



**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA**

**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE**

**CORSO DI LAUREA IN CHIMICA**

**Idrogeno come fonte di energia: produzione e applicazioni**

**Relatore: Prof. Paolo Centomo**

**Laureando: Gabriele Gramigna**

**n°1227579**



# SOMMARIO

1. Introduzione.....	1
2. Scopo della tesi .....	2
3. Metodi biologici per la produzione di idrogeno dalle biomasse .....	3
3.1. Fermentazione .....	3
3.2. Biofotolisi.....	4
3.4. Elettrolisi microbica .....	6
3.5. Sistemi ibridi .....	7
3.6. Principali problematiche per la produzione biologica di idrogeno .....	8
4. Metodi termochimici per la produzione di idrogeno dalle biomasse .....	9
4.1. Gassificazione .....	9
4.1.1. Gassificazione termica a secco .....	9
4.1.2. Gassificazione idrotermale .....	11
4.2. Pirolisi.....	13
4.3. Reforming .....	14
4.3.1. Steam reforming .....	14
4.3.2. Reforming fotoindotto.....	15
4.4. Ossidazione parziale.....	15
4.5. Cicli termochimici.....	16
4.6. Sfide future .....	17
5. Veicoli a idrogeno: funzionamento e criticità.....	18
5.1. Celle a combustibile.....	19
5.1.1. Celle a combustibile a ossido solido .....	19
5.1.2. Celle a combustibile ad acido fosforico .....	19
5.1.3. Celle a combustibile a membrana polimerica.....	19
5.1.4. Celle a combustibile alcaline.....	20
5.2. Immagazzinamento dell'idrogeno .....	20
5.2.1. Stoccaggio con serbatoio pressurizzato .....	20
5.2.2. Impiego di idruri metallici.....	21
5.2.3. Stoccaggio di idrogeno liquido criogenico .....	21
6. Conclusioni.....	23













## 1. Introduzione

Il surriscaldamento globale e lo scioglimento dei ghiacciai impongono azioni concrete mirate alla riduzione dell'utilizzo di combustibili fossili per la produzione di energia. Attualmente, l'80% dell'energia è ottenuta da combustibili fossili, che sono i principali responsabili delle emissioni di gas serra e anidride carbonica. Il loro utilizzo e la loro produzione generano il Black Carbon, un aerosol originato dalla combustione di petrolio e carbone, che rappresenta uno dei componenti più tossici del particolato atmosferico. Sebbene la sua permanenza nell'atmosfera sia piuttosto breve (pochi giorni), il Black Carbon contribuisce sensibilmente al riscaldamento climatico, specialmente nelle regioni artiche. La colorazione scura delle particelle, infatti, lo rende un forte assorbitore della radiazione solare; di conseguenza, depositandosi su superfici nevose o ghiacciate, diminuisce il loro effetto albedo aumentando la temperatura e velocizzando lo scioglimento del ghiaccio e della neve. Il ricorso a fonti di energia tradizionali, ovviamente, provoca un aumento costante della produzione di scarti: si prevede che tra il 2025 e il 2050, la produzione di rifiuti solidi raggiunga un valore compreso tra i 2,2 e i 4,2 miliardi di tonnellate con il conseguente aumento di tumori ai polmoni, problemi respiratori, ictus e malfunzionamenti cardiaci.<sup>[1]</sup> Inoltre, al di là dei problemi legati all'inquinamento, l'uso di fonti non rinnovabili è limitato dal lento esaurimento delle fonti fossili. Le riserve di petrolio, il combustibile fossile per eccellenza, sono destinate a terminare molto prima delle riserve di carbone e gas naturale, ovvero nei prossimi settant'anni.<sup>[2]</sup> Secondo un vecchio report della British Petroleum, dal 2013 in poi saranno prodotti 1688 miliardi di barili di petrolio, sufficienti soltanto fino al 2053.<sup>[3]</sup> Infine, un'ulteriore problematica legata all'utilizzo di fonti fossili è di natura economica. Al giorno d'oggi il 56% delle riserve di petrolio ed il 43% delle riserve di gas naturale sono situate in Medio Oriente: questo rende gli stati consumatori dipendenti economicamente da Paesi politicamente instabili. Ne è un chiaro esempio la situazione della Russia, che a causa delle sanzioni inflitte dall'Unione Europea a seguito dell'invasione dell'Ucraina, ha ridotto considerevolmente l'esportazione di gas verso altri Paesi, costringendoli alla frenetica ricerca di nuovi fornitori. Pertanto, negli ultimi anni l'attenzione dei ricercatori si è concentrata sullo studio di nuove fonti di energia e di nuovi vettori energetici, rinnovabili ed economici, tra i quali spicca senza dubbio l'idrogeno. A testimonianza dell'interesse crescente su questi argomenti, tra il 2016 e il 2021 la letteratura scientifica sulla produzione e l'immagazzinamento dell'idrogeno è cresciuta in maniera esponenziale rispetto al quinquennio precedente<sup>[2]</sup>. L'idrogeno non è una fonte di energia, ma è un vettore energetico, ovvero un mezzo che consente l'immagazzinamento di energia che, può essere rilasciata in altre forme, come calore o elettricità. L'interesse verso l'idrogeno è dovuto alla sua elevata densità energetica, 122 MJ/kg, e alla sua capacità di produrre energia senza emissioni. Attualmente l'idrogeno è largamente utilizzato nella sintesi di ammoniaca e metanolo. Tuttavia, l'80% della produzione globale di idrogeno si basa su tecnologie che richiedono l'utilizzo di combustibili fossili, condizione che naturalmente rende l'idrogeno un vettore energetico tutt'altro che rinnovabile. La sfida che da tempo gli studiosi di tutto il mondo stanno affrontando è la ricerca di

vie alternative e a basso impatto ambientale per ottenere l'idrogeno elementare. In tal senso le biomasse sono considerate fonti di energia rinnovabili davvero promettenti. La biomassa è un prodotto solido organico-inorganico generato da processi naturali e antropogenici e comprende costituenti naturali originati dalla coltivazione dei terreni e prodotti tecnologici derivati dalla trasformazione dei prodotti naturali di cui sopra<sup>[4]</sup>. L'interesse verso le biomasse è dovuto alla loro elevata densità di energia in virtù dell'elevato contenuto di carbonio e alla facilità di approvvigionamento. Le biomasse, inizialmente, subiscono un pretrattamento che le rende utilizzabili per la produzione di idrogeno. L'idrogeno ottenuto può essere consumato direttamente in loco o essere immagazzinato e trasferito verso i siti consumatori. Nell'ambito dell'autotrazione e dell'industria l'idrogeno potrebbe guadagnare sempre più spazio in sostituzione del petrolio per mezzo delle celle a combustibile. Le celle a combustibile (5.2), funzionano in maniera simile ai motori a combustione interna, cioè trasformando l'energia chimica del combustibile in energia elettrica che poi può essere ulteriormente convertita in energia rotazionale. La differenza sostanziale tra i due diversi dispositivi sta nel fatto che le celle a combustibile non provocano emissioni.

## **2. Scopo della tesi**

L'obiettivo di questo elaborato è analizzare le metodologie principali per la produzione di idrogeno che evitino l'utilizzo di fonti fossili, valutandone i vantaggi e mettendo in luce le criticità. Inoltre, saranno descritte alcune possibili applicazioni dell'idrogeno nel settore dei trasporti, con particolare interesse verso gli aspetti positivi e le difficoltà che ne limitano l'impiego.

### **3. Metodi biologici per la produzione di idrogeno dalle biomasse**

La produzione di idrogeno dalle biomasse può essere condotta attraverso le vie sintetiche termochimica e biologica. In realtà esisterebbe anche una terza alternativa, ovvero l'elettrochimica. Tuttavia, la via elettrochimica è piuttosto lontana dall'essere applicabile per via dell'elevato costo energetico, della lentezza della conversione e dell'alto costo dei catalizzatori necessari. La produzione biologica di idrogeno include i processi di fermentazione, biofotolisi, processi enzimatici ed elettrolisi microbica.

#### **3.1. Fermentazione**

La fermentazione, generalmente, è definita come la modificazione chimica di un substrato organico ad opera di un microrganismo. Si suddivide in fotofermentazione e fermentazione al buio. Nella fermentazione al buio i microrganismi anaerobici consentono di convertire le biomasse in idrogeno attraverso un processo biochimico. Spesso non viene utilizzata una singola coltura di batteri, bensì una miscela di colture. Un sistema di colture miste, infatti, è più economico, più facile da controllare ed è in grado di digerire una quantità maggiore di substrati. Una digestione anaerobica si divide in tre fasi: idrolisi, fermentazione acidogenica e acetogenesi. Nella prima fase, l'idrolisi, condotta attraverso l'uso di batteri anaerobi, decompone le sostanze organiche in monomeri solubili come monosaccaridi e amminoacidi. La velocità della reazione dipende dalla complessità del substrato: la decomposizione della cellulosa, per esempio procede molto più lentamente dell'idrolisi delle proteine. Nella seconda fase, la fermentazione acidogenica, i batteri convertono i prodotti dell'idrolisi in piccole catene di acidi grassi, acido acetico, alcoli, idrogeno e CO<sub>2</sub>.

La conversione da biomasse ad idrogeno attraverso la fermentazione al buio può essere svolta anche attraverso un processo a singolo stadio. In questo modo tutti i singoli stadi possono essere condotti in un unico reattore. La difficoltà sta nel mantenere nel reattore un bilanciamento tra le condizioni fisiologiche dei vari microrganismi. Inoltre, un meccanismo multistadio permette una maggior capacità di carico delle sostanze organiche ed una maggiore resistenza agli agenti inibitori o tossici. Per questo, sebbene abbia un costo maggiore a causa dell'utilizzo di due o più reattori, di solito si predilige il processo multistadio. Le fonti di carbonio più convenienti sono monosaccaridi come il glucosio o disaccaridi come il lattosio, in virtù della loro elevata biodegradabilità. Le rese di idrogeno ottenute attraverso la fermentazione al buio sono piuttosto basse.

La fotofermentazione, invece, è la conversione fermentativa del substrato organico in bioidrogeno da parte di batteri fotosintetici attraverso una serie di reazioni biochimiche che avvengono in tre fasi, simili a quelle della fermentazione anaerobica. I batteri fotosintetici possono produrre idrogeno attraverso l'azione della nitrogenasi (Figura 1).

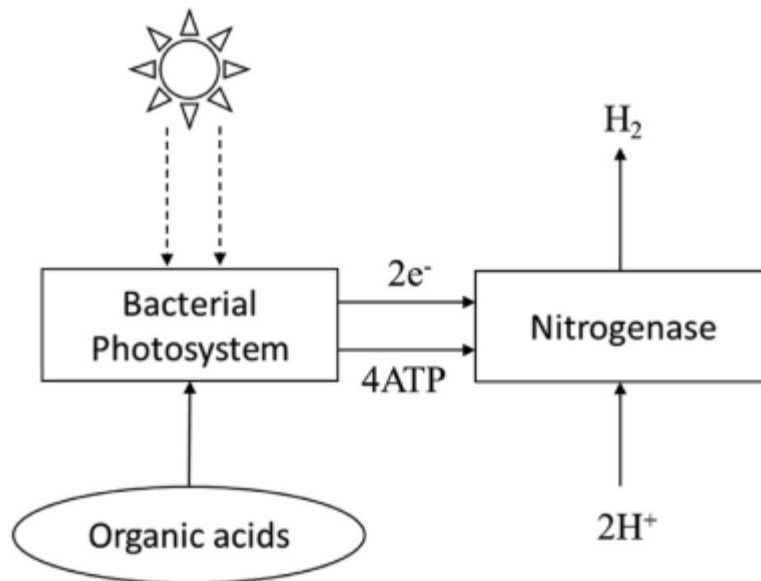


Figura 1 Schema per la produzione di idrogeno tramite fotofermentazione con batteri fotosintetici

La fotofermentazione risulta particolarmente promettente sia per l'abbondanza dei materiali base per la sintesi, che per il consumo completo di substrato organico. Risulta difficile stabilire il pH ottimale del processo. Generalmente il pH è uno dei parametri principali da controllare per via della sua influenza sull'attività dell'idrogenasi e sull'idrolisi del substrato. La concentrazione di ioni  $H^+$  è fondamentale per mantenere adeguato il livello di ATP nel sistema. In eccesso di ioni  $H^+$ , infatti, l'ATP garantisce la neutralità cellulare anziché produrre  $H_2$ . Molti esperimenti sono stati condotti per identificare le condizioni ottimali di pH in cui svolgere la fermentazione, ma i risultati sono talvolta contrastanti. Secondo alcuni autori non è necessario un controllo esterno del pH, mentre secondo la maggioranza dei ricercatori, la fermentazione avviene correttamente soltanto quando il pH ottimale viene raggiunto all'inizio della reazione. Durante il corso della reazione, infatti, il pH varia a seconda delle caratteristiche e della capacità tampone del substrato.

### 3.2. Biofotolisi

La prospettiva di generare energia utilizzando fonti pulite e largamente disponibili come l'acqua o la luce solare ha suscitato l'interesse verso la produzione di idrogeno attraverso batteri fotosintetici. L'energia solare può essere raccolta per produrre idrogeno attraverso la fotosintesi, in un processo chiamato biofotolisi. Nella biofotolisi i composti organici vengono convertiti in idrogeno attraverso microorganismi fotosintetici. L'idrogeno viene separato dall'acqua, o in generale dalla fase organica, mediante la fotosintesi che utilizza la luce solare come fonte di energia. Durante la fotosintesi i pigmenti di clorofilla negli organismi fotosintetici assorbono la luce e generano ossigeno (Figura 2). Con l'ausilio di ATP e NADPH, la  $CO_2$  viene convertita in un trioso fosfato.

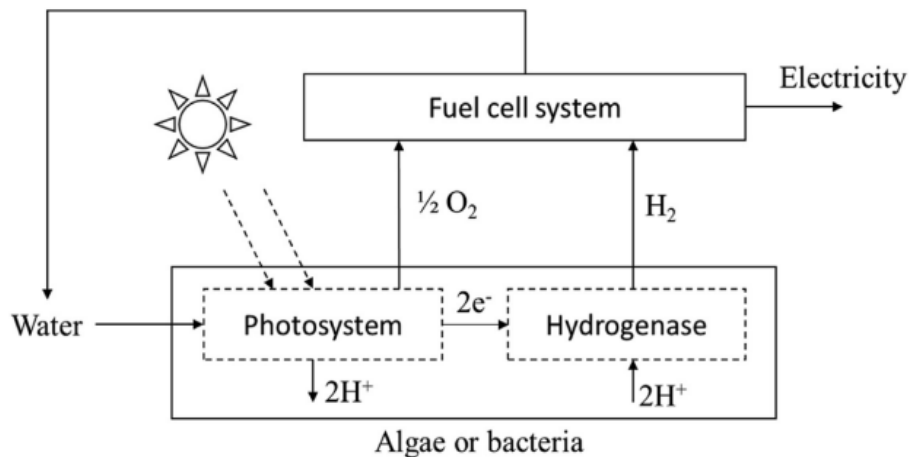
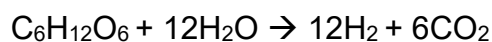


Figura 2 Schema della produzione di idrogeno tramite biofotolisi

La biofotolisi può essere diretta o indiretta. Nella biofotolisi diretta l'idrogeno può essere prodotto direttamente dall'acqua utilizzando organismi, come le microalghe, secondo la seguente reazione, tipica della fotosintesi.



La biofotolisi indiretta, invece, è costituita da due fasi: nella prima fase avvengono fotosintesi e stoccaggio dei carboidrati; nella seconda fase avviene la fermentazione delle riserve di carboidrati che porta alla formazione di idrogeno, secondo le seguenti reazioni.



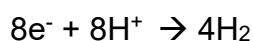
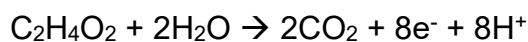
Tra i microorganismi utili per la produzione di idrogeno, le microalghe e i cianobatteri sono i più studiati. Secondo alcuni studi<sup>[5]</sup> è possibile produrre idrogeno usando il cianobatterio *Anabaë* attraverso l'eliminazione di azoto in due fasi della coltivazione. In questo modo, è possibile aumentare la resa di circa il 18,3%, rispetto alla quantità d'idrogeno prodotto utilizzando *Anabaë* coltivato in presenza di azoto. Tuttavia, è necessario aumentare la velocità delle reazioni e garantire l'efficienza del processo, in modo da evitare rilascio simultaneo di idrogeno e ossigeno. Lo studio di ceppi diversi di cianobatteri rivela come alcune varietà siano in grado di aumentare notevolmente la quantità di idrogeno prodotto. Il *Desertifilum*, ad esempio, è in grado di rilasciare 0,229  $\mu\text{mol}$  di  $\text{H}_2$ , dopo 166 ore di incubazione in presenza di luce. In presenza di una concentrazione 10  $\mu\text{M}$  di 3-(3,4-diclorofenil)-1,1 dimetilurea, 10  $\mu\text{M}$ , la quantità di idrogeno prodotto può salire fino a 0,348  $\mu\text{mol}$ . Come sottolineato precedentemente, il ruolo della luce è di grande rilevanza. Il *Desertifilum*, in presenza di luce produce una quantità di idrogeno venti volte maggiore rispetto che al buio.

### 3.3. Processi enzimatici

Attualmente, attraverso l'utilizzo di catalizzatori chimici, biocatalizzatori, o una combinazione di essi, è possibile produrre circa 12 moli di idrogeno da una mole di glucosio estratta dagli zuccheri di una biomassa. Tuttavia, attraverso questi metodi la resa di idrogeno è piuttosto ridotta e si formano in genere prodotti indesiderati. Inoltre, le condizioni di reazione sono piuttosto drastiche. Per questi motivi è in fase di studio l'impiego di enzimi, per migliorare la produzione di idrogeno dalle biomasse. Uno studio di letteratura<sup>[6]</sup> indica che si possa raggiungere una resa di idrogeno pari al 70% aggiungendo degli enzimi ad acqua e amido. La produzione di idrogeno potrebbe essere ulteriormente aumentata utilizzando enzimi selezionati che possano convertire i substrati senza produrre metaboliti indesiderati. Poiché il processo enzimatico non coinvolge le membrane cellulari che possono limitare il trasferimento di massa, non ci sono rallentamenti che inficiano sulla produzione del prodotto desiderato, cioè l'idrogeno. Questo metodo garantisce una resa maggiore rispetto alla fermentazione al buio e una velocità di produzione superiore.

### 3.4. Elettrolisi microbica

L'elettrolisi microbica è una metodologia relativamente nuova e promettente per la produzione di idrogeno mediante l'azione catalitica dei microorganismi. I primi esperimenti sull'efficienza dell'elettrolisi microbica sono stati ottenuti nel 2005 indipendentemente da due gruppi di ricerca differenti<sup>[7]</sup>. La cella per l'elettrolisi microbica è posizionata all'interno di un serbatoio di acciaio ed è costituita da un compartimento catodico, due compartimenti anodici e una membrana per lo scambio di anioni. Nel processo, i batteri attivi permettono al materiale organico di rilasciare CO<sub>2</sub>, protoni ed elettroni. Gli elettroni presenti all'anodo vengono mandati verso il catodo tramite un cavo esterno. Al contempo i protoni migrano attraverso la membrana in soluzione per formare idrogeno in assenza di ossigeno. Nonostante questo processo richieda meno energia (0,2–0,8 V) di una comune elettrolisi dell'acqua (1,2–1,8 V), ha una resa di idrogeno notevolmente maggiore, circa del 70 – 80%. Nel caso in cui il substrato dell'elettrolisi sia l'acido acetico le reazioni che avverrebbero nei due scompartimenti della cella elettrolitica sarebbero le seguenti:



Un'ulteriore peculiarità dell'elettrolisi microbica è la possibilità di utilizzare come reagente le acque reflue urbane; ciò rende il processo utile non solo per la produzione di idrogeno, ma anche per risolvere il problema dello smaltimento delle acque di scarto, indipendentemente dalla loro natura domestica o industriale. Ovviamente le acque reflue, prima di essere immesse nella cella, subiscono un pretrattamento di filtrazione per rimuoverne le impurezze sospese. Successivamente vengono costantemente agitate in modo da evitare la

precipitazione del contenuto solido presente nell'acqua. Il tempo di vita dell'impianto è stimato intorno ai dieci anni.

### 3.5. Sistemi ibridi

Per migliorare la produzione di idrogeno dalle biomasse sono stati proposti anche sistemi ibridi, ovvero nati dalla combinazione di metodi diversi. Ad esempio, le basse rese ottenute dalla fermentazione al buio possono essere migliorate combinando questa tecnica con altri sistemi di produzione dell'idrogeno come la fotofermentazione, l'elettrolisi microbica o i processi enzimatici. L'utilizzo della fermentazione al buio come sistema di partenza è probabilmente il più conveniente per via della semplicità del suo design e dell'elevata velocità di produzione di idrogeno. Ad esso può essere associato un sistema per utilizzare i prodotti della fermentazione in modo da raggiungere il risultato ideale di 12 moli di idrogeno per una mole di glucosio. La combinazione di questa strategia con la fotofermentazione può essere migliorata usando due reattori in sequenza in modo da ottimizzare la resa che arriverebbe a 5–7 mol di H<sub>2</sub> per mole di glucosio. Il problema sta nel fatto che l'eccesso di azoto prodotto dalla decomposizione della materia organica in diverse specie, tra cui amminoacidi, nella fermentazione al buio, potrebbe inibire il processo successivo generando costi aggiuntivi per la neutralizzazione dei prodotti provenienti dal primo reattore.

Un'alternativa è rappresentata dalla combinazione tra la fermentazione al buio e l'elettrolisi microbica, che permette di produrre idrogeno usando due tipologie batteri, *Moorella thermoacetica* e *Geobacter sulfurreducens*. Il meccanismo su cui si basa questo sistema prevede la fermentazione dello xilosio estratto dalla spiga di mais mediante il *Moorella thermoacetica*; il prodotto della fermentazione, contenente principalmente acido acetico, viene alimentato dal *Geobacter sulfurreducens* e usato per produrre idrogeno all'interno della cella elettrolitica. La combinazione di fermentazione al buio ed elettrolisi microbica è stata studiata anche per produrre idrogeno dall'olio di palma, sotto controllo termodinamico. I risultati ottenuti sono apparsi promettenti: la resa risulta di tre volte superiore rispetto a quella della sola fermentazione al buio<sup>[1]</sup>.

La fermentazione al buio si presta anche a combinazioni con digestioni anaerobiche, il cui idrogeno prodotto, però, può essere trasformato in metano a causa della presenza di batteri metanogeni. I batteri metanogeni sono microorganismi che producono metano sfruttando substrati come idrogeno e anidride carbonica e quindi possono diminuire la resa di H<sub>2</sub>. L'azione dei metanogeni può essere inibita in tre modi: shock termico, controllo del pH e controllo tramite acido 2-bromoetano solfonico.

Ancora una volta, dunque, il materiale di scarto può diventare una fonte energetica. In generale l'utilizzo di sistemi ibridi per la conversione biologica delle biomasse in idrogeno può aumentare le rese di idrogeno, a costo però di una maggior complicazione nella progettazione dei reattori.

### 3.6. Principali problematiche per la produzione biologica di idrogeno

Una delle problematiche principali dei metodi biologici per ottenere idrogeno dalle biomasse è il rilascio di ossigeno. La presenza di ossigeno, infatti, può inibire la funzione degli enzimi, la trascrizione e la maturazione delle proteine. L'attività dell'enzima idrogenasi, ad esempio, richiede completa assenza di ossigeno nella coltura delle alghe. I ricercatori, pertanto, hanno cercato di ottimizzare la produzione di idrogeno e superare il problema legato all'ossigeno. Paramesh e Chandrasekhar<sup>[8]</sup> hanno utilizzato degli agenti deossigenanti, quali solfito, metabisolfito e ditionito di sodio, per migliorare la produzione di idrogeno dalle alghe verdi. I tre reagenti riducenti risultano tutti validi per la rimozione di ossigeno e il solfito di sodio mostra le prestazioni migliori. Precedentemente, il bisolfito di sodio era stato impiegato anche per migliorare la produzione di idrogeno usando *Chlamydomonas reinhardtii*. In questo caso, però, solo una modesta quantità di ossigeno è stata rimossa. In alternativa sono stati considerati anche agenti deossigenanti a base di rame, per rimuovere l'O<sub>2</sub> dalla coltura delle alghe.

Fattori cruciali della conversione biologica delle biomasse sono i bioreattori e l'ingegneria genetica. L'ingegneria genetica è l'insieme delle tecniche con le quali è possibile trasferire informazioni all'interno della cellula di un organismo. Nello specifico l'ingegneria genetica riguarda le tecniche di laboratorio che permettono di isolare e manipolare in vitro segmenti di DNA, così da provocare cambiamenti nel genotipo dell'organismo. Le applicazioni dell'ingegneria genetica coinvolgono le biotecnologie, la farmacologia e la medicina e potrebbero trovare spazio anche nella produzione di idrogeno. Attualmente, però, il ricorso all'ingegneria genetica per ottimizzare le rese di idrogeno non sembra così facile<sup>[1]</sup>.

Per quanto riguarda i reattori, invece, la difficoltà principale sta nel trasferire su scala industriale gli esperimenti di laboratorio. I parametri fondamentali nella costruzione di un bioreattore sono il controllo della temperatura, il sistema di agitazione, la capacità e le prestazioni a parità di volume ma con diverso rapporto area/volume.



## 4. Metodi termochimici per la produzione di idrogeno dalle biomasse

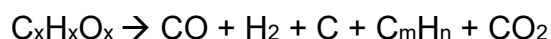
La produzione di idrogeno attraverso la conversione termochimica delle biomasse comprende reazioni chimiche che convertono la materia prima in H<sub>2</sub> sotto il controllo termodinamico. Rispetto alla conversione biologica, i metodi termochimici possono utilizzare una quantità maggiore di materia prima. Poiché la formazione di idrogeno avviene attraverso la reazione di spostamento del gas d'acqua, la cui velocità aumenta a temperature superiori ai 600°C, l'intero processo prevede il raggiungimento di temperature superiori rispetto a quella del punto critico dell'acqua (374° C ad una pressione di 22,3 Mpa).

### 4.1. Gassificazione

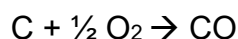
#### 4.1.1. Gassificazione termica a secco

La gassificazione termica a secco, generalmente identificata come gassificazione, è un processo di conversione della biomassa in una miscela di gas combustibile. La gassificazione non è un processo particolarmente recente, visto che è in uso da decenni, con il carbone come materia prima. Convertendo il combustibile solido, come la biomassa o il carbone, in un combustibile gassoso, le sostanze carboniose possono essere separate facilmente nel successivo processo di combustione. La produzione di idrogeno mediante la gassificazione delle biomasse permette di ottenere un combustibile più pulito e più versatile rispetto alla biomassa solida. La gassificazione è un processo termochimico che avviene in uno specifico reattore e comprende diverse reazioni. Il primo passaggio prevede la decomposizione del substrato organico (C<sub>x</sub>H<sub>x</sub>O<sub>x</sub>) attraverso la pirolisi. Il prodotto finale è una miscela di gas, realizzata attraverso una reazione denominata spostamento del gas d'acqua. Lo spostamento del gas d'acqua è la reazione in cui il monossido di carbonio reagisce col vapore acqueo per formare idrogeno e anidride carbonica. È una reazione endotermica la cui efficienza è migliore ad alta temperatura. Nel complesso di reazioni che costituiscono la gassificazione, c'è un'altra reazione endotermica: la reazione di Boudouard, che consiste nel disproporzionamento del monossido di carbonio in CO<sub>2</sub> e grafite. Il calore necessario per queste reazioni è fornito dalla reazione di ossidazione del carbone che può avvenire completamente o in maniera parziale. L'ossidazione completa fornisce il 60% del calore necessario, mentre la restante parte è fornita dall'ossidazione parziale. Di seguito sono riportate le reazioni caratteristiche della gassificazione

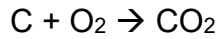
Pirolisi:



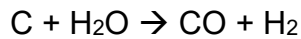
Ossidazione parziale:



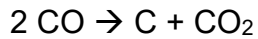
Ossidazione completa:



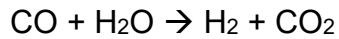
Sintesi gas d'acqua (Water – gas phase reaction):



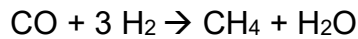
Reazione di Boudouard:



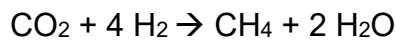
Reazione di spostamento del gas d'acqua:



Metanazione (CO):



Metanazione (CO<sub>2</sub>):



Le reazioni sopra riportate possono avvenire consecutivamente o simultaneamente. Il flusso dell'aria all'interno del reattore determina il tipo di meccanismo *updraft* o *downdraft*. Il primo stadio in un gassificatore è l'asciugatura, che avviene ad una temperatura che varia dai 100°C ai 250°C a seconda del tipo di reattore. L'evaporazione dell'umidità avviene attraverso il trasferimento di calore dal gas caldo prodotto dalla zona di combustione e la biomassa. Proprio per questo la temperatura a cui avviene l'asciugatura in un reattore *updraft* è molto elevata. Al contrario in un reattore *downdraft*, il calore del gas caldo è usato per aumentare la temperatura della biomassa e dell'aria fredda e dunque l'asciugatura avviene a temperature inferiori. Il vapore acqueo prodotto in questa fase viene utilizzato nella sintesi del gas d'acqua e nella reazione di spostamento del gas d'acqua. Lo stadio successivo è la pirolisi dove le specie volatili con legami deboli subiscono una decomposizione termica a 200°C–240°C, producendo carbone e specie gassose. L'energia termica richiesta dalle reazioni endotermiche è recuperata nella zona di combustione, dove avviene l'ossidazione. I gas volatili e il carbone reagiscono con l'ossigeno dell'aria rilasciando calore per le reazioni successive. L'ossidazione parziale normalmente avviene tra i 600°C e i 900°C, l'ossidazione completa avviene tra gli 800°C e i 1400°C. Carbone e altre specie prodotti dalla combustione e dalla pirolisi vengono fatte reagire nella zona di riduzione, dove la temperatura è di circa 600°C. Nella zona di riduzione avvengono due reazioni, la sintesi del gas d'acqua e la reazione di Boudouard, i cui prodotti sono H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CO. Questi ultimi subiscono ulteriori reazioni esotermiche il cui equilibrio dipende dai parametri della reazione: pressione, temperatura e concentrazione delle specie.

Nella gassificazione esistono tre tipi di agenti ossidanti: aria, ossigeno e vapore. La gassificazione, in cui l'ossidante è il vapore, porta ad una concentrazione elevata di idrogeno e ad un maggior rapporto idrogeno/monossido di carbonio. In questo modo la presenza di impurezze viene minimizzata. Quando invece l'ossidante è l'ossigeno e/o l'aria, la gassificazione conduce ad un'ossidazione parziale che fornisce il calore necessario a tutte le reazioni endotermiche che

avvengono nel gassificatore. L'ossidazione con vapore è utile per materie prime con un elevato contenuto di umidità.

La produzione di idrogeno tramite la gassificazione delle biomasse richiede processi di purificazione accurati dei gas prima che essi possano essere effettivamente utilizzati. L'idrogeno gassoso subisce un vero e proprio processo di purificazione degli agenti contaminanti, mentre il CO viene fatto reagire ulteriormente con il vapore acqueo. Una delle sfide principali di questo sistema per la produzione di idrogeno è la produzione di sottoprodotti, su tutti il catrame. L'eventuale formazione di un aerosol di catrame potrebbe essere dannosa sia per la formazione di vapore che per l'utilizzo dell'idrogeno prodotto. Tuttavia, la formazione di catrame può essere ridotta progettando adeguatamente i reattori o aggiungendo catalizzatori e/o additivi.

Uno scarto solido di carbone può essere convertito in gas utilizzando un agente gassificatore. La gassificazione con aria è la tecnologia più diffusa per via dei costi ridotti e della semplicità dei reattori, ma non è insostituibile. Esiste, infatti, anche un processo di gassificazione basato sull'ossigeno come ossidante. In questo tipo di gassificazioni si possono raggiungere temperature di circa 1400°C che permettono la produzione di prodotti gassosi con un valore energetico ben più elevato, circa 10–15 MJ/ Nm<sup>3</sup>. Ad ogni modo l'elevato costo di produzione dell'ossigeno e la sicurezza rimangono i problemi principali di questo tipo di gassificazione.

#### **4.1.2. Gassificazione idrotermale**

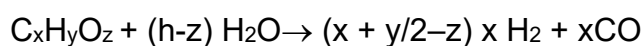
Biomasse e rifiuti solidi organici con alto contenuto di umidità, come le alghe, non sono adatti ad essere convertiti in idrogeno attraverso una gassificazione a secco a causa dell'elevato consumo di energia per rimuovere tutta l'umidità presente al loro interno. Per ovviare a questo problema si ricorre alla gassificazione idrotermale. La gassificazione idrotermale non necessita la rimozione dell'umidità, ma sfrutta pressioni molto elevate, addirittura superiori a quelle del punto critico dell'acqua, 22,4 MPa. Rispetto alla gassificazione a secco, le temperature d'esercizio sono decisamente inferiori visto che non si superano i 600°C. Inoltre, la gassificazione idrotermale porta ad una maggiore efficienza del processo complessivo, una miglior resa di idrogeno e una minore quantità di materiale di scarto solido. Esistono diverse tipologie di gassificazione idrotermale, a seconda della temperatura e della fase dell'acqua: gassificazione idrotermale in fase acquosa (215°C-265°C); gassificazione catalizzata quasi critica (350°C-400°C); gassificazione con acqua supercritica (temperatura superiore ai 374°C). Il reforming in fase acquosa è svolto in condizioni subcritiche e in presenza di vari metalli nobili usati come catalizzatori per migliorare la produzione di idrogeno. In questo tipo di gassificazione la materia prima deve essere costituita da molecole semplici.

Sostanze con pesi molecolari più elevati, come cellulosa e lignina, vanno trattate con altri metodi. La gassificazione quasi critica avviene solitamente con l'obiettivo di produrre metano e viene promossa da un catalizzatore che ha il compito di migliorare la conversione del gas di sintesi, specialmente CO, a metano. Infine, c'è

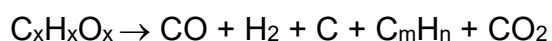
la gassificazione con acqua supercritica, che avviene ad una temperatura di circa 500°C e una pressione di circa 33 MPa. Rispetto agli altri processi di gassificazione, la gassificazione con acqua supercritica permette di convertire la materia prima ad una velocità elevata e con un'efficienza maggiore. Tuttavia, poiché le condizioni di gassificazione sono più estreme, anche il costo energetico per portare acqua e biomasse a condizioni così drastiche, è più elevato. Il meccanismo di degradazione della materia biologica varia a seconda del tipo di gassificazione. Nella gassificazione idrotermale l'idrolisi della cellulosa al di sotto del punto critico è più lenta dell'idrolisi dei suoi prodotti. Al contempo, in caso di gassificazione supercritica, l'alta solubilità e l'elevata velocità dell'idrolisi, garantiscono l'omogenizzazione dell'idrolisi della cellulosa favorendo la formazione dei prodotti della sua gassificazione. Inoltre, alcuni studi<sup>[9]</sup>, hanno rivelato che l'idrolisi della cellulosa, se condotta in condizioni subcritiche, avviene in circa sei secondi, e senza modifiche alla struttura cristallina della cellulosa microcristallina. La distruzione della cellulosa microcristallina in condizioni supercritiche avviene agevolmente grazie al minor grado di cristallinità.

Nel processo reale di gassificazione con acqua supercritica, la materia prima viene riscaldata, passando attraverso le condizioni subcritiche. In condizioni supercritiche il legame a idrogeno diventa molto debole e l'acqua si comporta come un reagente attivo facilitando l'idrolisi e la reazione di spostamento del gas d'acqua. L'elevata diffusività dell'acqua la rende un ottimo solvente che permette di rimpiazzare acidi corrosivi e solventi organici. Così come per la gassificazione termica a secco, anche nella gassificazione idrotermale sono fondamentali alcuni parametri di funzionamento, tra cui temperatura, rapporto materia prima/acqua e uso dei catalizzatori. Di seguito sono riportate le reazioni tipiche di una gassificazione idrotermale.

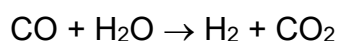
Decomposizione della biomassa:



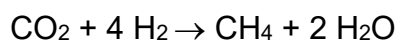
Pirolisi:



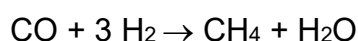
Reazione di spostamento del gas d'acqua:



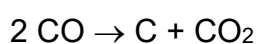
Metanazione (CO<sub>2</sub>):



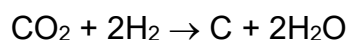
Metanazione (CO):



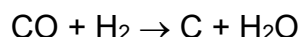
Reazione di Boudouard:



Idrogenazione (CO<sub>2</sub>):



Idrogenazione (CO):



L' idrogeno viene prodotto principalmente attraverso la reazione di spostamento del gas d'acqua, mentre solo una piccola parte viene prodotta dalla pirolisi e dalla decomposizione della biomassa. Al contrario, invece, metanazione e idrogenazione riducono la resa d'idrogeno perché lo convertono in altri prodotti. La gassificazione delle biomasse è più economica di quella del carbone: si stima infatti che un sistema di gassificazione di biomasse di 1 MW costi circa 367 USD/kW, cioè 720 USD/kW meno rispetto ad un impianto che utilizza il carbone. La gassificazione combinata di carbone e biomasse rappresenta attualmente un campo di ricerca promettente.

Le biomasse hanno un contenuto energetico minore di quello del carbone, ma rilasciano meno gas serra. La co-gassificazione di carbone e biomasse è considerata molto promettente in quanto tramite la gassificazione combinata di due combustibili le emissioni totali vengono ridotte senza che il contenuto energetico del gas prodotto diminuisca. In generale per il mercato attuale il costo ottimale delle biomasse non dovrebbe superare i 60\$ per tonnellata per rendere sostenibile il costo dell'idrogeno prodotto. Ovviamente il prezzo dell'idrogeno potrebbe diminuire migliorando l'efficienza del sistema<sup>[9]</sup>.

## 4.2. Pirolisi

La pirolisi consiste nel riscaldamento della biomassa ad una temperatura di 400-650°C e ad una pressione di 0,1-0,5 MPa in assenza di ossigeno, per produrre prodotti gassosi, CO<sub>2</sub> e CO, e carbone solido. La quantità dei prodotti dipende da una serie di parametri di reazione quali la pressione, la temperatura e, in particolar modo, il tempo di permanenza all'interno del reattore. La pirolisi normalmente è classificata in base alla velocità di reazione: esistono la pirolisi lenta, la pirolisi intermedia e la pirolisi veloce. La Figura 3 mostra lo schema di produzione dell'idrogeno attraverso la pirolisi.

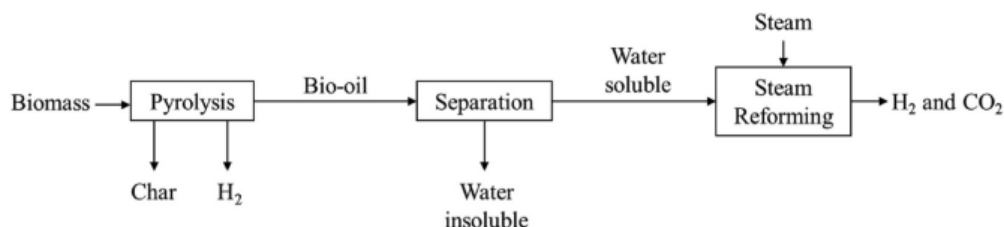
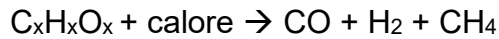


Figura 3 Schema di produzione dell'idrogeno attraverso la pirolisi

Le biomasse vengono inizialmente scaldate intorno ai 400-650°C in modo da innescare la reazione di pirolisi, riportata nel processo di gassificazione (4.1.1.), per formare carbone e gas. Il diverso tempo di residenza nel reattore determina la frazione di materiale gassoso prodotta e il tipo di pirolisi condotta. In una pirolisi lenta, raramente usata per la produzione di idrogeno, il carbone solido è prodotto

con un tempo di reazione pari a 5-10 minuti a 500°C. Nella pirolisi veloce, invece, il tempo di reazione è di appena 0,5-5 secondi, in modo da permettere ai vapori, agli aerosol e ai carboni di raffreddarsi per produrre oli liquidi. Anche la natura organica della materia prima influenza il tipo di gas prodotti.

L'idrogeno può essere prodotto tramite pirolisi veloce a temperatura elevata, secondo la seguente reazione:



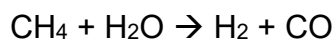
Una parte di oli liquidi ricavati dalla pirolisi può essere convertita in idrogeno attraverso una reazione di steam reforming in presenza di un catalizzatore. Utilizzando catalizzatori a base di nichel o zeoliti la resa di idrogeno risulta pari al 90%. Il reattore ideale per la pirolisi è a letto fluido perché consente la diminuzione di prodotti di scarto che possono depositarsi sul catalizzatore diminuendone l'efficienza. Attraverso la pirolisi il prezzo dell'energia prodotta si prevede sia di 8,6-15,52 \$/GJ, variabile in base al tipo di biomassa utilizzata.

Uno dei principali limiti della pirolisi è la produzione di carbone e bitumi che possono depositarsi sul catalizzatore. Il problema potrebbe essere risolto attraverso l'utilizzo combinato come materie prime di biomasse e liquame, cioè il liquido di scarto dei rifiuti organici e inorganici raccolti dalle reti fognarie. In questo modo, però, si ridurrebbe la resa di idrogeno e si aumenterebbero le emissioni di CO<sub>2</sub>. Un altro problema della pirolisi è la presenza ingente di contaminanti nel prodotto finale che quindi richiedono l'implementazione di strumenti ausiliari per la purificazione. Gli alti costi di manifattura, l'utilizzo di catalizzatori, e i relativi costi, e la necessità di purificare i prodotti, sono barriere che limitano l'impiego su larga scala di questa tecnologia<sup>[1]</sup>.

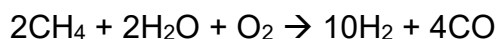
### 4.3. Reforming

#### 4.3.1. Steam reforming

Lo steam reforming permette di produrre idrogeno e CO per reazione di idrocarburi come il metano, con il vapore:



Siccome la reazione è endotermica è necessario fornire calore. Di solito la reazione avviene in un reattore pressurizzato in presenza di un catalizzatore, generalmente a base di nichel. Spesso per migliorare la produzione di idrogeno, il processo di steam reforming è combinato con una reazione di spostamento del gas d'acqua. Poiché il processo di steam reforming è endotermico, il calore necessario è ricavato dall'ossidazione parziale del combustibile, in un sistema definito autotermico. Il reforming autotermico può avvenire usando come reagenti vapore o CO<sub>2</sub>, secondo le seguenti reazioni:



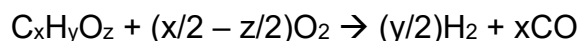
### 4.3.2. Reforming fotoindotto

Lo steam reforming è la reazione più utilizzata per produrre idrogeno dal metano. Tuttavia, questa reazione richiede temperature elevate (circa 750°C) e, conseguentemente, parecchia energia che può essere ricavata dai raggi solari<sup>[4]</sup>. Il reforming fotoindotto offre una valida alternativa allo steam reforming con metano, che è un processo ad alto consumo energetico. Si basa sugli stessi principi dello splitting fotocatalitico dell'acqua, tecnica studiata per produrre idrogeno usando materiali semiconduttori fotoattivi in una sospensione acquosa ed utilizzando come unica fonte di energia, l'energia luminosa. Nei materiali semiconduttori i portatori di carica responsabili del passaggio di corrente sono due: l'elettrone e la lacuna elettronica. La lacuna ha, in valore assoluto, la stessa carica dell'elettrone, ma a differenza di quest'ultimo è positiva, per questo spesso nei semiconduttori viene schematizzata come la mancanza di un elettrone. La lacuna elettronica viene separata dall'elettrone quando quest'ultimo viene eccitato dalla radiazione solare, permettendo le reazioni redox di riduzione dell'idrogeno e di ossidazione della biomassa. La velocità di conversione dipende dal gap energetico del materiale semiconduttore. Pertanto, lo sviluppo di materiali fotocatalitici è la difficoltà principale nell'adozione di un processo di reforming fotoindotto. Il biossido di titanio (TiO<sub>2</sub>) è noto per le sue proprietà fotoattive ed è utilizzato nello splitting dell'acqua e nella produzione di idrogeno. Tuttavia, l'uso di TiO<sub>2</sub> tal quale come fotocatalizzatore è piuttosto limitato a causa dell'elevato gap energetico, della scarsa mobilità di elettroni e dall'ampio intervallo spettrale di assorbimento UV. Per questo spesso si utilizza il TiO<sub>2</sub> combinato a catalizzatori come Pd, Pt, NiO<sub>x</sub>. Il reforming fotoindotto è limitato dalla complessità della struttura e dal tipo di composti chimici che contiene la biomassa. Pertanto, la materia prima necessita di un pretrattamento in modo da poter combinarsi in maniera ottimale ad un catalizzatore specifico. In particolare, la biomassa grezza va decomposta in substrati monomerici come gli alcoli o in saccaridi come glucosio e cellulosa. Alcuni studi<sup>[10]</sup> rivelano che la velocità della produzione di idrogeno tramite reforming fotocatalitico utilizzando l'avena come biomassa e il Pt/TiO<sub>2</sub> come fotocatalizzatore è di 5,31 mmol/h. Nonostante le limitazioni dovute alla complessità della struttura delle biomasse e all'uso di fotocatalizzatori, il reforming fotoindotto è una tecnica promettente perché permette di produrre idrogeno utilizzando fonti rinnovabili e sfruttando l'energia solare.

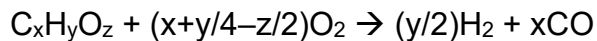
### 4.4. Ossidazione parziale

L'ossidazione parziale è un processo che prevede la produzione di idrogeno grazie all'ossidazione delle biomasse ed è costituito da reazioni di ossidazione parziale e ossidazione completa. In genere l'ossidazione parziale è endotermica, ma tutto il calore richiesto è fornito dall'ossidazione completa.

Ossidazione parziale:



Ossidazione completa:

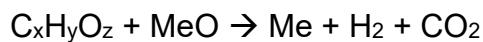


L'ossidazione parziale rispetto allo steam reforming è più veloce ma fornisce una minore resa di idrogeno e produce fuliggine e carbone. Spesso l'ossidazione richiede l'utilizzo di catalizzatori a base di metalli nobili come nichel e rodio. L'ossigeno richiesto per l'ossidazione della biomassa può essere utilizzato anche per l'ossidazione del carbone prodotto.

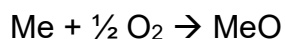
#### 4.5. Cicli termochimici

La gassificazione converte il combustibile solido in gas e sostanze organiche ed è costituita da una serie di reazioni che avvengono consecutivamente o simultaneamente. Il prodotto principale è una miscela di idrogeno e CO, ma non mancano sottoprodotti contaminanti come H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub>. Un via sintetica per ottenere una concentrazione di idrogeno elevata è l'utilizzo di una reazione di spostamento di gas d'acqua, come accade nello steam reforming. Il problema di questa tecnica sta nell'alto costo energetico necessario per rimuovere la grande quantità di CO<sub>2</sub> prodotta attraverso appositi sistemi di cattura.

Il loop chimico, invece, è un sistema innovativo per la combustione di materia prima (spesso idrocarburi) con la possibilità di separare efficientemente la CO<sub>2</sub> prodotta. Utilizza due reattori per condurre separatamente le reazioni di ossidazione e riduzione degli ossidi metallici, che vengono utilizzati come trasportatori di ossigeno. La prima reazione è appunto la riduzione dell'ossido metallico con il combustibile presente nel reattore secondo la seguente reazione:



La CO<sub>2</sub> prodotta può essere separata facilmente condensando il vapore. Nel secondo reattore il metallo viene ossidato con, come mostrato nella seguente reazione:



L'ossidazione produce nuovamente l'ossido metallico che alimenta il loop tornando a fornire ossigeno nel primo reattore. Alla fine, l'energia richiesta per condurre un loop chimico è simile a quella necessaria per una combustione, ma con il vantaggio fondamentale che la CO<sub>2</sub> prodotta è priva di azoto, il che la rende più facilmente removibile. Il loop chimico è stato utilizzato anche per produrre idrogeno, utilizzando anche in questo caso due reattori separati, rispettivamente per la riduzione e l'ossidazione dei vettori di ossigeno.

La scelta del giusto vettore di ossigeno è cruciale in termini di efficienza del processo. L'utilizzo delle biomasse nel loop chimico è stato studiato per incrementare la produzione di gas di sintesi. Il sistema di produzione di idrogeno ed energia sfruttando le biomasse ha mostrato un'efficienza del 67%. Nello specifico, utilizzando microalghe come biomassa l'efficienza raggiunta nella produzione di energia è stata del 57,25%, mentre quella raggiunta nella produzione di idrogeno è stata addirittura del 71,71%. Sulla base dell'analisi tecnico-



economica la conversione delle biomasse tramite loop chimico risulta molto promettente per la produzione di idrogeno e di energia. Inoltre, il loop chimico risulta particolarmente efficace CO<sub>2</sub>.

#### **4.6. Sfide future**

L'ottenimento di idrogeno dalle biomasse e dei rifiuti organici solidi è considerata una strategia particolarmente promettente. Tutte le tecniche presentate in questo elaborato sono, ancora in via sviluppo. Ci sono ancora tante difficoltà sia di natura tecnica che di natura economica da superare affinché possano essere implementate. In generale la via sintetica termochimica vanta una velocità di produzione dell'idrogeno decisamente superiore rispetto alla via sintetica biologica. Inoltre, le tecnologie che rientrano nell'ambito termochimico sono relativamente consolidate e pronte per l'applicazione. Tuttavia, la richiesta di catalizzatori, specialmente se a base di metalli nobili, aumenta i costi dei processi. Dall'altra parte la conversione biologica ha il vantaggio di essere efficiente a temperature e pressioni notevolmente minori rispetto ai processi termochimici. Queste tecniche sono adatte per materie prime ricche di liquidi, come la melassa e i rifiuti alimentari e sono accomunate dalla necessità che le materie prime vengano pretrattate per migliorarne la conversione. Affinché queste tecniche possano essere impiegate su larga scala è necessario sviluppare i nuovi materiali per i reattori, nuovi catalizzatori e vettori di ossigeno e di calore. Il processo ideale dovrebbe essere in grado di rispettare i quattro aspetti che garantiscono la sostenibilità: l'aspetto economico, tecnologico, sociale, ambientale. In futuro la valutazione del livello di sostenibilità del trattamento e della conversione dei rifiuti organici per produrre idrogeno sarà la chiave per il successo di queste tecniche.

## 5. Veicoli a idrogeno: funzionamento e criticità

Sin dagli anni '70, in seguito al primo ingente aumento del costo del petrolio, si comincia a considerare l'idrogeno come combustibile per autotrazione e nel corso degli anni l'interesse è decisamente aumentato. La ricerca di nuovi combustibili a zero emissioni ha portato alla progettazione dei veicoli elettrici. I veicoli elettrici utilizzano l'elettricità prodotta dalle batterie per far girare il motore e sono in grado di recuperare energia durante la marcia attraverso la frenata rigenerativa. I loro problemi principali sono la scarsa durata della carica e l'elevata durata dei "rifornimenti", che spesso richiedono diverse ore. A questi svantaggi di natura pratica vanno aggiunti anche i problemi legati all'elevato impatto ambientale delle miniere di litio, componente necessario per la produzione delle batterie, e dello smaltimento delle batterie stesse.

L'idrogeno, oltre ad avere un contenuto energetico nettamente superiore a quello dei combustibili tradizionali, come gasolio o benzina, brucia in modo pulito e non è tossico. I veicoli a idrogeno sfruttano le celle a combustibile che trasformano l'energia chimica in energia elettrica che poi viene ulteriormente convertita in energia rotazionale del motore. Esistono diversi tipi di celle a combustibile che si differenziano per il tipo di elettrolita che viene utilizzato, ma condividono il medesimo principio di funzionamento. Per una cella a combustibile le componenti principali sono l'anodo, il catodo e l'elettrolita. L'elettrolita è localizzato tra l'anodo e il catodo, mentre il combustibile, l'idrogeno elementare, entra dal compartimento anodico. L'aria o l'ossigeno vengono immessi nel catodo. All'anodo gli elettroni vengono separati dagli ioni  $H^+$  attraverso la membrana elettrolitica. I protoni, infatti, sono in grado di attraversare la membrana, giungendo nella zona catodica, dove a contatto con l'ossigeno dell'aria formano  $H_2O$  (Figura 4<sup>[11]</sup>).

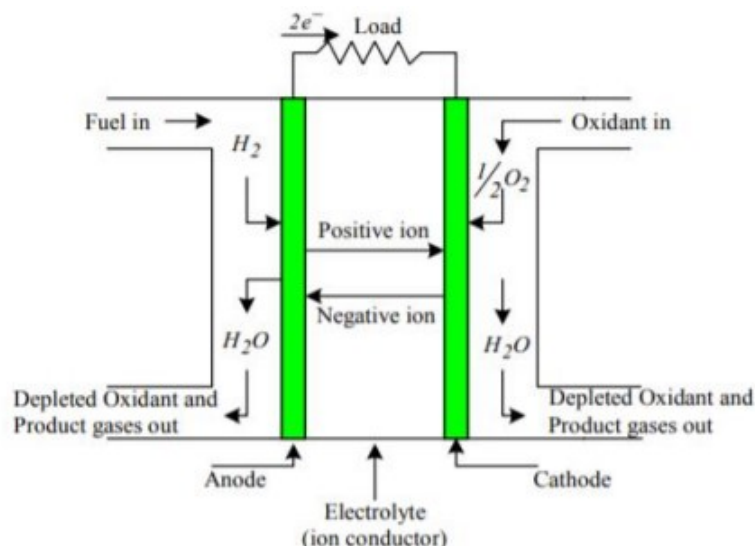


Figura 4 Celle a combustibile

A differenza dei motori a combustione interna, nei quali il carburante è mescolato con l'aria, nelle celle a combustibile c'è separazione tra combustibile e ossidante e non vi è combustione.

## **5.1. Celle a combustibile**

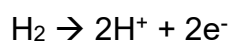
### **5.1.1. Celle a combustibile a ossido solido**

Le celle a combustibile a ossido solido (SOFC) trasferiscono gli ioni in una membrana di materiale ceramico a temperatura elevata (650°C-800°C). Proprio l'ampio intervallo di temperatura raggiunto dalle SOFC le rende adatte anche ad altri tipi di combustibili. Spesso queste celle a combustibile vengono usate come alimentazione di riserva per le torri di telefonia mobile.

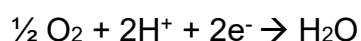
### **5.1.2. Celle a combustibile ad acido fosforico**

Le celle a combustibile ad acido fosforico (PAFC) utilizzano un elettrolita acido per trasferire ioni idrogeno. L'acido fosforico è un liquido viscoso contenuto nelle celle a combustibile tramite una membrana porosa di carburo di silicio. A differenza delle SOFC, le PAFC lavorano a temperature minori e non sono adatte ad altri tipi di combustibile. Queste celle negli ultimi anni sono state impiegate su larga scala nei veicoli a idrogeno, in modo particolare sugli autobus urbani. Le reazioni caratteristiche delle PAFC sono le seguenti:

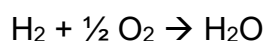
Ossidazione:



Riduzione:



Reazione complessiva



### **5.1.3. Celle a combustibile a membrana polimerica**

Nelle celle a membrana polimerica (PEMC) la membrana elettrolitica è costituita da Nafion, un polimero acido che presenta gruppi funzionali perfluorosolfonici che viene usato come conduttore di protoni. Poiché la membrana presenta caratteristiche acide e gli ioni trasportati sono protoni. Le PEMFC sono alimentate da idrogeno elementare, mentre l'ossidante è aria o ossigeno puro. Come le PAFC, anche le PMFC, lavorano a basse temperature e non sono utilizzabili con altri combustibili. Proprio le basse temperature di esercizio di queste celle, circa 80°C, sono alla base del loro utilizzo nel settore dei trasporti. Ulteriori vantaggi delle PMFC sono l'elevata efficienza, la grande densità di potenza, la notevole robustezza e la maggior resistenza ad usura e corrosione<sup>[12]</sup>. Queste caratteristiche si adattano bene a veicoli in cui è richiesta una densità di potenza

significativa e al contempo un'elevata potenza dinamica. Lo svantaggio principale, invece, è il rischio di un inquinamento da CO. Le reazioni che avvengono nella cella a membrana polimerica sono le stesse delle PAFC. Quindi finora, le PMFC sono le uniche celle a combustibile disponibili per le automobili. Combinando le PMFC con una batteria ricaricabile, si crea un veicolo ibrido in grado di competere sia con un veicolo completamente elettrico che con un veicolo a combustibili fossili. Motore elettrico, batterie e PEMFC sono tre parti connesse di questo tipo di veicoli ibridi.

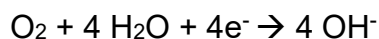
#### **5.1.4. Celle a combustibile alcaline**

Le celle a combustibile alcaline (AFC) utilizzano una soluzione di idrossido di potassio come elettrolita per condurre ioni tra gli elettrodi. Siccome l'elettrolita è alcalino, il meccanismo di trasferimento degli ioni è diverso dalle PEMFC. Gli ioni che attraversano la membrana elettrolitica nelle AFC sono ioni ossidrile.

Ossidazione:



Riduzione:



In questo tipo di celle la gestione dell'acqua è molto importante, in quanto è necessaria al catodo per la riduzione dell'ossigeno. Per questo spesso si ricorre ad elettrodi waterproof e si conserva l'acqua nella soluzione elettrolitica. La reazione catodica, preleva l'acqua dall'elettrolita, mentre la reazione anodica porta all'espulsione di due molecole d'acqua. L'acqua in eccesso viene allontanata dalla pila per evaporazione. Le AFC possono lavorare in un ampio intervallo di temperatura e pressione, rispettivamente da 80°C a 230°C e da 0,22 a 4,5 MPa.

### **5.2 Immagazzinamento dell'idrogeno**

L'immagazzinamento dell'idrogeno è uno dei principali limiti nello sviluppo dei veicoli a idrogeno. A causa della scarsa densità di energia è difficile immagazzinare a bordo di un'auto una quantità adeguata di idrogeno per un intervallo di guida significativo. Nei paragrafi 5.2.1., 5.2.2. e 5.2.3. sono presentate brevemente le tecniche principali per lo stoccaggio di idrogeno a bordo.

#### **5.2.1. Stoccaggio con serbatoio pressurizzato**

I serbatoi pressurizzati ad elevata resistenza, in grado di resistere anche in caso di collisioni, sono costituiti da cilindri avvolti da fibre di carbonio. L'idrogeno compresso a una pressione di 34 MPa, con una massa di 32,5 kg e un volume di 186 L, garantisce un'autonomia di 500 km<sup>[11]</sup>. E' difficile imbarcare quantità di idrogeno superiori, a causa della loro bassa densità di energia. L'uso di idrogeno liquido non è indicato per i veicoli, sebbene diverse case costruttrici ne abbiano studiato l'impiego. Un sistema di stoccaggio di idrogeno liquido, infatti, tende a

perdere ogni giorno circa l'1% del volume contenuto a causa dell'ebollizione. Poiché la temperatura di ebollizione dell'idrogeno liquido è di 20,27 K, mantenere il liquido ad una temperatura così bassa richiede un impianto di raffreddamento considerevole. Attualmente la sfida principale per questo tipo di stoccaggio è la riduzione dei costi delle fibre di carbonio necessarie per i serbatoi.

### **5.2.2. Impiego di idruri metallici**

Gli idruri metallici possono essere utilizzati per immagazzinare idrogeno a una pressione inferiore di 3-4 MPa e a una temperatura superiore alla temperatura ambiente. Tuttavia, l'utilizzo di metalli implica un aumento del peso delle vetture, oltre a un aumento dei costi. Una soluzione è rappresentata dal nitrato di litio che può stoccare reversibilmente una grande quantità di idrogeno. Questo materiale riesce a immagazzinare idrogeno in un intervallo di temperatura di 170-210°C e ne assorbe il 9,3% in peso, quando il campione viene mantenuto per trenta minuti a 255°C. In condizioni di vuoto (9-10 MPa) due terzi del volume di idrogeno immagazzinati vengono rilasciati ad una temperatura inferiore a 200°C. Il terzo rimanente necessita di una temperatura superiore ai 320°C per essere rilasciato. L'idrogeno assorbito dal nitrato di litio è presente sotto forma di ammidi di litio ( $\text{LiNH}_2$ ) o idruro di litio  $\text{LiH}$ .

### **5.2.3. Stoccaggio di idrogeno liquido criogenico**

Nello stoccaggio con liquido criogenico, l'idrogeno è immagazzinato in forma liquida ad una temperatura di -259,2°C. L'idrogeno liquido ha una bassa densità, infatti, 1 L pesa appena  $71,37 \cdot 10^{-3}$  kg e può produrre energia pari a 8,52 MJ. Mantenere l'idrogeno ad una temperatura così bassa non è facile e pertanto, sono necessari speciali contenitori isolanti dai costi piuttosto elevati. L'idrogeno liquido inoltre può diventare esplosivo a contatto con alcuni gas e dunque prima di un rifornimento si dovrebbe usare azoto gassoso per asciugare il serbatoio da eventuali tracce di altri gas. Il rischio di esplosioni e i costi legati al raffreddamento rendono questo metodo inutilizzabile per lo stoccaggio di idrogeno sulle vetture. L'idrogeno in futuro giocherà un ruolo chiave nel settore dei trasporti. Tuttavia, c'è ancora tanto da fare affinché le celle a combustibile possano diventare una tecnologia disponibile per tutti. Oltre allo sviluppo di metodi di stoccaggio adeguati, sono necessarie infrastrutture adatte al rifornimento dei veicoli. Attualmente le stazioni di rifornimento non sono sufficienti per consentire ad un ampio bacino di persone di utilizzare auto a idrogeno, ma si suppone che il numero di impianti possa aumentare quando il costo delle celle a combustibile sarà sufficientemente limitato da permetterne la diffusione. Al momento, i motori a idrogeno sono adatti ad essere impiegati negli autobus urbani: infatti, può essere sufficiente un'unica stazione di rifornimento, e, alla luce dell'elevato costo delle celle a combustibile, è ragionevole che ad utilizzarle sia un veicolo che viaggia tutti i giorni per molte ore. La vera innovazione, però, potrebbe essere l'utilizzo di veicoli ibridi in serie<sup>[11]</sup>, in cui la trazione è assicurata solo dal motore elettrico, mentre il motore a combustione interna (ICE), agisce da caricatore per le batterie necessarie al

motore elettrico. Nei veicoli ibridi in parallelo, invece, sia il motore elettrico che quello endotermico lavorano per muovere l'auto. Nei veicoli ibridi in serie, l'ICE non spinge direttamente l'auto, pertanto non è necessario alcun organo di trasmissione. L'eliminazione degli organi di trasmissione porta notevoli vantaggi legati alla riduzione del peso del veicolo. Inoltre, il veicolo ibrido in serie risulta più flessibile per quanto riguarda l'uso di fonti energetiche alternative. Il motore endotermico, infatti, può essere facilmente sostituito dalle celle a combustibile che forniscono l'elettricità necessaria alla ricarica delle batterie.

Le celle a combustibile potrebbero essere usate anche per motori ibridi in parallelo, ma in quel caso le celle devono essere sufficientemente robuste per gestire le maggiori sollecitazioni a cui verrebbero sottoposte dovendo spingere direttamente il veicolo. L'unico svantaggio del veicolo ibrido in serie risiede nelle dimensioni elevate dei motori. Siccome il motore elettrico è l'unico che fornisce trazione alle ruote deve essere ben dimensionato in termini di potenza erogabile per soddisfare i requisiti di prestazione del veicolo.

## 6. Conclusioni

In uno scenario in cui la crescente richiesta di energia si scontra con la limitata disponibilità di fonti fossili e soprattutto con l'inquinamento dovuto al loro utilizzo, l'idrogeno può giocare un ruolo da protagonista. È per questo che negli ultimi anni l'interesse nei confronti della produzione e il conseguente utilizzo dell'idrogeno è notevolmente aumentato.

La conversione delle biomasse e dei rifiuti organici in idrogeno è la via sintetica più promettente perché evita emissioni inquinanti e utilizza come materia prima materiali di scarto. Le tecniche principali per produrre idrogeno partendo dalle biomasse sono accomunate dall'enorme potenziale, ma sono tutte ancora in via di sviluppo per superare quelle barriere tecnologiche ed economiche che rappresentano i limiti principali.

Nell'ottica della riduzione delle emissioni l'idrogeno assume un ruolo fondamentale anche nel settore dei trasporti grazie allo sviluppo delle celle a combustibile. Affinché le auto a idrogeno possano essere a disposizione di tutti, è necessario sviluppare infrastrutture adeguate e ridurre i costi delle celle a combustibile. Quel che è certo è che una via alternativa ai combustibili fossili, che non pregiudichi il futuro del pianeta, esiste, ma bisogna lavorare per svilupparla.





## Bibliografia

- [1] Aziz M., Darmawan D., Bagja Juangsa F. "Hydrogen production from biomasses and wastes: A technological review", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, pp. 33757-33771
- [2] Strategic Report on British Petroleum
- [3] Arsad A.Z., Hannan M.A., Al-Shetwi Q., Mansur M., Muttaqi K.M., Dong Z.Y., Blaabjerg F. "Hydrogen energy storage integrated hybrid renewable energy systems: A review analysis for future research directions", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, pp. 17285-17312
- [4] Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.D., Vassileva C.G. "An overview of the chemical composition of biomass", *Fuel*, 2009, pp. 913-933.
- [5] Vargas S. R., Vagner dos Santos P., Zaiat M., Calijuri M. "Optimization of biomass and hydrogen production by *Anabena* in nitrogen-deprived cultures", *Biomass and Bioenergy*, 2018, pp. 70-76
- [6] Zhang Y., Evans B.R., Mielenz J.R., Hopkins R.C., Adams M.W.W. "High-Yield Hydrogen Production from Starch and Water by a Synthetic Enzymatic Pathway", *Plos One*, 2007
- [7] Kadier A., Simayi Y., Abdeshahian P., Azman N.F., Chandrasekhar K., Kalil M.S. "A comprehensive review of microbial electrolysis cells (MEC) reactor designs and configurations for sustainable hydrogen gas production", *Alexandria Engineering Journal*, 2016, pp. 427-443
- [8] Paramesh K., Chandrasekhar T. "Improvement of photobiological hydrogen production in *Chlorococcum minutum* using various oxygen scavengers", *International Journal of Hydrogen*, 2019, pp. 7641-7646
- [9] Younas M., Shafique S., Hafeez A., Javed F., Rehman F. "An Overview of Hydrogen Production: Current Status, Potential, and Challenges", *Fuel*, 2022, pp 1-18
- [10] Caravaca A., Jones W., Hardacre C., Bowker M. "H<sub>2</sub> production by the photocatalytic reforming of cellulose and raw biomass using Ni, Pd, Pt, and Au on Titania", *Proceedings of the Royal Society*, 2016
- [11] Manoharan Y., Hosseini S.E., Butler B., Alzahrani H., Fou B.T., Ashuri T., Krohn J. "Hydrogen Fuel Cell Vehicles; Current Status and Future Prospect", *Applied Sciences*, 2019, pp 1-17
- [12] Wilberforce T., El-Hassan Z., Khatib F.N., Al Makky A., Baroutaji A., Carton J.C., Olabi A.C. "Developments of electric cars and fuel cell hydrogen electric cars", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, pp 25695-25734



## **Ringraziamenti**

Vorrei ringraziare prima di tutto mamma e papà, per avermi sempre sostenuto, per aver creduto in me, ma soprattutto per avermi insegnato che solo impegnandosi duramente si possono raggiungere i propri obiettivi. Vorrei ringraziare mio fratello Giacomo, che per quanto sia fastidioso, se non altro, almeno quando studiavo mi lasciava in pace. Ringrazio i miei nonni per l'affetto che non mi hanno fatto mai mancare, nonostante la distanza.

Ringrazio i miei amici di sempre, Irene, Daniela, Angelo, Antonello, Chiara, Davide, Giovanni e Vittorio, il mio porto sicuro di risate e avventure ogni volta che torno a casa, grazie ad un legame che non ha risentito degli anni o dei chilometri che ci separano.

Ringrazio i miei coinquilini Vincenzo e Mateo, che hanno reso speciale la mia convivenza in terra veneta, colorando le giornate con scherzi, risate, nachos e panzerotti.

Ringrazio Edoardo, Elisa, Chiara, Gaia e Laura, persone stupende conosciute in questi anni con cui ho condiviso molto e imparato anche qualcosa, tipo che non è vera la storia che al Nord sono tutti freddi e distaccati.

Ringrazio gli amici sudamericani conosciuti qui a Padova, con cui ho trascorso serate meravigliose tra improbabili balli di coppia, tentativi fallimentari di imparare lo spagnolo e incomprensibili giochi di società che solo lì possono avere successo.