



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI BARI

FACOLTA' DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E
NATURALI

CORSO DI LAUREA DI I LIVELLO IN FISICA

TESI DI LAUREA IN FISICA

*Produzione di idrogeno da FER, stoccaggio e
utilizzo: stato dell'arte*

Relatore:

Prof. Franz NAVACH

Controrelatore:

Dr. Giuseppe BRUNO

Laureando:

Nicola MAFFEI

ANNO ACCADEMICO 2010/2011

a Mara

Indice

Introduzione.....	pag 1
Situazione energetica mondiale	2
Fonti fossili	3
Fonti energetiche rinnovabili	9
Capitolo 1 – Economia dell'idrogeno.....	pag 11
1.1 Impatto ambientale	12
1.2 Attuali impieghi dell'idrogeno	12
Capitolo 2 – Produzione.....	pag 14
2.1 Attuali tecnologie di produzione dell'idrogeno	14
2.1-1 Elettrolisi	14
2.1-2 SMR	16
2.1-3 Ossidazione parziale non catalitica di idrocarburi	17
2.1-4 Gassificazione del carbone	17
2.1-5 Gassificazione e pirolisi delle biomasse	18
2.2 Progetti ENEA	20
2.2-1 Produzione di energia elettrica tramite accumulo di calore	21
2.2-2 Produzione di idrogeno con cicli termochimici	25
2.3 Eolico	31
2.4 Tecnologie foto-biologiche	35
2.5 Altre tecnologie innovative	36
2.6 Processi di purificazione	38

Capitolo 3 – Metodi di Stoccaggio.....	pag 39
3.1 Stoccaggio sottoforma di ammoniaca	40
3.2 Idrogeno compresso e liquido	41
3.3 Idruri metallici	41
3.4 Idrogenazione reversibile di idrocarburi	44
3.5 Nanotubi in carbonio	45
3.6 Gas idrati	47
Capitolo 4 – Fuel Cell.....	pag 48
4.1 PEM	49
4.2 AFC	50
4.3 SOFC	51
4.4 PAFC	56
4.5 Altre pile	57
Capitolo 5 – Applicazioni e utilizzi.....	pag 58
5.1 Sicurezza nell’uso dell’idrogeno	58
5.2 Utilizzo nell’autotrazione	59
5.3 Utilizzo nella navigazione (“Darwin project”)	65
5.4 Utilizzo residenziale (“Stuart Island Energy Initiative”)	69
Conclusioni.....	pag 76
Appendice.....	pag 78
Fonti.....	pag 79
Ringraziamenti.....	pag 81

Introduzione

Il mondo dell'energia affronta una fase d'incertezza senza precedenti. La crisi economica mondiale del 2008-2009 ha portato grandi sconvolgimenti nei mercati energetici internazionali e le prospettive energetiche future dipenderanno essenzialmente dalla velocità di ripresa dell'economia globale, ma saranno i governi e il modo in cui risponderanno alla doppia sfida del cambiamento climatico e della sicurezza energetica a delineare il futuro dell'energia a lungo termine.

Tra gli incontri più importanti in materia di politiche energetiche rilevante è l'impegno assunto dai leader del G-20, durante il vertice tenutosi nella città statunitense di Pittsburgh nel settembre 2009, di razionalizzare ed eliminare entro un orizzonte a medio termine i sussidi inefficienti alle fonti fossili, il cui ammontare è complessivamente pari a 312 miliardi di \$ ^[1].

Un ulteriore passo avanti è rappresentato dall'esito della conferenza ONU sul cambiamento climatico tenutasi a Copenhagen nel dicembre 2009. L'accordo stabilisce l'obiettivo non vincolante di limitare l'innalzamento della temperatura atmosferica mondiale entro i 2 °C oltre i livelli pre-industriali; prevede anche che i paesi industrializzati mobilitino risorse finanziarie pari a 100 miliardi di \$ all'anno fino al 2020 a favore dei paesi in via di sviluppo, da destinare ad azioni di mitigazione e di adattamento agli effetti del cambiamento climatico ^[1].

Attualmente il settore energetico è in un periodo di transizione: le riserve di combustibili fossili diminuiscono gradualmente ed il loro impiego è reso più difficile da questioni ambientali ed economiche. L'introduzione di dispositivi anti-smog e combustibili "verdi" non ha risolto il problema. Il futuro di tale settore, quindi, dipende dallo sviluppo di nuovi, economici e non inquinanti metodi di produzione di energia, come l'utilizzo dell'idrogeno.

Situazione energetica mondiale

Prima di iniziare la nostra analisi sulle potenzialità di impiego dell'idrogeno all'interno del mercato energetico, è opportuno fornire una panoramica generale dello sfruttamento delle fonti energetiche che ha avuto luogo parallelamente ai processi di industrializzazione verificatisi negli ultimi 200 anni, allo scopo di comprendere la criticità insita nel legame tra il sistema industriale e il sistema energetico da esso impiegato, e quindi trarre alcune conclusioni per valutare l'opportunità di una transizione verso un sistema basato su FER*.

Occorre quindi offrire una panoramica relativa alle modalità di esaurimento delle fonti tradizionali per fornire un orizzonte temporale indicativo di sostenibilità di un sistema energetico dipendente dal petrolio, al fine di sottolineare l'importanza di una trasformazione del sistema in cui l'introduzione dell'idrogeno potrebbe avere un ruolo determinante.

L'IEA[†] nel World Energy Outlook 2010 denominato “*Scenario Nuove Politiche*”, afferma esplicitamente che la domanda mondiale di energia primaria (prodotta da fonti direttamente presenti in natura) aumenterà del 36% nel periodo compreso tra il 2009 e il 2035: da circa 12.300 milioni di tonnellate equivalenti di petrolio (Mtep) a oltre 16.700 Mtep^[1]. In tale previsione la domanda mondiale aumenterà per ogni fonte di energia, con i combustibili fossili che rappresenteranno oltre il 50% della crescita complessiva della domanda di energia primaria, con modalità diversa per ciascuna fonte:

- Il *petrolio* rimarrà la fonte preponderante nel mix di energia primaria per tutto il periodo considerato nel citato *Outlook*; tuttavia il suo peso relativo diminuirà dal 33% (del 2008) al 28% dal momento che prezzi elevati e misure governative volte a promuovere l'efficacia energetica comporteranno la sostituzione del petrolio nell'industria e nella produzione di elettricità e nuove proposte emergenti nel settore dei trasporti sostituiranno, almeno in parte, i prodotti petroliferi.
- La domanda di *carbone* aumenterà fino a circa il 2020 per poi iniziare a diminuire verso la fine del periodo considerato.

* FER: Fonti Energetiche Rinnovabili

† IEA: International Energy Agency

- La crescita dei consumi di *gas naturale* sarà molto più sostenuta di quella degli altri combustibili fossili grazie alla sua funzionalità e al suo minor impatto ambientale, dovuta alla difficoltà con cui le tecnologie a basse emissioni di CO₂ potranno diffondersi in tempi rapidi.
- La quota del *nucleare* aumenterà passando dal 6% del 2008 all'8% del 2035.
- Il consumo di *biomasse* tradizionali si innalzerà leggermente fino al 2020 per poi diminuire attestandosi poco al di sotto dei livelli attuali entro il 2035, in ragione del maggior uso di combustibili moderni da parte del settore residenziale nei paesi in via di sviluppo.
- Infine, l'utilizzo delle moderne *energie rinnovabili* triplica nell'orizzonte considerato nell'*Outlook* e la loro quota sulla domanda di energia primaria complessiva passerà dal 7% al 14%.

Nello “*Scenario Nuove Politiche*”, i paesi non appartenenti all'OCSE* sono responsabili del 93% dell'aumento previsto della domanda mondiale di energia primaria, riflettendo i loro maggiori tassi di crescita in termini di attività economica, produzione industriale, popolazione e urbanizzazione. Nei prossimi anni lo sviluppo del prodotto economico mondiale e l'espansione del commercio internazionale previsti si caratterizzeranno, secondo le stime degli analisti, per tassi di crescita ancor più elevati di quelli fatti registrare durante la lunga fase d'espansione degli anni '80 e '90; le ragioni sono da ricercarsi nell'affacciarsi sul mercato globale di grandi Paesi come l'India e la Cina, che insieme rappresentano un mercato dalle potenzialità enormi in quanto comprendono oltre un terzo della popolazione mondiale ed è bisognoso di moltissime merci di prima necessità, dato che la maggioranza della popolazione in queste aree è ancora legata ad uno stile di vita agricolo molto arretrato ^[2].

Fonti fossili

Le risorse fossili vengono impiegate soprattutto come combustibili per la produzione di calore oppure, in particolare il petrolio, per quelli che sono chiamati usi non-energetici, ovvero per essere utilizzati nell'industria petrolchimica come materie prime per la produzione di varie sostanze. Inoltre, dalle fonti fossili, e

* OCSE: Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico

ancora una volta soprattutto dal petrolio, si ricavano quasi tutti i carburanti utilizzati nei comuni motori a combustione. A fronte di indubbi vantaggi pratici ed economici, l'utilizzo massiccio delle fonti fossili comporta una serie di gravi svantaggi, che sfortunatamente i governi mondiali hanno iniziato a prendere in reale considerazione solo negli ultimi decenni.

Dal punto di vista socio-politico il problema principale è costituito dal fatto che le fonti fossili non sono equamente distribuite sulla superficie terrestre, pertanto i Paesi che non le possiedono risultano fortemente vincolati a quelli che invece ne hanno grande disponibilità, venendosi a creare una situazione di oligopolio.

Le problematiche di carattere ambientale sono connesse al fatto che le fonti sono sfruttate mediante reazioni di combustione per la maggior parte delle destinazioni d'uso. La combustione delle fonti fossili causa il rilascio in atmosfera di sostanze inquinanti quali monossido di carbonio (CO), ossidi di azoto e di zolfo (NO_x e SO_x), composti organici volatili incombusti (COV), polveri sottili e particolati (PST), ma soprattutto anidride carbonica (CO₂) in quantità e modalità variabili a seconda dello specifico combustibile e delle condizioni in cui avviene la combustione.

La maggior parte delle sostanze inquinanti sono direttamente nocive per l'uomo e la loro tossicità può manifestarsi in varie forme: gli ossidi di zolfo e di azoto hanno effetti irritanti sulle mucose delle vie respiratorie, il monossido di carbonio ad alte concentrazioni ha effetti letali e asfissianti, mentre i composti organici volatili e alcuni particolati possono avere effetti addirittura cancerogeni. Il fattore inquinante più pericoloso è tuttavia un gas naturale molto più comune, prodotto anche dalla normale respirazione cellulare: l'anidride carbonica. Le conseguenze dell'accumulo in atmosfera di concentrazioni rapidamente crescenti di questo gas, assolutamente incolore e inodore e del tutto inerte, non sono né intossicazioni né effetti cancerogeni. L'anidride carbonica assieme ad altri gas quali il metano (CH₄), il protossido d'azoto (N₂O) e il vapor d'acqua, è il principale responsabile dell'effetto serra, un fenomeno naturale che si manifesta anche in altri pianeti del sistema solare dovuto alla diversa trasparenza dell'atmosfera rispetto alle diverse frequenze delle onde elettromagnetiche.

Le conseguenze di tale fenomeno sono normalmente positive poiché in questo modo sono bloccati sia i raggi UV in ingresso, che a causa del loro alto contenuto energetico possono provocare danni alla pelle, sia i raggi IR in uscita dal nostro pianeta che, non disperdendo il loro calore nello spazio esterno, riescono a mantenere la temperatura del pianeta a livelli più favorevoli per la vita degli organismi. L'eccesso di anidride carbonica, assieme ad altri gas di origine antropica responsabili del buco dell'ozono, altera tuttavia l'equilibrio dell'atmosfera rendendola ancora più opaca ai raggi IR in uscita; in questo modo viene mantenuta sul pianeta una maggiore quantità di calore con il conseguente innalzamento della temperatura media mondiale e l'alterazione del regime climatico globale.

La CO₂ liberata dalla combustione delle fonti fossili in realtà è la stessa che piante e altri organismi preistorici fissarono in forma organica sottraendola dall'atmosfera centinaia di milioni di anni addietro. Essa viene comunque re-immessa nel ciclo naturale dalla normale decomposizione o combustione degli organismi, ma una sua re-introduzione in atmosfera in tempi che su scala geologica possono essere ritenuti molto brevi altererebbe bruscamente l'equilibrio naturale. Le future conseguenze del mutamento climatico, già parzialmente osservabili nel corso di questi ultimi anni (innalzamento di $0,6 \pm 0,2$ °C della temperatura media mondiale dalla fine del XIX secolo^[2]), non sarebbero catastrofiche per l'ecosistema naturale complessivo: si arriverebbe a nuove condizioni di equilibrio e si sostituirebbe un nuovo ecosistema a quello attuale; mentre sarebbero gravissime per l'umanità a causa degli inevitabili sconvolgimenti naturali che ne deriverebbero.

I problemi di carattere tecnico sono associati alla limitatezza delle fonti, che comporta il loro inevitabile esaurimento. Al fine di analizzare tali fenomeni faremo ricorso al modello di Hubbert^[3], basato su una analisi di concreti casi storici noti per la previsione di eventi futuri. Dal momento che molto spesso la produzione di una risorsa esauribile segue un andamento “a campana”, il geofisico americano fu in grado di prevedere alcune situazioni di picco. Storicamente la prima applicazione è riconducibile alla produzione di olio di balena negli Stati

Uniti nel secolo diciannovesimo; altri casi sono quelli relativi alla produzione di carbone in Pennsylvania e alla produzione di petrolio negli Stati Uniti [4].

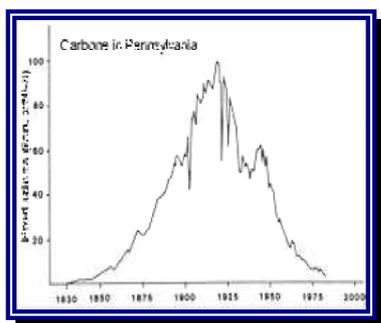


Figura I.1: Grafico della produzione di carbone in Pennsylvania

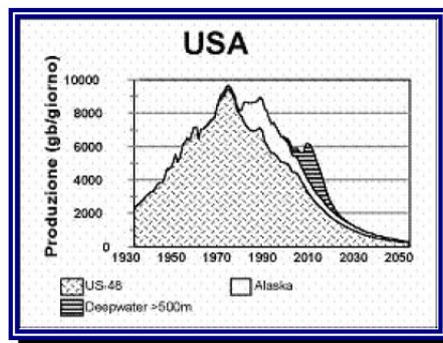


Figura I.2: Grafico della produzione di petrolio negli USA

Non sempre però si osservano picchi netti e curve chiaramente “a campana”; in generale, si può dire che la curva di Hubbert si osserva quando l'estrazione della risorsa avviene in condizioni di libero mercato. Se ciò non dovesse avvenire, per esempio per via di interventi governativi, formazione di monopoli, oligopoli o cartelli, oppure guerre e/o disastri naturali, allora la curva di produzione potrebbe essere irregolare e mostrare parecchi massimi relativi. Tale scenario sembrerebbe il caso della produzione da parte dei paesi che aderiscono OPEC*.

Sebbene la curva di Hubbert fosse stata inizialmente considerata come un modello puramente empirico, successivamente fu possibile chiarire quali fossero le ragioni di questo andamento. Il ciclo di produzione di una risorsa limitata e non rinnovabile intuito da Hubbert è infatti il risultato del comportamento di precisi fattori economici e può essere suddiviso in diverse fasi:

- 1) Rapida espansione della produzione a causa della facilità e dei bassi costi di estrazione;
- 2) Esaurimento delle fonti più facilmente estraibili, con aumento degli investimenti necessari e crescita meno vertiginosa della produzione;
- 3) Raggiungimento del picco e progressivo declino della produzione;
- 4) Fine dei grossi investimenti e progressiva cessazione della produzione.

* OPEC: Organizzazione dei Paesi Esportatori di Petrolio

Prendendo in considerazione la produzione di petrolio occorre distinguere, per chiarezza, tra il petrolio convenzionale che si estrae sotto forma liquida dai pozzi e il petrolio non convenzionale che include il greggio da acque profonde, l'olio pesante, i gas condensabili e gli scisti bituminosi (il cui impiego è estremamente inquinante). La produzione mondiale di petrolio convenzionale illustrata nel Grafico I.3^[4] presenta, come nel modello di Hubbert, una rapida crescita esponenziale della produzione fino alla crisi del 1973, punto dal quale la produzione aumenta in modo meno deciso.

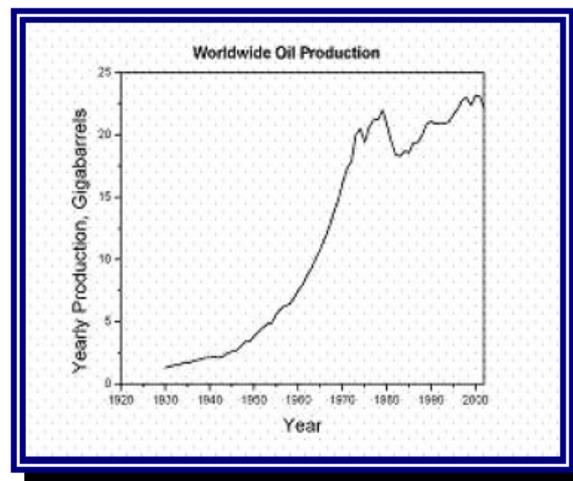


Figura I.3: Grafico della produzione petrolifera mondiale^[*]

Molti sono stati i tentativi di prevedere approssimativamente la data del massimo assoluto sulla base dei dati storici e conoscendo la quantità di petrolio estraibile. L'esempio forse più citato riguarda l'interpretazione del geologo francese Jean Laherrere, secondo cui se consideriamo anche il petrolio non convenzionale il cui picco è atteso per il 2070, otteniamo un picco della produzione complessiva intorno al 2015, anche se alcuni geologi ottimisti lo posticipano anche dopo il 2030.

* La teoria di Hubbert è analoga per quanto riguarda gas naturale e carbone, come anche l'uranio per l'energia nucleare, con picchi che si presentano sfalsati nel tempo

Considerando un grafico su larga scala temporale (Figura I.4) si nota che nella

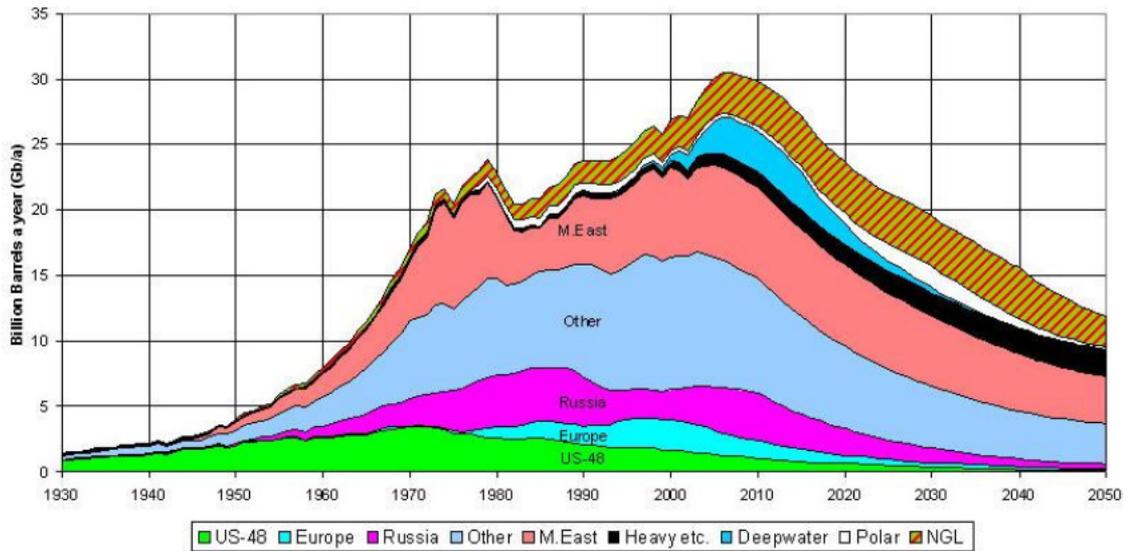


Figura I.4: Picchi di Hubbert per petrolio di diversa provenienza ^[4]

parte alla sinistra del massimo assoluto abbiamo una produzione in continuo aumento: si aprono sempre nuovi pozzi, si incrementa il loro sfruttamento ad un ritmo rappresentato dalla pendenza della curva. E' chiaro che maggiore è l'incremento della produzione, più rapido sarà il raggiungimento del picco; inoltre la curva è idealmente simmetrica rispetto al punto di picco (salvo le distorsioni prima citate), il che significa che tanto più accentuato sarà l'incremento della produzione, e quindi la dipendenza del sistema, tanto più ripida sarà la caduta. La parte destra è dunque caratterizzata da una diminuzione dell'offerta e da un aumento strutturale del costo netto; infatti da questo punto diviene sempre più difficile ed oneroso estrarre e raffinare il greggio.

Sebbene una evoluzione tecnologica dei processi di estrazione, a parità di giacimenti, potrebbe far sperare ad un futuro abbassamento dei costi, l'esaurirsi degli attuali giacimenti spingerà a cercare giacimenti di petrolio più difficilmente accessibili o ad estrarre il petrolio da sostanze secondarie con un aumento dei costi di produzione. Nello "Scenario Nuove Politiche" infatti, il prezzo medio dell'import del greggio raggiungerà i 113 \$ al barile nel 2035; in particolare entro il 2020 l'offerta di greggio si stabilizzerà sui 68÷69 milioni di barili al giorno, successivamente la domanda petrolifera continuerà a crescere stabilmente raggiungendo circa 99 milioni di barili al giorno entro il 2035 ^[1].

Fonti energetiche rinnovabili

Al di là dei calcoli su quando il petrolio si avvierà verso il suo esaurimento, è ovvio che questo debba avvenire presto o tardi. Secondo la classica dottrina economica l'aumento del prezzo dovrebbe portare ad una graduale riconversione del sistema energetico ma, ammesso che ciò sia vero, occorre valutare se il sistema sia in grado di reagire efficacemente ed in tempi rapidi: una risposta tardiva potrebbe rivelarsi inefficace e disastrosa.

Il crescente consumo da parte dell'umanità di materie prime e risorse energetiche comporta una serie di ripercussioni negative sull'ambiente naturale a causa della non ciclicità delle trasformazioni antropiche. In generale, infatti, le risorse naturali vengono sfruttate ad un ritmo non sostenibile dall'ecosistema globale, portando ad inevitabili conseguenze sul progressivo impoverimento delle risorse ambientali del nostro pianeta e quindi sulla capacità per l'uomo di mantenere l'attuale standard di vita raggiunto.

Il precedente scenario "business as usual" comporta preoccupanti conseguenze come:

- cambiamenti climatici di ampie proporzioni con conseguenze particolarmente gravi nei Paesi in via di sviluppo meno preparati ad affrontarne gli effetti;
- ostacoli posti allo sviluppo sostenibile da problemi correlati alla sicurezza degli approvvigionamenti di petrolio e gas naturale;
- maggiore difficoltà nella risoluzione dei problemi della povertà mondiale causata dall'inevitabile aumento del prezzo dei combustibili fossili dovuto all'aumento della domanda e all'esigenza di massicci investimenti ^[5].

Le conseguenze di questo scenario possono essere evitate solo modificando alcune delle sue ipotesi iniziali: la sfida è creare una base di risorse per affrontare il cambiamento; il picco segnala infatti la necessità di un cambiamento inevitabile che spesso risulta essere traumatico nel periodo di transizione. In uno scenario di questo tipo risulta obbligato il passaggio a fonti energetiche rinnovabili cosiddette "alternative" le quali hanno l'enorme vantaggio di non essere soggette ad un andamento "a campana", bensì a "s" che tende a stabilizzarsi una volta saturata l'area disponibile.

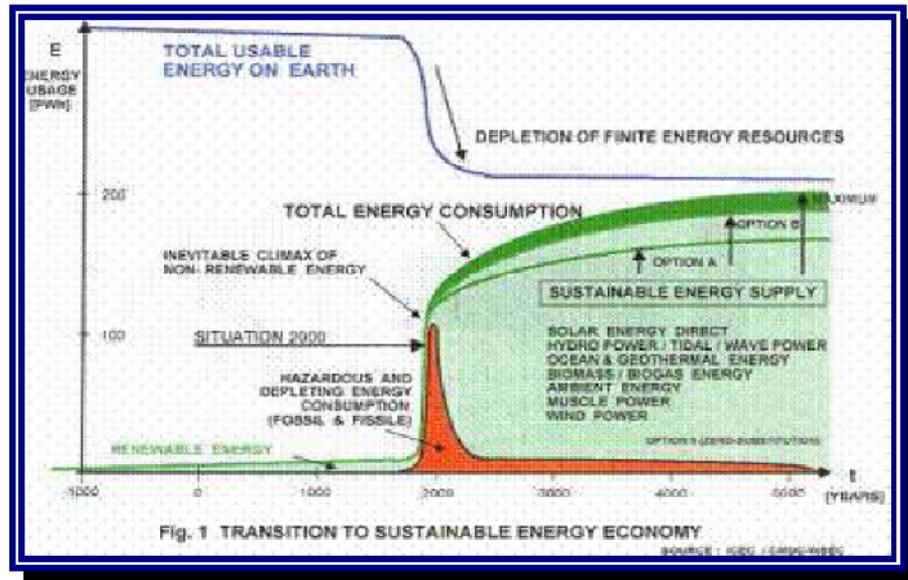


Figura I.5: Andamento di una economia energetica sostenibile ^[4]

Queste dinamiche ricordano quelle dell'economia agricola secondo la funzione di produzione classica, in cui quest'ultima cresce finché possano essere messe a coltura nuove porzioni di terreno, senza minare il livello di produzione già consolidato. In una economia energetica sostenibile, analogamente all'economia agricola, il progresso tecnologico può aumentare l'energia sfruttabile attraverso il reperimento di nuove fonti o lo sfruttamento più efficiente di quelle esistenti.

Alla luce di quanto esposto, sia per motivazioni di carattere ambientale sia per la condizione di esauribilità, il massiccio ricorso alle risorse energetiche fossili risulta incompatibile con lo sviluppo sostenibile. Occorre pertanto individuare una rosa di soluzioni alternative, applicabili su vasta scala come fonte primaria.

Capitolo 1

Economia dell'idrogeno

In un'economia basata sull'idrogeno l'energia elettrica prodotta da varie fonti, viene immagazzinata sottoforma di idrogeno, da utilizzare sia per il sistema dei trasporti che per ri-fornire la rete elettrica nei momenti di carico energetico eccessivo.

L'interesse all'idrogeno come fonte d'energia risale ai primi anni '70 durante la prima crisi petrolifera. Fu proprio con il verificarsi di tali condizioni che diversi studiosi cominciarono a considerare il ruolo fondamentale che l'idrogeno avrebbe potuto giocare in campo energetico. Esso poteva essere agevolmente prodotto con l'impiego di energia elettrica, immagazzinato e trasportato in diversi modi. La visione di un sistema energetico basato sull'idrogeno, però, era strettamente correlata, nella realtà, con la disponibilità di energia elettrica a basso costo, unico vincolo alla realizzazione di un sistema efficiente e competitivo. Metodi per la produzione di idrogeno alternativi all'elettrolisi erano comunque legati alla disponibilità di combustibili fossili e ciò rafforzò ancor più la convinzione che senza la possibilità di disporre di energia elettrica poco costosa, non vi erano altre concrete possibilità di far fronte, nel breve termine, all'impellente crisi energetica. Di conseguenza, i progetti di ricerca legati alla produzione di energia dall' H_2 furono progressivamente abbandonati.

Nel corso degli anni '80, furono fatti notevoli passi avanti nello studio delle tecnologie relative alle risorse rinnovabili e all'efficienza energetica; in particolare, si intensificarono gli sforzi per lo sviluppo di tecnologie che rafforzassero il legame tra idrogeno e fonti alternative al fine di ridurre, se non eliminare del tutto, la dipendenza dai combustibili fossili tradizionali ^[6].

1.1 Impatto ambientale

L'idrogeno molecolare puro è un combustibile intrinsecamente pulito perché essendo completamente privo di carbonio, può essere bruciato senza produrre CO, CO₂, particolato e altri residui carboniosi. È facilmente infiammabile per cui sostanzialmente non produce incombusti ed in ogni caso, allorquando la combustione non fosse completa, in ambiente sarebbe rilasciato solo idrogeno elementare o molecolare, completamente atossico. Trattandosi poi di un combustibile prodotto per via industriale, si può ritenere sostanzialmente privo di impurità tipiche di altri combustibili fossili, quindi le emissioni di composti solforati e diossine risultano praticamente nulle. Di fatto, l'unica possibile emissione inquinante derivante da impieghi diretti dell'idrogeno riguarda gli NO_x termici; condizione che nelle celle a combustibile non si raggiunge praticamente mai ^[7].

Naturalmente, sia nella combustione diretta che nell'impiego in celle a combustibile, la valutazione corretta dell'impatto ambientale dell'idrogeno non può prescindere dalle emissioni inquinanti derivanti dal processo della sua produzione. Pertanto, solo se prodotto mediante fonti rinnovabili, l'idrogeno può essere considerato un combustibile completamente pulito.

1.2 Attuali impieghi dell'idrogeno

L'idrogeno è attualmente impiegato soprattutto in campo industriale come gas tecnico, ovvero come materiale di processo. L'odierna produzione mondiale è così utilizzata ^[7]:

- 50% nella produzione di *ammoniaca*;
- 37% nell'industria della *raffinazione*;
- 8% nella produzione industriale di *metanolo*;
- 4% in *metallurgia*;
- 1% in *campo spaziale*.

L'*ammoniaca* (NH₃), utilizzata come fertilizzante in agricoltura, viene prodotta tramite il processo Haber, che permette la sintesi industriale utilizzando come reagenti azoto e idrogeno.

Nell'industria della *raffinazione*, l'idrogeno è principalmente utilizzato nell'idrogenazione degli idrocarburi pesanti per trasformarli in altri più leggeri di maggior pregio (Hydrocracking).

Il *metanolo* (CH_3OH) deriva dal metano (CH_4) al quale è stato sostituito un atomo di idrogeno con un gruppo ossidrilico; esso è molto utilizzato in chimica industriale dove è impiegato soprattutto per produrre formaldeidi o utilizzato come solvente.

In *metallurgia*, l'idrogeno viene adoperato per ritemperare e purificare i manufatti metallici. Terminata la lavorazione dei metalli, i singoli manufatti vengono infatti sottoposti a cottura in ambiente saturo di idrogeno dove quest'ultimo si lega alle impurezze superficiali del metallo e l'elevata temperatura ne riordina la struttura cristallina. Altro settore in cui viene largamente adoperato l'idrogeno è quello della lavorazione dei preziosi tramite saldature ad elevata temperatura.

Nel *settore spaziale*, l'idrogeno è impiegato come combustibile di alimentazione dei razzi per i lanci aerospaziali. Inoltre, all'interno delle navicelle spaziali, il sistema elettrico è alimentato da idrogeno che viene convertito in corrente elettrica e acqua, successivamente utilizzata per usi alimentari e sanitari.

Capitolo 2

Produzione

2.1 Attuali tecnologie di produzione dell'idrogeno

Oggi nel mondo sono prodotti circa 500 miliardi di Nm^{3*} di H₂ (circa 45 milioni di tonnellate) la cui maggior parte trae origine da fonti fossili, principalmente come co-prodotto dell'industria chimica^[6]. Dal momento che l'idrogeno non è disponibile allo stato libero in natura, se non in quantità molto ridotta, è considerato solamente un vettore energetico e deve essere prodotto a partire da altri composti con processi che richiedono energia.

Le principali tecnologie di produzione dell'idrogeno sono:

- Elettrolisi dell'acqua;
- Steam reforming da gas metano;
- Ossidazione parziale non catalitica di idrocarburi;
- Gassificazione del carbone;
- Gassificazione e pirolisi delle biomasse.

2.1-1 Elettrolisi

L'elettrolisi è un processo che consiste nello svolgimento di trasformazioni chimiche grazie all'apporto di energia elettrica, mediante il quale si ottiene conversione dell'energia elettrica in energia chimica. La cella elettrolitica è in genere composta da due elettrodi di un metallo inerte immersi in una soluzione elettrolitica e connessi ad una sorgente di corrente.

* Nm³: Normal Metro Cubo. Unità di misura del volume usato per i gas in condizioni "normali", ossia alla pressione atmosferica e alla temperatura di 0 °C

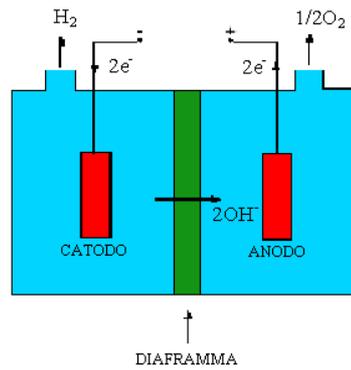
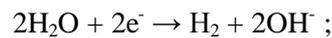
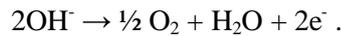


Figura 2.1: Schema del processo elettrolitico dell' H_2 ^[7]

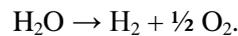
Nell'elettrolisi dell'acqua è possibile, sottoponendo ad una certa tensione elettrica una soluzione basica o acida, decomporla nei suoi costituenti (O_2 e H_2). Gli ioni H^+ e OH^- , sotto l'effetto del campo elettrico esterno, sono attratti dagli elettrodi, tramite la reazione di riduzione al catodo:



e la reazione di ossidazione all'anodo:



In definitiva, la reazione completa di ossido-riduzione che si ottiene è:

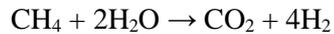


Per produrre 1 kg di H_2 occorrono circa 180 MJ (50 kWh) operando con voltaggi intorno a $1,85 \div 2,05$ V e valori di densità di corrente di 2000 A/m^2 , con rendimenti intorno al $72 \div 80\%$ ^[7]. Attualmente, a causa dei costi ancora troppo elevati conseguenti al grande dispendio energetico solo il 4% dell'idrogeno prodotto a livello mondiale viene ottenuto grazie alla reazione di elettrolisi e solo per soddisfare richieste limitate di idrogeno estremamente puro.

Per aumentare il rendimento e diminuire i costi, il governo USA sta finanziando lo studio per l'elettrolisi termochimica ad alta temperatura dell'acqua. Alcuni prototipi di reattori come il PBMR oppure il VHTR operano a temperature tra i 850 ed i 1000 °C; l'incremento di temperatura del sistema, accelerando le reazioni, riduce le perdite d'energia dovute alla polarizzazione degli elettrodi ed accresce l'efficienza complessiva ^[8].

2.1-2 SMR

Lo steam reforming da metano è un processo ben sviluppato ed altamente commercializzato attraverso il quale si produce circa il 48% dell'idrogeno mondiale, esso implica la reazione di metano e vapore in presenza di catalizzatori



e su scala industriale richiede una temperatura operativa non inferiore a 800 °C ed una pressione di 2,5 MPa ^[6].

La prima fase consiste nella decomposizione del metano in idrogeno e monossido di carbonio; nella seconda fase, chiamata *shift reaction*, il monossido di carbonio e l'acqua si trasformano in biossido di carbonio ed idrogeno. Negli impianti di steam reforming solitamente esistono due reattori. Nel primo si opera a temperatura più bassa per consentire che il calore possa inizialmente essere trasferito mediante scambio termico superficiale; nel secondo, invece, si sale di temperatura (oltre 1000 °C): iniettando ossigeno in opportune quantità si riescono ad incrementare i livelli termici a spese di una combustione endogena che consuma parte dell'idrogeno generato nel primo reattore. Il contenuto energetico dell'idrogeno prodotto è quindi più elevato di quello del metano utilizzato, ma l'enorme quantità d'energia richiesta per il funzionamento degli impianti fa scendere il rendimento del processo a circa 65%.

Il costo del metano incide fortemente sul prezzo finale dell'idrogeno, rappresentando il 52÷68% del costo totale per impianti di grosse dimensioni e circa il 40% per impianti di dimensioni minori ^[6]. Tuttavia, i costi dello SMR sono notevolmente inferiori a quelli dell'elettrolisi e competitivi con quelli delle altre tecnologie anche con una minima produzione di sostanze inquinanti e con un peggior livello di purezza dell'idrogeno prodotto, che lo rende inadatto ad alcuni tipi di applicazioni.

Nello SMR gli idrocarburi rappresentano contemporaneamente il materiale di processo e la fonte energetica, pertanto il suo principale limite è legato alla non rinnovabilità della materia prima: il metano.

2.1-3 Ossidazione parziale non catalitica di idrocarburi

L'idrogeno può essere ottenuto dall'ossidazione parziale non catalitica di idrocarburi pesanti ad una temperatura che varia tra 1300÷1500 °C. Tramite una reazione controllata tra combustibile (liquido) e ossigeno si ottiene anidride carbonica, ossigeno, molto calore e modeste quantità d'idrogeno, tanto quanto ne contiene il combustibile di partenza.

I costi per la produzione di idrogeno tramite combustibili pesanti sono sensibilmente più alti, per stesse quantità di materia impiegata, di quelli relativi all'utilizzo di gas di cokeria*. Questo è dovuto alla necessità di sostenere il trattamento e la rimozione delle impurità derivanti dal processo.

In ogni caso, l'efficienza complessiva del processo è di circa 50%, minore di quella ottenuta dalla tecnologia SMR, ed è necessario utilizzare ossigeno puro. Nel caso si utilizzi del metano, l'efficienza di questo processo raggiunge solo il 70% di quella dello steam reforming ^[6].

I costi di questa tecnologia non sono particolarmente elevati rispetto a quelli degli altri processi, anche se bisogna considerare i costi aggiuntivi per l'eventuale pulizia degli impianti.

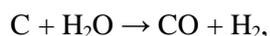
2.1-4 Gassificazione del carbone

In generale il processo di gassificazione consiste nella parziale ossidazione, non catalitica, di una sostanza solida, liquida o gassosa che ha l'obiettivo finale di produrre un combustibile gassoso formato principalmente da idrogeno, ossido di carbonio e da idrocarburi leggeri come il metano.

Tramite la gassificazione il carbone viene convertito, parzialmente o completamente, in combustibili gassosi i quali, dopo essere stati purificati, vengono utilizzati come combustibili, materiali grezzi per processi chimici o per la produzione dei fertilizzanti.

Il carbone viene inviato in un recipiente in pressione (gassificatore) unitamente ad una quantità opportunamente dosata di ossigeno e di vapore (in alcuni casi anche acqua liquida). All'interno del gassificatore si svolge la reazione principale

* Gas di cokeria: miscela di gas ottenuta per distillazione secca di litantrace (carbone fossile)



la quale è endotermica e risulta quindi favorita alle alte temperature, necessitando di energia per procedere. Il calore necessario per la gassificazione è fornito principalmente dall'ossidazione parziale del carbone. Vengono utilizzati principalmente tre metodi per la gassificazione: fixed-bed (letto fisso) a basse temperature: 425÷650 °C, fluidized-bed (letto fluidificato) a medie temperature: 925÷1040 °C e entrained-bed (letto trascinato) che produce gas a temperature >1260 °C [6].

I gassificatori producono delle sostanze inquinanti (principalmente ceneri, ossidi di zolfo e ossidi di azoto) che devono essere eliminate prima che entrino a far parte del gas prodotto. Il loro livello dipende sia dalla composizione del combustibile, sia dal tipo di reattore utilizzato nell'impianto di gassificazione.

Per questa tecnologia, che risulta competitiva con la tecnologia SMR solo nei Paesi dove il costo del gas naturale è molto elevato, il costo della materia impiegata raggiunge quasi il 25% del prezzo dell'idrogeno prodotto [6]. Costo del capitale, manutenzione dell'impianto e smaltimento dei rifiuti solidi costituiscono altri costi da sostenere. Rispetto alle altre tecnologie quindi, sempre escludendo l'elettrolisi, i costi sono leggermente più elevati e non è ancora possibile realizzare delle particolari economie di scala.

2.1-5 Gassificazione e pirolisi delle biomasse

Come la gassificazione, anche la pirolisi o distillazione secca, è un processo che per mezzo della decomposizione termica spezza le molecole complesse delle sostanze organiche in elementi semplici. Essa consiste nel riscaldare la sostanza a 900÷1000 °C, in assenza di aria, con ottenimento di sostanze volatili e di un residuo solido [6].

L'applicazione di calore alle biomasse (legno, grassi e rifiuti agricoli) produce numerosi gas, tra cui l'idrogeno, la cui composizione dipende dal tipo di materiale, dalla presenza di ossigeno e dalla temperatura della reazione.

La gassificazione delle biomasse per la produzione dell'idrogeno prevede l'impiego sia di materiale derivato dai rifiuti solidi urbani sia di materiali specifici appositamente coltivati. Le biomasse possono essere gassificate utilizzando

metodi indiretti che usano un veicolo, come la sabbia, per trasferire calore dal bruciatore alla camera di gassificazione, o metodi diretti in cui il calore alla camera di gassificazione è fornito dalla combustione di una parte delle biomasse.

In generale, il costo dell'idrogeno prodotto tramite gassificazione indiretta è leggermente minore di quello dell'idrogeno ottenuto per gassificazione diretta.

Un metodo alternativo di produzione dell'idrogeno dalle biomasse è la combinazione di pirolisi e processo di steam reforming. Tale metodo genera vapori reattivi che possono essere convertiti in idrogeno, monossido di carbonio e biossido di carbonio usando vapore in ambiente catalitico. Tramite questo processo le biomasse vengono decomposte termicamente ad alte temperature (400÷450 °C) in atmosfera inerte per formare un "bio-olio" costituito da sostanze organiche ossigenate per l'85%, e acqua per il 15% [6]. Il bio-olio, quindi, viene sottoposto al processo usuale di steam reforming per la produzione di idrogeno. Il gas prodotto viene poi purificato tramite un processo standard di assorbimento a pressione variabile.

La produzione dell'idrogeno dalle biomasse, sia tramite gassificazione sia tramite pirolisi, possiede notevoli possibilità di sviluppo tra i processi che utilizzano fonti rinnovabili di energia. Un importante vantaggio ambientale dell'utilizzo delle biomasse come fonte di idrogeno è che la CO₂ emessa nella conversione delle biomasse non contribuisce ad aumentare la quantità totale di gas nell'atmosfera. Il biossido di carbonio è consumato dalle biomasse durante la crescita e solo la stessa quantità viene restituita all'aria durante il processo di conversione. Purtroppo, però, il contenuto d'idrogeno è solo del 6÷6,5%, rispetto al 25% del gas naturale [6].

Per questa ragione i costi sono ancora molto elevati e ciò non consente a questi sistemi di essere competitivi con altre tecnologie come, per esempio, il reforming del metano. I maggiori costi operativi per questa tecnologia sono legati principalmente alla materia da impiegare e quindi sono particolarmente alti per processi che utilizzano biomasse costituite da materiali appositamente prodotti mentre possono scendere nel caso si impieghino biomasse da rifiuti.

Oltre ai metodi analizzati nei precedenti paragrafi, la ricerca è attiva in diversi settori riguardanti la produzione dell'idrogeno. Essa si muove fondamentalmente in due direzioni: migliorare le tecnologie esistenti e sperimentare nuovi metodi.

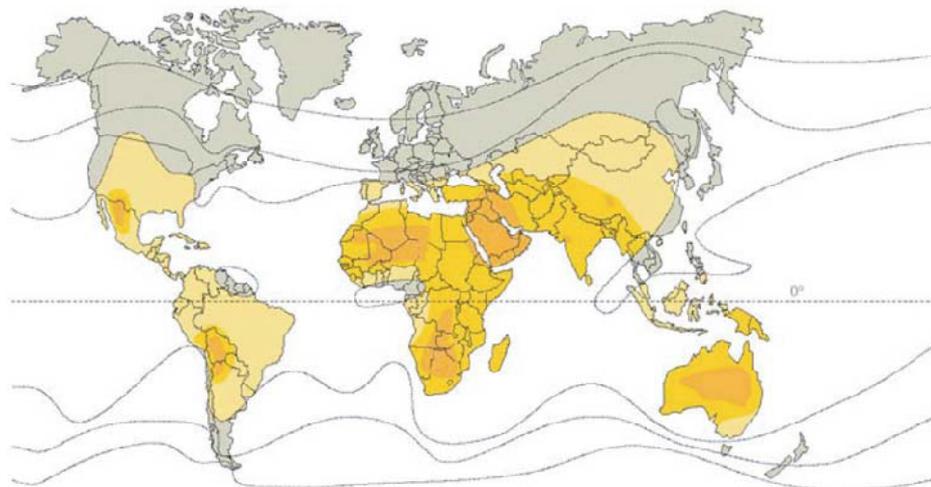
L'obiettivo principale è quello di abbattere i costi delle tecnologie ormai in uso riducendo la quantità dei materiali impiegati e aumentando quindi i rendimenti di conversione degli impianti esistenti. In secondo luogo, si cerca di perfezionare nuovi sistemi che consentano di risolvere la questione dell'impatto ambientale delle tecnologie basate sull'impiego degli idrocarburi. In particolare, si sta puntando molto su sistemi che consentano la produzione di idrogeno tramite l'impiego diretto dell'energia solare per la produzione di energia elettrica.

2.2 Progetti ENEA

Un nuovo e importante programma di ricerca e sviluppo, sostenuto da appropriati finanziamenti pubblici, è stato avviato dall'ENEA* nel 2001. Questo programma punta allo sviluppo di una nuova tecnologia basata sull'utilizzo di semplici specchi a basso costo per la concentrazione della radiazione diretta, al fine di convertire in modo efficiente l'energia solare in calore ad alta temperatura con una capacità sufficiente per erogare potenza in modo completamente disaccoppiato e indipendente dalla presenza dell'irraggiamento solare.

Nei paesi della "fascia solare" (sun belt) l'irraggiamento è ampiamente sufficiente per assicurare un contributo significativo alla copertura del fabbisogno mondiale prevedibile; fra questi, i Paesi che si affacciano sulla sponda sud del Mediterraneo e del vicino Oriente dispongono di potenzialità notevolissime, con costi di produzione dell'energia sensibilmente inferiori rispetto a quanto conseguibile in Europa. Come ordine di grandezza, ogni metro quadro di collettore solare in queste aree può produrre in un anno un'energia termica equivalente a circa un barile di petrolio^[9].

* ENEA: Ente per le Nuove Tecnologie, l'Energia e l'Ambiente



Fonte: "Solar thermal power"
European Commission DG XVII (Energy)

Idoneità alla realizzazione di impianti solari a concentrazione
 ■ eccellente ■ buono ■ idoneo ■ non idoneo

Figura 2.2: Mappa mondiale dell'irraggiamento solare diretto ^[9]

Fra le varie applicazioni, l'ENEA ha scelto due linee di intervento:

- la produzione e l'accumulo di calore ad alta temperatura (550 °C) per la produzione di energia elettrica;
- la produzione e l'accumulo di calore a maggiore temperatura (superiore a 850 °C) per la produzione di idrogeno tramite processi termici diretti ad alta efficienza.

2.2-1 Produzione di energia elettrica tramite accumulo di calore

L'energia solare a concentrazione (CSP) con produzione di calore ad alta temperatura (550 °C) consente la produzione di energia elettrica per le applicazioni industriali correnti. L'energia solare può essere raccolta, accumulata e trasferita su richiesta nella forma più opportuna, ad esempio come vapore grazie ad uno scambiatore di calore.

Nel settore della produzione elettrica, una tecnologia matura deve erogare l'energia in funzione della domanda. Fino ad oggi, l'unica energia rinnovabile che ha avuto una diffusione estesa in questo settore è stata quella idroelettrica; ciò è dovuto sia alla competitività dei suoi costi sia alla presenza del sistema bacino/sbarramento che è in grado di compensare le fluttuazioni dovute alla variabilità delle precipitazioni.

Nel caso dell'energia solare a concentrazione, il calore accumulato nel serbatoio caldo svolge la stessa funzione dell'accumulo di acqua nel bacino idroelettrico. Tuttavia, poiché l'energia solare è disponibile su base giornaliera, la quantità di energia da immagazzinare al fine di garantire la stessa continuità di funzionamento è molto più modesta.

Un elevato salto termico (260 °C) tra il serbatoio caldo e quello freddo permette comunque una notevole capacità di accumulo: per immagazzinare 1 kWh di energia termica sono sufficienti circa 5 litri di sale fuso nel serbatoio caldo. L'energia accumulata in un dato volume di questo sale fuso è eguale all'energia prodotta dalla combustione dello stesso volume di gas naturale alla pressione di 18,4 bar, oppure di un volume di petrolio 43 volte inferiore ^[5].

Volendo fare un confronto tra questa tecnologia e quella fotovoltaica, è necessario considerare due aspetti. La tecnologia fotovoltaica sfrutta sia la radiazione diretta che la radiazione diffusa, quindi è adatta anche a zone, quali l'Europa settentrionale, con scarso irraggiamento diretto; inoltre, si presta ad applicazioni molto diversificate: dai pochi W, necessari a un caricabatterie solare per il telefono cellulare, ai MW di impianti solari dedicati, passando per le decine di kW di applicazioni distribuite nel settore residenziale o civile. La tecnologia CSP invece, sfrutta solo la radiazione diretta e mal si presta, a parte casi particolari o applicazioni eminentemente termiche, alla realizzazione di impianti di piccole dimensioni. Per impianti di taglia attorno o superiori al MW e in zone a forte irraggiamento diretto, consente però costi di produzione dell'energia elettrica inferiori rispetto alla tecnologia fotovoltaica ^[9].

Il progetto si è largamente ispirato ai sistemi a collettori parabolici lineari (SEGS) che operano con successo come impianti ibridi solare-gas da circa venti anni a Kramer Junction, in California. I miglioramenti principali rispetto a tale tecnologia sono:

1. nuovi specchi parabolici per aumentarne la robustezza e diminuirne il costo;
2. temperatura di funzionamento più alta (circa 550 °C);
3. uso di un nuovo liquido termo-vettore;
4. introduzione di un accumulo termico in grado di compensare le discontinuità della sorgente solare.

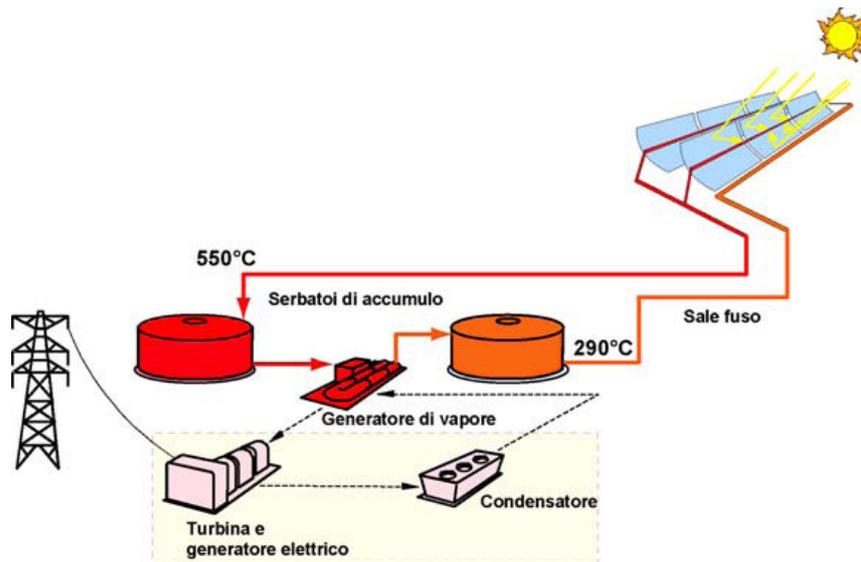


Figura 2.3: Schema della tecnologia ENEA per impianto a Sali fusi ^[9]

Questi miglioramenti comportano un costo di produzione inferiore, più alte efficienze di conversione del calore solare in energia elettrica e un funzionamento dell'impianto di generazione 24 ore su 24 basato esclusivamente sull'energia solare.

La radiazione solare diretta è focalizzata su un tubo collettore-ricevitore mediante l'uso di grandi specchi parabolici lineari (Figura 2.4). L'apertura degli specchi è di 5,76 m, con struttura interna in alluminio e fibra di vetro. Un insieme di tali pannelli riflettenti è fissato ad una struttura di supporto, lunga circa 25 m, che ne consente la rotazione per seguire il percorso del sole.



Figura 2.4: Immagine dei collettori solari in prova ^[9]

Il tubo ricevitore (Figura 2.5), situato sulla linea focale degli specchi, è costituito da due cilindri concentrici separati da una intercapedine sotto vuoto con funzione di isolante termico. Il cilindro esterno in vetro, del diametro di 11,5 cm, ha funzione di involucro protettivo, mentre il cilindro interno in acciaio, che ha diametro di 7 cm, costituisce il tubo assorbitore dell'energia solare e al suo interno circola il fluido termo-vettore. Un opportuno

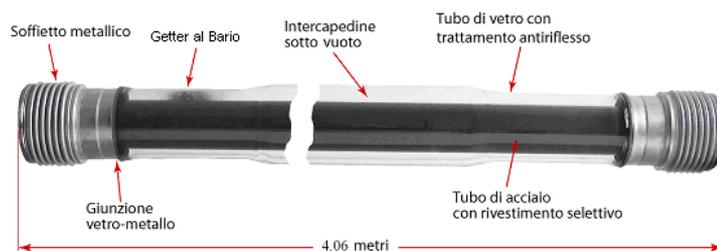


Figura 2.5: Immagine del tubo ricevitore ^[9]

rivestimento spettralmente selettivo, disposto sulla superficie esterna del tubo in acciaio, assicura il massimo assorbimento nello spettro della luce solare e la minima emissione di radiazione infrarossa dal tubo caldo, consentendo il raggiungimento dell'elevata temperatura di esercizio dell'impianto.

Il fluido termo-vettore degli impianti di Kramer Junction è un olio minerale infiammabile e tossico. Le proprietà di questo liquido limitano la temperatura di funzionamento dell'impianto e, per motivi di sicurezza e di costo, non permettono l'immagazzinamento del liquido caldo in volumi tali da costituire un efficace accumulo termico. Per queste ragioni, nel progetto ENEA si è preferito adottare come fluido termo-vettore una miscela eutettica* di sali fusi (60% NaNO_3 – 40% KNO_3). Questi sali, largamente usati in agricoltura come fertilizzanti, sono economici e disponibili in grandissime quantità.

Il fluido termo-vettore trasferisce successivamente il calore a un generatore di vapore per la successiva produzione di elettricità tramite un turboalternatore ^[5].

La tecnologia CSP è fortemente modulare e le sue potenzialità sono tali da soddisfare esigenze diverse: può essere utilizzata sia in impianti di taglia elevata (dell'ordine dei GW elettrici) connessi con la rete internazionale, sia in impianti più piccoli (tipicamente di pochi MW elettrici) per comunità isolate. La vita attesa dell'impianto è approssimativamente di 25÷30 anni, al termine del quale molti dei materiali possono essere riciclati e il sito può essere ripristinato per ulteriori installazioni.

L'impianto ad energia solare può, inoltre, essere integrato con un sistema di produzione a combustibili fossili qualora siano richieste nei processi temperature ancora maggiori per raggiungere efficienze termodinamiche più

* Una miscela eutettica è una miscela di sostanze il cui punto di fusione è più basso di quello delle singole sostanze che la compongono

elevate. Questa possibilità consente di utilizzare con pochi cambiamenti installazioni già funzionanti. In tal modo si può fare affidamento sul sito e sulle infrastrutture esistenti, limitando il più possibile i costi per la parte convenzionale dell'impianto e concentrando l'investimento sui componenti innovativi della nuova tecnologia.

Su queste basi è stato firmato un accordo di collaborazione ENEA-ENEL per elaborare il *Progetto Archimede* che prevede la realizzazione di un impianto solare integrato con la centrale termoelettrica ubicata a Priolo Gargallo (SR). L'integrazione di solare avanzato con un ciclo combinato, caratterizzata da un rendimento elettrico medio del 17,3%, ha portato a una produzione di energia elettrica netta di 54,2 GWhe/a con una evitata emissione di CO₂ pari a 36.306 t/a ^[9].

2.2-2 Produzione di idrogeno con cicli termochimici

Tra i processi in fase di studio nei laboratori dell'Unità di Ricerca e Sviluppo del Progetto Solare Termodinamico del Centro ENEA Casaccia, i cicli termochimici basati sulla riduzione degli ossidi metallici sono quelli che presentano le prospettive più interessanti poiché consentono la produzione diretta di idrogeno esclusivamente mediante l'impiego di calore ad alta temperatura. La possibilità di alimentare termicamente tali cicli mediante energia solare rende questi processi produttivi completamente rinnovabili e quindi perfettamente compatibili con una strategia di sviluppo sostenibile.

Si tratta di realizzare la scissione dell'acqua in idrogeno e ossigeno secondo un processo a più stadi, ovvero attraverso una sequenza di reazioni chimiche che generano e consumano ciclicamente gli stessi composti a spese di calore a temperature non superiori ai 900 °C (accessibili con le tecnologie solari), a differenza dei circa 3000 °C necessari per la scissione termica diretta dell'acqua.

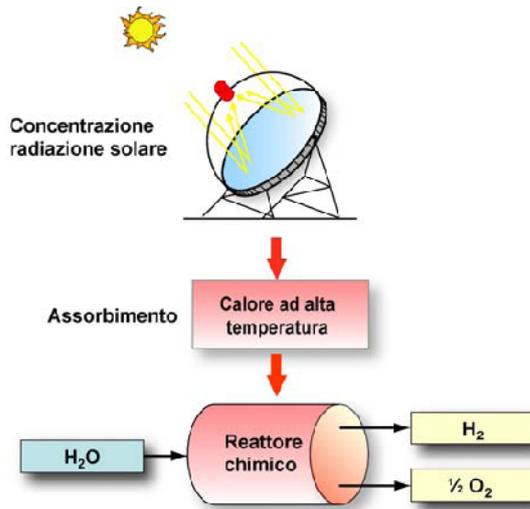


Figura 2.6: Schema della produzione di idrogeno da fonte solare per via termodinamica ^[9]

Il programma ENEA di ricerca e sviluppo dei processi per la produzione di idrogeno con sistemi solari a concentrazione è orientato sui seguenti obiettivi:

- elevata efficienza nella conversione da energia solare a idrogeno;
- ciclo chimico che possa essere realizzato in impianti relativamente semplici e con processi affidabili;
- uso di sostanze chimiche a basso impatto ambientale, disponibili in abbondanza e a basso costo.

Sono stati individuati oltre 110 cicli per la produzione di idrogeno, i quali possono essere valutati sulla base di:

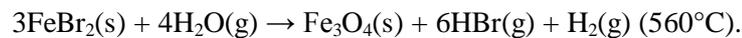
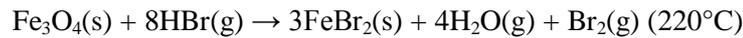
- ✓ efficienza termica del processo;
- ✓ numero e complessità delle reazioni coinvolte;
- ✓ tipo di processo (sistemi gas/solido; liquido/liquido; movimento di solidi);
- ✓ temperature massime richieste;
- ✓ corrosività dei prodotti coinvolti;
- ✓ stato di sviluppo del processo;

tra i quali l'ENEA ha preso in esame i seguenti quattro, che si trovano a differenti livelli di fattibilità tecnico-scientifica:

- UT-3;
- Zinco-ossido Zinco;
- Ferriti miste;
- Zolfo-Iodio.

Ciclo UT-3 adiabatico

Sviluppato presso l'università di Tokyo alla fine anni '70 e testato con impianto discontinuo da 2 L/h (1984), è attualmente in studio anche presso il Japan Atomic Energy Research Institute e l'Argonne National Lab. Questo ciclo è costituito da 4 reazioni ed è necessaria una temperatura massima di 760 °C, secondo lo schema indicato nel seguito:



Il circuito, nel quale si sviluppa il sistema, è costituito da 4 reattori connessi in serie in un loop nel quale circolano le sostanze gassose (Figura 2.7). L'idrogeno e l'ossigeno vengono separati tramite i separatori S1 e S2, la temperatura di reazione è garantita dalla presenza di 3 scambiatori di calore HX, mentre il calore è fornito al sistema tramite lo scambiatore HX01. La parte del circuito in cui si ha la produzione di idrogeno è quella contenente le camere di reazione R1 e R4, mentre nelle R2 e R3 si ha la produzione di ossigeno. Il ciclo completo dura circa un'ora; alla fine di questo, i reagenti all'interno delle camere si sono scambiati e la direzione del ciclo può essere invertita.

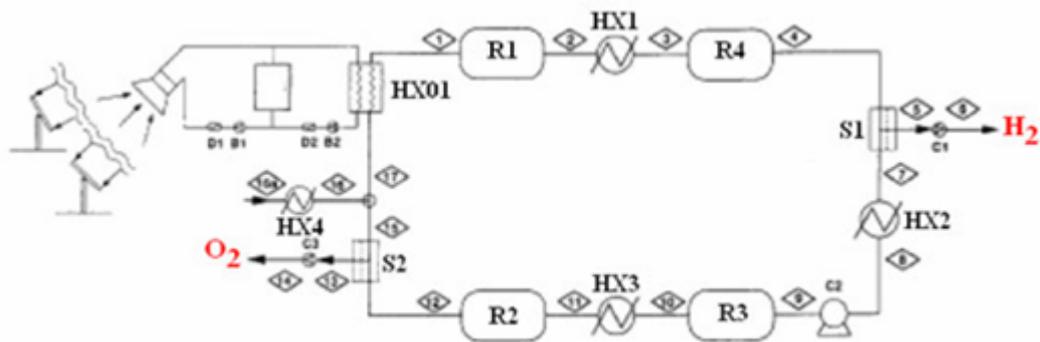


Figura 2.7: Schema di processo del ciclo UT-3 adiabatico ^[10]

I principali vantaggi di un sistema di questo tipo sono:

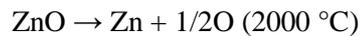
- assenza di materiali allo stato liquido nel circuito: si muovono solo i gas mentre i reagenti solidi rimangono sempre fermi all'interno delle camere di reazione;
- efficienza termica teorica del 40% e complessiva del 50%.

Gli svantaggi, oltre al costo attualmente decisamente eccessivo (5 \$/kg in un impianto di 30.000 Nm³/h ^[10]), appaiono però maggiori:

- la separazione dell'idrogeno e dell'ossigeno deve essere effettuata tramite membrane;
- possibilità limitate di migliorare l'efficienza;
- drastica diminuzione dell'efficienza determinata dal lavoro al di fuori delle condizioni nominali.

Ciclo ZnO-Zn

Studiato in maniera sistematica a partire dagli anni '90 presso l'elvetico PSI, utilizza processi chimici che prevedono il solo utilizzo di zinco ed ossido di zinco. Nel processo l'ossido di zinco si dissocia all'interno del reattore-ricevitore producendo ossigeno e zinco ad elevata temperatura; mentre in un secondo reattore lo zinco viene ossidato dal vapor d'acqua con la formazione di idrogeno, chiudendo il ciclo:



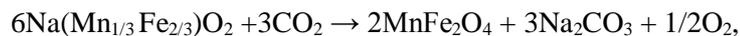
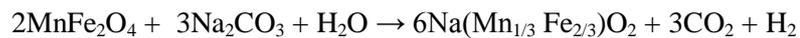
Sebbene dal punto di vista concettuale tale processo appaia come il più semplice, l'ostacolo principale alla realizzazione del ciclo è rappresentato dalla temperatura di dissociazione di ZnO in zinco ed ossigeno, teoricamente pari a 2000 °C. Nei cicli termochimici basati sulla riduzione degli ossidi metallici, infatti, il numero delle reazioni chimiche diminuisce con l'aumentare della temperatura massima richiesta dal ciclo stesso. Generalmente, considerando i valori di temperatura ottenibili con calore di origine solare, le reazioni chimiche necessarie per chiudere il ciclo sono almeno pari a tre. Tale numero si riduce a due se la temperatura massima sale a 1500÷1800 °C; valore che può però essere raggiunto solo mediante concentratori solari realizzati con materiali compatibili con le alte temperature di esercizio e con elevatissimi fattori di concentrazione ^[12].

Ciclo Ferriti miste

Investigato a livello di chimica di base presso l'Istituto della Tecnologia di Tokyo (Tamura Y.) negli anni '90, ne fu successivamente verificata la reazione per la produzione di idrogeno presso ENEA e fu realizzato il primo impianto con reattore da laboratorio per prove di durata dei reagenti.

Lo schema concettuale prevede che il flusso di vapore surriscaldato, prodotto dall'energia assorbita nei ricevitori solari, attraversi il primo reattore a letto fisso e reagendo con la matrice solida di MnFe_2O_4 , in presenza di Na_2CO_3 , produca idrogeno, anidride carbonica e ferrite mista $\text{Na}(\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{2/3})\text{O}_2$. Nel secondo reattore il flusso di CO_2 converte la matrice solida $\text{Na}(\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{2/3})\text{O}_2$ in MnFe_2O_4 , Na_2CO_3 e ossigeno. Una volta raggiunta la saturazione dei letti fissi in reazione e rigenerazione, il flusso di vapore viene invertito in modo da mantenere una produzione continua di idrogeno.

Le reazioni chimiche alla base del ciclo sono quindi le seguenti:



con temperatura di reazione di circa 800 °C per quanto riguarda la produzione di idrogeno e di 600÷800 °C per quanto riguarda il rilascio di ossigeno.

A fronte di potenziali vantaggi come:

- una maggiore resa in idrogeno di circa due ordini di grandezza rispetto agli altri sistemi ossido-metalli;
- assenza delle problematiche di ricombinazione dei reagenti;
- elevata compatibilità ambientale dei reagenti e margini di ricerca e sviluppo per ridurre la temperatura massima operativa;

il ciclo con ferriti miste presenta alcuni elementi critici tra cui:

- la questione che il processo è sin'ora sviluppato solo a livello di chimica di base;
- la temperatura di produzione dell'idrogeno superiore al punto di fusione del Na_2CO_3 ;
- problematiche legate alla rigenerabilità delle ferriti e alla durata di esercizio ^[11].

Ciclo S-I

Inizialmente proposto dalla General Atomics negli anni '70, studiato e testato nell'europeo Joint Research Centre negli anni '80, è attualmente in studio anche presso il nipponico JAERI. Il processo S-I, tra tutti quelli finora considerati, si trova ad uno stadio di sviluppo più avanzato e ad oggi, sono stati già realizzati nel mondo alcuni impianti sperimentali che ne hanno dimostrato la fattibilità nella produzione continua ^[10].

Il ciclo zolfo-iodio si basa su tre reazioni fondamentali:

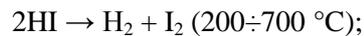
- la produzione degli acidi solforico e iodidrico (reazione esotermica):



- la dissociazione dell'acido solforico con produzione di vapore acqueo, ossigeno ed anidride solforosa:



- la dissociazione catalitica dell'acido iodidrico con produzione di idrogeno e iodio (reazione debolmente endotermica):



il calore entra nelle reazioni chimiche 2 e 3 ed esce dal ciclo nella reazione 1 e la differenza tra calore entrante e uscente viene bilanciata considerando il calore di combustione dell'idrogeno prodotto.

Il ciclo zolfo-iodio, comparato con gli altri cicli termochimici, presenta il maggiore stadio di sviluppo del progetto ed è attualmente considerato una reale possibilità per produrre idrogeno all'interno di una economia basata sull'idrogeno stesso. Con un'efficienza approssimabile al 50%, è più efficiente dell'elettrolisi e non richiede idrocarburi come gli attuali metodi di steam reforming ma calore da opportuni concentratori solari ^[13].

2.3 Eolico

Il vento è un fenomeno naturale, che consiste nel movimento di grandi masse d'aria, causato dagli squilibri di pressione esistenti nella troposfera. Questi squilibri sono originati dal differente riscaldamento, ad opera della radiazione solare, delle terre emerse rispetto alle masse d'acqua. Si crea così quella che si chiama cella convettiva in cui si realizza un moto ciclico dell'aria.

Per ottenere una prima stima delle caratteristiche di un sito, è necessario partire dal valore teorico della potenza posseduta da una corrente di fluido di densità costante ρ che fluisce con velocità v in un tubo di area trasversale A :

$$W_{th} = \frac{1}{2} \rho A v^3 \text{ [2]}.$$

È possibile notare che aumenti relativamente piccoli del raggio del rotore e della velocità media del vento sono sufficienti per far aumentare in misura più consistente la potenza sviluppata dalla macchina. Tale formulazione rappresenta una quantità teorica che risulta nella pratica solo parzialmente sfruttata. Esistono infatti diversi fattori da tener presente per poter ottenere la potenza effettiva che si riesce a utilizzare in un moderno aerogeneratore.

La prima correzione da tener presente è rappresentata dal *limite di Betz* ($C_{p,max}$) che andrebbe moltiplicato nella precedente formula. Esso fissa la massima aliquota di energia che è possibile estrarre da una vena fluida che scorre con una determinata velocità tramite un rotore infinitamente sottile ad un rapporto di $\frac{16}{27}$, cioè al 59,3% del totale ^[14]. Oltre questo limite teorico, ci sono ulteriori fattori legati alle caratteristiche meccaniche e aerodinamiche dell'aerogeneratore che influiscono sulla resa energetica riducendola complessivamente di circa $\frac{1}{3}$. Ulteriori perdite di potenza si hanno nel generatore elettrico e nei circuiti di trasmissione, dal momento che non tutta l'energia cinetica di rotazione viene convertita in energia elettrica in quanto una parte si disperde in calore; tali fattori comportano un'ulteriore riduzione del quantitativo totale disponibile di circa 10÷15%. Introducendo un parametro globale di efficienza, indicato con η e definito come: $\eta = \frac{W_{eff}}{W_{th}}$, in condizioni normali, esso è compreso fra il 25÷30% ^[2].

Dopo aver determinato la potenza di picco che una turbina eolica è in grado di generare sfruttando il vento, la successiva domanda cui interessa dare

risposta riguarda quanta energia è in grado di produrre un aerogeneratore e a quale costo. Per quanto riguarda il costo di installazione di un aerogeneratore esso varia circa tra i 700 e 2000 € o più per kW installato; per quello che riguarda il costo unitario dell'energia prodotta, occorre considerare il costo globale dell'impianto, considerando i costi di installazione, manutenzione e dismissione, e dividere per il totale dei kWh prodotti dall'aerogeneratore per l'intera durata del suo ciclo vitale, solitamente assunta pari a 30 anni.

La quantità di energia E prodotta da un aerogeneratore si ricava dalla risoluzione del seguente integrale: $E = \int_{v_i}^{v_o} W(v) t(v) dv$, i cui estremi di integrazione sono le velocità di cut-in e cut-off che delimitano l'intervallo di velocità del vento al cui interno l'aerogeneratore opera nel rispetto delle condizioni di sicurezza previste. Dalla formula si evince che il totale di energia prodotto da un aerogeneratore dipende da due fattori: il primo fattore $W(v)$ è la potenza della turbina al variare della velocità, pertanto dipende dal tipo di macchina considerato che è noto; il secondo fattore $t(v)$, invece, è costituito dalla funzione di distribuzione della frequenza della velocità del vento, che esprime il tempo durante il quale il vento ha soffiato ad una certa velocità e che dipende dalle reali condizioni operative della turbina ^[2].

Allo stato attuale esistono numerose tipologie di aerogeneratore che si differenziano per dimensioni, potenza generata, sistemi di controllo o regolazione, modalità di installazione e altre caratteristiche tecniche. La prima importante distinzione che va fatta parlando di aerogeneratori riguarda l'asse di rotazione del rotore, che può essere orizzontale o verticale. Nelle macchine ad asse orizzontale (HAWT: Horizontal Axis Wind Turbine) questo deve essere parallelo alla direzione del vento, mentre nelle macchine ad asse verticale (VAWT: Vertical Axis Wind Turbine) questo allineamento non è necessario in quanto la macchina può lavorare con vento proveniente da qualsiasi direzione.

Tutti gli aerogeneratori ad asse orizzontale, a prescindere dal modello specifico e dalle dimensioni della singola installazione, sono costituiti dalle seguenti componenti strutturali:

- Rotore;
- Navicella (o gondola);
- Torre.

Dal punto di vista funzionale, tutti gli aerogeneratori funzionano secondo lo stesso principio: raggiunta una certa velocità, detta velocità di attacco o di cut-in, il vento mette in movimento il rotore collegato all'albero di trasmissione; l'energia di rotazione dell'albero può

quindi essere utilizzata direttamente come energia meccanica oppure può essere convertita in energia elettrica mediante un generatore elettrico.

Un aerogeneratore può costituire l'unico componente di un sistema di produzione energetica autosufficiente, come ad esempio nel caso di una miniturbina carica-batterie a servizio di una remota stazione per la raccolta dei dati meteorologici, o può essere solo uno delle decine di aerogeneratori che fanno parte di una wind-farm, per la produzione di grandi quantità di energia da inviare alla rete elettrica di trasmissione, che viene usata come una sorta di grande accumulatore. Quando la turbina produce un quantitativo di energia superiore alla necessità dell'utenza, questa energia viene ceduta alla rete; quando viceversa i consumi dell'utenza superino la produttività dell'impianto, l'ulteriore energia elettrica necessaria viene erogata dalla rete.

Gli impianti minieolici sono invece a servizio di sistemi isolati; qui il problema principale è costituito dal fatto che, poiché il vento non è costante, deve necessariamente essere previsto un opportuno sistema di accumulo per immagazzinare l'energia elettrica prodotta in eccesso dall'impianto, in modo da consentire l'alimentazione dell'utenza anche in assenza di vento. Esistono a questo proposito tre strategie classiche di immagazzinamento.

- Un sistema meccanico di accumulo energetico consistente di un volano che immagazzina una grande quantità di energia cinetica di rotazione per

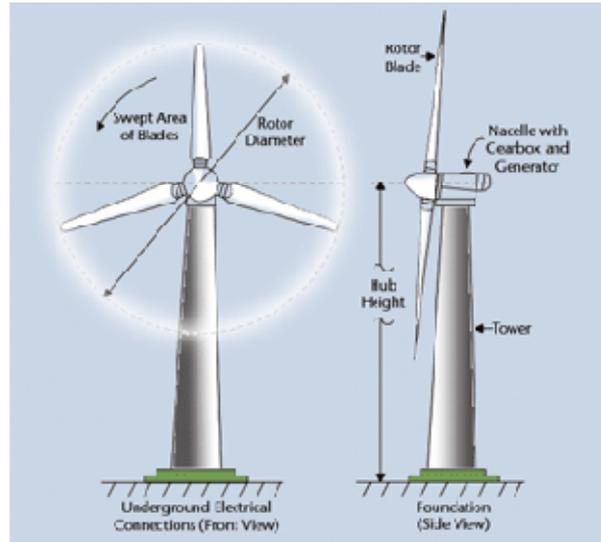


Figura 2.8: Schema di un HAWT [2]

restituirli gradualmente nel tempo. Questo ha il grosso inconveniente della scarsa durata di mantenimento della carica, inferiore al minuto.

- Un sistema idraulico basato sullo stesso principio di una normale centrale idroelettrica di pompaggio in modo da formare un ciclo quasi reversibile: l'eccesso di energia elettrica prodotta viene sfruttato per azionare una minipompa che accumula acqua in un apposito serbatoio, dal quale il liquido in caduta dal serbatoio aziona una miniturbina che produce elettricità quando l'energia prodotta dall'aerogeneratore è insufficiente o assente.
- Un sistema elettrochimico consistente di una comune batteria nichel-cadmio o più frequentemente piombo-acido, con gli inconvenienti costituiti dagli ingombri e dal fatto che hanno vita utile molto breve (5÷8 anni).

A fronte di una serie di problemi tecnici legati alle dimensioni e alle efficienze dei metodi precedenti, sta prendendo sempre più piede l'idea di sistemi ibridi eolico-idrogeno, in cui l'energia eolica viene convogliata in un elettrolizzatore per la produzione di idrogeno, il quale viene poi immagazzinato o utilizzato direttamente.

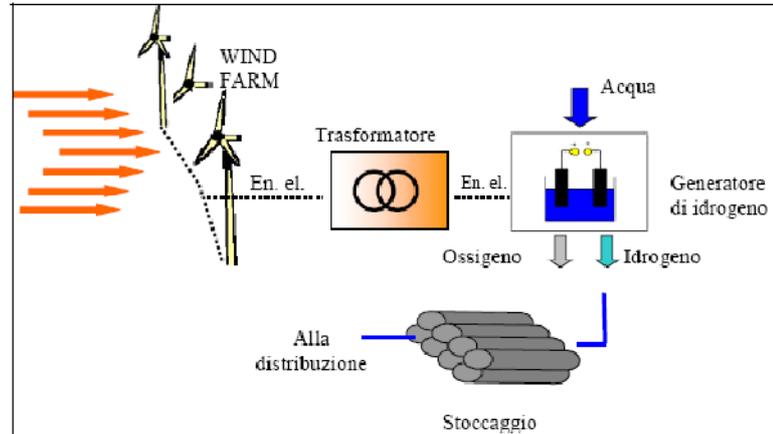


Figura 2.9: Schema di un impianto per idrogeno compresso da energia eolica ^[15]

Descriviamo come esempio l'impianto sito nell'area industriale di Macchiareddu (CA). Il costo dell'elettrolizzatore per taglie del MW può essere stimato in 200 €/kW con tasso di produzione fino a 60 Nm³/h e consumo pari a 4,20 kWh/Nm³; mentre il costo del sistema di accumulo dipende dalla tecnologia utilizzata. Il metodo più vantaggioso per il tipo di applicazione proposta è

l'accumulo in serbatoi a 250 bar. Combinando i dati relativi alla distribuzione di potenza con le curve di produzione di un campione rappresentativo di aerogeneratori di potenza di taglia superiore al MW, si può stimare la produzione annua di un impianto eolico pari a circa 2,5 GWh/MW installato. Una turbina eolica di 1,5 MW produrrebbe così, in tale zona 3,75 GWh di energia elettrica all'anno.

L'elettrolizzatore, pur avendo la possibilità di funzionare con variazioni di carico pari all'80% del valore nominale, ha un limite inferiore di potenza di esercizio di 200÷300 kW. Supposto che abbia una potenza nominale di 1,5 MW, si perde circa il 20% dell'energia prodotta annualmente dalla turbina.

Il costo di investimento del sistema di accumulo può essere stimato in 150.000 € complessivi per il sistema di compressione, che elabora $1,87 \cdot 10^3 \text{ Nm}^3$ di gas al giorno, ed i serbatoi di accumulo, che immagazzinano la produzione di idrogeno di una settimana pari a $1,18 \cdot 10^3 \text{ kg}$. Il fabbisogno energetico del sistema è pari al 4% del contenuto energetico del gas immagazzinato.

Si può così concludere che, con una turbina da 1,5 MW, la produzione annua di idrogeno sia

$$Q_{\text{H}_2} = \frac{(3750 \cdot 10^3 \text{ kWh}) \cdot 0,8}{4,20 \frac{\text{kWh}}{\text{Nm}^3}} \cdot 0,96 \approx 685 \cdot 10^3 \text{ Nm}^3 \text{ [15]}.$$

Tuttavia in una fase di ottimizzazione del progetto si potrà decidere di adottare un sistema di celle elettrolitiche in parallelo di potenza inferiore (ad esempio 300 kW) in modo da ridurre l'energia elettrica non utilizzata; compatibilmente con la gestibilità di un sistema modulare più complesso.

2.4 Tecnologie foto-biologiche

I processi di produzione foto-biologici riguardano la generazione dell'idrogeno da sistemi biologici, che usano generalmente la luce solare. Alcune alghe e batteri sono in grado di produrre idrogeno sotto specifiche condizioni, perché i loro pigmenti assorbono l'energia solare e gli enzimi nella cellula agiscono da catalizzatori per scindere l'acqua nei suoi componenti di idrogeno e ossigeno.

Lo sviluppo di queste tecnologie è tuttavia ai primi stadi ed il livello di efficienza di conversione in energia (rapporto tra l'ammontare di energia prodotta dall'idrogeno e l'entità della luce solare impiegata) è solo di circa 5%. Quindi per la produzione di idrogeno su larga scala è necessaria una efficienza più elevata e riduzione dei costi.

La ricerca è incentrata su due approcci: sistemi "whole-cell" che coinvolgono batteri e sistemi "cell-free" che utilizzano solo gli enzimi che producono l'idrogeno. I sistemi "whole-cell" hanno potenziale di sviluppo a breve termine con efficienza di conversione dal 5 al 10%, mentre a lungo termine i sistemi "cell-free" si prospettano come tecnologie con efficienza di circa il 25%. Oltre ai problemi relativi alla bassa efficienza di conversione, l'azione di quasi tutti gli enzimi che elaborano l'idrogeno è notevolmente rallentata dalla presenza dell'ossigeno prodotto dalla scissione dell'acqua. Si sta sviluppando a questo proposito un sistema "cell-free" che separerà gli enzimi produttori di idrogeno dagli enzimi produttori di ossigeno con una sostanza solida.

Attualmente, sono state isolate anche 400 specie di batteri capaci di combinare, nell'oscurità, monossido di carbonio ed acqua per produrre quantità piuttosto elevate di idrogeno e biossido di carbonio. L'analisi dettagliata di 25 tra queste specie, ha dimostrato che esse sono in grado di produrre idrogeno da circa il 100% del monossido di carbonio impiegato ma un solo tipo di sistema, basato sull'azione di alcune specie di cianobatteri, ha dato risultati soddisfacenti ^[6].

2.5 Altre tecnologie innovative

Una delle tecnologie di produzione dell'idrogeno che è ancora ai primissimi stadi della ricerca, è basata sui metodi di *conversione enzimatica del glucosio* e di altri zuccheri. Tutti hanno la possibilità di essere convertiti in idrogeno tramite l'azione di due enzimi: il *Thermoplasma Acidophilum* ed il *Pyrococcus Furiosus*. Il contenuto massimo di idrogeno ottenibile da questa conversione è di una mole per ogni mole di zucchero utilizzato anche se recenti studi hanno dimostrato che è possibile aumentare questo risultato a circa 12 moli di idrogeno per una mole di glucosio. Si spera di trarre vantaggio dall'alta densità di energia e dalla maneggevolezza del combustibile per le celle nelle applicazioni mobili, ma attualmente non è ancora possibile la produzione in serie di questi impianti, che hanno solo un'applicazione sperimentale ^[6].

Un altro metodo per la produzione di idrogeno è il *recupero dei gas residui* di altri processi industriali il cui accumulo e successiva purificazione, non comporta costi troppo elevati. Essi spesso forniscono residui con alta concentrazione d'idrogeno come accade, per esempio, per i cascami dei flussi delle raffinerie di petrolio, i gas prodotti dallo scoppio delle camere di compressione o i residui dei processi delle industrie chimiche. La maggior parte dell'idrogeno così ottenuto viene utilizzato dalle stesse industrie che lo producono, quindi, benché questo metodo costituisca un'importante componente del mercato futuro, sembra improbabile che possa contribuire in misura significativa al soddisfacimento della crescente richiesta di idrogeno come combustibile ^[6].

Un'altra tecnologia ancora in fase sperimentale è la *radiolisi*. Essa consiste nella separazione delle molecole dell'acqua tramite la collisione con particelle ad alto contenuto energetico prodotte in un reattore nucleare. Purtroppo, dato che gli atomi di idrogeno ed ossigeno così prodotti si ricombinano molto velocemente, si suppone che questo metodo non raggiunga un'efficienza superiore all'1%. Per questo motivo la maggior parte dei ricercatori considera questa tecnologia meno promettente delle altre ^[6].

2.6 Processi di purificazione

Dopo la produzione, l'idrogeno richiede ulteriori processi di purificazione e, secondo il tipo di impurità presenti ed il grado di purezza richiesto, vengono applicati diversi metodi ^[6].

Se l'idrogeno è prodotto tramite SMR, ossidazione parziale o processi di pirolisi, le sostanze estranee possono essere *rimosse direttamente* al momento della produzione per cui l'idrogeno prodotto sarà già parzialmente purificato. Inoltre, se l'idrogeno è prodotto da oli, carbone, gas naturale o biomasse è possibile applicare questi processi direttamente alle materie utilizzate, prima della produzione tramite reforming o ossidazione parziale. Ovviamente il costo di tali processi oltre a dipendere dalla purezza richiesta e dalla grandezza degli impianti, è influenzato dal grado di contaminazione dei gas.

I *processi catalitici*, a differenza degli altri, servono esclusivamente alla rimozione del monossido di carbonio tramite ossidazione, metanizzazione e conversione. Le efficienze realizzabili dipendono dai parametri di reazione quali temperatura, pressione, flusso volumetrico, concentrazione del gas grezzo e materiale catalizzatore. Normalmente vengono combinati diversi processi i quali consentono di ridurre i livelli di impurità anche molto al di sotto dell'1%.

Il più elevato grado di purezza dell'idrogeno, fino al 99,99%, è ottenuto con il metodo di *assorbimento a pressione discontinua*. Con questo metodo, l'idrogeno grezzo è costretto ad attraversare sotto pressione un filtro al carbonio attivo o un reticolato di molecole di carbonio. Il processo è discontinuo perché ad intervalli regolari è necessaria la rigenerazione del filtro tramite pulitura.

I *processi con membrane* utilizzano le diverse caratteristiche di trasmissione della membrana per diverse molecole; i materiali più efficienti (palladio) sono anche i più costosi. Grazie alla loro estrema purezza, esse vengono utilizzate attualmente nell'industria chimica e microelettronica.

Infine, i purificatori di gas basati sulle *leghe di metallo* vengono principalmente usati per la produzione di gas puri per l'industria dei semiconduttori. Essi necessitano, per innalzare ulteriormente il livello di purezza, di gas pre-trattati con altri metodi di pulitura.

Capitolo 3

Metodi di stoccaggio

Per limitare le conseguenze sull'ambiente derivanti dall'aumento di consumo di combustibili fossili, la comunità internazionale si è rivolta a nuove soluzioni tecnologiche quali veicoli alimentati a fuel cell (FC o celle a combustibile) che impiegano come combustibile l'idrogeno. L'immagazzinamento dell'idrogeno costituisce tuttavia uno dei principali problemi che ostacolano la diffusione di applicazioni di questo tipo e quindi l'avvento della "Hydrogen Economy".

Attualmente esistono diverse modalità di immagazzinamento dell' H_2 : ai sistemi più classici e più diffusi, quali gas compresso e liquido, si affiancano nuove tecniche ancora in fase di studio o di ingegnerizzazione quali assorbimento chimico (idruri metallici, ammoniaca, idrocarburi) e fisico (nanotubi). La maggior parte della ricerca sull'immagazzinamento dell'idrogeno per applicazioni mobili punta ad una diminuzione del volume di stoccaggio, tuttavia la principale difficoltà in un sistema di stoccaggio ad idrogeno consiste nel fatto che le trasformazioni energia \rightarrow idrogeno \rightarrow energia sono costose e tecnologicamente complesse ^[16].

L'idrogeno presenta una elevata densità di energia per unità di massa (143 MJ/kg), ma scarsa densità energetica per volume (0,01 MJ/L) rispetto agli idrocarburi, richiedendo quindi, per il suo deposito, serbatoi di maggiori dimensioni e peso a parità di contenuto energetico ^[17]. Aumentare la pressione del gas migliorerebbe la densità di energia per unità di volume, ottenendo contenitori meno ingombranti, ma non più leggeri. Comprimere un gas però richiede energia

per alimentare il compressore: una compressione più spinta comporta una maggiore perdita di energia durante il processo di compressione.

Alternativamente si potrebbe usare idrogeno liquido o neve di idrogeno a più alta densità volumetrica di energia (come nello Space Shuttle). Tuttavia l'idrogeno liquido richiede un immagazzinamento criogenico dato che bolle a circa 20,27 K, comportando un grande consumo di energia. I serbatoi devono poi essere ben isolati per evitare l'ebollizione e l'isolante per l'idrogeno liquido è solitamente costoso e delicato ^[16].

Scopo di questo capitolo è di quantificare i parametri prestazionali dei diversi sistemi di stoccaggio al fine di determinare la migliore tecnologia disponibile e la migliore filiera tecnologica dalla produzione all'impiego finale dell'H₂. Segue una breve descrizione dei vari sistemi presi in considerazione e dei relativi parametri e processi utilizzati.

3.1 Stoccaggio sottoforma di ammoniaca

L'ammoniaca (NH₃) può essere un mezzo per stoccare l'idrogeno chimicamente e liberarlo successivamente in un reformer catalitico. L'ammoniaca provvede ad un potenziale stoccaggio dell'idrogeno liquido ad alta densità, raffreddandolo a temperature inferiori a -35 °C con lieve pressurizzazione ed un modesto isolamento criogenico. L'ammoniaca mostra un contenuto stechiometrico di idrogeno molto elevato (17%) e comporta il recupero dell'idrogeno per via elettrolitica favorito dal basso potenziale di dissociazione di circa 0,5 V; essa mostra anche il valore aggiunto di emettere solo N₂ come prodotto di scarto.

Il problema dell'ammoniaca è però la sua produzione; attualmente, infatti, i migliori impianti di produzione consumano energia elettrica in quantità superiore al suo contenuto energetico in idrogeno. Considerando che l'energia elettrica è solamente un vettore energetico prodotto da altre fonti che, con una resa di conversione, può arrivare al 60% nei casi migliori, ne consegue quindi che il costo energetico di produzione dell'ammoniaca supera di gran lunga la sua capacità di trasportare energia come idrogeno ^[18].

3.2 Idrogeno compresso e liquido

Per quanto riguarda lo stoccaggio per applicazioni stazionarie di piccola taglia, il sistema certamente più semplice ed economico consiste nell'utilizzo di bombole in pressione che consentono un immagazzinamento a temperatura ambiente. Il principale inconveniente di tale sistema consiste nei costi di esercizio elevati, dovuti principalmente all'elevato dispendio energetico legato alla compressione e alla bassa densità volumetrica di energia dei serbatoi (generalmente bombole in metallo da 50 litri con il gas stoccato a 200÷300 bar).

Immagazzinando l' H_2 in forma liquida, è necessaria una successiva rigassificazione. In questo caso va tenuto conto del calore latente di vaporazione dell'idrogeno liquido pari a 445,59 kJ/kg e della non trascurabile capacità termica dell'idrogeno gassoso pari a 14,89 kJ/kg K, che va riscaldato da 20,4 K a temperatura ambiente. Nel caso dell'idrogeno liquido va tenuto conto anche del tasso di evaporazione che può essere stimato intorno al 2% al giorno, rendendo questo sistema poco vantaggioso ^[18].

3.3 Idruri metallici

E' noto che alcuni metalli e leghe sono in grado di assorbire chimicamente idrogeno e poi di rilasciarlo reversibilmente. Gli aspetti termodinamici della formazione di idruro da idrogeno gassoso sono descritti (Figura 3.1) dalle isoterme pressione/composizione (PCI).

Ad una data temperatura ed in presenza di idrogeno a bassa pressione il metallo ospite, dopo la dissociazione della molecola H_2 in idrogeno atomico, dissolve inizialmente l'idrogeno in soluzione solida (fase α). All'aumentare della pressione la concentrazione di idrogeno nel metallo subisce piccoli incrementi e grazie a questi diventano sempre più importanti le interazioni locali fra gli stessi atomi di idrogeno e gli atomi del reticolo ospite, fino all'inizio del processo di nucleazione e crescita dell'idruro (fase β). Fino a che la soluzione solida e l'idruro coesistono, le isoterme presentano un plateau, la cui lunghezza indica la quantità di idrogeno che può essere immagazzinata reversibilmente a quella temperatura con piccole variazioni di pressione.

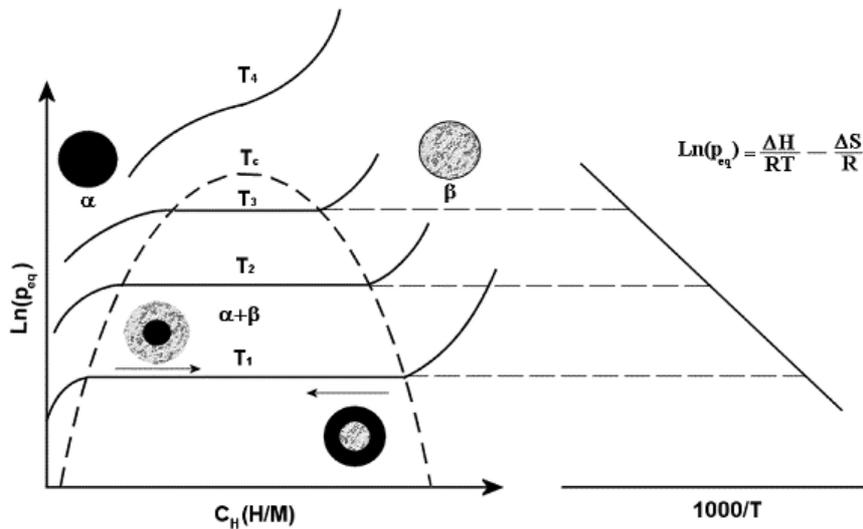


Figura 3.1: a) Isotherme pressione/composizione; b) Relazione di Van't Hoff

Quando la transizione $\alpha \rightarrow \beta$ è giunta a completamento, la pressione di idrogeno ritorna a salire bruscamente con la concentrazione. La regione bifasica termina in un punto critico T_c al di sopra del quale la transizione fra fase α e β è continua.

La pressione di equilibrio (plateau) dipende fortemente dalla temperatura ed è collegata alle variazioni di entalpia ΔH e di entropia ΔS dalla relazione di Van't Hoff riportata analiticamente e graficamente nella Figura 3.1 b ^[19].

Estremamente interessante risulta la possibilità di stoccare l'idrogeno, con differenti gradi di efficienza, mediante assorbimento in idruri metallici contenenti tipicamente sodio, litio o calcio e alluminio o boro. Questi materiali hanno una buona densità di energia per unità volumetrica nonostante la loro densità di energia per unità di peso sia spesso peggiore dei più comuni idrocarburi e siano necessarie alte temperature per il rilascio del loro contenuto di idrogeno.

Lo stoccaggio in idruri solidi è una possibile soluzione per l'uso automobilistico, con una doverosa considerazione: un serbatoio di idruro è circa tre volte più capiente e quattro volte più pesante di un serbatoio di benzina che produce la stessa energia. Per un'automobile standard, si tratta di circa $0,17 \text{ m}^3$ di spazio e 270 kg contro $0,057 \text{ m}^3$ e 70 kg . Inoltre, va confrontato anche il costo che, per un normale serbatoio di benzina costruito in acciaio è stimato a circa $2,20 \text{ \$/kg}$; mentre è attualmente $90 \text{ \$/kg}$ per un serbatoio di idruri, costituito principalmente di litio ^[16].

Allo scopo di rendere tecnologicamente interessanti gli idruri metallici sono necessari quindi i seguenti requisiti. Il metallo o la lega base devono essere facilmente “caricabili”, cioè deve essere richiesta una pressione di idrogeno di pochi bar e, poiché l’assorbimento è un processo esotermico, la temperatura di innesco deve essere relativamente bassa e il calore da asportare durante la carica non elevato. Per il rilascio dell’idrogeno accumulato, poiché il desorbimento è un processo endotermico, dovrebbe poi essere necessario fornire una quantità di calore nullo o relativamente basso affinché si produca una pressione di idrogeno di qualche bar. Sostanzialmente quindi pressione e temperatura di lavoro dovrebbero cadere rispettivamente negli intervalli 1÷10 bar e 20÷100 °C e si dovrebbe preferire l’impiego di idruri di metalli leggeri, caratterizzati da un ridotto peso del mezzo assorbitore e elevato contenuto di idrogeno ^[19].

Spesso gli idruri reagiscono per combustione piuttosto violentemente per esposizione all'aria umida e sono molto tossici a contatto con la pelle o con gli occhi. Questa è la ragione (oltre al peso ed al costo) per la quale alcuni combustibili, anche se sono stati proposti dall'industria aerospaziale che dispone di tempo e risorse per queste ricerche, non sono mai stati utilizzati per alcun veicolo in lanci spaziali.

Metalli	Idruri	Massa (%)	T/1 bar (°C)
LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	1.37	12
FeTi	FeTiH ₂	1.89	-8
Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	3.59	255
Mg	MgH ₂	7.6	279

Figura 3.2: Tabella contenente la percentuale massiva di H₂ nell'idruro e temperatura alla quale la pressione di equilibrio gas/solido è 1 bar di alcuni degli idruri più studiati ^[19].

Saranno ora brevemente presentati gli idruri della Tabella 3.2:

- Le leghe come la *LaNi₅* assorbono idrogeno velocemente e reversibilmente alla pressione di pochi bar a temperatura ambiente o vicina ad essa. Esse inoltre sopportano ripetuti cicli di assorbimento/desorbimento senza degradare. Il loro punto debole sta nella bassa massa percentuale di idrogeno

contenuta nell'idruro rispetto al metallo ospite ($< 1,5\%$), per cui il serbatoio risulta essere troppo pesante.

- La lega $FeTi$, studiata fin dagli anni '70, è più economica della lega $LaNi_5$. Essa consente operazioni di assorbimento e desorbimento in condizioni termodinamicamente favorevoli, ma richiede una temperatura di attivazione troppo elevata e la massa percentuale di idrogeno immagazzinato è anche in questo caso troppo bassa ($< 2\%$).
- La lega Mg_2Ni ha una maggiore capacità di idrogeno (fino a $3,6\%$ in peso), ma la temperatura richiesta per le reazioni di assorbimento e desorbimento è maggiore di $200\text{ }^\circ\text{C}$.
- Infine, l'idruro MgH_2 , sebbene abbia una massa percentuale limite di idrogeno pari a $7,6$, presenta un ostacolo. A causa dell'elevata stabilità del legame $Mg-H$, la pressione di plateau del sistema risulta eccessivamente bassa nell'intervallo di temperature di interesse applicativo. A $100\text{ }^\circ\text{C}$ essa risulta pari solo a $0,36\text{ mbar}$ e per avere pressioni di esercizio vicino a quella atmosferica occorre portarsi a circa $300\text{ }^\circ\text{C}$. E' stato però dimostrato che l'uso di idruro di magnesio nanostrutturato prodotto tramite macinazione ad alta energia risulta conveniente rispetto al materiale massivo: la presenza di grani di dimensione sub-micrometrica riduce il cammino diffusivo dell'idrogeno in fase solida e l'elevata densità di difetti e di bordi del grano fornisce cammini preferenziali per la fuoriuscita del gas, nonché siti di nucleazione di Mg metallico. Sono state così ottenute buone cinetiche di assorbimento e di desorbimento a temperature di $230\text{ }^\circ\text{C}$ ^[19].

3.4 Idrogenazione reversibile di idrocarburi

Un'ulteriore alternativa consiste nell'utilizzo dei normali idrocarburi come portatori d'idrogeno, collegati ad un piccolo reformer che estrae l'idrogeno a seconda del consumo della pila a combustibile. Se ad essere deidrogenato è un anello a 6 atomi di carbonio il prodotto di deidrogenazione sarà un anello aromatico che favorirà il processo di deidrogenazione per la sua elevata stabilizzazione energetica. Questo è il caso della idrogenazione reversibile del

benzene a cicloesano, che mostra uno stoccaggio di idrogeno stechiometrico del 7,2% in peso.

Il problema di questi sistemi sono però le condizioni abbastanza estreme a cui avvengono i processi: infatti, essendo il benzene molto stabile e il legame covalente C–H molto forte, in fase di idrogenazione necessitano pressioni fino a 20 bar e temperature dell'ordine dei 200÷300 °C. Lo stesso vale per la deidrogenazione dove sono necessarie temperature di 200 °C o maggiori per convertire per via catalitica il cicloesano, al fine di ottenere un idrogeno privo di prodotti di conversioni secondarie.

Un altro problema è che i reformers sono lenti nell'estrazione ed alcune perdite di energia (questi sistemi soffrono di una non completa conversione che nei casi migliori permette di recuperare solo 80% del contenuto di idrogeno), aggiunti al costo extra della pila a combustione rendono più conveniente il bruciare l'idrocarburo in un più economico motore a combustione interna ^[18].

3.5 Nanotubi in carbonio

I metodi di ultima generazione per veicolare l'idrogeno sono basati sulle nanotecnologie che utilizzano vari tipi di microsferule di carbonio-60. Nel 1985 il chimico americano Richard E. Smalley scoprì che, in particolari situazioni, gli atomi di carbonio compongono delle strutture ordinate di forma sferica, i *fullereni*. La struttura, dopo un successivo rilassamento, tende ad arrotolarsi su se stessa, ottenendo la tipica struttura cilindrica con diametri dell'ordine del nm e lunghezze dell'ordine di 10÷100 μm ^[20].

Il processo di immagazzinamento in questi materiali è simile a quello per gli idruri metallici: le molecole gassose dell'idrogeno vengono assorbite nei pori microscopici presenti sulla superficie dei grani di carbonio, quindi rimane intrappolato nelle cavità del materiale e viene rilasciato solo quando viene incrementata la temperatura.

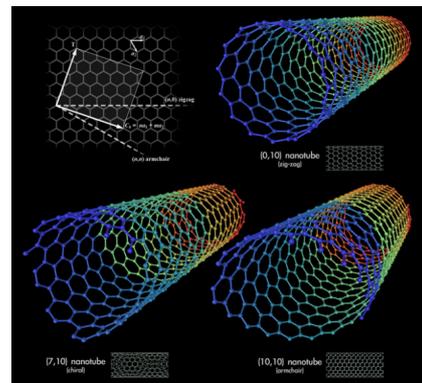


Figura 3.3: Modelli 3D di tre differenti tipi di nanotubi a parete singola ^[20]

I nanotubi possono essere sintetizzati utilizzando diverse tecniche più o meno complesse grazie alla vaporizzazione del carbonio e all'utilizzo del laser; ciò che accomuna i vari processi è il risultato: una grande frazione dei nanotubi prodotti presenta imperfezioni che li rendono praticamente inutilizzabili; nasce così la necessità di purificare il prodotto. I sistemi di purificazione sono numerosi ma presentano tutti il problema di non essere in grado di separare i nanotubi ideali senza danneggiarli. Purificazioni molto spinte possono portare ad uno scarto consistente e danneggiare seriamente la loro morfologia iniziale (alcune tecniche presentano livelli di scarto superiore al 90%). Tutto questo provoca un costo di produzione elevatissimo che porta la ricerca ad essere limitata ai grandi centri di studio e sviluppo ^[20].

Anche se attualmente si rivendicano elevate capacità teoriche di stoccaggio di idrogeno in nanotubi di carbonio a singola parete (SWCNT), il risultato reale del 3÷5% in peso (54 kg/m^3) del NREL* sembra essere il migliore risultato, ottenuto però a 77 K e 20 bar di pressione. Il raffreddamento del sistema fino a 77 K e la relativa rigassificazione sono i punti critici di questa tecnologia. Durante il processo di assorbimento, infatti, oltre a raffreddare il sistema di cui si può stimare una capacità termica di $0,71 \text{ kJ/kg K}$, si deve considerare di dover evacuare il non trascurabile calore di interazione (sia con la parete interna che con quella esterna) tra H_2 e nanotubo stimabile a circa 18.275 kJ/kg .

In fase di rigassificazione oltre a rifornire tutto il calore sottratto durante l'assorbimento, si rende necessario anche il riscaldamento dell'idrogeno gassoso da 77 K a temperatura ambiente in analogia al caso dell'idrogeno liquido. Essendo i nanotubi, inoltre, una polvere solida, soffrono degli stessi problemi di impaccamento degli idruri e, dovendo essere conservati a 77 K, anche degli stessi problemi di evaporazione dell'idrogeno liquido ^[18].

* NREL: National Renewable Energy Laboratory (USA)

3.6 Gas idrati

L'ultima innovativa strategia di immagazzinamento presentata riguarda i gas idrati. I clatrati idrati sono una classe di solidi in cui le molecole di gas occupano "gabbie" composte da molecole d'acqua unite da legami idrogeno. Una volta svuotate, dette "gabbie" diventano instabili e collassano in cristalli di ghiaccio ordinario, ma possono essere stabilizzate con l'inclusione di molecole di dimensioni opportune al loro interno. In particolare, i clatrati idrati non sono composti chimici perché la loro formazione e decomposizione sono transizioni di fase. Formano gas idrati il metano, l'anidride carbonica, l'acido solfidrico e l'idrogeno.



Figura 3.4: Foto di un clatrato idrato o "ghiaccio che brucia"

Per quanto riguarda l'idrogeno, è stato possibile realizzare in laboratorio un contenuto di H_2 in idrato di circa 4% in peso con l'ausilio di piccole quantità di particolari stabilizzanti organici (0,1% co-former)^[18]. I gas idrati si distinguono dagli altri materiali di stoccaggio dell'idrogeno per le loro caratteristiche di:

- sicurezza: non esplodono e possono esser resi auto-estinguenti;
- economicità: la componente principale è l'acqua, quindi non si prospettano problemi né di costo né di reperibilità del supporto;
- efficienza: perde significato il concetto di numero di "refueling cycles";
- ecocompatibilità: notevole abbattimento dei problemi di smaltimento.

Una delle attività di ricerca riguarda l'ottimizzazione delle condizioni di stoccaggio di idrogeno in forma clatrato idrato, tramite l'utilizzo di nuovi co-former e stabilizzanti, e l'invenzione di una innovativa nanotecnologia per l'ottimizzazione del processo di stoccaggio in condizioni implementabili su larga scala.

Capitolo 4

Fuel Cell

Una cella a combustibile è un dispositivo elettrochimico che permette di ottenere elettricità direttamente da certe sostanze, tipicamente da idrogeno ed ossigeno, senza che avvenga alcun processo di combustione termica. Il principio alla base delle pile a combustibile è quello della generazione diretta, a partire dalle sostanze reagenti, di una forza elettromotrice per mezzo di una reazione elettrochimica, in modo analogo alle pile elettriche, anziché attraverso processi di conversione di energia, come si fa invece nei generatori elettrici azionati da macchine a combustione termica.

La reazione elettrochimica si basa sull'idea di spezzare le molecole del combustibile o del comburente in ioni positivi ed elettroni; questi ultimi, passando da un circuito esterno, forniscono una corrente elettrica proporzionale alla velocità della reazione chimica, utilizzabile per qualsiasi scopo.

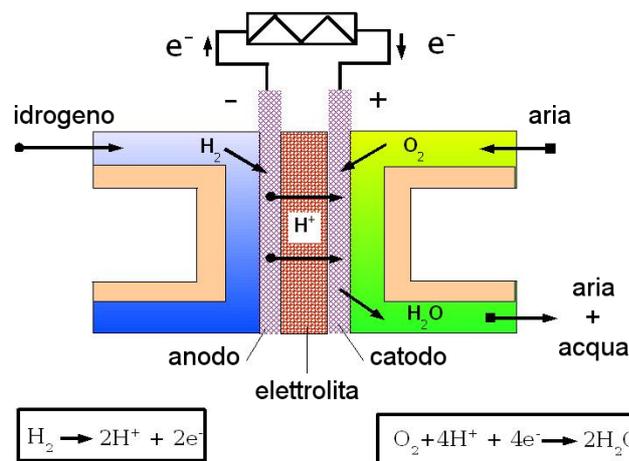


Figura 4.1: Schema di funzionamento di una Fuel Cell ^[21]

In pratica, la scelta dei combustibili è molto limitata, perché ionizzare molte molecole è difficile e la reazione risulta spesso bisognosa di una grande energia di attivazione, che a sua volta rallenta la reazione e rende l'uso pratico impossibile. L'idrogeno è un gas in grado di essere ionizzato facilmente, perché la sua molecola è costituita da due atomi legati da un legame relativamente debole (H–H 436 kJ/mol^[22]). Il comburente più tipicamente usato è l'ossigeno dell'aria: non solo reagisce con l'idrogeno dando un prodotto innocuo come l'acqua, ma è anche disponibile in abbondanza e gratuitamente nell'atmosfera. Tuttavia, poiché il doppio legame (O=O 498 kJ/mol^[22]) tra gli atomi nella molecola dell'ossigeno è più forte che nel caso della molecola di idrogeno, si parla di sovratensione catodica.

Le pile a combustibile producono corrente continua come le normali batterie e le reazioni seguono in entrambi i casi le leggi dell'elettrochimica; la differenza essenziale è dove l'energia viene immagazzinata. In una batteria, l'energia è immagazzinata nella batteria stessa costituendo un sistema completo di stoccaggio e conversione dell'energia. In una pila a combustibile, l'energia è immagazzinata al di fuori della pila, che rappresenta solo un convertitore e non contiene di per sé alcuna energia. Saranno ora riportate alcune delle più efficienti tipologie di pile a combustibile:

4.1 PEM

Le pile a combustibile più note sono le pile a membrana a scambio protonico o PEM. In esse, l'idrogeno si separa in protoni ed elettroni sull'anodo; i protoni possono passare attraverso la membrana per raggiungere il catodo dove reagiscono con l'ossigeno dell'aria, mentre gli elettroni sono costretti a passare attraverso un circuito esterno per raggiungere il catodo e ricombinarsi, fornendo potenza elettrica. Il catalizzatore presente sugli elettrodi è quasi sempre il platino.

L'uso dell'acqua impone che la pila rimanga sempre al di sotto dei 100 °C o li superi solo se opportunamente pressurizzata. Il fatto che l'acqua possa evaporare e che venga prodotta continuamente dalla reazione porta a due problemi speculari: la disidratazione della membrana, che avviene quando buona parte dell'acqua della membrana evapora riducendo la sua conducibilità protonica; e il

flooding (inondazione), che avviene quando l'acqua si accumula negli elettrodi impedendo ai reagenti di raggiungere i siti catalitici. In entrambi i casi, il funzionamento della pila è impedito.

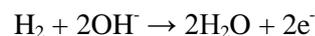
Il catalizzatore al platino è molto sensibile all'avvelenamento da monossido di carbonio (che può accompagnare l'idrogeno se quest'ultimo arriva da una fase di reforming di altri combustibili) e il livello di questo deve essere mantenuto al di sotto di 1 ppm*. Con l'uso di catalizzatori al platino e rutenio si può arrivare a una tolleranza di 10 ppm.

Un nuovo tipo di membrana è il polibenzimidazolo (PBI), un materiale relativamente economico (si usa nelle tute antincendio dei pompieri), bagnato nell'acido fosforico. Le PBI possono lavorare a temperature tra i 125 e i 200 °C, non presentano problemi di disidratazione o flooding e l'alta temperatura permette una tolleranza molto maggiore al monossido di carbonio (> 10%) [21].

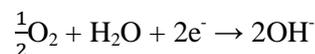
4.2 AFC

La pila a combustibile alcalina (AFC) anche chiamata pila a combustibile di Bacon, è una delle tecnologie più studiate nella categoria delle fuel cell; è tra l'altro la pila che ha permesso all'uomo di arrivare sulla Luna. La NASA ha infatti usato queste pile sin dalla metà degli anni '60 nelle missioni Apollo e nel programma Space Shuttle. Le AFC utilizzano idrogeno e ossigeno puro per produrre acqua, calore ed elettricità attraverso una reazione redox.

Sull'anodo l'idrogeno viene ossidato con la reazione:



producendo quindi acqua e rilasciando due elettroni. Il flusso di questi sul circuito esterno crea lavoro e il circuito si chiude con la reazione sul catodo:



producendo ioni idrossido che attraverso l'elettrolita ritornano all'anodo. La reazione nel suo complesso consuma una molecola d'ossigeno e due d'idrogeno producendo due molecole d'acqua. L'elettricità ed il calore sono effetti secondari (desiderati) della reazione. I due elettrodi sono separati da una matrice porosa satura di una soluzione alcalina acquosa, come idrossido di potassio (KOH).

* ppm: parti per milione.

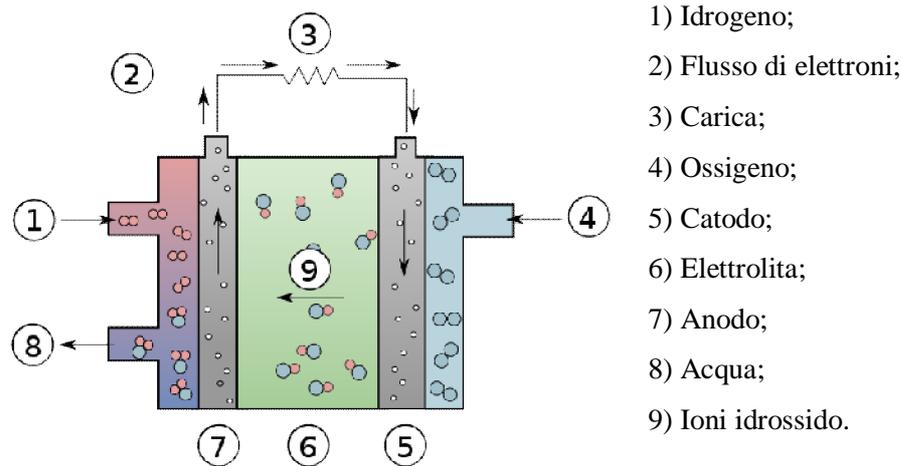


Figura 4.2: Schema di funzionamento di una AFC ^[21]

Una problematica di questo elettrolita è la formazione di carbonato potassico (K_2CO_3) dovuto all'interazione con l'anidride carbonica, che avvelena la pila AFC. Il principale meccanismo di avvelenamento è dovuto all'ostruzione dei pori del catodo con il carbonato, fenomeno irreversibile, e la riduzione della conduttività ionica dell'elettrolita che potrebbe essere ripristinata con il ripristino della concentrazione iniziale del KOH. Per questo motivo la pila deve usare ossigeno puro oppure aria purificata, rendendo questo tipo di pile molto costose ^[21].

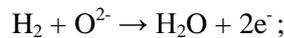
4.3 SOFC

Le fuel cell a ossidi solidi (SOFC) utilizzano come elettrolita un materiale allo stato solido. Essendo un sistema a due fasi (gas-solido) non presenta problemi relativi alla gestione dell'acqua prodotta dalla reazione e al flooding dello strato catalizzatore, né alla cinetica troppo lenta, dal momento che la riduzione dell'ossigeno non richiede l'uso di catalizzatori grazie alla presenza di elevate temperature. Nonostante ciò, è difficile trovare materiali appropriati caratterizzati da stabilità termica e chimica, proprietà indispensabili per operare alle alte temperature di lavoro caratteristiche di questa cella (1000 °C).

Gli elettroliti sostenuti da ossido di zirconio hanno dimostrato di essere stabili e di avere una ragionevole conduttività. Inoltre, per costruire componenti di cella che resistano alle alte temperature, sono necessari drogaggi con speciali materiali di metallo o ceramica. La notevole disponibilità di calore può essere

impiegata per generare energia elettrica supplementare attraverso turbine a vapore, dove possono essere raggiunti rendimenti globali del 60% [23].

Le reazioni che avvengono all'interno di una SOFC sono differenti da quelli delle celle che operano a basse temperature a causa dell'alta conduttività dell'elettrolita solido verso gli ioni ossigeno (O^{2-}). Questi vengono prodotti al catodo e migrano attraverso le vacanze presenti nella struttura cristallina dell'ossido solido verso l'anodo. La reazione che avviene all'anodo (ceramico al nickel/zirconio) è la seguente:



al catodo (manganato drogato con magnesio) invece si ha:

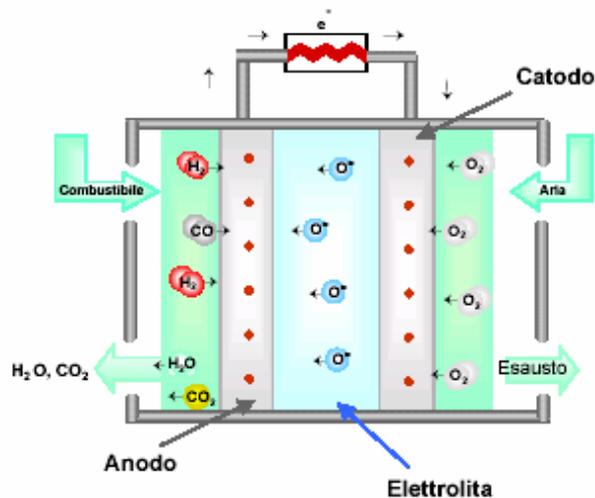
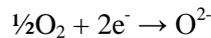


Figura 4.3: Schema di funzionamento di una SOFC [23]

Al fine di migliorare la performance della cella combustibile e i dispositivi riformatori all'interno dello stack, sono stati sviluppati diversi modelli di SOFC. In base alla struttura è possibile suddividerle in due tipi differenti: a “substrate-supported” e a “self-supporting”.

Nel primo caso è presente un substrato che sostiene elettrodo ed elettrolita fornendo alla cella e allo stack la necessaria stabilità meccanica. Nel secondo caso l'anodo e il catodo vengono usati come struttura di supporto per gli altri componenti della cella e, pertanto, non viene usato alcun substrato.

Esistono tre tecniche di realizzazione:

- La geometria tubolare semplifica le soluzioni per la distribuzione e la tenuta dei gas ma presenta difficoltà per le dimensioni massime dei componenti ceramici e per i contatti elettrici.
- Il modello planare, invece, consente di realizzare contatti elettrici più efficaci ed è compatibile con il concetto di “impilaggio”. È possibile rimuovere calore

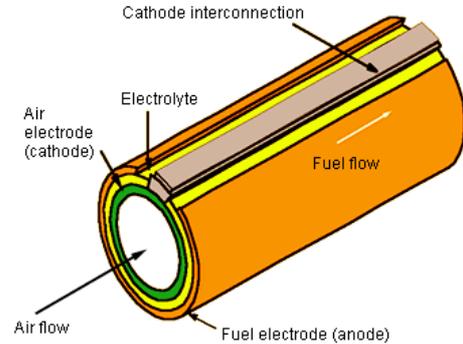


Figura 4.4: Schema di una SOFC a geometria tubolare [23]

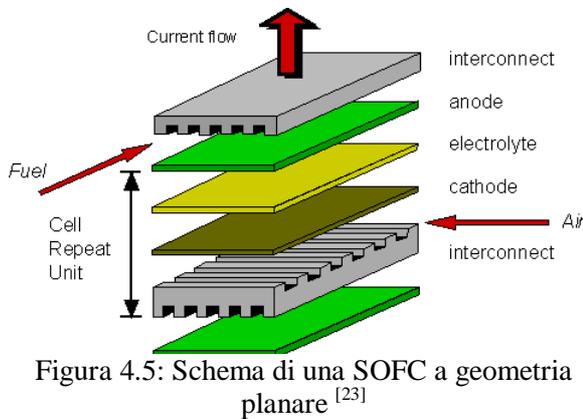


Figura 4.5: Schema di una SOFC a geometria planare [23]

usando un flusso di aria catodica oppure attraverso il reforming interno, dove il calore viene sfruttato per la conversione del combustibile ad H_2 . Usando poi fogli di elettrolita molto fini è possibile abbassare la temperatura operativa a meno di $800\text{ }^\circ\text{C}$ con il risultato di una inferiore resistenza dell'elettrolita e quindi maggiore efficienza.

- La cella monolitica planare combina i vantaggi sia della configurazione planare che di quella tubolare. Il corpo di appoggio è costituito da un catodo e da un materiale di interconnessione ed è modellato in modo da formare una lunga struttura planare. Su questa viene spruzzato l'elettrolita che, coprendo completamente il catodo, dà origine ad una sottile pellicola su cui viene, poi, costruito l'anodo. La sottile struttura planare abbrevia i percorsi della corrente, come per tutti gli altri modelli planari, rendendo i contatti elettrici più efficaci ed inoltre è più semplice la realizzazione di uno stack. Il gas ossidante è isolato nella parte interna dal materiale di interconnessione così non occorre una struttura extra-sigillata, mentre il combustibile è fornito dall'esterno.

Le celle a combustibile a ossido solido operano tipicamente a $700\div 1000\text{ }^\circ\text{C}$ e sono quindi maggiormente adatte ad applicazioni stazionarie con orizzonte temporale di operatività lungo e non rendono necessario l'uso di

catalizzatori costosi. Le efficienze delle celle non pressurizzate sono al giorno d'oggi di circa il 45%, mentre possono raggiungere il 60% in quelle pressurizzate sebbene l'utilizzo di aria compressa non sia indispensabile per l'evoluzione delle reazioni data l'elevata temperatura. Prototipi di celle hanno ottenuto risultati di 0,6 V a cella con densità di corrente di 0,25 A/cm² [24].

La vita attesa di questo tipo di pile a combustibile è molto lunga, anche considerando molti cicli di raffreddamento/riscaldamento. Essa si aggira attorno alle 30.000 h con buoni margini di miglioramento.

Come le celle a carbonati fusi, le celle ad ossidi solidi sono tolleranti alle impurità; tuttavia, l'impiego di un ossido solido come elettrolita, conferisce alle SOFC un ulteriore vantaggio: oltre all'idrogeno, anche gli idrocarburi e perfino il monossido di carbonio possono generarvi elettricità. Gli idrocarburi, in particolare, possono effettuare un "reforming interno" grazie alle alte temperature raggiunte.

Siccome le celle a combustibile a ossido solido non producono energia al di sotto di 650 °C, non sono consigliabili per potenze al di sotto di 1 kW e sono necessari alcuni minuti di preriscaldamento al fine di raggiungere la temperatura operativa. Questo svantaggio le rende poco adatte per utilizzo nel settore dell'autotrazione, al contrario del caso di applicazioni stazionarie o utilizzo in locomotive o navi in cui la necessità di preriscaldamento diventa ininfluenza.

Le SOFC, usando elettrolita solido, non necessitano di pompe che favoriscano la sua circolazione; di conseguenza tali pile possono essere molto compatte.

Le pile ad ossido solido sono adatte anche per l'uso industriale in larga scala e la loro capacità di essere combinate in cicli ad alta efficienza le rende un modo interessante per produrre elettricità. Ad esempio il calore ad alta pressione in uscita dalle celle alimentate a gas naturale può essere indirizzato ad una microturbina al fine di generare circa il 10% di energia elettrica in più. L'efficienza globale del sistema (pila + turbogas) in questo caso può salire a 60÷70% in relazione alla taglia [24].

È stato proposto anche un sistema innovativo per la *produzione di ossigeno* costituito da un sistema integrato *SOFC-SOEC*, dove il componente *SOEC** è un elettrolizzatore che opera le trasformazioni inverse rispetto alla *SOFC*, separando H_2O nei suoi componenti costitutivi.

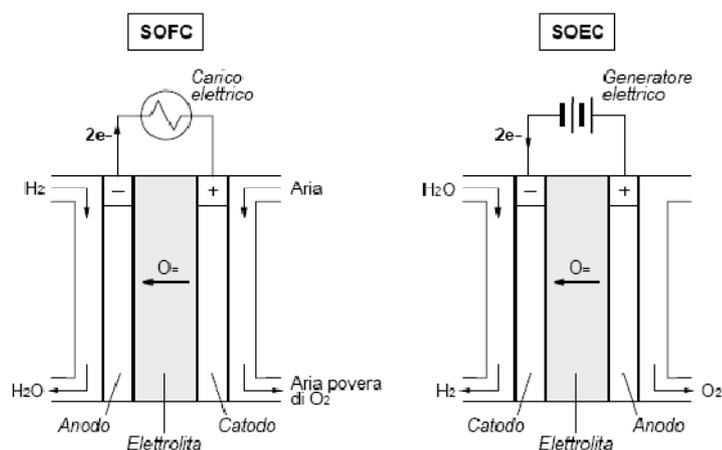


Figura 4.6: Schema di funzionamento di una SOFC e SOEC ^[25]

Il processo descritto può essere facilmente realizzato attraverso l'integrazione di un motore endotermico (rend. 35÷40%) con un comune elettrolizzatore (rend. 70÷75%) che scinde la molecola di acqua in fase liquida.

Il principio di funzionamento può essere riassunto nei seguenti punti:

- L'elettrolizzatore separa la molecola di acqua nei suoi componenti costitutivi: idrogeno ed ossigeno. L'idrogeno viene utilizzato come combustibile nel motore primo, mentre l'ossigeno viene recuperato.
- Il motore primo impiega come combustibile l'idrogeno prodotto dall'elettrolizzatore e come comburente l'aria, producendo parte dell'energia elettrica necessaria per il funzionamento dell'elettrolizzatore stesso.

Poiché il lavoro ideale di separazione dell' O_2 dall'aria è maggiore di zero e inoltre le trasformazioni che avvengono nei componenti non sono in generale reversibili, la portata di H_2 generata nell'elettrolizzatore non è sufficiente a sviluppare nel motore la potenza elettrica richiesta ed è perciò necessario fornire una quota di potenza ausiliaria per far sì che il dispositivo possa operare con continuità. Tale potenza ausiliaria può essere fornita sotto forma di elettricità o in alternativa come combustibile direttamente nel motore primo ^[25].

* SOEC: Solid Oxide Electrolyzer Cell

4.4 PAFC

Le pile a combustibile all'acido fosforico (PAFC) sono un tipo di pila a combustibile che usa l'acido fosforico liquido (H_3PO_4) come elettrolita. Gli elettrodi sono fatti in carta carbone rivestita con un catalizzatore in platino finemente disperso che le rende costose da produrre. Queste celle, come le PEM, richiedono poi la presenza di un combustibile puro e pertanto necessitano di un reforming esterno quasi perfetto, con quantità di CO inferiori allo 0,2%.

La temperatura di lavoro di una PAFC è compresa tra i 150 e i 200 °C e risulta derivante da un compromesso tra la conduttività dell'elettrolita (aumenta con la temperatura) e il tempo di vita della cella (diminuisce all'aumentare della temperatura), con rendimenti elettrici del 40÷45%.

Sebbene la maggior parte degli impianti installati operi a pressioni atmosferiche, essi potrebbero lavorare anche a pressioni superiori a 8 atm. I dati sperimentali confermano un aumento delle prestazioni, con un conseguente aumento degli investimenti economici, in condizioni pressurizzate. Tuttavia, l'acido fosforico solidifica ad una temperatura di 40 °C, il che rende l'accensione difficile e costringe le pile ad un funzionamento continuo.

Installate per la prima volta nel 1970, sono attualmente considerate una tecnologia matura. Il loro rapido sviluppo nel mercato risiede principalmente nei vantaggi che tale cella possiede. Oltre alla semplicità di costruzione, tali celle sono stabili dal punto di vista termico, chimico ed elettrochimico e presentano un elettrolita poco volatile alle temperature di lavoro. In particolare le PAFC hanno dimostrato un'eccellente performance per la maggior parte delle applicazioni stazionarie. Un gruppo di studiosi ha anche esaminato la possibilità di applicare tali celle nei veicoli; tuttavia, la sfida che questa tecnologia deve superare per ottenere un prodotto adatto al mercato è il costo, in quanto attualmente sono disponibili solo per un mercato di nicchia dato il loro prezzo non ancora concorrenziale ^[26].

4.5 Altre pile

Le pile a carbonati fusi (**MCFC**) fanno parte delle categoria di fuel cell che lavorano a temperatura elevata. L'alta temperatura di funzionamento permette loro di essere alimentate con il gas naturale direttamente, senza l'esigenza del reforming del combustibile e di essere usate con gas combustibile come il metano. Usano come elettrolita una miscela di carbonati (tipicamente di litio e di potassio) e i due elettrodi sono entrambi a base di nichel.

Sviluppate nella metà degli anni '60, hanno incrementato nel corso degli anni le loro prestazioni fino a raggiungere rendimenti elettrici del 60%. L'alta temperatura (circa 600 °C) e la chimica dell' elettrolita presentano però degli svantaggi come la richiesta di un tempo significativo per raggiungere le condizioni ottimali di lavoro e variare l'alimentazione; caratteristiche che rendono le MCFC più adatte ad applicazioni che richiedono potenza costante. L'elettrolita carbonato, ad alte temperature, può inoltre causare problemi di corrosione degli elettrodi ^[27].

Le pile a metanolo diretto (**DMFC**) sono tra le tecnologie più recenti e, come le PEM, sfruttano un polimero come elettrolita. Tuttavia, nella DMFC l'anodo catalizzatore estrae l'idrogeno direttamente dal metanolo (CH_3OH) senza la necessità di un reformer di combustibile. Utilizzano in ingresso un combustibile liquido ed aria preriscaldata a circa 80 °C. La soluzione reagisce all'anodo con l'acqua dando luogo a CO_2 e ioni H^+ (oltre naturalmente ad elettroni): come catalizzatori si usano leghe platino-rutenio e si ottengono densità di potenza superiori ai 100 mW/cm^2 di superficie di cella.

Queste pile a combustibile sono operative tra i 60 e i 90 °C, anche se temperature più alte permetterebbero un rendimento maggiore. L'efficienza teorica è del 40% ma le attuali applicazioni sono testate ad una efficienza del 20%. Le piccole dimensioni delle DMFC le rendono adatte a essere utilizzate come batterie per strumenti portatili ^[28].

Capitolo 5

Applicazioni e Utilizzi

5.1 Sicurezza nell'uso dell'idrogeno

Un aspetto che si ritiene importante per l'utilizzo dell'idrogeno come combustibile è relativo al tema della sicurezza, dal momento che spesso l'idrogeno viene ritenuto un combustibile molto pericoloso, mentre nella realtà questo vettore è meno pericoloso di altri combustibili comunemente adoperati.

Grazie alla sua leggerezza, infatti, tende a risalire e disperdersi molto velocemente negli spazi aperti; al contrario, combustibili come la benzina o il gasolio, più pesanti dell'aria, si allontanano molto più lentamente e costituiscono una fonte di pericolo per un maggiore intervallo temporale. In tal senso si è calcolato, mediante opportune simulazioni, la durata di un incendio di un'auto a benzina che è risultata di 20÷30 minuti, contro i 2 minuti registrati per un'auto ad idrogeno; con probabilità, in quest'ultimo caso, estremamente minori di incendiare anche oggetti circostanti. Eventuali emissioni di idrogeno causate ad esempio per una perdita del serbatoio non risultano infine corrosive né tossiche ^[7].



Figura 5.1: Simulazione di incendio di un'auto a idrogeno e a benzina ^[7]

Parlando ancora di sicurezza, uno dei principali obiettivi dei piani di ricerca sarà lo sviluppo di affidabili ed economici sistemi di rilevamento di eventuali fughe di idrogeno, come sensori a fibra ottica o costituiti da sottili membrane:

- Il *rilevatore a fibra ottica* è basato sul cambiamento reversibile delle proprietà ottiche di una sottile membrana applicata alla fine della fibra ottica. Tale cambiamento è rilevato grazie al fenomeno di assorbimento della superficie di rivestimento del sensore il quale è disegnato in modo che il fascio di luce riflesso sulla parte esterna sia utilizzato come segnale di riferimento interno.
- Il meccanismo dei *sensori a membrane*, è basato sui cambiamenti nella resistenza elettrica del palladio (il materiale di cui sono costituite appunto le membrane) corrispondente all'ammontare di idrogeno assorbito. La concentrazione di idrogeno nel palladio può essere misurata tramite le variazioni dell'espansione volumetrica, della resistenza o della tensione elettrica.

Ovviamente tali sistemi devono essere ancora migliorati in quanto è necessario perfezionare i meccanismi di selezione dell'idrogeno, la velocità di risposta, la resistenza al deterioramento fisico e la qualità dei materiali impiegati al fine di ottenere sistemi più affidabili e resistenti ^[6].

5.2 Utilizzo nell'autotrazione

Una delle principali cause di inquinamento nei centri urbani è senza dubbio legata all'autotrasporto. E' dimostrato che i gas di scarico dei tradizionali motori a combustibili fossili hanno effetti nocivi sulla nostra salute e cresce in maniera preoccupante nelle città il rischio di contrarre malattie anche gravi come asma, bronchiti, patologie polmonari, causate dagli inquinanti atmosferici. La soluzione utilizzata in questi ultimi anni di ricorrere alla circolazione a targhe alterne rappresenta soltanto una misura "tampono", un campanello d'allarme per interrogarsi seriamente sulle soluzioni da adottare in modo efficace e duraturo per riqualificare i trasporti pubblici e privati.

La politica europea dei trasporti procede ormai chiaramente verso una ben precisa direzione: promuovere l'utilizzo di combustibili alternativi, per

decongestionare i centri urbani, salvaguardare l'ambiente e garantire quindi alle future generazioni una migliore qualità della vita. La praticità e l'affidabilità raggiunta in circa un secolo di sviluppo dai motori a combustione interna non sono facilmente raggiungibili da una tecnologia che solo recentemente è stata adattata all'uso su quattro ruote. Tuttavia, i progressi si succedono in continuazione, e alcuni paesi tra cui l'Islanda (ricca di energia ma senza riserve di petrolio) sono particolarmente attivi nel sostegno alla ricerca.

Le pile a combustibile, come visto in precedenza, hanno molte applicazioni e spaziano su un ampio intervallo di potenza; tuttavia i costi e la competizione di tecnologie mature come il motore a combustione interna, le batterie al litio e le turbine a gas hanno finora impedito la commercializzazione su ampia scala delle pile a combustibile. Una buona parte dei problemi che maggiormente si oppongono all'avvento dell'economia all'idrogeno non riguarda però direttamente le pile ma, come precedentemente analizzato, lo stoccaggio a bordo del veicolo.

Le diverse case costruttrici di autoveicoli hanno in corso di realizzazione e sperimentazione una serie di prototipi di motori che puntano sull'uso dell'idrogeno. Questi riguardano due tipi di tecnologie, motori a combustione interna che impiegano idrogeno e motori elettrici con celle a combustibile ^[29]:

- Nei *motori a combustione interna* l'idrogeno, con alcune modifiche dei motori e serbatoi tradizionali, viene bruciato direttamente con rendimenti simili a quelli dei motori a benzina. In questo caso, se il rendimento di questi motori non migliora notevolmente, dal punto di vista energetico non converrebbe impiegare l'idrogeno la cui produzione tramite combustibili fossili e le tecniche consuete, richiede di solito più energia di quella che serve per produrre benzina. Ci sarebbe un vantaggio locale derivante da auto pulite, ma uno svantaggio globale con l'aumento delle emissioni di anidride carbonica a meno che l'idrogeno non fosse stato prodotto da FER.



Figura 5.2: Fiat Multipla della fondazione H2U con serbatoio a H₂ ^[35]

- Diverso è il caso dei *motori elettrici* alimentati da *celle a combustibile* a idrogeno. Infatti, rispetto ai motori a combustione interna, possono avere un ottimo rapporto peso/potenza (a cui si dovrebbe aggiungere però anche il peso dei motori elettrici), sono più efficienti (ignorando i consumi e costi del processo produttivo consueto) e non producono emissioni dannose.



Figura 5.3: Vano motore del prototipo Toyota Fuel-Cell ^[21]

Il bilancio energetico dell'idrogeno applicato all'autotrazione lo rende però ancora svantaggioso rispetto ad altre tecnologie energetiche già esistenti come l'auto elettrica alimentata da batterie Li-ion. Con le tecnologie attuali la generazione più efficiente dell'idrogeno mediante reforming ha infatti una efficienza del 75÷80%. Altra energia viene persa per comprimerlo e trasportarlo. In totale l'energia spesa per kg di H₂ è pari a circa 50 MJ. Dato che l'energia di un kg di idrogeno è di 143 MJ ne consegue che l'efficienza totale arriva al 65%. La bassa efficienza della generazione di idrogeno molecolare per elettrolisi (60÷80%), aggiunta alla media efficienza della pila a combustibile (40÷50%) rende l'auto elettrica classica più conveniente, trascurando però altri fattori sostanziali come peso, inquinamento dei costituenti e vita media delle batterie Li-ion ^[8].

In questo capitolo ci proponiamo di analizzare lo stato dell'arte del parco veicoli mossi da un motore elettrico, alimentato da celle a combustibile che utilizzano idrogeno. Già diverse case automobilistiche hanno dato vita a veicoli prototipi che utilizzano l'idrogeno come combustibile:

- la MINI Cooper Hydrogen della BMW è mossa da un motore a combustione interna con quattro cilindri che possono essere riempiti direttamente con una miscela criogenica a bassissima temperatura per mantenere l'idrogeno allo stato liquido. Nella MINI è presente, per la prima volta, uno speciale serbatoio preformato, situato al di sotto dei sedili posteriori, che è stato studiato appositamente per non sottrarre spazio ai passeggeri ed ai loro bagagli ^[15].
- Da gennaio 2003, negli USA si può acquistare l'Honda FCX, la prima vettura prodotta in serie alimentata da celle a combustibile. Il primo prototipo della

FCX risale al 1999, successivamente aggiornato nel 2005. Dopo miglioramenti tecnici la potenza massima erogata dal motore divenne di 80 kW (107 cavalli) e l'autonomia massima di circa 338 km. Il peso del veicolo registrato era di 1680 kg, con una velocità massima di 150 km/h e accelerazione da 0 a 100 km/h in



Figura 5.4: Foto della Honda FCX ^[30]

11 secondi. Per quanto riguarda il sistema di alimentazione, esso comprendeva celle di combustibile ad idrogeno, due serbatoi di portata massima 4 kg e condensatori ad alta capacità. Questo modello usava per la prima volta celle di combustibile a membrana con scambio di protoni come quelle della precedente versione, prodotte dalla stessa Honda: Honda FC Stack, capaci di operare fino a -20 °C. Alla mostra automobilistica di Detroit del 2006, Honda presentò la versione berlina 4 porte. Qui, la nuova unità di celle di combustibile è del 20% meno ingombrante della precedente, del 30% più leggera e capace di una potenza d'uscita superiore ai 100 kW (136 cavalli). Il nuovo sistema di alimentazione vanta un'efficienza energetica del 60%, che è decisamente elevata rispetto alle tipiche efficienze dei motori tradizionali a combustione interna (20%), ma anche molto migliore di quella dei motori ibridi (30%) e del sistema di alimentazione della vecchia generazione di FCX (50%). Il nuovo sistema utilizza tre motori elettrici: uno da 80 kW che trasmette il moto alle ruote anteriori e due motori più piccoli, da 25 kW, ciascuno destinato ad una delle due ruote posteriori. Questa configurazione rende la FCX tecnicamente una vettura a trazione integrale con una velocità massima di 160 km/h. Essa prevede ulteriori novità ed interessanti caratteristiche. L'unità di celle di combustibile V Flow può operare a temperature fino a -30 °C, grazie al fatto che il gas fluisce verticalmente nell'unità; i serbatoi possono immagazzinare fino a 5 kg (171 litri) di idrogeno ad una pressione di esercizio di 350 atm, grazie ai nuovi materiali assorbitori di idrogeno che sono stati utilizzati. Tutto ciò permette un'autonomia migliore che raggiunge i 570 km.

Per supportare la tecnologia a celle combustibili a idrogeno, Honda ha anche introdotto la cosiddetta HES (Home Energy Station). Questa unità da impiantare in casa è capace di convertire gas naturale in elettricità, calore e idrogeno per rifornire i veicoli ad idrogeno. Questo permette ai fruitori di tale tecnologia di rifornire i propri veicoli a casa propria. Alternativamente, la HES può utilizzare l'idrogeno per fornire elettricità (5 kW) e acqua calda in casa. Secondo Honda, questa soluzione è molto efficiente e riduce i costi di elettricità, gas e benzina del 50% circa ^[30].

- Recentemente, la Riversimple ha presentato a Londra la RIversimple Urban



Figura 5.5: Foto della RIversimple Urban Car ^[31]

Car la prima vettura low cost alimentata completamente ad idrogeno. I proprietari dei primi prototipi che saranno sul mercato dal 2013, dovranno infatti sottoscrivere un leasing dal costo mensile di 200 sterline.

Quest'auto è costruita con materiali ultraleggeri (pesa solo 350 kg), si alimenta con una cella a combustibile da 6 kW e ha 4 motori elettrici indipendenti, ognuno dei quali è collegato a una ruota della vettura. Progettata per ospitare 2 passeggeri, raggiunge gli 80 km/h ed è capace di percorrere 400 km con un pieno ^[31].

Un aspetto critico per la diffusione dell'idrogeno come carburante è tuttavia l'adeguamento della rete distributiva. Fin quando non esisteranno stazioni di servizio a idrogeno sarà poco probabile che decolli il mercato delle automobili Hydrogen anche se in presenza di prodotti tecnologicamente competitivi. La creazione o, più realisticamente, l'adeguamento della rete potrebbe diventare un vincolo non indifferente per la diffusione della mobilità tramite idrogeno.

Per questo motivo, una applicazione realizzabile nel breve periodo è quello di utilizzare la tecnologia dell'idrogeno come combustibile nel parco dei veicoli di trasporto pubblico quali i *bus*. Quest'ultimi hanno infatti percorsi fissi e distanze da percorrere ben definite; sarebbe sufficiente un unico distributore al capolinea ed un pieno di idrogeno per percorrere la tratta desiderata.

- Tra i bus a idrogeno in commercio, anche se a livello di prototipo, ricordiamo quello della Daimler Chrysler, che con la partnership tecnologica della Ballard, ha prodotto una versione a celle a combustibile ad idrogeno. Si tratta di un veicolo da 12 metri che ha una autonomia di circa 200 km, velocità massima di esercizio di 80 km/h ed una capacità di 70 passeggeri. L'unità a celle, che fornisce una potenza di oltre 200 kW ed i serbatoi di idrogeno ad alta pressione (350 bar) sono montati sul tetto del bus, mentre il motore elettrico è ubicato nella parte posteriore. Sono stati prodotti 30 esemplari di questo veicolo che circolano dal 2003 in 10 città europee ^[15].
- ATM e Regione Lombardia si sono impegnate a dare alla città di Milano una flotta di 3 autobus ad idrogeno a partire dal 2011. Il modello presentato è un Citaro FC Hybrid, un autobus ibrido con celle a combustibile prodotto da Mercedes. La fuel cell produce energia elettrica che viene stoccata nel sistema a batteria. Questo, a sua volta, fornisce energia ai motori di trazione dell'autobus e alle altre componenti del veicolo. Durante le frenate, i motori di trazione recuperano ulteriore energia che viene immagazzinata nella batteria. Le celle a combustibile utilizzate hanno un rendimento del 51÷58%, rispetto al 38÷43% della generazione precedente. E' stato quindi possibile ridurre da 9 a 7 i serbatoi capaci ora di contenere 35 kg di idrogeno a 350 bar, che garantiscono un'autonomia di 250 km. Il calore generato dalla reazione viene utilizzato per il riscaldamento interno del veicolo. I due stack di fuel cell erogano una potenza continuativa di 120 kW, a supporto delle quali ci sono batterie Li-ion del peso di 330 kg ^[32].
- Un altro esempio italiano è rappresentato dal Gruppo Torinese Trasporti il quale, nel maggio 2004, ha messo in circolazione il primo autobus ad idrogeno: il CityClass Fuel Cell, nato da una collaborazione fra Irisbus-Iveco, Sapia, Ansaldo e ENEA. Il CityClass Fuel Cell è azionato da un motore elettrico alimentato dalla cella a combustibile e da un sistema d'accumulatori elettrici ^[15].



Figura 5.6: Foto del Citaro FC Hybrid ^[32]



Figura 5.7: Schema del CityClass Fuel Cell ^[15]

Caratteristiche tecniche principali

Lunghezza..... 11,995 m;
 Larghezza..... 2,50 m;
 Altezza..... 3,30 m;
 Velocità max..... 60 km/h;
 Autonomia..... 12 h in esercizio;
 Massa totale a terra..... 19 t.

Motore elettrico di trazione

Potenza max... 160 kW a 1500 giri/min;
 Coppia max... 1500 Nm a 1400 giri/min.

Accumulatori elettrici

Piombo – elettrolita assorbito

Tensione..... 576 V;
 Capacità..... 55 Ah.

Serbatoi

N°/capacità..... 9 x 140 L;
 Materiale..... acciaio + vetroresina;
 Pressione max..... 200 bar;
 Capacità H₂..... 20 kg.

Generatore Cella a combustibile

Potenza netta..... 60 kW;
 Tensione nominale..... 175 V.

5.3 Utilizzo nella navigazione – “Darwin project”

Il *progetto Darwin* è un viaggio di 6 mesi sulla barca a vela Adriatica che ripercorre la rotta seguita da Charles Darwin verso le isole Galapagos a bordo del Beagle. Durante il viaggio sono state svolte attività scientifiche e esperimenti, focalizzando l’attenzione sulla direzione dell’evoluzione umana e sulle prospettive future. Enel ha contribuito al progetto equipaggiando Adriatica con sistemi di energia rinnovabile, consentendo una riduzione nell’utilizzo del carburante diesel e riducendo il suo impatto ambientale.

Lo scopo principale della spedizione è stato lo studio riguardante l’uso combinato di energie rinnovabili e stoccaggio dell’idrogeno per l’alimentazione di particolari utenze isolate come ovviamente una imbarcazione, la quale deve

soddisfare severi requisiti in termini di volume e norme di sicurezza. I sistemi di generazione, stoccaggio e utilizzo dell'idrogeno installati a bordo dell'Adriatica sono ovviamente prototipi, tuttavia i risultati della campagna sperimentale potranno poi essere usati per ottimizzare l'efficienza energetica e il design per future applicazioni marittime.



Figura 5.8: Prua della Adriatica ^[33]

Caratteristiche tecniche principali

Lunghezza fuori tutto.....21,34 m;
 Lunghezza di galleggiamento.17,75 m;
 Larghezza max.....5,43 m;
 Immersione.....3,50 m;
 Esposizione max al vento.....193 m².

Principali attrezzature a bordo

Motore diesel.....184 kW;
 Generatori diesel energia elet....20 kW;
 Batterie al piombo.....800 Ah/24 V;
 Serbatoio acqua potabile.....1700 L;
 Serbatoio carburante diesel...2200 L.

L'energia *eolica* viene usata in due modi: per mezzo di 2 aerogeneratori e per mezzo di una turbina idraulica; le principali caratteristiche di questi sistemi sono qui riportate:

Aerogeneratore

Potenza di picco.....360 W;
 Diametro.....1,2 m;
 Peso.....12,5 kg.

Tenedo conto della velocità media del vento durante il viaggio (15 nodi), gli aerogeneratori dovrebbero produrre in media 3,5 kWh/giorno, con un massimo di 8,5 kWh/giorno a latitudini più alte.



Figura 5.9: Foto del pannello FV e degli aerogeneratori installati sulla roll-bar ^[33]

Turbina idraulica

Potenza di picco.....120 W;
Diametro.....0,9 m;
Peso.....12,5 kg.

Alla velocità media dell'Adriatica di 6,8 nodi, la turbina idraulica dovrebbe produrre circa 0,3 kWh/giorno.



Figura 5.10: Foto della turbina idraulica [33]

L'energia solare è raccolta da un pannello fotovoltaico di nuova generazione, le cui caratteristiche sono:

Potenza di picco.....215 W;
Dimensioni.....0,8 x 1,4 m;
Peso.....10 kg + telaio in acciaio inox.

L'energia generata dal pannello dipende dalla latitudine; la media di produzione può essere stimata intorno ai 0,5 kWh/giorno.

L'idrogeno viene prodotto da un elettrolizzatore utilizzando parte dell'energia rinnovabile generata a bordo, successivamente viene immagazzinato come idruro in polveri metalliche con pressioni fino a 10 bar. Il suo rilascio si ottiene abbassando la pressione e riscaldando le polveri stesse, esso alimenta poi una cella a combustibile PEM per produrre l'energia elettrica.

Sono di seguito riportate i dati tecnici relativi ai processi del ciclo idrogeno:

Elettrolizzatore

Max tasso produzione H₂...0,25 m³H₂/h;
Max pressione di uscita.....10 bar;
Consumo di energia elettrica.....1,8 kW;
Efficienza di conversione.....42%;
Dimensioni.....0,4 x 0,4 x 0,4 m³;
Peso.....,60 kg.

Pressione di carica.....10 bar;
Dimensioni.....145 (diam) x 284 mm³;
Peso.....10 kg.

PEM fuel cell

Max potenza in uscita.....1 kW;
Consumo di idrogeno.....0,83 m³H₂/h;
Efficienza.....40%;

Stoccaggio in Idruri Metallici

Capacità.....1,5 m³H₂;

Dimensioni.....0,52 x 0,44 x 0,65 m³;
Peso.....60 kg.

La produzione deve essere avviata manualmente a causa del fatto che l'elettrolizzatore non può funzionare se la barca sta viaggiando a forte

inclinazione; la cella a combustibile si avvia invece automaticamente se viene richiesto l'utilizzo di radar o luci di navigazione.

Il diagramma di processo, insieme con il bilancio energetico a bordo dell'Adriatica è riportato in Figura 5.11:

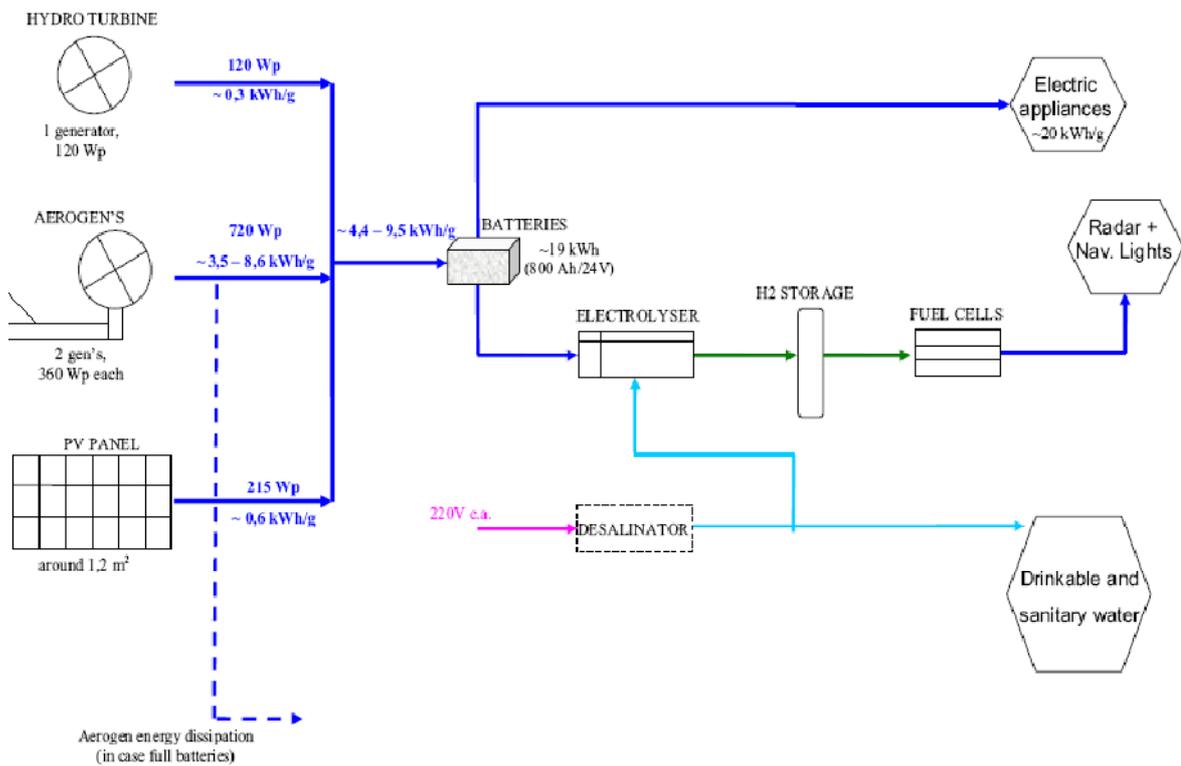


Figura 5.11: Diagramma di processo ^[33]

Dati cumulativi sulla produzione/utilizzo di idrogeno non sono ancora disponibili in questa fase del progetto, anche se la quantità di energia ricavata risulta al di sotto della media giornaliera prevista. Nonostante condizioni ambientali al limite, il sistema ha funzionato correttamente con quasi nessuna manutenzione da parte dell'equipaggio ^[33].

5.4 Utilizzo residenziale – “Stuart Island Energy Initiative”

Il progetto, iniziato nel 2003, è situato presso l’arcipelago statunitense nella zona dello Stato di Washington e rappresenta un ideale stato finale per la globale infrastruttura energetica da seguire per distaccarsi dalla dipendenza dai combustibili fossili e dal loro inquinamento da anidride carbonica.



Figura 5.12: Visione frontale dei pannelli FV e della casa ^[34]

Un normale sistema di alimentazione di una utenza isolata, non raggiunta dalla rete elettrica comporta principalmente quattro step:

- produzione di energia elettrica continua tramite pannelli FV e/o generatore eolico;
- stoccaggio dell’energia in eccesso in un gruppo di batterie;
- un inverter DC → AC per l’abitazione;
- un generatore di back-up (di solito a benzina).

Il sistema proposto prevede due modifiche rispetto al modello standard: l’idrogeno sostituisce parte del comparto batteria nell’immagazzinamento dell’energia e la cella a combustibile sostituisce il generatore di back-up. A fronte di indubbi vantaggi, c’è però un prezzo da pagare. L’idrogeno richiede un hardware aggiuntivo: un elettrolizzatore per la conversione della corrente continua in idrogeno, un serbatoio in cui immagazzinarlo e una cella a combustibile per riconvertire l’H₂ in elettricità.

Le principali sfide che i ricercatori delle Stuart Island hanno dovuto affrontare sono state: costo, mancanza di maturità delle FC, una generale inesperienza in tale campo e l’inefficienza nelle trasformazioni energetiche. Viene allegato nella pagina successiva lo schema di connessione delle principali componenti del progetto, che saranno subito dopo analizzate del dettaglio:

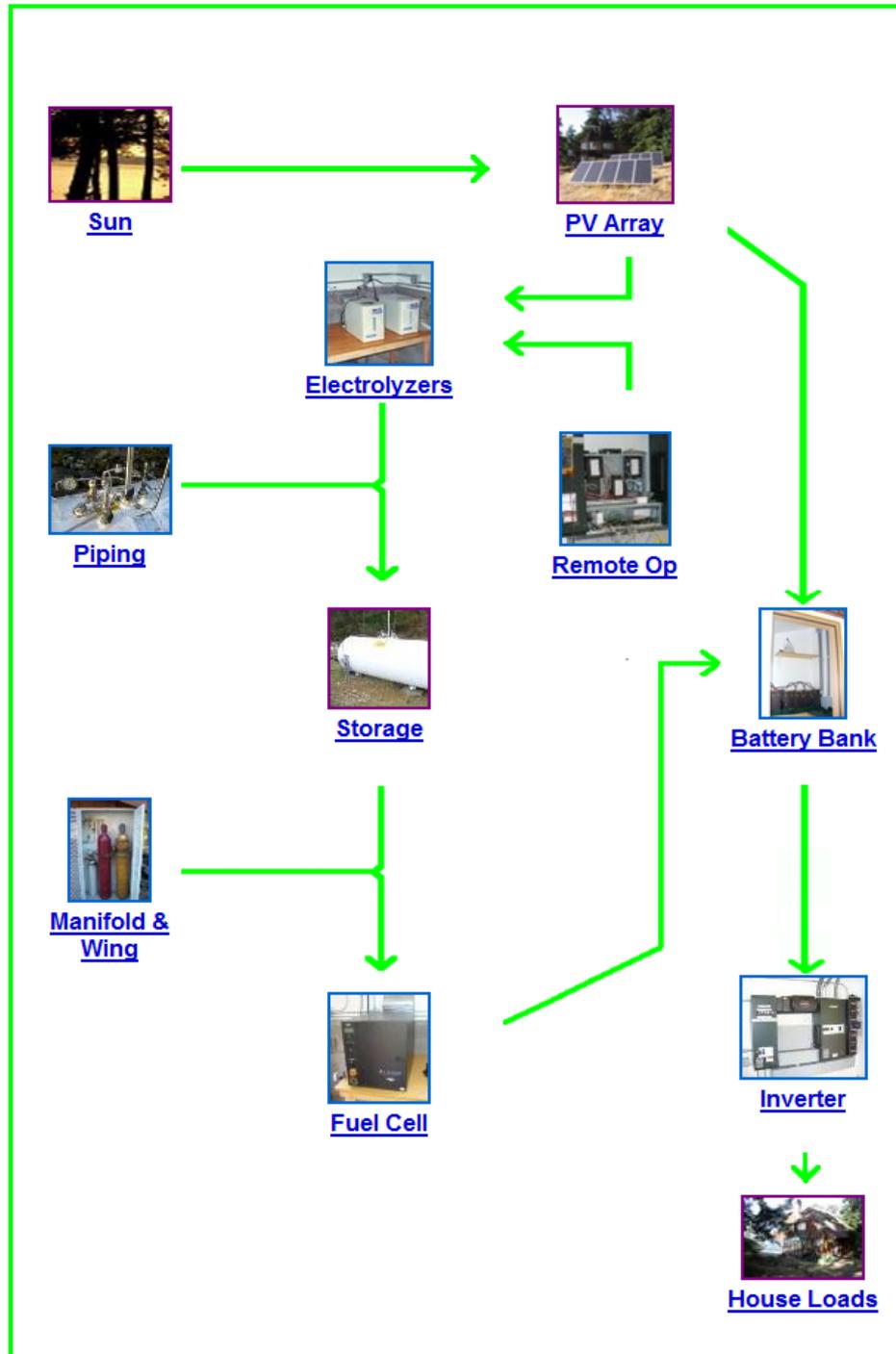


Figura 5.13: Schema di connessione delle principali componenti del “SIEP” [34]

Pannelli fotovoltaici

Il comparto FV è costituito da un array di dieci pannelli da 150 W il quale invia DC a 48 V ad un regolatore di carica Outback. Questo è progettato per monitorare costantemente e modificare la tensione di uscita al fine di

massimizzare la potenza in uscita, inoltre impedisce il sovraccarico. Il regolatore di carica manda corrente alle batterie a 24 V DC caricandole; successivamente, quando il cielo è sgombro e le batterie sono cariche, gli elettrolizzatori entrano in funzione.



Figura 5.14: Foto del regolatore di carica ^[34]

Elettrolizzatori

Nel progetto sono stati impiegati un paio di elettrolizzatori Hogan-GC forniti dalla Proton Energy. Questi sono piccole unità PEM utilizzate generalmente per ottenere idrogeno in laboratorio. L'output degli elettrolizzatori è piccolo: circa 0,6 L/min e assorbono parecchia potenza: 600 W ciascuno. Per



Figura 5.15: Foto dei due elettrolizzatori ^[34]

quanto riguarda la loro efficienza, questa è di circa il 18% contro quella di altre unità di circa il 30÷40% e necessitano di un periodo della durata di un'ora per il riscaldamento, durante il quale consumano ovviamente energia e non producono idrogeno.

Sebbene quindi gli elettrolizzatori adoperati non siano l'opzione ottimale, si è tuttavia perseguita una scelta di questo tipo perché, dati i costi più ridotti, gli sperimentatori hanno potuto acquistare due di essi permettendo così di operare modifiche o sostituzioni senza arrestare il processo.

Stoccaggio

Prendendo spunto da un progetto della Humboldt University, l'impianto delle Stuart Island utilizza per lo stoccaggio dell'idrogeno un serbatoio di 500 gal ad una pressione massima di 200 psi*. L'uso di pressioni più elevate avrebbe incrementato la capacità di stoccaggio, ma l'aumento dei costi, la massima pressione consentita dal serbatoio e le complicazioni derivanti dall'aggiunta di una pompa a pressione hanno portato i ricercatori a optare per una scelta più a

* 1 US gallon = 3,785 L
1 psi (pound per square inch) = 1 lb/in² = 0,0689 bar.

basso profilo. I motivi principali che hanno portato alla scelta di un serbatoio da 500 gal sono i seguenti: in primo luogo, utilizzando piccoli elettrolizzatori l'idrogeno da essi ricavato non è tale da riempire serbatoi più grandi; in secondo luogo, il progetto ha a disposizione solo 1 kW di celle a combustibile; e infine, con la configurazione utilizzata non è difficile raddoppiare il volume in caso di necessità.



Figura 5.16: Foto del serbatoio da 500 gal ^[34]

circa 29 kWh.

Dal momento che la cella a combustibile non funziona quando la pressione scende sotto i 40 psi, dei 500 gal di idrogeno conservato a 200 psi solo una quantità di 21.000 litri (STP*) è utilizzabile. Dato un rendimento elettrico a celle a combustibile del 40%, l'effettiva energia elettrica immagazzinata risulta

Fuel Cell

La cella a combustibile scelta per il progetto è una ReliOn Independence



Figura 5.17: Foto della cella a combustibile aperta ^[34]

1000: un modulo PEM con 1 kW di potenza a 48 V di corrente continua. La scelta è caduta sulle celle a membrana a scambio protonico perché la tecnologia è abbastanza sviluppata e le dimensioni ben si adattano al progetto; inoltre, tali celle rappresentano un ottimo prodotto per applicazioni stazionarie con carichi DC.

Il modello utilizzato ha l'inconveniente di non avere una tensione in uscita regolabile, problema risolto dai modelli successivi della serie T.

Comparto Batterie

Batterie piombo-acido sono lo standard medio di stoccaggio di energia per sistemi di energia solare: sono affidabili, relativamente a buon mercato, hanno una vita media che va dai 2 ai 12 anni (a seconda dell'uso e abuso) ma sono anche

* STP: Standard conditions of Temperature (0 °C) and Pressure (1 atm).

parecchio pesanti (circa 120 libbre*); aspetto da non sottovalutare se è necessario installare apparecchiature che richiedono questo tipo di alimentazione in utenze isolate.

All'inizio del progetto la speranza era quella di poter rimpiazzare completamente il tradizionale comparto batterie, sostituendolo mediante lo stoccaggio di idrogeno; tuttavia si sono resi conto che le batterie non potevano essere completamente escluse, dal momento che erano necessarie alla cella a combustibile per produrre una quantità costante di corrente. Sono così state installate 8 batterie L-16 in due comparti da 24 V, collegati in parallelo (ogni comparto di compone di 4 L-16 da 6 V, in serie).

Come precedentemente sottolineato, i pannelli solari alimentano in maniera prioritaria le batterie, la cella a combustibile produce corrente continua anch'essa utilizzata per ricaricare le batterie; l'inverter infine, riceve la corrente continua proveniente dalle batterie e restituisce 120 V in alternato. Il comparto



Figura 5.18: Foto della sala batterie ^[34]

batterie diviene così il serbatoio centrale in cui sia i pannelli fotovoltaici sia la cella a combustibile accumulano potenza da cui l'inverter viene alimentato.

L'effettivo immagazzinamento è la metà del pieno carico perché la scarica di oltre il 50% della potenza di una batteria riduce drasticamente la sua vita. In confronto, un serbatoio di 500 gal di idrogeno a 200 psi, supponendo una efficienza del 40%, immagazzina 29 kWh di energia elettrica.

Inverter

L'inverter è un elemento fondamentale di un qualsiasi sistema di alimentazione di una utenza isolata. Esso converte DC in AC che permette l'alimentazione da pannelli solari, batterie e celle a combustibile, per eseguire normali carichi abitativi. Come precedentemente sottolineato, per il progetto è stato utilizzato una unità Outback da 3600 W.



Figura 5.19: Foto dell'inverter ^[34]

* 1 libbra = 453,59 g.

Funzionamento a distanza

Il sistema di comando a distanza realizzato per il progetto delle Stuart Island si compone di due parti principali: la prima parte è una serie di relè attivati per mezzo di opportune tensioni che accendono e spengono gli elettrolizzatori, la seconda parte è una configurazione di monitoraggio remoto via internet.

I relè leggono il voltaggio del comparto batterie; quando il fotovoltaico sta producendo adeguata potenza e le batterie sono cariche, esse avranno una certa tensione che farà scattare i relè i quali accenderanno gli elettrolizzatori. Allo stesso modo, un secondo relè spegne gli elettrolizzatori quando la tensione delle batterie scende oltre un valore di soglia, manifestando che i pannelli FV non stanno producendo energia. Dato che questa situazione è legata a una serie di fenomeni atmosferici più o meno duraturi, per evitare di spegnere gli elettrolizzatori ad ogni minimo calo di radiazione solare, il relè di spegnimento è collegato ad un timer che assicura il funzionamento per un periodo di warm-up di 20 minuti.

Sicurezza

L'idrogeno è altamente infiammabile e provoca combustione in combinazione con meno del 23% di aria ($\approx 5\%$ di ossigeno). Ciò significa che anche piccole quantità di aria nelle linee o serbatoi di stoccaggio sono potenzialmente pericolose; inoltre, l'attrito causato dal gas ad alta pressione che passa attraverso una valvola stretta potrebbe teoricamente generare calore sufficiente per innescare la reazione di combustione. Per liberarsi dell'eventuale aria presente nelle tubature si utilizza la tecnica della diluizione ripetuta durante la quale si effettua uno spurgo a pressioni elevate con N_2 riducendo ad ogni procedura l'aria dell'83%.



Figura 5.20: Foto di uno dei sistemi di sicurezza ^[34]

Un'altra caratteristica dell'idrogeno è che esso è altamente reattivo, si combina facilmente con i metalli con conseguente corrosione e infragilimento da idrogeno. Tutti i tubi e i raccordi devono perciò essere realizzati in acciaio inossidabile che ne aumenta indubbiamente il costo.

Infine l'idrogeno, essendo una piccola molecola ad alta energia, è incline a fuggire il che esige maggiori attenzioni nel settore idraulico. Rovesciando la medaglia, l'idrogeno è così leggero che data una via di fuga, si dissiperà molto velocemente riducendo notevolmente il pericolo di accumulo di gas esplosivi.

Definendo l'efficienza come la percentuale del rapporto tra la potenza in uscita rispetto a quella in entrata, valutando principalmente gli effetti degli elettrolizzatori e della cella a combustibile (l'azione di altri carichi risulta trascurabile in confronto), essa può quindi essere valutata dal seguente prodotto: $0,18 \cdot 0,4 \approx 0,072$, pari cioè al 7%.

Con circa 55.000 \$ di spesa complessiva delle componenti tecnologiche per rendere tale residenza "a idrogeno", una efficienza così bassa non è tuttavia catastrofica all'interno del progetto delle Stuart Island. La casa è stata infatti progettata per un uso sporadico e durante i periodi di inutilizzo è possibile immagazzinare energia solare grazie a un sistema operativo remoto. In particolare l'impianto FV fornisce agli elettrolizzatori $7 \div 8$ kWh al giorno; con questi ritmi occorrono 2 giorni per produrre abbastanza H_2 per ottenere 1 kWh di potenza effettiva (alla spina) e 60 giorni per riempire il serbatoio. Una residenza a tempo pieno non avrebbe tuttavia tollerato un ritmo così lento di riempimento e sarebbe stato necessario un sistema in scala maggiore incorporando magari la cogenerazione termica all'interno della fuel cell.

Quello che emerge da studi di questo tipo è che c'è ancora un grande gap tra teoria e pratica. La sfida maggiore deriva dalla mancanza di esperienza nel campo di queste tecnologie; l'obiettivo principale di installazioni come questa è quindi quello di trasmettere le conoscenze acquisite in modo da spianare la strada a futuri installatori e aiutare queste tecnologie a raggiungere uno stato di auto-sostentamento^[34].

Conclusioni

Gli scenari di riferimento basati sull'attuale "business as usual" mostrano come tale modello di sviluppo finirà col portare negli anni a venire, in assenza di modifiche sostanziali, al costante peggioramento di tutte le problematiche odierne. Per alcune di esse, è il caso dell'impatto ambientale e della situazione energetica mondiale, si potrebbero perfino raggiungere situazioni di vera e propria catastrofica irreversibilità.

Da un punto di vista generale, l'analisi condotta permette di affermare che per risolvere i problemi di un settore complesso come quello dell'energia non esiste una ricetta univoca, ma occorre intraprendere più strade: dalla ricerca e sviluppo di nuove tecnologie, alla razionalizzazione dei consumi, fino all'incremento dell'utilizzo delle fonti rinnovabili. Per mantenere l'attuale sviluppo economico e tutti i benefici ad esso connessi nella consapevolezza e nel rispetto però delle problematiche ambientali, è necessario fornire risposte razionali, sinergiche e pianificate che mirino all'interesse della collettività ed alla salvaguardia delle generazioni future. In quest'ottica, lo sviluppo e il potenziamento delle FER e della ricerca scientifica ad esse applicata sono fattori di importanza strategica per i Paesi ad economia avanzata, e in particolare per quelli europei, che per la fornitura energetica dipendono in misura molto importante dall'estero.

Le principali ragioni di una penetrazione modesta delle tecnologie rinnovabili sono le seguenti:

1. il costo dell'energia prodotta deve essere competitivo con quello derivante dall'utilizzo dei combustibili fossili: "la migliore energia è quella più economica";

2. la tecnologia di produzione energetica deve ovviare al problema della discontinuità: “l’energia deve essere disponibile quando è richiesta dall’utente”.

Le tecnologie attualmente utilizzate per produrre energia da FER non ne consentono uno sfruttamento ottimale essendo ancora caratterizzate da elevati costi e limitate efficienze. Questo scenario potrà essere modificato radicalmente, all’interno di una ragionevole tempistica determinata dall’urgenza del problema, solo attraverso un vigoroso impulso allo sviluppo di tecnologie innovative, come l’idrogeno, che consentano un migliore utilizzo delle fonti rinnovabili.

L’impiego di una straordinaria risorsa naturale, ben distribuita nel mondo e largamente accessibile, potrà contribuire in maniera determinante alla riduzione delle emissioni inquinanti, creare nuove opportunità di lavoro e dare una spinta all’economia, riducendo al tempo stesso i rischi di conflitto correlati alle forniture energetiche e ai cambiamenti climatici.

Se tuttavia, la contabilità dei costi associati all’uso di un qualsiasi carburante tenesse conto anche dei suoi effetti sulla salute e sull’ambiente, soprattutto nei grandi centri urbani nei quali già vive la metà della popolazione mondiale, l’idrogeno potrebbe già essere ritenuto economicamente vantaggioso.

A fronte di tutti gli elementi di incertezza sottolineati in questo studio, possiamo essere certi che nel 2030 il mondo energetico sarà molto diverso da quello attuale perché il sistema mondiale subirà una trasformazione, anche se non necessariamente nella direzione da noi desiderata. Per procedere verso una reale svolta, la comunità internazionale deve riconoscere che la situazione che si prospetta è intollerabile, deve impegnarsi nel compiere i necessari cambiamenti e stabilire obiettivi e indicatori idonei a monitorare i progressi. Indirizzare il mondo verso un sistema energetico pulito, intelligente e più competitivo è alla portata di tutti i governi. Il tempo sta finendo ed è giunto il momento di agire, hic et nunc!

Appendice

Proprietà dell'idrogeno ^[6]

Peso molecolare	u	2,016	
Densità	Kg/m ³	0,0838	
Potere calorifico superiore	MJ/Kg	141,90	
	MJ/m ³	11,89	
Potere calorifico inferiore	MJ/Kg	119,90	
	MJ/m ³	10,05	
Temperatura di ebollizione	K	20,3	
Densità come liquido	Kg/m ³	70,8	
Punto critico			
	temperatura	K	32,94
	pressione	bar	12,84
densità	Kg/m ³	31,40	
Temperatura di auto-ignizione	K	858	
Limite di ignizione aerea	(vol. %)	4÷75	
Miscela stechiometrica aerea	(vol. %)	29,53	
Temperatura di combustione aerea	K	2,318	
Coefficiente di diffusione	cm ² /s	0,61	
Calore specifico	KJ/(kg K)	14,89	

Fonti

- [1] “World Energy Outlook 2010” (sintesi), IEA online bookshop www.iea.org/books
- [2] “Il minieolico: Tecnologia ed Applicazioni” tesi di laurea di Natale D’Armetta, Università degli Studi di Palermo, Facoltà di Ingegneria, relatori: Maurizio Cellura e Marco Beccali (2004/05)
- [3] “Innovazione tecnologica e strategia d’impresa: il caso delle tecnologie all’idrogeno” tesi di laurea Marco Bonacina, università degli studi di Pavia, facoltà di Economia, relatore Maurizio Malvestito (2003/04)
- [4] <http://www.aspoitalia.it/introduzione-alla-teoria-di-hubbert-mainmenu-32>
- [5] “Calore ad alta temperatura dall’energia solare” edito dall’ENEA Unità Comunicazione (maggio 2004)
- [6] “Prospettive nella produzione di energia: aspetti merceologici ed economici. Il caso dell’idrogeno.” - cap 2, tesi di laurea di Felicia Anna Savino, università degli studi di Foggia, facoltà di Economia, relatrice Valeria Spada (1999/2000)
- [7] “Produzione di idrogeno per via solare”, tesi di dottorato di Maria Valenti, università degli studi di Napoli Federico II, facoltà di Ingegneria, tutor Ciro Noviello
- [8] http://it.wikipedia.org/wiki/Economia_dell'idrogeno
- [9] “Il programma ENEA sull’energia solare a concentrazione ad alta temperatura” a cura di M. Falchetta (2006)
- [10] “Produzione di idrogeno con cicli termochimici alimentati da energia solare concentrata”, Pietro Tarquini Solterm-Svil ENEA –Casaccia
- [11] “Materiali e progressi per la produzione di idrogeno dall’acqua”, Aurelio La Barbera UTS Material e Nuove Tecnologie ENEA
- [12] “Indagine sperimentale sulla produzione di idrogeno mediante il ciclo ZnO-Zn”, Andrea Nicolini, Mirko Filippini, Margherita Giuliobello, 61° Congresso Nazionale ATI (Perugia 2006)
- [13] http://it.wikipedia.org/wiki/Ciclo_zolfo-iodio
- [14] http://it.wikipedia.org/wiki/Legge_di_Betz

- [15] “Proposte per la produzione di idrogeno da fonti rinnovabili in Sardegna per impianti industriali di grande potenza”, P. G. Mura - R. Baccoli – U. Carlini – R. Innamorati – S. Mariotti-CREAS - Sezione Fisica Tecnica ed Energetica, Facoltà d’Ingegneria, Università di Cagliari
- [16] http://it.wikipedia.org/wiki/Immagazzinamento_dell%27idrogeno
- [17] http://it.wikipedia.org/wiki/Densit%C3%A0_energetica#cite_note-4
- [18] “Valutazioni energetiche ed economiche sulle varie tecnologie di stoccaggio dell’idrogeno” , S. Arca, F. Cotana, F. Rossi, P. Di Profio, R. Germani, G. Savelli, M. Amantini, 7° Congresso Nazionale CIRIAF (Perugia 2007)
- [19] <http://www.dim.unipd.it/materiali/idrogeno/italiano/idruri.htm>
- [20] http://it.wikipedia.org/wiki/Nanotubo_di_carbonio
- [21] http://it.wikipedia.org/wiki/Pile_a_combustibile
- [22] “Fondamenti di chimica”, Paolo Silvestroni, CEA (1996)
- [23] http://lem.ch.unito.it/didattica/infochimica/2006_Fuel_Cells/fuel_cell_a_ossidi_solidi.html
- [24] “Pila a combustibile ad ossido solido (Solid Oxide Fuel Cell – SOFC)”, energia in pillole, www.energie-rinnovabili.net
- [25] “Processo innovativo per la produzione di ossigeno a ridottissimo consumo energetico”, Paolo Iora, Paolo Chiesa
- [26] http://lem.ch.unito.it/didattica/infochimica/2006_Fuel_Cells/fuel_cell_ad_acido_fosforico.html
- [27] http://lem.ch.unito.it/didattica/infochimica/2006_Fuel_Cells/fuel_cell_a_carbonat_i_fusi.html
- [28] http://www.energoclub.it/doceboCms/page/410/DMFC_Direct_Methanol_Fuel_Cell.html
- [29] “In difesa dell’idrogeno” intervista a Endo Ronchi (presidente ISSI)
<http://www.minerva.unito.it/Chimica&Industria/MonitoraggioAmbientale/A1/IdrogenoRonchi.htm>
- [30] http://it.wikipedia.org/wiki/Honda_FCX
- [31] <http://www.riversimple.com>
- [32] <http://www.h2it.org/news/notizie-nazionali/milano-presenta-il-suo-autobus-a-idrogeno>
- [33] “Darwin project – Use of renewable energy and Hydrogen on a sailing boat”, F. Donatini, G. Gigliucci, M. Schiavetti, ENEL – divisione GEM
- [34] <http://www.siei.org/mainpage.html>
- [35] <http://www.unihydrogen.eu/>

Ringraziamenti

Vorrei concludere questo lavoro con dei ringraziamenti indirizzati ad alcune persone senza le quali non avrei raggiunto questo traguardo.

Un ringraziamento speciale è rivolto al prof. Navach il quale si è reso sempre disponibile in questi mesi, guidandomi instancabilmente nel migliorare passo dopo passo il mio lavoro affinché divenisse il più perfetto possibile; non perdendo mai occasione per regalarmi perle di saggezza riguardanti la vita e non solo.

Ringrazio Mara per essermi stata sempre accanto in questi anni, crescendo con me nei momenti di gioia e sostenendomi con tutto l'amore e caparbia nei momenti più difficili.

Grazie a tutti gli amici di sempre che con la loro spensieratezza e costante vicinanza non mi hanno mai fatto pesare i lunghi periodi di studio; sempre pronti ad intraprendere qualche nuova pazzia in cui tuffarci.

Ringrazio infine i miei genitori che con la loro pazienza e lungimiranza hanno saputo sopportarmi e consigliarmi.