

IDROGENO: CARATTERISTICHE - PROCESSI DI PRODUZIONE - UTILIZZO -

Elaborazioni a cura del Prof.A.Tonini – www.andytonini.com

[GENERALITA'](#) – [PRODUZIONE H2](#) – [ELETTROLISI](#) – [VETTORE ENERGIA:CELLE A COMBUSTIBILE](#) – [TIPI CELLE](#) – [APPLICAZIONI](#) - [APPENDICE](#)

1 – GENERALITA'

L'idrogeno puro non è presente sulla Terra, se non in quantità del tutto trascurabili, quindi non può essere una fonte energetica.

UTILIZZO:

1.A – H₂ MATERIA PRIMA:

nei processi di produzione industriale dell'ammoniaca, fertilizzanti e nelle applicazioni di raffinazione di petrolio [cfr.docum a parte].

1.B – H₂ VETTORE ENERGETICO:

in quanto si ottiene da acqua o altre sostanze, e per combustione produce soltanto acqua [vedi [celle a combustibile](#)]; al contrario, i combustibili fossili producono sostanze inquinanti, come ossidi d'azoto e biossido di zolfo, ed anidride carbonica, tipico gas serra.

[usato anche sotto forma di composti che lo contengono, ad esempio ammoniaca (NH₃) e metanolo (CH₃OH)]

[[INIZIO](#)]

2 – PRODUZIONE DI H₂:

L'idrogeno è generalmente classificato con colori diversi sulla base del **processo** con il quale viene prodotto:

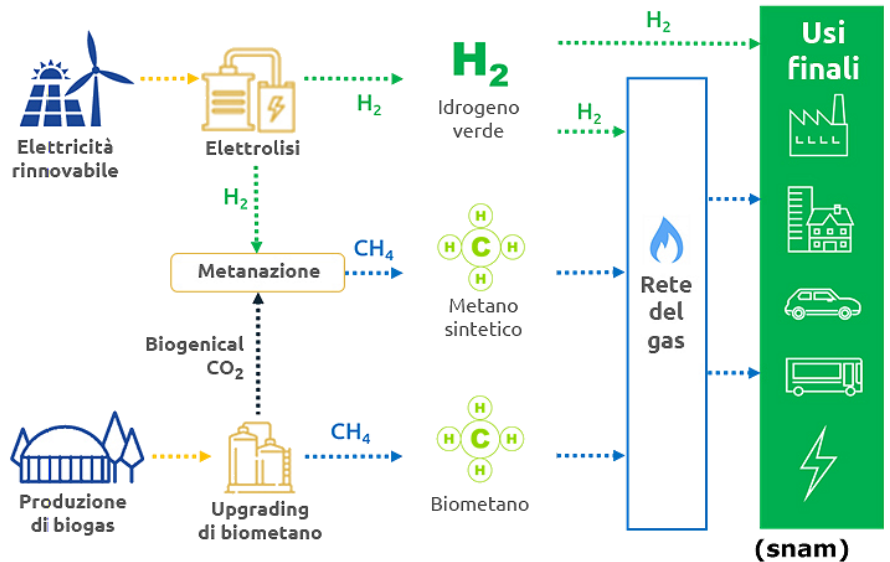
■ **GRIGIO**, prodotto generalmente dal processo di steam reforming del metano (SMR) o dalla gassificazione del carbone, con elevate emissioni di anidride carbonica;

■ **BLU**, prodotto dallo SMR o dalla gassificazione del carbone in presenza di sistemi di **abbattimento** delle emissioni inquinanti di anidride carbonica [tecnologie di cattura e utilizzo o confinamento della CO₂ (CCUS)]

■ **VERDE**, prodotto attraverso elettrolizzatori alimentati con energia elettrica prodotta da **fonti rinnovabili**.

Un aspetto chiave della produzione di idrogeno è il costo. In generale, la produzione di idrogeno **blu** ha un costo inferiore rispetto all'idrogeno prodotto dall'elettrolisi dell'acqua. Tipicamente tra gli 1.6–2.4 \$/kg_{H2}; si stima che potrebbe ridursi ulteriormente di un 10-15% nei prossimi decenni.

Al contrario, l'idrogeno prodotto da **elettrolisi** può costare fino a tre volte in più. Questo prezzo potrebbe arrivare ad essere competitivo nelle regioni in cui è possibile avere energia rinnovabile a basso costo. In linea di principio, visti gli alti costi di produzione, l'idrogeno deve essere impiegato solo se è la migliore soluzione tecnica per ridurre le emissioni inquinanti. [[INIZIO](#)]

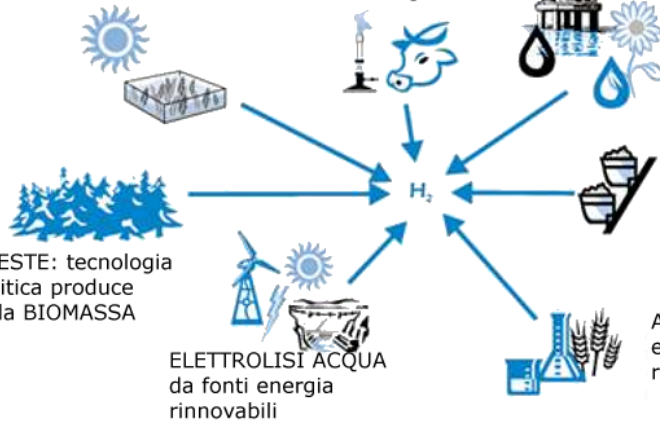


METODI DI PRODUZIONE DELL'IDROGENO

ALGHE metodi che usano la fotosintesi per produrre H₂

GAS NATURALE -BIOGAS fonti di H₂ tramite steam reforming

PETROLIO: produzione di H₂ per STEAM REFORMING o ossidaz.parciale

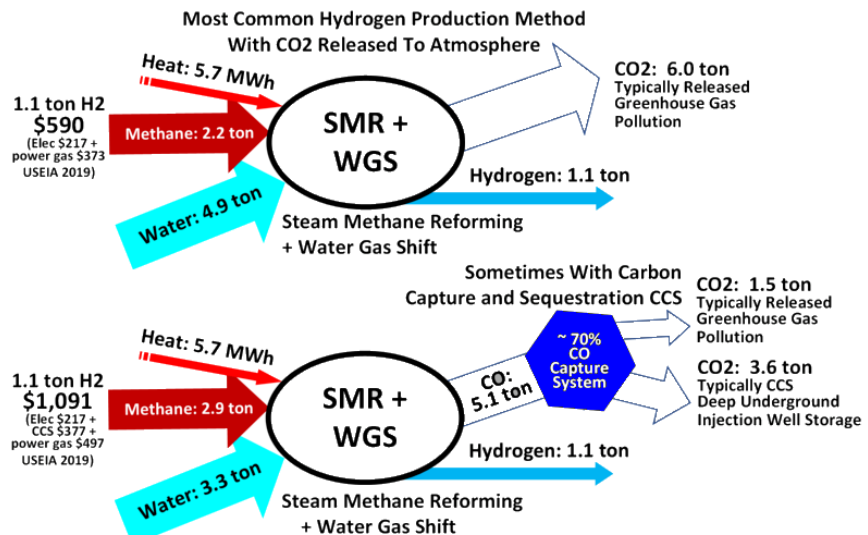


FORESTE: tecnologia pirolitica produce H₂ da BIOMASSA

ELETTROLISI ACQUA da fonti energia rinnovabili

CARBONE:tramite gassificazione tecnologica produzione di H₂ da carbone

ALCOLI DA BIOMASSE: etanolo metanolo, fonti ricche di H₂



PROCESSI DI PRODUZIONE di H₂:

- PROCESSI TERMOCHIMICI
- PROCESSI ELETTROLITICI
- PROCESSI FOTOLITICI
- PROCESSI BIOLOGICI

**2.A - PROCESSI TERMOCHIMICI:** [vedi approfondimenti in documenti a parte]

- **STEAM REFORMING (SMR)** del gas naturale e idrocarburi **combustibili fossili**, (il processo più usato);

$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$; alta T (800°C), alta p(40 bar) + catalizzatore (Ni/allumina); processo endotermico;
Dal monossido di carbonio poi si ottiene altro idrogeno per reazione del gas d'acqua (WGShift): $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{\text{vap}} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
Il costo di produzione è riconducibile quasi totalmente (50 -70 %) al costo del combustibile da riformare; è largamente più economico dell' elettrolisi; ridotto impatto ambientale;

- ossidazione parziale del gas naturale e idrocarburi **combustibili fossili**:

$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$; processo esotermico; T=1000°C, p=30 bar; cat.Ni/MgO; Efficienza minore dello SMR, necessita di ossigeno puro; costi molto elevati

ALTRI processi: gassificazione diretta del CARBONE: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$

ANNOTAZIONI: questi processi generalmente non utilizzano sistemi per la cattura dell'anidride carbonica (CO₂), che possono comunque essere aggiunti al fine di ridurre le emissioni.

[INIZIO]

2.B – PROCESSI ELETTROLITICI - ELETTROLISI

Attualmente impianti per la produzione di **idrogeno verde** su larga scala di questo tipo non sono ancora competitivi con quelli tradizionali dal punto di vista dei costi, ma l'attesa riduzione dei costi degli elettrolizzatori, l'enorme progresso nell'efficienza delle celle fotovoltaiche e dei generatori eolici e il conseguente abbattimento del costo del kWh da fonti rinnovabili sta cambiando rapidamente lo scenario. Questi metodi di **PRODUZIONE di H₂** sono i più "puliti", perchè utilizzano l'elettricità prodotta da **fonti energetiche rinnovabili**.

ELETTROLISI – En.Elettrica => En. Chimica; [da 5kWh 1dm³ H₂O = 1,2m³H₂ + 0,6m³O₂]

reazione: $\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$; $\Delta H^\circ=242$ kJ endoterm., $\Delta G^\circ=229$ kJ; $\Delta G^\circ < 0$ se T>4273 K; elevata spesa di en.elettrica a T≈25°C;

cella elettrolitica a membrana [elettrolizzatore] – PEM -

apparecchio dove avviene la separazione dell'acqua nei suoi elementi costitutivi, **idrogeno** e ossigeno.

L'acqua viene posta a contatto con due elettrodi, un anodo a carica positiva e un catodo a carica negativa, separati da una membrana polimerica [PEM] che ha la funzione di permettere il passaggio degli ioni H⁺ formati all'anodo. La corrente elettrica del generatore dissocia le molecole di H₂O in ioni idrogeno H⁺; migrando al catodo gli ioni idrogeno acquisiscono elettroni in una reazione di riduzione e diventano idrogeno gassoso. All'anodo si ha la formazione di ossigeno.

REAZIONI:

catodo (Pt)(-) $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2$; anodo(Ir) (+) $\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$;

Se la cella elettrolitica è posta in prossimità di un impianto da fonti rinnovabili, parte della produzione di elettricità, per esempio quella in eccesso rispetto alla capacità di trasporto della rete, può essere impiegata per alimentarla. In questo modo l'idrogeno prodotto svolge la funzione di uno "stoccaggio" chimico, che può essere utilizzato successivamente, quando serve, come materia prima nei processi industriali o come combustibile.

Le principali tipologie di **elettrolizzatori** impiegabili per la **produzione** di idrogeno **verde** sono quattro:

polimero solido (PEM): (+) $\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$; /membrana/; (-) $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2$;

alcalina (AEC) (+) $2\text{OH}^- = 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$; /diaframma/; (-) $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$;

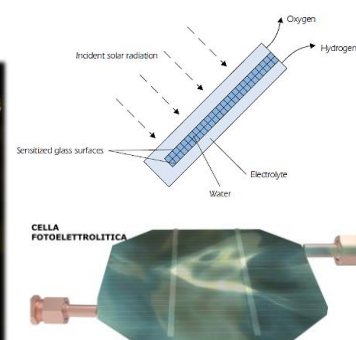
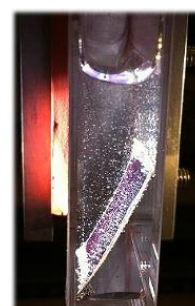
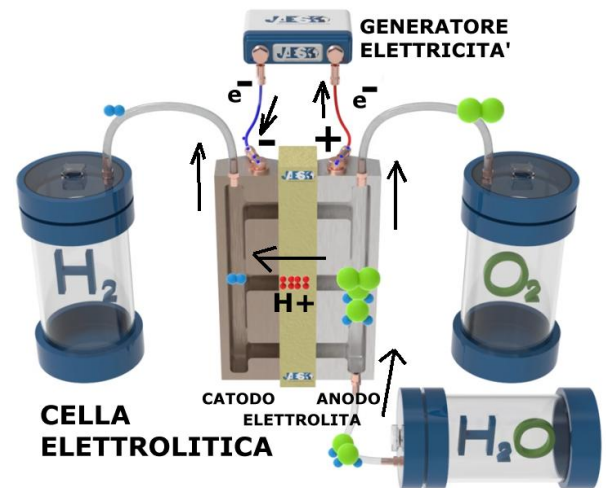
membrana a scambio anionico (AEM) - ossido solido (SOEC).

Le prime due sono commerciali e possono raggiungere potenze dell'ordine dei megawatt.

2.C - PROCESSI FOTOLITICI:

semiconduttori immersi in cella elettrolitica con soluzione acquosa:

+luce+H₂O → H₂ + O₂



2.D - PROCESSI BIOLOGICI: DA BIOMASSE - [vedi docum. a parte BIOMASSE]

● **fermentazione** batterica diretta di biomasse in bioreattori

SCHEMA: rifiuti organici/biomassa + batteri [**fermentazione**] => H₂ + H₂O + biomolecole [→ind. biotecnologie]

● **altro sistema:** produzione di gas di sintesi da **biomasse e BIO-OLI vegetali** per **gassificazione** di biomassa (+depurazione gas) (e reforming di biooli), ancora sperimentale;

SCHEMA: pretrattamenti – **gassificazione (+cracking)** – depurazione gas – **reforming (+H₂Ovap.cat.Ni)** e **water shift** – **purificazione (upgrading)** con assorbimento chimico (con zeoliti) in pressione a p=30bar (PSA) → **idrogeno**;
Tecnologia svantaggiata dal minore contenuto di H presente nella materia prima (≅6% rispetto a 25% CH₄).

A-STEAM REFORMING (+H₂Ovap) del GAS di gassificazione: →**syngas**; fasi del processo:

gassificazione biomassa T=800°-1300°C ,p=1-30 bar	→ syngas grezzo	+ purificazione (assorbimento): eliminazione composti S/NH ₃ /HCl /idc.pesanti (tar)/ filtrazione ceneri	steam reforming (cat.Ni) + H₂Ovap T=850°C	essiccamento elim. H ₂ O	→ syngas H ₂ + CO
--	------------------------	---	--	---	--

B- PROCESSI BTL (Biomass To Liquid) da biomasse LIGNO-CELLULOSICHE e altre:→**BIODIESEL BIOFUELS**

produzione syngas -purificaz.	steam reforming (cat.Ni) + H₂Ovap T=850°C	reaz. water gas shift →H ₂ CO ₂ cat.oxFe/oxCr	conversione catalitica (sintesi Fisher-Tropsch) → C _x H _y ; cere C ₃₅ -C ₁₂₀	idrocracking - upgrading -sep. idc. liquidi	→ BIODIESEL , BIOJETFUEL, BIOGAS, LUBRIFICANTI, DME,...
--------------------------------------	--	---	--	--	--

Questi processi potrebbero essere usati per produrre **biofuel**, alternativi agli e-fuel;

Per produrre idrogeno sarebbero necessari ulteriori passaggi di purificazione e eliminazione CO e CO₂;

[INIZIO]

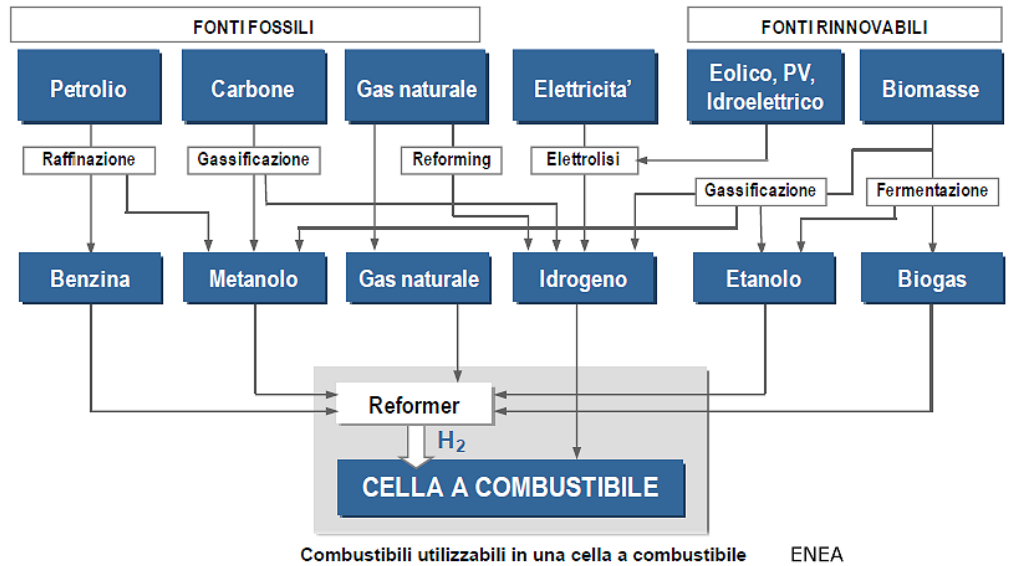
3 – UTILIZZO DI H₂ COME VETTORE DI ENERGIA:

L'idrogeno (H₂) è un vettore energetico su cui si ripone grande fiducia a livello globale per far fronte alle sfide climatiche, poiché può **immagazzinare e fornire** grandi quantità di energia per unità di massa senza generare emissioni di CO₂ durante la combustione. Per poterlo utilizzare a fini energetici dobbiamo prima **“estrarlo”** da molecole d’acqua, oppure estrarlo da idrocarburi (cfr.processi) o da biomasse (cfr.processi) e poi immagazzinarlo.

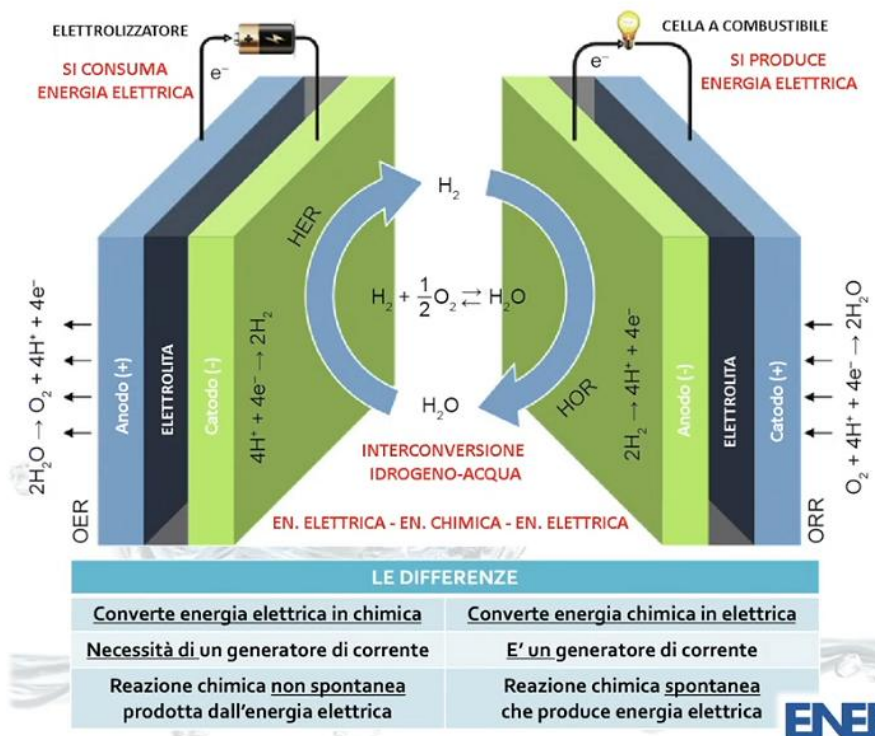
Ecco perché l’idrogeno va considerato come un **vettore** per il trasporto e lo stoccaggio dell’energia e non come una fonte energetica.

La via principale per produrlo da fonti **rinnovabili** [H₂ verde] è utilizzare un **elettrolizzatore** (cfr. preced.).

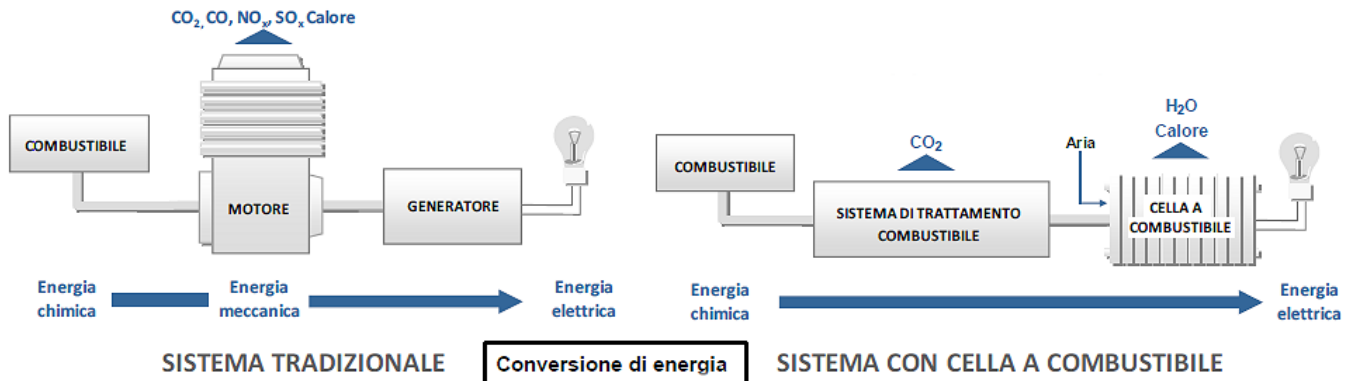
Se fatto funzionare al contrario, l’elettrolizzatore diventa una **cella a combustibile** che ritrasforma l’energia chimica in energia elettrica, utilizzando le molecole H₂ e O₂ per produrre molecole di H₂O; sono i sistemi più promettenti per la produzione di energia elettrica, per caratteristiche energetiche ed ambientali e per le possibili applicazioni; costituiscono, per la loro capacità di utilizzare in maniera ottimale l’**idrogeno**, la tecnologia chiave per lo sviluppo di questo vettore energetico.



Combustibili utilizzabili in una cella a combustibile ENEA



Le celle a combustibile (**fuel cells**) sono sistemi elettrochimici capaci di convertire direttamente l'energia **chimica** di un combustibile (in genere idrogeno) in energia **elettrica**, senza l'intervento intermedio di un ciclo termico; [non sono soggette quindi alle limitazioni del ciclo di Carnot (cfr. termodinamica) e di conseguenza permettono rendimenti di conversione più elevati rispetto a quelli delle macchine termiche convenzionali].



4. - CELLE A COMBUSTIBILE - EN CHIM => EN. ELETTRICA

è un dispositivo elettrochimico che permette di ottenere energia elettrica direttamente da certe sostanze, p.es. da idrogeno ed ossigeno, senza che avvenga alcun processo di combustione termica. L'efficienza o rendimento delle pile a combustibile può essere molto alta; alcuni fenomeni però, come la catalisi e la resistenza interna, pongono limiti pratici alla loro efficienza. In una CELLA a combustibile, l'energia è immagazzinata al di fuori della pila, per esempio in un serbatoio di idrogeno. La pila è solo un **convertitore** e non contiene di per sé alcuna energia. [diversamente da una batteria, dove l'energia è immagazzinata nella batteria stessa; la batteria è un sistema completo di stoccaggio e conversione dell'energia].



[INIZIO]
TIPI DI CELLE A COMBUSTIBILE FINALITA':

- miglioramento efficienza e risparmio energetico; sviluppo sostenibile del pianeta,
- diversificazione fonti energetiche
- contenimento delle emissioni di inquinanti nell'atmosfera.

1- CELLE ALCALINE (AFC, Alkaline Fuel Cell), usano un elettrolita costituito da KOH ed operano a temperature tra 60 e 120 °C. Hanno raggiunto un buon grado di maturità tecnologica soprattutto per usi speciali (applicazioni militari e spaziali). Causa richiesta gas di alimentazione molto puri hanno limitata diffusione.

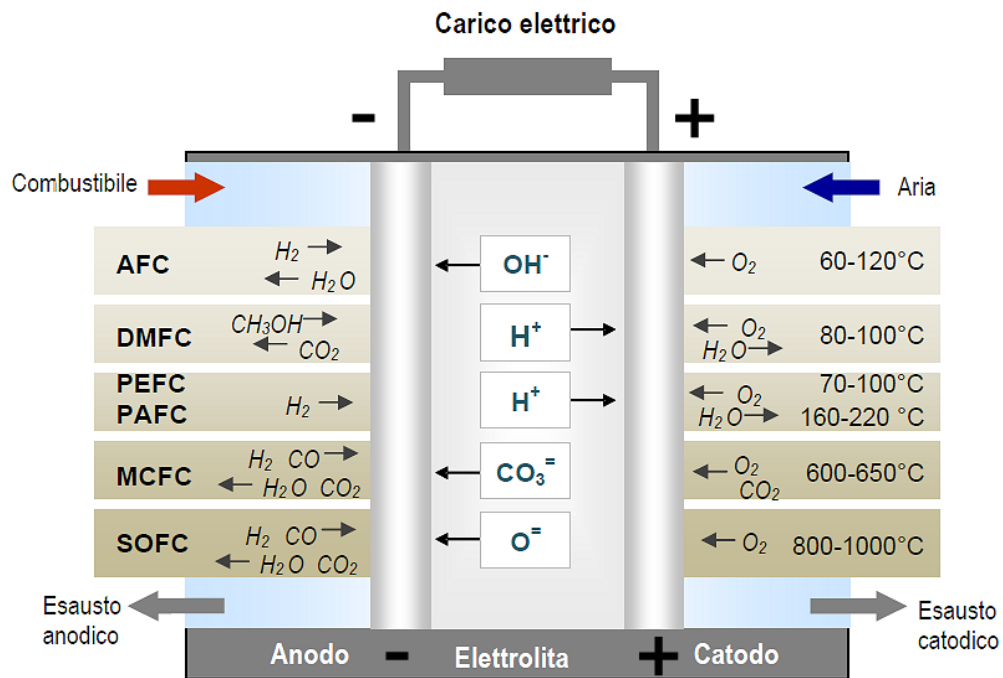
2 - CELLE AD ELETTROLITA POLIMERICO (PEMFC, Polymer Electrolyte Fuel Cell), usano come elettrolita una membrana polimerica ad elevata conducibilità protonica e funzionano a temperature comprese tra 70 e 100 °C; sono sviluppate soprattutto per la trazione e la generazione/cogenerazione di piccola taglia (1-250 kW).

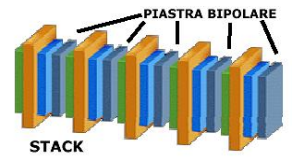
3 - CELLE AD ACIDO FOSFORICO (PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell), operano a temperature prossime ai 200 °C con un elettrolita costituito da una soluzione concentrata di acido fosforico; rappresentano la tecnologia più matura per gli usi stazionari; commercializzazione già avviata per applicazioni di cogenerazione in settori residenziale e terziario (100-200 kW).

4 - CELLE A CARBONATI FUSI (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell), usano come elettrolita una soluzione di carbonati alcalini fusa alla temperatura di funzionamento della cella (650 °C) e contenuta in una matrice ceramica porosa; sono adatte soprattutto per la generazione di energia elettrica e la cogenerazione da qualche centinaio di kW ad alcune decine di MW.

5 - CELLE AD OSSIDI SOLIDI (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell), funzionano a temperatura elevata (circa 900-1000 °C) per assicurare una conducibilità sufficiente all'elettrolita, costituito da materiale ceramico (ossido di zirconio drogato con ossido di ittrio); come le celle a carbonati, sono promettenti soprattutto per la generazione di energia elettrica e la cogenerazione da qualche kW ad alcune decine di MW.

6 - CELLE A METANOLO DIRETTO (DMFC, Direct Methanol Fuel Cell), operano a temperature tra 80 e 100 °C e come le PEMFC; utilizzano come elettrolita una membrana polimerica; sviluppi per applicazioni portatili.





=> L'UNITA' di produzione è costituita da una serie di celle assemblate insieme o **STACK**;
 Gli **stack** a loro volta sono assemblati in **moduli**, per ottenere generatori della potenza richiesta.

L'IMPIANTO è costituito da tre sezioni:

■ sezione di trattamento del combustibile -

combustibili: gas naturale, metanolo, gas prodotti dalla gassificazione del carbone, biogas...; il trattamento converte il combustibile in gas di sintesi contenente idrogeno, purificato secondo le necessità imposte dal tipo di cella.

■ produzione di idrogeno: [cfr.preced.]

=> processi di steam reforming, ossidazione parziale, reforming autotermico, celle elettrolitiche;

Il processo normalmente impiegato quando si parte da idrocarburi leggeri è quello di **reforming catalitico** con vapore, seguito da conversione dell'ossido di carbonio;

Nei processi di produzione **termici** dell'idrogeno occorre adottare condizioni di reazione che prevengano la formazione di composti indesiderati (es.formazione di C, CO, CO₂) che comprometterebbero l'efficienza del processo stesso. Questa sezione non è necessaria se si utilizza **idrogeno**, se s'impiegano celle ad alta temperatura (MCFC e SOFC) in cui la purificazione del combustibile avviene all'interno della cella stessa o nel caso di celle a metanolo diretto (DMFC);

■ sezione elettrochimica -

costituita dalle celle che producono energia elettrica per via elettrochimica attraverso una reazione tra l'idrogeno alimentato all'anodo e l'ossigeno alimentato al catodo; la trasformazione elettrochimica è accompagnata da produzione di calore;

■ sistema di condizionamento della potenza elettrica -

trasforma l'energia, prodotta sotto forma di corrente elettrica continua, in corrente alternata di opportune caratteristiche.

■ sistema di regolazione e ricupero calore, che può essere utilizzato sia all'interno dell'impianto

(ad es. per il reattore di conversione del combustibile), che per utenze esterne di cogenerazione e un sistema di controllo che assicura il coordinamento delle diverse sezioni dell'impianto.

VANTAGGI DELLE FUEL CELL:

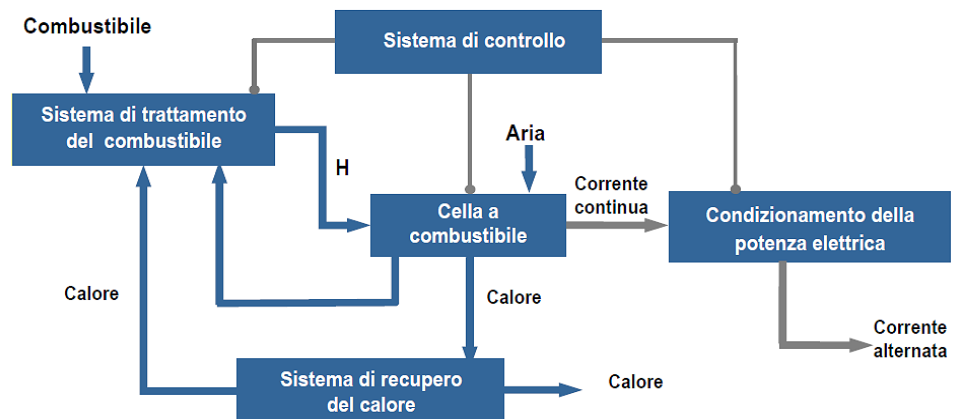
- **rendimento elettrico elevato**, con valori che vanno dal 40 al 60 per cento in funzione delle temperature utilizzate
- possibilità di utilizzo di **un'ampia gamma di combustibili**, come metano, metanolo, gas naturale, gas di sintesi
- **modularità** che permette di aumentare la potenza installata via via che cresce la domanda di energia elettrica, con notevoli risparmi economici. Le celle possono essere disposte in serie a formare il cosiddetto "stack", a loro volta assemblati in moduli per ottenere generatori della potenza richiesta.
- **efficienza** indipendente dal carico e dalle dimensioni dell'impianto
- **ridotto impatto ambientale; possibilità di cogenerazione**

L'impiego dell'idrogeno per **ridurre le emissioni di CO₂** può avvenire solo sfruttando le fonti rinnovabili per la sua produzione. Ecco perchè la fuel cell diviene il mezzo per aumentare l'efficienza energetica delle fonti rinnovabili non programmabili.

- problematiche:

l'elettrolita determina e condiziona fortemente il campo di temperatura operativo, il tipo di ioni e la direzione in cui diffondono attraverso la cella, la natura dei materiali costruttivi, la composizione dei gas reagenti, le modalità di smaltimento dei prodotti di reazione, le caratteristiche di resistenza meccanica e di utilizzo e durata della cella.

- Costo elevatissimo: l'obiettivo è di 1000-1500 \$/kW, ma siamo ancora lontani di qualche ordine di grandezza
- Necessità di sistemi di sicurezza in caso di alimentazione ad idrogeno
- Densità di potenza troppo basse
- Sviluppo tecnologico ancora da completare



Schema di un impianto con celle a combustibile

CONFIGURAZIONI di cella: monopolare e bipolare.

- **monopolare:** viene scelta per la fabbricazione di **moduli (stack)** disegnati per garantire elevate correnti. In questo caso, i singoli elettrodi sono **connessi l'uno all'altro**, lungo i propri lati, attraverso dei puntali (*tab*) che assicurano i contatti esterni. Poiché una raccolta efficiente di corrente richiede un'elevata conducibilità elettronica lungo tutto l'elettrodo, per questa configurazione vengono usati di preferenza elettrodi metallici porosi.
- **bipolare:** viene scelta per lo sviluppo di **moduli** a elevato potenziale. Gli elettrodi delle singole celle sono connessi in serie; la connessione riguarda, infatti, **l'intera superficie** di un catodo e quella dell'anodo della cella successiva. In questo caso i materiali più adatti sono quelli a base di carbone poroso i quali, sebbene meno conduttori, assicurano che la corrente che passa attraverso gli elettrodi possa venir raccolta lungo tutta la loro superficie.

EFFICIENZA e PRESTAZIONI:

dipendono:

1. da fattori **termodinamici** (temperatura operativa della cella, le pressioni e le concentrazioni delle specie chimiche);
2. da fattori **cinetici** delle reazioni elettrochimiche agli elettrodi;

Nel caso in cui il gas anodico è rappresentato da idrogeno il rendimento teorico raggiunge il 70%. Nel caso del carbone utilizzato in modo diretto come combustibile il rendimento ideale è unitario. Bisogna però notare che il rendimento non rappresenta tutta l'energia fornita alla cella a combustibile, ma soltanto una parte (quella chimica). Ne consegue che una corretta definizione di rendimento dovrebbe integrare anche eventuali fonti di energia aggiuntive come il calore fornito alla cella per operare.

Diversamente dal motore termico, l'efficienza di una cella a combustibile, ε_{therm} , è correlata al rapporto di due grandezze termodinamiche, la variazione di energia libera di Gibbs ΔG , e la variazione di entalpia ΔH , nella reazione di ossidazione del combustibile, secondo la relazione: $\varepsilon_{therm} = \Delta G / \Delta H$;

La forza elettromotrice, f.e.m., o potenziale E di una cella a combustibile è espressa dall'equazione di Nernst:

$$E = E_0 - [RT/nF] \times \ln p_{H_2O} / [p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}]$$

Il potenziale E è correlato all'energia libera di Gibbs dalla relazione: $\Delta G = -nEF$; il potenziale di cella, coincidente con il potenziale standard E_0 , è uguale, nelle condizioni standard di reazione, a 1,23 V.

Alla chiusura del circuito e al conseguente passaggio di corrente nella cella si verificano **cadute** irreversibili di potenziale che comportano una progressiva diminuzione della tensione di cella V per:

- sovratensione di attivazione legata ai processi anodici e catodici;
- sovratensione ohmica dovuta alla caduta di tensione iR a seguito del passaggio di elettroni e ioni attraverso i materiali;
- sovratensione di diffusione dovuta a limitazioni di trasporto di massa;

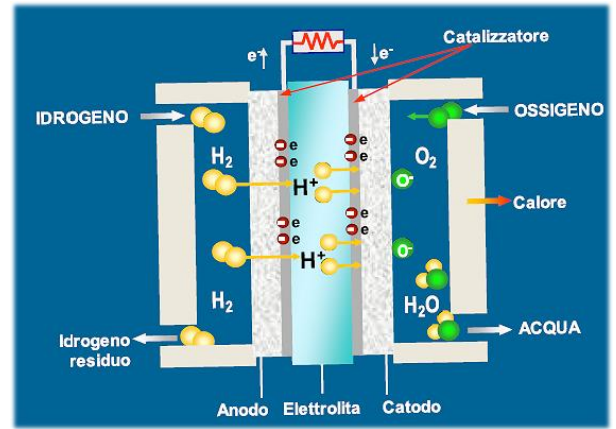
tali perdite, in genere trascurabili, diventano importanti nel caso di un combustibile liquido (metanolo) e, in generale, nel caso di celle a combustibile a bassa temperatura, provocando un marcato effetto di riduzione del valore di forza elettromotrice.

SEGMENTO DI MERCATO	POTENZA	TIPO DI CELLA
Applicazioni isolate	0,5-10 kW	PEFC, SOFC
Potenza residenziale	1-10 kW	PEFC, SOFC
Cogenerazione commerciale e residenziale	50 - 250 kW	PEFC, PAFC
Cogenerazione industriale	200 kW - 2 MW	MCFC, SOFC
Potenza distribuita	2 - 20 MW	PAFC, MCFC, SOFC
Generazione centralizzata	< 50 MW	MCFC, SOFC
Trasporto	5 - 200 kW	PEFC, SOFC
Generazione portatile ed elettronica di consumo	< 100 W	DMFC, PEFC

[INIZIO]

4.A - CARATTERISTICHE PEMFC fuel cell – H₂ + O₂

Temperatura funzionamento: tra 70 e 100 °C
 ELETTROLITA: Membrana solfonica perfluorurata (del tipo Nafion)
 Spessore: 50-200 μm;
 ELETTRODI: strutture porose a base di carbone, su cui è disperso il catalizzatore costituito da platino o sue leghe:
 ANODO: (-) 2H₂ = 4H⁺ + 4e⁻; Elettrodi a diffusione gassosa costituiti da uno strato diffusivo (carbone + PTFE) ed uno strato catalitico (C/PTFE-catalizzatore) su supporto di carbon paper o carbon cloth;
 CATODO: (+) O₂ + 4e⁻ + 4H⁺ = 2H₂O; Catalizzatore: platino o una sua lega (Pt-Ru, Pt-Co) supportato su carbone; Carico di platino: 0,2-0,4 mg/cm²
 Piatti bipolari tra celle: Grafite o in qualche caso materiale metallico; in prospettiva polimeri conduttori.



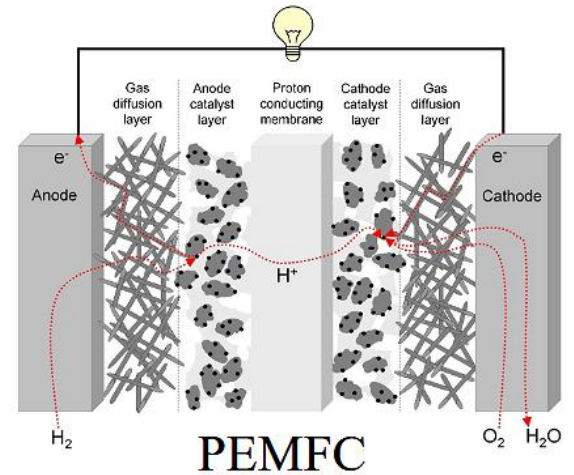
Reazione: H₂ + 1/2O₂ = H₂O + ELETTRICITA' + CALORE;
 E° = 1.229 V; densità di corrente di oltre 1 A / cm²; efficienza =55%;

vantaggi:

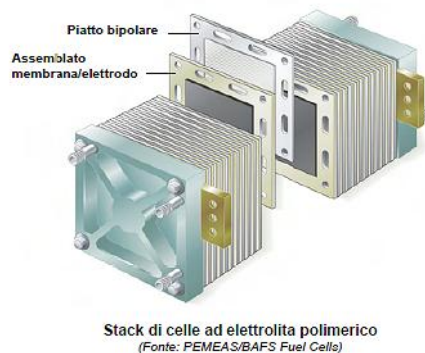
- elevata densità di potenza dello stack (attualmente > 1,7kW/L, >1,3 kW/kg);
- adatte per mezzi di trasporto, perchè funzionano in ogni posizione;
- assenza di problemi di corrosione tipici di altri tipi di celle con elettrolita liquido;
- relativa semplicità costruttiva;
- rapidità di partenza a freddo (dell'ordine del minuto).

svantaggi:

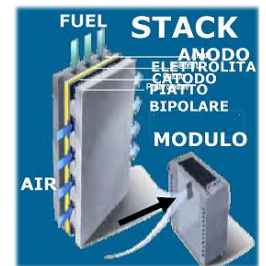
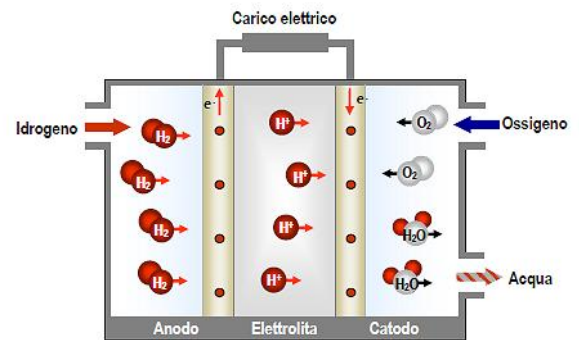
- scarsa tolleranza alla presenza del CO nel combustibile;
- una più difficile integrazione termica fra sistema di trattamento del combustibile e stack.



Per ovviare a questi svantaggi sono in atto ricerche orientate allo sviluppo di membrane in grado di lavorare a temperature più elevate (fino a 200 °C). Le PEFC, sviluppate agli inizi degli anni '60 per applicazioni spaziali, dalla metà degli anni '80 sono state oggetto di notevole attenzione per applicazioni nel campo della trazione elettrica, successivamente l'interesse è stato ampliato alla generazione/cogenerazione stazionaria di piccola taglia (fino ad alcune centinaia di kW) e alla generazione portatile.



Stack di celle ad elettrolita polimerico (Fonte: PEMEAS/BAFS Fuel Cells)

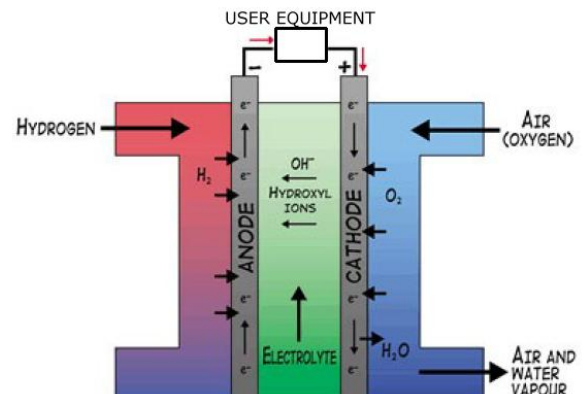


[N.B.: nello **stack** di celle, la singola cella è separata dalla contigua da **piatti bipolari** che assicurano la continuità elettrica del sistema]

4B - CARATTERISTICHE AFC fuel cell:

l'unico tipo di celle che richiede idrogeno e ossigeno **puri** per la trasformazione energetica, perché già minime impurità distruggono la cella; anche la durata di vita della cella è molta limitata a causa della perdita di tensione di 15 ... 50 mV ogni 1000 ore di funzionamento.

ELETTRODI: carbone + catalizzatore Ni (Pt)
 ANODO (-): 2H₂ + 4OH⁻ = 4H₂O + 4 e⁻
 CATODO (+): O₂ + 2H₂O + 4e⁻ = 4OH⁻
 REAZ.TOTALE: 2H₂ + O₂ = 2H₂O; T=80-100°C effc=65%;
 elettrolita di tipo alcalino: soluzione KOH 35-50%;



4.C – ALTRE FUEL CELL

● **DMFC** - Direct methanolfuelcell **con elettrolita alcalino**

reazione globale: $CH_3OH + 3/2O_2 = 2H_2O + CO_2$

come elettrolita si usa di solito una membrana di nafion o una soluzione alcalina

anodo: $CH_3OH + 6OH^- = CO_2 + 5H_2O + 6e^-$; catodo: $3/2O_2 + 3H_2O + 6e^- = 6OH^-$

nell'elettrolita $2OH^- + CO_2 = CO_3^{2-} + H_2O$

dopo un po' elettrolita perde alcalinità e la reazione si blocca

● **SOFCT** Solid OxideFC - **T= 800 °C**

anodo: materiale ceramico: Ni -ZrO₂: cermet (ceramic+ metal)

catodo: LaMnO₃ drogato con Sr;

anodo: $2H_2 + 2O_2^- = 2H_2O + 4e^-$; catodo: $O_2 + 4e^- = 2O_2^-$

elettrolita: materiale ceramico: di solito YSZ(Yttria- stabilized

zirconia):ZrO₂stabilizzato con Y₂O₃buon conduttore di O₂; cattivo conduttore

elettronico. SCHEMA: catodo→O₂→anodo

● **PAFC**, Phosphoric Acid Fuel Cell

Tecnologia con la maggiore maturità, sul mercato da quasi 10 anni con

impianto da 200 kW; Elettrolita a base di una soluzione di acido fosforico;

Rendimento elettrico tra il 40 ed il 50 %; Elevata vita utile;

● Reazioni: Anodo $H_2 = 2H^+ + 2e^-$; catodo $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O$;

Utilizzo di costosi catalizzatori al platino; T= 150 - 300 °C; necessità di

raffreddare lo stack; Alimentabile con idrogeno puro oppure con metano

pervio trattamento; Possibilità di utilizzo in cogenerazione; Taglie fino a

1100 kW; Possibilità di utilizzo in ciclo combinato; Costi ancora troppo elevati;

● **MCFC**, Molten Carbonate Fuel Cell

T= 650 °C; Le elevate temperature consentono di alimentare la cella

direttamente a metano realizzando il reforming internamente; Maggiore

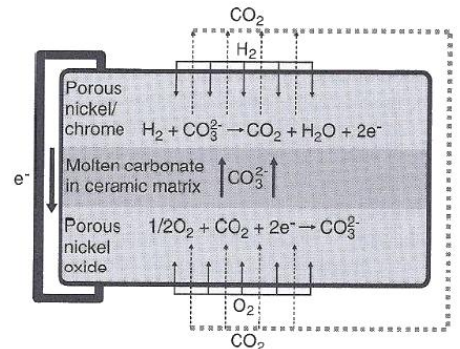
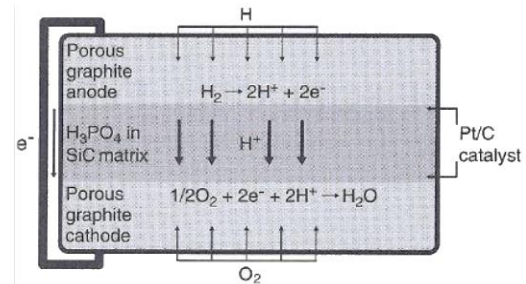
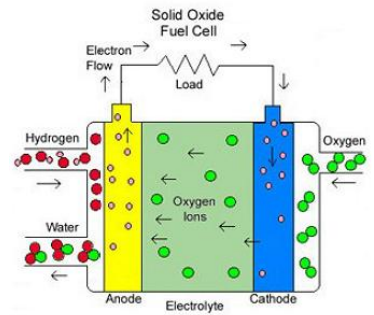
complessità impiantistica in virtù della necessità di ricircolare l'anidride

carbonica prodotta all'anodo verso il catodo; È in grado di ossidare

elettrochimicamente anche il monossido di carbonio;

Elettrolita a matrice ceramica, poco resistente alla differenza di pressione;

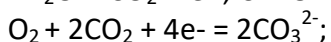
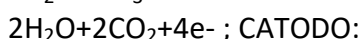
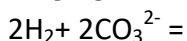
Rendimento elettrico tra il 45 ed il 55 %; Bassa vita utile (10000 h);



problemi di stabilità materiali; Utilizzo di più economici catalizzatori al nikel

Alimentabile anche con combustibili alternativi quali biogas o syngas, previo trattamento; Possibilità di utilizzo in cogenerazione ed in cicli combinati; Taglie fino a 2000 kW

ANODO:



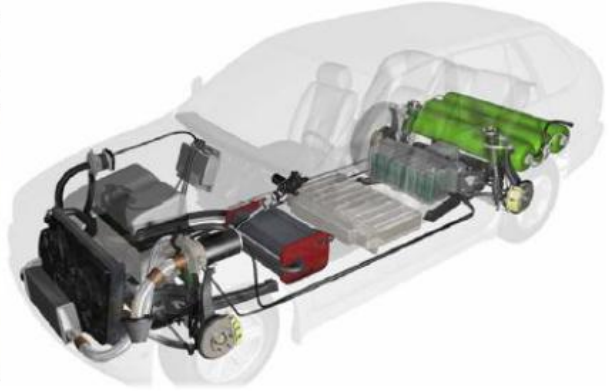
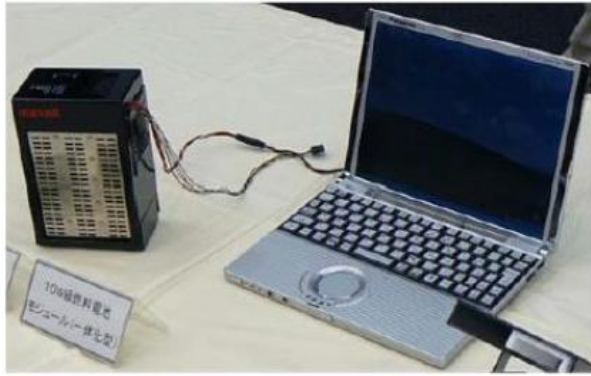
[INIZIO]

Riassunto delle CARATTERISTICHE DEI DIVERSI TIPI DI CELLE:

CARATTERISTICHE	ACF	PEFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elettrolita	Idrossido di potassio	Membrana polimerica	Membrana polimerica	Acido fosforico	Carbonato di litio e potassio	Ossido di zirconio drogato
Ione che promuove la reazione di cella	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ⁼	O ⁼
Temperatura, °C	60-120	70-100	70-100	160-220	600-650	800-1000
Catalizzatore	Pt/Pd, Ni	Platino Platino/Rutenio	Platino Platino/Rutenio	Platino	Nichel	Non richiesto
Materiali costruttivi	Plastica, grafite, Inconel	Materiali grafittici, metalli	Grafite	Materiali grafittici	Nichel, acciaio inossidabile	Materiali ceramici, metalli
Combustibile impianti	Idrogeno puro (99,99%)	Idrogeno Gas riformati (MeOH, GN)	Metanolo	Idrogeno Gas riformati (GN, MeOH, idrocarburi leggeri)	Idrogeno Gas riformati	Idrogeno Gas riformati Gas da carbone
Ossidante	Ossigeno (puro)	O ₂ / Aria	O ₂ / Aria	O ₂ / Aria	O ₂ / Aria	O ₂ / Aria
Efficienza elettrica (PCI), %	60	40-60	35-40	40-50	45-55	45-60
Densità di potenza, mW/cm ²	300-500	300-900	200-400	150-300	150	150-270
Stato della tecnologia	Sistemi 5-80 kW	Sistemi 1-250 kW	Sistemi fino 2 kW	Impianti dimostrativi fino a 11 MW	Impianti dimostrativi fino a 2 MW	Stack 25 kW Impianti 200 kW
Tempo di avviamento	Minuti	Minuti	Minuti	1-4 h	5-10 h	5-10 h
Applicazioni	Applic. spaziali, gener. portatile, trasporto	Usi residenziali, trasporto, gener. portatile	Generatori portatili 1 W - 1 kW	Cogenerazione, potenza distribuita	Cogenerazione industriale, potenza distribuita	Cogenerazione industriale, potenza distribuita

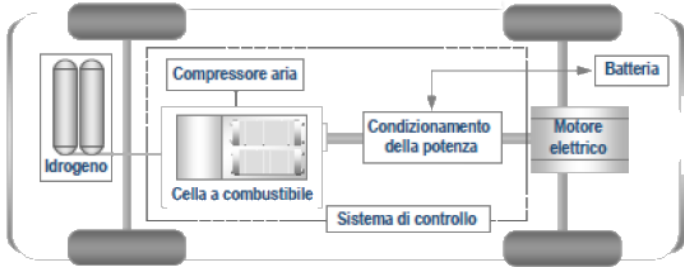
5 . APPLICAZIONI:

Impianti per potenza elettrica stazionaria;
Cogenerazione industriale;
Microcogenerazione;
Apparecchi portatili;
Autotrazione



5A . AUTOMOBILI/BUS

CONFIGURAZIONE DEI VEICOLI A CELLE A COMBUSTIBILE



Schema di veicolo ibrido a celle a combustibile



Celle a combustibile della Toyota Mirai



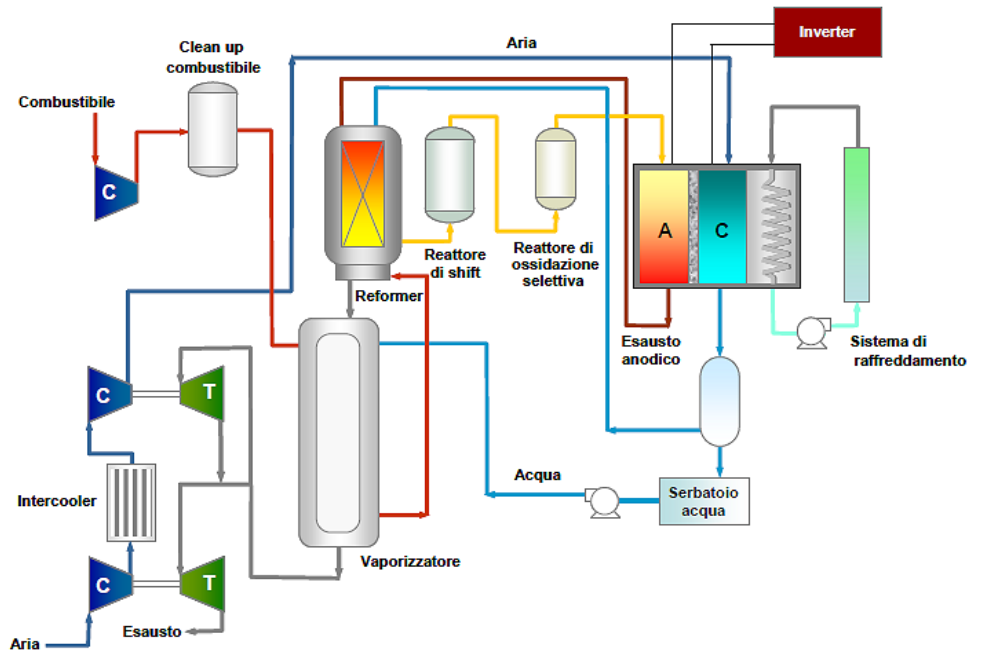
serbatoio Toyota per H₂
p = 700 Atm
a prova di proiettile

5.B - PROCESSO CELLA PEFC alimentato a METANO

Il combustibile, dopo compressione, viene inviato in un dispositivo di desolfurazione, quindi il gas purificato è miscelato con acqua in un vaporizzatore ed alimentato al reformer (nel caso illustrato, steam reformer). La miscela prodotta, ricca in idrogeno, ma contenente un tenore di monossido di carbonio inaccettabile per le celle, passa quindi in un reattore di shift ed in uno di ossidazione selettiva posti in serie, che riducono il contenuto di CO a valori al di sotto di 10 ppm.

Il gas di processo ottenuto va ad alimentare la sezione anodica delle celle, dove reagisce con l'aria compressa alimentata al catodo. L'energia termica necessaria al processo di reforming è fornita dalla combustione dei gas residui provenienti dal modulo elettrochimico. L'esausto catodico viene liberato dell'acqua contenuta, parte della quale inviata nel vaporizzatore per umidificare il combustibile prima dell'entrata nel reformer.

La corrente continua prodotta dagli stack viene convertita in corrente alternata dall'inverter, per il collegamento in rete o per situazioni di generazione ad isola.



Schema di processo di un impianto PEFC alimentato a gas naturale

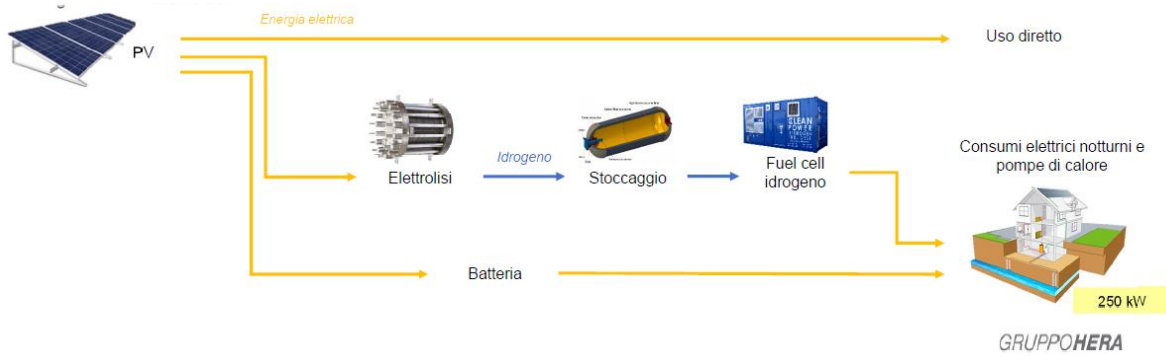
Le celle a combustibile PEM (Polymer Electrolyte Membrane)



co-generazione

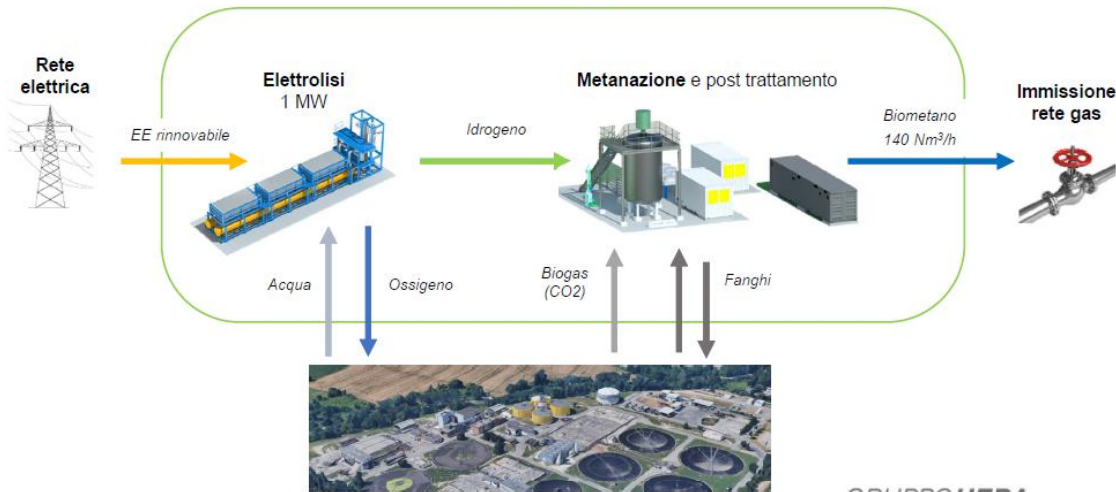


SCHEMI DI ESEMPI DI PRODUZIONE/UTILIZZAZIONE:

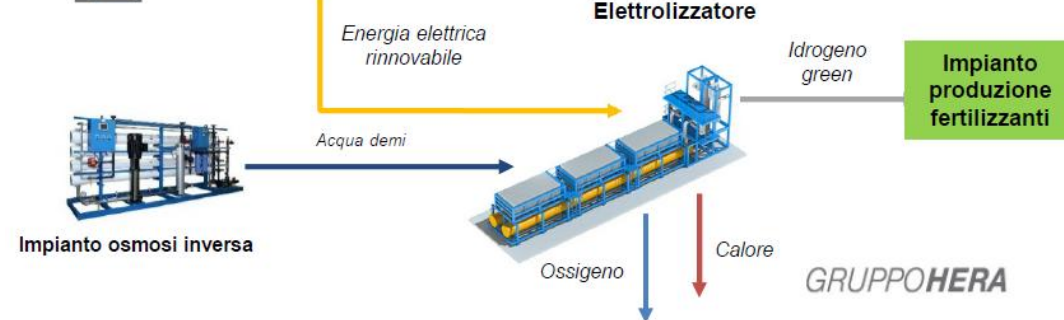
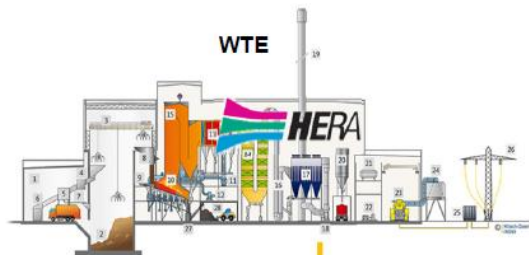


GRUPPOHERA

Power to gas



GRUPPOHERA



GRUPPOHERA

[INIZIO]

APPENDICE

IMMAGAZZINAMENTO DELL'IDROGENO – DISTRIBUZIONE - cenni

L'idrogeno può essere immagazzinato in vari modi, come gas compresso ad alta pressione o come liquido raffreddato a temperatura criogenica. In alternativa, può essere accumulato in una forma chimica non-reversibile (composti basati sul Boro), o in forma molecolare o atomica adsorbito o assorbito in materiali solidi (idruri metallici o nanotubi di carbonio).

Problemi di stoccaggio di idrogeno:

- pressione e temperatura di esercizio;
- durata di vita del materiale di stoccaggio (stabilità);
- purezza dell'idrogeno imposta dalla cella a combustibile;
- reversibilità dell'assorbimento e del rilascio di idrogeno;
- condizioni di rifornimento e tempo;
- pressione di mandata dell'idrogeno;
- sicurezza dell'idrogeno, tossicità ed efficienza del sistema;

–Costo dello stoccaggio dell'idrogeno.

Nessun materiale disponibile oggi si avvicina a soddisfare tutti i requisiti per lo stoccaggio a bordo di idrogeno per l'alimentazione di una cella a combustibile/ veicolo elettrico.

L'idrogeno liquido è di solito immagazzinato in serbatoi cilindrici orizzontali o verticali. Serbatoi sferici sono a volte utilizzati per grandi volumi. I serbatoi sono isolati sottovuoto e contengono dispositivi ridondanti di decompressione come precauzione di sicurezza per prevenire la sovrappressione.

Testato secondo lo standard ASME BPVC o API 620 (Progettazione e costruzione di serbatoi di stoccaggio grandi, saldati e a bassa pressione). I supporti in acciaio di altezza > 18 pollici devono essere protetti con un rivestimento con una resistenza al fuoco di due ore.

Le autocisterne sono dotate di valvole di chiusura automatiche.

I serbatoi a idrogeno liquido devono essere progettati con adeguati sistemi di isolamento termico per ridurre al minimo le perdite dovute all'evaporazione. Il controllo della pressione è richiesto sia per il recipiente interno che per la camicia sottovuoto. La grande differenza di temperatura tra ambiente e condizioni criogeniche interne provoca una significativa contrazione termica della maggior parte dei materiali.

Stoccaggio in materiali solidi

- Tecniche che comportano meccanismi di assorbimento o adsorbimento dell'idrogeno da parte di un materiale.

- Le molecole H₂ sono immagazzinate nei materiali mesoporosi

- La capacità di stoccaggio di H₂ di un materiale è proporzionale alla sua superficie specifica.

- I vincoli volumetrici e criogenici sono superati.

- Sono stati sviluppati e studiati molti tipi di materiali in grado di immagazzinare H₂: leghe, nitruri metallici e immidati, ammoniaca, ecc.; la maggior parte di questi metodi di stoccaggio sono ancora in fase di sviluppo;

- i costi e i tempi di ricarica e scarico dell'idrogeno sono troppo elevati e/o i costi di processo sono troppo elevati.

[INIZIO]

RIFERIMENTI:

https://www.snam.it/it/transizione_energetica/idrogeno/snam_e_idrogeno/

<https://www.sotacarbo.it/it/2021/12/la-produzione-di-idrogeno-principali-tecnologie/>

<https://www.sotacarbo.it/it/2021/05/idrogeno-verde-elettrolisi-ed-elettrolizzatori/>

<https://www.enelgreenpower.com/it/learning-hub/energie-rinnovabili/idrogeno>

<https://www.lifegate.it/cose-la-fuel-cell-la-cella-combustibile>

http://old.enea.it/produzione_scientifica/pdf_volumi/V2008_02CelleCombustibile.pdf

<https://www.docenti.unina.it/webdocenti-be/allegati/materiale-didattico/257950>

<http://embruti.altervista.org/documenti/Fuelcells.pdf>

https://www.snam.it/export/sites/snam-rp/repository/file/Media/news_eventi/2020/H2_Italy_2020_ITA.pdf

<https://core.ac.uk/download/41985514.pdf>

https://www.enea.it/it/segui-ci/events/giornalisti/MonteLeoneFilieraH2esueapplicazioni_.pdf

https://www.transportenvironment.org/wp-content/uploads/2023/03/Carburanti-biologici-e-sintetici_-tutto-cio-che-bisogna-sapere-3-min.pdf

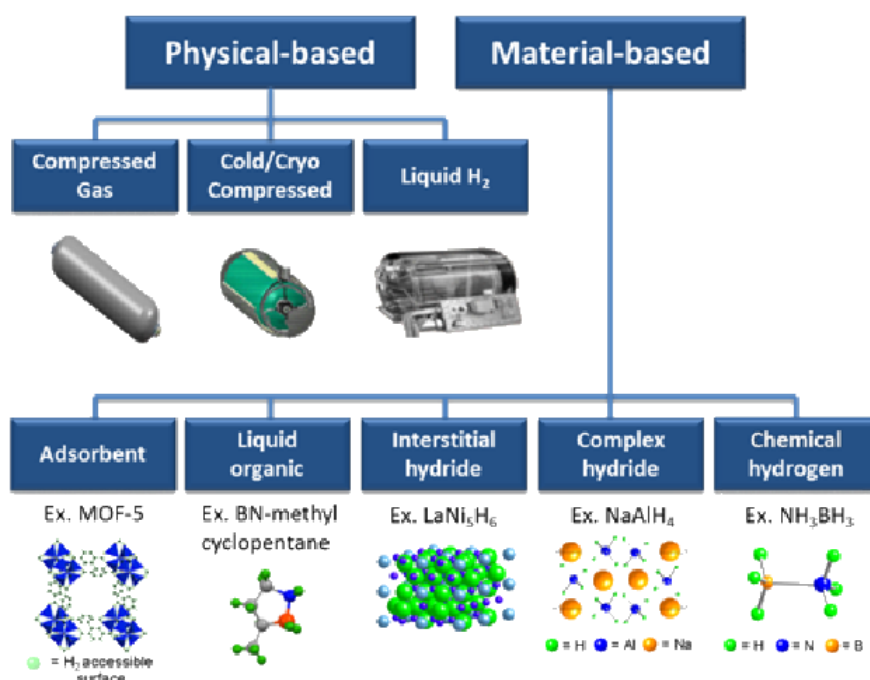
https://www.treccani.it/export/sites/default/Portale/resources/multimedia/Lezioni_di_Scienze/cellea-combustibile/presentazione.pdf

<https://www.miniwatt.it/192-idrogeno/>

https://www.camera.it/application/xmanager/projects/leg18/attachments/upload_file_doc_acquisiti/pdfs/000/005/963/Memoria_CNR.pdf

<https://www.confindustriaemilia.it/flex/files/1/9/d/D.d7aed07e2577d2d18ac8/Idrogeno.pdf>

[INIZIO]



ANNOTAZIONI su FUEL CELL:

MATERIALI –

è sempre opportuno minimizzare le sovratensioni mediante la scelta appropriata dei **materiali** impiegati e della **geometria** di cella. Per favorire le reazioni elettrodiche, per esempio, e accelerarne le cinetiche, è necessario ricorrere all'uso di un catalizzatore poiché i processi elettrodici, come l'ossidazione dell'idrogeno e la riduzione dell'ossigeno, procedono attraverso fenomeni di adsorbimento-desorbimento su un substrato solido, su cui l'idrogeno o l'ossigeno rilasciano o ricevono elettroni. Ne segue che le cinetiche dei processi elettrodici possono essere accelerate, e quindi le sovratensioni ridotte, scegliendo il substrato più opportuno; il substrato agisce come un catalizzatore per le reazioni elettrodiche;

CATALIZZATORI -

I **catalizzatori** più efficaci per il processo di ossidazione dell'idrogeno sono i metalli nobili – quali il platino, il palladio o il rutenio – mentre per la riduzione dell'ossigeno, oltre al platino e al palladio, possono essere usati, sotto regimi di alta temperatura, il nickel e i suoi ossidi.

L'elevato costo di questi catalizzatori contribuisce a condizionare il costo globale di una cella a combustibile. Tuttavia, un efficace compromesso tra il costo e l'efficienza si ottiene progettando la struttura degli elettrodi in modo tale che il catalizzatore – per esempio, il platino – risulti in forma finemente dispersa su un opportuno supporto, come, per esempio, carbone a elevato sviluppo superficiale.

CONTAMINAZIONE -

Estremamente importante, per il buon funzionamento di una cella a combustibile, è la prevenzione dalla contaminazione dell'elettrodo con impurezze che potrebbero avvelenare il catalizzatore. Questo aspetto è particolarmente sentito nelle celle alimentate da flussi gassosi ottenuti da processi di cracking o di reforming di composti chimici, come l'alcool o il metano, che forniscono miscele contenenti, oltre all'idrogeno, anche altri componenti gassosi. Tra le sostanze dannose vanno citati i composti solforati e, soprattutto, il monossido di carbonio che, se presente anche solo in tracce, può avvelenare il catalizzatore, rendendone inattivi i siti superficiali. Dato che la forza del legame Pt-CO è maggiore di quella del legame Pt-H, il monossido di carbonio è in grado di legarsi tenacemente al platino, impedendo l'adsorbimento di idrogeno e portando così alla rapida degradazione delle prestazioni della cella.

ULTERIORI RIFLESSIONI

Se si considerano gli ambiziosi obiettivi europei che mirano alla completa decarbonizzazione entro il 2050, un'efficienza di cattura CO₂ del 90% non è sufficiente. È necessario raggiungere il 100% (economicamente molto oneroso) o impiegare biomasse oltre al carbone per raggiungere emissioni negative.

È opportuno mettere in evidenza che la produzione di idrogeno da carbone è una tecnologia matura e che sarà utile durante la prima fase della transizione energetica.

Negli anni sarà però soppiantata da tecnologie meno impattanti dal punto di vista ambientale, come per esempio gli elettrolizzatori alimentati con energia elettrica prodotta da fonti di energia rinnovabile.

La produzione di idrogeno a partire dal gas metano, è caratterizzata da una produzione specifica di CO₂ inferiore rispetto alla gassificazione del carbone.

Per quanto riguarda l'elettrolisi dell'acqua, l'intensità delle emissioni di CO₂ dipende da come viene prodotta l'energia elettrica che alimenta l'impianto stesso. Se l'elettrolizzatore utilizza energia interamente prodotta da fonti energetiche rinnovabili, la produzione specifica di anidride carbonica è circa zero.

FIT for 55 , cosa è stato approvato

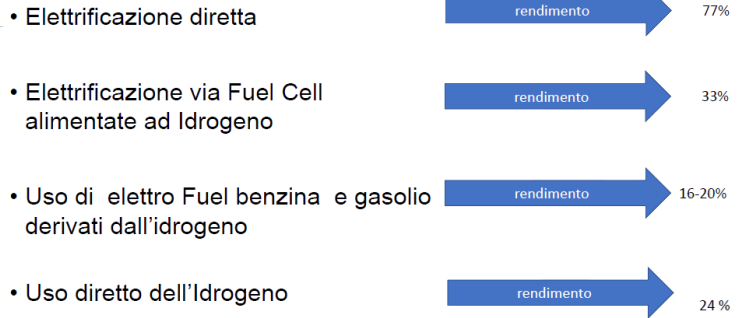


- **Stop alla vendita di auto a benzina e diesel nel 2035** con l'obiettivo di ridurre per i nuovi veicoli le emissioni di CO₂ del 100%.
 - **Alle aziende spetta la scelta tra PWT elettrici ovvero PWT utilizzanti combustibili alternativi** come combustibili sintetici o ibridi plug-in purché possano ottenere la **completa eliminazione delle emissioni di gas serra**
- **Tappe intermedie:** molto sfidanti
 - 2025 emissioni di CO₂ delle nuove auto ridotte al 15%
 - 2030, emissioni di CO₂ delle nuove auto ridotte al 55% rispetto ai livelli del 2021.
 - 2035, Euro 7 in discussione in Commissione
 - Riduzione NOx del 35% rispetto a Euro 6 auto e furgoni
 - Riduzione NOx del 56% rispetto a Euro 6 di autobus e camion.
 - Riduzione PM del 13% da auto e furgoni e del 39% da autobus e camion,
 - Riduzione PM del 27%. Freni e frizioni per auto
- **Proroga**
 - Al 2035 dagli obblighi di CO₂ concessa ai produttori cosiddetti "di nicchia", (<10.000 veicoli all'anno). "emendamento Ferrari", andrà a beneficio in particolare dei marchi del lusso.

Le alternative : i rendimenti a confronto

Le alternative nella prospettiva temporale

- Evoluzione dei VETTORI energetici e dei COMBUSTIBILI:
 - Uso diretto della Elettricità
 - Combustibili esenti da carbonio H₂, NH₃ (Ammoniaca)
 - Combustibili contenenti carbonio ma con credito di CO₂ (H₂ +CCS)
 - E-fuel Benzina
 - E-fuel Gasolio
 - Idrogeno gassoso



Occorre **produrre più del doppio** di energia elettrica verde A PARITÀ DI PERCORSO
 Occorre una rete di distribuzione
 La mobilità via H₂/fuel cell ha tuttavia un uso complementare , ad esempio nel trasporto pesante, nelle ferrovie nel trasporto navale

Fatto 100 il fabbisogno di energia primaria per la elettrificazione diretta da ENERGIA RINNOVABILE A PERCORRENZA SU STRADA

Quantitativo da 4 a 5 volte superiore di energia elettrica verde

Si emettono gli stessi inquinanti dei combustibili fossili
 Si giustifica per alcuni settori della mobilità ad esempio **Il settore aeronautico.**

Quantitativo 3 volte superiore di energia elettrica verde

Occorre una rete di distribuzione
 I motori a Idrogeno emettono NO_x ma non CO₂
 I powertrain vengono riprogettati in molte parti

Altri parametri di valutazione

- Accanto alla valutazione puramente efficienza occorre tenere conto del quadro complessivo dell'impatto delle diverse alternative aggiungendo alcuni parametri fondamentali di valutazione
 - L'indice di fabbisogno di energia primaria a pari mobilità
 - Bilancio CO₂ per ridurre i valori
 - Emissioni Nocive (PM,NO_x,CH₄)
 - La copertura della mobilità

MATRICE DI VALUTAZIONE		Indice fabbisogno di energia primaria a parità di percorso	Bilancio CO ₂ rispetto attuale mobilità	Emissioni Nox,PM	Copertura della mobilità
1	Elettificazione diretta	100	Riduzione CO ₂	-	Parziale
2	Elettificazione via FC / H ₂	230	Riduzione CO ₂	-	Parziale
3	e-Fuel Diesel	385	CO ₂ non crescente	E-diesel PM ,Nox	Applicazioni attuali con motori a combustione interna modificati
	e-Fuel Benzina /metano	480		E-benzina NOx	
4	Uso su motore dell'Idrogeno • H ₂ verde • H ₂ blu con Cattura CO ₂	320	Riduzione CO ₂ o non crescente	NO _x	o trasformati a GAS

[INIZIO]

VIDEO – E-FUEL – su YOUTUBE

(N.B.: non si risponde della nocività del sito indicato, nè dell'uso fatto)

<https://www.youtube.com/watch?v=liE8CPoNgDc>

Fleet Magazine MO BI MAG

[HTTPS://WWW.YOUTUBE.COM/WATCH?V=HKREFKYSINY](https://www.youtube.com/watch?v=HKREFKYSINY)

ILPOLIMIRISPONDE: COSA SONO GLI E-FUELS?

<https://www.youtube.com/watch?v=1RfPWys-lLg>

aTech IT

<https://www.youtube.com/watch?v=UKyRuUqg890>

Vehicle TEC

<https://www.youtube.com/watch?v=zDyh-H7AAcg>

DW Planet A

<https://www.youtube.com/watch?v=loQkifMN7fy>

eFUEL-TODAY

<https://www.youtube.com/watch?v=fAIVcfINqVk>

Rendita Finanziaria

<https://www.youtube.com/watch?v=PJg3ayyZOqY>

Motor1 Italia

<https://www.youtube.com/watch?v=AAXmZsjz-Js>

ENEA CHANNEL

<https://www.youtube.com/watch?v=t1H4vm6SNXE>

“ “ “

<https://www.youtube.com/watch?v=7NisbnJG67g>

ORBITAL

[INIZIO]