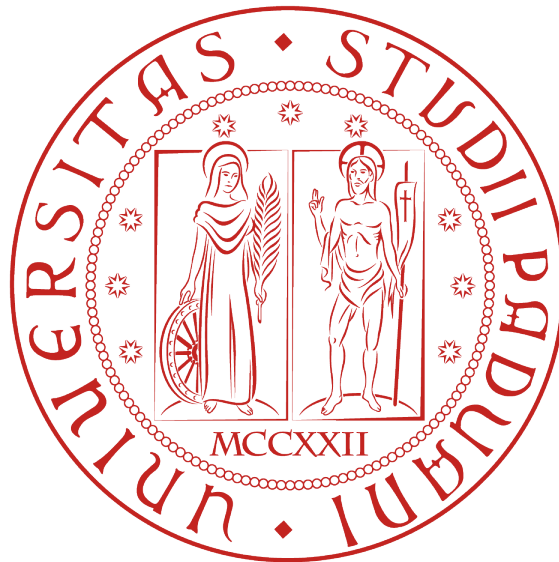


UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTA' DI INGEGNERIA

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA GESTIONALE



TESI DI LAUREA DI PRIMO LIVELLO

IDROGENO: REALTA' O UTOPIA?

RELATORI:

CH.MO PROF. MIRTO MOZZON

CH.MO PROF. RINO A. MICHELIN

LAUREANDA: IRENE IMBESI

ANNO ACCADEMICO 2012-2013

*“Il futuro migliore
è quello che si crea,
non quello che si subisce”*

Seneca

INDICE

<i>INTRODUZIONE</i>	5
CAPITOLO 1 – LA PRODUZIONE DI IDROGENO	8
1.PRODUZIONE DA FONTI PRIMARIE	10
1.1.STEAM REFORMING DEL METANO	10
1.2.OSSIDAZIONE PARZIALE DI IDROCARBURI	12
1.3.GASSIFICAZIONE DEL CARBONE	13
2.PRODUZIONE DA COMPOSTI INTERMEDI	14
3.PRODUZIONE DA FONTI ALTERNATIVE	14
3.1.UTILIZZO DELLE BIOMASSE: TERMOVALIZZATORI, GASSIFICAIONE E PIROLISI	14
3.2.PROCESSI FOTOBIOLOGICI	15
3.3.PROCESSI ELETTROCHIMICI	16
3.4.SISTEMA ITM	16
4.ELETTROLISI DELL'ACQUA	17
5.IL PROBLEMA DELLA PURIFICAZIONE DELL'IDROGENO	18
CAPITOLO 2 – LO STOCCAGGIO DELL'IDROGENO	19
1.IDROGENO ALLO STATO GASSOSO COMPRESSO	20
2.IDROGENO ALLO STATO LIQUIDO	21
3.IDRURI METALLICI	22
4.IDRURI CHIMICI	23
5.MICROSFERE DI CRISTALLO	24
6.NANOSTRUTTURE DI CARBONIO	24
7.IL SISTEMA DI STOCCAGGIO MIGLIORE	25
8.LA SICUREZZA	25
CAPITOLO 3 – IL TRASPORTO	27
1.TRASPORTO SU STRADA	27
2.GASDOTTI	28
3.STOCCAGGIO DELL'IDROGENO A BORDO VEICOLO	28
CAPITOLO 4 – FUEL CELLS	30
1.DALLA COMBUSTIONE ALLA REAZIONE	30
2.COMPONENTI BASE	31

3.FUNZIONAMENTO	32
4.TIPOLOGIE DI FUEL CELLS	33
4.1.FUEL CELLS AD ELETTROLITA ALCALINO (A-FC)	34
4.2.FUEL CELLS CON MEMBRANA POLIMERICA A SCAMBIO PROTONICO (PEM-FC)	35
4.3.FUEL CELLS AD ALIMENTAZIONE DIRETTA DI METANOLO (DM-FC)	36
4.4.FUEL CELLS AD ACIDO FOSFORICO (PA-FC)	37
4.5.FUEL CELLS A CARBONATI FUSI (MC-FC)	37
4.6.FUEL CELLS A OSSIDI SOLIDI (SO-FC)	38
5.CONSIDERAZIONI SULLE DIVERSE TECNOLOGIE	39
6.FUEL CELLS PEM PER LE APPLICAZIONI VEICOLARI	40
6.1.MEMBRANA POLIMERICA	41
6.1.1.LA NATURA CHIMICA DELLA MEMBRANA	41
6.2.IL CATALIZZATORE E GLI ELETTRODI	42
6.3.TECNOLOGIA COSTRUTTIVA DELLE CELLE PEM	43
6.3.1.METODO AD ELETTRODI SEPARATI	43
6.3.2.METODO AD APPLICAZIONE DIRETTA	43
6.3.3.MEGA	44
6.4.I PIANI DI SUPPORTO	44
6.5.LE PIASTRE COLLETTRICI	44
6.6.STACK	45
6.7.I PIATTI BIPOLARI	46
6.8.BALANCE OF PLANT	46
6.9.IL SISTEMA A FUEL CELLS COMPLETO PER IMPIEGHI VEICOLARI	47
7.L'ENERGIA PRODOTTA DALLE FUEL CELLS PEM	48
CAPITOLO 5 – APPLICAZIONI VEICOLARI DELL'IDROGENO	52
1.I MOTORI TERMICI AD IDROGENO	52
2.LA SOLUZIONE A FUEL CELLS	52
2.1.LOAD LEVELLER	53
2.2.RANGE EXTENDER	53
2.3.FULL POWER	54
3.CONFRONTO FUEL CELLS E MOTORI TERMICI AD IDROGENO	54

4.LA PARTE ELETTRICA DEL VEICOLO A FUEL CELLS	54
4.1.MOTORE ELETTRICO	55
4.1.1.MOTORI A CORRENTE CONTINUA	56
4.1.2.MOTORI A CORRENTE ALTERNATA	56
4.1.3.MOTORI “IN WHEEL”	56
4.2.SISTEMI DI CONTROLLO	57
4.3.LE BATTERIE	57
4.3.1.BATTERIE AL PIOMBO-GEL	57
4.3.2.BATTERIE NIMH	58
4.3.3.BATTERIE AGLI IODI DI LITIO	58
4.3.4.BATTERIE ZEBRA	59
5.CONFRONTO ECONOMICO FRA PULSIONE ELETTRICA E BENZINA	59
6.CONFRONTO DI EFFICIENZA TRA VEICOLI A FUEL CELLS E A COMBUSTIONE INTERNA	59
6.1.UPSTREAM	60
6.2.VEHICLE	61
7.VEICOLI AD IDROGENO PRODOTTI	61
7.1.IDROGENO PER MOTORI A COMBUSTIONE INTERNA	62
7.2.IDROGENO PER ALIMENTARE LE CELLE A COMBUSTIONE	64
CAPITOLO 6 – CONCLUSIONI	70
<i>BIBLIOGRAFIA</i>	<i>72</i>

INTRODUZIONE

Marion King Hubbert, uno dei massimi esperti U.S.A. di petrolio, nel 1956 ipotizzò che nei primi anni '70 gli Stati Uniti avrebbero raggiunto il picco della loro produzione petrolifera. L'ipotesi fu snobbata dai petrolieri, ma poi si rivelò perfettamente azzeccata. Il suo famoso diagramma a campana fu poi applicato anche alla produzione petrolifera del mondo.

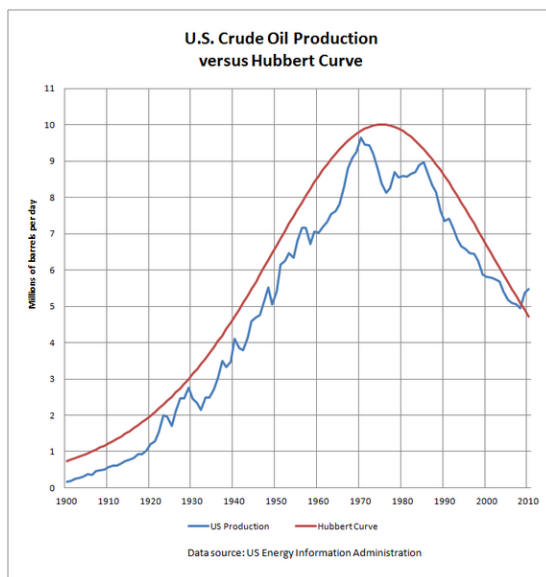
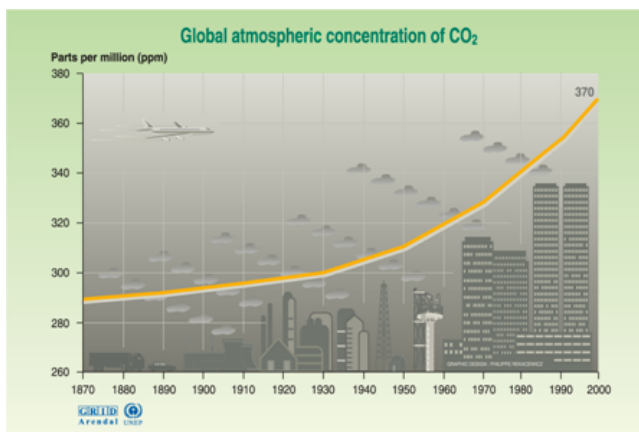


Fig. 1: curva di Hubbert della produzione di petrolio negli Stati Uniti

La curva di Hubbert prevede il raggiungimento del picco mondiale nel 2015-2025, e poi l'inizio di una fase di rapido declino delle risorse di greggio che si esaurirebbero entro il secolo.

Se l'uomo continuerà a sfruttare i giacimenti secondo l'attuale trend, questo problema non si potrà evitare.

L'impiego massiccio di petrolio nella nostra economia implica conseguenze molto pesanti anche sull'ambiente.



Source: TP Whorf Scripps, Mauna Loa Observatory, Hawaii, institution of oceanography (SIO), university of California La Jolla, California, United States, 1998

Fig. 2: concentrazione di CO₂ nell'atmosfera dal 1870 al 2000

Gli scienziati convergono nel considerare il “global warming” un fenomeno pericoloso per il clima e lo fanno dipendere in larga misura dalle emissioni del nostro sistema industriale e dei mezzi di trasporto.

L'andamento della concentrazione di anidride carbonica nel corso degli anni è cambiato.

L'incremento parte dal 1800, con l'avvento della prima società industriale basata sul carbone. Dal 1970 al 2000 si registra una decisa impennata dovuta alla sommatoria degli scarichi industriali, civili e veicolari della nostra epoca.

L'obiettivo di uno sviluppo pulito si può raggiungere solo se l'intero sistema industriale sarà riprogettato in modo radicale, è necessario che si basi su prodotti, processi e tecnologie che impieghino materiali eco-compatibili e che utilizzino forme di energia rinnovabile.

Per fare circolare auto completamente pulite nelle nostre città la vera alternativa è una sola: l'auto ad idrogeno.

Si tratta dell'unico sistema di trazione veramente ad emissioni zero.

Le nostre attuali automobili percorrono circa 12-14 km/l in tragitto extraurbano.

La combustione di un kg di benzina rende disponibile 44,48 MegaJoule quindi la quantità di energia ottenibile da un litro di benzina è 31,14MJ.

Su questa base possiamo calcolare quanta energia spendiamo quando percorriamo un chilometro con un'auto a benzina: circa 2,4MJ.

L'aliquota di energia dell'idrogeno sfruttabile da un sistema a fuel cells, è di 120 MJ/Kg.

L'energia potenziale di questo gas sarebbe un po' maggiore, ma nelle reazioni reali una piccola parte se ne va in perdite irreversibili, quindi, per percorrere un chilometro con un'auto a idrogeno spendiamo 1,2 MJ, circa metà di quella consumata dalla vettura a benzina per coprire la stessa distanza.

L'idrogeno è un vettore energetico che può essere ottenuto da almeno cinque fonti rinnovabili e pulite: idroelettrica, fotovoltaica, solare termico ad alta temperatura, geotermica ed eolica e la sua produzione può essere organizzata ovunque.

Il mondo intero si sta ponendo il problema del passaggio verso l'idrogeno e non soltanto i paesi più sviluppati.

L'inquinamento non ha frontiere, quindi bisogna occuparsene in modo globale.

Nel romanzo “l'isola misteriosa”, scritto da Giulio Verne nel 1874, i due protagonisti, il reporter Gedeone Splillett e l'ingegnere Cyrus Smith, discutono sul futuro del mondo: “...Il progresso umano corre il rischio di essere arrestato dalla mancanza di carbone...” dice Spillet.

Risponde l'ingegnere: “Le riserve di carbone sono ancora sufficientemente grandi. Per due o trecento anni ce ne sarà a sufficienza, ma finito quello, l'uomo potrà sfruttare altre sorgenti di energia... Un giorno l'idrogeno e l'ossigeno, che insieme costituiscono l'acqua, forniranno una fonte inesauribile di calore e di luce...”

In “Ventimila leghe sotto i mari”, dello stesso autore, si legge: “...il capitano Nemo otteneva l’energia con un procedimento singolare: attraverso pile di sua invenzione. ...Ricaricava le pile ricorrendo semplicemente all’acqua. Dal mare gli veniva quella energia elettrica che costituiva l’elemento vitale del suo formidabile battello subacqueo, il Nautilus”.

Oggi le celle a combustione, alle quali si riferiva, costituiscono il cuore di centinaia di prototipi di auto ad idrogeno realizzati da tutte le case automobilistiche del mondo e l’idrogeno si ricava, appunto, dall’acqua.

Questo gas, attraverso le celle a combustione, può infatti restituire energia in forma “elettrica” ove e quando essa e’ necessaria perché può essere trasportato. Impiegare l’idrogeno come combustibile sarebbe importantissimo sia per la sua enorme disponibilità, sia considerando le esigenze ambientali.

L’obiettivo di questa tesi è presentare l’idrogeno come valida alternativa al petrolio e ai combustibili oggi utilizzati con particolare attenzione al campo automobilistico.

CAPITOLO 1

La produzione dell'idrogeno

Quando si parla di veicoli a idrogeno c'è sempre qualcuno pronto a sostenere che l'idea è un'utopia e che l'idrogeno non potrà mai essere effettivamente disponibile in modo capillare sul territorio.

Qualcun altro aggiunge che, in ogni caso, esso sarebbe ricavato da fonti fossili e i processi di produzione sarebbero simili a quelli che sono impiegati per ottenere il gasolio e la benzina dal petrolio.

Le numerose iniziative riguardanti l'idrogeno e le nuove tecnologie atte a ottenerlo in modo pulito e con elevata efficienza sono pressoché sconosciute al grande pubblico.

Il mondo della ricerca applicata sta sperimentando sistemi e tecnologie inediti e ha conseguito conoscenze nuove.

Oltre alle novità tecniche non vanno trascurati i finanziamenti e le facilitazioni derivanti dall'aumentata sensibilità di politici ed amministratori pubblici nei confronti dei temi ambientali e nei confronti anche delle tecnologie che potrebbero ridurre la nostra dipendenza dal petrolio.

Attualmente nel mondo vengono prodotti e venduti annualmente circa 500 miliardi di Nm³ (normal metri cubi) di idrogeno.

Un normal metro cubo è il volume occupato da un gas alla pressione atmosferica e alla temperatura di zero gradi centigradi.

Essendo la densità dell'idrogeno, a questi valori di pressione e temperatura, pari a 0,0899 Kg/Nm³ è possibile esprimere la quantità in peso di idrogeno annualmente prodotta: si parla di 44,9 milioni di tonnellate.

L'energia effettivamente utilizzabile da 1 Kg di idrogeno è di 119,665 MJ.

Questo valore è da tenere in considerazione per quanto riguarda il futuro utilizzo veicolare dell'idrogeno.

Come immagazzinare a bordo una quantità di idrogeno sufficiente ad ottenere buone prestazioni dal veicolo rappresenta una delle sfide principali e bisognerà garantire un'autonomia di percorrenza accettabile in relazione alla potenza erogata.

Oltre il 90% dell'idrogeno prodotto nel mondo, deriva direttamente o indirettamente da processi di trasformazione che hanno come punto di partenza gli idrocarburi, anche se si stanno diffondendo ovunque sistemi di produzione basati sulle fonti di energia pulite e rinnovabili.

Nel mondo l'idrogeno è prodotto a partire dalle seguenti fonti : gas naturale (47%), dal petrolio (32%), dal carbone (16%) e dall'acqua per elettrolisi (5%).

Nel prossimo futuro si prevede un consistente aumento della richiesta di idrogeno.

Gli osservatori e gli economisti considerano certo lo sviluppo rapido del suo mercato.

Si prevede un grande utilizzo sia per la produzione di energia elettrica, sia nel campo veicolare. Quasi tutte le case automobilistiche sono pronte con versioni specifiche ad idrogeno di alcuni loro modelli.

L'impiego dell'idrogeno sta diventando una realtà anche per altri settori come quelli dei velivoli, delle imbarcazioni, dei PC portatili e perfino dei telefonini.

In questo momento i fattori critici per lo sviluppo dell'idrogeno sono tre: la produzione, il trasporto e lo stoccaggio.

Per quanto riguarda la produzione sono disponibili diverse tecnologie e naturalmente andrebbero privilegiate quelle che permettono di ottenerlo nel rispetto di due vincoli fondamentali: la compatibilità ambientale ed un costo di produzione accettabile.

Il metodo ideale per la sua produzione sarebbe ricavarlo dall'acqua che può essere scomposta nei suoi due costituenti (idrogeno ed ossigeno) tramite l'elettrolisi.

Se però l'energia elettrica necessaria per questo processo viene prodotta in modo tradizionale, si ricade nella contraddizione di dover mettere in conto un certo costo economico e ambientale per ricavare l'idrogeno perché si continuerebbe a consumare i combustibili fossili.

Un processo di elettrolisi pulito ed economicamente vantaggioso deve invece poter impiegare corrente elettrica ottenuta da fonti rinnovabili e oggi questo è già possibile.

Si ipotizza, quindi, un periodo di transizione nel quale i sistemi di produzione di idrogeno a partire da combustibili fossili saranno affiancati da quelli in grado di ottenerlo mediante elettricità pulita.

L'idrogeno può essere ottenuto da 4 tipologie di fonti:

- FONTI PRIMARIE: idrocarburi, carbone, gas naturale
- COMPOSTI ITERMEDI: prodotti di raffineria, metanolo, ammoniaca
- FONTI ALTERNATIVE: biomasse, biogas, alghe, batteri
- ACQUA

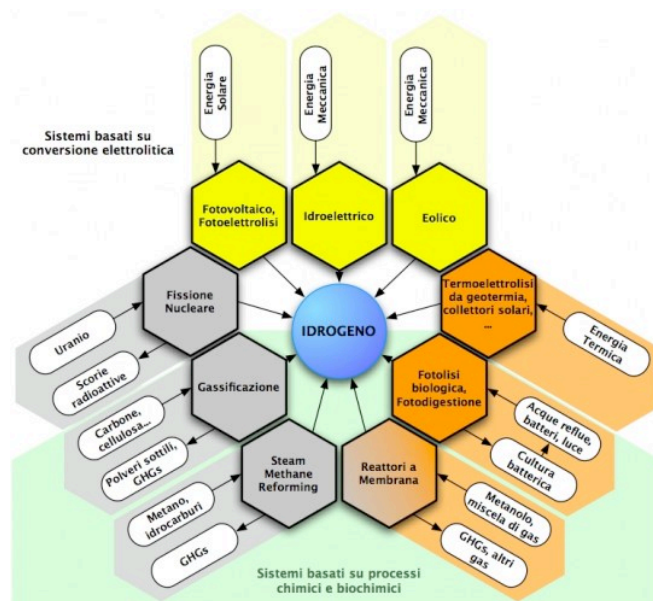


Fig. 3: metodi di produzione dell'idrogeno

1. Produzione da fonti primarie

1.1. Steam reforming del metano

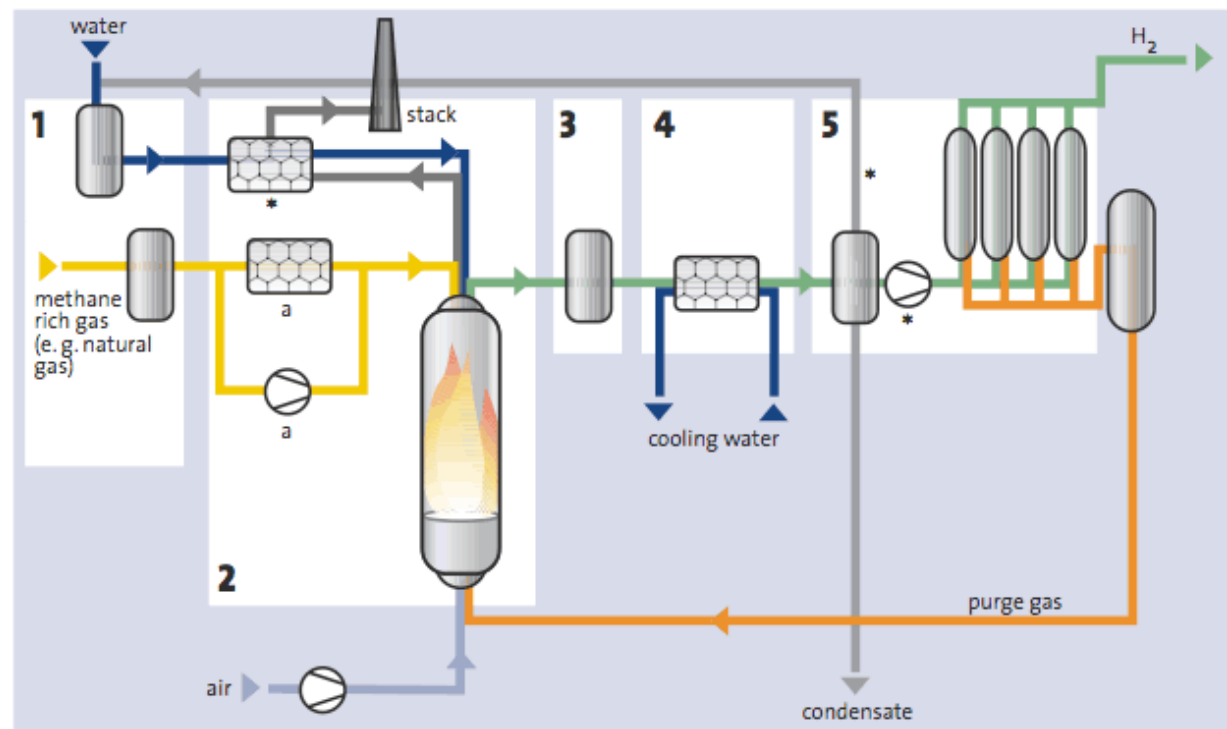


Fig. 4: schema di un processo di steam reforming

Il 50% circa dell'idrogeno prodotto nel mondo si ottiene con lo steam reforming del metano (CH₄).

Il processo è diffuso ovunque e si basa sulla sua reazione con il vapore acqueo (steam).

Lo steam reforming consiste nella reazione chimica del metano col vapore d'acqua alla temperatura di circa 800°C e alla pressione di 2,5 MPa in presenza di opportuni catalizzatori, di solito a base nichel.

I valori di pressione e di temperatura a cui avviene il processo di steam reforming implicano una certa spesa energetica di compressione e calore.

Un primo step di reazioni chimiche divide la molecola di metano in idrogeno ed in ossido di carbonio (CO).

Nel secondo step la miscela contenente CO viene fatta reagire con altro vapore acqueo alla temperatura di circa 400°C. in tale fase si ottiene anidride carbonica (CO₂) ed ancora idrogeno.

Questa seconda reazione si definisce "di shift".

Il rendimento globale del processo di steam reforming è di circa 65-70%, ma alcuni impianti raggiungono il 70-85%.

Per rendimento si intende il rapporto fra il contenuto energetico dell' idrogeno che viene reso disponibile all'uscita del processo e quello del metano di partenza al quale viene sommata l'energia spesa per tenere attivo il ciclo ai valori di pressione e di temperatura indicati.

Il rendimento globale del processo di steam reforming è di circa 65-70%, ma alcuni impianti raggiungono il 70-85%.

Per rendimento si intende il rapporto fra il contenuto energetico dell' idrogeno che viene reso disponibile all'uscita del processo e quello del metano di partenza al quale viene sommata l'energia spesa per tenere attivo il ciclo ai valori di pressione e di temperatura indicati.

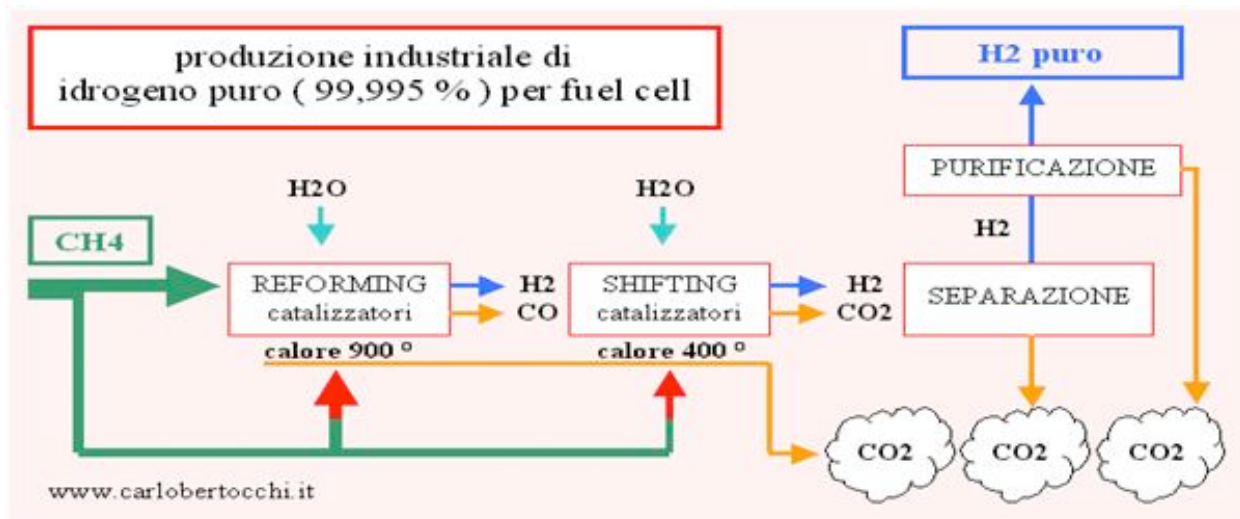


Fig. 5: produzione industriale di idrogeno per fuel cell mediante il processo di steam reforming

Gli impianti più moderni di steam reforming sono dotati di sistemi di recupero dell'energia contenuta nei gas di scarto del vapore che viene reso disponibile alla pressione di 46 bar e può essere utilizzato per produrre elettricità, mentre i gas, che contengono un'aliquota di circa il 50-60% di combustibile, vengono depurati dall'anidride carbonica e sono riutilizzati per alimentare il processo.

L'anidride carbonica emessa durante questa ulteriore trasformazione è pari a circa il 40-50% del totale dei gas di scarto e viene eliminata.

L'inevitabile produzione collaterale di anidride carbonica costituisce il fattore critico dello steam reforming.

La compatibilità ambientale di questo processo oggi è attentamente controllata: la CO_2 prodotta viene isolata o abbattuta in loco.

Una versione innovata dello steam reforming è detta SER (Sorbion Enhanced Reforming) che permette di produrre l'idrogeno con un processo a temperatura più bassa e abbinato ad un sistema di rimozione selettiva dell'anidride carbonica durante il processo stesso, evitando così i costi di purificazione.

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

Lo steam reforming è il processo più economico per ottenere idrogeno: richiede una spesa media di 3,3 – 3,5 kWh (12 – 12,5 MJ) per produrre 1 Nm^3 di idrogeno.

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

Il processo di steam reforming per la produzione di idrogeno può anche essere localizzato sul luogo di distribuzione del gas.

In un prossimo futuro, l'idrogeno potrebbe essere prodotto vicino alle città mediante processi sempre più compatibili con l'ambiente ed essere reso disponibile per far funzionare i veicoli ed i sistemi di produzione di energia elettrica a fuel cells.

Unità localizzate di steam reforming combinate direttamente con i sistemi stazionari che convertono l'idrogeno in energia elettrica potrebbero costituire vere e proprie mini centrali. Esse potranno generare in modo diretto, economico e compatibile con l'ambiente, cospicui quantitativi di energia elettrica ovunque sia richiesto.

1.2.Ossidazione parziale di idrocarburi

Attraverso un processo denominato "ossidazione parziale non catalitica" (POX) si può ricavare idrogeno anche da idrocarburi pesanti (nafta), dalla benzina e dal metano facendoli reagire con l'ossigeno o aria.

Questo processo si svolge ad una temperatura più elevata di quella dello steam reforming (1300 - 1500°C).

Anche la sua efficienza si attesta solo intorno al 50%, risulta interessante perché viene prodotta anche una certa quantità di nerofumo che può essere usato per produrre alcuni tipi di gomma per pneumatici.

Nel caso si parta dal metano, l'efficienza del processo non supera il 35%.

Nel mondo per ora solo Shell, Exxon e Texaco possiedono impianti di grandi dimensioni per l'ossidazione parziale.

Da qualche tempo, queste multinazionali stanno cercando di sfruttare il loro know-how per commercializzare impianti di dimensioni più ridotte e di migliore efficienza.

La tecnologia POX è impiegata anche nei piccoli reformer da installare a bordo di veicoli, per ottenere l'idrogeno dai combustibili presenti sul mercato come metanolo, etanolo, benzine, biomasse e altri liquidi di origine vegetale.

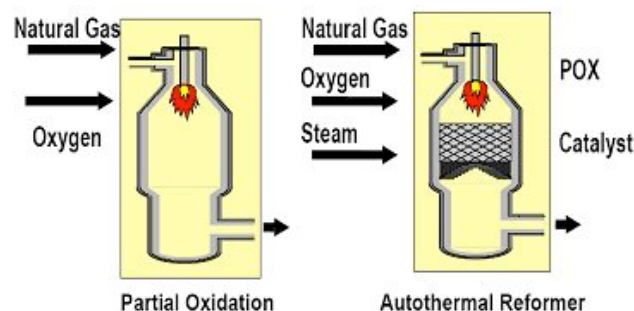


Fig. 6: confronto fra POX e ATR

Se si combina lo steam reforming (processo endotermico) con la reazione di ossidazione parziale (esotermica) è possibile ottenere l'idrogeno senza dover aggiungere combustibile dall'esterno. Tale processo si chiama "reforming auto termico" (ATR).

Oltre a questi processi ne esistono altri che per ora presentano rendimenti minori o implicano problemi tecnologici che ne limitano la diffusione.

In particolare il "cracking termico" (TC) che consiste nella rottura delle molecole di idrocarburi per l'azione dell'alta temperatura generata in un'atmosfera priva di aria o acqua: il calore è generato dalla combustione di metano ma potrebbe anche essere fornito anche dalla combustione dell'idrogeno prodotto come combustibile, eliminando così ogni emissione di CO₂ e il metodo "Kvaerner" che spezza le molecole degli idrocarburi mediante un arco di plasma ad altissima temperatura (1600°C).

In questo modo l'idrogeno ottenuto è puro, non c'è nessuna emissione di CO₂ ma il processo richiede molta energia. Il suo rendimento globale raggiunge il 98%. Il 48% dell'energia trasformata è contenuta nell'idrogeno, il 10% nel vapore e il 40% in carbonio residuo che di solito viene destinato all'industria dei pneumatici.

Il processo Kvaerner implica, però, elevati costi di impianto e il vapore prodotto viene utilizzato per una successiva produzione di energia elettrica.

1.3. Gassificazione del carbone

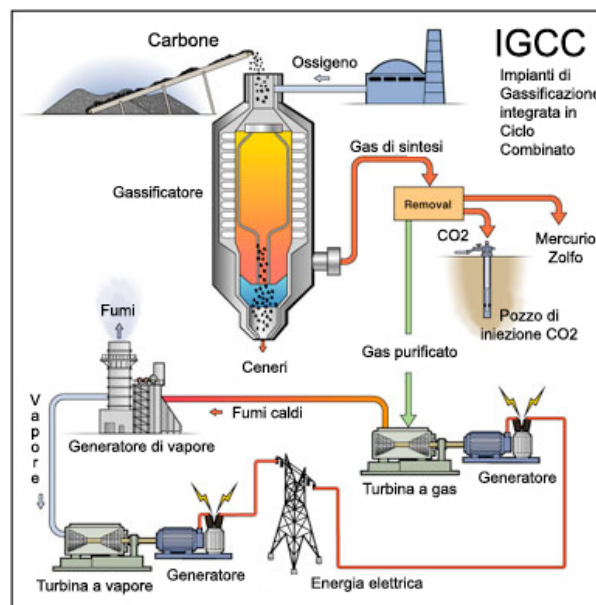


Fig. 7: schema di un processo di gassificazione del carbone

Consiste nell'ossidazione parziale del carbone che prima viene opportunamente ridotto in polvere e poi trasformato in un combustibile gassoso.

Tale gas viene poi trasformato chimicamente in una miscela costituita da idrogeno e ossido di carbonio che viene infine trattata per isolare e purificare l'idrogeno.

Le reazioni dei processi di gassificazione del carbone utilizzano vapore, ossigeno o aria e si svolgono a temperature da 400°C a oltre 1200°C.

Rispetto allo steam reforming del metano, questa tecnologia è meno diffusa.

E' adottata soprattutto in Cina ed in Sud Africa dove c'e' un'elevata disponibilità di carbone e poco metano.

2. Produzione da composti intermedi

Steam reforming del metanolo

E' un processo simile allo steam reforming, utilizzato in particolare nella tecnologia della cella a combustibile, per produrre idrogeno puro da una miscela di metanolo e acqua (sotto forma di vapore) mediante liberazione di anidride carbonica.

Le temperature di processo si aggirano attorno ai 250-280°C.

Il metanolo con il vapore acqueo viene trasformato in idrogeno ed anidride carbonica.

Quest'ultima può essere "sequestrata" a fine processo o nel reformer utilizzando una speciale membrana in palladio e argento.

In entrambi i casi, la parte solida che viene trattenuta dalla membrana, contiene ancora una quantità considerevole di idrogeno e viene per questo bruciata sfruttandola per sistemi di riscaldamento.

Questo tipo di reformer, se utilizzato "on board", eviterebbe di immagazzinare idrogeno ad alte pressioni e potrebbe anche sfruttare la buona diffusione del metanolo liquido.

Il processo, inoltre, genera anidride carbonica che non sarebbe sequestrabile in autoveicoli come invece può accadere negli impianti fissi.

3. Produzione da fonti alternative

3.1. Utilizzo delle biomasse: termovalorizzatori, gassificazione e pirolisi

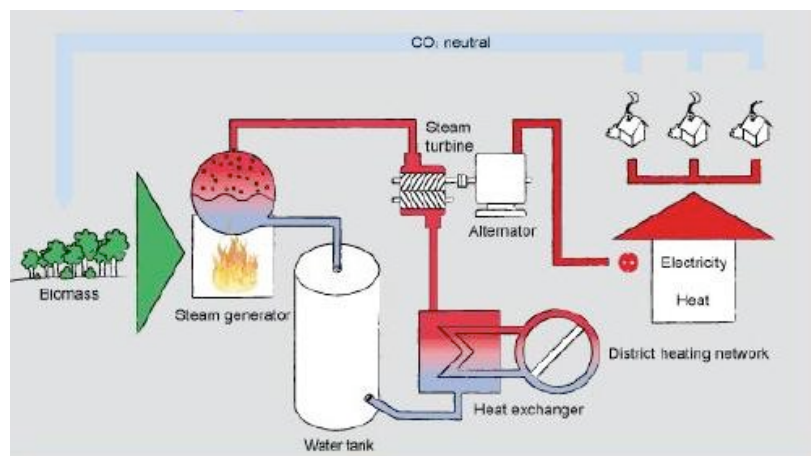


Fig. 8: schema di un processo che utilizza biomasse

Oltre all'energia elettrica ricavabile dalle fonti naturali e dai fossili va aggiunta quella ottenibile dai prodotti derivanti dal trattamento delle biomasse originate dai rifiuti urbani, industriali e dalle sostanze di scarto della produzione agricola e zootecnica.

A livello mondiale il 10% dell'energia prodotta è data dalle biomasse.

Gli impianti italiani per la produzione di energia elettrica da biomasse sono oltre 45 per una potenza totale di circa 1200 MW.

La loro presenza contribuisce a ridurre il costo dell'energia elettrica e a integrare quella prodotta dalle centrali termoelettriche che utilizzano come combustibile i derivati del petrolio.

Le centrali di questo tipo bruciano soprattutto i rifiuti urbani e vengono denominate "termovalorizzatori".

Queste centrali permettono di recuperare circa il 45% dell'energia elettrica potenziale che altrimenti andrebbe perduta in discarica.

Le biomasse di origine naturale (piante, mais,...) si definiscono "vergini" in quanto il loro trattamento mantiene il bilancio di anidride carbonica alla pari perché sono state originate dalla fotosintesi clorofilliana.

I rifiuti urbani, invece, sono costituiti anche da scarti di plastica, oli e residui di ogni tipo.

In questo caso il processo va attentamente gestito perché c'è il rischio di immettere nell'atmosfera sostanze nocive come per esempio la diossina.

Il calore prodotto durante il funzionamento di questi impianti viene trasformato in energia elettrica attraverso un normale ciclo basato sulla produzione di vapore che aziona un gruppo turbina-generatore.

Questa tecnologia si sta evolvendo rapidamente e le ricerche più recenti si prefiggono di introdurre catalizzatori avanzati per incrementare l'efficienza globale dell'impianto.

L'elettricità prodotta da questo impianto può essere sfruttata anche per produrre idrogeno in modo localizzato per elettrolisi.

E' anche possibile ottenere i gas direttamente dalle biomasse come prodotto collaterale del processo di combustione e pirolisi. Le molecole delle sostanze contenute nelle biomasse vedono l'idrogeno legato al carbonio.

Per isolare l'idrogeno è necessario separare le molecole. Questo si ottiene con la loro gassificazione mediante appunto pirolisi.

La pirolisi ("divido col fuoco") avviene a elevata temperatura (circa 900°C).

Le molecole delle sostanze organiche vengono "spezzate" negli elementi semplici che le costituiscono e si formano i vari tipi di gas tra cui l'idrogeno.

La percentuale di idrogeno contenuta nelle biomasse è circa il 7%, inferiore a quella contenuta nel gas naturale.

Per eliminare le sostanze indesiderate è necessario prevedere un sistema di purificazione durante il ciclo.

3.2.Processi fotobiologici

I processi fotobiologici si basano sulla speciale attitudine di alcune alghe e batteri a produrre idrogeno in certe condizioni.

Queste alghe, esposte al sole, assorbono l'energia solare attraverso i pigmenti e grazie ad un enzima presente nelle loro cellule scindono l'acqua in idrogeno ed ossigeno.

La loro efficienza è intorno al 5%. In questo caso per efficienza si intende il rapporto di conversione di energia, quindi la quantità di energia ricavabile dall'idrogeno prodotto, in rapporto con la quantità di energia contenuta nella luce solare necessaria per ottenerlo.

Il limite è rappresentato dal fatto che gli enzimi vengono distrutti dall'ossigeno prodotto nel processo di scissione dell'acqua.

La ricerca riguardante questi sistemi si sta sviluppando sia su sistemi "whole-cell", che si riferiscono ai batteri, sia su sistemi "cell-free", che impiegano solo speciali enzimi produttori di idrogeno.

Il potenziale dei batteri sembra offrire a breve termine un'efficienza di conversione intorno al 10%, mentre i sistemi ad enzimi sembrano promettere un'efficienza del 30%.

La ricerca biologica ha individuato almeno 400 fra batteri ed enzimi in grado di produrre idrogeno ed alcune di queste specie sono in grado di elaborare CO ed acqua generando idrogeno anche in assenza di luce.

3.3.Processi fotoelettrochimici

Questi sistemi impegnano elettrodi semiconduttori per trasformare in modo diretto l'energia solare in idrogeno.

Questa tecnologia è ancora in via di sviluppo e l'obiettivo è quello di migliorarne l'efficienza, aumentarne la durata e contenere il costo. I risultati delle sperimentazioni più recenti indicano un'efficienza di conversione dell'energia solare in idrogeno del 12%.

3.4.Sistema ITM

Il sistema ITM (Ion Transport Membrane) può essere realizzato a costi contenuti e permette di ottenere una miscela gassosa di idrogeno e CO direttamente dal gas naturale.

Il processo si basa sull'impiego di membrane di ceramica che sono in grado di separare l'ossigeno dall'aria e di convertire il gas naturale in idrogeno.

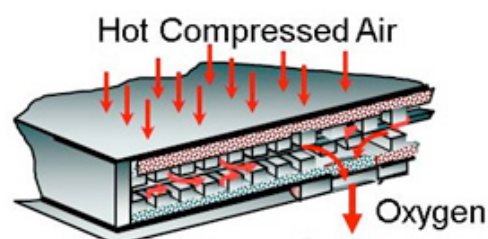


Fig. 9: profilo di una membrana

L'aria viene pre-riscaldata a più di 600°C e attraversa il reattore dove c'è una speciale membrana di ceramica. Questa separa l'ossigeno e lo convoglia verso un reticolo cristallino.

L'ossigeno reagisce con i catalizzatori del reformer e favorisce la produzione della miscela di gas finale contenente l'idrogeno misto a CO. Essa viene poi purificata e l'idrogeno isolato.

4. Elettrolisi dell'acqua

L'elettrolisi dell'acqua è il procedimento diretto e pulito per ottenere l'idrogeno.

Per ora questa tecnologia contribuisce solo per il 5% alla produzione mondiale di idrogeno in quanto economicamente non è conveniente.

L'elettrolisi avviene tramite l'utilizzo di un fascio elettronico che attraversa la soluzione acquosa (soluzione alcalina con idrossido di potassio che si comporta da elettrolita).

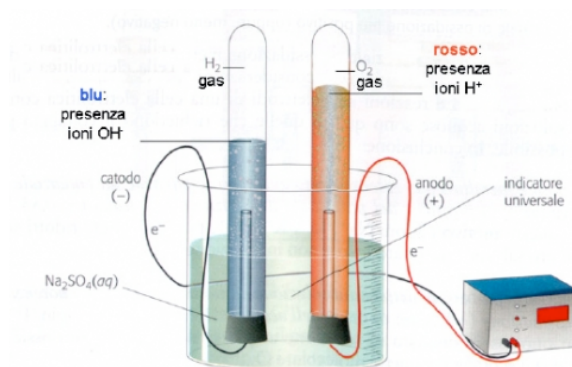


Fig.10: Elettrolisi dell'acqua

Si genera un campo elettrico che permette la scissione dell'ossigeno e dell'idrogeno della molecola di acqua che diventano ioni.

L'anodo è separato dal catodo mediante un diaframma microporoso permeabile solamente agli ioni.

L'idrogeno si accumula dalla parte del catodo, l'ossigeno viceversa da quella dell'anodo.

Il processo di elettrolisi richiede acqua costantemente reintegrata ed elettricità, fornendo in uscita ossigeno e idrogeno, quest'ultimo caratterizzato da un notevole livello di purezza, circa 99,95% e ad una pressione di 6 bar.

L'idrogeno ottenuto, quindi, non necessita di processi di purificazione a posteriori costosi ed è adatto all'uso nelle fuel cell, soprattutto per quelle di uso automobilistico.

Per avere un impatto ambientale nullo è necessario che l'energia elettrica provenga da fonti rinnovabili.

Essendo un processo sempre attivabile lo si potrebbe utilizzare nelle fasce di minor necessità energetica (ore notturne) quando ad esempio le centrali idroelettriche lavorano a capacità ridotta.

Così non si sovraccaricherebbe la rete. Si tratta, cioè, di utilizzare l'idrogeno come vettore o volano energetico per l'immagazzinamento e lo scambio.

Il rendimento dell'elettrolisi è di 65% e questo spiega l'attuale bassa diffusione.

Per incrementare l'efficienza energetica si sta studiando una nuova tipologia di elettrolisi detta ad alta temperatura o HTE (High Temperature Electrolysis): si svolge a temperature nel range 900-1000°C ed è economicamente più efficiente perché parte dell'energia viene fornita come calore ed è quindi più economico dell'elettricità.

In queste condizioni la reazione elettrolitica è facilitata e accelerata.

5. Il problema della purificazione dell'idrogeno

L'idrogeno, per essere usato correttamente come combustibile per i sistemi stazionari e veicolari a fuel cells, deve sempre essere purificato perché la presenza di impurità riduce rapidamente l'efficienza delle celle a combustibile.

Il processo di purificazione va effettuato prima che l'idrogeno venga compresso o liquefatto.

Esistono sistemi di purificazione che agiscono già nelle fasi di produzione dell'idrogeno.

Questi sistemi (catalitici, ad assorbimento, a membrana...) eliminano dall'idrogeno le impurità residue dovute ai procedimenti scelti per produrlo.

Il tipo di impiego, poi, richiederà un determinato grado di purezza.

Per il funzionamento delle fuel cells, ad esempio, è importante avere un'elevata purezza, per impedire l'avvelenamento dei catalizzatori presenti che ne ridurrebbe l'efficienza.

Se l'idrogeno è prodotto mediante steam reforming, ossidazione parziale o pirolisi le sostanze estranee possono essere rimosse al momento stesso della produzione per cui si otterrà direttamente un idrogeno parzialmente purificato.

Se l'idrogeno è prodotto da oli combustibili, carbone, gas naturale o biomasse, è possibile applicare questi processi direttamente alle materie utilizzate prima di andare a produrre l'idrogeno.

Esistono separatori per la rimozione delle polveri che, anche se con efficienza elevata (98%), hanno un'applicazione limitata poiché permettono la rimozione solo delle particelle con spessore maggiore a 5 mm.

La purificazione a posteriori, invece, avviene con il PSA ovvero l'assorbimento a pressione discontinua, in cui l'idrogeno grezzo è costretto ad attraversare sotto pressione un filtro al carbonio attivo o un reticolato di molecole di carbonio.

A intervalli regolari è necessario rigenerare il filtro con una pulitura e questo crea discontinuità nel processo.

E' questo il processo che permette di ottenere la più elevata purezza dell'idrogeno (99,99%).

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.

Si stanno studiando nuovi materiali che permettano di contenere i costi di purificazione e che permettano anche una purificazione dell'idrogeno direttamente on-board, nel serbatoio del veicolo un attimo prima del consumo.

CAPITOLO 2

Lo stoccaggio dell'idrogeno

L'idrogeno prodotto deve poi essere reso disponibile sul territorio.

Il fattore critico per l'impiego di questo gas come combustibile nei sistemi stazionari di produzione dell'energia elettrica o nei veicoli è rappresentato dalla sua effettiva disponibilità ovunque.

L'anello per ora mancante è costituito da una rete sufficientemente capillare di stazioni di rifornimento.

I metodi per accumulare l'idrogeno sono completamente diversi se le distanze da percorrere per movimentarlo sono dell'ordine di migliaia di chilometri con le navi oppure se si deve coprire al massimo qualche centinaio di chilometri con i camion.

Nel caso di grandi trasporti prevale la necessità di stoccare la massima quantità possibile.

Per i serbatoi delle auto, invece, diventano importanti alcuni tipici fattori "automotive" come l'ingombro, la leggerezza, i costi e la sicurezza.

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
7. Altri metodi

Le prime tre soluzioni sono adatte sia per gli impianti stazionari destinati alla produzione di energia elettrica che per gli autoveicoli.

La fase di stoccaggio richiede sempre l'impiego di compressori per portare l'idrogeno al valore di pressione più adatto per un certo sistema di accumulo.

Gli altri sistemi, invece, sono preferibili nel caso in cui si debba mantenere l'idrogeno accumulato in un determinato luogo per molto tempo.

Non sono da considerare molto interessanti per i veicoli, fatta eccezione per le nano strutture di carbonio che però sono oggetto di ricerche troppo recenti per poter pensare ad un loro impiego oggi.

1. Idrogeno allo stato gassoso compresso

L'idrogeno può essere immagazzinato allo stato gassoso compresso all'interno di bombole che vengono poste all'aperto in zone protette oppure raccolte in magazzini, a livello del terreno o interrati.

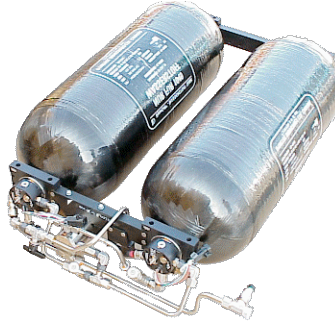


Fig. 11: bombole ad alta pressione di un veicolo alimentato a fuel cells

Come primo passo il gas viene compresso e poi immesso in bombole speciali di geometria cilindrica molto resistenti. Con compressori radiali è possibile comprimere grandi quantità di idrogeno in tempi brevi, mentre se l'obiettivo è ottimizzare la spesa energetica di compressione si utilizza una serie di compressori assiali montati sullo stesso albero, facendo sì che la fase di compressione avvenga in più stadi.

Alla fine della compressione l'idrogeno si trova ad una pressione di 200-250 bar.

E' necessario trovare un equilibrio tra la spesa di processo e la quantità di energia che si vuole ottenere. Questo è un punto problematico perché già a 200-300 bar l'idrogeno ha una densità di energia di soli 2-2,6 MJ/l contro i 31,6 della benzina. Necessita quindi di serbatoi più grandi e pesanti.

Per la trazione automobilistica sarà necessaria una quantità di idrogeno superiore ai 2 Kg per le citycar, 4 Kg per una berlina con autonomia paragonabile con le attuali.

Per il settore dell'automotive sono stati realizzati serbatoi in alluminio e fibra di carbonio e kevlar capaci di sopportare 700 bar pur avendo un peso ridotto rispetto ai serbatoi in acciaio.

Tuttavia essi non sono sempre utilizzabili a causa delle normative di sicurezza (che ne limita l'uso a 236 bar in Italia).

Questioni di sicurezza hanno spinto verso evoluzioni tecniche delle bombole nel corso degli anni.

Dai primi modelli molto pesanti in acciaio (tipo 1) si è arrivati a modelli rinforzati prima solo circonferenzialmente (tipo 2) e poi anche assialmente coinvolgendo le ogive (tipo 3).

I serbatoi in alluminio e materiali compositi resistenti fino a 700 bar sopra citati corrispondono al tipo 4.

Il lavoro necessario per la compressione è proporzionale al rapporto tra la pressione iniziale e finale del gas, pertanto ottenere dal processo di produzione idrogeno ad alta pressione è vantaggioso.

Il lavoro per comprimere un gas adiabaticamente è dato da:

$$L = (kR/(1-k)) * ((p_2/p_1)^{(k-1)/k} - 1)$$

R = costante del gas;

k = rapporto tra calore specifico a pressione costante e calore specifico a volume costantemente

2. Idrogeno allo stato liquido

L'idrogeno allo stato liquido è stabile alla temperatura di -253°C .

Per poter essere mantenuto in questo stato fisico deve essere contenuto in serbatoi particolari.

Essi si definiscono criogenici (generatori di freddo) e presentano una zona a doppia parete all'interno della quale viene fatto il vuoto.



Fig. 12: spaccato di un serbatoio criogenico

Accumulare l'idrogeno allo stato liquido permette, a parità di ingombro geometrico del serbatoio, di trasportare un quantitativo di energia superiore rispetto allo stato gassoso.

Questa soluzione potrebbe soddisfare al meglio le esigenze di autonomia dell'autotrazione ad idrogeno.

Per ora questa tecnica non è ancora molto diffusa perché esistono degli ostacoli, in via di superamento.

Tra questi vi è la complessità tecnologica della gestione dell'idrogeno liquido, non solo per quanto riguarda gli impianti necessari per il raffreddamento, ma anche per le fasi di distribuzione e di rifornimento che rimangono molto delicate dal punto di vista della sicurezza.

Inoltre i costi complessivi per portare e mantenere il gas allo stato liquido che sono superiori rispetto alla soluzione "a idrogeno compresso".

In aggiunta al costo energetico della liquefazione occorre anche disporre di speciali attrezzature per il controllo del processo di liquefazione e per il mantenimento della temperatura al valore necessario: qualsiasi innalzamento della temperatura, anche minimo, può provocare perdite per evaporazione di idrogeno.

La spesa di energia per la liquefazione dell'idrogeno è quasi il 30% del contenuto energetico del combustibile, valore molto superiore al 6-8% che rappresenta il costo per comprimere l'idrogeno ad una pressione di 350 bar.

La BMW da oltre 10 anni impiega idrogeno liquido per alcuni modelli speciali a combustione interna della propria serie 7.

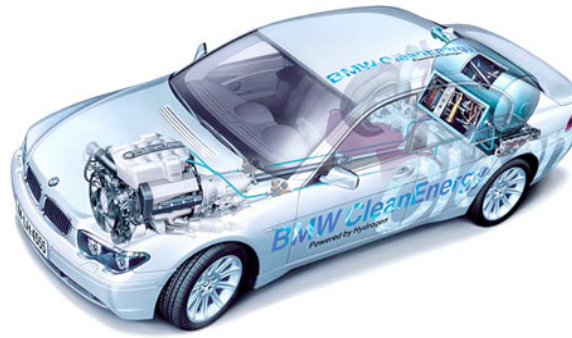


Fig. 13: BMW Hydrogen 7

Il serbatoio, posto nel bagagliaio, è isolato con pesanti rivestimenti e dispone di un sistema di recupero dei gas dovuti al riscaldamento dell'idrogeno liquido. Ma nonostante questo recupero in circa dieci giorni gran parte del contenuto viene perso per evaporazione.

I tecnici della BMW sono però fiduciosi di poter risolvere questo problema se verrà deciso di investire in questa direzione.

3. Idruri metallici

Un sistema di stoccaggio, molto interessante per gli impieghi veicolari, è quello basato sull'attitudine dell'idrogeno a legarsi chimicamente con diversi metalli e leghe metalliche, formando idruri.

Gli idruri di metallo sono dei composti solidi che si formano quando l'idrogeno si diffonde nello spazio interatomico di un metallo.

Per ottenere questi composti occorre inviare l'idrogeno in pressione all'interno del reticolo cristallino in modo che esso vada ad occupare gli spazi interstiziali.

L'operazione è possibile a temperature relativamente basse.

La formazione dell'idruro (fase di idrogenazione) avviene con produzione di calore (processo esotermico), quindi richiede raffreddamento.

Il successivo rilascio di idrogeno, che è indispensabile per utilizzare il gas così stoccato (fase di deidrogenazione) richiede calore (processo endotermico).

Durante il caricamento l'idrogeno si diffonde nel metallo e comincia a legarsi chimicamente con esso. In questa fase, la pressione operativa può rimanere costante fino a che il serbatoio raggiunge il 90% della sua capacità di immagazzinamento.

Per raggiungere il 100% dell'assorbimento di idrogeno nel metallo e' necessario aumentare la pressione.

Durante la fase di formazione dell'idruro, l'asportazione del calore prodotto dalla reazione deve essere continuo per evitare che il sistema aumenti eccessivamente la sua temperatura e possa infiammarsi.

Nella successiva fase di deidrogenazione, il legame formatosi tra il metallo e l'idrogeno si rompe e viene rilasciato idrogeno puro. Ciò si ottiene semplicemente fornendo calore.

Infine, quando il livello di idrogeno rimasto nel serbatoio e' di circa il 10%, la temperatura può essere stabilizzata fino ad essere del tutto ridotta. L'ultima frazione residua del gas è molto difficile da liberare.

Nel normale ciclo di carico e scarico di solito non viene recuperata.

I valori di temperatura e di pressione ai quali avvengono queste reazioni dipendono dalla composizione dell'idruro. Il calore di reazione può variare da 10000 a 23500 KJ per ogni Kg di idrogeno.

La durata delle fasi di rifornimento è di qualche minuto e avviene fra i 25 e i 100 bar di pressione, quindi con spesa energetica di compressione più contenuta rispetto a quella dell'accumulo gassoso.

Parlando di veicoli, il calore necessario potrebbe almeno in parte essere fornito dalle fuel cells, che come vedremo necessitano di essere raffreddate.

Gli idruri vengono quindi classificati in base alla loro temperatura di deidrogenazione.

Quelli a temperatura maggiore, oltre i 300°C, hanno prestazioni migliori in termini di stoccaggio e sono basati sulle leghe di magnesio, ma la ricerca si sta muovendo in direzione di idruri a temperature più basse (minori di 100°C) in modo da accoppiarli con la cella a combustibile PEM.

Nel concreto, il serbatoio di un'automobile da 70 Kg permetterebbe di stivare 4 Kg di idrogeno che garantirebbe un'autonomia di 400 Km ad una berlina.

I vantaggi sono: convenienza economica, ingombro ridotto, stabilità dello stoccaggio e sicurezza dovuta alle basse pressioni.

4.Idruri chimici

Un altro metodo per immagazzinare l'idrogeno è quello che sfrutta la reversibilità della reazione fra idrogeno ed il toluene.

Si basa sull'idrogenazione del toluene che porta alla formazione di metilcicloesano.

L'idrogeno rimane all'interno del metilcicloesano durante lo stoccaggio ed il trasporto.

Successivamente, quando il gas deve essere utilizzato allo stato puro, viene liberato mediante un semplice processo di deidrogenazione a circa 500°C.

Il processo di liberazione dell'idrogeno consuma circa il 18% dell'energia dell'idrogeno stoccato. L'impiego di questa tecnologia è interessante perché il toluene e il metilcicloesano sono noti e si possono trasportare con facilità ed in modo sicuro.

I costi energetici della tecnica di stoccaggio mediante idruri chimici sono gravati da quelli delle risorse e dei mezzi tecnologici necessari per il trasporto su nave di un composto chimico come il metilcicloesano.

In generale, l'impiego dei sistemi chimici di stoccaggio è promettente perché impiega tecnologie affidabili, conosciute e sicure.

Queste tecnologie non sono adatte per i veicoli in quanto richiederebbero veri e propri mini impianti per la fase di deidrogenazione del metilcicloesano.

5. Microsfere di cristallo

Un'altra possibilità di stoccaggio potrebbe essere quella delle microsfere di cristallo.

Si tratta di piccole sfere di cristallo vuote con diametro variabile da 30 a 500 micron con spessore della crosta superficiale di un micron. Le microsfere possono essere agevolmente trasportate perché hanno la consistenza della polvere.

Vengono poi messe in opera fissandole su supporti, e possono immagazzinare idrogeno se sottoposte ad alta pressione.

L'idrogeno viene assorbito nelle microsfere vuote in un ambiente a temperatura elevata attraverso la superficie di cristallo che diventa permeabile al gas per effetto termico.

Quando la pressione all'interno delle microsfere ha lo stesso valore di quella esterna, la fase di caricamento delle sfere è conclusa.

A questo punto le microsfere raffreddano a temperatura ambiente, trattenendo l'idrogeno e così possono essere trasportate sui veicoli per assicurare il combustibile.

Nella fase di utilizzo dell'idrogeno esse vengono riscaldate e il gas liberato.

Anche questa metodologia, per ora allo stadio sperimentale, un giorno sarà conveniente per immagazzinare l'idrogeno sui veicoli.

La spesa energetica è più contenuta rispetto agli idruri di metallo, la tecnologia è molto sicura e non esistono rischi di perdite di idrogeno anche se le microsfere sono esposte all'aria.

6. Nanostrutture di carbonio

Le nanostrutture di carbonio sono allo studio da circa dieci anni dopo che l'invenzione del microscopio "tunnel" ha permesso di visualizzare e quindi di poter posizionare i singoli atomi mediante speciali sistemi offrendo all'uomo la possibilità di interagire con la materia oltre il limite della molecola.

Ad esempio, partendo dalla grafite è possibile creare nanotubi e nanofibre, modificando la disposizione degli atomi di carbonio.

I nanotubi sono insiemi di atomi di carbonio con forme allungate e diametri di pochi micron che assorbono idrogeno a temperatura ambiente.

Le nanofibre sono microstrutture costituite da materiali derivati dalla decomposizione di miscele contenenti idrocarburi e possono assorbire quantità elevate di gas facilmente.

Nella fase di accumulo dell'idrogeno è necessaria una pressione di 100 bar, per estrarlo di 40 bar. Le percentuali di assorbimento in peso ottenute variano dall'1% al 60%. Si stima 20% come valore di riferimento.

Questo permette di stivare 4 Kg di idrogeno in un serbatoio di soli 6,5 Kg, ciò rende le nanostrutture ideali per gli autoveicoli ma lo sviluppo è ancora in fase sperimentale.

7. Il sistema di stoccaggio migliore

L'individuazione del metodo migliore per immagazzinare l'idrogeno deve tener conto di numerosi aspetti: l'utilizzo che si deve fare del gas, la quantità di energia per volume richiesta dall'impiego, la durata dell'immagazzinamento, i volumi disponibili, la vita in esercizio dei sistemi di accumulo, la sicurezza, i costi.

Il parametro fondamentale è la densità di energia.

Nel caso si debba trasportare una quantità bassa di idrogeno si ricorre alla tecnologia di compressione che costa meno rispetto all'idrogeno liquefatto e non presenta il problema delle perdite per evaporazione del gas.

La soluzione "compressione" presenta però i rischi dovuti all'elevata pressione ed alle perdite di gas in caso di cricche o fessure dei contenitori.

Quando i periodi di immagazzinamento sono lunghi e' preferibile stoccare l'idrogeno allo stato liquido, come avviene nei siti della Nasa.

Le soluzioni basate sui nanotubi e sulle nanofibre, invece, appaiono molto attraenti ma ancora poco realistiche.

L'orientamento delle case automobilistiche oggi è quello di stoccare l'idrogeno a bordo allo stato gassoso in pressione da 300 a 700 bar.

Solo qualche prototipo prevede l'accumulo di gas allo stato liquido per le vetture a idrogeno a combustione interna.

8. La sicurezza

L'idrogeno è il gas con la maggiore conducibilità termica, il più basso peso molecolare, la più bassa densità e viscosità.

Queste proprietà fanno sì che l'idrogeno si diffonda molto in fretta (2,8 volte più velocemente del metano e 3,3 più dell'aria), è molto volatile e infiammabile.

In ambienti chiusi può formare una miscela detonante con l'aria anche se non è più pericoloso della benzina.

Per l'idrogeno una fuga 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.

Nel 2001 il Dr. Michael R. Swain dell'Università di Miami, ha messo in atto un esperimento per dimostrare se sia più pericolosa un'anomalia su un'auto a benzina o una ad idrogeno.

Le auto in esame sono identiche a differenza del serbatoio.

Il test inizia con una fuoriuscita di combustibile ed un suo incendio generati volontariamente e allo stesso istante.

Nell'auto a benzina è stato forato un condotto che porta benzina al motore.

Sono stati usati 2,3 litri di combustibile che corrispondono a circa 20.000 kcal.

Nell'auto ad idrogeno viene simulata una perdita di pressione dalla valvola di sicurezza.

L'idrogeno (1,5 Kg pari a 44000 kcal) viene rilasciato in 100 secondi.

Anche se l'idrogeno, dunque, non è più temibile della benzina, la sensoristica usata per scongiurare ogni pericolo è molto usata in ogni applicazione.

CAPITOLO 3

Il trasporto

L'idrogeno può essere movimentato su strada oppure via nave o attraverso gasdotti.

La scelta dello stato fisico dell'idrogeno per le fasi di trasporto dipende dalla distanza da percorrere e dagli impieghi previsti nel luogo di destinazione.

Si opta preferibilmente per lo stato gassoso quando le distanze sono brevi e le quantità sono limitate. In caso contrario è meglio il trasporto allo stato liquido.

Dal punto di vista della sicurezza, spostare l'idrogeno su strada richiede gli accorgimenti che vengono comunemente adottati per il trasporto degli altri gas.

1. Trasporto su strada



Fig. 14: autocarro criogenico per il trasporto di idrogeno liquido

Per flussi di fornitura compresi tra i 1500-2000 m³/h si ricorre alla distribuzione mediante carri bombolai nei quali l'idrogeno è allo stato di gas compresso.

È possibile trasportare fino a 4200 m³ di idrogeno.

Al fine di aumentare la quantità trasportata si può attuare un trasporto allo stato liquido in serbatoi criogenici.

Un serbatoio di questo tipo, se di grandi dimensioni, può contenere 45.000 litri di idrogeno liquido, ma questa soluzione è problematica dal punto di vista della sicurezza.

Un eventuale incidente con danni ai contenitori dell'idrogeno liquido potrebbe provocare un firewall, ovvero un fronte di fiamma causato dalla combustione violenta dell'idrogeno, determinata dalla differenza notevole di temperatura fra interno del serbatoio ed esterno.

Il trasporto su rotaia o navale è, quindi, più indicato.

Quando sarà possibile usare su vasta scala i serbatoi ad idruri metallici questi pericoli saranno evitati.

2. Gasdotti



Fig. 15: Idrogenodotto

Il trasporto dell'idrogeno può avvenire anche attraverso dei gasdotti, detti idrogenodotti, simili a quelli che si usano per il gas naturale ma con delle caratteristiche particolari dovute alle proprietà fisiche specifiche dell'idrogeno: inodore, incolore, altamente infiammabile.

E' necessario installare speciali sensori che rendano possibile il controllo e la protezione del gasdotto.

In media gli idrogenodotti hanno un diametro di 35-50 mm e l'idrogeno li percorre allo stato gassoso alla pressione di 20-100 bar. In alcuni gasdotti l'idrogeno viaggia in forma liquida, ma le condizioni a cui deve essere mantenuto (-23°C) e la difficoltà nell'uso dei materiali metallici a questa temperatura non rendono possibile uno sviluppo di questa tipologia.

Gli idrogenodotti si estendono attualmente per 2000 Km in USA e per 1500 Km in Europa.

3. Stoccaggio dell'idrogeno a bordo veicolo

L'idrogeno è un vettore di energia che, nel caso dei veicoli, può essere impiegato come combustibile per due tipi di propulsori: i sistemi a fuel cells e i motori a combustione interna.

Nei veicoli funzionanti a fuel cells si ha la conversione elettrochimica dell'energia contenuta nel gas direttamente in energia elettrica.

Nei veicoli con motore a combustione interna, invece, l'idrogeno viene impiegato secondo il classico ciclo termodinamico.

Le fuel cell sono caratterizzate da rendimenti migliori, quindi necessitano di meno combustibile.

L'immagazzinamento, in questo caso, può essere effettuato con semplici serbatoi in pressione.

Se il motore è a combustione interna avrà, invece, consumi maggiori e dunque la scelta obbligata è quella dello stoccaggio liquido (come scelto da BMW).

La soluzione migliore, tuttavia, è quella ad idruri quando essa sarà pronta per la commercializzazione.

Non esistendo ancora una rete di distribuzione dell'idrogeno potrebbe essere utilizzata un'altra soluzione nel breve termine: reformer installati nell'automobile.

Usando i combustibili normalmente adoperati, un'auto si rifornirebbe di metano, benzina, gasolio, etanolo, metanolo e produrrebbe in modo autonomo l'idrogeno che le serve direttamente on-board. In questo modo sarebbe possibile l'utilizzo di idrocarburi con un'efficienza decisamente maggiore di quella odierna (30%, circa 40 Km con un litro di carburante tradizionale).

Questi motori, inoltre, sono concepiti per lavorare sempre a pieno rendimento.

Un altro vantaggio è il fatto che si aprirebbe un sistema di trasporti a emissione zero che diminuirebbe l'inquinamento nei centri abitati.

I requisiti necessari affinché sia possibile la presenza di un impianto di produzione di idrogeno on-board sono quelli tipici di un veicolo:

- Costo contenuto
- Peso limitato
- Ingombri ridotti
- Efficienza elevata
- Pochi problemi nelle fasi di avvio
- Affidabilità e durata elevata

I metodi di produzione che potrebbero essere sfruttati in questo senso sono: steam reforming, ossidazione parziale POX e autothermal reforming ATR.

CAPITOLO 4

Fuel cells

All'inizio degli anni '90 sono comparsi i primi prototipi di automobili a idrogeno a celle a combustibile prodotti dalle principali case automobilistiche.

Lo sviluppo della ricerca applicata alle fuel cells ha reso le applicazioni veicolari a idrogeno sempre più efficienti.

La gara che si è creata tra i costruttori si gioca ora su autonomia, abilità, costi, prestazioni e comfort.

Le fuel cells, oggi, possono coprire un'ampia gamma di potenza e sono oggetto di grande attenzione perché hanno un'efficienza di conversione molto più elevata di quella dei sistemi tradizionali di trasformazione dell'energia, inoltre, fanno funzionare i veicoli ad impatto ambientale locale del tutto nullo.

1.Dalla combustione alla reazione

La combustione consiste in un processo chimico nel quale una sostanza combustibile (benzina, gasolio) viene ossidata da un reagente generalmente l'ossigeno.

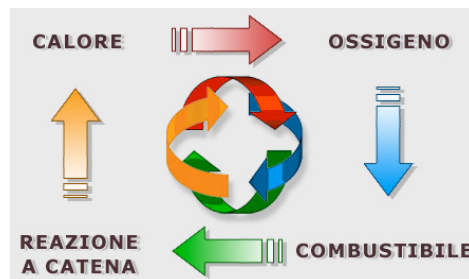


Fig. 16: schema combustione

La reazione è molto veloce e produce energia sotto forma di calore, associato ai gas caldi generati dal processo.

Una parte del calore prodotto viene poi trasformata in energia meccanica attraverso un ciclo termodinamico che avviene all'interno di un sistema meccanico come per esempio il "cilindro-pistone" del motore.

L'energia può essere usata direttamente per la trazione come succede nelle automobili oppure, nei generatori, trasformata in energia elettrica.

Il funzionamento delle fuel cells si basa invece su processi elettrochimici che trasformano istantaneamente l'energia chimica in energia elettrica.

Nei motori a combustione interna o nei sistemi di produzione di elettricità che partono da fonti non rinnovabili, il processo di trasformazione energetico è indiretto "energia chimica-calore-lavoro".

Nelle celle a combustibile, invece, è presente un processo diretto. L'energia chimica contenuta nell'idrogeno viene, cioè, trasformata in lavoro direttamente all'interno delle fuel cells, e questo senza che ci siano parti in movimento.

Minori passaggi nel ciclo di trasformazione dell'energia comportano che le celle a combustibile siano la soluzione più efficiente.

Un altro motivo del successo di tale soluzione è che, mentre i motori tradizionali a combustione interna possono lavorare al massimo del rendimento ad un determinato intervallo di giri, peraltro molto ristretto, le fuel cells possono funzionare a rendimento elevato praticamente costantemente. Il rendimento di un motore termico è circa del 20% (benzina 18%, diesel 22%), mentre un motore elettrochimico a fuel cells di tipo PEM (di cui si parlerà più avanti) ha un'efficienza elettrica tra il 45% e il 55%.

Riutilizzando il calore prodotto si raggiungono valori dell'80-90%.

2. Componenti base

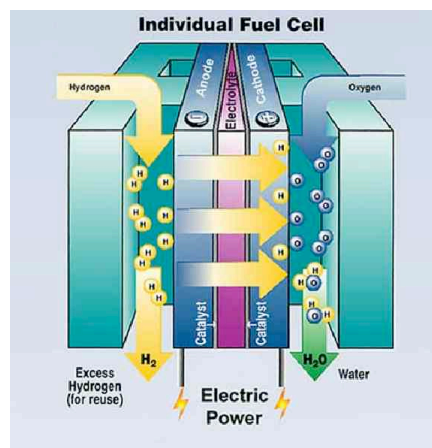


Fig. 17: funzionamento di una fuel cell

Una cella a combustione ha una struttura a strati, i due piatti, sono lamine costituite da conduttori a struttura porosa che fungono da anodo e catodo.

Lo strato sottile catalizzato, posto nella faccia più interna dei piatti, coincide con l'elettrodo ed è il luogo dove avvengono le reazioni base.

Nella maggior parte di esse, infatti, presso l'anodo vengono prodotti elettroni dell'idrogeno utilizzando un catalizzatore.

Essi reagiscono a livello del catodo con l'ossigeno e con gli ioni di idrogeno che provengono dall'anodo attraverso un materiale interposto.

Questo materiale deve essere un elettrolita e ha la proprietà di poter essere attraversato da alcuni tipi di ioni, di essere impermeabile alle cariche elettroniche (altrimenti il rendimento della cella risulterebbe più basso) e possibilmente di essere poco sensibile alla presenza di CO_2 che tende ad avvelenarlo.

L'elettrolita può essere un acido se si presenta in forma liquida (presenta ioni liquidi) oppure un materiale elettrolitico o polimerico nel caso sia solido.

Essendo un elettrolita di questo tipo di facile gestione la ricerca si sta orientando in questa direzione.

Il catalizzatore è un'altra componente essenziale della fuel cell: è necessario per quelle celle che lavorano a temperature relativamente basse (60-100°C) perché in questo caso l'energia non è sufficiente all'innesco della reazione ad una velocità adeguata.

Il catalizzatore viene realizzato in Platino (molto costoso), in Rutenio e in Palladio e il suo impiego evita la generazione di residui che potrebbero far degenerare gli elettrodi se l'idrogeno non fosse perfettamente puro.

3. Funzionamento

I principali parametri che caratterizzano il funzionamento di una cella sono la temperatura, le caratteristiche chimiche dell'elettrolita e il materiale di cui è fatto l'elettrodo.

Per far sì che la cella lavori a lungo e in modo ottimale è necessario assicurarsi che vengano tenuti sotto controllo la corrosione degli elettrodi, eventuali depositi indesiderati su di essi, l'impermeabilità agli elettroni dell'elettrolita.

Quando l'idrogeno dall'esterno viene introdotto nella cella, si attiva la produzione di ioni e di elettroni nella zona di contatto tra anodo ed elettrolita.

Si originano così due flussi che terminano entrambi al catodo.

Uno legato al movimento degli elettroni che avviene attraverso il filo conduttore che collega gli elettrodi e che instaura una corrente elettrica capace di alimentare un'utenza più o meno grande.

Un altro legato al movimento di ioni H^+ attraverso l'elettrolita e verso il catodo.

Sul catodo avviene la seconda parte della reazione di ossidoriduzione: gli elettroni si combinano coi cationi di idrogeno che hanno attraversato l'elettrolita e una certa quantità di ossigeno fornito all'esterno, generando l'acqua.

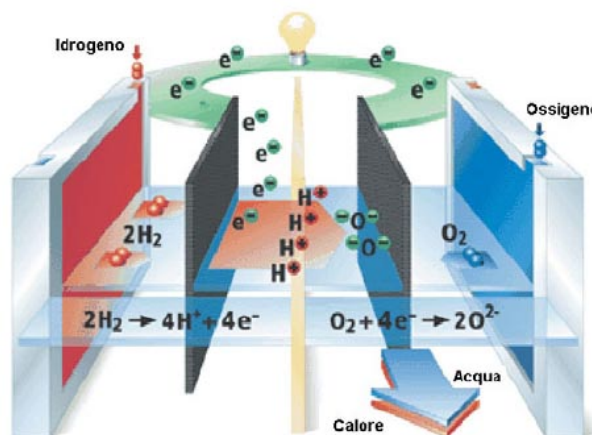
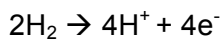


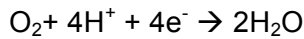
Fig. 18: funzionamento e reazioni fuel cell

All'anodo quindi si ha:



anodo: idrogeno . ione idrogeno + elettroni

Al catodo:



catodo: ossigeno + elettroni + ioni idrogeno → acqua

In corrispondenza dell'anodo e del catodo si avranno dei potenziali elettrici detti rispettivamente: "anodico" e "catodico", che dipendono dalle reazioni sopra descritte.

La differenza dei due potenziali fornisce il valore della tensione disponibile teoricamente ai capi della cella, però tale caratteristica non dipende solo dalla natura delle reazioni, ma anche da fattori che interessano la struttura degli elettrodi e le proprietà chimiche dei materiali che vengono usati nelle celle.

Una cosa importante è la parzializzazione (modulazione della potenza richiesta).

Nelle celle a combustibile avviene in funzione della corrente richiesta dall'utilizzatore.

Se la potenza necessaria è elevata i flussi di ioni sono maggiori e le reazioni sono mantenute attive.

Se la richiesta di potenza è nulla le reazioni non hanno luogo e non c'è consumo di combustibile.

Il vantaggio è che l'efficienza della reazione non varia di molto parzializzando la potenza richiesta.

4. Tipologie di fuel cells

La classificazione più comunemente adottata per le celle a combustibile è quella che le distingue in base al tipo di elettrolita utilizzato.

L'impiego di una famiglia piuttosto di un'altra dipende dalle condizioni operative e dalle applicazioni.

Le celle a combustibile possono essere raggruppate in sei famiglie:

1. Ad elettrolita alcalino (A-FC Alkaline Fuel Cell)
2. A membrana polimerica a scambio protonico (PEM-FC Proton Exchange Membrane)
3. Ad alimentazione diretta di metanolo (DM-FC Direct Methanol Fuel Cell)
4. Ad acido fosforico (PA-FC Phosphoric Acid Fuel Cell)
5. A carboni fusi (MC-FC Molten Carbonate Fuel Cell)
6. Ad ossidi solidi (SO-FC Solid Oxide Fuel Cell)

4.1. Fuel cells ad elettrolita alcalino (A-FC)

Le fuel cells alcaline operano a temperature fra 60 e 120°C.

Si tratta della stessa famiglia di quelle usate nei programmi spaziali della NASA.

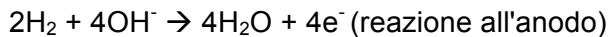
Come elettrolita usano idrossido di potassio (KOH) in soluzione nell'acqua.

La concentrazione dell'idrossido nella soluzione varia dal 33% per le fuel cells alcaline operanti a 80-90°C fino all'85% per alcune operanti a 250°C.

L'elettrolita si trova allo stato liquido e quindi viene trattenuto da una matrice leggera che solitamente è di amianto.

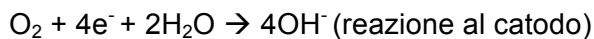
Lo ione mobile è l'idrossido OH⁻, che reagisce all'anodo con l'idrogeno proveniente dall'alimentazione producendo acqua e rilasciando elettroni.

La reazione è la seguente ed avviene grazie alla presenza all'anodo di un materiale catalizzatore, solitamente platino:



Gli elettroni così prodotti all'anodo si dirigono al catodo e qui si combinano con l'ossigeno (che viene fornito) e con l'acqua presente nell'elettrolita alcalino.

Tale reazione forma altri ioni OH⁻ come segue:



L'anodo e il catodo sono elettrodi porosi a base di nichel e grafite.

I materiali catalizzatori possono essere: Platino, Argento, Oro e Palladio.

Le reazioni avvengono nella zona di contatto fra elettrodo, elettrolita e gas (fase liquida, solida e gassosa).

VANTAGGI E SVANTAGGI

Le celle alcaline funzionano bene anche con una quantità piccola di catalizzatore e hanno buoni rendimenti.

Il limite principale è, però, la necessità che come combustibile sia utilizzato idrogeno puro e come comburente ossigeno puro: questo evita la degenerazione dell'elettrolita ma la rende una soluzione poco utilizzabile a livello veicolare.

Se l'ossigeno, infatti, reagisse con l'anidride carbonica, essa reagirebbe con gli ioni OH⁻ formando ioni carbonato e portando al blocco la cella.

4.2. Fuel cells con elettrolita a membrana polimerica a scambio protonico (PEM-FC)

Le celle PEM, così come le alcaline, sono state applicate per la prima volta nelle imprese spaziali (missione Gelmini).

Dalla fine degli anni '80 esse sono diventate oggetto di notevole interesse per le applicazioni nel campo della trazione elettrica veicolare.

Lavorano a bassa temperatura come quelle alcaline, ma in questo caso, l'elettrolita è allo stato solido. Si tratta di una membrana che permette il passaggio di ioni.

La membrana è semipermeabile: consente il passaggio degli ioni positivi, ma garantisce l'isolamento elettrico non facendo passare gli elettroni i quali vengono obbligati a percorrere la circuiteria esterna predisposta per trasferire l'energia elettrica prodotta dalle fuel cells al "carico".

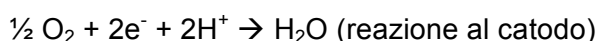
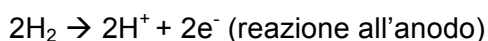
Il materiale che compone la membrana elettrolitica è il Nafion, un polimero derivato dal Teflon.

Le celle PEM lavorano a temperature tra gli 80 e i 100°C e in stack (cioè unite a pacco) arrivano anche a 250 kW di potenza, con rendimenti variabili da 60% a 80% se viene riutilizzato il calore generato sfruttando il meccanismo di cogenerazione.

Il funzionamento delle PEM si basa sul comportamento elettrolitico della membrana che funziona solo se impregnata di una precisa quantità di acqua ed è questa la problematica principale per questo tipo di cella, in quanto deve essere controllato attentamente l'apporto di liquido durante il funzionamento (umidificando l'idrogeno e l'aria introdotti) e deve essere evitata la situazione in cui l'acqua prodotta dalla reazione porti all'"annegamento" della membrana.

Il catalizzatore è il platino, depositato o tra gli elettrodi porosi o sulla faccia esterna della membrana.

Le reazioni sono:



VANTAGGI E SVANTAGGI

Le fuel cells a membrana polimerica richiedono solo idrogeno proveniente da un serbatoio o da un reformer on-board e aria ambientale.

Non richiedono l'aggiunta di liquidi corrosivi come accade, invece, per altre tipologie di celle.

E' necessario, però, un catalizzatore di platino, il quale comporta un aumento dei costi totali.

Esso, inoltre, è a rischio avvelenamento causato dalla CO, quindi è preferibile usare un idrogeno abbastanza puro per evitare l'uso di un reattore che rimuova il monossido di carbonio.

Le ricerche si stanno direzionando verso catalizzatori al platino/rutenio, più resistenti alla CO.

Le celle PEM sono molto leggere e vantano una potenza specifica maggiore rispetto alle altre fuel cells, per questo sono molto considerate per eventuali applicazioni in ambito automobilistico.

E' necessario, infine, che la membrana elettrolitica rimanga adeguatamente idratata mediante un sistema ausiliario di ridotte dimensioni.

4.3.Fuel cells ad alimentazione diretta di metanolo (DM-FC)

Anche questa famiglia di fuel cells è caratterizzata da una membrana polimerica come elettrolita ed il principio di funzionamento e' analogo a quello delle PEM.

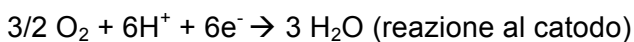
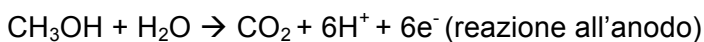
La differenza risiede nel fatto che esse sono alimentate direttamente con metanolo e non con idrogeno.

Questo tipo di celle è ancora in fase di sviluppo e funzionano tra i 60° e gli 80°C, valori interessanti per quanto riguarda le applicazioni sugli autoveicoli.

Per l'attivazione e il mantenimento delle reazioni che sono alla base di questo tipo di fuel cells, è necessario prevedere una quantità più elevata di materiale catalizzatore rispetto al caso delle PEM a idrogeno.

Di solito si adottano leghe di Platino e Ruterio.

Le reazioni sono:



VANTAGGI E SVANTAGGI

Il maggior vantaggio di questa soluzione è che la diffusione del metanolo è già buona, soprattutto negli Stati Uniti; dunque, non bisognerebbe aspettare la lenta creazione di una rete di distribuzione di idrogeno.

Le applicazioni sono variegata: non si parla solo di settore automobilistico ma anche del mondo dell'elettronica, poiché una cella singola produce un potenziale di 1,21 V, il che ben si adatterebbe a telefonini, computer, telecamere.

D'altro canto vi è la richiesta di quantità maggiori di catalizzatori, la produzione di CO come prodotto intermedio della reazione, che tende ad avvelenarle.

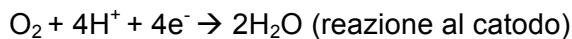
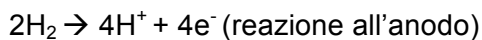
La produzione di CO₂, invece, pur essendo esigua, va controllata per non creare problemi ambientali e può essere ridotta del 20% mediante opportuni catalizzatori.

4.4. Fuel cells ad acido fosforico (PA-FC)

Le celle a combustibile ad acido fosforico sono presenti sul mercato dagli anni '60 ed il loro impiego prevalente è per la produzione di energia elettrica negli impianti stazionari.

L'elettrolita che agisce da conduttore degli ioni H^+ è una soluzione ad alta concentrazione (95%) di acido fosforico H_3PO_4 . Poiché tale soluzione è liquida si provvede a tenerla mediante una matrice di carburo di silicio che viene interposta tra due elettrodi di grafite. Le fuel cells ad acido fosforico operano ad una pressione variabile tra 1 e 10 bar e a temperature prossime ai $200^\circ C$ quindi sono considerate a media temperatura.

Le reazioni sono:



VANTAGGI E SVANTAGGI

Le celle ad acido fosforico sono adatte ad applicazioni stazionarie, anche se in alcuni casi sono state utilizzate per alimentare veicoli pesanti come gli autobus.

Raggiungono rendimenti dell'85% se viene sfruttata la cogenerazione recuperando il calore in eccesso. Altrimenti esso si aggira attorno ai 37 – 42%.

Risultano avere una buona durata e affidabilità perché sono meno sensibili all'avvelenamento da impurità presenti nei combustibili fossili.

A parità di peso e volume hanno, però, una potenza inferiore rispetto alle altre tipologie, per questo spesso risultano pesanti ed ingombranti, di conseguenza poco adatte all'uso su automobili.

A questo svantaggio va aggiunto poi il costo elevato degli elettrodi di platino che perdono, oltretutto, efficienza a contatto con CO o con composti a base di zolfo che potrebbero essere intrappolati nell'idrogeno.

Necessitano, poi, di un efficace sistema di raffreddamento e una buona gestione dell'acido.

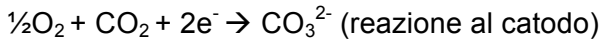
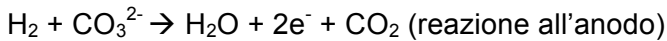
4.5. Fuel cells a carbonati fusi (MC-FC)

Nelle celle a carbonati fusi, l'elettrolita, è una miscela di sali alcalini come carbonato di litio, di sodio e di potassio che alla temperatura di funzionamento della cella ($600-800^\circ C$), costituiscono un sale fuso che può essere attraversato da ioni carbonato CO_3^{2-} .

Per trattenere la miscela di carbonati, allo stato liquido, si utilizza una matrice ceramica porosa come l'alluminio di litio.

I due elettrodi sono porosi e di solito l'anodo è costituito da nichel con il 10% di cromo mentre il materiale del catodo è l'ossido di nichel che contiene il 2% di litio per migliorare la conducibilità. Non serve un catalizzatore nobile poiché l'alta temperatura sostiene le reazioni elettrochimiche.

Tali reazioni sono:



All'anodo, oltre alla corrente elettrica e all'acqua si genera CO_2 .

Il funzionamento di queste fuel cells si basa, infatti, sulla produzione di ioni di carbonato che migrano nell'elettrolita fino all'anodo, ma essi si formano solo se alla reazione catodica partecipa anche la CO_2 .

La miscela carburante deve essere quindi formata da aria ed anidride carbonica.

VANTAGGI E SVANTAGGI

I costi di realizzazione sono contenuti grazie all'eliminazione di elettrodi in platino.

Queste celle sono immuni all'avvelenamento da CO che può essere, quindi, usato come combustibile.

L'elevata temperatura d'esercizio permette un processo di reforming interno che ricava idrogeno dal combustibile tradizionale senza un reformer esterno.

Lo sfruttamento del calore prodotto con cicli termodinamici o come fonte di riscaldamento, porterebbe il rendimento globale (65%) fino al 90%.

Queste celle hanno un'elevata flessibilità nell'utilizzo di composti di alimentazione e sono adatte alla generazione stazionaria di energia elettrica.

Lo svantaggio è la durata bassa.

L'elettrolita corrosivo e le temperature elevate accelerano l'usura delle componenti.

4.6. Fuel cells a ossidi solidi (SO-FC)

Queste celle utilizzano un elettrolita costituito da ossido di zirconio stabilizzato con ossido di ittrio e funzionano a temperature molto elevate, dell'ordine di 1000°C .

Questo è possibile grazie alla resistenza termica del materiale scelto come elettrolita.

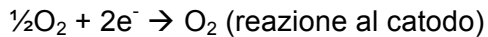
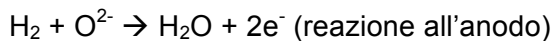
Le elevate temperature di funzionamento permettono di ottenere ottimi risultati dal punto di vista della generazione di energia elettrica ed evitano la necessità di ricorrere a catalizzatori.

Queste celle, inoltre, non contengono liquido e presentano solo due fasi: solida e gassosa.

Ciò si traduce nell'assenza di problemi di corrosione che invece sono presenti quando le reazioni avvengono in una zona in cui coesistono tre fasi.

L'anodo è costituito da un materiale composito ceramico-metallico fra ossido di zirconio e nichel poroso, mentre il catodo si basa su manganito di lantanio drogato con stronzio: $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$.

Le reazioni chimiche che hanno luogo nelle celle sono le seguenti:



Le fuel cells a ossidi solidi utilizzano come combustibile idrogeno e producono vapore acqueo all'anodo.

Quindi anche in questo caso è possibile accoppiare le celle ad un ciclo termodinamico per sfruttare il calore portando il rendimento a 70%, fino a 92% con la cogenerazione.

VANTAGGI E SVANTAGGI

Le celle non possono essere di materiali ferrosi a causa delle alte temperature. Sono d'obbligo materiali ceramici.

Il loro avvio è lento e sempre a causa del calore elevato sono richieste adeguate schermature di protezione per il personale che pregiudica il loro utilizzo su autoveicoli.

I vantaggi, d'altro canto, sono molti. Il rendimento è elevato e non necessitano di catalizzatori.

Possono, inoltre, usare gas naturale come combustibile di partenza ed usare il reforming all'interno del ciclo.

Per di più possono usare come combustibile il CO prodotto agli stadi intermedi della reazione senza rimanerne avvelenate.

Possono quindi usare gas ottenuti dal carbone. Ancora, si ha l'assenza di fenomeni come la corrosione e le impurezze presenti hanno una bassissima sensibilità.

I costi di produzione sono modesti e sono interessanti per le applicazioni stazionarie.

La ricerca sta cercando di sviluppare celle di questo tipo che lavorino a temperature più basse (800°C) per limitare i problemi di durata dei materiali.

L'energia prodotta sarebbe però minore e non sono ancora stati trovati i materiali in grado di far lavorare gli stack a queste temperature.

5. Considerazioni sulle diverse tecnologie

Le varie famiglie di celle si prestano ad essere impiegate per diverse applicazioni.

La potenza richiesta, i vincoli relativi alla disponibilità di combustibile e il fattore costi sono i principali elementi che determinano le scelte applicative. A questi si aggiungono i problemi riguardanti i materiali dei vari componenti.

Per le fuel cells a bassa temperatura si hanno minori problemi tecnologici e si possono impiegare materiali meno sofisticati.

Per facilitare le reazioni a tali temperature, si devono usare come catalizzatori dei metalli costosi come il platino.

Per le fuel cells a bassa temperatura di esercizio i rendimenti elettrici sono del 45-55%.

Il valore maggiore si ha nel caso delle celle alcaline che però richiedono idrogeno ed ossigeno puro.

Per tutte queste celle il calore prodotto dalla reazione è poco utilizzabile perché è disponibile ad un basso livello di temperatura.

Le celle a combustione, invece, grazie al recupero del calore, possono essere gestite in cogenerazione offrendo un ulteriore apporto di energia. In questo modo il rendimento raggiunge valori dal 70% fino al 90%.

Globalmente le fuel cells presentano molteplici pregi, come la capacità di coprire una vasta gamma di potenze elettriche sia in base alla tipologia, sia in base al numero di stack impiegati.

Si va dalle fuel cells a metanolo per piccoli apparecchi elettrici fino agli impieghi fissi da 1-10 MW, il tutto ad impatto ambientale nullo e lavorando con emissioni acustiche quasi assenti.

Non essendoci parti in movimento, la manutenzione diviene molto meno gravosa, se non nulla.

Forniscono, inoltre, rendimenti più elevati rispetto alle tradizionali fonti di energia, che fra l'altro restano insensibili alle variazioni di potenza richiesta a valle, offrendo ulteriormente la possibilità di riutilizzare il calore eccedente in cogenerazione.

I limiti di questa tecnologia stanno nel costo, che risulta più alto rispetto alle normali fonti energetiche, e nell'affidabilità.

Con l'aumento della domanda, però, i costi potenzialmente diminuiranno dalle 5 alle 6 volte in futuro.

6. Fuel cells PEM per le applicazioni veicolari

Lo sviluppo tecnologico delle fuel cells di tipo PEM è stato particolarmente rapido negli ultimi dieci anni.

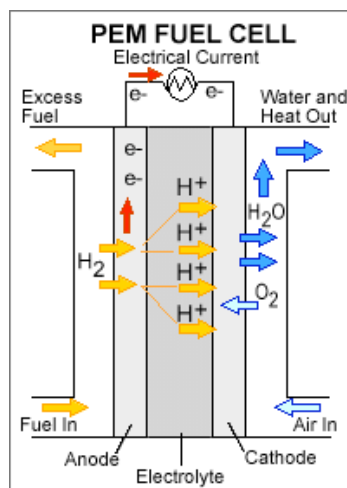


Fig. 19: funzionamento di una cella PEM

Il loro funzionamento dipende, oltre dalla membrana che ne costituisce il cuore, anche dagli altri componenti e dai materiali impiegati per realizzarli.

Le PEM sono le celle più indicate per l'applicazione veicolare.

Questo è confermato dal fatto che le varie case automobilistiche che hanno sviluppato prototipi di auto ad idrogeno hanno installato celle a combustibile di questo tipo.

6.1.Membrana polimerica

Per garantire il corretto funzionamento del sistema, la membrana polimerica impiegata nelle fuel cells PEM deve possedere le seguenti proprietà:

- Buona conducibilità dello ione H^+ (bassa resistenza al passaggio degli ioni) in modo che la reazione chimica all'anodo proceda senza difficoltà
- Attitudine a non trasportare ioni mobili di tipo diverso dallo ione H^+ , fondamentale per il funzionamento della cella
- Impermeabilità totale agli elettroni: non devono diffondersi attraverso la membrana
- Il polimero di cui è costituita la membrana non deve essere solubile all'acqua
- L'acqua deve poter diffondersi in modo omogeneo nel materiale polimerico della membrana per facilitare il passaggio degli ioni H^+
- La membrana non deve reagire chimicamente con gli ioni con cui viene a contatto per evitare fenomeni elettrochimici indesiderati
- Elevata inerzia chimica
- Fra la superficie della membrana e quelle interne dei due elettrodi deve esservi buon adattamento fisico: la superficie della membrana deve aderire perfettamente a quella dell'elettrodo
- La membrana opera ad una pressione da 1 a 5 bar ad una temperatura fra 60 e 90°C quindi deve avere una struttura stabile dal punto di vista meccanico e dimensionale
- La membrana deve avere un buon recupero funzionale e di conducibilità protonica anche dopo brevi periodi di disidratazione

6.1.1.La natura chimica della membrana

Lo spessore della membrana varia da 70 a 200 micron.

Il polimero che è stato sviluppato per essere utilizzato nelle celle PEM è chiamato Nafion e il punto di partenza per ottenerlo è il polietilene.

Per produrre il Nafion si parte dall'etilene per produrre successivamente il polietilene, dal quale, dopo il processo di perfluorazione, si ottiene il Teflon.

Quest'ultimo è un materiale caratterizzato da un legame tra carbonio e fluoro molto forte che gli conferisce particolari proprietà.

Esso è infatti molto resistente agli attacchi chimici ed è idrofobo, cioè espelle l'acqua in eccesso prodotta dalla reazione tra idrogeno ed ossigeno.

Tramite la solfonazione del Teflon si ottiene poi il Nafion, cioè si aggiunge alla catena principale del Teflon una catena laterale che termina con un gruppo solfonico SO_3H .

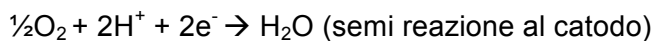
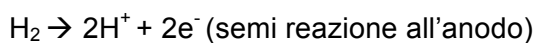
Il Nafion permette il solo passaggio di ioni H^+ impedendo il passaggio di altri ioni: la membrana è selettiva.

Il punto debole di questo polimero è che, utilizzando l'acqua, la sua temperatura non può superare i 100°C altrimenti l'acqua si trasforma in vapore e la membrana si dissecca e si rompe.

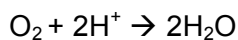
Si stanno quindi cercando altri polimeri che permettano il passaggio di ioni H^+ senza l'utilizzo dell'acqua.

6.2. Il catalizzatore e gli elettrodi

Le semi reazioni che avvengono nell'interfaccia elettrodo/membrana di una cella PEM alimentata con idrogeno ed ossigeno sono:



La reazione globale risulta:



Le reazioni prevedono però anche l'intervento di un catalizzatore solitamente di platino che accelera la reazione di dissociazione che, ad una temperatura di $60\text{-}90^\circ\text{C}$ avverrebbe troppo lentamente e che rende possibile la dissociazione dell'idrogeno ed il rilascio dei due elettroni.

L'innesco e l'attivazione delle reazioni all'anodo e al catodo avvengono in zone determinate della cella definite trifase poiché nelle celle a combustibile con elettrolita liquido nella zona di reazione sono presenti tre fasi: solida, liquida e gassosa.

La zona in cui avviene la reazione è definita strato attivo e ha dimensione di circa $10\ \mu\text{m}$ sia all'anodo sia al catodo.

Il Platino, catalizzatore è usato praticamente su tutte le celle PEM, viene distribuito sulla superficie degli elettrodi per velocizzare la reazione.

È depositato con particolari tecniche sopra i grani di carbone cercando di aumentare la superficie di reazione.

Oltre al Platino vengono depositati sulla superficie degli elettrodi altri metalli come il rutenio e il molibdeno che hanno la capacità di rendere la cella meno sensibile all'avvelenamento da parte della molecola di CO.

Il Platino, però, ha un costo molto elevato.

La ricerca sta, quindi, sperimentando nuovi materiali catalizzatori che possano abbattere il costo globale e aumentare magari le prestazioni.

6.3. Tecnologia costruttiva delle celle PEM

6.3.1. Metodo ad elettrodi separati

Lo sviluppo delle fuel cells PEM è legato al miglioramento continuo della loro metodologia costruttiva.

L'insieme di membrana, strato catalizzato e supporti-diffusori dei gas viene chiamato MEA (Membrane Electrode Assembly).

Per realizzare la MEA esistono diverse tecnologie.

La tecnologia ad elettrodi separati prevede che i piani di supporto, gli elettrodi e la membrana siano realizzati in modo totalmente indipendente fra loro e che vengano poi assemblati.

L'elettrodo è di grafite porosa sul quale vengono diffuse le particelle di platino e di carbone.

Nella parte non attiva l'elettrodo è protetto da un supporto conduttivo formato da tessuto di carbone.

Successivamente si provvede a detergere le superfici della membrana ed infine si accostano ad essa i due elettrodi e si pressa il tutto ad alta pressione e temperatura.

Lo spessore totale di un gruppo MEA è di circa 0,20-0,45 mm ovvero lo spessore di alcuni fogli di carta sovrapposti.

6.3.2. Metodo ad applicazione diretta

Questa seconda tecnologia costruttiva prevede che gli strati di catalizzatore vengano depositati direttamente sulla membrana polimerica piuttosto di depositarli sugli elettrodi.

La membrana viene quindi ricoperta da un inchiostro liquido contenente particelle di platino e di carbone. In seguito si riscalda la membrana per fissare il catalizzatore.

Questo metodo permette un collegamento migliore tra la membrana e gli elettrodi aumentando così i rendimenti elettrici della cella.

Agli elettrodi viene relegata quindi solo la parte di supporti rigidi che devono permettere il passaggio della corrente e dei gas.

6.3.3.MEGA

La tecnologia MEGA (Membrane Electrode Gasket Assembly) è una tecnologia apparsa recentemente sul mercato.

Nasce dalla necessità di risolvere problemi, come quello della tenuta tra la membrana polimerica e i piatti bipolari e dell'ottimizzazione delle interconnessioni fra più celle.

Le guarnizioni tradizionali implicano una certa perdita di superficie di membrana che ha un elevato costo. La tecnologia MEGA ha tre vantaggi: gestisce meglio la superficie della membrana rispetto alla MEA, l'assemblato è di più facile realizzazione e se la singola cella presenta un malfunzionamento è possibile sostituirla senza sostituire l'intero stack.

6.4.I piani di supporto

All'esterno di ciascuno dei due elettrodi è collocato un piano di supporto costituito da carta di carbone o tessuto di carbone.

I due piani di supporto, il cui spessore è di circa 150-250 μm , devono facilitare il passaggio degli elettrodi che si generano all'anodo e che fluiscono fino al catodo attraverso la circuiteria elettrica esterna alla cella.

Il materiale scelto per la loro realizzazione deve avere caratteristiche di elevata conduttività.

I piani di supporto devono essere porosi per permetterla diffusione dei due gas fino alla rispettiva zona di reazione. Servono anche a gestire opportunamente la quantità di acqua durante il funzionamento operativo della fuel cell, perché mantengono il giusto grado di umidità alla membrana.

Considerato che le celle PEM producono acqua al catodo, il loro piano di supporto deve anche facilitare l'uscita dell'acqua in eccesso in quella zona.

6.5.Le piastre collettrici

All'estrema superficie esterna di ogni piano di supporto dell'elettrodo è fissata una piastra che permette la corretta distribuzione del gas all'interno della cella e, nello stesso tempo, funge da collettore della corrente elettrica prodotta dalla cella.

Le due piastre sono realizzate con materiale leggero, resistente ed elettroconduttivo come la grafite.

Se la cella è una sola, è costituita dalle due piastre-elettro con la membrana in mezzo.

Se invece si tratta di uno stack (più celle impilate) le due piastre sono presenti solo alle estremità dello stack mentre tra una cella e l'altra sono interposti i piatti bipolari.

Le piastre collettrici hanno due funzioni:

1. Offrire un percorso per il flusso del gas: la superficie della piastra è dotata di scanalature che hanno la funzione di gestire il flusso dell'acqua

2. La piastra serve anche come collettore di corrente: gli elettroni prodotti dalla reazione all'anodo attraverso la relativa piastra, percorrono la circuiteria elettrica esterna e pervengono all'altra piastra del catodo.

6.6.Stack

Una singola fuel cell PEM che usa come combustibile idrogeno ed ossigeno ed opera alla temperatura di 80°C, rende disponibile un valore massimo di tensione di 1,16 V.

Quando si chiude il circuito la corrente comincia ad attraversarlo e la tensione cala secondo quella che viene chiamata curva di polarizzazione fino ad un valore finale di circa 0,2V.

La tensione misurabile ai capi di una cella dipende dalla quantità di corrente che essa eroga.

Per una densità di corrente di 0,6-0,7 A/cm² la tensione sarà di 0,6-0,8V.

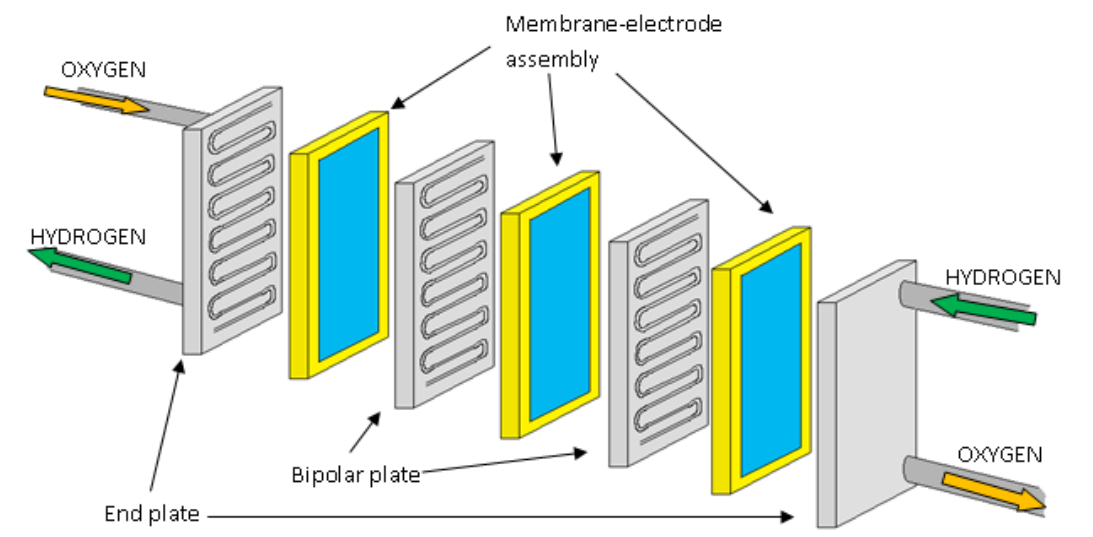


Fig. 20: schema costruttivo e funzionamento nel caso di stack

Se si calcola la potenza erogata dalla singola cella ($P=V \cdot I$) otteniamo una potenza di 0,49 W/cm².

Questo valore attualmente è aumentato fino a 0,7 W/cm².

Prendendo come riferimento il valore più basso si ottiene che una cella 12x12 cm eroga circa 70W.

La potenza assorbita da quasi tutti gli utilizzatori è più elevata di quella resa disponibile dalla singola cella, per questo motivo si ricorre all'utilizzo degli stack di celle che sono un insieme di celle collegate tra loro in serie.

La differenza di potenziale che si misura ai capi dello stack è pari alla somma delle singole differenze di potenziale.

La corrente che attraversa la singola cella è la stessa per ogni cella dello stack, allora la potenza totale è la potenza di una cella moltiplicata per il numero di celle, così è possibile raggiungere la quantità di potenza richiesta.

Nel caso automobilistico lo stack va dimensionato in funzione della potenza che si desidera.

Se si aumenta il numero di celle poste in serie lo stack tende a ingombrare nel senso della lunghezza, se si aumenta la superficie tende ad ingrossare.

L'effettiva potenza erogata da uno stack dipende dalle condizioni di funzionamento dell'auto ad idrogeno.

Una volta scelto uno stack di potenza adatto, in relazione al grado di ibridazione scelto, bisogna tener conto delle condizioni operative che non sono mai ideali.

Nel normale funzionamento del veicolo esistono dei transitori (accelerazioni, frenate) durante i quali il punto di equilibrio delle celle non è quello previsto in sede teorica che possono provocare danni alla membrana.

Per prevenire l'inconveniente si può scegliere di sofisticare il sistema di controllo del veicolo per gestire al meglio la potenza erogata dallo stack in ogni condizione oppure di integrare nel sistema di trazione alcuni moduli-batteria o supercondensatori che entrano in azione quando la richiesta di energia elettrica a valle del sistema a fuel cells tenderebbe a spostare il funzionamento dello stack dal suo punto di equilibrio.

6.7.1 piatti bipolari

Per collegare le celle in serie si utilizzano i piatti bipolari i quali legano l'anodo di una cella con il catodo dell'altra in modo da fare arrivare l'ossigeno al catodo e l'idrogeno all'anodo senza che i due gas possano mescolarsi.

Devono oltretutto condurre l'elettricità per garantire il collegamento in serie delle varie celle e devono occuparsi anche dell'allontanamento dell'acqua in eccesso e del raffreddamento delle celle stesse.

I piatti bipolari sono costruiti con materiali leggeri: grafite o polimero. I materiali devono avere un peso specifico basso perché lo stack non diventi troppo pesante.

6.8. Balance of plant

Per il suo funzionamento uno stack di fuel cells richiede di essere dotato di una serie di sistemi ausiliari che si occupino di funzioni di servizio come: la gestione del flusso del gas, dell'acqua e il controllo della temperatura.

Questo insieme di sistemi viene chiamato Balance of Plant o Bop (perdite d'impianto).

Poiché tale sistema necessita di energia per funzionare il rendimento globale diminuisce e scende da valori compresi tra 55-60% a valori tra il 45-50%.

6.9. Il sistema a fuel cells completo per impieghi veicolari

La configurazione di un impianto a fuel cells dipende dalle esigenze di potenza e di autonomia del veicolo e dalle scelte costruttive legate ai costi e agli ingombri.

Il tipico layout di un sistema di generazione di potenza elettrica a fuel cells PEM a idrogeno per impieghi veicolari è costituito in questo modo: al centro c'è il cuore del sistema costituito dall'insieme delle singole celle assemblate fra loro (stack).

L'idrogeno di norma è contenuto nei serbatoi speciali di bordo.

Il combustibile scelto come base di partenza viene trasformato in un gas ad altissima concentrazione di idrogeno mediante il processo di reforming.

Naturalmente quando l'idrogeno sarà disponibile sulla rete stradale, il reformer di bordo non servirà più.

Lo stack di celle a combustibile, per funzionare, richiede anche ossigeno al catodo, per cui è necessaria la presenza di uno specifico sottosistema in grado di fornirlo, devono inoltre essere presenti due sistemi di condizionamento della potenza elettrica, uno per portare la tensione in uscita dallo stack a valori più elevati, l'altro per la trasformazione della corrente continua in corrente alternata (inverter).

E' anche necessario il monitoraggio continuo del funzionamento dello stack di fuel cells e dell'intero sistema per garantire la sicurezza operativa e la sua durata nel tempo.

L'impianto richiede un certo numero di sensori che rilevano le avarie o il malfunzionamento delle sottoparti ed un supervisore elettronico, gestito da un software, per il controllo generale del sistema.

Infine va ricordato che le fuel cells PEM producono di continuo acqua calda che deve essere eliminata e il calore va smaltito oppure può essere recuperato per preriscaldare il reformer o per riscaldare l'abitacolo del veicolo a idrogeno.

L'impianto fuel cells + sistemi ausiliari deve quindi essere anche dotato di un sofisticato sistema di controllo che integri tutte queste funzioni di servizio.

VANTAGGI E SVANTAGGI DEGLI STACK DI CELLE PEM

Vantaggi:

- L'elettrolita polimerico è solido quindi ostacola il trafilamento dei gas
- Non ci sono problemi di corrosione dovuti ad acidi
- La cinetica della reazione all'anodo è rapida
- Buona resistenza strutturale della membrana
- La potenza erogata è elevata in rapporto alla superficie
- Tempi ridotti per la partenza a freddo

Svantaggi:

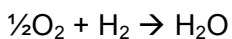
- Necessità di membrane sofisticate come elettrolita costose
- Non è possibile usare un combustibile diverso dall'idrogeno molto puro
- Le membrane diventano instabili se si superano i 100°C
- Alcuni materiali impiegati hanno un costo molto elevato (platino)
- Difficile gestione dell'acqua prodotta e dell'umidificazione della membrana

7.L'energia prodotta dalle fuel cells PEM

Per ricavare l'energia che è possibile estrarre da una qualsiasi reazione simile a quella che avviene in una cella a combustibile si ricorre all'energia libera di Gibbs.

La variazione di questa energia si traduce nell'energia che si può estrarre da una cella.

In una PEM la reazione completa è:



La funzione di Gibbs è definita dalla relazione:

$$G = H - TS$$

G = energia libera di Gibbs; H = entalpia; T = temperatura espressa in Kelvin; S = entropia.

L'energia di Gibbs riferita ad una mole di composto è:

$$g_f = h_f - Ts$$

Per calcolare l'energia estraibile dalla reazione si utilizza la variazione di energia libera di Gibbs, cioè la differenza tra l'energia dell'acqua prodotta e quella dell'ossigeno e dell'idrogeno di partenza.

Nel caso di una cella PEM la variazione di energia libera di Gibbs è data da:

$$\Delta G_f = \Delta G(\text{prodotto}) - \Delta G(\text{reagenti})$$

e se ci si riferisce ad una mole di acqua si usa:

$$\Delta g_f = \Delta g_{\text{H}_2\text{O}}(\text{prodotti}) - \Delta g(\text{reagenti})$$

Nell'ipotesi che le perdite elettriche siano nulle si può pensare che la variazione di energia libera di Gibbs si trasformi in energia elettrica $W_{el} = \Delta g_{f H_2O}$.

Poiché l'energia elettrica si può esprimere anche come $W_{el} = E_{rev} * (-2F)$ dove E_{rev} sta per la differenza di potenziale tra i due elettrodi in condizioni ideali e $-2F$ è la carica ottenuta da una mole di idrogeno (ogni mole di idrogeno libera due elettroni).

Possiamo ricavare da queste due relazioni la tensione ideale tra i due elettrodi di una cella:

$$E_{rev} = -W_{el}/2F = -\Delta g_{H_2O}/2F$$

Se la cella lavora ad una temperatura di 80°C il $\Delta g_{f H_2O} = -228,2$ KJ/mole.

Sostituendo nella precedente formula il valore di $\Delta g_{f H_2O}$ e il valore di un Farad ($F = 9,6484 \times 10^4 C$) otteniamo una d.d.p pari a 1,18V.

Il rendimento energetico della cella, visto come rapporto tra energia ricavata $\Delta g_{f H_2O}$ e l'energia messa a disposizione dal combustibile Δh_f è quindi in questo caso:

$$\eta_{entot} = \Delta g_{f H_2O} / \Delta h_f = 0,80$$

Questo risultato è la conseguenza delle perdite entropiche $T\Delta s$.

Si può inoltre definire un altro rendimento chiamato rendimento ideale di cella che rappresenta il rapporto fra l'energia elettrica ideale che si potrebbe ottenere dalla cella e tutta l'energia resa disponibile dall'idrogeno, al netto delle perdite entropiche:

$$\eta_{ideale} = 2F * V_{ideale} / Q_{H_2} * pci_{H_2} = 1,16/1,18 = 0,98$$

dove il prodotto $2 * F * V_{ideale} = -\Delta g_{f H_2O}$, Q_{H_2} è la quantità di idrogeno che alimenta la cella pci_{H_2} è il potere calorifico inferiore dell'idrogeno.

Quando il circuito viene chiuso e la cella viene messa in funzione, la tensione cala da 1,16V con circuito aperto fino a 0,8V (il valore di tensione calcolato teoricamente è 1,18v mentre quello disponibile nella pratica è 1,16V).

Viene quindi definito un rendimento di cella come il rapporto tra tensione realmente erogata in condizioni reali e la tensione a circuito aperto:

$$\eta_{cella} = V_{reale} / V_{ideale} = 0,8/1,16 = 0,7$$

Il valore di 0,8V è la conseguenza di diversi fattori: innanzitutto all'anodo non arriva idrogeno perfettamente puro e l'ossido di carbonio contenuto reagisce col platino diminuendo la superficie

attiva; al catodo poi arriva aria anziché ossigeno puro; ulteriori perdite sono dovute ai sistemi che umidificano l'idrogeno e l'aria per mantenere umida la membrana.

Durante il funzionamento nascono poi altri fenomeni di irreversibilità che variano al variare dell'intensità di corrente prodotta.

L'andamento dei parametri di funzionamento risulta quindi come il grafico sotto riportato (curva di polarizzazione) che è stato prodotto sperimentalmente.

La caduta di tensione nella curva di polarizzazione dipende da 4 fattori:

- Caduta di tensione per attivazione
- Caduta di tensione per corrente interna e diffusione dei gas nell'elettrolita
- Caduta chimica
- Caduta di tensione dovuta alla variazione di concentrazione dei reagenti

La caduta di tensione per attivazione è causata da reazioni non desiderate che avvengono agli elettrodi e che possono provocare variazioni chimiche sulla superficie degli stessi come ad esempio fenomeni di assorbimento dei reagenti gassosi.

Può quindi accadere che sia necessaria una certa tensione per far sì che gli ioni si stacchino dall'elettrodo dove si sono formati; questo fenomeno provoca la caduta di tensione.

La caduta di tensione per corrente interna e diffusione dei gas nell'elettrolita è dovuta al fatto che una piccola parte di H₂ ed elettroni attraversino la membrana e vadano a reagire direttamente sul catodo senza che l'idrogeno abbia emesso i due elettroni.

Questo è equivalente ad una perdita di due elettroni nel circuito esterno e quindi anche una perdita di tensione.

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

La caduta di tensione dovuta alla variazione di concentrazione dei reagenti si manifesta soprattutto per elevati valori di corrente.

In queste condizioni i reagenti ed i prodotti diffondono negli elettrodi con una velocità insufficiente rispetto alla velocità di reazione e di formano quindi dei gradienti di concentrazione che determinano una caduta di tensione.

Il rendimento totale di uno stack diventa quindi il prodotto tra diversi rendimenti:

$$\eta_{\text{stack}} = \eta_{\text{ideale}} * \mu_{\text{comb}} * \eta_{\text{cella}} * \eta_{\text{bop}}$$

dove μ_{comb} è il coefficiente di utilizzazione del combustibile ovvero il rapporto tra la quantità utilizzata e quella fornita e η_{bop} è il rendimento dei sistemi ausiliari cioè il rapporto tra la quantità di energia utilizzabile (al netto dell'energia assorbita dagli ausiliari) e l'energia prodotta.

Il vantaggio delle fuel cells consiste nel poter trasformare l'energia chimica direttamente in energia elettrica senza passare attraverso un ciclo termodinamico intermedio.

Nel caso di una cella PEM che opera a 80°C si può stimare un rendimento globale dell'intero stack stimando i vari rendimenti e poi moltiplicandoli fra loro.

La tensione fornita dalla cella in condizioni di lavoro è 0,8V contro 1,16V di tensione a circuito aperto. Il rendimento della cella è quindi:

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

Bisogna poi stimare la frazione di combustibile utilizzato μ_{comb} che solitamente è del 95%.

Questo valore è dovuto al fatto che una piccola parte di idrogeno viene persa per trafile e che non tutta reagisce all'anodo.

La stima più difficile da effettuare è quella dovuta alle perdite di energia causate dai sistemi ausiliari.

Questi sistemi sono necessari per far funzionare le celle e per regolare però assorbono una parte di energia prodotta dalle celle stesse. I sottosistemi principali che compongono il sistema ausiliario sono:

- Sistema di gestione dell'idrogeno (questo sistema comprende anche il reformer se l'idrogeno è prodotto a bordo del veicolo)
- Sistema di gestione dell'aria e dell'acqua
- Sistema di condizionamento della potenza elettrica
- Sistema di recupero del calore sviluppato dalle celle
- Sistema di regolazione e controllo dell'aria al catodo ed eventuale compressione

Questi sottosistemi possono variare a seconda delle esigenze delle celle; per esempio se l'idrogeno che alimenta la cella è stivato nel serbatoio del veicolo non servirà un reformer per produrlo mentre in caso si utilizzasse un altro combustibile il reformer sarebbe necessario e bisognerebbe valutare l'energia che esso assorbe.

Mediamente un sistema ausiliario (bop) ha un rendimento che si aggira attorno all'80%.

Il rendimento globale di uno stack $\eta_{\text{stack}} = \eta_{\text{ideale}} * \mu_{\text{comb}} * \eta_{\text{cella}} * \eta_{\text{bop}}$ diventa quindi:

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

Nelle normali condizioni il rendimento di una cella PEM oscilla tra il 48% e il 55%.

E' interessante sottolineare come questi rendimenti, sebbene lontani dall'unità, sono più che doppi rispetto ad un moderno motore a combustibile interna.

In caso di utilizzo stazionario delle celle per la produzione di energia, il rendimento può arrivare anche a valori prossimi al 70% se si recupera il calore prodotto.

CAPITOLO 5

Applicazioni veicolari dell'idrogeno

1.1 motori termici ad idrogeno

Il modo più semplice per utilizzare l'idrogeno in ambito veicolare è, senza alcun dubbio, quello di utilizzarlo negli attuali motori a combustione interna con l'aggiunta di modifiche opportune, un po' come già accade per la conversione a metano o a gpl per un'automobile.

Gli unici interventi sarebbero rimappare la centralina motore per adattare la pressione di iniezione e altri parametri di accensione del gas e prevedere un sistema di sensori che evitino l'autocombustione in fase di aspirazione.

Vanno, inoltre, eliminati gli accorgimenti che creano turbolenze in camera di combustione, ricercate nei motori tradizionali ma non desiderata per quelli ad idrogeno, così risulterebbe possibile semplificare la progettazione dei pistoni e della testata motore, componenti molto costosi.

Altri vantaggi rispetto ai normali motori sono:

- Il vasto range di infiammabilità. Oltre alle miscele stechiometriche (35:1) possono essere infiammate miscele molto magre (180:1) che garantiscono minori emissioni nocive, un risparmio di carburante, una combustione completa e ad una temperatura minore in camera di combustione. Di conseguenza il rendimento diventa più costante
- Una bassa energia di ignizione che permette una accensione rapida
- Una temperatura di autoaccensione molto elevata che permette di aumentare il rapporto di compressione del motore, aumentando quindi il rendimento del ciclo teorico e reale
- Una velocità di fiamma della combustione molto elevata come pure la conducibilità termica. La trasformazione si avvicina in questo modo alla combustione isocora del ciclo ideale
- Un'elevata diffusività che implica una maggiore miscelazione con l'aria comburente

2. La soluzione a fuel cells

I veicoli ad idrogeno sono mossi dall'elettricità prodotta dalle fuel cells, ma di norma la loro architettura di trazione è ibrida, a bordo può essere presente anche un certo numero di batterie.

La potenza viene gestita dal controllo elettronico interfacciato ad un motore elettrico che trasforma la corrente in energia meccanica che muove le ruote.

Come nelle automobili normali il guidatore dosa la velocità del veicolo interagendo con il sistema di controllo mediante il pedale dell'acceleratore.

Questa soluzione è molto adattabile, ad esempio si possono avere veicoli ad idrogeno molto compatti e adatti all'uso cittadino e berline in grado di avere autonomia analoghe a quelle attuali o ancora autobus o veicoli per il trasporto merci.

Se esistesse una rete distributiva per l'idrogeno sarebbe possibile già oggi viaggiare su veicoli silenziosi, messi in movimento da un propulsore non inquinante e poco ingombrante.

Questi veicoli avranno un sistema ibrido fuel cells/batterie per gestire i transitori, in altre parole le frenate e le ripartenze.

Le fuel cells, infatti, lavorano bene a carichi costanti ma soffrono i transitori e quindi vengono interfacciate a delle batterie da un sistema automatico di controllo.

Lo schema di interfacciamento viene chiamato "powertrain".

2.1.Load leveller

Quando la potenza elettrica fornita dalle fuel cells è di poco prevalente rispetto a quella fornita dalle batterie, la configurazione ibrida fuel cells/batterie si definisce "load leveller".

L'energia delle batterie viene utilizzata quando sono necessarie buone coppie di spunto come nei transitori di avviamento del veicolo, nelle fasi di accelerazione o salita.

Per avere un ingombro contenuto, si cerca di adottare batterie compatte ad alta energia specifica. Spesso si fa in modo che le fuel cells vengano interfacciate alle batterie per assicurarne la ricarica. In questo caso sono le batterie che forniscono in prevalenza la corrente per la trazione. In generale, nei veicoli ad idrogeno, si cerca di evitare il collegamento diretto tra le fuel cells e il controllo del motore elettrico.

Le celle a combustibile rendono meglio quando funzionano in condizioni stazionarie, cioè senza brusche variazioni di regime. Interporre le batterie tra le fuel cells e il controllo del motore elettrico permette di allungare la vita dello stack.

Nella configurazione ibrida fuel cells/batterie "load leveller" il sistema a fuel cells assicura l'autonomia in modo che il veicolo possa essere utilizzato per il tempo necessario mentre il pacco di batterie si incaricherà di seguire i transitori.

2.2.Range extender

In questo caso le fuel cells forniscono un'aliquota minore della potenza elettrica complessiva di bordo, mentre la maggior parte della potenza utilizzata dal motore elettrico è fornita dalle batterie. La soluzione "range extender" è adottata nel caso in cui i contributi energetici da parte dello stack di fuel cells siano minori di 25%.

"Range extender" significa "sistema che aumenta l'autonomia".

In questa configurazione le fuel cells hanno soprattutto la funzione di caricare la batteria per garantire maggiori percorrenze al veicolo. Questo, per esempio, è il caso di veicoli elettrici di dimensioni più grandi come van, concepiti originariamente a batterie e che grazie alle fuel cells possono aumentare il numero di chilometri percorribili oppure, a parità di autonomia, avere un ingombro del pacco batterie minore.

2.3.Full power

Per l'impiego dei veicoli fuori città, dove la velocità media è più elevata ma costante, è preferibile una configurazione a fuel cells "diretta" detta anche "full power".

In questo caso sono le fuel cells che provvedono a fornire tutta la potenza elettrica al veicolo mentre le batterie servono per alimentare gli ausiliari di bordo e per il recupero di energia in frenata.

3.Confronto fuel cells e motori termici ad idrogeno

Nel caso delle fuel cells l'efficienza parte da un valore elevato (circa 80%) che poi scende all'aumentare della temperatura.

L'efficienza di un ciclo termico della combustione è poco soddisfacente alle basse temperature e interessante solamente alle temperature molto alte.

Questo va a scontrarsi con i vincoli tecnologici che impediscono di raggiungere tali temperature nei limiti di fattibilità e di costo del progetto.

Gli organi in movimento, inoltre, dissipano molta energia in attriti.

Mentre le fuel cells hanno emissioni nulle i motori a combustione ad idrogeno emettono composti azotati Nox pericolosi per la salute.

I motori termici ad idrogeno hanno il vantaggio che possono essere applicabili in tempi più celeri eliminando da subito emissioni di monossido di carbonio e di anidride carbonica, ma la soluzione più interessante è senza dubbio quella delle fuel cells.

4.La parte elettrica del veicolo a fuel cells

Vista dall'esterno un'auto a idrogeno e fuel cells non è molto diversa dai normali veicoli a benzina o gasolio.

I prototipi costruiti dalle case automobilistiche si basano quasi sempre su un modello della loro gamma nel quale il sistema di trazione a benzina e' stato sostituito da quello a fuel cells.

Solo da qualche anno c'e' la tendenza a realizzare veicoli progettati ex novo, concepiti per ospitare sistemi di trazione ad idrogeno.

Si tratta di "concept car" innovative che nascono con la giusta impostazione strutturale per sfruttare totalmente le opportunità derivanti dalla libertà di disposizione dei componenti consentita dal sistema fuel cells-motore elettrico.

Il posizionamento dei vari sottosistemi può essere qualsiasi, ciò si traduce in un'interessante opportunità per conferire al veicolo maggiore abitabilità e caratteristiche di guida innovative.

Un caso interessante è quello dell'AUTOonomy®, un modello di auto molto avanzato realizzato dalla General Motors.

Si tratta di una concept car progettata per funzionare interamente a fuel cells.



Fig. 21: AUTOmomy di GM

Prevede un pianale standard contenente tutti gli apparati per la trazione: le bombole di ossigeno, lo stack a fuel cells per la generazione della potenza elettrica, gli ausiliari e i controlli.

I motori elettrici sono quattro, sistemati all'interno delle ruote ottenendo un risparmio di spazio impensabile in una normale auto.

L'interfaccia con l'utente è drive-by-wire, ossia vi è la totale assenza di organi meccanici o idraulici e ogni cosa, dal volante ai freni, è azionato da potenziometri ed impulsi elettrici che offrono minor peso, ingombro inferiore, e tempo di risposta istantanei.

Quando si guida un veicolo elettrico a idrogeno a fuel cells la prima cosa che si nota è l'assoluta silenziosità.

Dentro al cofano troviamo:

- Il sistema a fuel cells
- Un motore elettrico
- Il controllo del motore elettrico
- Un numero di batterie che varia in base alla potenza necessaria e che vengono ricaricate direttamente dalle fuel cells e in parte dalle frenate a recupero
- Uno o più serbatoi di idrogeno o di combustibile (in questo caso vi sarà un reformer on-board per la generazione di idrogeno)

4.1.Motore elettrico

I veicoli a fuel cells ed in generale tutti quelli elettrici possono usare principalmente due tipi di motori elettrici: quelli a corrente continua (CC o DC) oppure a corrente alternata (CA o AC).

In entrambi i casi la velocità di rotazione è direttamente proporzionale alla tensione applicata ai capi del motore.

La coppia dipende dai valori di corrente ed è solitamente maggiore rispetto ai motori a combustione interna, garantendo spunti da fermo.

La potenza generata va da poche centinaia di watt fino a qualche kW: per le vetture pensate per percorsi extraurbani si hanno valore tra 15 e 90 kW, per gli autobus 100 – 250 kW.

4.1.1. Motori a corrente continua

Un motore a corrente continua può funzionare a valori della tensione compresi fra 48 e 192 Volt. Questo tipo di motore gira grazie alla commutazione continua del suo campo magnetico, per mezzo di un collettore costituito da lamelle molto vicine fra loro che striscia sulle “spazzole” del motore.

Per superare il valore limite, allo scopo di far girare il motore più velocemente, si ricorre al motore di tipo “brushless”, ossia senza spazzole.

4.1.2. Motori a corrente alternata

Il motore a corrente alternata è alimentato da una tensione trifase il cui valore è compreso tra 48 e 240 Volt.

Rispetto ai motori a corrente continua più controllabili e permettono di recuperare energia dalle frenate semplicemente lavorando al contrario e senza bisogno di apparati esterni.

Hanno, però, un costo maggiore.

La scelta di adottare un motore elettrico a corrente continua piuttosto che uno a corrente alternata dipende da diversi fattori:

- Costo
- Prestazioni richieste al veicolo
- Tipo di impiego a cui è destinato

4.1.3. Motori “in wheel”

Quando un veicolo nasce già concepito per la trazione elettrica si può prevedere di inserire un motore in ogni ruota.



Fig.22: esempio di motore “in wheel”

Ogni ruota può così effettuare un giro completo attorno al proprio asse e permette movimenti al veicolo inusuali come gli spostamenti laterali e in diagonale.

Un secondo vantaggio è l'eliminazione quasi totale delle perdite dovute alla trasmissione meccanica.

Questa soluzione oltre a massimizzare i rendimenti del veicolo permette anche di recuperare spazio utile a bordo.

4.2.Sistemi di controllo

Un sistema di controllo ha diverse funzioni:

- Adeguare la potenza del motore elettrico alle esigenze della guida fornendo la giusta coppia alle ruote e la velocità più adatta per l'impiego ottimale del veicolo
- Commutare la tensione di alimentazione dei motori elettrici per assicurare il corretto funzionamento del motore in ogni condizione
- Controllare la corretta trasformazione dell'energia elettrica in energia meccanica
- Interfacciarsi con il sistema di guida
- Gestire il recupero di energia meccanica disponibile in frenata per trasformarla in energia elettrica per la ricarica delle batterie

Un buon sistema di controllo per motori elettrici deve modulare la potenza fornita in uscita.

Ciò sarebbe possibile nei motori a corrente continua tramite un insieme di contatti in grado di inserire/disinserire diverse sezioni di batteria.

La regolazione sarebbe però a "gradini" e la guida risulterebbe discontinua. Più efficiente è il controllo tramite un sistema detto "chopper".

Il componente analogo per motori a corrente alternata è detto "inverter", che dovrà inoltre trasformare la corrente continua in uscita da batterie e fuel cells in corrente alternata alla tensione adeguata.

La soluzione migliore dal punto di vista del rendimento è studiare commutatori ad hoc per uno specifico motore a fuel cells. Esso può infatti assorbire fino al 10% della potenza erogata dallo stack.

4.3.Le batterie

I veicoli ad idrogeno e fuel cells sono stati concepiti per assicurare maggiore autonomia al veicolo elettrico classico riducendo gli ingombri dei pacchi-batteria tradizionali.

Le batterie possono essere di vario tipo secondo i materiali che vengono usati per la loro costruzione.

4.3.1.Batterie al piombo-gel

Queste batterie sono economiche rispetto alle altre, ma obsolete in quanto a prestazioni. Per questo stanno per essere quasi definitivamente abbandonate.

Gli svantaggi di questo tipo di batterie sono:

- Capacità limitata: un pacco batterie composto da 20 moduli offre ad un'automobile medio-piccola un'autonomia in ciclo urbano di 60-80 km
- Peso elevato
- Ingombro
- Ricarica lenta
- Bassa durata
- Costo comunque alto anche se inferiore ad altre tecnologie

Ad esempio, per un'autonomia di 60-80 Km nel ciclo urbano di una city-car con un motore elettrico da 15 kW, sono necessari una ventina di moduli, per un peso di 500 Kg e ingombro di 90 litri.

Ogni modulo costa circa 60€ ed offre 0,84 kW, quindi il costo della potenza installata è 70€/kW.

I tempi di ricarica vanno dalle 4 alle 10 ore.

La carica di queste batterie va portata sotto al 20% prima di effettuare una ricarica, altrimenti si ha una decadenza della vita, che al massimo è di 2-3 anni o

400 cicli di carica/scarica completi.

4.3.2. Batterie NiMH

Le batterie al NiMH (nichel idruri di metallo) forniscono una maggiore energia, una durata che può arrivare a 6 anni (1500-2000 cicli di carica/scarica) e hanno un ingombro del 30% inferiore delle batterie piombo gel, pur avendo un costo simile.

4.3.3. Batterie agli ioni di litio

Le batterie agli ioni di Litio sono le più promettenti oggi e sono interessanti in campo automobilistico ma anche per le tecnologie portatili (cellulari, notebook, lettori mp3, ecc...).

Offrono un'elevata energia specifica, possono sopportare un alto numero di cicli carica-scarica anche parziali, e non soffrono dell'effetto memoria.

La casa automobilistica Tesla ha utilizzato un pack di 6831 batterie agli ioni di litio già presenti sul mercato per la sua auto completamente elettrica, la Tesla Roadster.

Ogni batteria è un cilindro di 18 mm di diametro e 65 di altezza per un totale di 112 litri di volume e 450 Kg.

L'autonomia dichiarata è di 400 Km, comunque questa tecnologia pare avere margini ancora maggiori di sviluppo. Esse sono state usate anche dalla Ferrari nella monoposto Formula 1 del 2009, denominata F6, per recuperare energia in fase di frenata.

4.3.4. Batterie Zebra

Le batterie Zebra, note anche come “batterie al nichel – cloruro di sodio”, sono prodotte dalla ditta svizzera MES-Dea, particolarmente adatte alle applicazioni automobilistiche, poiché caratterizzate da elevate prestazioni ed ingombri contenuti.

Sono state testate su una Renault Twingo provvista di una batteria da 18 kWh dal peso di 180 Kg che consente di avere un'autonomia di 120-140 Km con velocità massima di 120 Km/h.

Al contrario delle batterie agli ioni di litio, però, lavorano ad alte temperature (250°C).

Questo fattore aggiunto alla scarsa commercializzazione ne rende difficile lo sviluppo.

5. Confronto economico fra propulsione elettrica e benzina

Il costo dell'elettricità in Italia è variabile tra 0,10 – 0,18 €/kWh.

Per caricare un pacco di batterie che garantisca ad un propulsore di 15 kW un'autonomia di 70 – 90 km, il costo è di circa 1€. La spesa per chilometro calcolata su questi dati è di 0,01€.

Prendiamo in considerazione una piccola utilitaria a benzina.

Essa potrebbe fare, ad esempio, 15 km con un litro di carburante, che in media costa 1,8 €/l.

Si ha, cioè, un costo a km di 0,12 € senza considerare i materiali di consumo (olio, revisione delle componenti in movimento soggette ad usura) e che il prezzo della benzina sarà sicuramente soggetto ad ulteriori crescite.

Nel caso del motore elettrico, però, bisogna calcolare anche il costo delle batterie (nel caso trattato circa 2000 €) e che il pacco batterie garantisce una durata di circa 40000 km.

Si ottiene una spesa su unità chilometrica di 0,06€, che rimane interessante.

Il vero ostacolo per la diffusione di veicoli elettrici sono i tempi di rifornimento che vanno dalle 5 alle 10 ore contro un tempo dell'ordine del minuto per rifornirsi di benzina.

L'autonomia, inoltre, difficilmente raggiunge i 300-400 km.

Sotto quest'ottica le fuel cells diventano interessanti poiché garantiscono: minori ingombri, pesi, rifornimenti, durata, autonomia, tutto ciò ad emissioni zero e sfruttando l'elevata efficienza dei motori elettrici.

6. Approccio “well-to-wheels”: confronto di efficienza tra veicoli a fuel cells e a combustione interna

L'approccio “well-to-wheels” permette di effettuare un confronto energetico fra veicoli ad idrogeno e quelli dotati di motori a combustione interna.

Consiste nel prendere in considerazione tutto quello che succede, in termini di efficienza, dall'estrazione della materia prima da cui derivano i diversi combustibili fino alla conversione in trazione dell'energia.

Questo approccio, per semplicità, viene suddiviso in due sottosistemi, chiamati “well-to-tank” e “tank-to-wheels”.

Nella prima categoria, detta anche “upstream”, viene eseguita l'analisi sull'efficienza energetica dalla produzione dei carburanti fino allo stoccaggio.

Nella seconda, chiamata “vehicle”, si esamina quello che succede a bordo del veicolo con attenzione particolare alle modalità di utilizzo dei combustibili per ogni sistema di trazione disponibile sul mercato.

Essendo equivalente a due sistemi in serie il rendimento globale è dato da:

$$\eta(\text{totale}) = \eta(\text{dal pozzo al serbatoio}) * \eta(\text{dal serbatoio alle ruote})$$

I rendimenti sono uguali al rapporto fra energia utile in uscita ed energia in ingresso.

Lo stesso ragionamento vale considerando le potenze ragionando per unità di tempo.

6.1.Upstream

Nell'analisi “upstream” i sottoprocessi presi in esame sono:

- Estrazione e/o produzione della sorgente di energia primaria dalla quale si ottiene il combustibile
- Trasporto e stoccaggio del combustibile primario fino al luogo di raffinazione/lavorazione
- Produzione del combustibile adatto alla trazione
- Trasporto, stoccaggio e distribuzione del combustibile di trazione

Il primo step dell'analisi consiste nel calcolo delle perdite avute durante la produzione dei combustibili.

Per ogni singolo combustibile viene determinato il valore percentuale del potere calorifico dissipato per portarli, a partire dall'estrazione, fino al serbatoio dell'auto.

Per quanto riguarda l'idrogeno, la produzione allo stato gassoso è molto più conveniente dal punto di vista del rendimento rispetto a quello liquido.

Ad incidere negativamente sono i processi necessari per portarlo ad alta pressione e a temperatura prossima allo zero assoluto, ma comunque si può ottenere una grande energia specifica.

La produzione centralizzata è più efficiente perché permette un'efficienza del processo maggiore.

Il vantaggio della produzione localizzata consiste nelle minori spese di trasporto e di compressione poiché l'idrogeno prodotto è più vicino all'utenza e risulta avere una maggiore pressione a fine ciclo.

Le efficienze complessive sono quindi molto simili, ma la soluzione localizzata offre migliori prospettive future.

Risulterebbe, infatti, più semplice sviluppare una rete di distribuzione con questo metodo.

6.2.Vehicle

Nell'analisi "vehicle" si prendono invece in considerazione le dispersioni di energia dei vari sottoinsiemi necessari al funzionamento del veicolo.

Si possono distinguere due apparati principali: quello che genera energia destinata alla propulsione e quello che lo trasforma in energia meccanica destinata alla trazione.

Vengono considerati i processi di trasformazione del combustibile, ed i rendimenti di motore e trasmissione nei diversi casi.

Il rendimento del motore a combustione interna è scarso a causa delle tante trasformazioni di energia che avvengono, delle grandi dispersioni termiche, degli attriti.

Il motore elettrico è invece dotato di un elevato rendimento, penalizzato da quello delle fuel cells, ma nel complesso esso è comunque elevato rispetto a quello tradizionale.

7.Veicoli ad idrogeno prodotti

Dalla seconda metà degli anni '90 quasi tutte le case automobilistiche hanno cominciato ad attivare programmi di sviluppo riguardanti i veicoli ad idrogeno e fuel cells.

Per ora, essi, non possono essere venduti al pubblico anche perché non esiste ancora una rete di distribuzione dell'idrogeno.

Poiché i veicoli sono ancora a livello di prototipi, per ora hanno costi proibitivi e sono sperimentati sotto stretto controllo dei tecnici delle aziende produttrici.

Dal punto di vista economico sono state studiate speciali formule finanziarie per incentivare le amministrazioni pubbliche a testare queste vetture.

In Canada, a Vancouver, sono regolarmente in circolazione autobus di linea ad idrogeno, lo stesso vale per numerosi taxi in Inghilterra. In Italia, nelle città di Torino e di Milano è stato inaugurato nel novembre 2004 un progetto per l'esercizio sperimentale di autobus a idrogeno ad emissioni zero.



Fig.23: autobus ad idrogeno

Tra le varie macchine ad idrogeno dobbiamo considerare quelle che usano l'idrogeno nei motori a combustione interna, che possono funzionare sia con i combustibili fossili sia con l'idrogeno.

Questa soluzione, decisamente meno inquinante rispetto ai motori a combustione interna alimentati da combustibili fossili, potrebbe essere il primo passo verso l'adozione delle auto a fuel cells.

7.1. Idrogeno per i motori a combustione interna

I migliori risultati, tra le vetture che usano l'idrogeno per alimentare il motore a combustione interna, sono stati ottenuti dalla BMW che ha realizzato un motore V-12 che può essere alimentato sia a benzina che a idrogeno: Hydrogen 7.

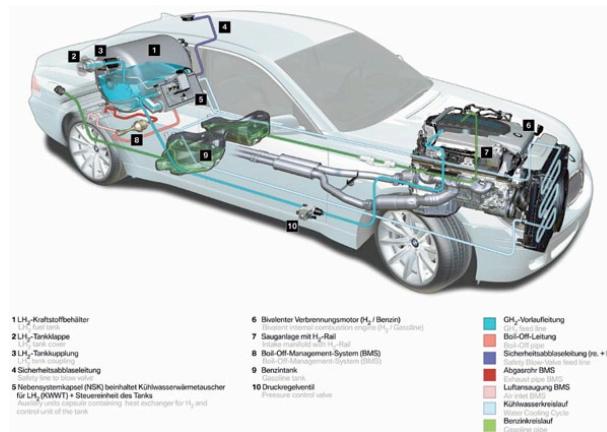


Fig. 24: BMW Hydrogen 7

Hydrogen 7 è una berlina con un motore a 12 cilindri e cilindrata di 6000 cm³, che sviluppa 191 kW/260 CV.

Questi valori permettono un'accelerazione da 0 a 100 km/h in 9,5 s e una velocità massima limitata elettronicamente a 230 km/h.

Per usufruire della maggiore autonomia possibile, quest'auto oltre ad avere un serbatoio per il combustibile fossile da 74 litri ha, per immagazzinare l'idrogeno, una bombola mantenuta alla temperatura -253°C (temperatura alla quale l'idrogeno presenta la maggiore densità possibile), per un totale di 8 kg di idrogeno.

L'autonomia è di circa 200 km se alimentata ad idrogeno, di 500 km se alimentata a benzina.

Anche Mazda ha un suo prototipo, il modello RX8, con un'autonomia ad idrogeno attorno ai 200 km, avvicinandosi così al valore della Hydrogen7.

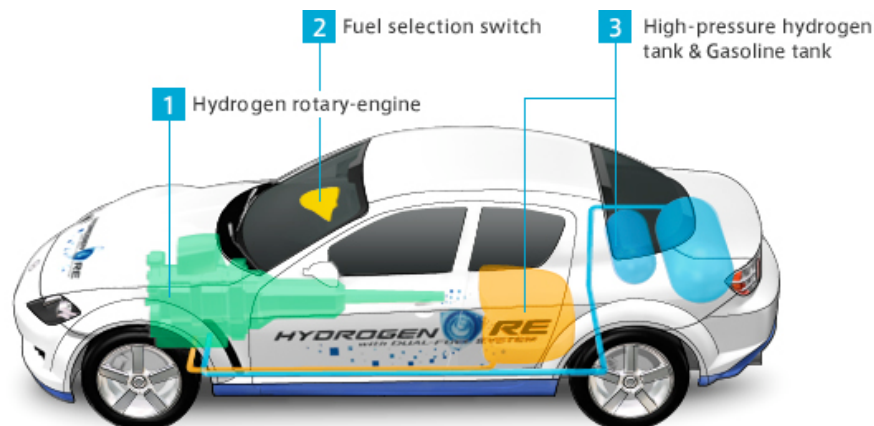


Fig. 24: Mazda RX8

La differenza tra i due veicoli è il metodo di stoccaggio dell'idrogeno: Mazda usa idrogeno stoccato in fase gassosa con bombole da 350 bar collocate nel bagagliaio. La BMW, invece, usa idrogeno liquido con tecnologie criogeniche.

Anche la Ford ha realizzato dei prototipi bi-alimentati come la Focus C-Max H₂ICE alimentata ad idrogeno.



Fig. 25: Ford Focus C-Max H₂ICE

Sono assemblati sistemi di sicurezza e sensori che permettono l'adattamento alla tecnologia differente del serbatoio combustibile.

Il motore è diverso rispetto alla versione a benzina, la batteria è stata spostata dal vano motore a sotto il sedile posteriore.

Questo prototipo usa idrogeno gassoso compresso in tre serbatoi a pressione di 350 bar con un capacità complessiva di 119 litri cioè 2,75 kg di idrogeno che garantiscono un'autonomia di 200 km.

E' presente anche un compressore che permette di ottenere prestazioni simili alla versione a benzina comprimendo l'aria di aspirazione e aumentando la massa della miscela del carburante nella camera di combustione.

Durante la compressione l'aria viene riscaldata e poi raffreddata ed inviata poi nel motore dove si combina con l'idrogeno nei cilindri in percentuale variabile in base alle esigenze.

L'utilizzo dell'idrogeno nei normali motori a combustione interna non è ad impatto zero, però non comporta l' emissione di anidride carbonica, solo di una piccola quantità di NOx.

Il rendimento è comunque basso rispetto all'uso di una cella a combustibile ed è questo il vero svantaggio.

E' necessario modificare un motore di questo tipo per essere alimentato ad idrogeno.

7.2. Idrogeno per alimentare le celle a combustibile

Anche de i veicoli a fuel cells hanno una maggiore complessità dell'impianto e il costo superiore, tra i prototipi troviamo:

Honda FCX Clarity

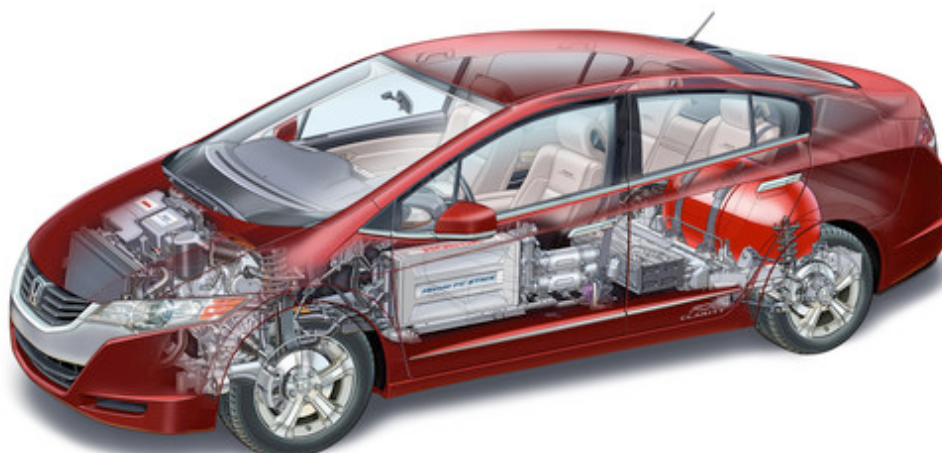


Fig. 26: Honda FCX Clarity

Honda circa dieci anni fa propose due prototipi di auto a celle a combustibile, la FCX – V1 (a idrogeno) e la FCX – V2 (con reformer di metanolo).

Montano una batteria agli ioni di litio compatta ed efficiente, posta sotto il sedile posteriore ed eroga una potenza di 288 V.

E' usata per recuperare l'energia prodotta durante i processi di frenata e decelerazione: con la questa frenata "rigenerativa" è possibile recuperare fino al 57% di energia dissipata dalla frenata. La batteria funziona poi parallelamente allo stack di celle per alimentare il veicolo nelle fasi di ripresa.

La FCX è alimentata da un motore elettrico sincrono a magneti permanenti con coppia di 256 Nm e potenza di 100 kW/134 CV che permette di raggiungere la velocità massima di 160 km/h.

Il motore viene alimentato dalle fuel cells, la cui unità è disposta nel tunnel centrale tra i sedili anteriori.

Nelle prime due generazioni l'idrogeno e l'aria fluivano all'interno delle fuel cells in senso orizzontale, ora invece il flusso è verticale in modo da sfruttare la forza di gravità per asciugare più efficacemente l'acqua che rimane dopo il processo chimico ottenendo una produzione di energia più costante e la possibilità di adottare dei condotti di flusso più sottili del 17%.

Quest'auto vanta un'autonomia di 460 km.

Mercedes Classe B F-CELL



Fig. 27: Mercedes Classe A F-Cell



Fig. 28: Mercedes Classe B F-Cell

La Mercedes Classe B F-CELL andrà a sostituire la precedente Classe A F-CELL che era stata presentata nel 2004 ed impiegata poi da oltre 100 collaudatori in Giappone, Singapore, Stati Uniti ed Europa.

Mercedes continua ad impiegare le sue monovolume nella ricerca sulle celle a combustibile perché il pianale rialzato di Classe A e Classe B sono perfetti per l'alloggiamento dei componenti che non hanno ancora raggiunto un livello di miniaturizzazione tale da essere adottati su pianali di dimensioni più piccole.

Tutto è disposto nel vano motore e sotto il pavimento, in modo da non sacrificare troppo lo spazio a bordo o la capacità di carico.

Le prestazioni della Classe B sono molto interessanti: il motore elettrico ha una potenza di 100 kW (136 CV) e una coppia di 290 Nm contro gli 87 CV e 210 Nm della A F-CELL.

Con la nuova tecnologia dello stack di fuel cells da 80 kW, l'auto ha un'autonomia di 400 km e una velocità massima di 170 km/h.

L'idrogeno è immagazzinato in serbatoi in materiale composito allo stato gassoso e alla pressione di 700 bar (nella A F-CELL era di 350 bar).

Vengono stivati in tutto 4 kg di idrogeno. Il tempo necessario al rifornimento di idrogeno è stato ridotto a soli 3 minuti che è simile al rifornimento delle automobili a motore tradizionale.

I miglioramenti rispetto alla generazione precedente sono dovuti anche al sistema di recupero di energia in frenata e alle nuove batterie al litio con potenza di 1,4 kWh.

Fiat Panda Hydrogen



Fig. 29: Fiat Panda Hydrogen

E' una vettura a fuel cells sviluppata dal Centro Ricerche Fiat, azionata da un motore elettrico erogante 60 kW di potenza massima e disposto anteriormente, alimentato da uno stack di celle a combustibile chiamato "Nuvera" collegate in serie e allocate sotto il pianale.

L'idrogeno stivato on-board si trova alla pressione di 350 bar in un serbatoio in materiale composito sotto il pianale della vettura.

Il pieno, di 68 litri, si può fare in meno di 5 minuti, con una autonomia garantita di 200 km.

Gli spazi interni sono praticamente gli stessi della versione normale.

La velocità massima raggiungibile è di 130 km/h con un'accelerazione da 0 a 50 km/h in 7 secondi.

Nel 2007 è stata iniziata una fase dimostrativa che dovrebbe poi sfociare in piani più ampi, in accordo con enti pubblici.

General Motors Hydrogen 4

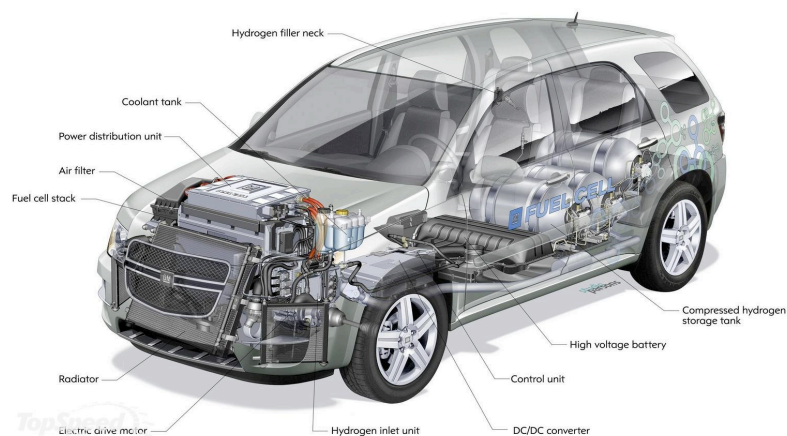


Fig. 30: General Motors Hydrogen 4

La Hydrogen 4 è un'auto a celle a combustibile basata su una piattaforma di serie, quella della Chevrolet Equinox.

Rispetto al modello di derivazione, presenta un pianale rialzato per accogliere il sistema di produzione ad idrogeno.

Le dimensioni sono elevate per un'auto a 4 posti soltanto: la lunghezza è di 4,80 metri, la larghezza di 1,81 e l'altezza di 1,76. La velocità massima è 160 km/h.

Le celle a combustibile erogano una potenza di 93 kW.

Il motore elettrico è anteriore, come la trazione, ed eroga 73 kW/100 CV continui e una coppia massima di 320 Nm.

E' dotata di 3 serbatoi di idrogeno allo stato gassoso ad altissima pressione (700 bar), realizzati in materiale composito e contenenti 4,2 kg (cioè 67 litri) di gas per un'autonomia di 320 km.

Una batteria al NiMH da 1,8 kWh supporta le fuel cells in fase di accelerazione e accumula l'energia recuperata dal motore elettrico in fase di decelerazione.

Durante lo sviluppo della precedente generazione, la HydroGen3, i tecnici si erano accorti che stoccare idrogeno liquido a -253°C era fisicamente impossibile.

Nonostante un isolamento ottimale esisteva comunque uno scambio termico con l'esterno e nel giro di pochi giorni l'idrogeno passava allo stato gassoso, fuoriusciva dal serbatoio e il veicolo si ritrovava ad avere meno carburante a disposizione.

Da qui derivano i tre serbatoi ad alta pressione usati sulla HydroGen4. I serbatoi sono realizzati in fibra di carbonio.

General Motors Sequel



Fig. 31: General Motors Sequel

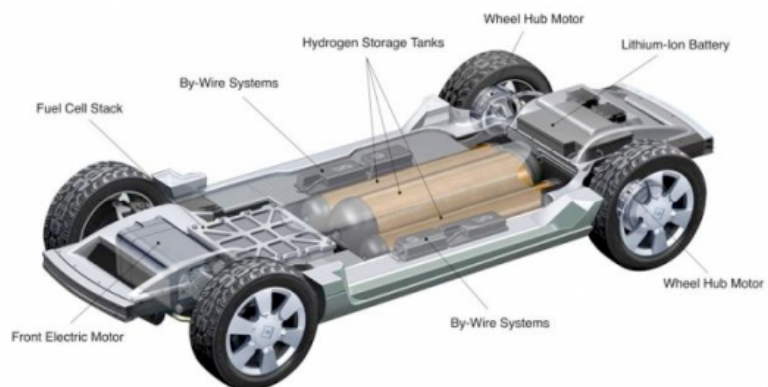


Fig. 32: skateboard Sequel

La Sequel, prodotta da General Motors, è un prototipo di auto alimentata ad idrogeno dotata di tre motori elettrici.

La potenza necessaria per mettere in movimento la vettura è fornita da un motore elettrico trifase a corrente alternata montato trasversalmente sull'assale anteriore e da due motori elettrici trifase a corrente alternata montati all'interno del mozzo delle ruote posteriori.

E' un'auto trasformabile poiché è caratterizzata da un telaio modulare intercambiabile. La Sequel utilizza un sistema di "guida per filo" (drive-by-wire), che permette la connessione e la sconnessione di varie plance di comandi. Ha un'autonomia di 500 km ed è stata presentata al North American International Auto Show del 2005, e all'esposizione di auto a Ginevra. Questo veicolo può accelerare da 0 a 100 km/h in meno di 10 secondi. Fornisce, inoltre, un ottimo controllo della trazione su fondo accidentato, nevoso o ghiacciato. Le batterie hanno la funzione di fornire il surplus di energia elettrica necessario ai tre motori elettrici durante l'accelerazione e hanno anche la funzione di recuperare l'energia in frenata o in decelerazione. Esse sono batterie agli ioni di litio. La particolarità di quest'auto è la struttura innovativa in cui c'è la presenza di uno "skateboard" facilmente divisibile dalla carrozzeria che contiene lo stack di fuel cells, i sistemi di alimentazione dell'idrogeno e dell'aria, i sistemi di distribuzione della corrente elettrica e i serbatoi dell'idrogeno compresso.

Ford Focus FCV Hybrid



Fig. 33: Ford Focus FCV Hybrid

Ha una configurazione full power, cioè nella maggior parte delle modalità di guida il nuovo stack di fuel cell Ballard Mk 902 da 92 CV (68 kW) assicura l'unica fonte di energia elettrica per la propulsione della Ford Focus FCV.

Un pacco batterie integra la potenza. Lo stack di celle a combustibile pesa solo 96 kg e funziona con idrogeno gassoso.

La batteria 216 volt non serve solo per l'avviamento dell'intero sistema, ma assicura anche una spinta aggiuntiva durante l'accelerazione.

Ogni volta che il guidatore richiede una rapida accelerazione, il sistema di gestione dell'energia di Ford Focus FCV entra in modalità "boost", inserendo la batteria in parallelo con le fuel cells per fornire altri 18 kW (25 CV).

Lo stack è allocato sotto i sedili, mentre il motore elettrico e la tecnologia di controllo, compreso il sistema di recupero di energia in frenata, sono sistemati nel vano motore.

Suzuki SX4-FCV



Fig. 34: Suzuki SX4-FCV

La Suzuki SX4-FCV è caratterizzata da eccellenti performance grazie all'unione tra una cella a combustibile di origine GM e alte prestazioni, un serbatoio di idrogeno da 700 bar sviluppato dalla stessa Suzuki e un efficace sistema di recupero dell'energia a condensatore, leggero e compatto, che immagazzina energia in frenata e la usa per ridurre il carico sulla cella durante la fase successiva di accelerazione.

Hyundai Tucson IX FCEV



Fig. 35: Hyundai Tucson IX FCEV

Tucson ix FCEV è la variante a idrogeno della ix35.

Grazie ai due serbatoi di idrogeno a 700 bar di pressione, la Tucson ix FCEV può vantare un'autonomia pari a 650 km, uno dei migliori tra gli odierni prototipi a fuel cells.

Il 95% della componentistica di questo evoluto prototipo è stata prodotta in Corea e il volume degli organi che compongono il sistema di celle a combustibile è stato ridotto del 20%.

I consumi sono pari all'equivalente di 31 km/l di benzina e la velocità massima della Tucson ix FCEV è di 160 km/h.

CAPITOLO 6

Conclusioni

Non è facile capire cosa accadrà in futuro.

Sicuramente, oggi, viviamo in un mondo la cui economia ruota attorno al petrolio.

Sappiamo bene che la disponibilità di questa risorsa è in continua diminuzione mentre il suo costo continua ad aumentare.

Cresce anche la preoccupazione riguardante gli aspetti ambientali: continuando a consumare petrolio, si immette anidride carbonica nell'atmosfera con conseguenze terribili per l'uomo e per l'ambiente.

E' necessario iniziare a percorrere nuove strade basate su energie alternative, anche se occorrerà attendere ancora qualche tempo per una reale "conversione".

Sicuramente, tra le molte alternative, l'idrogeno rappresenta la scelta più promettente.

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.

E' compito della ricerca svolgere il suo ruolo fondamentale, ottenere prodotti sempre migliori dal punto di vista della semplicità costruttiva, dei costi, dell'efficienza, dell'affidabilità e della flessibilità operativa.

Il passaggio a questo nuovo tipo di combustibile richiede tempo e ha bisogno di superare diversi ostacoli:

- E' necessario realizzare impianti di produzione e distribuzione di idrogeno su larga scala
- Le case automobilistiche devono mettersi in gioco ridefinendo l'intera linea di veicoli. I prezzi delle nuove auto saranno più costose a causa dei costi sostenuti in ricerca e sviluppo, quindi servono investimenti considerevoli
- I produttori di carburanti sono i primi ad opporsi al passaggio all'idrogeno, gelosi della propria economia
- Deve aumentare la sensibilizzazione e la fiducia della gente verso questa nuova fonte di energia pulita

Il passaggio alle tecnologie ad idrogeno, in campo veicolare, comporterà un cambiamento dell'idea di auto: design innovativi, nuovi metodi costruttivi e confort di marcia.

Per lanciare queste auto "ad impatto zero" sul mercato e' necessario che siano migliori di quelle a motore termico, offrendo consumi e costi ridotti, prestazioni migliori e autonomie maggiori.

E' qui che la ricerca deve svolgere il suo ruolo fondamentale nell'ottenere prodotti sempre migliori dal punto di vista della semplicità costruttiva, dei costi, dell'efficienza, dell'affidabilità e della

flessibilità operativa.

Il raggiungimento di prestazioni così elevate, però, è ancora lontano ed è per questo motivo che le case automobilistiche oggi preferiscono soluzioni più immediate con motori a combustione interna che costituiscono una scelta più facile da diffondere e che si adatta bene per applicazioni ibride dove, oltre all'idrogeno, si possono bruciare all'interno del motore altri combustibili facilmente reperibili, come la benzina.

Le fuel cells, invece, rappresentano la trazione del futuro, quando i combustibili fossili non saranno più disponibili e l'energia sarà ricavata esclusivamente per mezzo di fonti rinnovabili.

In conclusione andare ad idrogeno non è un'utopia, ma quando diventerà realtà dipenderà dalle decisioni politiche e ambientali che consentiranno lo sviluppo della ricerca, sia teorica che applicata.

BIBLIOGRAFIA

- Enzo Rossi, “Andare ad Idrogeno”, MEDIA 3000, Italia 2006
- R. A. Michelin – A. Munari, “Fondamenti di Chimica per Ingegneria”, CEDAM Padova 1996
- Zanini Filippo, “Il nostro futuro è l’idrogeno”, relatori Mirto Mozzon, Rino Michelin, tesi di laurea triennale in ingegneria gestionale, Università degli studi di Padova, a.a. 2009-2010
- Baldisserotto Giulia, “Idrogeno: valutazione economica dell’introduzione di questa risorsa nelle politiche energetiche”, relatori Mirto Mozzon, Rino Michelin, tesi di laurea triennale in ingegneria gestionale, Università degli studi di Padova, a.a. 2011-2012
- Zuin Mattia, “I veicoli ad idrogeno e fuel cells per un mondo libero e pulito”, relatori Mirto Mozzon, Rino Michelin, tesi di laurea triennale in ingegneria gestionale, Università degli studi di Padova, a.a. 2011-2012
- <http://www.hydrogencarnow.com>
- <http://www.energie-rinnovabili.net>
- <http://www.evworld.com>
- <http://www.linde-gas.it>
- <http://www.global-hydrogen-bus-platform.com>
- <http://www.ener2g.com>
- <http://it.wikipedia.org>