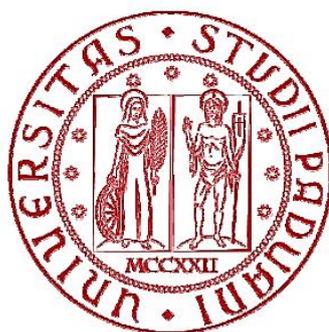


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA
CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA GESTIONALE



TESI DI LAUREA TRIENNALE

IDROGENO: VALUTAZIONE ECONOMICA DELL'INTRODUZIONE DI QUESTA RISORSA NELLE POLITICHE ENERGETICHE

**RELATORI: CH.MO PROF. MIRTO MOZZON
CH.MO PROF. RINO A. MICHELIN**

LAUREANDA: BALDISSEROTTO GIULIA

ANNO ACCADEMICO 2011 - 2012

Indice

Introduzione	4
L'idrogeno	7
❖ L'elemento	7
❖ Proprietà generali.....	8
❖ Cenni storici.....	8
La produzione dell'idrogeno	10
2.1 Idrogeno dai combustibili fossili	10
2.1.1 Steam Reforming	11
2.1.2 Ossidazione parziale di idrocarburi (POX).....	13
2.1.3 Reforming Autotermico (ATR)	14
2.1.4 Gassificazione del carbone.....	14
2.1.5 Processo Kvaerner e Termocracking.....	17
2.2 Idrogeno dall'acqua.....	18
2.2.1 Elettrolisi.....	18
❖ Il processo	18
❖ Elettrolisi ad alta temperatura (HTE)	19
❖ Elettrolisi da fonti rinnovabili.....	20
2.2.2 Decomposizione termochimica dell'acqua	21
2.3 Idrogeno dalle biomasse	22
2.3.1 Gassificazione dalle biomasse	22
2.3.2 Pirolisi	24
2.4 Metodi alternativi di produzione dell'idrogeno.....	25
2.4.1 Processi fotobiologici.....	25
2.4.2 Processi elettrochimici.....	26
2.4.3 Ion Transport Membrane (ITM).....	26

2.4.4 Radiolisi.....	27
2.5 Purificazione dell'idrogeno	27
Stoccaggio e Distribuzione	28
3.1 Tecnologie di immagazzinamento.....	28
3.1.1 Idrogeno allo stato gassoso compresso.....	29
3.1.2 Idrogeno allo stato liquido.....	29
3.1.3 Idruri metallici	31
3.1.4 Idruri chimici	32
3.1.5 Nanostrutture di carbonio	32
❖ Nanotubi	33
❖ Nanofibre	33
3.1.6 Microsfere di cristallo.....	34
3.1.7 Altri metodi	34
3.1.8 Il sistema di stoccaggio migliore	34
3.2 Il trasporto dell'idrogeno.....	35
3.2.1 Gasdotti.....	36
3.2.2 Trasporto su strada	37
3.4 La sicurezza	37
Le applicazioni dell'idrogeno	39
4.1 Turbine a gas.....	40
4.2 Motori endotermici	40
4.3 Fuel cell	42
❖ Cenni storici.....	43
❖ Componenti base e Funzionamento.....	43
❖ Caratteristiche delle celle a combustibile	45
4.3.1 Fuel cell ad elettrolita alcalino (A-FC)	47
4.3.2 Fuel cell con elettrolita a membrana polimerica a scambio protonico (PEMFC o SPFC)	48
4.3.3 Fuel cell ad alimentazione diretta di metanolo (DM-FC)	51

4.3.4 Fuel cell ad acido fosforico (PA-FC)	52
4.3.5 Fuel cell a carbonati fusi (MC-FC)	53
4.3.6 Fuel cell ad ossidi solidi (SO-FC).....	54
Economia all'idrogeno	57
5.1 Cos'è l'economia all'idrogeno?	57
5.2 Idrogeno nel settore dei trasporti.....	60
5.2.1 I veicoli a Fuel Cell	61
5.2.2 La ricerca applicata e gli incentivi	64
5.3 L'Islanda	65
5.3.1 Le condizioni ottimali dell'Islanda	66
5.3.2 L'organizzazione e il progetto	67
5.3.3 Il sistema di ricarburazione	69
5.3.4 La prima stazione ad idrogeno	71
5.3.5 I bus a fuel cell	72
5.3.6 I costi totali	73
5.3.7 L'impatto in Islanda	74
5.4 Prospettive in Italia.....	75
Conclusioni	78
Bibliografia	80

Introduzione

Alcuni segnali pongono l'attenzione sulla necessità di un cambio di rotta nei sistemi energetici mondiali. Da un lato si assiste ad un aumento della domanda energetica dovuta soprattutto alla veloce industrializzazione di Paesi come Cina e India, dall'altro si avvicina il giorno in cui la produzione petrolifera raggiungerà il suo picco¹. Di questo passo appare sempre più incerta la capacità del pianeta di sostenere la crescita demografica ed economica con le proprie risorse nel rispetto dell'ambiente. La IEA (International Energy Agency) ha stimato che nel 2010 la domanda globale di energia primaria è tornata a crescere di un significativo 5% rispetto al 2009 e che si giungerà ad un aumento di un terzo tra il 2010 e il 2030, nonostante che le prospettive di crescita economica nel breve termine siano precarie. Questa fame di energia ha portato a nuovi record di emissione di CO₂ nell'atmosfera: in assenza di nuove politiche di contrasto al cambiamento climatico e con la permanenza dell'attuale livello di produzione di anidride carbonica si giungerebbe ad un aumento fino a 6 °C della temperatura media globale. Per contro le riserve di petrolio, in quanto fonte energetica non rinnovabile, sono destinate ad esaurirsi prima o poi. Secondo l'US Geological Survey (USGS) , al momento le riserve stimate (EUR) sono pari a 3003 Gbo². Ipotizzando una crescita annua del fabbisogno del 2%, l'EIA (US Energy Information Administration) prevede che la produzione mondiale di petrolio raggiungerà il picco nel 2037. Il raggiungimento del picco in tempi relativamente brevi comporterà uno sconvolgimento del modello socio-economico attuale: il prezzo del greggio comincerà a crescere inarrestabilmente concedendo ai paesi produttori di petrolio una posizione dominante sia economica che politica. Inoltre la sicurezza dei rapporti commerciali con il Medio Oriente, il principale estrattore di idrocarburi, e il Nord Africa è messa a rischio dalle recenti rivolte sociali e dal fondamentalismo islamico. In un contesto così poco incoraggiante, l'incidente alla centrale nucleare giapponese di Fukushima ha sollevato dubbi sull'affidabilità delle forniture energetiche attuali. A fronte di queste considerazioni il mondo scientifico si sta mobilitando per esplorare tutte le tecnologie possibili alla ricerca di fonti energetiche alternative che siano rinnovabili, a basso costo e a minor impatto ambientale. Oggi le energie rinnovabili sono limitate da costi elevati e

¹ Il picco corrisponde al momento in cui è già stata estratta la metà delle riserve stimate di petrolio disponibili (EUR, Estimated Ultimate Recoverable Reserve)

² Giga barili di petrolio

da vincoli tecnici. Per quelle fonti che producono energia elettrica il limite è dovuto al modello di sviluppo adottato per gli impianti, che vengono in gran parte progettati per il collegamento diretto con la rete elettrica senza alcun sottosistema di accumulo dell'energia. L'aggiunta di un tale sottosistema permetterebbe di assicurare una maggiore stabilità della fornitura di potenza alla rete così da attenuare gli effetti indesiderati dell'intermittenza casuale a cui sono soggette le fonti naturali primarie. A questo scopo interviene l'idrogeno che avrebbe la fondamentale funzione di vettore energetico. Grazie alla densità energetica più elevata di qualsiasi altro carburante (Tabella 1), esso è in grado di conservare l'energia elettrica prodotta dalle fonti rinnovabili in forma di energia chimica fino al momento del suo utilizzo.

	Idrogeno	Metano	Benzina*	Gasolio	GPL	Metanolo
Contenuto di energia per unità di massa [MJ/kg]	119,9	49,89	44,48	2,6	46,44	19,85
Contenuto di energia per unità di volume [MJ/l]	8,47(liq.)	20,88(liq.)	31,15	35,7	25,5	15,88

Tabella 1. Quantità di energia ricavabile da un kg e da un litro di combustibile

L'idrogeno è l'elemento più diffuso nell'universo: costituisce il 75% della sua massa e il 90% delle sue molecole quindi costituirebbe una sorgente energetica illimitata. L'impiego più interessante dell'idrogeno è nel settore dei trasporti: le automobili costituiscono i principali responsabili del rilascio di anidride carbonica nell'atmosfera e l'introduzione di un sistema di trazione a "emissioni zero", cioè che non rilasci né CO né CO₂, consentirebbe l'indipendenza dal petrolio e porrebbe un freno alle emissioni di gas-serra. A questo riguardo l'utilizzo dell'idrogeno porterebbe a compimento il percorso di riduzione del rapporto carbonio-idrogeno, denominato "decarbonizzazione", messo in atto dall'evoluzione delle fonti energetiche: dalla legna (10C-1H), al carbone (2C-1H), al petrolio (1C-2H) e infine al gas naturale (1C-4H). Vi sono tuttavia delle problematiche legate all'idrogeno che lo sviluppo tecnologico sta ancora affrontando. Innanzitutto, sebbene sia l'elemento più abbondante nell'universo, l'idrogeno si trova quasi sempre legato ad altri elementi, per cui è necessario estrarlo dai composti utilizzando una fonte energetica esterna. Tuttavia le tecnologie che producono e impiegano idrogeno sono ancora in fase di sperimentazione e comunque non ancora in grado di competere con le fonti fossili. In secondo luogo, la sua applicazione nell'autotrazione presenta alcuni ostacoli soprattutto nello stoccaggio. Bisogna trovare un compromesso tra spazio occupato e autonomia di guida, ma anche provvedere all'implementazione di infrastrutture integrate come serbatoi per equipaggiare i veicoli, sistemi di trasporto e reti di distribuzione paragonabili a quelli dei carburanti tradizionali. Le due metodologie di propulsione ad idrogeno espongono

anch'esse delle limitazioni: i motori a combustione interna sono regolati da processi irreversibili e quindi il rendimento di conversione energetica risulta complessivamente basso ed inoltre non sono del tutto esenti da emissioni nocive; le celle a combustibile o fuel cell, nonostante l'elevata efficienza, devono affrontare il problema della durata delle celle stesse, dello smaltimento del calore durante il processo e dell'abbattimento dei costi di tale sistema. L'avvio di un'economia sostenibile basata sull'idrogeno necessita quindi di investimenti in ricerca e sviluppo. L'obiettivo che la sperimentazione si pone è la competitività di queste tecnologie, ottenuta abbattendo i costi di produzione dell'idrogeno e delle tecnologie che lo utilizzano, e contemporaneamente l'accrescimento dell'efficienza di produzione e della vita utile degli impianti. Raggiungendo questi traguardi, predisponendo un piano di collocazione delle infrastrutture e sviluppando degli standard internazionali, sarà possibile sostituire completamente l'idrogeno ai combustibili fossili.

L'idrogeno

H atomico	
Numero atomico	1
Carica nucleare efficace	0,95
Peso Atomico	1,00794
Configurazione elettronica esterna	1s ¹
Raggio atomico (nm)	0,037
Energia di ionizzazione (kJ mol ⁻¹)	1311
Affinità per l'elettrone (kJ mol ⁻¹)	-72,8
Elettronegatività (Pauling)	2,1

H ₂ molecolare	
Calore formazione H ₂ (2H → H ₂ ; kJ mol ⁻¹)	-435,88
Distanza fra i nuclei (nm)	0,0741
Potenziale elettrodo E _{2H₃O⁺/H₂} ^o (V)	0,000 (per definizione)
Temperatura critica (°C)	-240,17
Temperatura di fusione (°C)	-252,34
Temperatura di ebollizione (°C)	-252,87

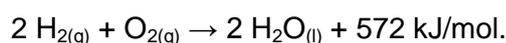
Tabella 2. Dati chimico-fisici dell'idrogeno

L'elemento

L'idrogeno è il primo elemento chimico della tavola periodica, ha come simbolo H e numero atomico $Z=1$. Allo stato elementare esiste sotto forma di molecola biatomica, H₂, che a pressione atmosferica e a temperatura ambiente (298 K) è un gas incolore, inodore, altamente infiammabile. Esso è costituito da una miscela di tre isotopi: l'idrogeno o prozio (^1_1H) che compone il 99,98% della miscela ed è formato da un protone e da un elettrone, il deuterio (^2_1D), presente al 0,015%, e il trizio (^3_1T), in minime tracce, che hanno rispettivamente uno e due neutroni oltre al protone. La molecola dell'idrogeno può esistere in due forme, dette orto-idrogeno e para-idrogeno, caratterizzate dagli spin nucleari dei due atomi, paralleli nel primo caso, antiparalleli nel secondo e che presentano lievi differenze nelle proprietà fisiche. L'esistenza di queste due forme pone un inconveniente nella produzione industriale di idrogeno liquido: quando viene liquefatto, l'idrogeno è generalmente una miscela para:orto circa 25:75; lasciato a sé, nell'arco di un mese la miscela si arricchisce della forma para, che diventa il 90%; questa conversione libera calore che fa evaporare gran parte dell'idrogeno, che viene perso. Per ovviare a ciò, la liquefazione dell'idrogeno viene condotta in presenza di un catalizzatore a base di ossido di ferro; in questo modo l'idrogeno liquido ottenuto è composto per oltre il 99% dalla forma para.

Proprietà generali

L'elemento idrogeno ha caratteristiche peculiari che ne impediscono l'inserimento in altri gruppi del sistema periodico e che derivano essenzialmente dalle ridotte dimensioni atomiche e da una elevata carica effettiva. Si tratta di una molecola molto stabile: il suo calore di dissociazione è di 104 kcal/mole che corrisponde ad un elevato valore di attivazione dell'idrogeno molecolare e quindi non reagisce facilmente se non ad elevate temperature. La reattività è molto maggiore quando si trova allo stato atomico; alcuni metalli (come per esempio il platino e il palladio) hanno la proprietà di assorbire idrogeno molecolare favorendone la dissociazione in idrogeno atomico e per questo vengono utilizzati come catalizzatori nelle reazioni in cui interviene idrogeno. L'idrogeno forma composti con la maggior parte degli elementi chiamati idruri e può assumere due numeri di ossidazione: -1 nel caso in cui l'idrogeno si legni ad un metallo e +1 quando si lega con elementi non metallici più elettronegativi³. In questo caso l'elettrone di valenza dell'idrogeno è attirato dall'altro elemento che acquisisce una parziale carica negativa e lascia l'idrogeno con una parziale carica positiva (H⁺ o idrogenione). Infine caratteristica di questo elemento è di dare origine al legame ad idrogeno. Esso è un'interazione di tipo elettrostatico dipolo-dipolo ed è il non-legame tra i più forti in natura. Esso controlla i processi di duplicazione di DNA e il piegamento delle proteine. Schematicamente la formazione di questo legame viene rappresentata da D—H---A, dove D e A sono due atomi elettronegativi. Generalmente l'atomo di idrogeno è legato covalentemente a D (donatore), mentre è legato con A (accettore) con legame a idrogeno. Un esempio di legame ad idrogeno lo troviamo nell'acqua. Essa è il composto più importante dell'idrogeno e si forma secondo la reazione



La presenza di forti legami ad idrogeno tra le molecole dell'acqua spiega i suoi punti di ebollizione e di fusione elevati e giustifica la bassa densità del ghiaccio.

Cenni storici

Proprio grazie alla produzione di acqua con la combinazione di idrogeno e ossigeno che nel 1776 Henry Cavendish riconobbe l'idrogeno come sostanza discreta e nel 1789 Antoine-Laurent Lavoisier gli diede il nome di idrogeno (dal greco "generatore di acqua"). Nel 1920 la canadese Electrolyser Corporation Limited cominciò a produrre idrogeno in quantità significative mediante elettrolisi e attorno al 1925 i teschi lo impiegarono per primi nei trasporti come combustibile per gli Zeppelin, i dirigibili tedeschi impiegati per il trasporto passeggeri attraverso l'Atlantico. Da allora si

³ L'elettronegatività è una misura relativa della capacità di un atomo di attrarre elettroni quando prende parte ad un legame chimico e nel caso dell'idrogeno è pari a 2,2

studiarono motori sperimentali ad idrogeno per automobili, autocarri, locomotive e perfino sommergibili. Successivamente anche le celle a combustibile vennero utilizzate come propulsori nei programmi spaziali della NASA.

La produzione dell'idrogeno

Nel mondo vengono prodotti e venduti circa 500 miliardi di Nm³⁴ di idrogeno di cui oltre il 90% derivanti da idrocarburi (Figura 1). Le principali sorgenti di H₂ sono:

1. I combustibili fossili (idrocarburi, carbone...)
2. L'acqua
3. Biomasse

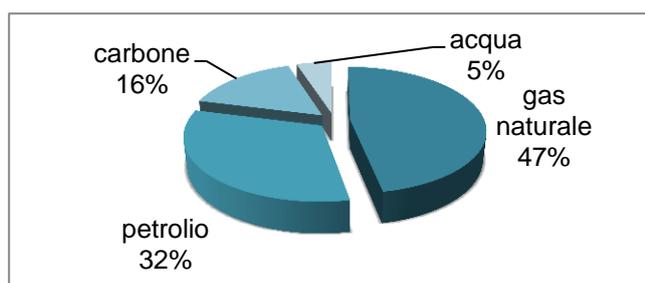


Figura 1. Fonti di produzione dell'idrogeno

2.1 Idrogeno dai combustibili fossili

Le tecnologie di produzione di idrogeno a partire dai combustibili fossili sono mature ed ampiamente diffuse, anche se per una produzione su ampia scala dell'idrogeno come vettore energetico vanno ancora ottimizzate, da un punto di vista energetico, di impatto ambientale, ma soprattutto economico.

Tecnologia	10 ⁹ Nm ³ /anno
Steam reforming del gas naturale	190
Ossidazione parziale di idrocarburi pesanti	120
Industria petrolifera (reforming di benzine)	90
Industria petrolchimica (produzione di etilene)	33
Altre industrie chimiche	7
Impianti Cloro-Soda	10
Raffinazione del carbone	50
TOTALE	500

Tabella 3. Dati sulla produzione dell'idrogeno da idrocarburi

⁴ Un normal metro cubo è il volume occupato da un gas alla pressione atmosferica e alla temperatura di 0°C

2.1.1 Steam Reforming

Oggi, circa la metà dell'idrogeno prodotto deriva dalla reazione del metano con il vapore (steam). Si preferisce usare CH₄ piuttosto che gli idrocarburi pesanti ottenuti dal cracking⁵ del petrolio perché sarebbe antieconomico visto che la spesa energetica sarebbe troppo elevata e perché il metano viene vaporizzato senza lasciare depositi carboniosi. Generalmente si fa precedere allo steam reforming una fase di "desolfurazione", che permette la conversione dello zolfo presente nel combustibile di partenza in H₂S [1]. Da qui il processo si divide in tre fasi:

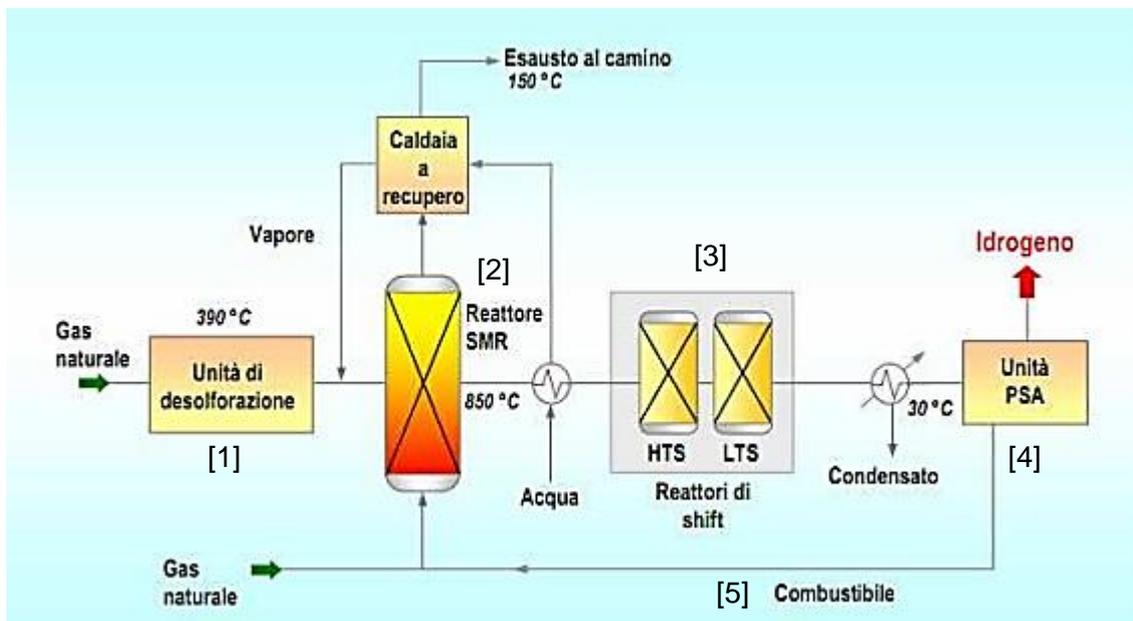
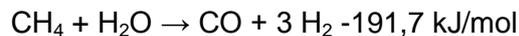
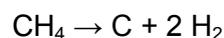


Figura 2. Impianto di Steam Reforming

- 1) GENERAZIONE DEI GAS DI SINTESI: il gas passa nel reformer [2], che consiste in un bruciatore formato da tubi in acciaio contenenti un catalizzatore a base di nickel. In esso viene immesso il vapore acqueo alla temperatura di circa 800°C alla pressione di 30-35 bar. Le molecole di metano si dividono in idrogeno e monossido di carbonio secondo la reazione endotermica



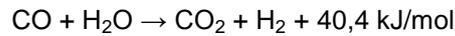
dove il secondo termine viene chiamato syngas, una miscela costituita essenzialmente da monossido di carbonio e idrogeno. Una delle complicazioni che si incontrano con questa tecnologia altamente ottimizzata è la formazione di coke o carbonio:



Per evitarlo, il vapore si riforma in genere utilizzando un eccesso di H₂O.

⁵ Il cracking è un processo attraverso il quale si ottengono idrocarburi paraffinici leggeri per rottura delle molecole di idrocarburi paraffinici pesanti

- 2) REAZIONE DI SHIFT: la miscela contenente CO viene fatta reagire con altro vapore acqueo alla temperatura di circa 400°C nel primo reattore e a circa 200°C nel secondo [3]



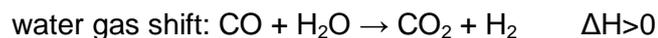
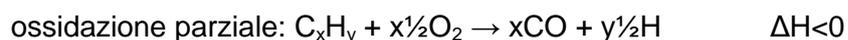
- 3) PRESSURE SWING ADSORPTION: Il metodo della PSA [4] viene utilizzato nell'industria per separare una miscela di gas nei suoi vari componenti, . Il cuore di questo processo è costituito da un materiale a base di zeolite, un minerale caratterizzato da una struttura cristallina con un'ampia superficie che trattiene selettivamente le molecole di gas attraverso il meccanismo dell'adsorbimento fisico. Questo procedimento permette di ottenere l'idrogeno puro al 99%. Il gas rimanente, formato per circa il 60% da parti combustibili, è utilizzato per alimentare il reformer [5]. In alternativa alla PSA, si può eliminare la CO prodotta convertendola in CH₄ tramite un processo di metanizzazione che assicura un grado di purezza del 98%.

Il rendimento, cioè il rapporto tra il contenuto energetico dell'idrogeno prodotto e quello del metano di partenza con l'aggiunta dell'energia spesa, è del 65-70% ma raggiunge 75-85% nei grandi impianti. Lo steam reforming del metano è un processo ben sviluppato ed altamente commercializzato, viene realizzato industrialmente con reattori di grosse capacità dell'ordine di 100.000 Nm³/h. I costi dello SMR sono notevolmente inferiori a quelli dell'elettrolisi e competitivi con quelli delle altre tecnologie e il prezzo finale dell'idrogeno è determinato in gran parte dal costo del gas naturale. Il più grande svantaggio dello steam reforming è la generazione di CO₂ come prodotto di scarto, nonostante sia controllata e nei limiti del possibile abbattuta, il che di fatto vanifica il proposito dell'idrogeno di essere una fonte pulita. E' necessario sviluppare soluzioni economiche ed affidabili, ottimizzando le attuali tecnologie di separazione o sviluppando tecnologie innovative, ma soprattutto affrontando le problematiche del trasporto della CO₂ del suo confinamento a lungo termine. Uno degli obiettivi della ricerca è, infatti, quello di migliorare il tradizionale processo SMR con il perfezionamento di un nuovo processo denominato Sorption Enhanced Reforming (SER). Rispetto al tradizionale SMR tale processo implica la produzione di idrogeno a temperatura particolarmente bassa e l'abbinamento di un processo di rimozione selettiva dell'anidride carbonica rilasciata durante la fase di reforming. Il vantaggio principale del SER quindi, consiste nell'ottenere direttamente dei flussi separati, estremamente puri, sia di idrogeno che di CO₂ senza ricorrere a costosi sistemi di purificazione. Inoltre il SER permette di minimizzare le reazioni secondarie indesiderate, come ad esempio quella di carbonizzazione, e di ridurre la quantità di

vapore utilizzato con conseguente risparmio energetico. Anche il tradizionale processo di cracking dei combustibili fossili sta subendo delle notevoli innovazioni. Le nuove tecnologie di decomposizione termo-catalitica degli idrocarburi, in assenza di aria o ossigeno, eviteranno di sostenere costi per la purificazione dell'idrogeno prodotto tramite l'eliminazione della produzione degli ossidi di carbonio. Ciò avverrà tramite l'identificazione e la modificazione di opportuni catalizzatori a base di carbonio e la successiva ottimizzazione del processo di produzione tramite l'impiego di combustibili liquidi o gassosi.

2.1.2 Ossidazione parziale di idrocarburi (POX)

Mediante l'ossidazione parziale non catalitica è possibile ricavare idrogeno anche da idrocarburi pesanti come la nafta, facendoli reagire con ossigeno o aria. Il processo avviene ad una temperatura tra 1300-1500°C e le reazioni che lo regolano sono



Strutturalmente il POX è molto simile ad un reformer: il calore necessario alla reazione è fornito dalla combustione del carburante in ingresso senza l'apporto di combustibile esterno o catalizzatori. L'efficienza complessiva del processo (50%) è minore di quella ottenuta dalla tecnologia SMR (65%-75%) ed è necessario ossigeno puro. L'ossigeno utilizzato nella reazione, infatti, è quello contenuto nell'atmosfera per cui mescolato con una grande quantità di azoto e con l'ossidazione parziale si ottiene un flusso di idrogeno impuro fortemente contaminato dall'azoto. I reformer per l'ossidazione parziale utilizzano in genere solo combustibili liquidi anche se funziona anche con il carbone finemente tritato e miscelato con acqua. Attualmente solo due compagnie, la Texaco e la Shell, hanno la disponibilità, a livello commerciale, di queste tecnologie di conversione. I vantaggi del POX sono legati alla maggiore flessibilità nella carica alimentabile all'impianto, che può essere costituita anche da idrocarburi di basso costo. Nonostante ciò i costi per la produzione di idrogeno tramite combustibili pesanti sono sensibilmente più alti, per stesse quantità di materia impiegata, di quelli relativi all'utilizzo di gas di cokeria. Questo è dovuto alla necessità di sostenere il trattamento e la rimozione delle impurità derivanti dal processo. Anche se i costi di questa tecnologia non sono particolarmente elevati rispetto a quelli degli altri processi, bisogna anche considerare i costi aggiuntivi per l'eventuale pulizia degli impianti, con conseguente aumento del prezzo finale dell'idrogeno.

2.1.3 Reforming Autotermico (ATR)

I reattori di reforming autotermico combinano Combina gli aspetti migliori dello steam reformer e dell'ossidazione parziale facendo in modo che l'energia messa a disposizione dalla reazione di ossidazione parziale alimenti la reazione di reforming con vapore. Nel reattore ci sono tre zone: una turbolenta di combustione dove avviene

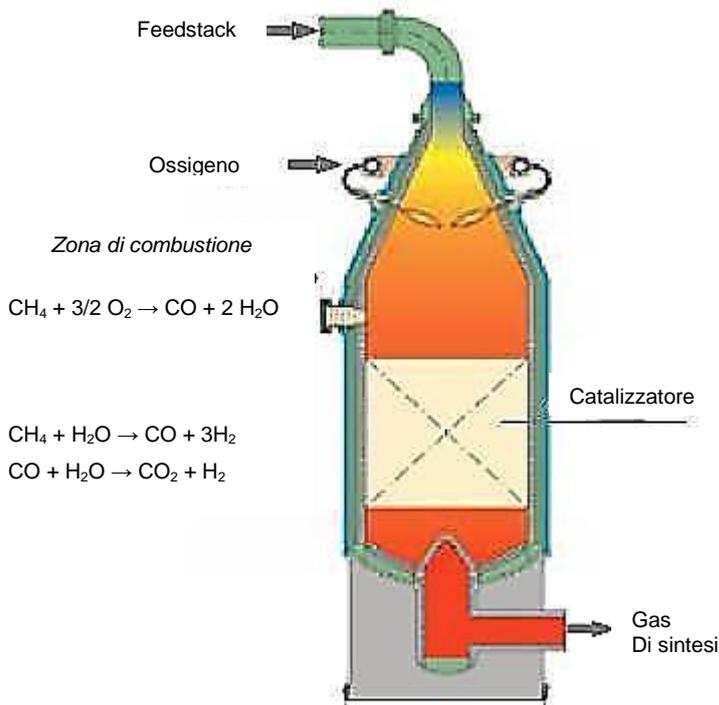


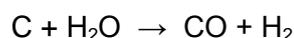
Figura 3. Impianto di Reforming Autotermico

l'ossidazione parziale del CH_4 la quale fornisce il calore per la reazione di steam reforming, una zona termica dove avvengono varie trasformazioni in fase omogenea gassosa, una catalitica dove avvengono reazioni catalitiche eterogenee. Nella zona catalitica avvengono la reazione di shift del gas d'acqua e la reazione di reforming con vapore. A valle sono sempre richieste le sezioni di depurazione per l'arricchimento dell'idrogeno.

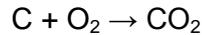
Poiché il processo non richiede energia termica dall'esterno, il reformer risulta compatto ed economico, sia sui costi che sui rendimenti. L'aver recuperato tutto il calore messo a disposizione dalla reazione di POX per la reazione SMR consente di innalzare le efficienze di conversione. I reformer di questi tipo sono in grado di processare benzina, olio per diesel e gas naturale.

2.1.4 Gassificazione del carbone

Consiste nella ossidazione parziale del carbone (composto da carbonio, idrocarburi pesanti, cenere ed altri elementi), precedentemente ridotto in polvere e trasformato in combustibile gassoso, secondo la reazione



Il calore necessario all'ossidazione parziale viene fornito miscelando al vapore acqueo una frazione di ossigeno in modo che avvenga contestualmente anche la reazione esotermica



L'ossido di carbonio prodotto nel primo stadio viene successivamente trattato con altro vapore acqueo a 400-500°C su catalizzatore a base di ossidi di ferro e di cromo:



La miscela gassosa ottenuta viene quindi purificata per distillazione frazionata.

Per la riuscita del processo è necessario controllare la temperatura e il tempo di

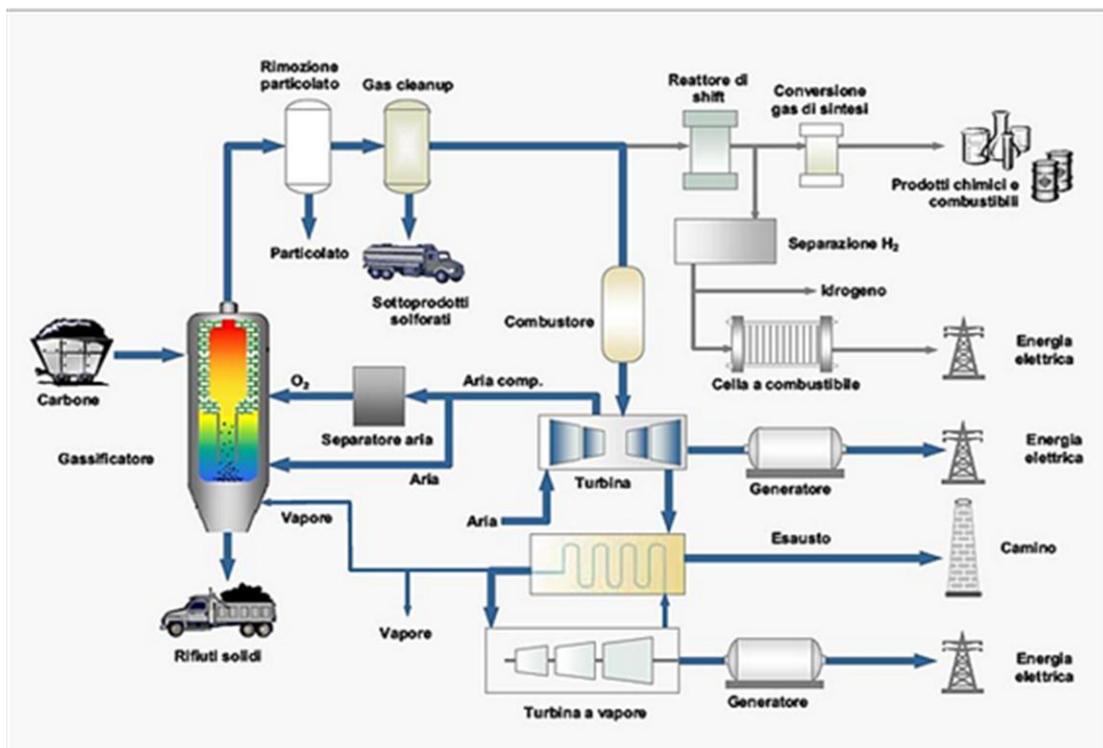


Figura 4. Processo di gassificazione integrato con impianti a ciclo combinato

permanenza all'interno del gassificatore. Se ai vapori delle diverse sostanze che contengono il carbone non viene dato il tempo sufficiente di reagire con l'acqua, aumenta la probabilità di formazione di condense aggressive, catrame e residui. La temperatura, e quindi la composizione del gas prodotto, dipendono dalla quantità dell'agente ossidante e del vapore, nonché dal tipo di reattore utilizzato nell'impianto di gassificazione. Numerosi metodi sono possibili per la gassificazione del carbone e possono essere raggruppati nelle seguenti tre principali categorie, a seconda della geometria del gassificatore utilizzato.

Le tre tipologie sono:

- 1) **ENTRAINED FLOW** (Letto trascinato): In questo tipo di gassificatore, che ad oggi è quello più comunemente utilizzato, le particelle di carbone polverizzato ed il flusso di gas si muovono nello stesso senso e ad alta velocità , alla temperatura di circa 1250 °C. Questo garantisce una maggiore produttività, però l'efficienza termica è alquanto inferiore e il gas deve essere raffreddato prima di essere sottoposto a pulizia. A causa del basso tempo di residenza all'interno del reattore, la carica, per assicurare un adeguato rapporto di conversione del carbonio, deve essere finemente polverizzata. Questo metodo, infatti, consente di eliminare i prodotti devolatilizzati dal flusso di gas e dagli idrocarburi liquidi e ottenere un prodotto composto quasi interamente da idrogeno, monossido di carbonio e biossido di carbonio, però la quantità di ossigeno necessaria è superiore rispetto agli altri tipi di gassificatore.
- 2) **FLUIDISED BED** (Letto fluido): operano a temperature di 950-1040°C e vengono alimentati dall'alto con polverino di carbone mentre dal basso giunge una corrente di aria e vapore per cui alcune particelle di carbone sono sospese nel flusso di gas mentre altre tornano indietro, nella parte più densa del letto, e subiscono la gassificazione. La produttività e la qualità del gas in uscita è inferiore rispetto ai gassificatori a letto trascinato e sono maggiormente utili nel caso in cui il combustibile adoperato tenda a formare ceneri altamente corrosive che potrebbero danneggiare le pareti del reattore.
- 3) **MOVING BED** (Letto mobile): nei reattori di questo tipo, il flusso di gas risale lentamente attraverso il letto di carbone che costituisce la carica. In genere a basse temperature (425-650 °C), si produce un gas contenente prodotti come metano, etano ed idrocarburi come nafta, catrame e oli. La caratteristica più importante richiesta ad un reattore moving bed è la alta permeabilità del letto, per evitare cadute di pressione ed il fenomeno del channeling⁶, i quali possono provocare una instabilità del profilo di temperatura e di composizione del gas prodotto, nonché aumentare il rischio di violente esplosioni all'interno del reattore stesso.

⁶ incanalamento delle sostanze reagenti attraverso il materiale costituente il letto del gassificatore in maniera inerte, cioè senza che vi siano reazioni durante questo passaggio.

H ₂	25-30
CO	30-60
CO ₂	5-15
H ₂ O	2-30
CH ₄	0-5
H ₂ S	0.2-1
COS	0-0.1
N ₂	0.5-4
Ar	0.2-1
NH ₃ + HCN	0-0.3
Ceneri/residui	

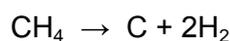
Tabella 4. Prodotti della gassificazione (%vol)

Le efficienze energetiche stimate per la gassificazione del carbone sono dell'ordine del 45-60%. Le emissioni di CO₂ associate al processo sono rilevanti e, sono dell'ordine di 27-36 kg CO₂/kg H₂. I gassificatori producono infatti delle sostanze inquinanti (principalmente ceneri, ossidi di zolfo e ossidi di azoto) che devono essere eliminate prima che entrino a far parte del gas prodotto. Esistono due tipi di sistemi per la separazione delle impurità: sistemi a caldo e sistemi a freddo. La tecnologia di separazione a freddo è sfruttata commercialmente e sperimentata da diversi anni mentre i sistemi a caldo sono ancora in fase di sviluppo. Nonostante la percentuale di idrogeno nel gas

ottenuto non sia molto elevata, attraverso la gassificazione del carbone si produce circa il 18% dell'idrogeno mondiale. La produzione di idrogeno mediante gassificazione del carbone è una tecnologia che trova numerose applicazioni commerciali, ma è competitiva con la tecnologia Steam Reforming solo dove il costo del gas naturale è molto elevato e c'è una notevole disponibilità di carbone.

2.1.5 Processo Kvaerner e Termocracking

Fin dagli anni Ottanta, la Kvaerner Engineering S.A. norvegese sta sviluppando il cosiddetto processo PLAM. Gli idrocarburi vengono separati in una torcia al plasma a circa 1.600 °C nei loro costituenti, cioè carbonio puro (carbone attivo) e idrogeno e ottenendo come prodotto secondario vapore ad alta temperatura.



Considerando tutti i prodotti potenzialmente utilizzabili, l'impianto ha un rendimento di quasi il 100%. Il 48% dell'energia trasformata è contenuto nell'idrogeno, circa il 10% nel vapore e il 40% nel carbone attivo. Il processo, che non causa gravi emissioni, richiede, oltre all'energia primaria (petrolio, gas naturale), solo energia elettrica e acqua per il raffreddamento. Un processo sostanzialmente simile è il termocracking, con la differenza che la rottura dell'idrocarburo avviene per effetto dell'alta temperatura in un ambiente privo di aria o acqua. Il calore è generato dalla combustione di metano, ma potrebbe essere fornito anche dalla combustione dell'idrogeno, eliminando così le emissioni di CO₂. La difficoltà principale riguarda la scelta di catalizzatori adatti che non si avvelenino con i depositi di carbonio. L'efficienza è pari al 70% del processo di steam reforming, ma i costi di produzione non sono troppo diversi; se però si considera la possibilità di rivendere il carbonio il processo risulta la soluzione più conveniente.

2.2 Idrogeno dall'acqua

2.2.1 Elettrolisi

Il processo

L'idrogeno può essere prodotto dall'acqua scindendo la stessa nei suoi componenti (idrogeno e ossigeno), attraverso diversi processi, tra i quali quello più consolidato è l'elettrolisi. Con il termine elettrolisi si indicano le reazioni chimiche non spontanee di ossidoriduzione causate dal passaggio della corrente elettrica tra due elettrodi immersi in una soluzione acquosa. Il processo dell'elettrolisi fu applicato per la prima volta da Sir William Grove, nell'anno 1839. Sebbene sia poco conveniente economicamente, esso consente di ottenere idrogeno e ossigeno praticamente puri con il solo apporto di energia elettrica. Il dispositivo di base con cui si può separare la molecola d'acqua nei

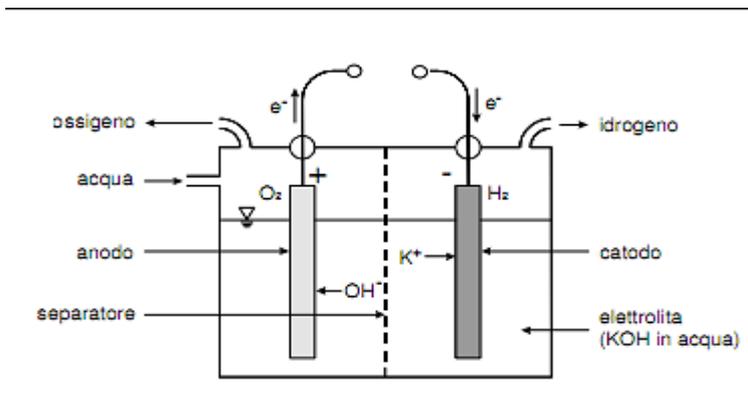
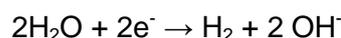


Figura 5. Cella elettrolitica

suoi costituenti è la della elettrolitica. Essa è costituita da due elettrodi di un metallo inerte, uno positivo ed uno negativo, collegati elettricamente e immersi in un liquido conduttore di corrente, o elettrolita, che consiste solitamente in una soluzione acquosa di sali,

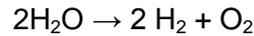
acidi o basi, contenuto in una vasca metallica. Un diaframma microporoso in grado di far passare ioni divide l'interno della vasca in due compartimenti. La corrente entra nella cella elettrolitica tramite il catodo, attraversa l'acqua e va via attraverso l'anodo; sotto l'azione del campo elettrico generato dagli elettrodi, l'idrogeno e l'ossigeno della molecola d'acqua si separano chimicamente e diventano gli ioni OH⁻ e H₃O⁺, che si muovono ordinatamente in direzioni diverse: quelli di carica positiva si dirigono verso il catodo e una volta giunti a contatto con esso, i cationi acquistano elettroni in una reazione di riduzione che porta alla formazione di idrogeno gassoso:



quelli di carica negativa raggiungono l'anodo e gli cedono elettroni:



La reazione complessiva risulta essere:



L'idrogeno si accumula quindi dalla parte del catodo e l'ossigeno da quella dell'anodo. Si vede che nell'elettrolisi l'anodo è l'elettrodo positivo e il catodo è l'elettrodo negativo, cioè l'inverso di quello che avviene nelle pile; si può dire quindi che la cella elettrolitica presenti una polarità opposta rispetto alla pila, a dimostrazione della non-spontaneità del processo.

Attualmente tale processo produttivo copre un mercato di nicchia (circa il 5% della produzione mondiale) per soddisfare fabbisogni di H₂ ad elevata purezza, adatto all'uso nelle fuel cell. L'idrogeno ottenuto, quindi, non necessita di processi di purificazione a posteriori costosi e può essere prodotto nello stesso luogo di utilizzo e su domanda, evitando i costi di magazzinaggio e di trasporto. D'altra parte il costo per la produzione dell'idrogeno dall'elettrolisi è il più alto rispetto a qualsiasi altra tecnologia. L'80% circa del costo dell'idrogeno è imputabile al costo dell'elettricità e l'uso di energia elettrica generata da combustibili fossili per la produzione di idrogeno porta ad un costo da tre a cinque volte maggiore rispetto all'idrogeno prodotto direttamente dai combustibili fossili con lo svantaggio di non sottrarsi alle emissioni inquinanti.

Elettrolisi ad alta temperatura (HTE)

La ricerca applicata è impegnata ad ottimizzare l'elettrolisi in modo da migliorarne il rendimento e contenere la spesa energetica per sostenerla. una possibilità è quella di far avvenire il processo ad elevate temperature (900-1000°C) perché accelerano le reazioni, riducono le perdite d'energia dovute alla polarizzazione degli elettrodi ed accrescono l'efficienza complessiva del sistema. Questa tecnologia offre l'opportunità di ridurre il consumo di elettricità al 35% di quella utilizzata dagli attuali elettrolizzatori in commercio anche se richiede sia una fonte di calore ad alta temperatura che l'utilizzo di materiali e tecniche di fabbricazione costosi

Elettrolisi da fonti rinnovabili

Per ridurre a zero l'impatto ambientale del processo di produzione dell'idrogeno si può pensare di utilizzare l'energia elettrica generata dalle fonti rinnovabili. Questa è la direzione verso la quale si stanno orientando gli sforzi degli scienziati, delle industrie e delle amministrazioni di tutto il mondo. Per piccoli impianti è possibile realizzare un ciclo completamente rinnovabile ed ecologico utilizzando processi ed apparecchiature già sviluppati e disponibili commercialmente. Lo schema di un sistema di questo tipo è mostrato nella Figura 5.

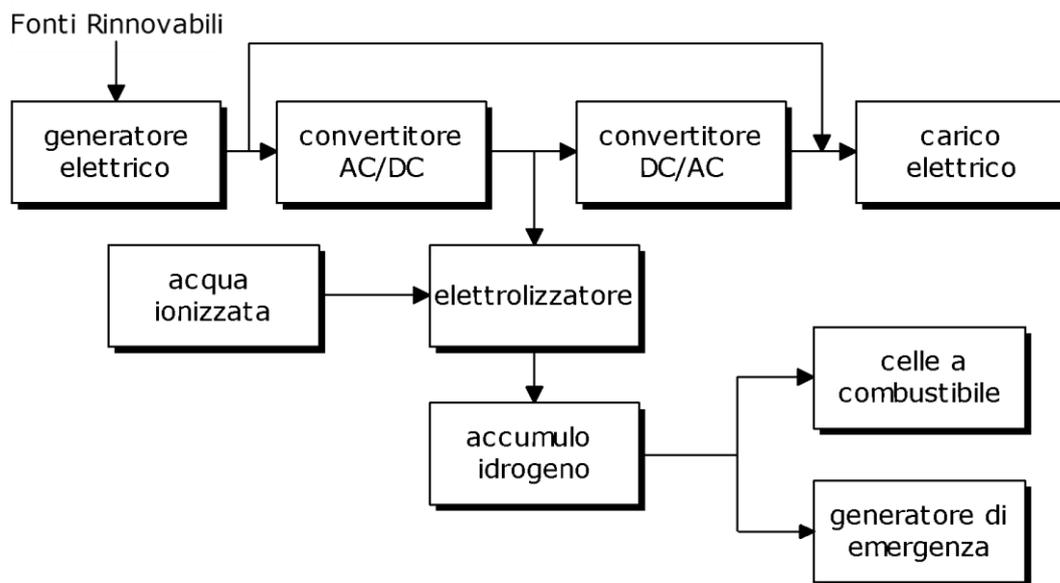


Figura 6. Schema rappresentativo di una centrale energetica ad idrogeno

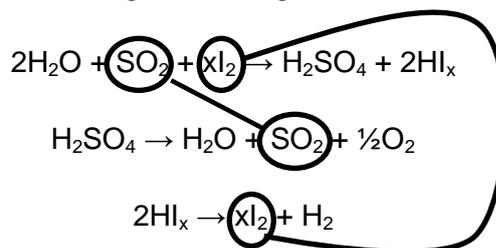
Il generatore è presente nel caso in cui la fonte rinnovabile sia quella eolica o idroelettrica o solare termoelettrica, ma non se è la fotovoltaica. Poiché l'elettrolizzatore richiede energia elettrica in corrente continua, il convertitore elettronico di corrente è di tipo AC/DC (alternata/continua) se la fonte è eolica o idroelettrica o solare termoelettrica, e DC/DC (continua/continua) se la fonte è fotovoltaica; in questo caso tale elemento impiantistico serve ad ottimizzare il flusso di energia adeguando in funzione dell'insolazione il livello di tensione del sistema fotovoltaico ai valori richiesti dall'elettrolizzatore. L'energia solare o eolica viene convertita in elettricità in tempo reale ed, in parte, inviata direttamente ai morsetti della centrale per alimentare il carico. La parte eccedente le esigenze del carico viene convogliata ad un elettrolizzatore, trasformata in idrogeno ed immagazzinata in un dispositivo di accumulo. Nei momenti di scarsità o di assenza di sole o di vento l'idrogeno prelevato dal serbatoio viene trasformato nuovamente in energia elettrica tramite una cella a combustibile che fornisce l'alimentazione integrativa al carico. Il motogeneratore, sempre alimentato a idrogeno, garantisce l'alimentazione in caso di guasto del sistema. Per fronteggiare la

variazione istantanea e giornaliera della sorgente rinnovabile è necessario fermare la produzione oppure inserire in parallelo all'elettrolizzatore e all'impianto fotovoltaico una batteria di tipo tradizionale, in grado di compensare le fluttuazioni di energia, con aggravio dei costi ed aumento della complessità del sistema, realizzando così un sistema ibrido.

Dato che non tutta l'energia da fonti rinnovabili è sfruttabile mentre viene prodotta, l'obiettivo sarebbe quello di convertire la corrente elettrica in eccesso nei momenti di minore utilizzo in idrogeno; in assenza della risorsa naturale, l'idrogeno alimenta un sistema stazionario di produzione dell'elettricità a fuel cell.

2.2.2 Decomposizione termochimica dell'acqua

Nella decomposizione termochimica, detta termolisi, si utilizza solo energia termica per scindere la molecola di acqua, passando attraverso una serie di reazioni nelle quali si formano specie chimiche intermedie. Una molecola di acqua può essere scissa direttamente usando calore a temperature superiori ai 2500 °C, ma sia i materiali in grado di resistere a queste temperature che le sorgenti di calore non sono attualmente disponibili. Si possono realizzare invece delle reazioni chimiche a più passi successivi, utilizzando dei reagenti ausiliari che vengono consumati e rigenerati nel corso di tali processi che, per questo motivo, prendono il nome di cicli termochimici. La decomposizione termochimica a più stadi dell'acqua generalmente coinvolge almeno tre passi: la produzione di ossigeno, la produzione di idrogeno e la rigenerazione del materiale. Il ciclo termochimico più approfondito è lo zolfo-iodio (S-I). La prima reazione che avviene, serve ad ottenere dall'aggiunta di iodio due acidi in forma liquida, nelle altre due reazioni si producono idrogeno e ossigeno e si rinnovano i reagenti:



Usando tre passi invece di uno solo, la temperatura per la decomposizione dell'acqua può essere ridotta fino a circa 700 °C, che è un valore comunemente raggiungibile nelle attuali applicazioni industriali. È necessario porre particolare attenzione alla messa a punto del ciclo e ai materiali da utilizzare, poiché sono sottoposti a sollecitazioni termochimiche. Il principale vantaggio rispetto all'elettrolisi è che vengono evitati gli elevati costi dell'energia elettrica necessaria per quel processo.

2.3 Idrogeno dalle biomasse

Le biomasse comprendono vari materiali di origine biologica, scarti delle attività agricole riutilizzati in apposite centrali termiche per produrre energia elettrica. Si tratta generalmente di scarti dell'agricoltura, dell'allevamento e dell'industria.

- legname da ardere
- residui agricoli e forestali
- scarti dell'industria agroalimentare
- reflui degli allevamenti
- rifiuti urbani
- specie vegetali coltivate per lo scopo

Trarre energia dalle biomasse consente di eliminare rifiuti prodotti dalle attività umane, produrre energia elettrica e ridurre la dipendenza dalle fonti di natura fossile come il petrolio. Nonostante il contenuto di idrogeno nella risorsa iniziale sia modesto (attorno al 6 %), come pure il suo contenuto energetico e il quantitativo di idrogeno che può essere prodotto in peso dalla biomassa, l'efficienza di conversione energetica è piuttosto elevata e le risorse sono economiche e sempre disponibili. Dalle biomasse è possibile ricavare diversi gas tra cui idrogeno e metanolo. Le modalità di conversione della biomassa per l'impiego a fini energetici sono principalmente due: la gassificazione e la pirolisi.

2.3.1 Gassificazione dalle biomasse

Il processo di gassificazione, come abbiamo già visto per il carbone, consiste nella trasformazione di un combustibile solido o liquido in combustibile gassoso tramite la reazione parziale con l'ossigeno effettuata con l'apporto di calore necessario allo svolgimento del processo endotermico. La filiera di produzione di idrogeno da biomassa solida è dunque fondata sulle seguenti fasi principali:

1. pre-trattamento della biomassa,
2. gassificazione (syngas),
3. *gas-cleaning*,
4. *reforming*, *water-shift* per ottenere il rapporto H₂:CO desiderato,
5. produzione di idrogeno (od eventualmente sintesi di metanolo)
6. purificazione

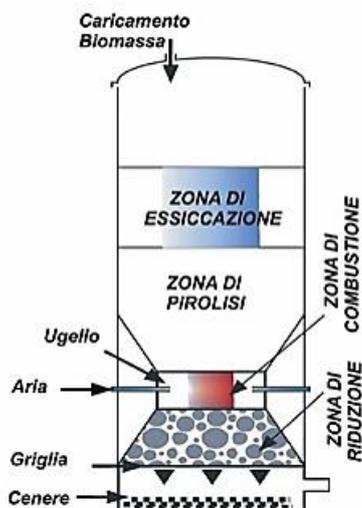


Figura 7. Impianto di gassificazione

Il processo prevede un pre-trattamento di essiccazione, che porta ad una disidratazione del materiale. Prima della gassificazione di biomassa, questa deve essere trasformata, in un processo termico, in coke, condensato e gas di vario tipo. Questo processo è detto scissione termica o pirolisi e ha il compito di rompere i legami chimici delle biomasse solide, ma l'assenza di ossigeno ne impedisce la combustione. Una piccola parte di biomassa resta sul fondo sotto forma di cenere finissima, mentre una notevole quantità si trasforma in una miscela di gas combustibili, la cui energia deriva da idrogeno, metano e CO. A questo punto i gas

possono essere utilizzati per la produzione di calore in normali boiler o per alimentare direttamente motori alternativi o turbine a gas oppure possono proseguire la produzione di biocombustibili, trasformando il gas di gasogeno in idrogeno oppure alcool metilico o metanolo. La fase di gas cleaning è necessaria per rimuovere dal gas i residui bituminosi (tar), le polveri ed i composti alcalini ed alogenati che possono "avvelenare" i catalizzatori a valle o corrodere i materiali della turbina. Nella seconda fase il monossido di carbonio viene trasformato con acqua in idrogeno e biossido di carbonio. In seguito, in un impianto di assorbimento a pressione variabile, dalla miscela gassosa vengono separati l'idrogeno puro e i gas residui.

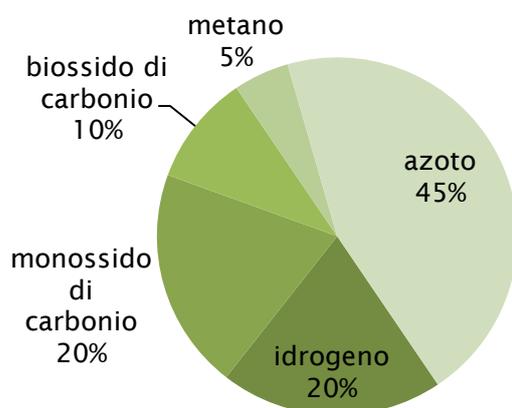


Figura 8. Composizione miscela ottenuta con gassificazione a vapore acqueo

2.3.2 Pirolisi

Con tale processo non viene prodotto direttamente idrogeno ma un bio-olio, dal quale successivamente si provvederà all'estrazione dell'idrogeno tramite un normale reforming. Tramite questo processo le biomasse vengono decomposte termicamente ad alte temperature (400-450 °C), in atmosfera inerte. Ciò determina la formazione di una frazione gassosa (CO, CO₂, H₂ e vapore), di una frazione liquida (composti organici a basso peso molecolare) e di una frazione solida (residui a più alto peso molecolare le cui proporzioni che dipendono dai metodi di pirolisi (pirolisi veloce, lenta, convenzionale) e dai parametri di reazione.

Questo sistema ha numerosi vantaggi rispetto alla tradizionale tecnologia di gassificazione delle biomasse:

1. Il bio-olio può essere trasportato più facilmente delle biomasse e quindi la pirolisi ed il reforming possono essere realizzati in luoghi diversi, con eventuale riduzione dei costi.
2. Notevole potenziale derivante dal recupero dei materiali derivati.
3. Gli oli vegetali hanno un potenziale per la produzione di idrogeno, maggiore delle sostanze che contengono cellulosa o lignina

Vi sono tuttavia delle problematiche da affrontare: il costo del bio-olio è ancora notevolmente alto e probabilmente gli oli necessari saranno acquistati su di uno specifico mercato previsto per il futuro. Quindi, solo un processo integrato, che preveda il riutilizzo delle sostanze derivate dalle biomasse, può consentire una alternativa economicamente valida. Uno dei maggiori problemi legati alla produzione di energia basata sui prodotti della pirolisi è la qualità dei medesimi. Spesso, infatti, il livello di qualità non risulta essere sufficientemente adeguato per le applicazioni con turbine a gas e motori diesel. Le tecniche per la separazione e la purificazione dell'idrogeno tramite delle membrane selettive o processi catalitici, devono essere migliorate. Una delle principali priorità della ricerca è un concetto avanzato di gassificazione catalitica che consenta di ottenere risultati quando il gassificatore agisce continuamente mentre altri settori della ricerca si stanno occupando della messa a punto di un nuovo sistema di gassificazione. Esso, agendo ad elevate temperature e con particolari catalizzatori al carbonio, consente la produzione di idrogeno da materiali con un alto contenuto di umidità. Questo nuovo processo di gassificazione invece, eliminando il ricorso a strumenti di essiccazione non pone particolari limiti al tipo di biomassa da impiegare. Inoltre, ottenendo il reforming completo delle biomasse impiegate dal processo non si hanno residui di combustione.

2.4 Metodi alternativi di produzione dell'idrogeno

2.4.1 Processi fotobiologici

I processi di produzione fotobiologici riguardano la generazione dell'idrogeno da sistemi biologici, che usano generalmente la luce solare. In particolare, l'idrogeno per via biologica può essere prodotto:

- a) per biofotolisi dell'acqua, tramite l'impiego di cianobatteri e microalghe,
- b) per fotodegradazione di composti organici a basso peso molecolare, tramite l'impiego di batteri fotosintetici anossigenici⁷,
- c) per fermentazione di substrati organici, tramite l'impiego di batteri eterotrofi anaerobi,
- d) tramite sistemi misti, che utilizzano una prima fase di fermentazione, condotta da batteri eterotrofi anaerobi, ed una fase successiva con batteri fotosintetici anossigenici, che utilizzano gli acidi prodotti nella fase precedente.

Questi microrganismi, soprattutto alghe e batteri, sono in grado, nelle opportune condizioni, di sfruttare una via metabolica anaerobica⁸ che porta alla produzione di idrogeno a partire da fonti diverse, grazie all'azione catalizzatrice dell'energia solare e di enzimi che contengono ferro o nichel, chiamati idrogenasi. La ricerca sta analizzando i meccanismi dettagliati di questi sistemi biologici e sono stati compiuti molti sforzi nella ricerca scientifica al fine di modificare geneticamente le idrogenasi batteriche per sintetizzare H₂ gassoso in maniera efficiente anche in presenza di ossigeno, che rallenta l'azione di quasi tutti gli enzimi, ma il livello di efficienza di conversione in energia è basso, circa il 5% e rende l'applicabilità su larga scala economicamente sfavorevole. C'è, inoltre, il problema del mantenimento in vita dei sistemi produttivi per periodi prolungati che consentano di ottenere maggiore stabilità di produzione. Esistono numerose attività di ricerca che hanno lo scopo di adeguare i sistemi di produzione fotobiologica a tali difficoltà. A breve termine si prevede l'identificazione di batteri e sviluppo di un sistema che possa produrre idrogeno puro a temperatura e pressione ambiente, nell'oscurità. Un altro obiettivo della ricerca è quello di superare l'intolleranza di tali sistemi all'ossigeno tramite l'individuazione di batteri i cui enzimi non presentino questo inconveniente.

⁷ Batteri che utilizzano per la fotosintesi tiosolfato, ac. solfidrico, H₂, in cui non c'è liberazione di ossigeno

⁸ Che non richiede la presenza di ossigeno

2.4.2 Processi elettrochimici

L'idrogeno può essere prodotto direttamente dall'energia solare tramite tecnologie fotoelettrochimiche (fotoelettrolisi) che convertono energia ottica in energia chimica. Si utilizzano celle costituite da un sistema di semiconduttori; quando queste vengono sottoposte alla luce solare e, allo stesso tempo, bagnate con acqua, si attiva una circolazione di corrente che scinde direttamente la molecola dell'acqua in idrogeno ed ossigeno. Esistono essenzialmente due tipologie di tali sistemi: una utilizza semiconduttori, l'altro metalli complessi dissolti. Nel primo tipo, il processo può essere rappresentato come un processo fotovoltaico seguito da uno elettrolitico: un materiale semiconduttore è utilizzato sia per assorbire l'energia solare sia per agire da elettrodo per la scissione dell'acqua. Il secondo tipo di sistemi fotoelettrochimici usa materiali complessi dissolti come catalizzatori. Il materiale complesso solubile assorbe energia e crea una separazione tramite carica elettrica che conduce alla reazione di scissione dell'acqua. I risultati delle sperimentazioni più recenti indicano un'efficienza di conversione dell'energia solare in idrogeno del 12%. Efficienze ancora più elevate sono state ottenute con l'aggiunta di una carica elettrica esterna per facilitare la reazione chimica. Si riscontra però che l'azione a lungo termine di tali sistemi è limitata dalla corrosione dei materiali semiconduttori indotta dalla luce ed altri effetti chimici. La ricerca attualmente si sta occupando di migliorare l'efficienza di conversione in energia di tali celle, della loro durata e della riduzione dei costi. A tale scopo vi sono progetti per l'identificazione di nuovi materiali semiconduttori ad alta efficienza e stabilità, per ridurre la corrosione, per massimizzare l'assorbimento solare e la conversione in idrogeno tramite l'incorporazione di strati multipli di materie coloranti sensibilizzate.

2.4.3 Ion Transport Membrane (ITM)

Ion Transport Membrane consente di produrre syngas, formato da idrogeno e monossido di carbonio, ottenuto dal gas naturale, sostenendo costi particolarmente bassi. Il processo ITM prevede l'utilizzazione di membrane di ceramica, conduttrici, per separare l'ossigeno dall'aria e, contemporaneamente, convertire il gas naturale in idrogeno. L'aria viene pre-riscaldata a più di 600 °C e passata attraverso un reattore ITM il quale è composto di una membrana di ceramica non porosa costituita da ossidi metallici multicomponenti. L'ossigeno può essere separato dall'aria ad un lato di tali membrane, a pressione ambiente, e reagisce sull'altro lato delle membrane con il metano ed il vapore ad alta pressione (7-35 bar) per formare una miscela di H₂ e CO. L'ossigeno proveniente dalla corrente di aria ad alta temperatura viene ridotto in ioni e passa attraverso la membrana nella quale, reagendo con i catalizzatori, ossida parzialmente la miscela di gas naturale e vapore. Naturalmente, il sistema ITM deve

essere perfezionato tramite l'individuazione dei materiali ottimali per la costruzione delle membrane e dei processi di purificazione del gas prodotto; inoltre è necessario rendere tale zona stabile dal punto di vista termico, disponendo un opportuno scambiatore di calore per prelevare l'energia termica prodotta nella reazione esotermica di ossidazione parziale.

2.4.4 Radiolisi

La radiolisi consiste nella separazione di molecole dell'acqua tramite collisione con particelle ad elevato contenuto energetico prodotte in un reattore nucleare. Si differenzia dalla fotolisi in quanto quest'ultima sfrutta luce visibile o ultravioletta. Si tratta di una ulteriore opzione tecnologica per la produzione di H₂ che però si stima non possa raggiungere una efficienza superiore all'1 %. La ragione di ciò risiede nel fatto che gli atomi di idrogeno ed ossigeno prodotti in questo modo tendono a ricombinarsi molto rapidamente. Non è dunque una tecnologia considerata di primaria importanza come prospettive future.

2.5 Purificazione dell'idrogeno

Ai fini del suo corretto impiego come combustibile per i sistemi stazionari e veicolari a fuel cells, l'idrogeno deve sempre essere purificato perché la presenza di impurità riduce rapidamente l'efficienza delle celle a combustibile. Secondo il tipo di impurità presenti ed il grado di purezza richiesto, vengono applicati diversi metodi. Se l'idrogeno è prodotto tramite reforming, ossidazione parziale o processi di pirolisi, le sostanze estranee possono essere rimosse direttamente al momento della produzione per cui l'idrogeno prodotto sarà già parzialmente purificato, se invece è prodotto da oli, carbone, gas naturale o biomasse, è possibile applicare questi processi direttamente alle materie utilizzate, prima della produzione. La purezza quasi assoluta dell'idrogeno si ottiene con il metodo dell'assorbimento a pressione discontinua (PSA, Pressure swing adsorption). Con questo metodo, l'idrogeno grezzo è costretto ad attraversare sotto pressione un filtro al carbonio attivo o un reticolato di molecole di carbonio. Il processo è discontinuo perché ad intervalli regolari è necessaria la rigenerazione del filtro tramite pulitura. Il costo di questi processi dipende dal grado di purezza desiderato, dalla grandezza degli impianti e anche dal grado di contaminazione dei gas da trattare.

3.1 Tecnologie di immagazzinamento

L'idrogeno, per svolgere la funzione di vettore energetico necessita di sistemi efficienti sia per l'accumulo in grande scala, da cui prenda il via tutta la rete distributiva e che sia in grado di sostenere la variabilità della domanda, sia per l'accumulo in piccola scala per le applicazioni stazionarie non connesse ad una rete e per le installazioni mobili. I problemi tecnici connessi con l'accumulo dell'idrogeno derivano dalle sue caratteristiche chimico fisiche: esso è il combustibile con la massima densità energetica riferita alla massa, ma è anche quello con la minima densità energetica riferita al volume, sia allo stato gassoso che liquido. Come idruro metallico esso raggiunge una maggiore densità volumetrica, ma peggiora quella di massa. Da questo deriva il fatto che un accumulo di idrogeno risulta o molto più voluminoso, se gassoso o liquido, o molto più pesante, se idruro, di un accumulo di pari energia realizzato con un altro combustibile. La maggior parte della ricerca sull'immagazzinamento dell'idrogeno punta ad una diminuzione del volume di stoccaggio, perché l'autonomia di un veicolo ad idrogeno è direttamente legata alla quantità di gas disponibile a bordo. Esistono diverse tecnologie di accumulo dell'idrogeno scelte in base alle applicazioni considerate. Esse devono rispondere a requisiti di efficienza, praticità ed economicità e rispettare i vincoli di sicurezza sia per l'utilizzo nel campo dell'autotrazione sia per le prestazioni di servizio. L'idrogeno può essere immagazzinato nelle seguenti forme:

1. Allo stato gassoso compresso
2. Allo stato liquido
3. Idruri metallici
4. Idruri chimici
5. Nanostrutture di carbonio
6. All'interno di microsfele di cristallo

3.1.1 Idrogeno allo stato gassoso compresso

Il modo più semplice ed economico per accumulare idrogeno è di utilizzarlo sotto forma di gas compresso a pressione di 200-250 bar. L'idrogeno viene compresso all'interno di bombole poste all'aperto in zone protette oppure raccolte in magazzini, a livello del terreno o interrati. I vantaggi sono costituiti dalla semplicità del sistema e dalla sua economicità. Il maggiore svantaggio è legato alla bassa densità di energia per unità di volume che si realizza. I dispositivi per l'accumulo gassoso quindi, non solo richiedono un ingombro elevato, ma perdono anche il vantaggio che deriva dal peso ridotto dell'idrogeno, che viene annullato dal peso del serbatoio che incide per il 90% e oltre del totale. La tecnologia risulta quindi non facilmente proponibile per l'uso a bordo di auto tradizionali, poiché il peso ed l'ingombro dei serbatoi attualmente utilizzati rappresentano un limite all'autonomia e capacità di carico del veicolo. Tuttavia l'incidenza maggiore dei costi di stoccaggio è rappresentata dalla spesa di energia necessaria per il processo di compressione. Per garantire buone prestazioni ai veicoli occorre concentrare una grande quantità di gas in volumi ridotti, per aumentare la quantità di idrogeno. Occorre trovare un compromesso fra la spesa di compressione e la quantità di energia per unità di volume di stoccaggio che si vuole ottenere. Inoltre bisogna tenere conto dell'interazione a livello atomico dell'idrogeno con i metalli che compongono i compressori o i contenitori che comporta una classe di problemi non indifferenti e di non facile risoluzione. Di recente, notevoli progressi sono stati fatti con l'introduzione di serbatoi con struttura metallica o termoplastica rinforzata con fibre di carbonio, di vetro ed aramidiche (a base di ammidi aromatiche), che presentano un peso 3-4 volte inferiore a quello dei comuni serbatoi e che consentono di superare in parte gli inconvenienti dell'uso delle bombole tradizionali. Questi serbatoi sono in grado di operare a pressioni fino a 350 bar (potenzialmente fino a 700 bar) e consentono quindi di ottenere densità di accumulo di idrogeno adeguate all'uso a bordo di veicoli.

3.1.2 Idrogeno allo stato liquido

L'idrogeno liquido presenta una maggiore densità energetica rispetto allo stato gassoso, quindi a parità di ingombro geometrico del serbatoio il quantitativo di energia è nettamente superiore, ma la temperatura di liquefazione è di -253°C , il che rende problematico il suo stoccaggio. I processi di liquefazione usano una combinazione di compressori, scambiatori di calore, motori di espansione e valvole a farfalla per ottenere il raffreddamento desiderato. Il processo di liquefazione più semplice è il ciclo *Linde* o ciclo di espansione Joule-Thompson integrato da un processo ausiliario per pre-raffreddare il gas. Esso è compresso a pressione ambiente e quindi raffreddato in uno scambiatore di calore prima di passare attraverso una valvola in cui è sottoposto al

processo di espansione Joule–Thompson per diventare liquido. A differenza degli altri gas che si raffreddano per espansione a temperatura ambiente, l'idrogeno in questa fase si riscalderebbe. Per evitare ciò bisogna portarlo ad una temperatura inferiore al punto di inversione dell'effetto Joule-Thomson (-71 °C) e poi espanderlo, raggiungendo lo stato liquido.

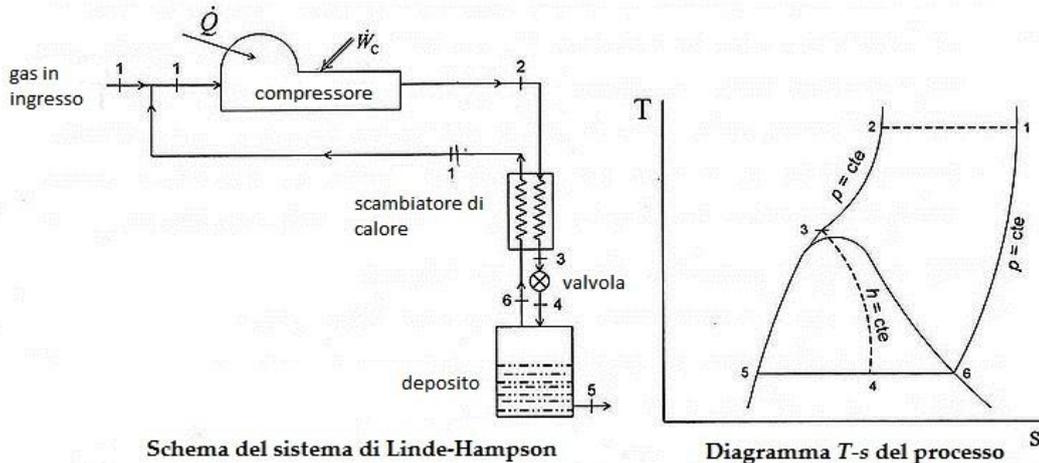


Figura 9. Processo Linde-Hampson di liquefazione di un liquido

Per poter essere mantenuto in questo stato fisico deve essere contenuto in serbatoi particolari, detti criogenici. Essi sono costituiti da un doppio rivestimento in materiale metallico composito separati da una protezione isolante che rende minime le perdite dovute al riscaldamento. Dato che l'idrogeno è immagazzinato ad una temperatura che corrisponde al suo punto di ebollizione, qualsiasi passaggio di calore attraverso il liquido causa l'evaporazione di una parte dell'idrogeno e qualsiasi evaporazione si riflette in una perdita dell'efficienza del sistema,

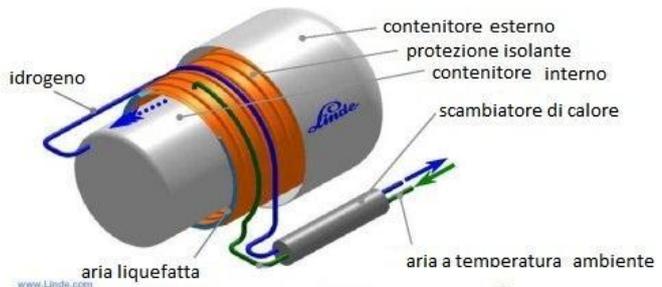


Figura 10. Schema di serbatoio Linde per idrogeno liquido

visto che circa il 30% dell'energia dell'idrogeno è necessaria per il suo raffreddamento. La maggior parte dei contenitori di idrogeno liquido hanno forma sferica perché quest'ultima ha la più bassa superficie per il trasferimento di calore per unità di volume. I contenitori cilindrici, invece, sono preferibili per la loro facilità ed economicità di costruzione. Le facili perdite e il mantenimento del gas a temperature bassissime necessitano di tecnologie complesse e di materiali costosi che portano all'aumento di peso del serbatoio. Il costo operativo maggiore è dovuto all'elettricità necessaria per la compressione, senza contare i problemi di sicurezza per la gestione di idrogeno liquido nelle fasi di distribuzione e rifornimento.

3.1.3 Idruri metallici

Un altro metodo di conservazione dell'idrogeno sfrutta la sua attitudine a legarsi con diversi metalli e leghe metalliche, formando idruri. Gli idruri metallici sono composti solidi che si formano grazie al diffondere dell'idrogeno nel reticolo cristallino del metallo andando ad occupare lo spazio interatomico. La scoperta di questo effetto risale a Thomas Graham che nel 1866 osservò che il palladio (Pd) era in grado di assorbire enormi quantitativi di idrogeno. Il processo si divide in assorbimento e rilascio dell'idrogeno. Il primo avviene inviando l'idrogeno, a pressioni relativamente basse, all'interno del reticolo cristallino in modo che esso vada ad occupare gli spazi interstiziali. La di pressione operativa può rimanere costante fino a che il serbatoio non raggiunge il 90% della sua capacità immagazzinamento. Per raggiungere il 100% dell'assorbimento di idrogeno nel metallo è necessario aumentare la pressione. Questa fase, chiamata idrogenazione, avviene con produzione di calore, quindi richiede un raffreddamento: l'asportazione del calore prodotto dalla reazione deve essere continua per evitare che il sistema aumenti eccessivamente la sua temperatura e possa infiammarsi. Nella seconda fase, detta deidrogenazione, viene fornito calore affinché il legame formatosi tra il metallo e l'idrogeno si rompa e l'idruro rilasci l'idrogeno. L'ultima frazione residua del gas, circa il 10%, è molto difficile da liberare e di solito non viene recuperata. I valori di temperatura e pressione alle quali avvengono queste reazioni dipendono dalla composizione dell'idruro. Esso deve avere una superficie abbastanza grande per favorire gli scambi termici in modo che le fasi di idrogenazione e deidrogenazione avvengano ad una velocità accettabile. Solitamente il sistema si presenta come un serbatoio contenente il materiale metallico sotto forma di polvere, mentre nel caso di veicoli da cilindri lunghi e sottili pressurizzati. Gli idruri metallici sono ottenuti con leghe di magnesio, alluminio, ferro o lantanio con all'interno dei composti (di nichel, vanadio, titanio, cromo, terre rare) in grado di assorbire idrogeno nello spazio interatomico. A seconda delle applicazioni, le pressioni e le temperature desiderate possono essere ottenute scegliendo una lega appropriata. Normalmente gli idruri si dividono in idruri ad alta temperatura e idruri a bassa temperatura a seconda della temperatura di assorbimento/rilascio. Per quelli ad alta temperatura, con i quali la capacità di accumulo è maggiore, la temperatura di rilascio varia tra i 150 e i 300 °C, mentre per quelli a bassa temperatura tra 20 e 90 °C. Gli idruri metallici sono caratterizzati da un legame abbastanza debole che implica condizioni di funzionamento non troppo lontane dalla temperatura e pressione ambiente. Le basse pressioni dell'idrogeno concedono a questa tecnologia i vantaggi di una minor spesa in compressione e di una maggior sicurezza. In caso di incidente,

con rottura del serbatoio, la caduta di pressione raffredderebbe il composto e quindi la fuga del gas cesserebbe automaticamente. Oltre che per l'elevata sicurezza, gli idruri metallici sono interessanti per le applicazioni automobilistiche per il ridotto volume di ingombro, grazie ad elevati valori di densità volumetrica energetica, paragonabili all'idrogeno liquido. Gli svantaggi sono, però, la pesantezza dei sistemi ed i costi generalmente elevati che non consentono ancora la realizzazione di sistemi di immagazzinaggio ad idruri di metallo funzionanti commercialmente su larga scala. Il costo totale di questi sistemi è influenzato fortemente dal costo dell'idruro di metallo e sono ulteriormente penalizzati dall'assenza di economie di scala. Queste leghe, inoltre, non hanno attualmente un largo impiego, per cui sono prodotte in quantità limitate. Una crescita della loro domanda, con conseguente carenza di materiali disponibili, avrebbe come conseguenza incrementi notevoli dei loro costi.

3.1.4 Idruri chimici

Gli idruri chimici costituiscono un altro metodo per l'immagazzinaggio dell'idrogeno, utilizzato principalmente per periodi d'immagazzinaggio stagionali, cioè per un periodo di tempo maggiore ai 100 giorni. Il processo sfrutta una reazione reversibile di idrogenazione usando composti liquidi a temperatura e pressione ambiente; tipicamente si usano metanolo, ammoniaca e metilcicloesano. I primi due sono esempi di vettori monouso o vettori a ciclo aperto in quanto generano un prodotto finale che non è riciclabile. Questi metodi di stoccaggio presentano lo svantaggio di elevata tossicità e richiedono processi ad alta spesa energetica; ciò fa sì che questi due composti vengano utilizzati per la maggior parte in altre applicazioni legate all'idrogeno. Al contrario la relazione tra idrogeno e toluene, la cui idrogenazione porta alla formazione del metilcicloesano, è reversibile e il suo impiego nell'immagazzinamento dell'idrogeno è promettente poiché sia il toluene sia il metilcicloesano sono composti conosciuti, facilmente trasportabili e sicuri.

3.1.5 Nanostrutture di carbonio

Le nanostrutture di carbonio sono una tecnica di immagazzinamento dell'idrogeno simile a quello degli idruri metallici. Esso sfrutta la capacità di assorbimento del carbonio attivato, costituito da particolari carboni lavorati in modo tale da ottenere elevata porosità. Le molecole gassose di idrogeno vengono assorbite nei pori microscopici e vengono rilasciate solo quando viene incrementata la temperatura. Le due nanostrutture al carbonio che rivestono maggiore interesse sono i nanotubi e le nanofibre di carbonio.

Nanotubi

I nanotubi sono strutture di carbonio scoperte dal giapponese Iijima nel 1992. Essenzialmente consistono in un foglio di grafene (vedi di seguito) arrotolato su se stesso, che ne forma il corpo tubolare, chiuso ai due estremi da due emisferi fullerenici. Per la loro forma allungata e filiforme, sono considerate strutture monodimensionali. Le dimensioni sono di circa 1 nm di diametro e 10÷100 µm di lunghezza. Oltre a eccezionali caratteristiche di resistenza meccanica in rapporto al peso, essi riescono ad assorbire idrogeno, con un'azione capillare a temperature non-criogene. È stato verificato che i nanotubi di carbonio hanno la capacità di adsorbire grandi quantità di idrogeno e sono in grado di trattenerne il 5%-10% in peso dell'idrogeno, a temperatura normale. Questo avviene perché i nanotubi raccolgono le molecole dell'idrogeno sulle loro superfici facendogli raggiungere una densità superiore a quella che hanno nel gas compresso.

Nanofibre

Le nanofibre di grafite sono microstrutture costituite da materiali derivati dalla decomposizione di miscele contenenti idrocarburi. Sono formate da nanocristalli di grafite impilate una sull'altra curvati insieme dalle forze di van der Waals lasciando uno spazio uniforme tra ogni coppia e formando una struttura di nanopori a parete flessibile. Le dimensioni delle nanofibre variano dai 5 ai 100 µm in lunghezza e dai 5 ai 100 nm in diametro. Una delle caratteristiche più rilevanti di queste strutture è la presenza di un grande numero di bordi che costituiscono siti adatti alle interazioni chimiche e fisiche e in particolare all'adsorbimento dell'idrogeno che è una molecola abbastanza piccola. Le nanofibre hanno la capacità di accumulare idrogeno fino ad un valore pari al 70% in peso che è pari a 10 volte il valore massimo del miglior mezzo di accumulo conosciuto.

In egual misura i nanotubi e le nanofibre possono costituire un mezzo di accumulo in grado di rovesciare gli attuali rapporti tra le autonomie di percorrenza dell'auto a idrogeno e di quelle a benzina o Diesel e difatti sono attualmente l'oggetto di grandi sforzi di ricerca da parte delle case automobilistiche. I sistemi con nanostrutture al carbonio potrebbero essere realizzati con costi particolarmente bassi, ma la ricerca è ancora ai primi passi e non è possibile effettuare analisi precise. Attualmente, infatti, nessuno di questi sistemi può essere sfruttato commercialmente.

3.1.6 Microsfere di cristallo

Oltre ai numerosissimi studi sullo sviluppo delle nanostrutture, la ricerca sta indirizzandosi verso altre soluzioni. Una di queste sfrutta la permeabilità all'idrogeno del vetro ad alte temperature. Le microsfere di cristallo consistono in piccole sfere di cristallo, vuote, con un diametro che varia da 25 a 500 μm ed uno spessore di un solo micron. L'incapsulamento dell'idrogeno è realizzato tramite il riscaldamento di un letto di microsfere vuote in un ambiente denso di idrogeno. Il gas diffonde attraverso il sottile guscio di vetro a temperature che vanno da 100 a 400°C. Quando la pressione all'interno delle microsfere ha lo stesso valore di quella esterna, la fase di caricamento è conclusa. Raffreddando il sistema, l'energia cinetica delle molecole di idrogeno diviene minore della soglia di penetrazione e quindi, abbassando la pressione, l'idrogeno rimane intrappolato nelle microsfere di vetro. Le microsfere vengono trattate e trasportate commercialmente sotto forma di polvere fluida. Queste possono quindi essere trasportate al luogo di utilizzo dove è sufficiente innalzare la temperatura per recuperare l'idrogeno intrappolato all'interno delle microsfere. Le microsfere possono essere riutilizzate più volte a meno che l'estrazione dell'idrogeno non avvenga con la loro rottura. L'efficienza del processo quindi, dipende da determinate caratteristiche quali: pressione dell'idrogeno, temperatura e volume del letto, dimensioni e composizione chimica delle microsfere. Questo processo permetterebbe di immagazzinare idrogeno con un'efficienza e una sicurezza simili a quella degli idruri metallici, ma con un innegabile vantaggio per quanto concerne il peso del materiale ospite e la sua competitività a livello economico.

3.1.7 Altri metodi

Nell'ambito dei processi chimici, è stato recentemente sperimentato un sistema che ha consentito di trattenere idrogeno in piccole sfere di composti di sodio, potassio o litio. Se queste sfere vengono rotte nell'acqua in modo che la polvere di idruro di sodio (NaH) reagisca chimicamente con essa, viene rilasciato idrogeno mentre il sodio viene recuperato sottoforma di idrossido di sodio. Un'altra tecnica attualmente ancora in fase sperimentale, presuppone l'utilizzo di ferro polverizzato ed acqua. Ad alte temperature, la loro reazione produce ruggine ed idrogeno. Sono inoltre allo studio sistemi simili agli idruri di metallo con impiego di particolari idrocarburi o prodotti chimici (metanolo, metano liquido e ammoniaca) in sostituzione dei metallo.

3.1.8 Il sistema di stoccaggio migliore

L'individuazione del metodo migliore per l'immagazzinamento dell'idrogeno deve tenere conto di numerosi aspetti: l'impiego, i volumi disponibili, la quantità di energia

per unità di volume richiesta, la durata dell'immagazzinamento, la vita in esercizio dei sistemi di accumulo, i problemi di sicurezza e i costi. Per quanto riguarda le applicazioni successive dell'idrogeno, solo la richiesta di temperature particolarmente basse impone la scelta della liquefazione mentre l'immagazzinaggio come gas compresso o in altre forme è adattabile a qualsiasi altra forma d'impiego. Proprio il gas compresso è indicato per quantità di idrogeno relativamente basse perché costa meno dell'idrogeno liquido e non presenta il problema delle perdite per evaporazione del gas. Nel caso di quantità elevate, le tecniche più convenienti sono la liquefazione, in quanto aumentando la quantità immagazzinata si riducono le perdite per evaporazione, e l'immagazzinaggio sotterraneo dell'idrogeno sotto forma di gas compresso. Entrambe i metodi sono inoltre indicati nel caso d'immagazzinaggio per lunghi periodi, in seguito alla minore incidenza dei costi operativi. Dal punto di vista della sicurezza il rischio di perdite accidentali da parte degli idruri metallici è quasi inesistente e presentano minori difficoltà tecniche. Gli idruri di metallo vengono poi preferiti nel caso in cui si operi a bassa pressione e sia invece richiesta una pressione elevata al momento dell'impiego dell'idrogeno e per modestissime quantità d'idrogeno, non presentano costi molto elevati rispetto alla compressione. Essi non sono adatti alle applicazioni veicolari perché richiedono una corretta gestione del calore ed hanno ancora un peso elevato in relazione alla quantità di idrogeno immagazzinabile mentre non incontrano limiti nelle applicazioni stazionarie. Per l'autotrazione risultano attraenti le soluzioni basate sui nanotubi e le nanofibre, che però sono ancora in fase di sperimentazione e quindi poco qualificabili.

3.2 Il trasporto dell'idrogeno

Al trasporto dell'idrogeno possono essere adattate, anche se non sempre agevolmente, le normali modalità di trasporto di altri materiali, per cui la scelta può essere effettuata tra diverse alternative. Le modalità di trasporto dell'idrogeno dipendono dalla distanza che deve essere percorsa e dal tipo di impiego che esso andrà a svolgere nel luogo di destinazione. L'esperienza accumulata nel settore della distribuzione gas può quindi essere utilizzata in maniera molto diretta anche per la realizzazione e l'esercizio di reti di distribuzione dell'idrogeno, grosso modo simili alle attuali reti per il gas naturale; le maggiori differenze potrebbero risiedere nei materiali utilizzati e nei criteri di progetto delle stazioni di pompaggio. Indipendentemente dallo stato in cui è stato immagazzinato l'idrogeno, esso viene distribuito in due modalità: tramite una rete di gasdotti o all'interno di cisterne per il trasporto su strada o via mare.

3.2.1 Gasdotti

Esistono delle reti di distribuzione dell'idrogeno in tubazione sia in Europa che negli stati uniti e collegano per lo più direttamente il produttore con il consumatore oppure sono interne allo stesso distretto industriale. Gli impianti sono analoghi a quelli utilizzati per il gas naturale; in media gli idrogenodotti hanno un diametro di 30-50 mm e contengono idrogeno gassoso alla pressione di 20-100 bar. Per la progettazione delle tubazioni bisogna tenere conto di numerosi aspetti:

- L'idrogeno tende a reagire con i metalli che compongono i condotti inducendo difetti superficiali che portano all'usura dei materiali, causando complessivamente la rottura dell'impianto e l'aumento delle perdite. Questa tendenza può essere ridotta adottando opportuni trattamenti dei materiali o utilizzando acciai austenitici inossidabili
- Le caratteristiche fisiche dell'idrogeno rendono indispensabile l'introduzione di sensori per il controllo automatico dell'impianto. I principali rischi sono le eventuali fughe di gas e la sua combustione.
- La capacità di trasportare energia di un dato impianto è sempre minore nel caso di trasporto di idrogeno rispetto al trasporto di gas naturale. La sua densità di energia, a parità di pressione, è pari a meno di un terzo di quella del gas naturale, rispetto a quest'ultimo quindi, un sistema ottimale di gasdotti dovrebbe trasportare un volume di idrogeno tre volte più grande ad una maggiore velocità.

Nel caso in cui l'idrogeno sia allo stato liquido, bisogna far fronte ad ulteriori problematiche:

- la temperatura operativa è 20,3°K (-253°C). L'acciaio per le tubazioni in queste condizioni risulta molto fragile a causa dell'aumento della fragilità. Questo problema viene risolto con l'impiego di materiali, come leghe di alluminio, acciai a basso tenore di carbonio e acciai inossidabili, che mantengono buona duttilità anche alla temperatura dell'idrogeno liquido.
- Sono necessari inoltre impianti di pompaggio e raffreddamento e condutture termicamente isolate

Il costo degli gasdotti è ancora elevato attualmente ma è stato stimato a partire da gasdotti esistenti o da parametri incompleti. In linea teorica, potrebbe essere utilizzata la rete esistente per la distribuzione del gas naturale ma sarebbe necessaria la sostituzione delle tenute e delle valvole per fronteggiare la maggiore diffusività

dell'idrogeno; ciò si traduce in grandi costi di investimento per trasformare un metanodotto in un idrogenodotto e rendono consigliabile la realizzazione di una rete nuova dedicata.

3.2.2 Trasporto su strada

Dal punto di vista della sicurezza, spostare l'idrogeno su strada richiede gli stessi accorgimenti che vengono comunemente adottati per trasportare gli altri gas. L'idrogeno come gas compresso può essere trasportato in cilindri ad alta pressione ed autocisterne. I primi, pur consentendo un minore ingombro sono molto pericolosi da maneggiare e trasportare; Le autocisterne sono spesso composte da diversi cilindri in acciaio montati su di un'intelaiatura protettiva. Sebbene questa tecnica sia ben collaudata essa è molto inefficiente e può essere utilizzata solo per il trasporto di piccoli volumi di gas. Attualmente il trasporto ferroviario dell'idrogeno sotto questa forma non viene ancora effettuato. Inoltre questo metodo comporterebbe la costruzione di particolari vagoni con materiali idonei al trasporto dell'idrogeno con conseguente notevole incremento dei costi di trasporto. Se è necessario a provvedere a spostamenti più rapidi, si fa ricorso a cisterne criogeniche nei quali il gas è allo stato liquido. Attualmente l'idrogeno liquido è distribuito solo in piccole quantità. Il tipo di trasporto che viene utilizzato è quindi quello su strada o su ferrovia con l'utilizzo di autotreni aventi capacità di circa 5000 L costituiti da contenitori a doppia parete con intercapedine a vuoto o riempita di perlite e di vagoni ferroviari con serbatoi dello stesso tipo. Si pensa di spostare l'idrogeno liquido anche per mezzo di navi visto la loro attitudine al trasporto di gas liquefatto ma nessuna di queste navi è stata ancora realizzata.

3.4 La sicurezza

L'idrogeno è un gas con la maggiore conducibilità termica, il più basso peso molecolare, la più bassa densità e viscosità, impercettibile ai sensi umani, che forma miscele potenzialmente esplosive/infiammabili in aria. Deve essere valutato con attenzione anche il pericolo di asfissia, per sostituzione dell'ossigeno dell'aria. I sistemi di stoccaggio e distribuzione devono quindi essere studiati attentamente e tenuti sotto controllo. In realtà per l'idrogeno non esistono particolari norme di sicurezza se non quelle che valgono per tutti i gas infiammabili perché questo gas non comporta un maggiore rischio rispetto al petrolio, al gas naturale o all'uranio e le sue caratteristiche fisiche e chimiche non rappresentano particolari pericoli. Come tutti i gas infiammabili anche una piccola scintilla può innescare la combustione dell'idrogeno, anche se il valore dell'energia minima di ignizione è di un ordine di grandezza inferiore a quello di

metano e propano. L'idrogeno nel serbatoio di un'automobile non comporta un maggiore pericolo rispetto alla benzina, anzi una fuga di idrogeno risulta meno pericolosa rispetto alla benzina poiché, essendo la diffusione più rapida, un'eventuale vampata porterebbe ad una fiamma più localizzata, di minor durata e con sviluppo verticale. Questo è stato dimostrato da ricercatori dell'Università di Miami dove i tecnici hanno appiccato il fuoco a due automobili, una ad idrogeno, l'altra a benzina. Come era prevedibile, ambedue le macchine hanno preso fuoco, ma, mentre quella a benzina è stata completamente avvolta dalle fiamme dopo 60 secondi, quella ad idrogeno è rimasta quasi illesa. Solo un'enorme vampata è guizzata in alto, ma si è spenta quasi subito. Quando l'idrogeno si libera in ambienti confinati, come per esempio in autorimesse o tunnel, esiste un maggiore pericolo di esplosione, quindi in questi luoghi si deve provvedere ad una maggiore ventilazione e ad altri dispositivi di sicurezza. Anche se l'idrogeno, dunque, non è più minaccioso della benzina, si dà ampio spazio all'analisi della sensoristica necessaria a scongiurare ogni pericolo. Gli attuali rilevatori in commercio sono voluminosi, complessi e molto costosi, in quanto concepiti per le applicazioni industriali. Essi richiedono dei cablaggi elettrici, per il controllo e la trasmissione dei segnali, che possono facilmente infiammarsi in caso di deterioramento e il loro funzionamento è disturbato dall'interferenza di segnali elettromagnetici. Per l'uso veicolare si stanno studiando sensori all'avanguardia fondati sulle fibre ottiche o costituiti da sottili membrane. Il rilevatore a fibra ottica è basato sul cambiamento reversibile delle proprietà ottiche di una sottile membrana applicata alla fine della fibra ottica, quando la sua superficie di rivestimento assorbe idrogeno. Il meccanismo dei sensori a membrane invece, è basato sui cambiamenti nella resistenza elettrica del palladio che è funzione diretta della quantità di idrogeno assorbito. Per ridurre a zero il rischio di eventuali perdite, i veicoli sono dotati di sensori per la protezione dell'abitacolo che permettono l'apertura istantanea dei vetri in caso di una minima fuoriuscita del gas.

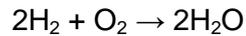


Figura 11. Test di infiammabilità

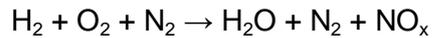
Le applicazioni dell'idrogeno

Attualmente esistono due utilizzi principali per l'idrogeno: circa la metà viene utilizzato (combinandolo con l'azoto, componente del 80% dell'atmosfera) per produrre ammoniaca (NH_3) tramite il processo Haber, che può essere primariamente usato direttamente o indirettamente come fertilizzante in agricoltura, l'altra metà dell'idrogeno attualmente prodotto viene usata per convertire le fonti pesanti di petrolio in frazioni più leggere ed adatte per essere impiegate come carburante (questo processo è noto come hydrocracking). Al contrario, le due principali utilizzazioni previste in futuro per l'idrogeno e per cui si sta lavorando attualmente nei laboratori di ricerca applicata riguardano l'impiego come combustibile per la generazione di energia elettrica e per il trasporto. In tale ambito, l'automobile ad idrogeno costituisce, assieme ai veicoli elettrici e a quelli ibridi, un'alternativa ai mezzi di trasporto correnti. L'auto elettrica è un'automobile con motore elettrico che utilizza l'energia proveniente da un sistema di batterie elettriche. Per rifornirla di energia è necessario ricaricare le batterie mediante elettricità proveniente dalla rete o da altri sistemi di produzione interni. Un'auto elettrica ha un'efficienza molto più elevata rispetto ad un'automobile tradizionale ma l'autonomia di guida è ancora nettamente inferiore e i tempi di ricarica sono eccessivi. Quando l'automobile è dotata sia di motore elettrico e sia di motore a combustione interna, prende il nome di auto ibrida. In quest'ultimo caso, il motore termico provvede a ricaricare le batterie e gli accumulatori che forniscono di elettricità il motore elettrico. Essa non necessita di una sorgente esterna di corrente elettrica ma deve essere rifornita di combustibile fossile. Nonostante le emissioni siano contenute, grazie all'ausilio del motore elettrico, non si può affermare che le auto ibride siano ad impatto zero. Data questa premessa, è ragionevole pensare che l'idrogeno sia il combustibile del futuro, in quanto sembra essere la soluzione migliore nel campo dei trasporti, soprattutto su ruote. Si sono individuate due modalità di utilizzo dell'idrogeno come propellente: i motori a combustione interna e le celle a combustibile. Quest'ultime sono indicate anche nei sistemi stazionari per la generazione di energia elettrica in concorrenza con le turbine a gas.

C'è da aggiungere che nonostante la combustione avvenga in linea teorica con la reazione



non è l'ossigeno puro che reagisce con l'idrogeno, ma l'aria atmosferica prelevata dall'ambiente che contiene anche azoto, quindi si ha:



Viene cioè prodotta una piccola percentuale di ossidi di azoto, a seconda del rapporto stechiometrico (34:1), del regime di rotazione del motore e della durata dell'accensione.

Affinché l'idrogeno possa essere utilizzato nei motori a combustione interna tradizionali occorre apportare agli stessi delle modifiche. Il principale elemento su cui è necessario intervenire 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 comporta quindi una riduzione della potenza del motore;
- La velocità di fiamma nella combustione dell'idrogeno è tale da avvicinare notevolmente il processo al ciclo termodinamico ideale, avente rendimento massimo.
- La miscela può accendersi prematuramente o causare ritorni di fiamma⁹ in quanto l'idrogeno ha una bassa energia di ignizione e le temperature che si sviluppano nel processo sono sufficienti a provocare l'ignizione prematura della miscela in condizioni pericolose e non controllate.

Tra le soluzioni possibili vi è l'iniezione centrale, o laterale mediante luce d'immissione o diretta; le prime due modalità prevedono l'iniezione della miscela aria-idrogeno durante la corsa di aspirazione del pistone, mentre l'iniezione diretta prevede una miscelazione direttamente all'interno della camera di combustione, durante la fase iniziale di compressione, e quindi a pressioni relativamente basse, oppure durante la fase di fine compressione e quella di accensione-espansione, ad alta pressione. Per eliminare il rischio di flash back e della detonazione si può iniettare acqua vaporizzata nel collettore di aspirazione od addirittura direttamente nel cilindro, aumentando così il rapporto di compressione, e quindi migliorare le prestazioni in termini di rendimento e

⁹ Il back-fire o ritorno di fiamma è una esplosione prodotta da un motore a combustione interna accompagnata da delle "fiammate" di breve durata dal terminale assieme ad uno scoppietto.

potenza. In alternativa si può ricorrere all'iniezione continua, a monte della valvola di aspirazione del motore, di idrogeno gassoso a bassissima temperatura (criogenico), ottenuto per vaporizzazione dell'idrogeno liquido, oppure iniezione temporizzata di idrogeno gassoso a temperatura ambiente, sempre a monte della valvola di aspirazione. motore deve avere quindi un design appropriato tale da ridurre la turbolenza del motore.

L'elevata temperatura di autoaccensione dell'idrogeno permette di scegliere alti rapporti di compressione e quindi di ottenere considerevoli miglioramenti dell'efficienza e un rendimento superiore a quello della combustione di benzina.

Il mercato dei motori ad idrogeno è fortemente ostacolato dalle difficoltà di progettazione, dai costi proibitivi, dalla mancanza di normative di omologazione e dall'assenza di infrastrutture dedicate come officine specializzate e reti di distribuzione. Nonostante ciò, quasi tutte le grandi case automobilistiche stanno progettando e sperimentando automobili ad idrogeno. Esse sono ancora lontane dalla maturità commerciale, ma la ricerca va avanti con l'obiettivo di trovare soluzioni economicamente competitive per la produzione e la distribuzione dell' H_2 e per lo stoccaggio efficiente e sicuro sul piano energetico.

4.3 Fuel cell

Una pila a combustibile è un dispositivo che utilizza sostanze reagenti, come l'idrogeno, e un agente ossidante, per creare energia elettrica prodotta per mezzo di un processo elettrochimico. È in grado di convertire quindi energia chimica in energia elettrica senza l'intervento di un ciclo termico intermedio, con la possibilità di raggiungere il 75% del rendimento e di coprire una vasta gamma di potenza. A differenza delle pile elettriche che si consumano, la fuel cell è in grado di erogare energia finché viene alimentata con il combustibile e con un comburente. L'unico vincolo è un elevato grado di purezza dell'idrogeno. Le pile a combustibile hanno tre principali usi: trasporto, uso portatile, e installazioni fisse. In futuro, potrebbero alimentare le nostre automobili o sostituire le batterie in gran parte dei dispositivi portatili o macchinari. Nonostante i numerosi vantaggi che essa offre, le applicazioni delle celle a combustibile siano tuttora relegate a sistemi sperimentali. Il loro principale ostacolo oggi è il costo. Non possono ancora competere economicamente con le più tradizionali tecnologie energetiche, sebbene vengano effettuati dei rapidi progressi tecnici.

Cenni storici

La prima cella a combustibile fu realizzata nel 1839 dall'inglese William Robert Grove che, rifacendosi all'esperienza di Volta, la chiamò "pila voltaica a gas". Egli individuò la possibilità di produrre corrente facendo reagire idrogeno e ossigeno in una cella contenente acido solforico. La cella funzionava ma con scarsi risultati, i contemporanei di Grove non riconobbero la sua scoperta e si continuò a produrre energia elettrica con altri metodi più semplici. Nel 1855 A. Cesar Becquerel tentò di sviluppare una cella in grado di utilizzare come combustibile il carbone e adottando come elettrolita una miscela di sali fusi ma i materiali erano troppo sofisticati per un largo impiego. Nel 1889 Ludwig Mond e Charles Langer ripresero l'idea di Grove, utilizzando come combustibile gas di carbone e coniando per la prima volta il termine "fuel cell". La prima applicazione riuscita delle celle a combustibile fu quella provata dall'ingegnere *Francis Bacon* nell'anno 1932. Egli sperimentò la cella con un elettrolita alcalino e elettrodi in nichel per la reazione di idrogeno-ossigeno. Questa configurazione gli permise di ottenere risultati eccellenti a costi accettabili. Negli anni Cinquanta, nel segno della guerra fredda, l'idea venne ripresa, poiché la tecnica spaziale e militare necessitava di fonti energetiche compatte ed efficienti. La NASA, dopo aver scartato i reattori nucleari perché troppo rischiosi, le batterie perché troppo pesanti e di breve durata e l'energia solare per i sistemi troppo ingombranti, optò per la trasformazione di energia chimica tramite celle a combustibile affidandosi alle celle a combustibile. Grazie alla ricerca e alla sperimentazione messa in atto dalla NASA, si è potuta aumentare continuamente l'efficienza e abbassare i costi, rendendola una tecnologia adatta anche alle applicazioni civili nel settore energetico.

Componenti base e Funzionamento

L'architettura di una cella a combustibile è composta da due superfici piane fra le quali è inserita una lamina di materiale allo stato solido oppure un certo volume di materiale allo stato liquido. I due piatti sono fabbricati con materiali conduttori a struttura porosa mentre la membrana, che deve permettere agevolmente il passaggio di alcuni ioni, è costituita di un materiale polimerico. A seconda dei materiali scelti, le celle presentano funzionamenti, prestazioni e rendimenti differenti. Il combustibile (idrogeno) e i gas ossidanti (ossigeno dato semplicemente dall'aria) lambiscono rispettivamente l'anodo e il catodo posti sulle facce opposte a quelle in contatto con l'elettrolito. La produzione di energia elettrica avviene tramite un processo inverso a quello dell'elettrolisi si ottiene dalla successione di diverse fasi.

- 1 L'anodo viene investito dal gas, che lo attraversa fluendo nelle sue porosità fino alla faccia più interna
- 2 Avviene una reazione di ossidazione facilitata da un catalizzatore, tipicamente il platino, che divide l'idrogeno in H^+ e in elettroni liberi
- 3 L'energia chimica potenziale permette il movimento degli elettroni che percorrono la struttura dell'elettrodo essendo l'unica costituita di materiale conduttivo, generando così una corrente elettrica
- 4 Gli ioni H^+ attraversano l'elettrolita e migrano verso il catodo, dove incontrano gli elettroni che hanno percorso il circuito elettrico esterno
- 5 Avviene la reazione di riduzione dell'ossigeno, con la produzione di acqua calda e distillata

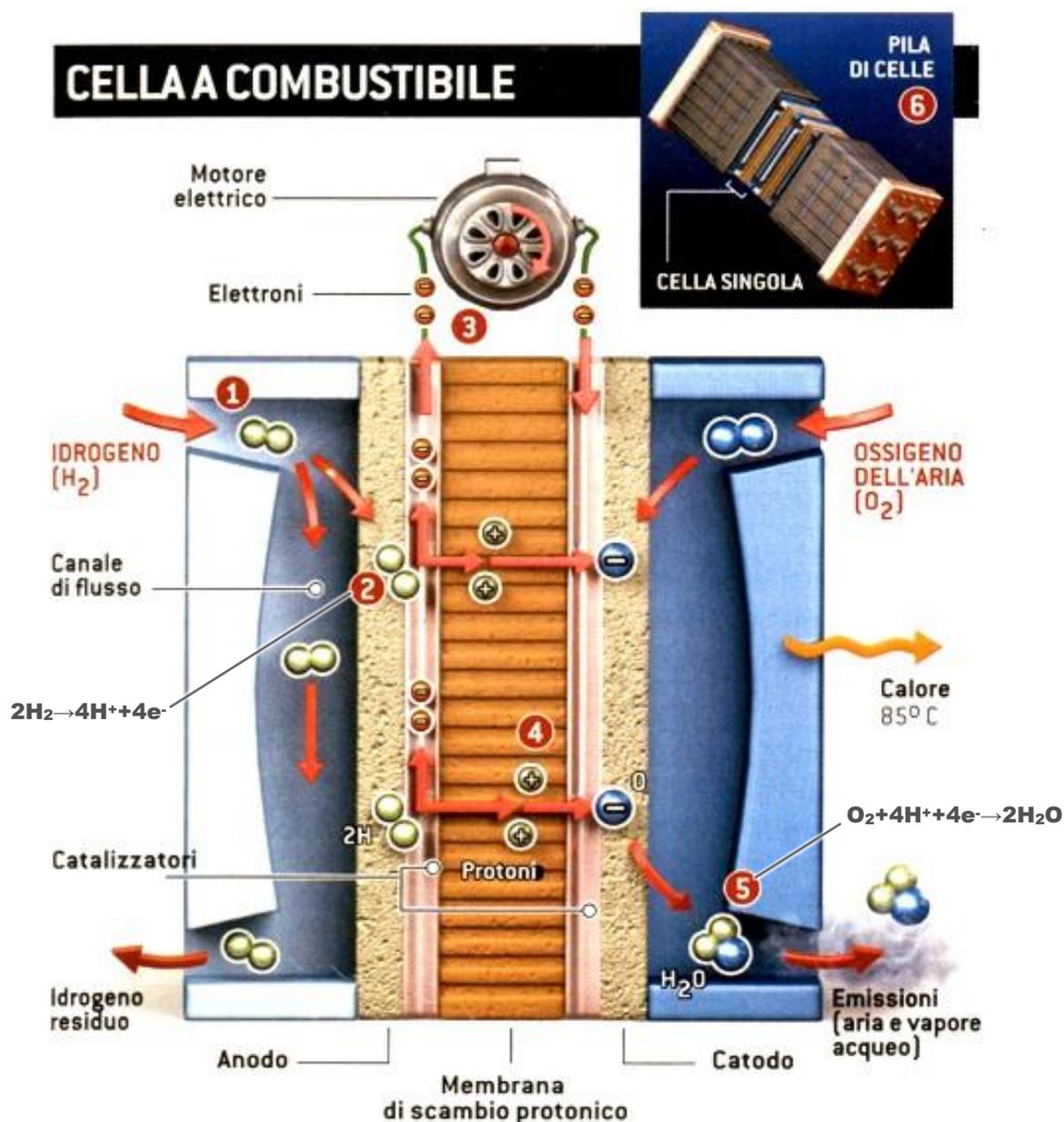


Figura 13. Schema di una cella a combustibile

Il circuito è chiuso dall'interno dall'elettrolita ed è in grado di produrre normalmente una tensione di circa 0.7 V e correnti comprese fra 300 e 800 mA/cm². Per ricavare una tensione complessiva del valore desiderato, le celle vengono sovrapposte una all'altra, collegandole in serie a mezzo di piatti bipolari, formando il cosiddetto stack (o **6** "pila"). Più stack a loro volta sono assemblati in moduli, per ottenere generatori della potenza richiesta. Proprio la corrente elettrica consumata dall'utilizzatore, è lo strumento di controllo della reazione di ossidazione nelle fuel cells. Ad elevati prelievi di potenza corrispondono maggiori flussi ionici attraverso l'elettrolita, con conseguente accelerazione della reazione; al contrario, se la richiesta di potenza è nulla non si ha flusso ionico attraverso l'elettrolita e la reazione non avviene.

Gli impianti completi sono formati, oltre che dalla cella, da sistemi di inserimento dei gas di processo e di prelievo della corrente elettrica e da sistemi per lo smaltimento del calore prodotto con la trasformazione elettrochimica o per un eventuale riutilizzo in sistemi cogenerativi. A monte della sezione elettrochimica vi è una sezione di trattamento del combustibile, generalmente un sistema di reformer, per produrre idrogeno. A valle del modulo di potenza, contenente la sezione elettrochimica, sono presenti un convertitore di corrente (*inverter*) e un trasformatore che convertono la corrente continua generata dalla pila in corrente alternata alla tensione e alla frequenza desiderate. Per concludere l'elenco dei servizi accessori, deve essere presente un sistema di supervisione e controllo che consenta di coordinare il funzionamento delle diverse sezioni e di intervenire in caso di avaria.

Caratteristiche delle celle a combustibile

Le caratteristiche fondamentali delle celle sono:

- rendimento elettrico elevato: a partire dal 40% - 48% per gli impianti con celle a bassa temperatura al 60% per celle ad alta temperatura;
- possibilità di utilizzo di un'ampia gamma di combustibili: metano, metanolo, gas naturale, gas di sintesi prodotto da: combustibili liquidi, gassificazione del carbone, biomasse;
- efficienza indipendente dal carico e dalle dimensioni dell'impianto ridottissimo impatto ambientale: sia dal punto di vista di emissioni gassose che acustiche;
- possibilità di cogenerazione

Una prima distinzione può essere fatta in base alle temperature di funzionamento; da tale classificazione, le FCs si possono essenzialmente suddividere in celle operanti ad alta temperatura (High-Temperature Fuel Cells), funzionanti tra i 500 e 1000 °C e celle operanti a bassa temperatura (Low-Temperature Fuel Cells), operative al di sotto dei

500 °C. La classificazione delle diverse tecnologie di celle a combustibile può essere fatta seguendo diversi altri criteri, quali, ad esempio, il tipo di combustibile utilizzato, se a reforming interno od esterno, o a seconda del tipo di elettrolita utilizzato. Quest'ultima classificazione è sicuramente quella più comunemente utilizzata dalla comunità internazionale.

CARATTERISTICHE	CELLE A BASSA TEMPERATURA		CELLE AD ALTA TEMPERATURA		
	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
ELETTROLITA	Idrossido di potassio	Membrana polimerica	Acido fosforico	Carbonato di litio e potassio	Ossido di zirconio drogato
CARRIER DI CARICA	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ⁼	O ⁼
TEMPERATURA DI ESERCIZIO (°C)	60-120	70-100	160-220	600-650	800-1000
CATALIZZATORE	Pt/Pd Ni	Platino	Platino	Nichel	Non richiesto
COMBUSTIBILE IMPIANTI	Idrogeno puro	Idrogeno, gas riformati	Idrogeno, gas riformati	Idrogeno, gas riformati	Idrogeno, gas riformati, gas da carbone
EFFICIENZA ELETTRICA (%)	60	40-60	40-50	45-55	45-60
DENSITA' DI POTENZA (MW/cm ²)	300-500	300-900	150-300	150	150-270
TEMPO DI AVVIAMENTO	Minuti	Minuti	1-4 h	5-10 h	5-10 h
APPLICAZIONI	Applicazioni spaziali, generatori portatili, trasporto	Piccoli generatori per cogenerazione e usi residenziali, trasporto	Cogenerazione, potenza distribuita	Cogenerazione industriale, potenza distribuita	Cogenerazione industriale, potenza distribuita
DISPONIBILITA' COMMERCIALE	Applicazioni spaziali	2002-2003 2003-2005	1995-2000	>2003	>2005

Tabella 5. Panoramica sulle tipologie di fuel cell

4.3.1 Fuel cell ad elettrolita alcalino (A-FC)

Le celle alcaline o Alkaline Fuel Cell sono classificabili come celle a bassa temperatura in quanto operano a temperature comprese tra i 60 e 120 °C. L'elettrolita è una soluzione acquosa di idrossido di sodio o potassio con una concentrazione che va dal 33% all'85% al variare della temperatura. Gli elettrodi sono a base di Nichel o grafite e i materiali catalizzatori possono essere Argento (Ag), Platino (Pt), Oro (Au) e Palladio (Pd). Nel caso delle celle alcaline, lo ione mobile non è l'H⁺ ma uno ione idrossido a carica negativa OH⁻. Esso reagisce all'anodo con l'idrogeno rilasciando elettroni e producendo acqua:

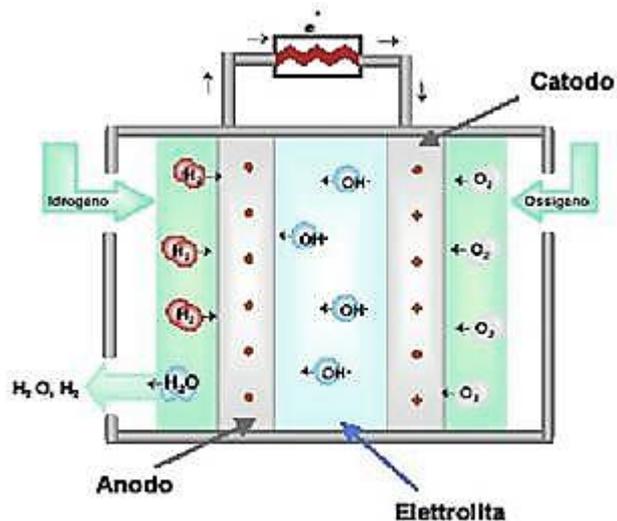
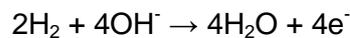
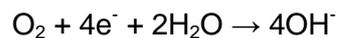


Figura 14. Schema di una cella alcalina

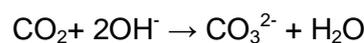
Gli elettroni così prodotti percorrono tutto il circuito esterno per giungere poi al catodo, dove si combinano con l'ossigeno e l'acqua dell'elettrolita:



Gli elettroni così prodotti percorrono tutto il circuito esterno per giungere poi al catodo, dove si combinano con l'ossigeno e l'acqua dell'elettrolita:



Il vantaggio di una AFC rispetto agli altri sistemi (PAFC) consiste nel fatto che la riduzione dell'ossigeno a idrossinione è molto più veloce dell'equivalente ossidazione dell'idrogeno ad acqua, grazie ad una migliore cinetica. D'altra parte l'elettrolita alcalino è fortemente corrosivo e necessita di materiali resistenti. Inoltre l'AFC è l'unica cella che presenta l'enorme limite di esigere idrogeno e ossigeno puri o depurati da CO₂, in quanto non tollera la presenza di composti a base di carbonio. Essi possono interagire con l'elettrolita dando ad esempio la seguente reazione:



facendo così scomparire gli ioni OH⁻ essenziali al funzionamento della cella. Nonostante tale svantaggio, le AFC hanno un'alta efficienza elettrica (60%) e hanno prestazioni abbastanza elevate anche con l'impiego limitato di catalizzatori pregiati agli elettrodi.

Le prime applicazioni pratiche delle celle alcaline sono state su veicoli spaziali come alimentazione dei vari sistemi di bordo: comunicazioni, dispositivi di guida, strumenti di controllo, apparati di climatizzazione degli ambienti e illuminazione. Sono stati, e sono ancora in uso, celle a combustibile alcaline sia nella missione Apollo e nel programma Apollo-Soyuz, sia nello Skylab e negli Space shuttle ed era stata programmata per essere impiegata nel progetto European Hermes. La loro tecnologia è praticamente matura, ma le particolari caratteristiche ne limitano l'impiego a queste applicazioni speciali, in quanto sono direttamente disponibili idrogeno ed ossigeno puri. Per l'uso normale, la cella AFC è poco appropriata, perché la purezza dei gas rende il sistema molto costoso e anche la durata di vita della cella è molto limitata. Attualmente sono in fase di sviluppo delle AFC per applicazioni in automobili ma sono richiesti dispositivi tecnici supplementari per l'eliminazione della CO₂. Le AFC si prestano soprattutto per applicazioni in veicoli speciali che possono essere prodotti a costi convenienti anche in piccole serie, come ad esempio i famosi taxi londinesi. Questo tipo di fuel cell è stata la prima a essere sviluppata, ma a causa della loro sensibilità alla presenza di anidride carbonica sono state progressivamente abbandonate a favore di altre tipologie di cella al punto che oggi non ci sono programmi di sviluppo né per una loro applicazione a mezzi mobili né, tantomeno, per la generazione stazionaria.

4.3.2 Fuel cell con elettrolita a membrana polimerica a scambio protonico (PEMFC o SPFC)

Un altro tipo di celle a bassa temperatura sono le PEM (Proton Exchange Membrane o Polymer Electrolyte Membrane), dette anche SP (Solid Polymer), che lavorano generalmente tra 85°C e 105°C. Tutte queste diciture si riferiscono al fatto che l'elettrolita è allo stato solido e più in particolare è composto da un materiale polimerico, il Nafion. Esso forma una membrana semipermeabile che consente il passaggio degli ioni positivi ma garantisce l'isolamento elettrico. Per il suo funzionamento va impregnata d'acqua e inserita tra due elettroliti che contengono una certa quantità di platino catalizzatore. Essi devono essere porosi per permettere la diffusione dei gas reagenti nelle zone attive e sono costituiti da un'interfaccia a tre fasi in grado di mettere a contatto la riserva di gas da una parte e le particelle di catalizzatore e conduttore ionico dall'altra.

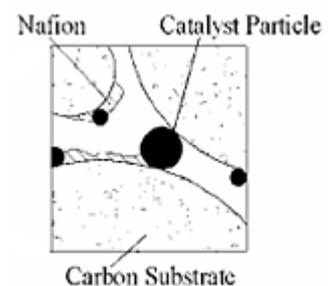
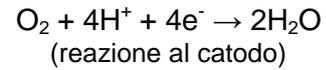
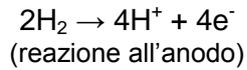


Figura 15. Struttura trifasica degli elettrodi

Le reazioni che avvengono sono quelle descritte per il funzionamento generale di una cella a combustibile:



Le PEM richiedono idrogeno non necessariamente purissimo ma comunque non deve contenere CO per evitare l'avvelenamento della cella.

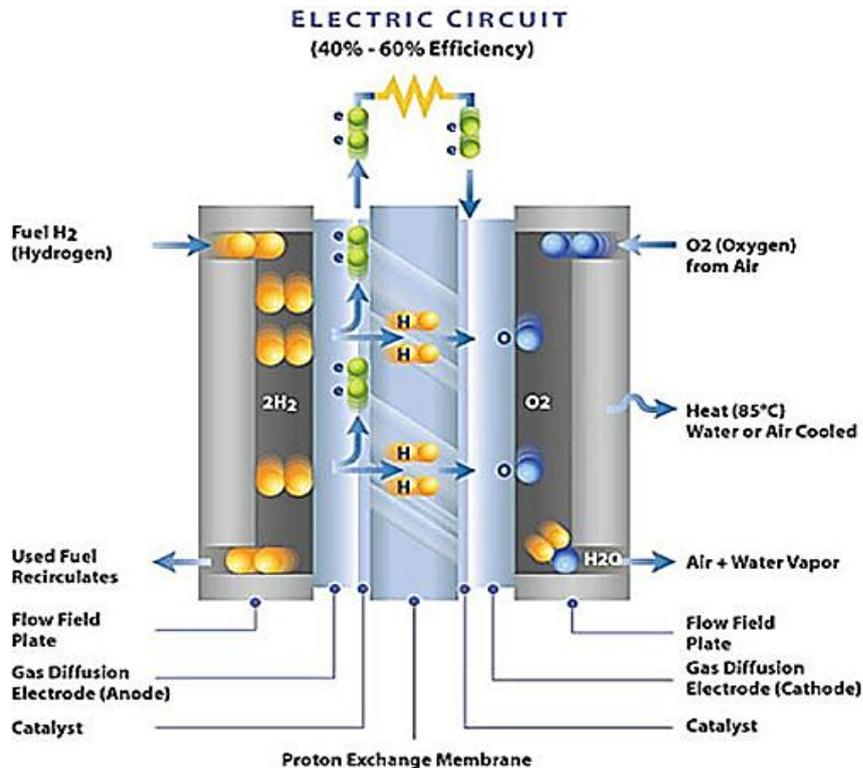


Figura 16. Schema di una cella a membrana polimerica

La particolarità di queste celle è proprio l'utilizzo della membrana solida al Nafion. L'impiego di questo materiale come membrana a scambio protonico comporta essenzialmente due vantaggi. Il primo è che possiede una struttura resistente e stabile in entrambi gli ambienti, ossidativo e riduttivo. Il secondo è connesso alla conduttività protonica che può raggiungere valori elevati anche alle basse temperature di operatività della cella aumentandone la resistenza. La conducibilità protonica del Nafion è in stretta relazione con il suo stato idrato: in condizioni di limitata idratazione il materiale si presenta come scarso conduttore ionico e la sua conduttività aumenta bruscamente con il contenuto d'acqua.

Per contro ci sono anche alcuni svantaggi. Alle alte temperature le proprietà della membrana si degradano: a temperature superiori agli 80°C sono stati osservati fenomeni di disidratazione della membrana, di riduzione della conducibilità ionica, di peggioramento dell'affinità con l'acqua, di perdita di resistenza meccanica. Tuttavia la possibilità di lavorare a temperature superiori agli 80°C migliora l'operatività della cella: cresce la velocità di reazione, si riducono problematiche legate all'avvelenamento degli elettrodi da parte del monossido di carbonio, si limita l'utilizzo di catalizzatori molto costosi, e si minimizzano i problemi di inondazione. Un'eccessiva idratazione infatti comporterebbe una saturazione dei pori elettrodi e delle vie di passaggio dei gas in uscita ed in entrata. Alternativamente al Nafion sono stati studiati e progettati altri materiali meno costosi, cercando di ottimizzare il più possibile proprietà meccaniche per aumentarne la durata nel tempo.

Anche questa famiglia di pile è stata inizialmente sviluppata per impieghi spaziali, ad esempio nella missione Gemini, e successivamente è stata applicata alla telefonia mobile, alla cogenerazione e alle apparecchiature elettroniche portatili. Recentemente ha suscitato interesse crescente per applicazioni nel campo della trazione elettrica per automobili, minibus e bus. Attualmente la tecnologia delle PEMFC è disponibile commercialmente per basse potenze, tipicamente fino a 10 kW, con un'efficienza elettrica del 30-35%. È proprio la loro alta efficienza di conversione in energia elettrica in applicazioni sia in larga che piccola scala che costituisce il principale vantaggio, a cui bisogna aggiungere le loro ridottissime o nulle emissioni e pochissime parti mobili. Uno dei maggiori problemi in una cella PEM è la gestione dell'acqua. Infatti, sebbene l'acqua, sia in forma gassosa che liquida, è un prodotto di reazione catodica, non è facile trattenerla nella membrana. La soluzione a questo problema potrebbe essere l'introduzione nella cella gas reagenti umidificati, l'idratazione diretta della membrana tramite stoppini di fibra porosi oppure l'utilizzo membrane auto-umidificanti generate impregnando la membrana di Nafion con piccole quantità di SiO_2 e TiO_2 . Il costo di tali sistemi, dovuto alla produzione dei materiali e all'assemblaggio della cella, è attualmente molto elevato, anche se le prospettive di riduzione sono molto promettenti. A questo scopo sono in corso degli affinamenti tecnologici quali l'ulteriore riduzione di peso, volume, pressione operativa e contenuto di metalli nobili.

4.3.3 Fuel cell ad alimentazione diretta di metanolo (DM-FC)

Le celle a metanolo diretto sono caratterizzate dall'utilizzo di un combustibile liquido, ottenuto con la miscelazione di acqua e metanolo (CH₃OH), e non di idrogeno. In ingresso si impiega aria alla temperatura di 80 °C. Anche questa famiglia di pile usufruisce di elettroliti solidi membranosi a base polimerica come le PEM ma richiedono di una quantità maggiore di materiale catalizzatore per l'attivazione e il mantenimento delle reazioni. I catalizzatori usati sono leghe di Platino e Rutenio, quest'ultimo è necessario per ridurre l'avvelenamento da CO₂ del Platino.

La soluzione combustibile arriva all'anodo, dove reagisce con l'acqua secondo la reazione (1). Gli elettroni alimentano il carico e gli ioni H⁺ attraversano l'elettrolita giungendo al catodo e reagendo con l'ossigeno, attuando la reazione (2)

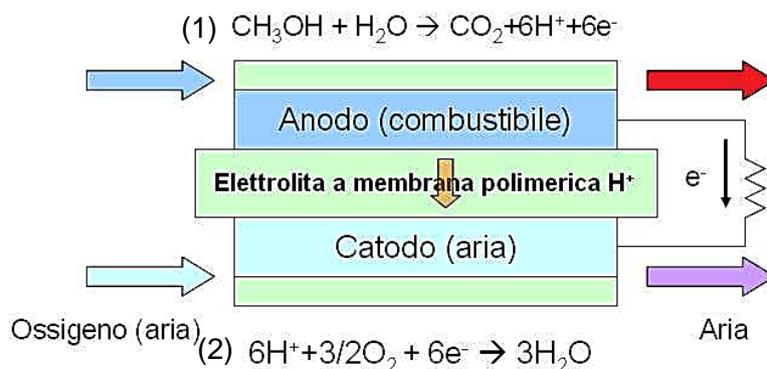
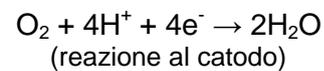
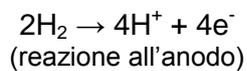


Figura 17. Schema di una fuel cell ad alimentazione diretta di metanolo

Purtroppo vengono generati dalle reazioni anche CO e CO₂ come prodotti intermedi, che andrebbero eliminati tramite post-trattamenti per ottenere un sistema a emissioni zero. Un altro problema da affrontare è la permeazione del metanolo: il fatto che non reagisca completamente all'anodo diminuisce il rendimento totale della cella e riduce la tensione ai capi della cella. Inoltre la densità di potenza è ancora troppo limitata per rendere competitiva questa tecnologia. Ciò che invece rende interessante l'applicazione delle DMFC, soprattutto in campo veicolare, è la possibilità di escludere l'impianto reformer a bordo e le temperature di funzionamento della cella. L'impiego previsto per questa famiglia di celle si limita a apparecchi elettronici portatili che non richiedano potenze elevate e al periodo di transizione benzina-idrogeno, in quanto il metanolo oggi è ampiamente utilizzato.

4.3.4 Fuel cell ad acido fosforico (PA-FC)

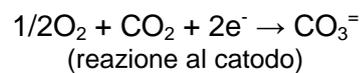
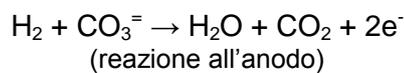
Le fuel cell ad acido fosforico o Phosphoric Acid Fuel Cells, come suggerisce il nome stesso, sono caratterizzate da un elettrolita è una soluzione ad alta concentrazione di acido fosforico (H_3PO_4), circa il 95%. La scelta di questo acido risiede nella stabilità termica, chimica ed elettrochimica che questo acido inorganico presenta. Inoltre, H_3PO_4 tollera la presenza di CO_2 che di norma si trova sempre nella miscela di gas in uscita dal reforming. L'acido fosforico è di norma contenuto in una matrice di teflon legata al carburo di silicio (SiC) spesso qualche decimo di millimetro. Il tipo di elettrodo usato generalmente è un elettrodo poroso costituito da grafite dove il platino fa da elettro-catalizzatore. La PAFC funziona come descritto per una generica cella a combustibile: il combustibile è idrogeno, gli ioni che attraversano l'elettrolita sono H^+ e le reazioni sono:



Questa famiglia di celle è classificata come celle a media temperatura dato che operano a circa 200 °C. Questa temperatura risulta essere un compromesso tra la conduttività dell'elettrolita e il tempo di vita della cella poiché la relativa stabilità dell'acido fosforico concentrato permette alle celle di raggiungere una temperatura massima di 220°C con rendimenti elettrici del 40%-45%. A queste condizioni l'efficienza elettrica che si aggira intorno al 36% e l'efficienza globale del processo può arrivare all'85% tramite il recupero cogenerativo del calore sviluppato. Grazie alla sua alta temperatura d'esercizio, le PAFC sono ideali per l'applicazione in centrali di cogenerazione ma richiedono un sistema di raffreddamento degli elettrodi per evitare l'evaporazione dell'elettrolita. Più recentemente si sono creati altri nuovi mercati: discariche, impianti di depurazione delle acque, trattamento di prodotti alimentari, generazione di elettricità in situazioni dove non possono essere tollerate interruzioni. La cella a combustibile ad acido fosforico è il tipo che ha raggiunto la maggiore maturità tecnologica ed economica tuttavia la loro commercializzazione non si è molto diffusa soprattutto per l'elevato costo. L'uso del carbonio e della grafite come materiale per gli elettrodi comporta alcune limitazioni per le fuel cell, che dovrebbero funzionare ad un potenziale inferiore a 0.8V, altrimenti potrebbe avvenire una corrosione del sistema. Un altro limite relativo all'uso di carbonio consiste nella tendenza del platino a migrare sulla superficie del carbonio. Un altro svantaggio delle PAFC è che, a temperature sotto i 42 °C, l'acido fosforico cristallizza e questo processo irreversibile rende la cella inutilizzabile. Anche l'idea iniziale che le PAFC fossero le uniche celle a mostrare una relativa tolleranza alla conversione del combustibile venne poi smentita dato che il carbonio (CO) ne intacca le prestazioni e le performance.

4.3.5 Fuel cell a carbonati fusi (MC-FC)

Le fuel cell a carbonati fusi (Molten Carbonate Fuel Cells) fanno parte delle categoria di celle che lavorano a temperatura elevata (600-680°C). L'alta temperatura di funzionamento permette ai sali alcalini che compongono l'elettrolita, come carbonato di litio (Li_2CO_3), di sodio (Na_2CO_3) e di potassio (K_2CO_3), di fondersi e imbibire la matrice porosa costituita da alluminato di litio (LiAlO_2). Ciò permette il passaggio degli ioni CO_3^- . Gli elettrodi all'anodo della cella sono costituiti da nichel con il 10% di cromo, mentre quelli del catodo sono formati da ossido di nichel (NiO) con il 2% di litio. Non necessitano di catalizzatori "nobili" in quanto le alte temperature sostengono le reazioni chimiche



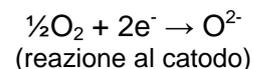
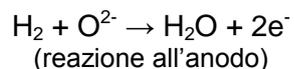
L'anidride carbonica viene utilizzata all'interno del ciclo per permettere la produzione dello ione CO_3^- . Se la quantità di CO_2 non fosse sufficiente per la reazione catodica dovrebbe essere assorbita dall'esterno. Sarebbe il primo caso in cui si ottiene energia dall'anidride carbonica, e non il contrario.

Le alte temperature delle celle conducono sia a vantaggi che a svantaggi. Innanzitutto è possibile svolgere un processo di reforming all'interno della cella, presentando quindi una maggiore flessibilità nell'utilizzo dei combustibili di alimentazione. Sono direttamente utilizzabili, senza reforming, gas naturale, gas di città, biogas e GPL. In secondo luogo, il calore prodotto da una MCFC può essere recuperato o utilizzato per generare vapore ad alta pressione che è impiegato in molte applicazioni industriali e commerciali. È inoltre possibile impiegare materiali standard per costruzione, quali fogli d'acciaio inossidabile che permettono l'uso di catalizzatori al nichel depositati sugli elettrodi. Queste celle hanno anche la prerogativa di essere insensibili al monossido di carbonio. D'altro canto sono indispensabili tempi significativi per raggiungere le condizioni ottimali di lavoro ed inoltre, di fronte lentamente ad una richiesta di variazione dell'alimentazione, la risposta non può che essere molto lenta. Queste caratteristiche rendono MCFC più adatte ad applicazioni che richiedono potenza costante e si prestano soprattutto per impianti di cogenerazione in stabilimenti industriali dove i processi richiedono alte temperature oppure all'accoppiamento con impianti di gassificazione di biomassa. Oltre a queste applicazioni fisse, sono in sviluppo anche celle MCFS per motori navali.

4.3.6 Fuel cell ad ossidi solidi (SO-FC)

Le SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) lavorano con l'ossigeno dell'aria e idrogeno a temperature comprese tra 800 e 1000 °C. L'alta temperatura consente, all'interno della cella, un parziale reforming di gas naturale in idrogeno così si riduce notevolmente il dispendio della produzione di idrogeno. Queste altissime temperature sono possibili grazie al materiale scelto come elettrolita, cioè ossido di zirconio stabilizzato con ossido di ittrio. Il fatto che esso sia solido costituisce un notevole vantaggio rispetto alla simile cella MCFC: è molto più stabile in quanto non vi sono problemi di perdita che invece potrebbero presentarsi con un elettrolita liquido, pertanto non presenta problemi relativi alla gestione dell'acqua prodotta dalla reazione, alla corrosione, al flooding dello strato catalizzatore e alla cinetica troppo lenta, senza contare la possibilità che l'elettrolita liquido, a temperature tanto elevate, evapori. Queste condizioni di funzionamento consentono di evitare il ricorso a catalizzatori, dato che le reazioni avvengono facilmente. Nonostante ciò, è difficile trovare materiali appropriati, caratterizzati da stabilità termica e chimica, proprietà indispensabili per operare alle alte temperature: l'anodo è costituito da un composito ceramico-metallico tra ossido di zirconio e nichel (cermet) mentre il catodo è formato da manganito di lantanio drogato con stronzio.

Le reazioni che avvengono all'interno di una cella di SOFC sono differenti da quelli delle celle che operano a basse temperature a causa dell'alta conduttività dell'elettrolita solido verso gli ioni ossigeno (O^{2-}). Gli ioni ossigeno vengono prodotti al catodo e migrano attraverso le vacanze presenti nella struttura del cristallo dell'ossido solido verso l'anodo.



Sono stati sviluppati diversi modelli di celle a ossidi solidi: i più semplici sono quelli di geometria planare e tubolare; quest'ultima, sviluppata da Westinghouse, è senza dubbio il miglior modello conosciuto. Il catodo, l'elettrolita e l'anodo sono disposti sulla superficie interna del tubo di ceramica. Il gas comburente attraversa l'interno del tubo, mentre l'ossigeno dell'aria passa all'esterno. Tali celle semplificano le soluzioni per la distribuzione e la tenuta dei gas ma presentano difficoltà per le dimensioni massime dei componenti ceramici e per i contatti elettrici. Il modello planare, invece, è molto efficiente e più conveniente di quello tubolare, consente di realizzare contatti elettrici più efficaci ed è compatibile con il concetto di "impilaggio". Nonostante sia comunque presente il problema di trovare buoni materiali di interconnessione, si ritiene che possa avere maggiori prospettive rispetto alla configurazione tubolare una volta superate le

attuali difficoltà relative alle tenute, alla fragilità dei componenti e ai problemi di scalatura a dimensioni industriali. Le SOFC non sono indicate nel campo dell'autotrazione, in quanto la loro resistenza ai cicli di avviamento e spegnimento è ridotta ma sono destinate ad applicazioni continuative, come le centrali di produzione di energia elettrica. A causa delle numerose difficoltà tecnologiche, si ritiene comunque che il loro sviluppo a livello commerciale possa avvenire soltanto fra qualche anno.

Di seguito viene presentato lo schema di una cella a ossidi solidi in cui si può notare la migrazione degli elettroni e la generazione di corrente. Sono inoltre state riportate le raffigurazioni delle due configurazioni di cella a ossidi solidi. Nella *Figura 18.B* notiamo una porzione di cella a forma tubolare, mentre nella *Figura 18.C* viene raffigurato un esempio di cella del tipo planare.

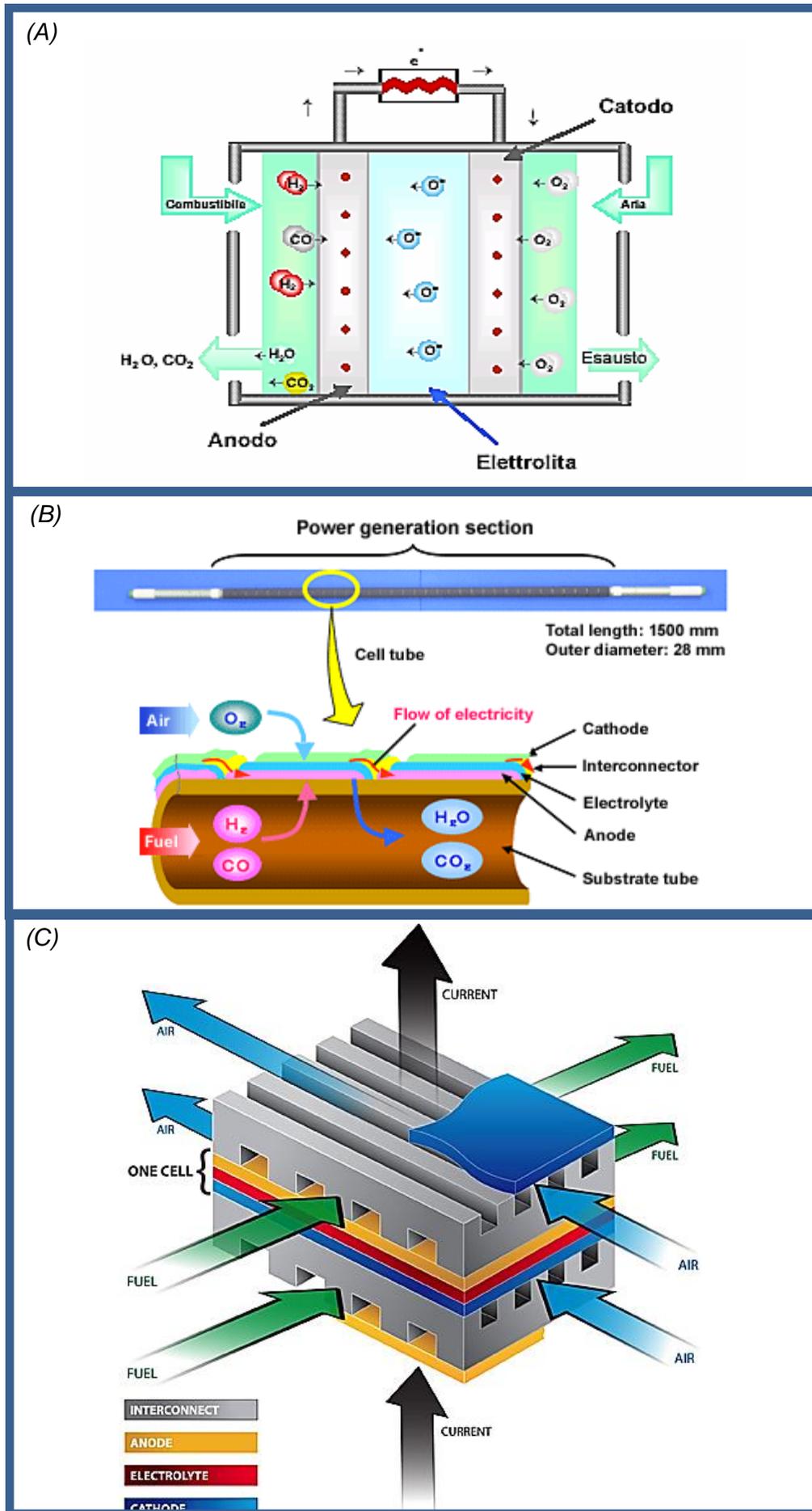


Figura 18. (A) Schema di una SOFC; (B) Configurazione tubolare; (C) Configurazione planare

Economia all'idrogeno

5.1 Cos'è l'economia all'idrogeno?

Con il termine “Economia all'idrogeno” intendiamo un sistema economico basato sull'utilizzo dell'idrogeno come vettore energetico. Tutta l'energia ricavata dalle varie fonti presenti su un dato territorio viene immagazzinata sotto forma di idrogeno, liquido o gassoso, il quale viene utilizzato sia come propulsore nell'ambito dei trasporti, sia come supporto alla rete elettrica nazionale e mondiale nei momenti di maggior richiesta. L'economia ad idrogeno nasce come soluzione al problema energetico che si è venuto a creare in questi secoli di industrializzazione. L'energia è, infatti, il fulcro della vita economica e sociale, di conseguenza il grado di civiltà di ogni epoca o popolazione viene misurato dalla capacità di utilizzarla; per mantenere in vita il modello di sviluppo economico raggiunto in questi anni di progresso tecnologico e i conseguenti stili di vita è necessario accedere a crescenti quantità di energia. Il problema energetico nasce dal fatto che le fonti fossili di energia, sempre più richieste per soddisfare gli elevati consumi, sono sempre più in esaurimento, mentre le emissioni di gas serra, dovute al loro utilizzo, sono sempre più in aumento e contribuiscono all'intensificarsi delle variazioni climatiche, nonostante il protocollo di Kyoto. Nell'ottica di uno sviluppo sostenibile, si deve ricorrere a misure di efficientamento energetico come contenimento dei consumi energetici globali e all'utilizzo di fonti di energia alternative. Nel futuro energetico mondiale, le fonti rinnovabili (solare, geotermico, fotovoltaico, eolico..) devono avere un ruolo da protagoniste poiché non si esauriscono, valorizzano le risorse nazionali, sono localmente disponibili e non hanno impatto ambientale perché non producono gas serra. Tuttavia, esse non sono esenti da complicazioni tecniche che ne intralciano la diffusione. In primo luogo si deve assicurare la continuità della produzione di energia in quanto tutte le energie rinnovabili sono contraddistinte dalla variabilità del fenomeno naturale che le genera. A questo problema si pone rimedio creando una rete elettrica estesa globalmente e studiando sistemi di accumulo di tipo termico, chimico o gravitazionale. Secondariamente l'energia prodotta è adatta a qualsiasi uso ad eccezione dei trasporti e dei lavori agricoli. In questo contesto l'idrogeno è interessante perché è un'alternativa all'elettricità per trasportare energia nello spazio e nel tempo, può essere prodotto da rinnovabili e può essere utilizzato a emissioni zero. Nasce quindi l'economia ad

idrogeno fonda tutto il suo sistema energetico su un utilizzo massivo dell'idrogeno, tanto da reputarlo il carburante del futuro. La strada verso un'economia di scala basata sull'idrogeno è ancora ardua. Le difficoltà tecniche derivanti dalla sua produzione e dal suo immagazzinamento sono ancora evidenti e i costi annullano i vantaggi che ha l'idrogeno nei confronti degli idrocarburi. Ad esempio la riduzione di un quinto dei costi delle fuel cells sarebbe sufficiente per il loro decollo, anche perché i sistemi stazionari a celle a combustibile offrono efficienze globali, e quindi prospettive di risparmio, maggiori rispetto ai metodi tradizionali di produzione dell'energia. Per incoraggiare lo sviluppo di un'economia ad idrogeno è necessario porre attenzione ai seguenti dieci punti:

1. Ricerca e sviluppo
2. Applicazioni dimostrative
3. Studi di fattibilità
4. Obiettivi temporali per la realizzazione dell'economia dell'idrogeno
5. Partnership pubblico-privato
6. Prezzi dell'energia che ne riflettano pienamente i costi
7. Legislazione ambientale
8. Incentivi fiscali
9. Elaborazione di norme e standard
10. Informazione al pubblico

Come punto di partenza, è necessario reindirizzare gli incentivi a favore della produzione di idrocarburi verso quella dell'idrogeno (punto 8) altrimenti gli sforzi per introdurre l'idrogeno continueranno ad essere vani. Tali incentivi comprendono circa 300 miliardi di dollari all'anno sia sotto forma di sostegno diretto sia come costi ambientali che vengono esternalizzati, come l'inquinamento atmosferico e i cambiamenti climatici. Un'altra parte integrante del progetto per un'economia dell'idrogeno è rappresentata dagli studi di fattibilità (punto 3). Come nel caso dell'Islanda e delle Hawaii, tali valutazioni rendono i vari paesi consapevoli delle proprie potenzialità di leader nella produzione e nell'esportazione di idrogeno. Dallo studio di fattibilità sull'idrogeno realizzato in Norvegia, paese con ampia disponibilità di gas naturale, notevole capacità produttiva ed esperienza nella produzione di idrogeno tramite elettrolisi, risulta che la nazione scandinava "potrebbe diventare, in breve tempo, la più importante nazione per produzione di idrogeno. Senza dubbio la ricerca e lo sviluppo (punto 1) sono necessarie perché promuovono innovazioni, che possono portare a notevoli benefici sul lungo periodo, ma anche a scoprire potenzialità

commerciali ancora ignote, e che quindi non ci si può aspettare che vengano finanziate dal settore privato.

I principali Paesi industrializzati nel mondo, in particolare Stati Uniti, Giappone, Unione Europea hanno tutti programmi di ricerca e sviluppo in corso, sia a breve che a medio termine, finalizzati a perfezionare la tecnologia delle celle e ad introdurre lo sfruttamento dell'idrogeno nella produzione di energia nel giro di alcuni anni.

Per sostenere il progetto di un'economia ad idrogeno bisogna che i Paesi industrializzati giungano ad una maggiore collaborazione affinché trovino un compromesso tra sviluppo e ambiente. Dodici nazioni stanno cooperando nel quadro di un progetto a favore dell'idrogeno sotto la supervisione della International Energy Agency (IEA). Nell'ambito dell'Hydrogen Implementing Agreement, creato nel 1977 per promuovere l'idrogeno e il suo impiego, la IEA ha finanziato numerosi progetti di ricerca e sviluppo e dimostrativi. Il programma è fortemente indirizzato verso un futuro in cui si utilizzerà idrogeno prodotto da energia sostenibile e quindi si concentra sull'energia solare, sugli idruri metallici e sull'integrazione tra energia rinnovabile e sistemi ad idrogeno. Attualmente si sta lavorando per coinvolgere nel programma altri paesi interessati come la Cina, l'Islanda e Israele. La collaborazione deve avvenire anche all'interno dei singoli Paesi tra aziende pubbliche e private (punto 5). L'Islanda dimostra come le partnership pubblico-privato possano avere un notevole successo nell'ambito dell'innovazione e in particolare nella produzione di idrogeno. Grazie ad un governo aperto ai cambiamenti, si sono venute a creare le condizioni perché le grandi multinazionali si interessassero ai progetti e fornissero le risorse finanziarie alla loro realizzazione. Naturalmente i governi devono essere sostenuti dagli elettori e quindi l'informazione del pubblico potrebbe rivelarsi come l'elemento più importante per la transizione verso l'idrogeno. Attualmente si riscontra una mancanza di coinvolgimento del pubblico nel processo decisionale sulle infrastrutture necessarie per il rifornimento. T. Nejat Veziroglu, presidente dell'International Association of Hydrogen Energy, sottolinea che negli ultimi 25 anni il "movimento per l'energia a idrogeno" ha fatto progressi su molti fronti, in termini di numero di organizzazioni, di conferenze e pubblicazioni scientifiche e di crescita dell'interesse politico e commerciale per l'idrogeno. Per il movimento, il passo successivo sarà ampliare la base, oggi costituita dagli "scienziati, gli ingegneri e i sognatori" ai quali si rivolge Veziroglu, non solo verso il mondo politico ed economico, ma anche verso i normali cittadini. Come ha detto il Direttore della Shell, Moody-Stuart, ai partecipanti all'HYFORUM 2000, "Tutti noi desideriamo, se possibile, introdurre rapidamente le tecnologie dell'idrogeno ed usufruire dei benefici che ne derivano, ambientali e finanziari...la percezione che ha il

pubblico degli eventuali rischi derivanti dalle tecnologie dell'idrogeno deve essere recepita ed affrontata. Dovrà essere stimolato e mantenuto un dialogo con i gruppi interessati – ossia con chiunque faccia parte di amministrazioni pubbliche, di ONG o della potenziale clientela. Questo è un processo vitale che deve portare all'introduzione della nuova tecnologia e all'interno del quale è essenziale la cooperazione.”

5.2 Idrogeno nel settore dei trasporti

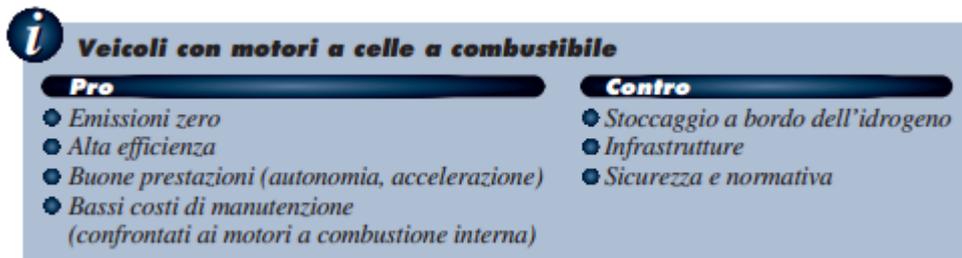


Figura 19. Vantaggi e svantaggi di un veicolo a fuel cell

Il trasporto su gomma è, probabilmente, il settore che può trarre i maggiori benefici dall'impiego dell'idrogeno e delle celle a combustibile. Automobili e veicoli commerciali richiedono, infatti, motori di piccola taglia che, tipicamente, funzionano in condizioni di fuori progetto. Inoltre, l'impatto ambientale di tali motori rappresenta un problema significativo, poiché le emissioni inquinanti sono concentrate nelle aree urbane a maggiore densità di popolazione e a livello globale circa il 30% delle emissioni di CO₂ in atmosfera è causato dai trasporti, del resto responsabili anche per altri tipi di inquinamento. Le celle a combustibile alimentate ad idrogeno od anche, semplicemente, l'uso di idrogeno quale combustibile, rappresentano un'ottima soluzione per i problemi del traffico veicolare. L'impatto ambientale di un veicolo a celle alimentato ad idrogeno è praticamente nullo, con i gas di scarico che contengono solamente aria e vapor d'acqua. Le prestazioni sono paragonabili a quelle dei veicoli tradizionali e l'autonomia dipende ancora una volta dalla tecnologia utilizzata per lo stoccaggio dell'idrogeno ma la differenza sta nella maggior efficienza delle celle a combustibile, che sui cicli urbani è circa il doppio dell'equivalente motore convenzionale, in quanto le celle non sono penalizzate nel funzionamento a potenza ridotta. Un moderno motore a benzina è in grado, nel migliore dei casi, di convertire il 30% del potenziale energetico del suo carburante, mentre un moderno propulsore diesel arriva al 40%. Questo succede quando si applica la massima coppia e a pieno carico. Con un'andatura stop-and-go tipica delle zone urbane, l'efficienza dei motori a combustione interna si riduce al 20% per i diesel e solo il 15% per la benzina. Per le fuel cell l'efficienza termodinamica a carico parziale è del 60% con picchi dell'80% a pieno carico. Le caratteristiche delle celle (modularità, rendimenti elevati anche per

dimensioni medio-piccole e per carichi parziali) permettono inoltre la realizzazione di veicoli con taglie anche molto diverse con la stessa tecnologia e con caratteristiche di prestazioni, consumi ed impatto ambientale equivalenti. La guidabilità è quella dei veicoli elettrici che, come detto, ben si presta soprattutto a cicli urbani caratterizzati da accelerazioni a bassa velocità ma l'auto a fuel cell ha due caratteristiche importanti rispetto a quella elettrica: la prima è che un pieno di idrogeno si fa in due minuti, come un pieno di benzina o diesel, tempo ritenuto psicologicamente accettabile; la seconda è l'autonomia. Anche con lo sviluppo della tecnologia nel prossimo decennio l'autonomia dell'auto elettrica resta intorno ai 200-250 km, al massimo si può arrivare a 300 km. L'auto a idrogeno è invece un'auto che già oggi, nei prototipi dei grandi costruttori, può offrire 600-800 km di autonomia con un pieno. Se l'auto a emissioni zero deve essere un'auto solo urbana, probabilmente, l'auto a idrogeno non serve perché quella elettrica, con le batterie al litio, è in grado di fornire la risposta. Ma se l'auto a emissioni zero deve essere un'auto extraurbana o comunque che abbia anche questa possibilità, più simile all'auto di oggi, allora l'idrogeno ha una sua prospettiva importante.

5.2.1 I veicoli a Fuel Cell

I veicoli alimentati ad idrogeno sono ancora una realtà lontana se si pensa ad una produzione su larga scala. Nel campo della trazione, dopo i primi prototipi realizzati con tecnologie diverse, il tipo di cella su cui si sono concentrati tutti i costruttori di veicoli è quello ad elettrolita polimerico, che meglio soddisfa i requisiti specifici dell'uso sui veicoli stradali (figura 20).

i **Celle a elettrolita polimerico**

Rappresentano la tecnologia su cui sono focalizzate le attività di sviluppo dei principali costruttori automobilistici.

Vantaggi

- Funzionamento a bassa temperatura
- Elevata densità di potenza dello stack (~ 1,7 kW/l, ~ 1,3 kW/kg)
- Assenza di problemi di corrosione tipici di altri tipi di celle con elettrolita liquido
- Relativa semplicità costruttiva
- Rapidità di partenza a freddo (circa un minuto)
- Con idrogeno come combustibile il veicolo è a "zero emissioni"

Figura 20. Vantaggi di una PEM-FC

Nel caso dell'alimentazione con idrogeno, il combustibile sarebbe, probabilmente, trasportato sotto forma di gas compresso, anche se non mancano prototipi di veicoli con serbatoi di idrogeno liquido o sistemi di accumulo ad idruri metallici.

Tra i diversi prototipi e concept cars possiamo distinguere tre configurazioni basilari:

1. **trasmissione diretta:** con questo sistema l'energia elettrica prodotta con le fuel cell è trasmessa direttamente ai motori elettrici di trazione, senza un sistema rigenerativo di recupero dell'energia persa nella decelerazione e frenata.
2. **sistema ibrido con batterie:** in tale sistema l'energia elettrica viene convogliata ai motori elettrici, alle batterie di accumulo o a entrambi; questa configurazione può usare un sistema rigenerativo e le batterie possono integrare l'energia prodotta dalle celle per migliorare le prestazioni; è richiesto un sistema di controllo elettronico molto più accurato che nella trazione diretta
3. **sistema assistito da condensatori:** vengono adottati condensatori anziché le batterie per l'accumulo dell'energia elettrica e può utilizzare un sistema di rigenerazione; il vantaggio sta nella rapidità con cui i condensatori si caricano e si scaricano a vantaggio della risposta a variazioni di carico.

	System features	Efficiency	Power performance
Fuel cell direct-supply system	Simple high-voltage system Startup device required	Transmission efficiency ○ Breaking regeneration ✕	Responsiveness depends on fuel cell stack output
Battery-Hybrid system	High-voltage distribution system required	Transmission efficiency ▲ (Losses in high-voltage control device) Breaking regeneration ○	Output assist possible
Capacitor-Assisted system	High-voltage distribution system (converter) NOT REQUIRED	Transmission efficiency ○ Breaking regeneration ○	Instantaneous high-output assist possible

Tabella 6. Le principali caratteristiche delle configurazioni

Di norma la loro architettura di trazione e ibrida, cioè sono abbinata ad un certo numero di batterie. La potenza viene gestita da un centro di controllo interagisce con un motore elettrico che trasforma l'energia elettrica in meccanica e con il pedale del guidatore che regola l'accelerazione. Questa struttura garantisce una buona autonomia, spazi sufficienti a bordo vettura e ottimi spunti di accelerazione.

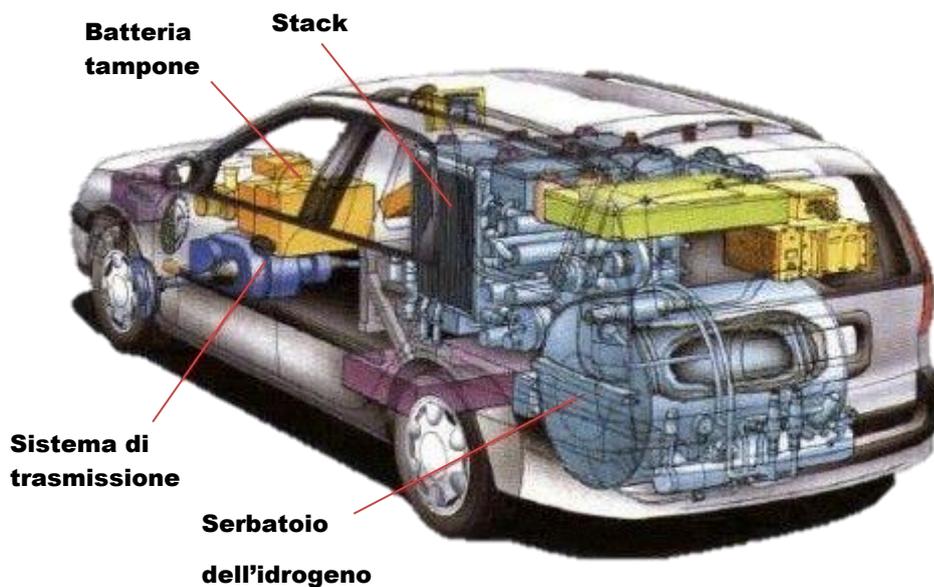
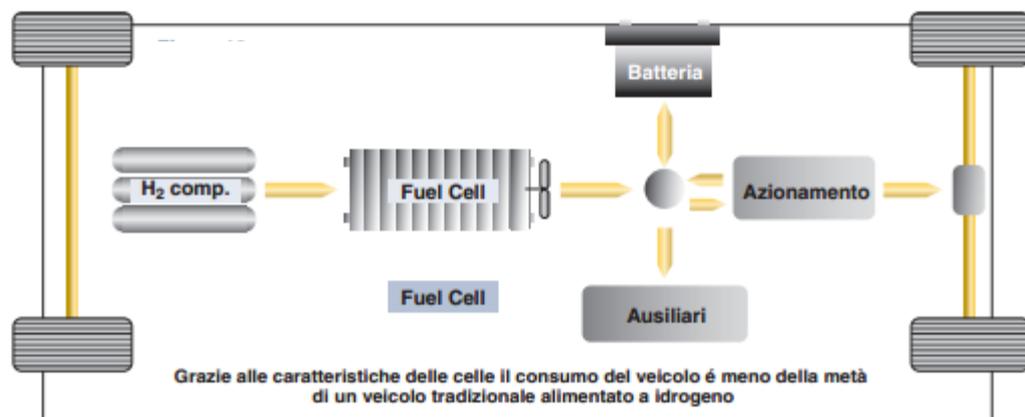


Figura 21. Schema e illustrazione di un veicolo ibrido FC/batteria

5.2.2 La ricerca applicata e gli incentivi

I primi veicoli ad idrogeno e fuel cell prodotti dalle case automobilistiche sono comparsi a partire da metà degli anni Novanta e in seguito si sono moltiplicati i prototipi a idrogeno sia per uso collettivo che per uso individuale. La scesa in campo delle case costruttrici è dovuta alla prospettiva di un largo impiego dell'idrogeno come combustibile del futuro. Quasi tutte le aziende costruttrici hanno introdotto nei loro piani di ricerca e sviluppo i veicoli ad idrogeno con l'obiettivo di migliorare le prestazioni e ridurre i costi. In questa fase diventano fondamentali i programmi specifici a sostegno dell'idrogeno nei trasporti. Essi sono stati attivati soprattutto in Europa, Stati Uniti e Giappone. Nell'ambito di questi programmi sono stati definiti incentivi e le iniziative di finanziamento alla ricerca e alla sperimentazione. L'Europa nel 2002 ha fondato un gruppo di lavoro che prevede lo stanziamento di 2,8 miliardi di euro per favorire i progetti ad idrogeno sia per uso stazionario che veicolare. Le iniziative europee sono coordinate dall'European Hydrogen and fuel cell Technologies Platform. Essa ha attivato due divisioni operative, una per lo sviluppo delle tecnologie per la produzione di idrogeno e per il suo utilizzo nel settore energetico, l'altra per l'applicazione dei trasporti. L'Unione Europea finanzia alcuni progetti di sperimentazione come "Fuel Cell Bus" a Berlino, Copenhagen e Lisbona, il progetto "CityCells" per Torino, Madrid e Parigi e il progetto CUTE. Si tratta del progetto dimostrativo che utilizza la più grande flotta di autobus a celle di combustibile al mondo. In nove città europee circolano 27 di questi autobus, svolgendo regolare servizio da due anni, che dispongono di nuovi sistemi per la produzione, lo stoccaggio e l'alimentazione di idrogeno. A questo progetto è affiancato l'analogo progetto ECTOS in Islanda. Negli Stati Uniti, il Department of Energy ha sostenuto programmi di sviluppo di veicoli ad idrogeno con il progetto "Fuel Cells for Transportation". Nel 1999 nasce anche la "California Fuel Cells Partnership" fondata da California Air Resources Board, California Energy Commission, South Coast Air Quality Management District, Daimler-Chrysler, Ford, Ballard Power Systems, ARCO, Texaco e Shell. Dal Novembre 2003 è attiva I.P.H.E. (International Partnership for the Hydrogen Economy), un'organizzazione che comprende USA, UE, Australia, Brasile, Canada, Cina, India. Essa ha lo scopo di coordinare iniziative a livello mondiale per la ricerca e lo sviluppo nel campo delle applicazioni dell'idrogeno. Anche il grado di maturità tecnologica sta crescendo, avendo le maggiori case automobilistiche già realizzato i primi prototipi marcianti, sia di autovetture che di autobus, anche se resta ancora molta strada da fare per iniziare una produzione di serie. Nel maggio 2007, una larga maggioranza dei Parlamentari europei ha preso una posizione ufficiale riguardo alle future linee di sviluppo energetico dei

Paesi membri, affermando che tra i fattori chiave per l'indipendenza energetica spicca la messa a punto di una tecnologia delle celle a combustibile a idrogeno per immagazzinare energie rinnovabili e la creazione di griglie di energia intelligente per distribuire l'energia stessa.

Per tali motivi, la dichiarazione invita le istituzioni dell'UE a produrre entro il 2020 il 33% dell'elettricità e il 25% dell'energia globale ricorrendo a fonti di energia rinnovabile e a sviluppare una tecnologia di immagazzinaggio delle celle a combustibile a idrogeno. L'Unione europea è anche invitata a sviluppare altre tecnologie di immagazzinaggio, per usi portatili, impianti permanenti e fini di trasporto e a mettere a punto entro il 2025 in tutti i paesi membri dell'UE un'infrastruttura a idrogeno decentralizzata, dal basso verso l'alto.

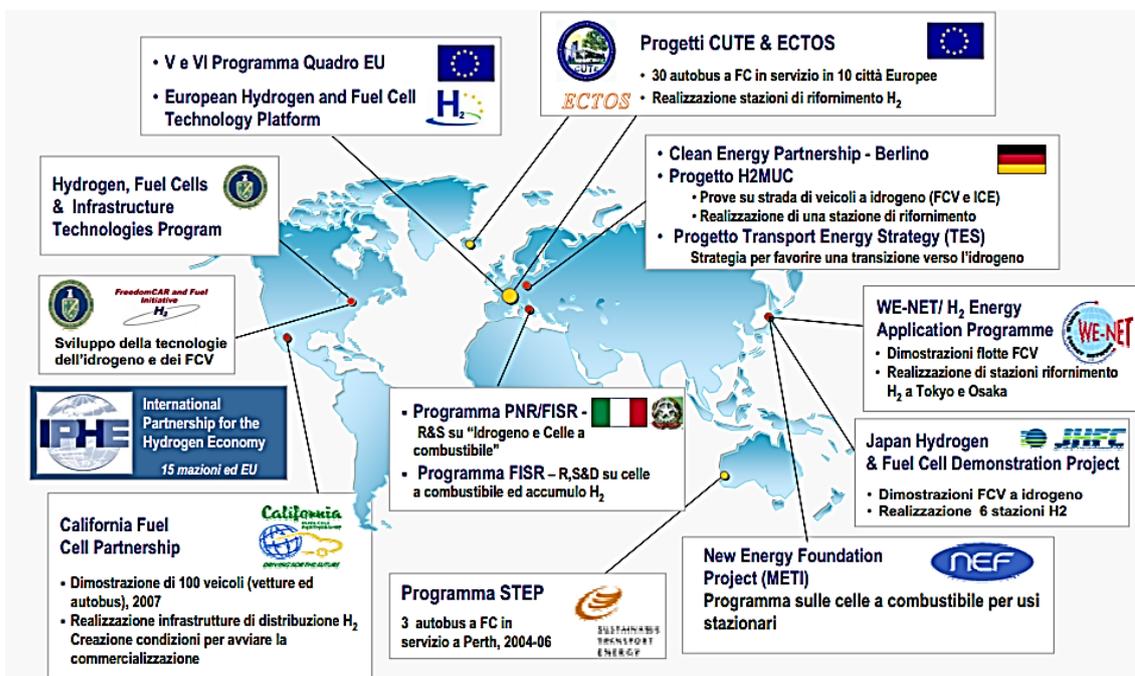


Figura 22. Principali programmi di ricerca, sviluppo e dimostrazione

5.3 L'Islanda

Il mondo sta seguendo con interesse la direzione ha intrapreso l'Islanda. Nell'isola sta prendendo forma un modello di società che vuole basare la propria autonomia energetica sull'idrogeno partendo dalla grande disponibilità di energia geotermica ed idroelettrica. L'obiettivo finale è quello di eliminare la dipendenza dal petrolio e impiegare l'idrogeno negli impianti stazionari, nei veicoli stradali e nei numerosi pescherecci. Una piccola piattaforma collaborativa, Icelandic New Energy Ltd (INE), sta lavorando ai progetti relativi all'idrogeno come vettore energetico sin dal 1999. Un

numero di progetti e studi di fattibilità sono attualmente eseguiti a Reykjavik, sono imperniati sulla questione di fare l'idrogeno internamente dall'acqua e dall'energie rinnovabili. Nell'aprile 2003 la prima stazione di produzione elettrolitica di idrogeno, compressione e riempimento è stata inaugurata a Reykjavík. La stazione di rifornimento è progettata per essere aperta al servizio pubblico. La stazione ad idrogeno è una creazione che deve essere testata all'interno del progetto ECTOS, the Ecological City Transport System. I risultati dalla ECTOS sono necessari per porre le basi alle prossime decisioni di integrare l'idrogeno nelle funzioni della società.

5.3.1 Le condizioni ottimali dell'Islanda

Ci sono numerosi motivi per i quali la repubblica islandese è ideale per sperimentare le tecnologie ad idrogeno come carburante per il trasporto. Innanzitutto l'Islanda ha a

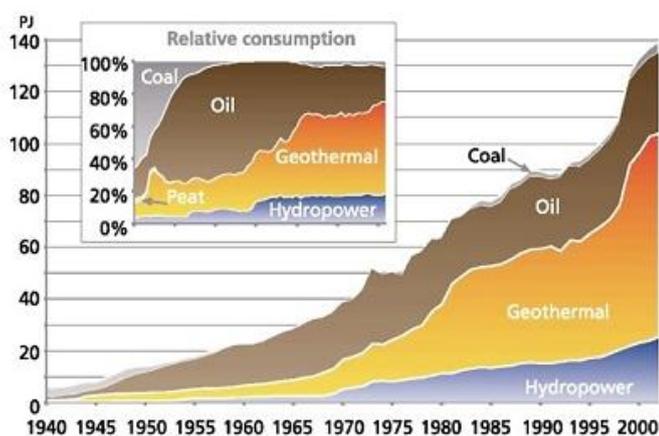


Figura 23. I consumi di energia in Islanda

disposizione una quantità considerevole di acqua ed energia rinnovabile. Tutti i settori, ad esclusione dei trasporti, sono già coperti dalle energie rinnovabili: industria e domestico godono dell'elettricità generata da idroelettrico o geotermico e il riscaldamento è ottenuto dalle sorgenti geotermiche. L'uso totale di energia è ricoperto per il 70% circa da energia rinnovabile: nel 2001, il 18% dell'elettricità nel territorio nazionale è stato generato dalle turbine a vapore geotermiche a questa porzione tenderà a crescere nelle prossime generazioni e tutto il resto dell'elettricità è generato dall'idroelettrico. Il restante 30% proviene dal petrolio che serve interamente ai trasporti e alla flotta peschiera. Ma l'economia nazionale dipende in gran parte dalle entrate della pesca, pertanto dipende moltissimo dall'uso di petrolio e di altri carboni fossili per far muovere le navi, le macchine e i bus.

In secondo luogo c'è un impegno politico preciso verso l'estensione dell'uso di energia rinnovabile. La politica energetica islandese oggi si basa su cinque punti fondamentali:

1. Integrazione di utilizzo e politica di conservazione: prevede il raggiungimento del 100% di consumo di energia di origine idroelettrica e geotermica;

2. Ricerca nell'ambito energetico: consiste nell'utilizzo economico delle risorse energetiche in armonia con l'ambiente, correlato da un aumento delle conoscenze e dei processi di sfruttamento delle risorse energetiche;
3. Carburanti più puliti: si intende testare e sviluppare combustibili per veicoli che siano il più ecologici possibili;
4. Efficienza delle fonti di energia: si ottiene creando competizione tra le aziende erogatrici di energia inoltre responsabilizzando queste aziende nei confronti dell'ambiente e della società;
5. Uso efficiente dell'energia: mediante incentivi per il risparmio energetico e la sensibilizzazione degli utenti verso questa politica.

Nel 1998 il primo ministro, il ministro dell'industria e il ministro per l'ambiente firmarono una dichiarazione dove dichiararono “ ulteriori sviluppi nelle risorse di energia interna è nel piano del governo islandese. L'obiettivo è sfruttarle per diversificare l'economia e porre le basi per degli standard di vita più alti e la prosperità futura. Una delle possibilità in considerazione è la produzione di carburanti alternativi come l'idrogeno che possono rimpiazzare il petrolio nel settore dei trasporti, cioè per macchine, aerei e navi per la pesca e il trasporto. Oltre alla diversificazione dell'economia, questo uso contribuirebbe significativamente alla riduzione delle emissioni di gas serra”. Il terzo motivo è la crescente insicurezza del trasporto di carburante e il recente incremento nel prezzo dei prodotti petroliferi, così come la preoccupazione ambientale. Inoltre non ci sono fonti locali di carbone nel paese e tutti i carburanti fossili sono importati. La quarta ragione è che l'energia necessaria a produrre l'idrogeno per il tutto il trasporto marino e terrestre dell'isola è stimato essere solo il 10% dell'energia disponibile e non sfruttata. L'ultima ragione per cui l'Islanda è adatta a questo progetto è il fatto che il know-how tecnico islandese nel campo geotermico è già in grande considerazione internazionale e le tecnologie di generazione e uso dell'idrogeno possono facilmente essere integrate con le applicazioni geotermiche. Va inoltre considerata la nota attitudine islandese al cambiamento, dato che nel riscaldamento ambientale si passò dal petrolio al geotermico nel periodo dal 1940 al 1975. Ciò fornisce un buon punto di partenza per l'accoglienza popolare dell'idrogeno.

5.3.2 L'organizzazione e il progetto

L'idea di utilizzare l'idrogeno come carburante nacque nella University of Iceland e dentro nei discorsi accademici già negli anni '70. Bragi Arnason, professore di chimica, cominciò ad introdurre ai suoi studenti e poi al pubblico la sua idea dell'idrogeno come vettore energetico prodotto internamente. A seguito della crisi petrolifera, in linea con la

politica energetica del governo, nel 1998 le principali compagnie energetiche islandesi fondarono una piattaforma collaborativa assieme University of Iceland e all'istituto tecnologico di ricerca. L'Icelandic New Business Venture Fund supportò finanziariamente l'iniziativa e nel 1999 venne fondata Icelandic New Energy (INE). Tre compagnie internazionali (Norsk Hydro, Shell Hydrogen and DaimlerChrysler) si unirono all'impresa la cui missione divenne : "investigare il potenziale per rimpiazzare l'uso dei carburanti fossili in Islanda con idrogeno e creare la prima economia all'idrogeno".

Il piano dell'INE si divide in tre passi strategici. Il primo è di testare i bus a fuel cell nel trasporto pubblico. A questo proposito nel marzo del 2001 venne lanciato il progetto Ecological City Transport System (ECTOS), sponsorizzato dalla commissione dell'unione europea e da altri undici partner privati. La seconda fase è di facilitare l'introduzione di veicoli privati ad idrogeno. Questa tappa dipende più dalla disponibilità delle case automobilistiche di investire in questo mercato. Il terzo step è di testare l'idrogeno e le fuel cell nel trasporto marittimo, specialmente nelle navi da pesca. Questo è un settore alquanto delicato in quanto le fuel cell sono vulnerabili a tutto ciò che ostacola la conduttività e l'elettrochimica ed inoltre l'acqua di mare e i venti marini possono essere problematici in un ambito in cui la sicurezza è essenziale. Sono stati fatti alcuni studi preliminari per preparare l'introduzione graduale dell'idrogeno a bordo delle navi: prima va testato per l'attrezzatura ausiliaria e per poi progredire verso progetti più ambiziosi e usarlo per la propulsione.

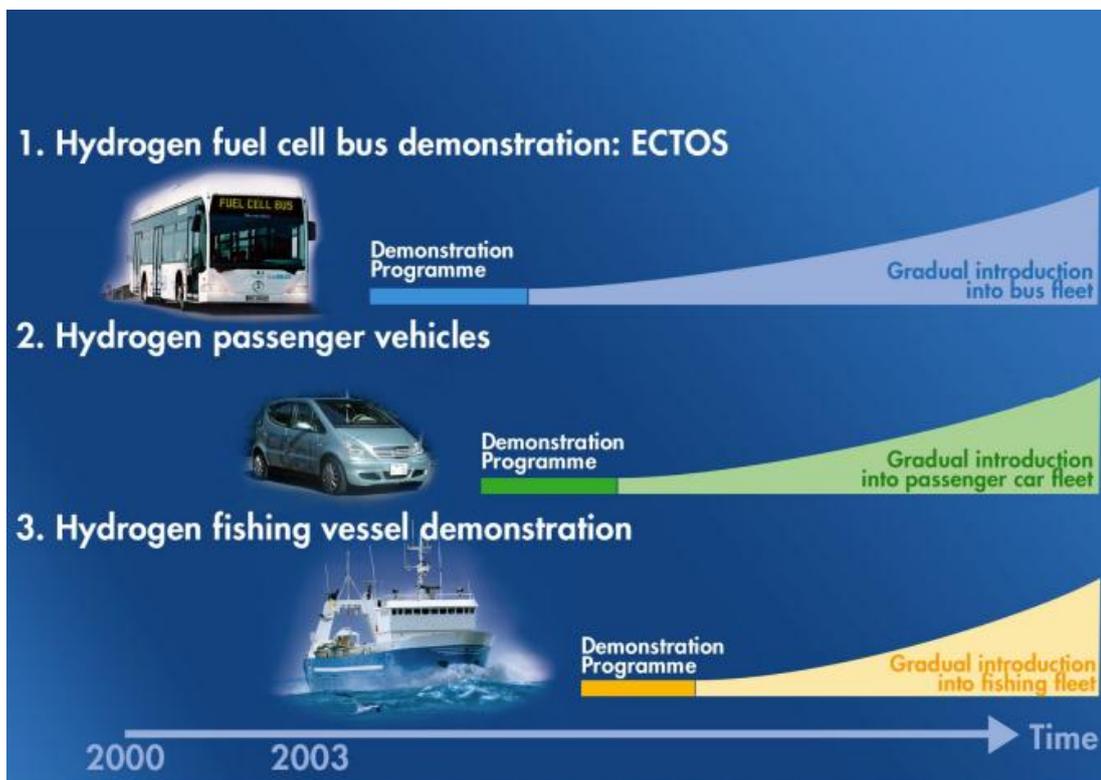


Figura 24. I tre passi per l'introduzione dell'idrogeno nell'economia islandese

Per ora il progetto ECTOS, o il progetto dei bus a fuel cell, è la più grande impresa intrapresa dalla società. ECTOS è un programma internazionale della durata di quattro anni, di cui la metà è servita per l'organizzazione e la preparazione. Dall'Ottobre del 2003 sono in funzione tre bus, il loro percorso è di circa 180 km per un turno nei normali percorsi nel sistema di trasporto pubblico di Reykjavik, e la stazione di idrogeno è operativa da oltre un anno. Il primo compito nello studio era di progettare una metodologia integrata, indicare con esattezza gli aspetti interessanti e trovare metodi per misurarli o quantificarli. L'obiettivo della raccolta di dati è duplice: essa permette sia di imparare sia di diffondere informazioni generali nelle varie università e istituti per alimentare interesse. Il principale obiettivo della ECTOS è di estrarre più insegnamenti ed esperienza pratica possibile dall'esecuzione delle dimostrazioni durante il periodo di prova. Parallelamente ai test per le prestazioni tecnologiche sarà intrapreso uno studio socioeconomico e ambientale.

5.3.3 Il sistema di ricarburazione

Ogni discussione sull'idrogeno velocemente solleva domande riguardo ai costi, sicurezza, così come piani urbani e comunitari, calendari, stima del costo totale, regolamentazioni e tassazioni e il ruolo delle amministrazioni. Nello specifico, venne intrapreso uno studio nell'ambito di un differente progetto INE (EURO HYPOR) che analizzava le condizioni riguardanti la prima stazione, cioè pianificazione, misure di sicurezza, dimensioni ed efficienza prevista. EURO HYPOR, usando alcuni dei primi risultati, puntava a dipingere le prospettive future e a prevenire che i primi passi attuati portassero ad un binario morto. Una sezione dell' EURO HYPOR riguarda l'ulteriore costruzione di infrastrutture nello scenario futuro prospettato per l'Islanda. L'idrogeno verrebbe usato solo nel settore dei trasporti e per la propulsione di navi, aerei mentre elettricità domestica e riscaldamento non sono inclusi. Sono stati analizzati i dati sui numeri e i tipi previsti di automobili, sull'efficienza delle fuel cell, sulla quantità di barili di petrolio, la distribuzione attuale di carburante e la variazione stagionale dell'uso dei combustibili fossili. Ciò porta ad una valutazione della capacità di produzione di idrogeno necessaria per luoghi differenti e per gruppi di utenti differenti come trasporto terrestre e quella necessaria alla trazione delle navi da pesca che sono attualmente spinte dalla benzina. Mentre si cerca la dimensione ottimale per gli impianti di elettrolisi, la capacità di immagazzinamento e i metodi di distribuzione, si segnala che il prezzo dell'elettricità gioca il ruolo principale nella determinazione dei costi di produzione. Il trasporto a lunga distanza dell'idrogeno è costoso ed inoltre l'idrogeno dovrebbe preferibilmente essere generato localmente e l'elettrolisi alimentata da centrali elettriche locali oppure l'elettricità potrebbe essere distribuita dalle grandi

centrali elettriche verso i principali mercati di idrogeno. Gli abitanti di Greater Reykjavik Area¹⁰ ammontano a due terzi di tutta la popolazione islandese e il centro della città si raggiunge attraverso tre strade principali (Figura 24). Le location scelte strategicamente per le stazioni di idrogeno vicino a queste strade principali potrebbero essere sufficienti a rispettare i criteri di accettazione degli utenti. Con questi siti sulle strade principali e altri tre punti di rifornimento idrogeno, tutti i consumatori nell'area saranno in un raggio di 6-10 km da una stazione ad idrogeno durante il loro itinerario giornaliero e gran parte dei consumatori passerà davanti ad una di esse nel loro tragitto quotidiano.

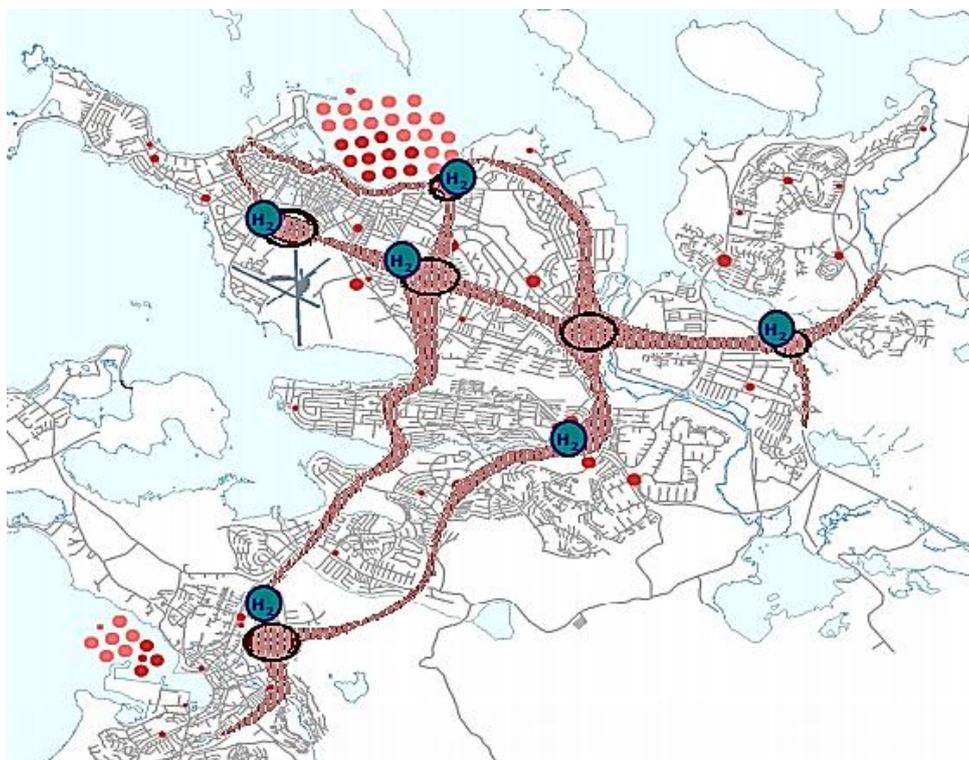


Figura 25. Greater Reykjavik Area e le location strategiche per le stazioni ad idrogeno

a
 autostrada circolare passa attraverso i principali villaggi e i centri di servizio per le comunità rurali. In molte piccole città c'è una sola stazione di servizio che soddisfa i piccoli paesi e il traffico autostradale ma il petrolio distribuito nell'area va anche alle navi da pesca. Il cerchio attorno all'Islanda è di soli 1400 km e con le stazioni di rifornimento di idrogeno nei villaggi ad un intervallo di 150-200km, 10-15 stazioni di rifornimento di idrogeno soddisferanno i consumatori che vivono nella zona rurale e daranno ai consumatori la libertà di viaggiare con comodo almeno nelle strade principali. I risultati di EURO HYPOR indicate che le infrastrutture necessarie per

¹⁰ Questo nome è usato collettivamente per Reykjavik e altri sette comuni attorno

raggiungere il consenso pubblico all'idrogeno in tutta l'Islanda costerà tra i 3,5 miliardi di euro e la totale transizione 5 miliardi di euro. Si tenderà a ridurre le stazioni di rifornimento, che attualmente sono 55 a Reykjavik e 175 in tutta l'Islanda, e a renderle automatiche. Inoltre per incitare il consumatore a ripiegare sui veicoli ad idrogeno potrebbe essere necessario convertire solo il 10-15% del numero totale delle stazioni di rifornimento al fine di facilitare l'introduzione di veicoli ad idrogeno. La pietra miliare verso l'introduzione dell'idrogeno è stato il completamento della prima stazione elettrolitica ad idrogeno progettata per produrre, comprimere e stoccare carburante in situ. La stazione è stata pianificata, progettata, testata, eretta e inaugurata entro l'Aprile 2003.

5.3.4 La prima stazione ad idrogeno

La stazione include un'unità elettrolitica, un diaframma compressore e un distributore. L'elettrolisi avviene a basse pressioni, circa 11 bar, mentre i cilindri di stoccaggio della stazione tengono l'idrogeno gassoso sotto i 440 bar. Tutti i materiali, connettori, valvole ecc. non devono essere soggetti ad infragilimento da idrogeno e devono essere resistenti alla corrosione da idrogeno. Gli impianti ad idrogeno non hanno un tetto, così le possibili fughe di idrogeno si disperdono in aria. La stazione è anche equipaggiata con rilevatori che daranno l'allarme e fermeranno la produzione in caso di perdita. Le operazioni sono monitorate con un sistema computerizzato e il processo può essere controllato a distanza.



Figura 26. la Fuel Hydrogen Station

Non è permesso l'accesso all'interno della stazione ma le pareti sono trasparenti e i visitatori possono facilmente vedere i componenti e leggere indicazioni sul processo nei pannelli informativi sia in Islandese che in inglese. Coloro che abitano vicino alla stazione non riportano alcuna lamentela o commento negativo rispetto al piano di innalzare una stazione ad idrogeno

nel loro vicinato. Al di fuori delle pareti della stazione, a 13 km di distanza, è mantenuta una zona libera da ostacoli.

Divenne evidente che i funzionari pubblici non avevano esperienza nel rilasciare licenze per questo tipo di servizio, infatti ci volle un po' di tempo all'amministrazione per affrontare le materie relative ai nuovi usi dell'idrogeno e per distribuire i permessi che

fossero compatibili con le esigenze internazionali. Le autorità locali di sicurezza accettarono di seguire la struttura e gli standard di sicurezza che erano stati fissati in Germania e Norvegia. È evidente che il materiale informativo deve essere reso disponibile in Islanda prima che avvengano ulteriori sviluppi.

5.3.5 I bus a fuel cell

I bus a fuel cell furono pre-testati a Manheim, in Germania e la tecnologia utilizzata era in accordo con l'uso quotidiano. L'elettronica e la conduttanza sono di fondamentale importanza in questo tipo di trasmissione. Un sistema computerizzato monitora cosa sta succedendo nelle fuel cell e nelle apparecchiature adiacenti a bordo del bus ed è regolato in modo da fermare il veicolo se c'è un segnale di perdita o malfunzionamento della trasmissione o nell'erogazione.

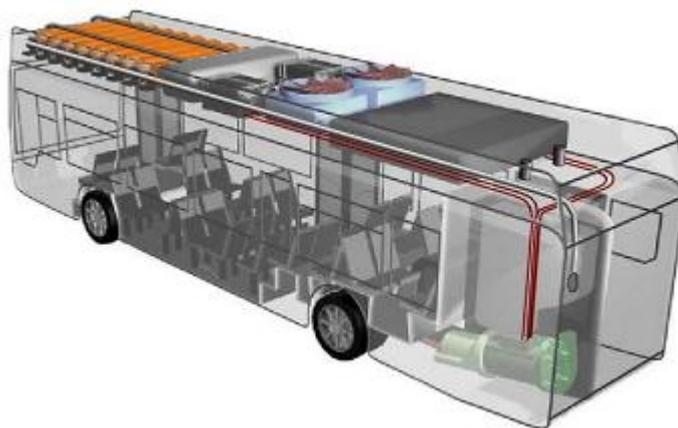


Figura 27. Esempio di un bus ad idrogeno

Le misure di sicurezza sono molto severe in tutte le apparecchiature ad idrogeno per prevenire ogni incidente. Un motore elettrico, che è alimentato dalla corrente proveniente da due fuel cell da 115 Kw, muove il bus permettendo un'accelerazione abbastanza soddisfacente.

Una delle maggiori aree di interesse nel progetto ECTOS riguarda gli effetti del clima umido e delle condizioni ventose di Reykjavik sul funzionamento delle fuel cell. I venti trasportano particelle salate dal mare che spesso interferiscono con la trasmissione elettrica nella rete nazionale, anche molto all'interno dell'isola. Un altro fattore è la veloce variazione di temperatura e l'effetto del raffreddamento del vento nel consumo di carburante. Durante i primi mesi di guida effettiva, non è stato riportato nessun insuccesso a causa degli effetti salini. L'elettronica non ha mostrato più esiti negativi a Reykjavik che per gli identici bus che furono testati nello stesso tempo a Stoccarda nel contesto del progetto CUTE. Il bus trasporta gran parte dell'attrezzatura ad idrogeno nel tetto specificatamente rinforzato. In caso di perdita l'idrogeno può salire e diffondersi velocemente in aria. Le bombole di stoccaggio in cima al bus tengono l'idrogeno gassoso a 350 bar e il rifornimento dura circa 10 minuti. La temperatura sale durante il rifornimento ma il serbatoio è equipaggiato con un sensore a pressione che monitora il rifornimento e mantiene il flusso sotto la pressione di sicurezza. La

razione giornaliera di idrogeno (circa 50 kg) permette ai bus di guidare 150-200 km, che è un normale percorso di un turno di un autobus pubblico a Reykjavik. Un po' del calore che si sviluppa dalla trasmissione è incanalato per riscaldare gli interni dell'autobus. In caso di bisogno, un calore aggiuntivo può essere generato da un secondo sistema di riscaldamento guidato ad idrogeno. Il consumo dei bus risultò essere considerevolmente più alto secondo gli autisti nei periodi più freddi in Febbraio, ma questo sarà accuratamente misurato nella prossima stagione invernale. È generalmente noto che gli avvii a freddo possono essere difficoltosi e le temperature sotto il punto di congelamento possono danneggiarle. Questo è stato preso in considerazione a Reykjavik già durante la prima stagione di guida connettendo i bus a fuel cell ad un riscaldatore di motore connesso ad un cavo elettrico, che viene usato anche per i camion del latte. Questo tiene tiepidi i motori e incrementa l'efficienza dei veicoli. In questo modo le fuel cell a bordo dei bus di prova stanno sempre al di sopra del congelamento e quindi non sono stati riportati problemi con le partenze a freddo.

L'INE riporta che i bus a FC hanno dimostrato una performance migliore di quella che ci si aspettava per un prototipo. I piani ritenevano giustificabile che solo due dei tre bus potessero essere disponibili per la guida ogni giorno ma i bus a FC hanno dimostrato di essere molto più affidabili. Solo 15 autisti sono stati formati per condurre bus a FC. Invece di guidare sempre i bus nello stesso percorso, i bus venivano semplicemente portati agli autisti appropriati dovunque stessero effettuando il loro turno all'interno del sistema di bus cittadino.

5.3.6 I costi totali

I costi attuali per l'idrogeno saranno calcolati a partire da tutti i parametri che sono stati verificati durante la dimostrazione ECTOS. La stazione appena realizzata costa approssimativamente un milione di euro, incluso il progetto e le soluzioni tecniche in situ, ma le nude attrezzature costano molto meno. Il prezzo dell'idrogeno dalla stazione è guidato in larga parte dal prezzo dell'elettricità usata per l'elettrolisi. Finché l'idrogeno è creato in stazioni di piccole dimensioni i costi dell'elettricità sono gli stessi che per ogni piccolo utilizzatore. Il prezzo per il terreno è abbastanza basso a Reykjavik ma può diventare un fattore influente nel prezzo del carburante a causa della natura voluminosa dell'idrogeno o dell'imposizione di zone di sicurezza. Il prezzo dell'idrogeno ricavato dalla sperimentazione ECTOS non sarà però rappresentativo del costo dell'idrogeno in futuro perché il progetto ECTOS non è regolato per testare la massima efficienza ma semplicemente per vedere se le prestazioni dell'apparecchiatura rendevano tale sistema possibile e fattibile per ulteriori sviluppi. La nuova generazione di FC e di bus sarà differente dal sistema attualmente testato. È stato deciso invece di

stabilire il prezzo dell'idrogeno nella seguente maniera: per una data distanza i costi della guida ad idrogeno non dovrebbero superare del 20% quelli dello stesso viaggio con benzina tassata. Questo prezzo è fissato come obiettivo per i costi attuali nei prossimi 20 anni. Questo vuol dire sicuramente che i costi di investimento che sono finiti nella stazione ad idrogeno della ECTOS non saranno ripagati durante il periodo del progetto. Oltretutto il paragone è tra idrogeno non tassato e benzina tassata. Per ora una rozza stima dei costi attuali dei prototipi applicati è che andare ad idrogeno è 5 volte più costoso che andare a benzina, e il costo del petrolio sta aumentando. Dovrebbe però essere considerato che i costi esterni sono certamente incorporati nell'idrogeno mentre i combustibili fossili sono rimasti scarichi di questi stessi costi. È inoltre inappropriato comparare i costi della gestione delle infrastrutture petrolifere, che ha avuto 100 anni per aggiustare il suo livello di prezzo, con i costi di una stazione prototipo di idrogeno.

5.3.7 L'impatto in Islanda

Nel progetto ECTOS è stato condotto un Life Cycle Assessment (LCA) degli impatti dell'usi delle nuove tecnologie ad idrogeno in Islanda. L'impatto del ciclo di vita sull'ambiente è molto grazie alle scarse emissioni nocive nell'atmosfera derivanti dalla generazione di elettricità da idroelettrico e geotermico, rispetto per esempio alle centrali elettriche in Germania. Solo un fattore rimane invariato: l'emissione di composti di zolfo dagli sfiati geotermici nelle aree geotermiche ad elevato calore. A Reykjavik è evidente che non cambieranno molto i livelli dei solfati che provengono dalle sorgenti geotermiche in città. Le polveri sottili come polvere e particelle di catrame non diminuiranno molto perché non derivano così tanto dalla combustione di carburante quanto dalle strade asfaltate che vengono dissestate dalle ruote chiodate invernali o da particelle di terra trasportate dal vento. Esiste già un metodo tecnologico specifico per intrappolare queste emissioni alla fonte. Alla fine le emissioni dai trasporti e dalla flotta peschereccia dovrebbero essere tagliate del 90% se l'idrogeno diventasse il vettore energetico per questi settori.

Dal punto di vista dell'impatto sociale del piano ECTOS, si può affermare che il progetto ha avuto un discreto successo tra la popolazione islandese. Sono stati interrogati i passeggeri dei bus, i vicini ai percorsi dei bus e le persone in strada e alla prima raccolta di dati i risultati mostrano che il 93% degli intervistati prese una posizione positiva o molto positiva e solo il 3% affermò di essere contrario all'idea l'idea di usare l'idrogeno come carburante principale per i bus, navi e macchine. Non c'è stata differenza di età o sesso nell'attitudine verso l'utilizzo dell'idrogeno come

carburante. Quando si domanda la loro disponibilità a pagare tasse più elevate per l'idrogeno durante la sua introduzione le persone hanno mostrato comprensione e una maggioranza affermò che era disposta a pagare il 10-20% dei prezzi in più per l'idrogeno nella fase introduttiva. Le persone riconoscono il rumore differente di un bus a FC, i vicini apprezzano il minor rumore di traffico dei bus ecc. Per elencare alcuni aspetti che possono essere rilevanti per elaborazioni ulteriori sono: creazione di posti di lavoro e la necessità di educazione, bilancio netto delle importazioni e delle esportazioni di energia, consapevolezza e valutazione delle questioni ambientali, qualità dell'aria e costi della salute così come la misurazione dell'efficienza della completa catena del carburante. Probabilmente non c'è tempo migliore per imparare e prendere vantaggio dalla situazione ottimale dell'Islanda

5.4 Prospettive in Italia

Anche se l'iniziativa islandese ha le sue radici in molte caratteristiche uniche dell'isola, il resto del mondo osserva con attenzione gli sviluppi del progetto ECTOS per poter trarre informazioni utili all'implementazione di un'economia all'idrogeno. L'interesse per l'idrogeno, e per le tecnologie ad esso collegate, sta rapidamente crescendo in Italia, in linea con quanto sta avvenendo nei maggiori paesi industrializzati. In Italia è importante che si giunga a disporre di un vettore energetico flessibile e pulito prodotto a partire da fonti diversificate, sia fossili che rinnovabili. L'Italia infatti è caratterizzata da un forte dipendenza dalle importazioni di gas e di petrolio e dall'estrema vulnerabilità del sistema elettrico in caso di aumento dei consumi o di difficoltà di importazione dell'energia. Analogamente, i risvolti ambientali connessi con l'impiego dell'idrogeno potranno e dare un contributo significativo alla riduzione dell'inquinamento locale e favorire il conseguimento degli obiettivi previsti dal Protocollo di Kyoto, sempre più lontani dal raggiungimento. Infine, l'introduzione dell'idrogeno come carburante nei trasporti consentirà l'accesso ad un mercato nuovo in cui l'industria nazionale deve aspirare ad una posizione competitiva. Sebbene l'Europa incoraggi anche economicamente lo sviluppo della green economy, gli ingenti investimenti necessari richiedono il coinvolgimento attivo e convinto dei principali attori nazionali interessati, come il governo, società energetiche, industrie, utenti, strutture di ricerca.]). D'altra parte, a prescindere dai recuperi finanziari che si possono ragionevolmente prevedere, la possibilità di ottenere gran parte del combustibile partendo da fonti rinnovabili (e quindi locali), porterebbe grandi vantaggi politici e strategici ed un enorme beneficio per la bilancia dei pagamenti, oggi gravata dal costo di importazione di quasi tutta l'energia di cui il Paese necessita.

Spiega Fabio Orecchini, docente di ingegneria all'Università La Sapienza di Roma: "L'economia all'idrogeno non è un concetto virtuale, è un concetto concreto, che può essere realizzato in tempi brevi. Basta crederci, lavorarci. Per l'Italia, che non ha risorse energetiche proprie, sarebbe la chiave di un nuovo sviluppo. Abbiamo grandi risorse di energia solare, possiamo attingere da qui l'energia necessaria per ottenere milioni di tonnellate di idrogeno, sufficiente a mandare a idrogeno fino a 35 milioni di veicoli, l'intero parco auto italiano". L'Italia ha grandi risorse in termini di energie rinnovabili (irraggiamento solare, flusso delle acque, vento, biomasse); il potenziale globale è stimabile in quasi 550.000 GWh/anno di energia elettrica producibile quando attualmente il consumo totale italiano di elettricità è complessivamente di 305.400 GWh/anno, con una potenza installabile di poco più di 200.000 MW, superiore ai 170.000 MW al momento installati. Grazie a questo enorme potenziale di fonti rinnovabili è possibile produrre idrogeno in modo totalmente eco-compatibile, passando attraverso la generazione di energia elettrica ed il processo di elettrolisi, oppure attraverso i processi di termolisi o bio/termochimici per l'estrazione dell'idrogeno dalle biomasse. Il potenziale di produzione di idrogeno da fonti rinnovabili in Italia è stimabile in 7.100.000 t/anno, così suddivise per singola fonte: 3.000.000 t/anno da irraggiamento solare; 280.000 t/anno da impianti mini e micro-idraulici a bassissimo impatto ambientale; 460.000 t/anno da energia eolica; 3.360.000 t/anno da biomasse.

Il più importante programma di ricerca è quello promosso congiuntamente dal Ministero dell'Istruzione, Università e Ricerca e dal Ministero dell'Ambiente con l'avvio, nel 2005, dei progetti FISR su idrogeno e celle a combustibile. Altri progetti sono stati promossi dal Ministero dell'Ambiente e dalle Regioni. Queste ultime, in particolare, hanno avviato attività, sia di sviluppo che dimostrative, con l'obiettivo di favorire l'inserimento delle aziende locali nel settore e l'introduzione nel mercato di queste tecnologie. Tra le Regioni quelle con programmi di maggior rilievo sono il Piemonte, la Lombardia, il Veneto, la Toscana e, più recentemente, Lazio ed Abruzzo

I programmi in corso a livello nazionale ed europeo coinvolgono numerose strutture di ricerca (ENEA, Istituti del CNR, CESI Ricerca e molte università) su tematiche ampie e diversificate, che vanno dai processi di produzione dell'idrogeno, ai materiali e sistemi per accumulo, alle tematiche critiche della sicurezza, del trasporto e della distribuzione, allo studio dell'impiego nei cicli termici e nei motori a combustione interna, allo sviluppo di componenti e sistemi per celle a combustibile

Sono in fase di avvio, per iniziativa del MIUR, i lavori per la definizione di una Piattaforma Nazionale su Idrogeno e Celle a Combustibile, con i seguenti obiettivi:

- ◆ Promuovere i programmi nazionali ed in particolare lo sviluppo e l'applicazione delle tecnologie che presentino aspetti distintivi di know how e di competitività industriale per il Paese
- ◆ Stabilire un collegamento forte e coordinato con la Piattaforma Europea per stimolare nuovi programmi e promuovere la partecipazione delle competenze nazionali
- ◆ Favorire sinergie per ottimizzare l'efficienza del sistema Ricerca-Sviluppo-Applicazione delle tecnologie a beneficio dei costi e tempi dei programmi nazionali e europei

Per favorire il coordinamento delle molteplici iniziative in atto, e rafforzare il collegamento con i programmi europei, il MUR ha promosso a fine 2004 la creazione di una Piattaforma italiana su idrogeno e celle a combustibile. Sulla base delle indicazioni

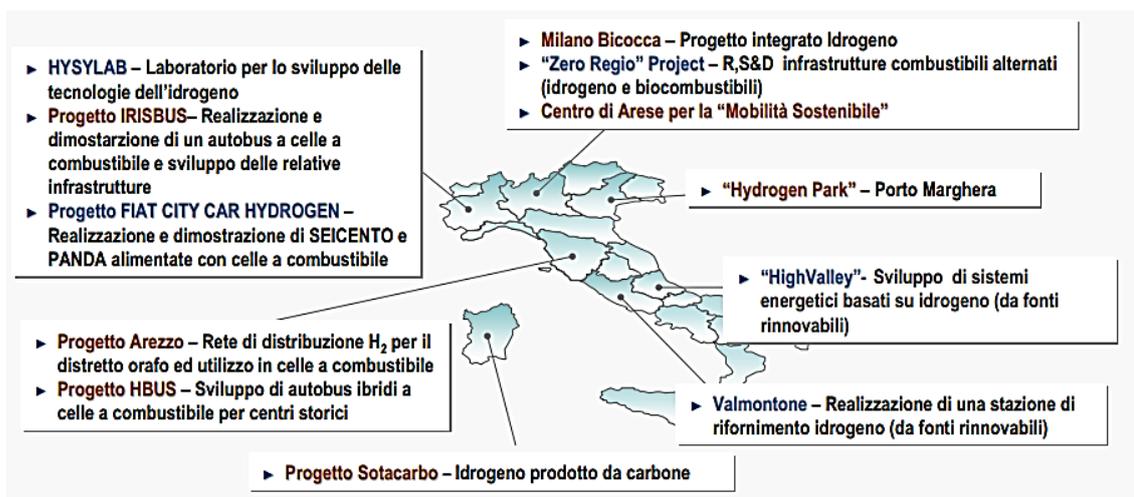


Figura 28. Principali progetti dimostrativi in corso in Italia

della Piattaforma, i ministeri maggiormente coinvolti e le regioni avrebbero dovuto definire un quadro di azione nazionale, che desse certezza per il medio termine agli operatori coinvolti e consentisse agli stessi di cogliere al meglio le opportunità derivanti dai programmi della Commissione Europea. Così finora non è stato, lasciando una situazione di incertezza e scarso coordinamento che rischia di compromettere la possibilità di giocare un ruolo importante come paese nello sviluppo delle tecnologie critiche per questo settore.

Conclusioni

Mentre la domanda di energia mondiale è costantemente in aumento, cresce la preoccupazione per gli aspetti ambientali dell'uso dell'energia e lo sfruttamento delle risorse naturali. Non è pensabile un impiego del petrolio per lunghi periodi futuri, le evidenze scientifiche dimostrano come l'emissione dei sottoprodotti relativi alla combustione del petrolio danneggino in modo molto serio, e per ora irrimediabile, atmosfera e ambiente della Terra. Le strade alternative di produzione di energia pulita stanno prendendo sempre più piede ma ancora occorrerà attendere molti anni per una reale conversione. Le risorse tecnologiche sono in costante sviluppo ma nonostante ciò presentano ancora problemi tecnici ed economici non trascurabili. Il futuro successo dell'economia energetica dipenderà anche da altri fattori, ad esempio politici e sociali. In queste pagine si è cercato di analizzare una tra le possibili alternative ai metodi tradizionali di produzione energetica, ancora legati ai combustibili fossili. L'idrogeno è infatti la scelta più promettente e in futuro le esigenze dell'umanità potranno essere soddisfatte in modo sostenibile solo se la produzione energetica poggerà sui seguenti pilastri: fonti rinnovabili, generazione distribuita, celle a combustibile ad idrogeno.

In conclusione l'economia dell'idrogeno non è utopia ma quando diventerà realtà dipenderà dalle decisioni politiche e ambientali che consentiranno lo sviluppo della ricerca, sia teorica che applicata. Nel mondo scientifico vi sono diverse opinioni sul futuro dell'idrogeno: vi è chi difende strenuamente tale futuro, basando tale convinzione su argomenti scientifici e politici, e chi invece lo considera un argomento di moda ma che, in base a elementari calcoli energetici e/o economici, non può avere grandi prospettive. Chi si avvicina ai problemi legati al vettore energetico idrogeno con atteggiamento libero da preconcetti si imbatte in una imponente letteratura sia scientifica sia politico-economica, dalla cui lettura è difficile maturare una idea certa. Le odierne tecnologie cercheranno di ridurre il loro impatto ambientale nei metodi di produzione e di utilizzazione, anche ricorrendo a combustibili più puliti. Quella che si intravede a medio termine è una economia energetica dove convivranno diversi combustibili e vettori energetici; tale economia sarà diversificata nelle fonti e nell'uso, in funzione della specificità del singolo stato e del suo grado di maturazione tecnologica e finanziaria. Come sempre in questi casi non è facile cercare di capire come sarà il futuro. È più interessante, invece, tentare di comprendere quali sono gli aspetti positivi del vettore energetico idrogeno e quali sono i rischi, non sempre ben identificabili allo stato attuale delle conoscenze.

“In un programma di azione ci sono rischi e costi”, osservò il presidente degli Stati Uniti John F. Kennedy circa quaranta anni fa. “Ma questi sono assai minori dei rischi e dei costi che a lungo termine una comoda inattività provocherebbe.” Le parole di Kennedy erano il frutto del clima della guerra fredda, ma vale la pena tenerle in considerazione mentre affrontiamo le sempre più importanti sfide sull’energia. La rapida creazione di un’economia dell’idrogeno comporta rischi e costi, ma questi sono assai minori dei rischi e dei costi che incontreremo a lungo termine se continueremo ad affidarci comodamente all’economia degli idrocarburi.

Bibliografia

Libri

- “Andare ad idrogeno” Enzo Rossi, media 3000, 2006
- “Chimica generale e inorganica”, Bertani, Clemente, Depaoli, Di Bernardo, Gleria, Longato, Mazzi, Rizzi, Sotgiu, Vidali, Casa Editrice Ambrosiana
- “Economia all'idrogeno”, Jeremy Rifkin, Oscar Mondadori
- “Verso la sostenibilità dei consumi energetici - Con un rapporto del WWF Internazionale sull'Islanda” Seth Dunn, Edizioni Ambiente, 2002

Articoli online

- “World Energy Outlook 2011”, IEA, Italian translation
(http://www.iea.org/weo/docs/weo2011/es_italian.pdf)
- “Idrogeno: energia del futuro”, ENEA, dalla collana “Sviluppo Sostenibile”, settembre 2003
(http://old.enea.it/produzione_scientifica/pdf_op_svil_sost/Op23.pdf)
- “L'idrogeno come vettore energetico - appunti dal corso di Energetica” A. Cavallini, D. Del Col
(http://www.dftunipd.org/assets/files/idrogeno_vettore_energetico.pdf)
- “Limiti e prospettive delle fonti rinnovabili in Italia”, Domenico Coiante, Istituto per le scelte ambientali e tecnologiche (ISAT)
(<http://www.viadalvento.org/wp-content/uploads/2008/06/coiante-rel-roma-lu-2008.pdf>)
- “Idrogeno e Fuel Cell: potenzialità e limiti”, Giorgio Simbolotti, IEA
(<http://www.aige.unibo.it/Documenti/Sessione%20I/Simbolotti.pdf>)
- “La produzione di idrogeno da idrocarburi: sviluppo attuale delle principali tecnologie di reforming”, Marco Brocco, Romolo Infusino, Giulia Monteleone
(<http://www.bologna.enea.it/matform/Idrocomb/Brocco.pdf>)
- “Recupero di energia da biomassa”, Paola Caputo, Arturo Romer
(http://www.unirc.it/documentazione/materiale_didattico/598_2009_212_7090.ppd)
- “Gassificazione di biomasse: energia rinnovabile, pulita e conveniente”, Alessandro Tursi,
(<http://www.legambientegiulianova.it/Sito/GASSIFICAZIONE%20DI%20BIOMABIO.html>)

- “Produzione di idrogeno da fonti fossili e rinnovabili”, David Chiaramonti, Francesco Martelli, Roberto Galante, Milva Celli, Daniele Colognesi, Marco Zoppi
(http://em.ch.unito.it/didattica/infochimica/Idrogeno_2005/documenti/idrogeno2.pdf)
- “Fuel Cells”, Lucia A. Cannizzo, Tommaso Boi , Corso di informatica per la chimica dell’Università di Torino
(http://em.ch.unito.it/didattica/infochimica/2006_Fuel_Cells/first%20page.html)
- “Nanostrutture in carbonio” Daniele Pontiroli
(http://www.fis.unipr.it/~daniele.pontiroli/nano_carbonio.php)
- “Optimizing site selection for hydrogen production in Iceland”, Helgi Thor Ingason, Hjalti Pall Ingolfsson, Pall Jensson
(http://www.newenergy.is/newenergy/upload/files/ec_verkefni/hydrogen_production.pdf)
- “Implementing the Hydrogen Economy”, Maria H Maack, Jon Bjorn Skulason
(http://www.newenergy.is/newenergy/upload/files/articles_english/implementing_the_hydrogen_economy.pdf)
- “Idrogeno da fonti energetiche rinnovabili - Le potenzialità dell’Italia” Fabio Orecchini
(http://www.enel.it/eWcm/ricercasviluppo/correlati/1028138-1_ALLEGATO-1.pdf)
- “Idrogeno e celle a combustibile: applicazioni attuali e prospettive future”, Marco Brocco, Francesco Di Mario e Marina Ronchetti
(http://www.diarioeuropeo.it/pages/022008/05-14_drogeno.pdf)
- “Idrogeno come vettore energetico per un futuro sostenibile. Prospettive di sviluppo in Italia.” F. Di Mario, ENEA
(<http://www.cagliari.cgil.it/vecchiosito/convegno%20energia%20atti/relazione%20enea.pdf>)

Siti

- http://www.treccani.it/export/sites/default/Portale/sito/altre_ree/Tecnologia_e_Sienze_applicate/enciclopedia/italiano_vol_2/319-336_ita.pdf
- http://www.deistaf.unifi.it/link/biosit/index_files/Introduzione.pdf
- http://www.chimica-online.it/elementi/1_idrogeno.htm
- <http://www.forestiero.com/public/technicalpartners/product.asp?intProdID=232323>
- <http://www.ener2g.com/?t=page&m=documento&a=list&cat=519>
- <http://www.ecoage.it/>
- <http://users.libero.it/sandry/idrogeno.pdf>
- <http://www.miniwatt.it>

Tesi di riferimento

- “Prospettive nella produzione di energia: aspetti merceologici ed economici. Il caso dell'idrogeno.” Felicia Anna Savino, relatore Prof.ssa Valeria Spada, Università degli studi di Foggia, Facoltà di Economia, Corso di Laurea in Economia e Commercio
(<http://digilander.libero.it/cristinomichele/TesiFely/index.htm>)
- “Tecnologie ad idrogeno: applicazioni in campo automobilistico” Mattia Tassone, relatori Mirto Mozzon, Rino Michelin, Università degli studi di Padova, Facoltà di Ingegneria, Corso di Laurea in Ingegneria Meccatronica