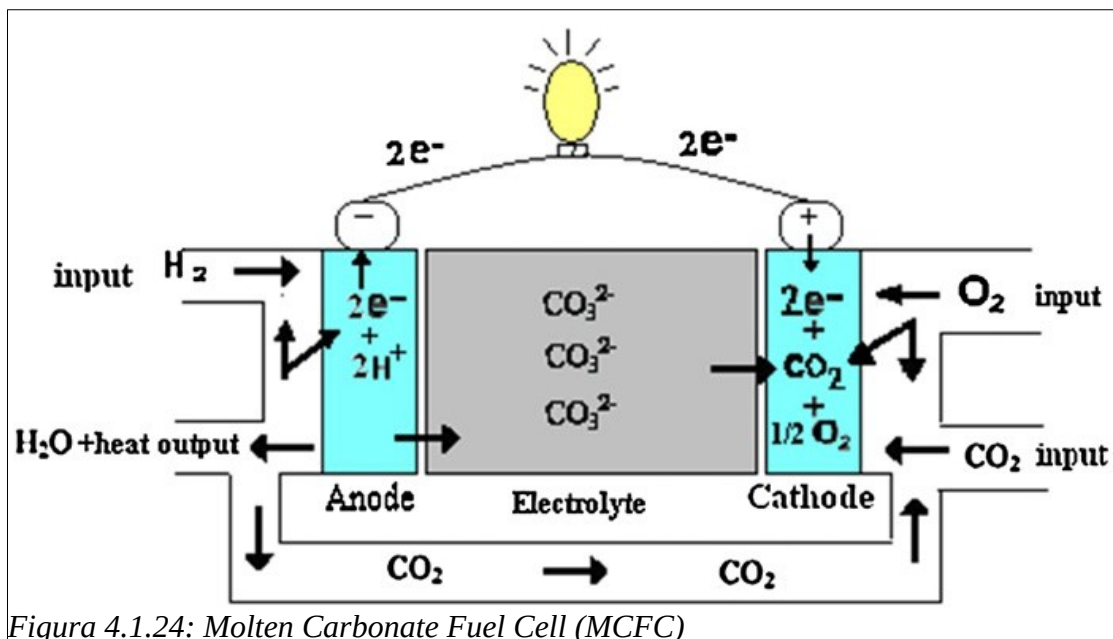


Figura 4.1.24: Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)

La cella a carbonati fusi è l'unica tra di esse che sfrutta un elettrolita di sale fuso compressa tra anodi e catodi porosi e supportata da una matrice ceramica, ad una temperatura operativa di $650^\circ C$ per mantenere l'elettrolita allo stato liquido; di conseguenza tale pila dev'essere dotata di un regolatore di temperatura stabile a definire il suo corretto funzionamento impedendo all'elettrolita un congelamento o una vaporizzazione intensiva nei casi estremi. Al contrario delle altre celle a combustibile, essa è generalmente dotata di un dispositivo di trasferimento di CO_2 in quanto l'idrogeno è prodotto per gassificazione del carbone durante il processo anodico;

infatti è di prassi che, dopo aver completato la combustione, una parte dei gas d'uscita all'anodo viene immesso nel flusso dei gas d'ingresso al catodo dando origine al vapore acqueo, prodotto dell'ossidazione dell'idrogeno all'anodo della cella, quindi il gas anodico dell'uscita presenta un maggior contenuto d'acqua rispetto ai gas d'ingresso, la cui pressione parziale maggiore porta ad una riduzione ulteriore sia della tensione che del rendimento della cella. Questa perdita di efficienza è una parte delle perdite di Nernst, le quali sono dovute a variazioni della composizione del gas causate dai processi elettrochimici; infine la durata del funzionamento di questa cella è condizionata dai fenomeni di corrosione associati all'ambiente aggressivo dell'elettrolita a carbonati fusi, specialmente nella sua struttura a moduli.

1.3.6 Celle a combustibile a ossidi solidi (SOFC) [22]

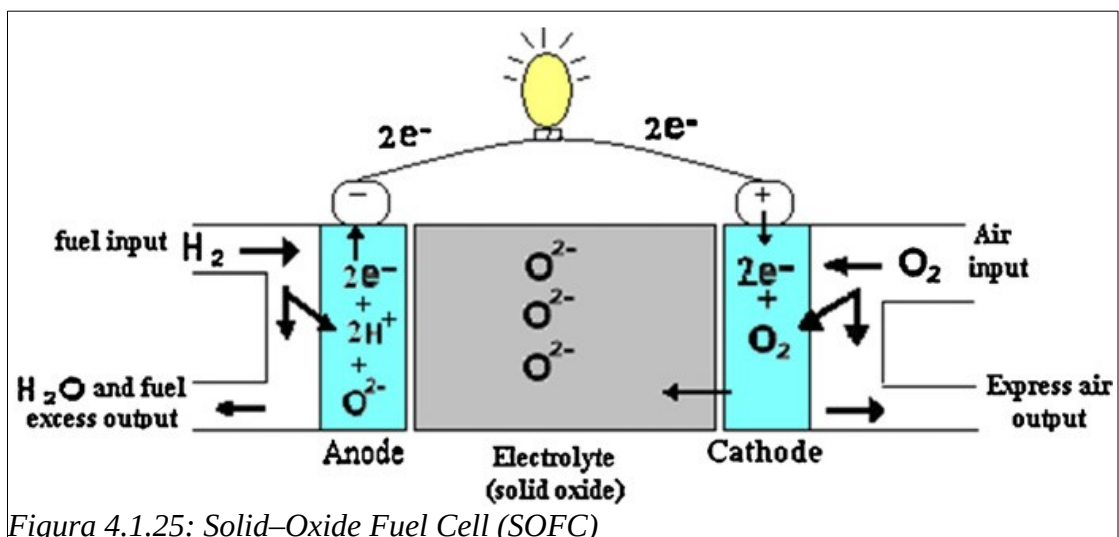


Figura 4.1.25: Solid-Oxide Fuel Cell (SOFC)

Esso è un dispositivo allo stato solido, operante ad una temperatura attorno ai 1000°C, in modo tale da consentire di raggiungere valori di conducibilità simili a quelli delle soluzioni liquide, la cui struttura è composta da due elettrodi porosi separati da un'elettrolita denso di YSZ (Yttria Stabilized Zirconia) un materiale ceramico a base di ossido di zirconio (ZrO_2) con un piccolo drogaggio di ossido di ittrio (Y_2O_3), considerato l'elemento chiave della cella; questo viene predisposto in un film sottile atto a conservare un basso valore di resistenza nella cella. La sua temperatura operativa rilevante permette di ricavare un rendimento di conversione notevole anche con l'uso di catalizzatori e di materiali elettrodi non particolarmente costosi (generalmente, il nickel per l'anodo e un ossido di lantanio e manganese drogato con elementi alcalini e terre rare per il catodo). L'alta temperatura di esercizio è il fattore critico di tale pila, in quanto essa presenta una ridotta compatibilità dei componenti per i coefficienti di espansione termica diversi, condizionando la geometria della cella e la scelta dei materiali di supporto. Per i sistemi in esame è possibile selezionare due tipiche tipologie diverse:

- Nella geometria tubolare gli elementi della cella sono collocati in strati sottili su un catodo tubolare formato solitamente da un film poroso sinterizzato a base di manganite di lantanio drogata con stronzio; l'elettrolita è composto da uno strato di YSZ (depositato elettrochimicamente da fase vapore), mentre l'anodo è costituito da un film di Ni/YSZ.
- Nella geometria planare la componentistica della pila è costruita in lastre piane e sottili ove l'elettrolita denso a base di YSZ è preparato per deposizione chimica da fase vapore o su nastro, oppure per sinterizzazione delle polveri, mentre gli elettrodi sono eseguiti tramite vaporizzazione termica o per stampaggio su lastra.

Solitamente si preferisce adottare la configurazione bipolare per entrambe le tipologie, utilizzando, come materiale di interconnessione elettronico, un ossido di cromo e lantanio drogato con magnesio. Tenuto conto delle loro operative condizioni, le celle a ossido solido attualmente appaiono principalmente adatte per impianti di produzione dell'energia localizzati, con apprezzate sperimentazioni per la produzione di moduli operativi in Giappone, in Europa e negli Stati Uniti. La verifica di un'ampia vita d'esercizio e l'abbattimento dei costi di fabbricazione delineano gli obiettivi per arrivare alla commercializzazione delle pile in analisi.

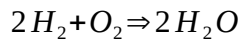
2 Motori endotermici



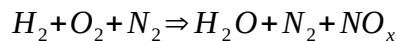
Figura 4.2.1: Esempio di motore endotermico ad idrogeno

Per l'utilizzo dell'idrogeno nel mondo veicolare il motore a combustione interna ne rappresenta la soluzione più semplice. Qui l'idrogeno viene utilizzato al posto della benzina, emettendo

vapore acqueo dallo scarico anziché anidride carbonica e altri inquinanti. In linea teorica la combustione avviene con la reazione seguente:



Nella realtà non è l'ossigeno puro che reagisce con l'idrogeno, ma l'aria atmosferica prelevata dall'ambiente contenente l'azoto; di conseguenza si produce una piccola percentuale di ossidi di azoto, a seconda del rapporto stechiometrico, del regime di rotazione del motore e della durata dell'accensione con la seguente reazione:



L'elevata temperatura d'autoaccensione dell'idrogeno permette di scegliere alti rapporti di compressione, fino a 34:1, fornendo dei miglioramenti significativi dell'efficienza e un rendimento superiore a quello della combustione di benzina. Per utilizzare l'idrogeno nei motori a combustione interna tradizionali è necessario effettuare delle modifiche ad essi. L'elemento in cui s'interviene è il sistema di iniezione per i seguenti motivi:

- l'idrogeno ha una minore densità energetica per unità di volume rispetto alla benzina e il suo utilizzo come combustibile porta ad una riduzione della potenza del motore;
- la velocità di fiamma nella combustione dell'idrogeno è tale da avvicinare il processo al ciclo termodinamico ideale, garantendo il massimo rendimento;
- la miscela può accendersi prematuramente o causare ritorni di fiamma, perché l'idrogeno ha una bassa energia di ignizione e le temperature sviluppate nel processo sono sufficienti a provocare l'ignizione prematura della miscela in condizioni pericolose e non controllate.

Le possibili soluzioni sono queste:

- l'iniezione centrale, mediante carburatore; essa è la tecnica più semplice e antica per fornire carburante a un motore. Il principale vantaggio di questo sistema è che, quando si usa l'idrogeno come carburante, la sua pressione non deve essere così elevata come con altri metodi, consentendo una facile conversione di un motore a benzina standard in uno ad idrogeno o benzina-idrogeno. Lo svantaggio di tale tecnica è che il volume occupato dal carburante è pari a circa l'1,7% della miscela e, di conseguenza, ciò comporta una perdita di potenza di circa il 15%. Maggiore è la quantità di miscela idrogeno-aria nel collettore, maggiore è la probabilità di accensione prematura.

- l'iniezione laterale, mediante luce d'immissione; con tale meccanismo, l'idrogeno combustibile viene iniettato nel condotto da iniettori controllati meccanicamente o elettricamente dopo l'inizio della corsa di aspirazione. Per un controllo preciso della fasatura e della durata dell'iniezione a regimi elevati, si preferiscono gli iniettori elettronici. Allo stesso tempo, l'aria viene fornita separatamente durante la corsa di aspirazione per diluire i gas residui caldi. Questo riduce la temperatura nella camera di combustione del motore. Inoltre, quando c'è meno gas (idrogeno o aria) nel collettore di aspirazione, è meno probabile che si verifichi un'accensione prematura. Tuttavia, se si verifica, è meno violenta. Questo metodo garantisce una pressione dell'impianto di aspirazione generalmente più elevata rispetto ai sistemi a carburatore o a iniezione centrale, ma inferiore a quella dei sistemi a iniezione diretta. Un sistema di iniezione a volume costante (Constant Volume Injection, CVI) utilizza dispositivi meccanici a camme per determinare la tempistica dell'iniezione di idrogeno in ciascun cilindro, fornendo una frequenza di iniezione costante e una pressione del canale d'alimentazione variabile. Il sistema di iniezione elettronica del carburante (Electronic Fuel Injection, EFI) distribuisce l'idrogeno a ciascun cilindro tramite singoli iniettori elettronici di carburante (valvole solenoidi) collegati a un canale d'alimentazione comune, dando al sistema una frequenza di iniezione variabile e una pressione del canale d'alimentazione costante.
- l'iniezione diretta; essa usa una miscelazione diretta effettuata all'interno della camera di combustione, durante la fase iniziale di compressione a basse pressioni, oppure durante il passaggio, effettuato ad alta pressione, tra la fase di fine compressione e quella di accensione-espansione; infatti, iniettando acqua vaporizzata nel collettore di aspirazione o direttamente nel cilindro s'elimina il rischio di flash back e della detonazione, consentendo un aumento del rapporto di compressione e della potenza fornita da tali motori, migliorando il loro rendimento.
- l'iniezione continua, o criogenico, viene effettuata a monte della valvola di aspirazione del motore e s'ottiene o per vaporizzazione dell'idrogeno liquido o per l'iniezione temporizzata di idrogeno gassoso a temperatura ambiente. [23]

In questo periodo storico il mercato dei motori ad idrogeno è fortemente limitato da alcune criticità, come:

- le difficoltà di progettazione
- i costi proibitivi

- la mancanza di normative di omologazione
- l'assenza di infrastrutture dedicate come officine specializzate e reti di distribuzione.

I primi a credere a tale tecnologia fu la BMW, i cui primi esperimenti risalgono al 1979, quando la casa automobilistica lanciò il modello 520h basato sulla BMW Serie 5 E12. La berlina poteva essere alimentata al tempo stesso con



Figura 4.2.2: BMW 520h

benzina o con idrogeno liquido, utilizzando una serie di serbatoi criogenici, super isolati e stivati sul bagagliaio, per lo stoccaggio del carburante a idrogeno ed era dotata di un motore da 3,5 litri. Nel corso degli anni la BMW proseguì lo studio e il sviluppo di tale tecnologia i cui esperimenti culminarono con la Hydrogen 7, una vettura con motore a combustione interna ad idrogeno a produzione limitata costruita dal 2005 al 2007. Sull'auto era installato un motore V12 da 6 litri modificato in modo tale da bruciare idrogeno e benzina con due distinti serbatoi garantiscono un'autonomia di quasi 700 chilometri, di cui 500 grazie a 74 litri di benzina e circa 200 con otto chili di idrogeno allo stato liquido stipati in un grande serbatoio bilaterale e isolato.



Figura 4.2.3: BMW Hydrogen 7

L'idrogeno veniva iniettato direttamente sulla benzina tramite degli iniettori, sviluppati da HOERBIGER, ad una pressione di 300 bar. Ai tempi, la BMW Hydrogen 7 è stata la più promettente auto a idrogeno di serie mai costruita. L'esperienza di BMW sui veicoli a combustione interna ad idrogeno si è conclusa a

causa della mancanza di sostegno, o meglio del boicottaggio, da parte dei politici. Mentre BMW dichiarava che l'Hydrogen 7 è a emissioni zero, l'agenzia per la protezione dell'ambiente

statunitense (Environmental Protection Agency, EPA) non era d'accordo con tale affermazione in quanto, anche se non è stato menzionato pubblicamente, essa ha affermato che il motore, essendo a combustione interna, necessitava di lubrificazione per il suo funzionamento; ciò significava che piccole particelle di olio potevano entrare nella camera di combustione ed essere emesse nell'atmosfera perché le parti mobili di un motore, come i pistoni e le valvole, non sono perfettamente perfettamente aderenti a gas e olio, a causa delle distanze tra esse. Tuttavia, nonostante il consumo di olio nei moderni motori delle autovetture è limitatissimo (inferiore allo 0,05%), l'Hydrogen 7 non è stato riconosciuto come un veicolo a emissioni zero quando si utilizza l'idrogeno e BMW ha abbandonato il progetto, in quanto delusa da come l'EPA abbia valutato negativamente ed erroneamente il suo esperimento [24]; infatti, nella primavera del 2008, due veicoli dimostrativi BMW Hydrogen 7 Mono-Fuel sono stati testati presso l'Advanced Powertrain Research Facility (APRF) dell'Argonne National Laboratory. A causa dei bassi livelli di emissioni previsti e del complesso sistema di stoccaggio dell'idrogeno a bordo, è stato necessario aggiornare le apparecchiature e il sistema di campionamento per consentire una determinazione accurata delle emissioni del veicolo e del consumo di carburante. I due veicoli sono stati testati sia sul ciclo FTP-75 con avviamento a freddo sia sul ciclo autostradale, ottenendo un risparmio di carburante di 3,7 kg di idrogeno per 100 km sul ciclo FTP-75 e di 2,1 kg di idrogeno per 100 km sul ciclo autostradale. Questi valori equivalgono a un consumo di benzina di 17 miglia per gallone (mpg) e 30 mpg rispettivamente. I risultati sulle emissioni nel ciclo FTP-75 hanno mostrato livelli di emissione di 0,0008 g/mi di ossido nitrico (NO_x), 0 g/mi di idrocarburi non metanici (NMHC) e 0,003 g/mi di monossido di carbonio (CO). Questi valori e livelli di emissioni veicolo a bassissime emissioni (Super Ultra Low Emissions Vehicle, SULEV) equivalgono al 3,9% per gli NO_x, allo 0% per gli NMHC e allo 0,3% per il CO, rendendo il veicolo dimostrativo BMW Hydrogen 7 Mono-Fuel l'auto con motore a combustione più pulita testata all'APRF di Argonne [25]. La sfortunata affermazione sbagliata ha determinato la generale perdita di interesse nei confronti di questa tipologia di motori da parte delle case automobilistiche che si è protratta fino a oggi. Toyota ha recentemente deciso di esplorare un nuovo approccio a questo tipo di motore e di sviluppare un motore a combustione interna convenzionale che funziona al 100% con idrogeno invece che con benzina, grazie ad una collaborazione con BMW iniziata nel 2011. Questo sviluppo si basa sul motore a tre cilindri 1.6 litri turbo G16E-GTS già visto sulla Yaris GR, considerato come il tre cilindri di serie più potente al mondo, che eroga 260 cavalli nella versione a benzina [26]. La Toyota ha iniziato a utilizzare questa soluzione nel motorsport; in particolare nella GR Yaris H2, che è stata presentata come apripista al campionato mondiale di rally (World Rally Championship, WRC)

in occasione del Rally di Ypres 2022 [27], e sulla Corolla Sport del team Orc Rookie Racing alla Super Taikyu, la massima competizione di endurance asiatica dedicata ai modelli di produzione.



Figura 4.2.4: Toyota Yaris H₂

Con quest'ultima vettura, la casa automobilistica ha accettato l'enorme sfida di competere in una gara di resistenza di 24 ore (la 24h del Fuji a maggio 2021). A solo un mese dall'annuncio ufficiale della competizione, gli ingegneri Toyota avevano pochissimo tempo per iniziare a sviluppare una tecnologia rimasta sospesa

per molti anni; sebbene Toyota abbia iniziato lo sviluppo di tali motori nel 2016, la transizione dalla miscela 50% benzina 50% idrogeno al solo idrogeno è cominciata solo pochi mesi prima della gara. Ciò ha portato la stessa competizione a fungere da primo test, con molteplici risultati; in 24 ore l'auto è stata guidata per 12 ore durante i quali sono stati percorsi 1500 km, mentre le restanti 12 ore sono state suddivise in 8 ore dedicate a riparazioni e controlli e 4 ore ai 35 rabbocchi di combustibile. Considerando che la vettura è realizzata partendo da componenti già esistenti, come i serbatoi derivati dalla Mirai, Il risultato è soddisfacente; inoltre le 8 ore di ispezioni e riparazioni hanno confermato l'affidabilità dei sistemi di sicurezza utilizzati e l'affidabilità della componentistica sfruttata oltre la loro destinazione d'uso. L'auto da corsa

soddisfaceva tutti gli standard di sicurezza del motorsport, ma apriva anche nuovi campi di ricerca, come le coperture in fibra di carbonio progettate e testate per proteggere i serbatoi da possibili schegge e brandelli. L'auto utilizzava anche sensori per la presenza d'idrogeno, con l'aiuto dei quali venivano rilevate eventuali perdite



Figura 4.2.5: Toyota Corolla Sport

brevissimo tempo. Infine, lo stesso CEO della Toyota Akio Toyoda ha guidato l'auto durante la gara per dimostrarne la sua sicurezza [28].



Figura 4.2.6: Motore Toyota V8 ad idrogeno in collaborazione con Yamaha

Nel febbraio 2022, il progetto di Toyota ha intrapreso una strada più estrema, lanciando un V8 progettato in collaborazione con Yamaha. Il punto di partenza dell'ambizioso progetto è il 5.0 V8 aspirato alloggiato nella Lexus RC F Coupé, con testate, ugelli, tubi di aspirazione e scarichi aggiornati. Proprio quest'ultimo è l'elemento più

strano del prototipo, in quanto l'insolita soluzione 8 in 1 è stata posta al centro del motore a V; la scelta di questa decisione, secondo i tecnici Yamaha, è dovuta alla diversa potenza del motore a idrogeno e al conseguente comportamento differente dei flussi. A partire da 472 CV e 536 Nm erogati dall'unità a benzina di serie, l'azienda di Iwata è riuscita a raggiungere 450 CV e 540 Nm a 3.600 giri/min forniti dall'alimentazione a idrogeno. I risultati sono incoraggianti, perché la potenza di questo motore rimane pressoché invariata e contemporaneamente la coppia aumenta, il tutto a regimi più bassi, e apre la possibilità di allungare la vita dei motori endotermici anche dopo il successo dell'elettrico su ampia scala [29].

Nel dicembre 2022 Toyota ha presentato un prototipo basato sulla nuova Corolla Cross: un concept a idrogeno che, dopo i test virtuali, inizierà presto un ciclo di collaudi di sviluppo in Giappone per vagliare una possibile produzione in serie di un simile sistema. L'ottimizzazione dei elementi e lo sviluppo della tecnologia consente alla Corolla Cross di mantenere invariato lo

spazio per cinque passeggeri e i loro bagagli. Stranamente, viene fornita con un manuale, proprio come la normale GR Yaris. Secondo Toyota, il sistema d'iniezione dell'idrogeno è solo al 40% di sviluppo: il suo utilizzo nelle competizioni ha stimolanti



Figura 4.2.7: Toyota Corolla Cross

scenari, mentre non è ancora sicuro che raggiunga il mercato delle auto di serie; nonostante ciò è intrigante notare la rapidità con cui il sistema si è evoluto grazie all'impegno competitivo: in meno di un anno il motore è stato potenziato del 24% e la coppia del 33% senza problemi di affidabilità, mantenendo le prestazioni ottenute con l'alimentazione a benzina. Inoltre, il rifornimento è stato ottimizzato talmente tanto che il tempo necessario per farlo si riduce di circa 90 secondi, aumentando del 30% l'autonomia media. [30]

CAPITOLO 5

Idrogeno: confronti e considerazioni generali

1 Considerazioni e confronti tra i vari veicoli e combustibili [31]

Tabella 5.1: Confronto tra i principali propulsori per veicoli pesanti [31]			
criterio	Diesel	Batterie	Idrogeno FC
Emissioni di scarico	Si	No	No
Costo totale veicolo (Nota 1)	110.900 – 124.825 €	153.416 – 545.251 €	126.293 – 232.920 \$
Efficienza Pozzo – Serbatoio (WTT) (Nota 2)	~86%	~55.3%	~76%
Efficienza Serbatoio – Ruota (TTW) (Nota 3)	~23%	~68%	~45%
Consumo di carburante	2,3 km/l	0,805 km/kWh	8,85 – 14,806 km/kg H ₂
Autonomia	975 – 1950 miles	62 – 500 miles	660 – 1104 miles
Tempo di rifornimento / ricarica	6 – 12 min	3 – 20 h	17 min
Energia specifica	42.9 MJ/kg	0.432 – 0.792 MJ/kg	118 MJ/kg

Nota: 1. I costi totali dei veicoli sono stati ricavati da un caso di studio specifico condotto per la California. Riprodotto da [xx], UC Davis: National Center for Sustainable Transportation: 2020.

2. Le efficienze pozzo - serbatoio (Well-to-Tank, WTT) dei carburanti sono state prese dallo stesso percorso (gas naturale come fonte) a scopo comparativo.

3. L'efficienza serbatoio – ruota (Tank-to-Wheel, TTW) è l'efficienza energetica del processo dal sistema di accumulo dell'energia del veicolo alla sua conversione in energia meccanica alle ruote.

Facendo riferimento alla tabella precedente, l'autonomia dipende dalla percentuale di durata delle batterie o dal carburante inserito nella vettura dal costruttore. Per il diesel, l'autonomia è stata calcolata sulla base di una quantità compresa tra i 580 e i 1160 litri di diesel. Per quanto riguarda la batteria, è stata calcolata sulla base di un'autonomia tipica di 100 km e una batteria da 1000 kWh. Nel caso delle celle a combustibile a idrogeno, il calcolo si è basato su 120 kg di idrogeno a bordo. Il tempo di rifornimento del diesel è stato calcolato con una portata di 95 litri al minuto, quello di un veicolo con cella a combustibile a idrogeno è calcolato con una portata

di 120 g/s. Il tempo di ricarica delle batterie presuppone un caricabatterie compresa tra i 50 e i 350 kW. La tabella mostra che le batterie e le celle a combustibile a idrogeno hanno zero emissioni. In termini di costi totali del veicolo, in un caso di studio della California, si è scoperto che tutte le auto elettrificate hanno un costo totale di proprietà (Total Cost of Ownership, TCO) superiore agli equivalenti diesel nella maggior parte degli scenari di prezzo (Burke et al., 2020, pp 1-46); inoltre i veicoli elettrici hanno i costi di gestione più elevati rispetto alle altre tecnologie, mentre le vetture dotate di pile a combustibile si sono rivelate le più promettenti grazie alla loro maggiore autonomia nominale. Il costo delle batterie e dei veicoli a idrogeno in California potrebbe essere competitivo con quello dei diesel se il costo delle batterie e delle celle scendesse a circa 100 dollari per kWh per entrambe le tecnologie; tale previsione potrebbe verificarsi nei prossimi 10-20 anni grazie agli sviluppi tecnici finalizzati al miglioramento di questi due sistemi di propulsione. Le auto elettriche hanno la più alta efficienza dal serbatoio alla ruota, ma presentano tempi di rifornimento più lunghi e meno energia specifica rispetto ai diesel e all'idrogeno. I veicoli a idrogeno sono paragonabili ai diesel in termini di rifornimento e di efficienza da serbatoio a serbatoio. L'efficienza totale dal serbatoio alla ruota è paragonabile tra le auto elettriche e quelle a idrogeno (37,6 e 34,2%) ed entrambe sono significativamente superiori all'efficienza totale delle auto diesel (19,8 %). La tabella seguente presenta un'analisi più qualitativa dei vantaggi e degli svantaggi dei sistemi di alimentazione.

Tabella 5.2: Vantaggi e svantaggi dei propulsori analizzati [31]		
Tecnologia	Vantaggi	Svantaggi
Diesel	<ul style="list-style-type: none"> • Costo del veicolo più basso. • Non sono necessari investimenti in infrastrutture. • Lunga autonomia ed elevato carico utile. • Tempo di rifornimento più rapido rispetto ai veicoli a batteria. • Ampio mercato con parti e veicoli ampiamente disponibili. 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevate emissioni di gas serra. • Fonte di inquinamento atmosferico locale (elevate emissioni dallo scarico). • Elevati costi di rifornimento e manutenzione. • Bassa efficienza energetica.
Batteria	<ul style="list-style-type: none"> • Riduce le emissioni di gas serra. • Riduce l'inquinamento atmosferico locale (nessuna emissione dallo scarico). • Costi di rifornimento e manutenzione inferiori 	<ul style="list-style-type: none"> • Richiede investimenti infrastrutturali. • Costo del veicolo più elevato rispetto al diesel. • Tempi di ricarica lunghi. • Autonomia limitata. • Peso e dimensioni del carico

	<p>rispetto ai veicoli a combustione interna.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Maggiore efficienza energetica rispetto ai veicoli a combustione interna. • Minori investimenti infrastrutturali rispetto ai veicoli fuel cell. 	<p>limitati a causa della batteria di grandi dimensioni.</p>
Idrogeno FC	<ul style="list-style-type: none"> • Riduce le emissioni di gas serra. • Riduce l'inquinamento atmosferico locale (nessuna emissione dallo scarico). • Maggiore efficienza energetica rispetto ai veicoli a combustione interna. • Tempi di rifornimento più rapidi rispetto ai veicoli a batteria. • Elevata energia specifica. 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto costo iniziale dell'idrogeno. • Richiede un forte sviluppo dell'infrastruttura. • Costo del veicolo più elevato rispetto al diesel o alla batteria. • Lento sviluppo.

Il principale vantaggio della tecnologia diesel, ma anche quello dei motori a benzina, sono i costi di capitale inferiori perché essa è il motore e la tecnologia più ampiamente disponibile in commercio e non necessita di alcuna infrastruttura aggiuntiva; tuttavia, gli svantaggi sono le maggiori emissioni di gas serra e la scarsa efficienza energetica. I vantaggi della tecnologia a batterie sono una maggiore efficienza, minori emissioni e costi di manutenzione rispetto alla combustione interna e minori requisiti infrastrutturali rispetto alle celle a combustibile. Tuttavia, gli svantaggi sono: costi infrastrutturali e del veicolo più elevati rispetto al diesel, autonomia e carico utile limitato a causa del peso e delle dimensioni della batteria. I vantaggi delle pile a combustibile sono minori emissioni e maggiore efficienza rispetto al diesel, tempi di rifornimento migliori ed energia specifica più elevata rispetto alle batterie. Tuttavia, l'attuale svantaggio è che tali vetture presentano i costi più elevati, lo sviluppo tecnologico e delle sue infrastrutture più lento. Per i veicoli a benzina e a gasolio, una futura raccomandazione sarebbe quella di trovare modi per ridurre le proprie emissioni; ad es., delle possibili soluzioni sono il miglioramento dei processi di post-trattamento o la sperimentazione di diverse miscele di carburante, con l'introduzione dell'utilizzo di carburanti sintetici (e-fuel) o dei prodotti biologici, migliorando l'efficienza e riducendo il consumo di carburante. Per i veicoli pesanti, sono in corso ricerche significative sui propulsori diesel-ibridi che potrebbero facilitare la transizione verso una flotta completamente elettrificata. Al giorno d'oggi, le auto a batteria sono più adatte per applicazioni più leggere e brevi distanze a causa della loro autonomia limitata.

Una raccomandazione per la ricerca futura sarebbe quella di massimizzare la sua densità di energia e la sua capacità di carica utile; infatti, oggetto di approfonditi studi odierni sono l'uso di batterie allo stato solido, al fine di aumentare l'energia e la densità di potenza delle batterie, ma anche migliori sistemi di gestione della batteria e tecnologie di ricarica rapida. Le celle a combustibile a idrogeno hanno un'efficienza paragonabile ai motori diesel grazie alla loro autonomia e potenza simili, ma la mancanza abbondante d'infrastrutture rappresenta il suo punto critico. Una raccomandazione per la ricerca futura sarebbe quella di trovare modi per produrre e immagazzinare l'idrogeno in modo sicuro e rinnovabile a basso costo, proseguendo con le attività di ricerca e sviluppo per migliorare continuamente la sua tecnica, aiutando le istituzioni a comprenderne la tecnologia e a facilitarne la sua commercializzazione.

2 Esempio analisi fattibilità trasformazione parco automobilistico italiano [32]

Basandosi sui metodi di produzione, di distribuzione e di trasporto citati nei capitoli precedenti, si supponga di trasformare l'intero parco veicolare italiano (52,5 milioni nel 2021, autocarri inclusi) dai combustibili fossili all'uso dell'idrogeno.

Si facciano delle ipotesi di partenza molto tranquille

- una percorrenza annua media è di 20.000 km
- un consumo chilometrico medio è di 10 km/l, ca. 13 km ad ogni kg di combustibile.

Il consumo annuo di combustibile di un veicolo è di

$$\frac{20.000}{13} = 1538,5 = 1,5385 \times 10^3 \text{ Kg}$$

Considerando, per un veicolo, un potere calorifico di 10.000 Kcal/kg corrisponde ad un'energia termica spesa pari a $1,5385 \times 10^3 \times 10^4 = 1,5385 \times 10^7 \text{ Kcal}$

Dividendo l'energia termica spesa in un anno, ovvero in $3,156 \times 10^7 \text{ s}$, si ha la potenza termica media spesa da un veicolo

$$\frac{1,5385 \times 10^7}{3,156 \times 10^7} = 0,4875 \frac{\text{Kcal}}{\text{s}} = 2,04 \text{ kW} = 2,775 \text{ CV}$$

Con un rendimento medio motore-trasmissione-ruote pari a 0,25 la potenza meccanica media impegnata alle ruote di un veicolo vale

$$0,25 \times 2,04 = 0,51 \text{ kW} = 0,694 \text{ CV}$$

La potenza media complessiva alle ruote dell'intero parco veicolare italiano vale

$$0,51 \times 52,5 \times 10^6 = 2,678 \times 10^7 \text{ kW}$$

Con un rendimento globale dell'apparato motore ("fuel cell", motore elettrico, trasmissione, gestione, ecc.), pari a 0,5, la potenza primaria ("potenza idrogeno") messa in gioco nell'intero parco veicolare vale

$$\frac{2,678 \times 10^7}{0,5} = 5,356 \times 10^7 \text{ kW}$$

Con un rendimento di produzione dell'idrogeno (movimentazione, elettrolisi, liquefazione, ecc.) ancora pari a 0,5 la potenza elettrica richiesta dall'impianto di produzione vale

$$\frac{5,356 \times 10^7}{0,5} = 1,071 \times 10^8 \text{ kW}$$

Con un rendimento di linea dalla centrale elettrica all'impianto di produzione pari a 0,85 , la potenza elettrica complessiva ai morsetti di uscita della centrale elettrica è dunque

$$\frac{1,071 \times 10^8}{0,85} = 1,26 \times 10^8 \text{ kW} = 1,26 \times 10^5 \text{ MW} = 126 \times 10^3 \text{ MW}$$

cioè corrisponde a circa 126 centrali elettriche da 1000 MW ciascuna.

Siccome sono stati assunti rendimenti medi piuttosto alti, questo numero è sottostimato probabilmente. La conclusione è la seguente: per motorizzare a idrogeno l'attuale parco veicolare italiano occorrono almeno 126 centrali elettriche da 1000 MW ciascuna (ai morsetti d'uscita) funzionanti a piena potenza 24 ore su 24. Proseguendo con l'esempio, è possibile scartare subito l'ipotesi secondo cui la potenza elettrica richiesta per l'elettrolisi, venga generata dalle comuni centrali termo-elettriche, cioè bruciando combustibili fossili. Il rendimento di queste centrali, ai propri morsetti d'uscita, è dell'ordine di 0,36 il che comporta una potenza termica spesa pari a

$$\frac{1,26 \times 10^8}{0,36} = 3,5 \times 10^8 \text{ kW}$$

Dividendo la potenza complessiva alle ruote sopra calcolata per questa potenza spesa s'ottiene il rendimento termico globale (da combustibile a ruote) del processo

$$\frac{2,678 \times 10^7}{3,5 \times 10^8} = 0,0765$$

Questo bassissimo rendimento ribadisce il fatto che, finché l'idrogeno per autotrazione verrà prodotto per elettrolisi da centrali alimentate a combustibili fossili (che oggi danno oltre il 90% dell'energia elettrica totale) esso sarà fortemente inquinante in termini di CO₂; inoltre bastano poche cifre per mostrare quanto essa, oggi, sia largamente utopica. L'attuale produzione mondiale di petrolio è di circa di 85 milioni di barili al giorno, rappresentando il 37% delle energie fossili che l'idrogeno dovrebbe sostituire. Dunque l'idrogeno da produrre per una completa economia e con i bassi rendimenti dei processi reali dev'essere energeticamente equivalentemente a circa 230 milioni di barili di petrolio al giorno confermando le perplessità iniziali. Il tutto è amplificato da altre macroscopiche difficoltà, soprattutto se confrontate al vettore energetico più prossimo all'idrogeno, ovvero l'energia elettrica; basta ricordare la facilità di trasporto, tramite il trasformatore, di grande potenze elettriche tramite piccole sezioni di rame, la facilità della sua distribuzione capillare all'interno della società, fino al comodino da notte ed infine la sua straordinaria proprietà di poter essere captata in qualsiasi punto di una linea, tramite un semplice contatto: ciò permette da oltre un secolo ai tram, filobus e treni di muoversi con accettabile efficienza. Tutto ciò serve a mostrare che, in termini macro-economici, attualmente l'idrogeno è un combustibile ideologico più che tecnologico.

CONCLUSIONE

Come accennato poc'anzi, l'avanzamento dello sviluppo dell'idrogeno al giorno d'oggi risulta essere ancora primordiale, nonostante gli sforzi economici e tecnici di alcune aziende, in particolare quelle automobilistiche. Però, a livello internazionale, si sta instaurando l'idea che l'idrogeno sia una delle strade per ottenere energia pulita, ma non l'unica, essendo in competizione con altre fonti d'energia, come l'elettricità, il sole e il vento ad es. le quali forniscono maggiori garanzie su alcuni aspetti, in particolare sulla sicurezza legata allo stoccaggio e alla manutenzione dell'impianto. Nel mondo veicolare, lo sviluppo di un'automobile con alimentazione ad idrogeno è ancora un'idea lontana nel tempo, visto che oggi le aziende preferiscono creare mezzi con una propulsione derivata dalla combinazione di un motore a combustione interna di tipo tradizionale e da un pacco di batterie dal quale si sprigiona energia elettrica. Il protocollo di Kyoto pubblicato nel 1997 ha costretto gli stati e, di conseguenza, le case automobilistiche a sviluppare nuove tecnologie volte ad abbattere i consumi e le emissioni nocive. Nel lungo periodo, l'idrogeno diventerà molto probabilmente la principale fonte di energia pulita, nonostante le problematiche attuali, grazie all'elevato rendimento che si ottiene, all'elevata densità di energia, per unità di massa, rispetto agli altri combustibili e alle emissioni zero. La prima fase consisterà di utilizzare l'idrogeno nella combustione interna, mentre la fase più importante si avrà con il futuro prorompente passaggio alle celle a combustibile; ciò porterà ad un cambiamento della struttura di un'automobile, che sarà sicuramente alleggerita, senza rinunciare ai comfort, alla sicurezza e al piacere di guida delle attuali.

BIBLIOGRAFIA

Tesi di riferimento

- Ballan R., Rivoluzione idrogeno, relatori Mirto Mozzon, Rino Michelin, Facoltà d'Ingegneria, Corso di Laurea in Ingegneria Gestionale, Tesi di Laurea Triennale, Università degli Studi di Padova, a.a. 2012-2013.
- Imbesi I., Idrogeno: realtà o utopia?, relatori Mirto Mozzon, Rino Michelin, Facoltà d'Ingegneria, Corso di Laurea in Ingegneria Gestionale, Tesi di Laurea di Primo Livello, Università degli Studi di Padova, a.a. 2012-2013.

Libri ed articoli on-line

- [1] AA. VV., 1995, "Enciclopedia della scienza e della tecnica", Novara (NO), DeAgostini.
- [2] Gentile A., Tifi A., Valitutti G., 2005, "Chimica: molecole in movimento", Bologna (BO), Zanichelli.
- [3] Di Mario F., Ronchetti M., 2010, "L'idrogeno come vettore energetico: i processi di produzione", La Chimica e L'industria, Lug./Ago.'10, pp. 92-97.
(http://www.soc.chim.it/sites/default/files/chimind/pdf/2010_6_92_ca.pdf)
- [4] Miyagawa, T., Goto, M., 2022, "Hydrogen Production Cost Forecasts since the 1970s and Implications for Technological Development", Energies 2022, 15, 4375.
(<https://www.mdpi.com/1996-1073/15/12/4375/htm>)
- [5] Conte M., Di Mario F., Iacobazzi A., Infusino R., Mattucci A., Ronchetti M., Vellone R., 2003, "Veicoli a idrogeno: stato attuale e prospettive di sviluppo", EAI Energia, Ambiente e Innovazione, 1/03, pp. 33-70.
(http://old.enea.it/produzione_scientifica/pdf_EAI/2003/VeicoliIdrogeno.pdf)
- [6] Redazione Teknoring: Il portale delle professioni tecniche, 2006, "A Grecciano (Toscana) il primo distributore ad idrogeno italiano", 07/2006.
(<https://www.teknoring.com/news/rifiuti/a-grecciano-toscana-il-1-distributore-ad-idrogeno-italiano/>)
- [7] Mortari S., 2013, "Dall'idrogeno alla spazzatura: così è finito il progetto europeo", Gazzetta di Mantova, 07/2013.

- (<https://gazzettadimantova.gelocal.it/mantova/cronaca/2013/07/04/news/dall-idrogeno-alla-spazzatura-cosi-e-finito-il-progetto-europeo-1.7366423>)
- [8] Autostrada del Brennero S.p.A., Brennerautobahn AG, Idrogeno.
(<https://www.autobrennero.it/it/sostenibilita/idrogeno/>)
- [9] Nebbia C., 2022, “Eni, inaugurato il secondo distributore di idrogeno in Italia”, Quattroruote.it, 06/2022.
(https://www.quattroruote.it/news/ecologia/2022/06/10/eni_inaugurato_il_secondo_distributore_di_idrogeno_in_italia.html)
- [10] Zanini L., 2023, “Oltre 3,6 miliardi del Pnrr ai progetti sull'idrogeno. Ma attenti ai colori dell'H₂: non è tutto sostenibile”, Corriere della Sera, 10/2023.
(https://www.corriere.it/pianeta2030/23_ottobre_22/oltre-36-miliardi-pnrr-progetti-sull-idrogeno-ma-attenti-colori-dell-h2-non-tutto-sostenibile-996a9346-681f-11ee-aaf2-f4091213009c.shtml)
- [11] Gambone L.R., Wong J.Y., 2007, “Fire Protection Strategy for Compressed Hydrogen-Powered Vehicles”, H₂ Hydrogen Tools, 09/2007.
(<https://h2tools.org/bibliography/fire-protection-strategy-compressed-hydrogen-powered-vehicles>)
- [12] Ciprani G., Di Dio V., Genduso F., La Cascia D., Liga R., Miceli R., Ricco Galluzzo G., 2014, “Perspective on hydrogen energy carrier and its automotive applications”, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 39, pp. 8482-8494.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319914008660>)
- [13] Aztori F., Nedelea A., 2021, “Gli albori dell'auto a idrogeno: la storia dell'Electrovan (1966)”, INSIDEEVs.
(<https://insideevs.it/news/512979/electrovan-fuel-cell-idrogeno-1966/>)
- [14] Gori G., 2022, “Auto a idrogeno: come funzionano e come sono fatte”, INSIDEEVs.
(<https://insideevs.it/features/622416/auto-idrogeno-come-funzionano/>)
- [15] Mercedes-Benz Italia, 2019, “Il NECAR1 compie 25 anni”.
(<https://media.mercedes-benz.it/il-necar-1-compie-25-anni>)

- [16] Honda Motor Co., 2007, “Honda Debuts All-New FCX Clarity Advanced Fuel Cell Vehicle”.
- (<https://global.honda/en/newsroom/worldnews/2007/4071114All-New-FCX.html>)
- [17] Magni M., 2014, “Hyundai ix35 FCEV: prova su strada del Suv a idrogeno”, autoblog.
- (<https://www.autoblog.it/post/334439/hyundai-ix35-fcev-prova-su-strada-del-suv-a-idrogeno>)
- [18] Sciarra F., 2014, “Toyota Mirai: Prezzi da 66.000 euro più Iva in Germania”, Quattroruote.it.
- (<https://www.autoblog.it/post/334439/hyundai-ix35-fcev-prova-su-strada-del-suv-a-idrogeno>)
- [19] Toyota Motor Italia S.p.A., 2021, “Toyota hydrogen: nuova Mirai”.
- (<https://www.toyota.it/gamma/nuova-mirai/nuova-mirai-idrogeno-nella-sua-forma-migliore>)
- [20] Hyundai Motor Company, 2018, “Hyundai NEXO: Because of #You.”.
- (<https://www.hyundai.com/it/models/nexo.html>)
- [21] Navarra M.A., Scrosati B., 2008, “Celle a combustibile”, Enciclopedia della Scienza e della Tecnica, Treccani.
- (https://www.treccani.it/enciclopedia/celle-a-combustibile_%28Enciclopedia-della-Scienza-e-della-Tecnica%29/#altri-risultati)
- [22] Mekhilef S., Saidur R., Safari A., 2012, “Comparative study of different fuel cell technologies”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 16, n°1, pp. 981-989.
- (<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032111004709>)
- [23] Zbigniew S., 2021, “A Comprehensive Overview of Hydrogen-Fueled Internal Combustion Engines: Achievements and Future Challenges”, Energies 2021, 14, 6504.
- (<https://www.mdpi.com/1996-1073/14/20/6504>)
- [24] Boretti A., 2020, “Hydrogen internal combustion engines to 2030”, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 45, n° 43, pp. 23692-23703.
- (<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319920321595>)

- [25] Duoba M., Gurski S., Korn T., Loshe-Busch H., Martin D., Thiel W., Wallner T., 2008, “Fuel economy and emissions evaluation of BMW Hydrogen 7 Mono-Fuel demonstration vehicles”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, n° 24, pp. 7607-7618.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319908011439>)
- [26] Redazione Online, 2021, “Al via lo sviluppo di un tre cilindri a idrogeno”, *Quattroruote.it*.
(https://www.quattroruote.it/news/tecnologia/2021/04/22/toyota_motore_tre_cilindri_a_idrogeno.html)
- [27] Magni M., 2022, “Akio Toyoda guida la piccola a idrogeno al rally del Belgio”, *Quattroruote.it*.
(https://www.quattroruote.it/news/tecnologia/2022/08/22/toyota_gr_yaris_h2_idrogeno_rally_belgio_akio_toyoda_juha_kankkunen.html)
- [28] Melone A., 2021, “Il nuovo motore a idrogeno Toyota, tecnica e futuro della combustione H”, *Close-up Engineering*.
(<https://vehiclecue.it/motore-idrogeno-toyota-tecnica-futuro-combustioneendotermico/30723/>)
- [29] Corsani L., 2022, “Un V8 a idrogeno in collaborazione con Yamaha”, *Quattroruote.it*.
(https://www.quattroruote.it/news/tecnologia/2022/02/18/toyota_con_yamaha_per_sviluppare_un_v8_aspirato_a_idrogeno.html)
- [30] Corsani L., 2022, “Corolla Cross Hydrogen Concept, l'alternativa alla fuel cell”, *Quattroruote.it*.
(https://www.quattroruote.it/news/concept/2022/12/05/toyota_corolla_cross_hydrogen_concept.html)
- [31] Cunanan C., Fowler M., Kwok S., Lee Y., Leung V., Tran M.-K., 2021, “A Review of Heavy-Duty Vehicle Powertrain Technologies: Diesel Engine Vehicles, Battery Electric Vehicles, and Hydrogen Fuel Cell Electric Vehicles.” *Clean Technol.* 2021, 3, 474–489.
(<https://doi.org/10.3390/cleantechnol3020028>)
- [32] Pignone G.A., Vercelli U.R., 2010, “Motori ad alta potenza specifica”, Vimodrone (MI), Giorgio Nada Editore.