

**energia!lab**

*il laboratorio per la gestione dell'energia*

---

**Scheda monografica di sintesi:**  
Produzione di energia da fonti rinnovabili

# **Idrogeno**

A cura di:

**lab e lab**

---

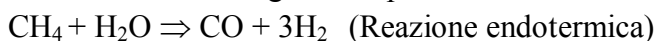
*Via Mirasole 2/2 40124 Bologna (BO)*

## IDROGENO E SUE PROPRIETA' [1, 2]

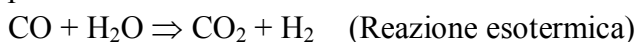
(Dal greco *hydor* e *geno*, "generatore d'acqua"), elemento chimico di simbolo H e numero atomico 1, appartenente al gruppo IA (o I) della tavola periodica; è un gas molto reattivo, incolore, inodore e insapore. Fu scoperto nel 1766 dal chimico britannico Henry Cavendish, come prodotto dell'azione dell'acido solforico sui metalli e come elemento costituente dell'acqua; nominato inizialmente "aria infiammabile" da Joseph Priestley, fu poi chiamato idrogeno dal chimico francese Antoine-Laurent Lavoisier. Come molti elementi gassosi, l'idrogeno è diatomico (la molecola contiene due atomi), ma ad alte temperature si dissocia in atomi liberi. Ha punto di ebollizione e di fusione più bassi di ogni altra sostanza, fatta eccezione per l'elio: solidifica a  $-259,2\text{ °C}$  e liquefa a  $-252,77\text{ °C}$ . Alla temperatura di  $0\text{ °C}$  e alla pressione di 1 atmosfera, si presenta allo stato gassoso con densità  $0,089\text{ g/litro}$ . Il peso atomico è  $1,007$ . L'idrogeno liquido, ottenuto per la prima volta dal chimico britannico James Dewar nel 1898, è incolore e ha densità relativa  $0,070$ . Il gas idrogeno è una miscela di due forme diverse, l'ortoidrogeno (con spin dei nuclei paralleli), che costituisce circa il 75% della miscela, e il paraidrogeno (con spin antiparalleli). Ai punti di fusione e di ebollizione la composizione è leggermente diversa. Esistono tre isotopi dell'idrogeno: il nucleo dell'idrogeno ordinario è composto da un solo protone; il deuterio, presente nel normale idrogeno per lo  $0,02\%$ , ha nucleo costituito da un protone e un neutrone, e ha quindi massa atomica 2; il trizio, isotopo radioattivo e instabile, ha nucleo formato da un protone e due neutroni, e ha massa atomica 3. L'idrogeno libero è presente solo in ridottissime quantità nell'atmosfera, ma dall'analisi degli spettri solari e stellari, risulta l'elemento più abbondante nell'universo. È presente in grandi quantità anche sulla Terra, in diversi composti, tra i quali il più importante è l'acqua,  $\text{H}_2\text{O}$ , nella quale rappresenta l'11% in peso. È parte essenziale di tutti gli idrocarburi e di molte sostanze organiche. Inoltre tutti gli acidi contengono idrogeno. 1 kg di idrogeno contiene la stessa quantità di energia di 2,1 Kg di gas naturale o di 2,8 Kg di benzina. L'idrogeno brucia nell'aria a concentrazioni volumetriche comprese nel range del 4-75% (il metano brucia in un range del 5.3-15% e il propano del 2.1-9.5%). La più alta temperatura di ignizione dell'idrogeno pari a  $2318\text{ °C}$  è raggiunta alla concentrazione volumetrica del 29%, mentre, in un'atmosfera ricca di ossigeno, può raggiungere temperature di ignizione fino a  $3000\text{ °C}$  (le temperature di ignizione più alte in aria per il metano sono  $2148\text{ °C}$  per il metano e  $2385\text{ °C}$  per il propano). La minima energia di ignizione richiesta per una miscela stechiometrica combustibile/ossigeno, è  $0.02\text{ mJ}$  per l'idrogeno,  $0.29\text{ mJ}$  per il metano e  $0.26\text{ mJ}$  per il propano. Le temperature per la spontanea combustione dell'idrogeno, del metano e del propano sono  $585\text{ °C}$ ,  $540\text{ °C}$  e  $487\text{ °C}$  rispettivamente. La regione di esplosività per l'idrogeno e per il metano è compresa tra il 13-59% per il primo e tra il 6.3-14% per il secondo. Il range di esplosività dell'idrogeno è chiaramente molto più ampio, laddove il metano è già esplosivo a concentrazione molto più bassa. Il coefficiente di diffusione dell'idrogeno è pari a  $0.61\text{ cm}^2/\text{s}$ , mentre per il metano è  $0.16\text{ cm}^2/\text{s}$ . Pertanto l'idrogeno diffonde nell'aria più velocemente del metano o del vapore di benzina, e ciò costituisce un vantaggio in luoghi aperti, ma uno svantaggio in luoghi chiusi o scarsamente ventilati. L'idrogeno e il gas naturale tendono a salire velocemente essendo più leggeri dell'aria, mentre il propano e i vapori di benzina rimangono sul suolo essendo più pesanti dell'aria.

## PROCESSI PER LA PRODUZIONE DELL'IDROGENO [1]

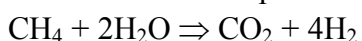
**TRASFORMAZIONE DEGLI IDROCARBURI:** Lo steam reforming del metano è un processo ben sviluppato ed altamente commercializzato e attraverso il quale si produce circa il 48% dell'idrogeno mondiale. Tale metodo può essere applicato anche ad altri idrocarburi come l'etano e la nafta. Non possono essere utilizzati idrocarburi più pesanti perché essi potrebbero contenere impurità. Altri processi, invece, come l'ossidazione parziale, sono più efficienti con idrocarburi più pesanti. Lo SMR implica la reazione di metano e vapore in presenza di catalizzatori. Tale processo, su scala industriale, richiede una temperatura operativa di circa 800 °C ed una pressione di 2,5 MPa. 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. Le reazioni chimiche che si svolgono nel processo sono:



All'uscita dal "reformer" il monossido di carbonio, reagendo con il vapore, si trasforma in biossido di carbonio che è allontanato purificando così l'idrogeno prodotto:



La reazione netta è perciò:

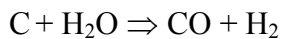


Il rendimento del processo si aggira sul 50%-70%. Nello steam reforming tradizionale, gli idrocarburi sono la fonte sia dell'energia chimica, sia dell'energia termica; circa il 45% del consumo degli idrocarburi è destinato alla produzione di calore. Poiché l'idrogeno in tal modo prodotto è più costoso della sostanza di partenza, il metano, la sostituzione di questo con l'idrogeno come combustibile non è conveniente. I costi dello SMR sono notevolmente inferiori a quelli dell'elettrolisi e competitivi con quelli delle altre tecnologie, esso comporta inoltre un ridottissimo impatto ambientale. Alcuni autori, sostengono che la tecnologia SMR può essere conveniente, se combinata con l'alimentazione di veicoli, per l'applicazione su celle a combustibile prodotte su scala ridotta. Altre innovazioni invece, riguardano più in particolare lo SMR stesso. Uno degli obiettivi della ricerca è, infatti, quello di migliorare il tradizionale processo SMR con il perfezionamento di un nuovo processo denominato Sorbtion Enhanced Reforming (SER). Rispetto al tradizionale SMR tale processo implica la produzione di idrogeno a temperatura particolarmente bassa e l'abbinamento di un processo di rimozione selettiva dell'anidride carbonica rilasciata durante la fase di reforming. Il vantaggio principale del SER quindi, consiste nell'ottenere direttamente dei flussi separati, estremamente puri, sia di idrogeno che di CO<sub>2</sub> senza ricorrere a costosi sistemi di purificazione. Questo nuovo processo ha dunque la possibilità di prevalere rispetto ai processi convenzionali, e di favorire l'introduzione a breve termine dell'idrogeno, non solo per i ridotti costi operativi che esso comporta ma anche per il contributo alla riduzione della concentrazione dei gas serra nell'atmosfera. Le attività di ricerca sono ovviamente volte all'individuazione dei materiali più idonei all'assorbimento di CO<sub>2</sub>, alla dimostrazione della validità tecnica dei sistemi sperimentali e all'analisi dei relativi vantaggi economici.

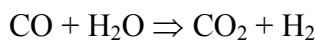
**GASSIFICAZIONE DEL CARBONE E DEI COMBUSTIBILI FOSSILI:** in generale, il processo di gassificazione consiste nella parziale ossidazione, non catalitica, di una sostanza solida, liquida o gassosa che ha l'obiettivo finale di produrre un combustibile gassoso, formato principalmente da idrogeno, ossido 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. La produzione di idrogeno mediante gassificazione del carbone è una tecnologia che trova numerose applicazioni commerciali, ma è competitiva con la tecnologia SMR solo dove il costo del gas naturale è molto elevato (per esempio la Repubblica Popolare di Cina e il Sud Africa).

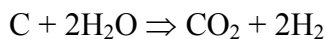
Le reazioni chimiche che avvengono sono:



Con altro vapore a 500°C e un catalizzatore a base di ossidi di ferro si può ottenere idrogeno anche dall'ossido di carbonio.



Complessivamente il processo di gassificazione del carbone si basa sulla reazione



La gassificazione di combustibili fossili si presenta economicamente interessante nelle regioni in cui il carbone abbonda ed è poco costoso.

IDROLISI DELL'ACQUA: Esistono vari processi per ottenere idrogeno dall'acqua:

Elettrolisi: questo è sicuramente il processo più maturo per la produzione industriale, e sono stati costruiti alcuni grandi impianti nelle vicinanze di centrali idroelettriche che producono elettricità a basso costo. E' importante però ricordare che, seppur svantaggioso, dalla produzione di idrogeno mediante il processo elettrolitico si ottiene anche ossigeno puro, da utilizzare in diversi modi. L'elettrolisi è il metodo più comune per la produzione di idrogeno anche se incontra notevoli ostacoli per la quantità limitata di idrogeno prodotta e per i costi, ancora troppo elevati, dovuti all'impiego di energia elettrica. Attualmente, solo il 4% della produzione mondiale di idrogeno avviene per elettrolisi dell'acqua e solo per soddisfare richieste limitate di idrogeno estremamente puro. Per risolvere questo problema, si prevede l'applicazione dell'elettrolisi con vapore ad alta temperatura (900-1000 °C). L'alta temperatura del sistema accelera le reazioni, riduce le perdite d'energia dovute alla polarizzazione degli elettrodi ed accresce l'efficienza complessiva del sistema. Questa tecnologia offre l'opportunità di ridurre il consumo di elettricità al 35% di quella utilizzata dagli attuali elettrolizzatori in commercio. Questa notevole riduzione dei costi, e l'elevata efficienza di conversione stimata (circa il 90%), consentirebbe all'elettrolisi di essere competitiva anche con lo steam reforming, che richiede notevoli investimenti strutturali. Termolisi: La termolisi è la dissociazione delle molecole di acqua tramite solo apporto di calore che richiede temperature molto elevate, dell'ordine dei 3000°C. Con temperature così elevate, è complicato però separare l'idrogeno dall'ossigeno dati i notevoli problemi che pone la resistenza dei materiali.

Decomposizione mediante cicli termochimici: con temperature più basse, tecnologicamente compatibili con i materiali conosciuti, è possibile ottenere la dissociazione dell'acqua per mezzo di cicli chiusi di reazioni chimiche di tipo endotermico. Tali tecnologie di produzione sono motivate dalla speranza di individuare un processo che possa utilizzare direttamente una fonte di calore ad alta temperatura, solare o nucleare (in particolare nei reattori HTGR, caratterizzati da una alta temperatura di uscita dei vapori) con un rendimento globale maggiore di quello ottenibile da un impianto di elettrolisi.

Fotolisi: Essa si propone di ottenere la dissociazione della molecola dell'acqua fornendo l'energia necessaria sotto forma di radiazioni luminose solari.

Decomposizione mediante fotoelettrolisi: L'ultima possibilità di produrre idrogeno impiega il biossido di titanio o rutilio –  $\text{TiO}_2$  – come fotoelettrodo. Questo sistema, scoperto nel 1972, ha dato vita a numerosi ed interessanti studi e ricerche.

ALTRI PROCESSI: 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 cercano 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, in sostituzione dell'energia elettrica necessaria per l'elettrolisi dell'acqua. Uno di questi, la produzione dell'idrogeno per fotoconversione, associa un sistema di assorbimento della luce solare ed un catalizzatore per la scissione dell'acqua. Questo processo usa l'energia della luce senza passare attraverso la produzione separata di elettricità richiesta dall'elettrolisi. Ci sono due classificazioni principali di tali sistemi: fotobiologico e fotoelettrochimico. Si tratta, tuttavia, prevalentemente di tecnologie in fase sperimentale, le cui attività di laboratorio richiedono ancora notevoli perfezionamenti.

*Tecnologie fotobiologiche*. I processi di produzione fotobiologici 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. I pigmenti delle alghe assorbono l'energia solare e gli enzimi nella cellula agiscono da catalizzatori per scindere l'acqua nei suoi componenti di idrogeno e ossigeno. La ricerca sta analizzando i meccanismi dettagliati di questi sistemi biologici. In ogni caso si è 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 basso, circa il 5%. Per la produzione di idrogeno su larga scala, questi processi richiedono efficienza più elevata e riduzione dei costi. Esistono numerose attività di ricerca che hanno lo scopo di adeguare i sistemi di produzione fotobiologica a tali difficoltà. A breve termine si prevede l'identificazione di batteri e sviluppo di un sistema che possa produrre idrogeno puro a temperatura e pressione ambiente, nell'oscurità. Attualmente, sono state isolate circa 400 specie di questo tipo 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.

*Tecnologie fotoelettrochimiche*. I sistemi fotoelettrochimici usano degli elettrodi semiconduttori in una cella fotoelettrochimica per convertire energia ottica in energia chimica. Esistono essenzialmente due tipologie di tali sistemi: una utilizza semiconduttori, l'altro metalli complessi dissolti. Nel primo tipo, un materiale semiconduttore è utilizzato sia per assorbire l'energia solare sia per agire da elettrodo per la scissione dell'acqua. Il secondo tipo di sistemi fotoelettrochimici usa materiali complessi dissolti come catalizzatori. Il materiale complesso solubile assorbe energia e crea una separazione tramite carica elettrica che conduce alla reazione di scissione dell'acqua. La ricerca si sta occupando di individuare dei catalizzatori che possano dissociare più efficientemente l'acqua e produrre idrogeno.

## STOCCAGGIO DELL'IDROGENO [1]

COMPRESSIONE DELL'IDROGENO: l'idrogeno in forma gassosa può essere immagazzinato in appositi contenitori a pressioni molto alte, nell'ordine di 20-25MPa, attraverso adeguati compressori. Ciò necessita ulteriore energia e costi aggiuntivi, senza dimenticare che oltre a comprimerlo, l'idrogeno va mantenuto a tali pressioni. Per contenere il gas sono usate bombole in grafite/fibra di carbonio ad alta pressione, che hanno il difetto di essere molto voluminose, nonostante il loro peso relativamente esiguo. In alternativa l'idrogeno può essere immagazzinato, come gas compresso, all'aperto oppure sotto terra, in caverne. Quest'ultima metodologia è più o meno conveniente, in termini di costi, secondo che si sfruttino strutture preesistenti (miniere saline, pozzi di gas svuotati ecc.) o ne sia necessaria la loro creazione (pozzi artificiali ecc.). La pericolosità è simile a quella del gas metano. L'idrogeno già a contatto con l'aria forma miscele esplosive che possono scoppiare, a differenza del metano però, grazie alla maggior leggerezza, l'idrogeno si disperde prima diminuendo il rischio di concentrazione critica.

LIQUEFAZIONE DELL'IDROGENO: i processi di liquefazione usano una combinazione di compressori, scambiatori di calore, motori di espansione e valvole a farfalla per ottenere il raffreddamento desiderato. Il processo di liquefazione più semplice è il ciclo Linde o ciclo di espansione Joule-Thompson. Tramite questo processo, il gas è compresso a pressione ambiente e quindi raffreddato in uno scambiatore di calore prima di passare attraverso una valvola in cui è sottoposto al processo di espansione Joule-Thompson producendo del liquido. Una volta rimosso il liquido il gas ritorna al compressore tramite lo scambiatore di calore. L'idrogeno può essere liquefatto sia per la produzione stazionaria di energia sia per il rifornimento di veicoli. Successivamente, nella maggior parte dei casi, viene immagazzinato ad una temperatura di -253 °C. L'unico inconveniente di questo sistema è l'eventuale fuoriuscita di parte dell'idrogeno liquido ed il notevole dispendio energetico dell'intero processo. Infatti circa il 30% dell'energia dell'idrogeno è necessaria per il suo raffreddamento. Inoltre sono necessarie particolari attrezzature per il mantenimento dello stato liquido. Una delle preoccupazioni maggiori legate a questo processo quindi, è quella della riduzione delle fuoriuscite di liquido. Dato che l'idrogeno è immagazzinato ad una temperatura che corrisponde al suo punto di ebollizione, qualsiasi passaggio di calore attraverso il liquido causa l'evaporazione di una parte dell'idrogeno e qualsiasi evaporazione si riflette in una perdita dell'efficienza del sistema. La fonte di tale calore potrebbe essere la conversione della configurazione elettronica delle molecole d'idrogeno da orto a para, l'energia del pompaggio, oppure la conduzione, convezione o irraggiamento diretto del calore. L'impiego di contenitori criogeni isolati invece, può far fronte al problema del calore generato per conduzione, convezione ed irraggiamento. Tali contenitori sono progettati in modo da evitare qualsiasi trasmissione di calore dalla parete esterna al liquido, per cui sono tutti costituiti da un doppio rivestimento il cui interno è vuoto per impedire il passaggio di calore per conduzione o convezione. Per prevenire l'irraggiamento diretto di calore invece, tra la parete interna ed esterna del contenitore sono installati dei pannelli protettivi a bassa emissione di calore a base di plastica ed alluminio. La maggior parte dei contenitori di idrogeno liquido hanno forma sferica perché quest'ultima ha la più bassa superficie per il trasferimento di calore per unità di volume. Inoltre, al crescere del diametro dei contenitori il volume aumenta più velocemente della superficie esterna per cui contenitori più grandi, in proporzione, provocano minori perdite per trasferimento di calore. I contenitori cilindrici, invece, sono preferibili per la loro

facilità ed economicità di costruzione. Anche se sottoposto con cautela all'irraggiamento solare, una parte dell'idrogeno può evaporare ed essere destinata ad aumentare la pressione nel contenitore o riciclata nel processo di liquefazione oppure, in alcuni casi, semplicemente liberata. Riguardo questa tecnologia, il costo operativo maggiore è dovuto all'elettricità necessaria per la compressione per cui, attualmente, si stanno analizzando alcuni metodi per la riduzione della quantità di energia richiesta. Una delle possibili soluzioni, la liquefazione magnetica, è in fase di sviluppo. Per quanto riguarda il rifornimento di veicoli, quello dell'idrogeno liquefatto potrebbe sembrare uno dei metodi più adatti. Comunque bisogna considerare i notevoli rischi legati, solo per fare un esempio, alle perdite di carburante o ai problemi di sicurezza dovuti allo spazio ristretto a disposizione dei parcheggi. Inoltre, si stanno progettando dei serbatoi ad alta pressione leggeri ed impermeabili all'idrogeno. Lo scopo è quello di utilizzare tali serbatoi in spazi ristretti ed in particolare a bordo di veicoli. Basato sul principio fisico che i cilindri siano efficienti nel contenere la pressione interna, questi serbatoi sono costituiti da più cilindri congiunti, con un reticolato rinforzato interno. Il risultato è quindi quello di un contenitore "multi-cella" il cui numero è ottimizzato in base al volume del liquido da immagazzinare. Con questo metodo è possibile immagazzinare il 50% di idrogeno in più rispetto all'uso di serbatoi tradizionali multipli. Attualmente sono stati già sperimentati i primi serbatoi formati da sole due celle.

IDRURI DI METALLO E IDRURI CHIMICI: Gli idruri di metallo sono dei composti che trattengono idrogeno nello spazio interatomico di un metallo. La loro origine risale all'anno 1866 quando Graham notò l'assorbimento di consistenti quantità di idrogeno da parte del palladio ma fino agli anni 1960 furono poche le applicazioni degli idruri di metallo. Il motivo di questo disinteresse era dovuto al fatto che gli idruri conosciuti erano di tipo "binario" cioè composti solo da un metallo e dall'idrogeno e anche quando furono sperimentati i primi idruri di tipo "ternario" fu inizialmente quasi impossibile controllare le loro proprietà meccaniche e termodinamiche. Questi problemi rimasero irrisolti fino a quando, in seguito ai lavori pionieristici di S.R. Ovshinsky, si crearono i primi idruri a base di leghe di metalli le cui diverse proprietà furono adeguatamente impiegate e le applicazioni pratiche degli idruri rese così possibili. Gli idruri si formano ed agiscono attraverso due fasi: l'assorbimento ed il rilascio dell'idrogeno. L'assorbimento dell'idrogeno nello spazio interatomico (idrogenazione) è un processo esotermico che richiede raffreddamento mentre la sottrazione di idrogeno (deidrogenazione) è un processo endotermico che richiede calore. Quando la pressione dell'idrogeno viene inizialmente aumentata l'idrogeno si dissolve nel metallo e quindi comincia a legarsi con esso. In questa fase la pressione operativa rimane costante fino al raggiungimento del 90% della capacità di immagazzinamento. Al di sopra di questo limite è necessario operare con pressioni elevate per raggiungere il 100% della capacità. Il calore generato durante la formazione dell'idruro deve essere continuamente rimosso per evitare che l'idruro si infiammi. Se l'idrogeno viene estratto da un altro gas, una parte di esso può essere liberata in modo che porti via gli elementi estranei che non si legano al metallo. Con la deidrogenazione invece, si spezza il legame formatosi tra il metallo e l'idrogeno e la pressione operativa aumenta all'aumentare della temperatura. Inizialmente si opera a pressione elevata e viene rilasciato idrogeno puro quindi in seguito alla rottura del legame con il metallo la pressione si stabilizza fino a ridursi drasticamente quando nell'idruro residua circa il 10% dell'idrogeno. Quest'ultima parte di gas è molto difficile da rimuovere essendo quella più saldamente legata al metallo e quindi spesso

non può essere recuperata nel normale ciclo di carico e scarico. La temperatura e la pressione di queste reazioni dipendono dalla composizione specifica dell'idruro. Il calore di reazione può variare da 9.300 fino a 23.250 kJ/kg di idrogeno e la pressione può anche superare i 10 MPa. La temperatura di deidrogenazione a sua volta può superare i 500 °C. Considerato questo vasto campo di temperatura e pressione, la costruzione di unità d'immagazzinamento presenta notevoli difficoltà. Inoltre, ogni lega ha differenti caratteristiche quali il ciclo di vita e la temperatura di reazione. Il contenitore dell'idruro deve essere pressurizzato e presentare un'area sufficientemente grande per lo scambio del calore al fine di garantire la rapidità delle fasi di carico e scarico dell'idruro per le quali è richiesta, inoltre, stabilità termica e strutturale della lega impiegata. Anche se per la deidrogenazione è necessario calore, l'eventualità che si verifichino perdite di idrogeno non riveste particolare importanza ed è questo il motivo per cui tali tecnologie sono considerate sicure. Gli svantaggi sono, però, la pesantezza dei sistemi, ed i costi generalmente elevati che non consentono ancora la realizzazione di sistemi di immagazzinamento ad idruri di metallo funzionanti commercialmente su larga scala. I costi operativi per tali sistemi includono quelli relativi alle operazioni di raffreddamento per l'idrogenazione e riscaldamento per la deidrogenazione. L'ammontare di calore richiesto dipende dal tipo di metallo e dalle sue applicazioni. Se, per esempio, il sistema è integrato con una cella a combustibile, la quantità di calore necessaria può essere fornita dal carico di raffreddamento della cella ed avere in questo modo un costo insignificante. Così, idruri a bassa temperatura potrebbero ben integrarsi con celle PEM (Polymer Electrolyte Membrane) che operano a 80 °C, mentre idruri ad alta temperatura con celle del tipo SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) e MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) che operano rispettivamente a 1000 °C e 650 °C. Gli altri sistemi d'immagazzinamento, invece, non hanno la possibilità di integrarsi con tali tecnologie. Il costo totale di questi sistemi è influenzato fortemente dal costo dell'idruro di metallo e sono ulteriormente penalizzati dall'assenza di economie di scala. Queste leghe, inoltre, non hanno attualmente un largo impiego, per cui sono prodotte in quantità limitate. Una crescita della loro domanda, con conseguente carenza di materiali disponibili, avrebbe come conseguenza incrementi notevoli dei loro costi e l'impossibilità, quindi, di realizzare economie di scala. Per il futuro, anche se si prevede un incremento del costo delle leghe impiegate, si auspica che almeno sistemi molto piccoli possano essere competitivi con altre tecnologie.

Gli idruri chimici costituiscono un altro metodo per l'immagazzinamento dell'idrogeno, utilizzato principalmente per periodi d'immagazzinamento stagionali. Questo metodo può essere utile per Paesi, come il Canada, che hanno un surplus di energia idroelettrica durante l'estate ed una carenza durante i mesi invernali. Il Giappone inoltre, sta programmando la produzione di idrogeno in Canada, sfruttando appunto l'energia idroelettrica per l'elettrolisi, per poi importarlo sotto forma di idruro e rigenerarlo per la produzione di elettricità. Lo svantaggio di tale tecnica è quello delle imponenti e costose attrezzature necessarie per il trasporto transoceanico. A tal proposito, sono state proposte numerose sostanze chimiche contenenti idrogeno, tra cui ammoniaca e metanolo la cui elevata tossicità pone però non pochi problemi. L'uso dei sistemi chimici è vantaggioso perché le infrastrutture di trasporto ed immagazzinamento sono già esistenti, la tecnologia è sfruttabile commercialmente e i liquidi ottenibili sono facilmente maneggiabili. In particolare, l'utilizzo del toluene, con formazione di metilcicloesano (il sistema basato su Metilcicloesano-Toluene-Idrogeno, MTI) è promettente poiché sia il toluene sia il metilcicloesano sono

composti conosciuti, facilmente trasportabili e sicuri. La formazione di metilcicloesano è ottenuta mediante idrogenazione del toluene seguita da quella di deidrogenazione (che avviene a circa 500° C), con un consumo del 20% dell'energia contenuta nell'idrogeno liberato. Per il peso e l'ingombro degli impianti questa tecnica si presta, oltre che per l'accumulo stagionale, anche per l'utilizzo su mezzi pesanti.

**SISTEMI BASATI SUL CARBONIO:** A temperature criogene (70-113 K) e pressioni moderate (42-54 atm) il carbonio reso radioattivo, può assorbire, reversibilmente, 0,043-0,072 kg H<sub>2</sub>/kg di carbonio. Il National Renewable Energy Laboratory (NREL) ha recentemente raggiunto una capacità d'immagazzinamento gravimetrica del 5%-10%, a temperatura normale, usando nanotubi al carbonio. Attualmente, sono numerosi gli studi relativi a sistemi che consentano d'immagazzinare, a temperatura normale, attraverso tali tecnologie, notevoli quantitativi d'idrogeno. Le nanostrutture al carbonio possono rappresentare la risposta tecnologica alla richiesta di un sistema che renda realizzabile il progetto di veicoli alimentati ad idrogeno. Le due nanostrutture al carbonio che rivestono maggiore interesse sono nanotubi isolati singolarmente e nanofibre di grafite. I nanotubi al carbonio, pori allungati con diametri di dimensioni molecolari, assorbono idrogeno, con un'azione capillare a temperature non-criogene. Il NREL ha prodotto e testato dei nanotubi isolati, con tecniche di produzione ad alti rendimenti, che hanno dimostrato di poter trattenere il 5%-10% del peso dell'idrogeno, a temperatura normale. Le nanofibre alla grafite sono composte da materiali generati dalla decomposizione di miscele contenenti idrocarburi. La parte solida è formata da un insieme di nanocristalli distanziati uniformemente a 0,34-0,37 nanometri, curvati insieme dalle forze di van der Waals per formare una struttura di nanopori a parete flessibile. La Northeastern University prevede che queste strutture possano avere eccellenti capacità d'immagazzinamento. I sistemi con nanostrutture al carbonio potrebbero essere realizzati con costi particolarmente bassi, ma la ricerca è ancora ai primi passi e non è possibile effettuare analisi precise. Attualmente, infatti, nessuno di questi sistemi può essere sfruttato commercialmente.

**MICROSFERE DI CRISTALLO:** oltre ai numerosissimi studi sullo sviluppo delle nanostrutture, la ricerca sta indirizzandosi verso altre soluzioni. Una di queste potrebbe essere l'immagazzinamento dell'idrogeno in microsfele di cristallo. Esse consistono in piccole sfere di cristallo, vuote, con un diametro che varia da 25 a 500 micron ed uno spessore di un solo micron. Attualmente in commercio ne sono disponibili numerosi tipi di diversa taglia, spessore e composizione dei cristalli. Le microsfele vengono trattate e trasportate commercialmente sotto forma di polvere fluida. Possono essere utilizzate su grossi basamenti per immagazzinare idrogeno ad alta pressione. L'incapsulamento dell'idrogeno è realizzato tramite il riscaldamento di un letto di microsfele vuote in un ambiente denso di idrogeno. L'idrogeno si introduce nelle sfere attraverso il sottile involucro esterno di cristallo reso permeabile dalle alte temperature alle quali avviene il processo (da 200 °C a 400 °C). Tale processo si conclude quando l'idrogeno, all'interno delle sfere, raggiunge la stessa pressione esterna. Alla fine il letto viene raffreddato e l'idrogeno non incapsulato viene liberato o trattenuto per altre applicazioni. L'efficienza del processo quindi, dipende da determinate caratteristiche quali: pressione dell'idrogeno, temperatura e volume del letto, dimensioni e composizione chimica delle microsfele. Una volta raffreddate a temperatura ambiente le sfere trattengono al loro interno l'idrogeno, successivamente vengono ricoperte, immagazzinate in recipienti a bassa pressione e trasportate sotto forma di una sottile polvere. L'estrazione dell'idrogeno dalle microsfele avviene tramite il loro riscaldamento, successivamente vengono nuovamente ricoperte e

riciclate per altri incapsulamenti. Il rilascio dell'idrogeno può essere provocato anche con la rottura delle sfere, con lo svantaggio, però, di non poterle più riutilizzare. L'energia termica necessaria a questo scopo può essere fornita da un riscaldatore elettrico alimentato da una piccola cella ad idrogeno o da una batteria, ricaricate da un generatore meccanico. E' stato dimostrato che questo metodo d'immagazzinamento, opportunamente accessoriato e modificato, può risultare pratico e conveniente per l'applicazione su veicoli. Sono state anche individuate le microsfele più idonee, per composizione e dimensioni, a tale applicazione. Esso è inoltre più conveniente degli idruri di metallo, ha la loro stessa sicurezza e non presenta problemi in caso di esposizione all'aria. Tale metodo ha buone prospettive di prevalere rispetto agli altri sia per le caratteristiche tecniche sopra descritte sia per la sua competitività a livello economico.

ALTRI METODI DI STOCCAGGIO: nell'ambito dei processi chimici, è stato recentemente sperimentato un sistema che ha consentito di trattenere idrogeno in piccole sfere di composti di sodio, potassio o litio. Se liberate in acqua, esse si combinano rilasciando idrogeno e dando vita a composti, a loro volta riciclabili, come idrossido di sodio, idrossido di potassio, ecc. La Power Ball, una ditta statunitense, ha sperimentato questo sistema utilizzando delle sfere ricoperte con un involucro di plastica che consente il rilascio dell'idrogeno quando richiesto, con un processo che divide le sfere una per volta. Un'altra tecnica attualmente ancora in fase sperimentale, presuppone l'utilizzo di ferro polverizzato ed acqua. Ad alte temperature, la loro reazione produce ruggine ed idrogeno. Questo processo è poco costoso ed ha un'efficienza del 4,5%. L'unica necessità è il recupero del ferro tramite l'eliminazione dell'ossigeno per consentirne il riciclaggio. Lo svantaggio di questa tecnica consiste negli enormi quantitativi di ferro necessari. Sono inoltre allo studio sistemi simili agli idruri di metallo con impiego di particolari idrocarburi o prodotti chimici (metanolo, metano liquido e ammoniacca) in sostituzione del metallo.

## **TRASPORTO [1]**

TRASPORTO DELL'IDROGENO COMPRESSO O LIQUEFATTO: l'idrogeno come gas compresso può essere trasportato in cilindri ad alta pressione, autocisterne e gasdotti (vedi paragrafo successivo). I cilindri ad alta pressione (40 MPa), pur consentendo un minore ingombro sono molto pericolosi da maneggiare e trasportare. Le autocisterne invece, sono spesso composte da diversi cilindri in acciaio montati su di un'intelaiatura protettiva e possono contenere da 63 kg a 460 kg di idrogeno compresso ad una pressione di soli 20 MPa. Attualmente il trasporto ferroviario dell'idrogeno sotto questa forma non viene ancora effettuato, forse anche perché questo metodo comporterebbe la costruzione di particolari vagoni con materiali idonei al trasporto dell'idrogeno con conseguente notevole incremento dei costi di trasporto. L'idrogeno liquido immagazzinato in contenitori isolati, come già detto, viene trasportato tramite autocarri ed altri automezzi in quantità elevate e con modeste perdite per evaporazione (0,3%-0,6% al giorno). Per quanto riguarda il trasporto navale, a causa dei lunghi periodi di tempo che richiede, è impiegato solo per l'idrogeno liquido. Il Canada ha sviluppato numerosi progetti di navi per il trasporto transoceanico dell'idrogeno. Uno di questi prevede l'impiego di cinque piccole chiatte trasportate in una nave più grande, che possono essere separate alla fine del viaggio. Ciascuna di esse trasporterebbe 21.200 kg di idrogeno senza alcuna perdita durante 50 giorni di viaggio. Altri progetti prevedono invece l'impiego di diversi contenitori sferici o di una singola petroliera con la capacità di 7000 tonnellate. Nessuna di questa

navi è stata ancora realizzata ma quelle dedicate al trasporto di gas naturale liquefatto sono in grado di trasportare già 125000 m<sup>3</sup> di gas (equivalenti a 9000 tonnellate di idrogeno). Una tecnica sperimentale innovativa per il trasporto dell'idrogeno liquido consiste in un gasdotto contenente un materiale superconduttore. L'idrogeno liquido agirebbe da refrigerante per il superconduttore e consentirebbe il trasporto dell'elettricità attraverso lunghe distanze senza le grosse perdite di corrente delle convenzionali linee di potenza. Gli inconvenienti di questo metodo sarebbero rappresentati dai materiali necessari per l'isolamento dell'impianto e dalla necessità di pompaggio e raffreddamento continuo dell'idrogeno durante il trasporto. Recentemente si è anche ipotizzato il trasporto aereo dell'idrogeno per coprire lunghe distanze in tempi brevi e ridurre così le perdite per evaporazione.

**TRASPORTO IN GASDOTTI:** Formalmente l'idrogeno, essendo un aeriforme, può essere gestito, con opportune precauzioni, in una struttura analoga a quella usata per il gas naturale. Le opportune precauzioni consistono nel tenere conto di taluni aspetti: il contatto dell'idrogeno con acciai speciali provoca un loro infragilimento; è necessario prevedere sistemi, visivi ed olfattivi, per l'individuazione di eventuali fughe; inoltre sono da considerare necessarie le ovvie precauzioni per evitare inneschi di combustione (materiali e sistemi a sicurezza intrinseca) dati i caratteri chimico-fisici di facile innesco a combustione di questo gas. Per far sì che questi impianti vengano ampiamente utilizzati, quindi, il primo problema da risolvere è quello dell'infragilimento di tubi e guarnizioni, con la conseguenza della rottura dell'impianto, provocato dal contatto dell'idrogeno con i materiali di cui essi sono costituiti. Al momento esistono già delle tecnologie in grado di ovviare a tale inconveniente ma la loro applicazione contribuisce ad aumentare i costi di distribuzione. Paragonato alle centinaia di migliaia di chilometri coperti dalle reti esistenti per il trasporto del gas naturale, la rete di gasdotti per l'idrogeno è molto piccola: solo circa 740 km negli Stati Uniti d'America e più di 600 km nel nord Europa e servono per il rifornimento di idrogeno direttamente dal produttore al consumatore o ad intere aree industriali. Esse coprono distanze di oltre 100 km ed operano da più di 50 anni senza particolari problemi. Altre reti, di dimensioni molto modeste, hanno funzionalità interne per le stesse ditte produttrici di idrogeno, infatti sono solitamente abbinate a degli impianti di reforming. La capacità di trasportare energia di un dato impianto è sempre minore nel caso di trasporto di idrogeno rispetto al trasporto di gas naturale. Ad una determinata pressione il flusso di idrogeno è tre volte più veloce ma la relativa quantità d'energia è circa tre volte minore a causa delle notevoli dispersioni che avvengono durante il trasporto. Quindi, dato che i compressori agiscono sul volume del gas ma non sul suo contenuto energetico, un sistema ottimale di gasdotti dovrebbe essere opportunamente dimensionato in base a questi fattori. Il costo dei gasdotti, che dipende naturalmente dal diametro dei tubi utilizzati, attualmente è ancora elevato, ma i costi stimati per le applicazioni di questo sistema si basano sui gasdotti esistenti per il trasporto del gas naturale oppure si tratta di stime fatte in base a parametri incompleti. Numerose relazioni ipotizzano l'utilizzo degli impianti esistenti, per il trasporto di idrogeno o una miscela di idrogeno/gas naturale ma questo potrebbe creare problemi con l'alta pressione per il trasporto dell'idrogeno e, sebbene alcuni componenti del gas naturale favoriscano la trasmissione dell'idrogeno, non sarebbe possibile applicare compressori e contatori. Per cui i materiali di tali sistemi, soprattutto i più vecchi, andrebbero modificati ed i compressori adattati con nuove valvole e guarnizioni.

**SCELTA DEI SISTEMI DI TRASPORTO:** Gli elementi principali che influenzano la scelta del sistema di trasporto dell'idrogeno sono la quantità da trasportare e la distanza da coprire. Per grossi quantitativi di idrogeno il metodo più conveniente è quello dei gasdotti che, dopo gli investimenti necessari per la loro costruzione, richiedono costi operativi molto bassi. Questa modalità è conveniente rispetto al trasporto dell'idrogeno liquido che diversamente, non comportando costi d'impianto, conviene nel caso di trasporto transoceanico. Per modeste quantità d'idrogeno i gasdotti non sono competitivi mentre l'idrogeno compresso può rappresentare in alcuni casi l'alternativa all'idrogeno liquido i cui costi operativi sono molto elevati. Come accennato in precedenza però, il trasporto del gas compresso, a causa della sua bassa densità energetica, presenta notevoli svantaggi per cui può essere indifferente rispetto al trasporto dell'idrogeno liquido solo per piccolissime distanze.

La distanza infine, è l'altro elemento che gioca a favore dell'idrogeno liquido o compresso in quanto all'aumentare di essa i costi per la costruzione dei gasdotti subiscono notevoli incrementi ed anche se questo metodo non comporta il sostenimento di costi per la liquefazione, questa viene comunque preferita. L'unico caso in cui si potrebbe preferire la costruzione di gasdotti è quello della contemporanea distribuzione di energia elettrica in quanto essi non comportano le notevoli perdite d'energia causate dagli impianti di trasmissione solitamente impiegati.

## **BENEFICI AMBIENTALI [2]**

Bruciare idrogeno con aria in condizioni appropriate all'interno di motori a combustione o turbine a gas determina una notevole riduzione delle emissioni. Le emissioni di ossido d'azoto aumentano esponenzialmente con la temperatura di combustione e dunque vengono limitate da un appropriato controllo del processo. Poiché l'idrogeno offre una maggiore flessibilità rispetto agli altri combustibili, lavorando a temperature più basse, vale a dire con eccesso di aria, si riducono le emissioni di  $\text{NO}_x$ . Le emissioni di particolati e zolfo sono pressochè nulle. L'uso di idrogeno nei sistemi di propulsione che utilizzano celle a combustibile, elimina tutti i problemi di impatto ambientale. L'unico coprodotto volatile che si ottiene nel processo di generazione di energia elettrica da idrogeno e ossigeno è l'acqua demineralizzata. Qualche problema di emissione di  $\text{CO}_2$  si ha nel processo di reforming del metanolo per la produzione di idrogeno. Se nelle celle a combustibile si lavora in condizioni di alta temperatura, è stato dimostrato che le emissioni sono 100 volte inferiori a quelle registrate con le convenzionali power stations.

## **CELLE A COMBUSTIBILE (FUEL CELL, FC) [3, 4, 5]**

### **DESCRIZIONE E FUNZIONAMENTO**

Le celle a combustibile sono dei sistemi elettrochimici capaci di convertire l'energia chimica di un combustibile (in genere idrogeno) direttamente in energia elettrica, senza l'intervento intermedio di un ciclo termico e di organi meccanici in movimento, e pertanto presentano rendimenti di conversione più elevati rispetto a quelli delle macchine termiche convenzionali. Nelle figure 1 e 1.bis è riportato lo schema di funzionamento dei vari tipi di celle.

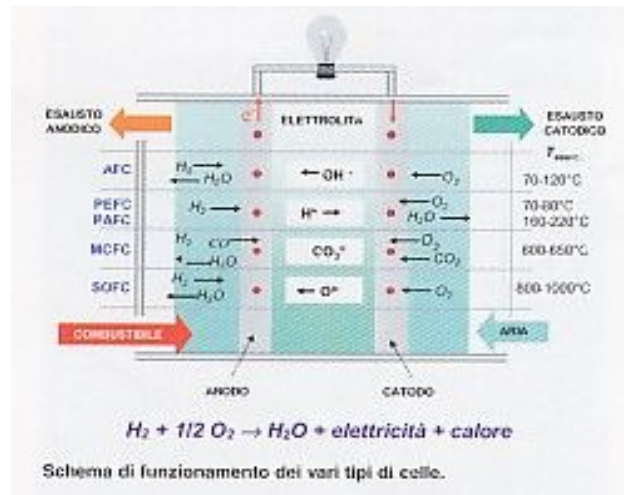


Figura 1

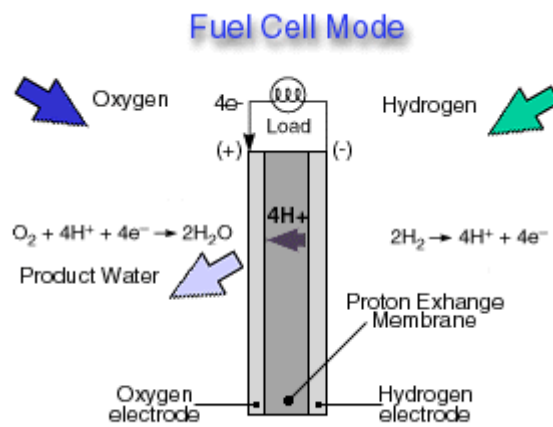


Figura 1.bis

Una singola cella produce normalmente circa 0.7 V, quindi per ottenere la potenza e il voltaggio desiderato piú celle sono disposte in serie, a mezzo di piattì bipolarì, a formare il cosiddetto "stack". Gli stack a loro volta sono assemblati in moduli, per ottenere generatori della potenza richiesta.

Esistono diverse tecnologie di cella, con diverse caratteristiche e grado di sviluppo. Normalmente le celle vengono classificate sulla base dell'elettrolita utilizzato (celle alcaline, a elettrolita polimerico, ad acido fosforico, a carbonati fusi, a ossidi solidi) o alla temperatura di funzionamento (celle a bassa e alta temperatura).

La figura 2 mostra uno stack di fuel cell (indicate di seguito anche come FC).

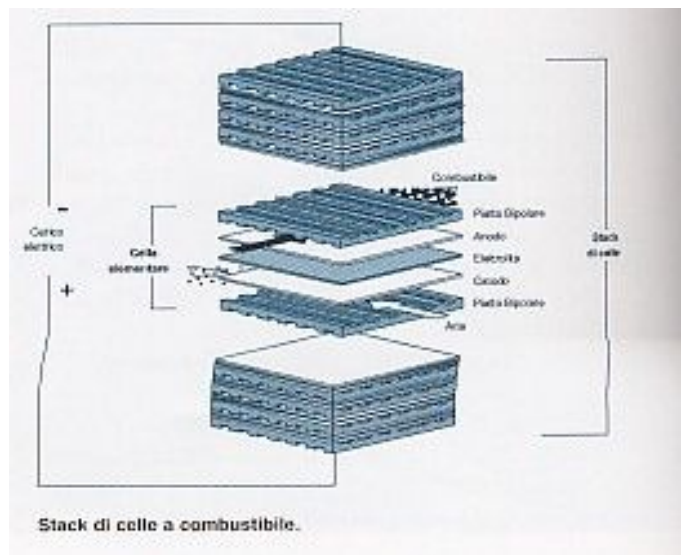


Figura 2

L'elettrolita determina o 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;
- la vita della cella.

Una cella a combustibile funziona in modo analogo a una batteria, in quanto produce energia elettrica attraverso un processo elettrochimico, a differenza di quest'ultima tuttavia consuma sostanze provenienti dall'esterno ed è quindi in grado di funzionare senza interruzioni, finché al sistema viene fornito combustibile (idrogeno) e ossidante (ossigeno o aria), mentre la batteria deve essere ricaricata. Una FC non immagazzina energia al suo interno e non si scarica come succede alla batteria; essa converte direttamente il combustibile in energia elettrica, mentre la batteria deve rifornirsi di energia elettrica da una fonte esterna.

La cella è composta da due elettrodi in materiale poroso, separati da un elettrolita. Gli elettrodi fungono da siti catalitici per le reazioni di cella che consumano fondamentalmente idrogeno e ossigeno, con produzione di acqua e passaggio di corrente elettrica nel circuito esterno (ad esempio una lampadina o un motore). L'elettrolita ha la funzione di condurre gli ioni prodotti da una reazione e consumati dall'altra, chiudendo il circuito elettrico all'interno della cella. La trasformazione elettrochimica è accompagnata da produzione di calore, che è necessario estrarre per mantenere costante la temperatura.

Nella figura 3 è riportato il confronto tra le fuel cell e i sistemi tradizionali.

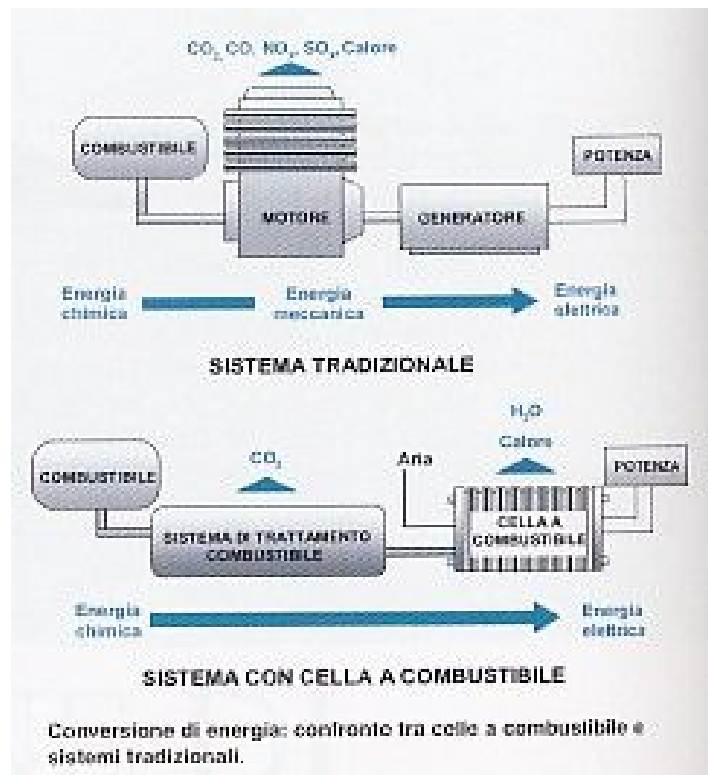
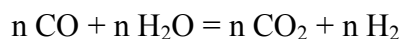
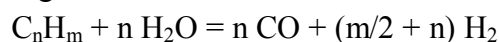


Figura 3

Gli impianti con celle a combustibile sono costituiti da 3 sezioni principali:

- una sezione di trattamento del combustibile (gas naturale, metanolo, olio combustibile, carbone), che converte lo stesso in un gas di sintesi contenente idrogeno, purificato secondo le necessità imposte dal tipo di cella. Raramente l'idrogeno, nonostante sia l'elemento più abbondante dell'universo, è disponibile nella sua forma pura. Dunque la FC è dotata di un reformer per ottenere idrogeno da combustibili fossili ricchi di idrogeno. La produzione di idrogeno viene ottenuta con sistemi che utilizzano processi di steam reforming, ossidazione parziale, ecc. Il processo normalmente impiegato quando si parte da idrocarburi leggeri (metano) è quello di reforming catalitico con vapore, seguito da conversione dell'ossido di carbonio:



Il processo di reforming comporta l'emissione di CO<sub>2</sub>, in una quantità che è la metà di quella generata dai tradizionali metodi di produzione di energia elettrica, e di NO in tracce.

Nel processo occorre adottare condizioni di reazione che prevengano la formazione di composti indesiderati (es. formazione di carbone) che comprometterebbero l'efficienza del processo stesso. Questa sezione non è presente se si utilizza idrogeno, se si impiegano celle ad alta temperatura (MCFC e SCIFC) in cui la riforma del combustibile avviene all'interno della cella stessa o nel caso di celle a metanolo diretto (DMFC);

- una sezione elettrochimica, costituita dalle celle che producono energia elettrica per via elettrochimica attraverso una reazione tra idrogeno alimentato

all'anodo e ossigeno alimentato al catodo; la trasformazione elettrochimica è accompagnata da produzione di calore;

- un sistema di condizionamento della potenza elettrica, noto come “power conditioning equipment”, che trasforma l'energia, prodotta sotto forma di corrente elettrica continua, in corrente alternata di opportune caratteristiche. Inoltre converte la potenza DC a basso voltaggio in potenza AC ad alto voltaggio, che viene utilizzata nelle case ed impiega una batteria per soddisfare il picco dei fabbisogni energetici a cui la cella non può far fronte. Infine consente il controllo della frequenza della corrente e mantiene le armoniche ad un livello accettabile.

Completano l'impianto un sistema di regolazione e di recupero del calore, che può essere utilizzato sia all'interno dell'impianto (ad esempio, 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.

Nella figura 4 è riportato il flowsheet di una fuel cell.

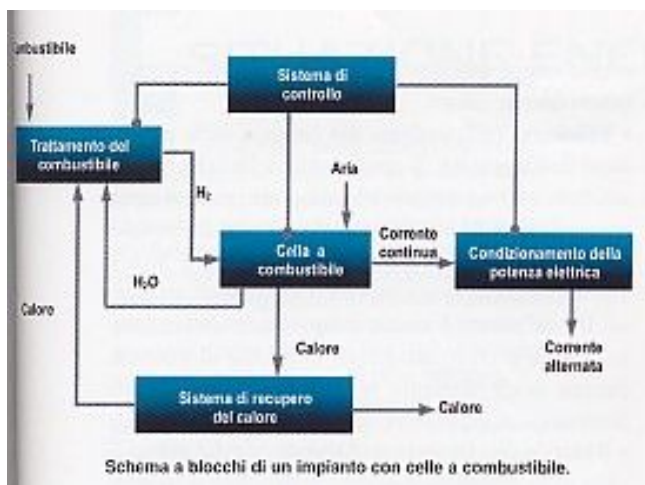


Figura 4

Analizziamo il funzionamento di una FC di tipo PEM (PROTON EXCHANGE MEMBRANE). Dopo che il reformer ha prodotto l'idrogeno, la FC combina l'ossigeno contenuto nell'aria con l'idrogeno per ottenere energia elettrica e acqua. L'idrogeno è alimentato all'anodo della FC, dove si trova un catalizzatore, solitamente platino, che ha la funzione di separare gli elettroni carichi negativamente dall'idrogeno, i quali confluiscono all'esterno della FC attraverso un circuito esterno come una lampadina o un motore. I cationi (H<sup>+</sup>) dell'idrogeno attraversano la FC contenente una soluzione elettrolitica fino a raggiungere il catodo. Qui si ricongiungono gli idrogenioni (H<sup>+</sup>), gli elettroni provenienti dal circuito esterno e l'ossigeno alimentato al catodo. I coprodotti della reazione elettrochimica, chiamata idrolisi inversa, sono vapore acqueo, calore ed energia elettrica. Teoricamente il vapore acqueo potrebbe essere riciclato per produrre idrogeno e il calore potrebbe essere usato per riscaldare. L'efficienza della FC è superiore a quella della combustione, che sappiamo essere limitata dalla legge di Carnot. L'efficienza delle FC varia dal 35% al 90%. Impurezze presenti nei gas di alimentazioni riducono le prestazioni di cella; quantità e specie tollerabili variano con il tipo di cella, come possiamo notare dalla tabella seguente.

TIPOLOGIA DI CELLA	LIMITI DI TOLLERABILITA'
AFC	0% CO <sub>2</sub> , 0% H <sub>2</sub> S
PEFC	CO < 10 ppm
PAFC	CO < 1%V, H <sub>2</sub> S + COS < 50 ppm
MCFC	H <sub>2</sub> S, COS < 1 ppm, HCl < 1 ppm, NH <sub>3</sub> < 1%V
SOFC	H <sub>2</sub> S < 1 ppm, HCl < 1 ppm, NH <sub>3</sub> < 1000 ppm

## BENEFICI DERIVANTI DALL'USO DELLE FC

### BENEFICI AMBIENTALI

**Elevata efficienza:** la conversione diretta di combustibile in energia attraverso una reazione elettrochimica, consente alla FC di ottenere, a parità di combustibile, una potenza superiore rispetto alla tradizionale combustione. L'efficienza varia dal 35% al 90%, in base al riutilizzo del calore prodotto dalla reazione esotermica elettrochimica. La produzione di energia, attraverso una combustione, avviene in stadi successivi: prima il combustibile viene convertito in calore, questo in energia meccanica che viene utilizzata da una macchina motrice come una turbina per produrre energia. In questo processo vanno considerate le perdite esterne di calore e di attrito, che abbassano l'efficienza globale del processo.

Il rendimento elettrico è superiore a quello degli impianti convenzionali, con valori che vanno dal 40-48% (riferito al potere calorifico inferiore del combustibile) per gli impianti con celle a bassa temperatura, fino a raggiungere oltre il 60% per quelli con celle ad alta temperatura. Nella figura 5 è riportato il confronto delle efficienze tra le fuel cell ed i generatori convenzionali.

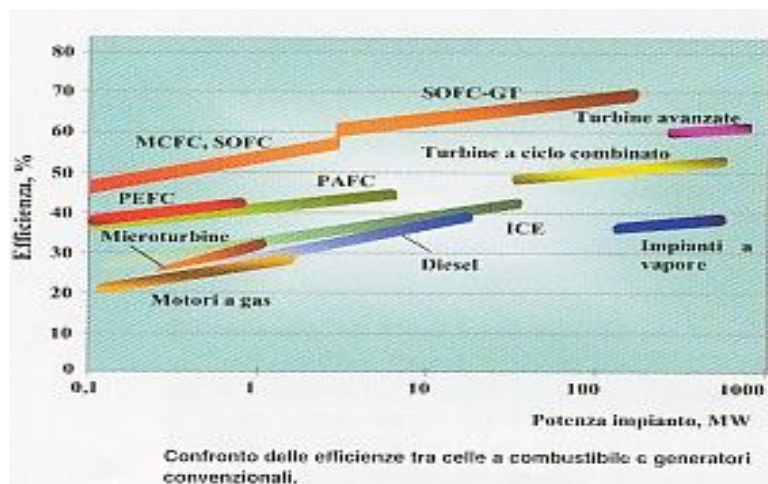


Figura 5

**Emissioni ridotte:** Se l'idrogeno è il combustibile usato nella FC, gli unici coprodotti sono calore, acqua ed energia elettrica, mentre la combustione di combustibili fossili produce CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> e particolati. Il processo di reforming di combustibili fossili, a monte della FC, produce CO<sub>2</sub>, NO, SO<sub>x</sub> e altri inquinanti che comunque sono una frazione di quelli che si produrrebbero bruciando la stessa quantità di combustibile. Il ridottissimo impatto ambientale, sia dal punto di vista delle emissioni gassose sia di quelle acustiche, consente di collocare gli impianti anche in aree residenziali, rendendo il sistema particolarmente adatto alla produzione di energia elettrica distribuita. La figura 6 illustra le emissioni relative agli impianti tradizionali e alle FC.

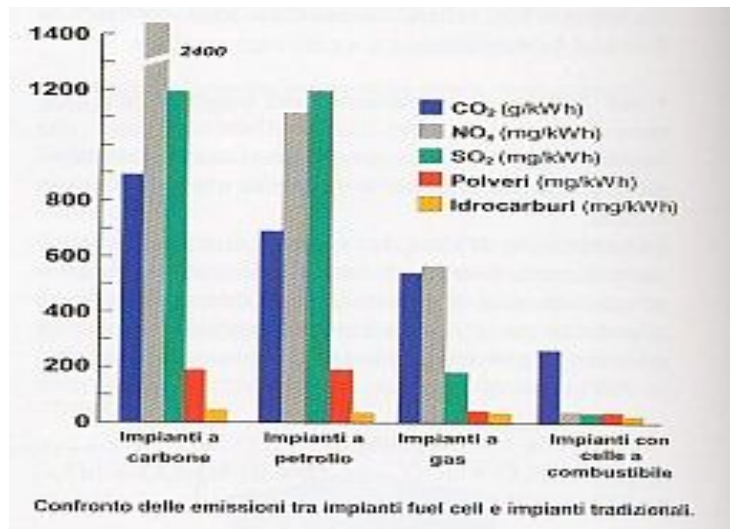


Figura 6

Impatto ambientale ridotto inerente all'industria estrattiva: Se l'idrogeno utilizzato nella FC è prodotto da fonti rinnovabili, viene eliminato il danno ambientale associato all'estrazione dei combustibili fossili dai giacimenti. Infatti la trivellazione del petrolio, il trasporto, la raffinazione e i prodotti di scarto contribuiscono notevolmente all'inquinamento del pianeta.

**BENEFICI INGEGNERISTICI**

Flessibilità relativa alla tipologia di combustibile: una FC può lavorare con idrogeno proveniente da qualunque combustibile fossile oggi disponibile. Essa ha inoltre la possibilità di utilizzare un'ampia gamma di combustibili quali gas naturale, metano, metanolo, gas di sintesi (prodotto dalla gassificazione del carbone, combustibili liquidi, biomasse).

La figura 7 riassume tutti i combustibili utilizzati nelle fuel cell.

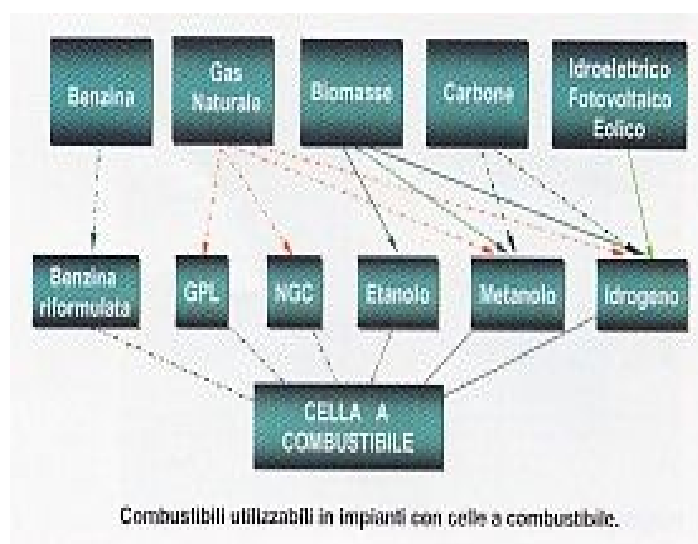


Figura 7

Potenza generata: la potenza generata da una FC di un assegnato volume è espressa in kW/l. Lo sviluppo nell'ambito tecnologico e della ricerca consentono di aumentare la

potenza generabile da una FC. E' altresì dotata di una notevole modularità, che permette di accrescere la potenza installata via via che cresce la domanda di energia elettrica, con notevoli risparmi sul piano economico e con tempi di costruzione, che possono risultare notevolmente ridotti.

Condizioni operative: una FC lavora in un range di temperatura che va da 80°C fino a 1000°C. Tali valori sono nettamente inferiori ai 2300°C che si raggiungono all'interno dei motori a combustione.

Flessibilità del sito: una FC può essere collocata in tutte le aree, residenziali e commerciali, all'interno o all'esterno: infatti non provoca inquinamento acustico, ambientale e richiede pochi permessi governativi.

Capacità di cogenerazione: il calore esotermico della reazione elettrochimica può essere riutilizzato per riscaldare l'acqua o per soddisfare il fabbisogno di riscaldamento o di raffreddamento. Questo riutilizzo di calore aumenta l'efficienza di una FC fino al 90%.

Risposta rapida a variazioni di carico: per soddisfare le richieste di potenza energetica e rispondere rapidamente a variazioni di carico, basta alimentare una FC con una maggiore quantità di combustibile. In sostanza "more fuel, more power".

Efficienza indipendente dal carico e dalle dimensioni dell'impianto: Il rendimento delle celle è poco sensibile alle variazioni del carico elettrico, diversamente da quanto avviene con gli impianti convenzionali. In pratica, una cella può operare tra il 30 e il 100% di carico, senza perdite consistenti di efficienza. Il rendimento è inoltre indipendente dalla potenza installata entro un ampio intervallo di potenza.

Semplicità ingegneristica: il funzionamento di una FC non prevede alcun organo di movimento. Ciò determina un progetto più semplice, una maggiore affidabilità e silenziosità.

## SICUREZZA LEGATA ALLA PRODUZIONE AUTONOMA DI ENERGIA

L'idrogeno può essere prodotto autonomamente dalla gassificazione del carbone, reforming di gas naturale, dall'elettrolisi dell'acqua e da fonti di energia rinnovabile disponibili in loco, come l'energia eolica o fotovoltaica.

## INDIPENDENZA DALLA RETE ELETTRICA

L'uso delle FC consentirebbe di evitare spiacevoli incidenti ai computer e agli elettrodomestici, dovuti alle fluttuazioni dell'energia elettrica.

## CLASSIFICAZIONE DELLE FC

Nella seguente tabella 2 sono riportati i tipi più diffusi di FC e le loro caratteristiche più importanti.

Tipo di FC	FC a bassa temperatura		FC ad alta temperatura		
	AFC	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elettrolita	Idrossido di potassio	Membrana polimerica	Acido fosforico	Carbonato di litio e di potassio	Ossido di zirconio drogato
Ione che promuove la reazione di cella	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Temperatura	70-120	70-100	160-220	600-650	800-1000
Catalizzatore	Pt/Pd/Ni	Pt	Pt	Ni	Non richiesto

Tipo di FC	FC a bassa temperatura		FC ad alta temperatura		
	AFC	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
Materiali costruttivi	Plastica, grafite, Inconel	Materiali grafitici, metalli	Materiali grafitici	Ni, acciaio inossidabile	Materiali ceramici, metalli
Combustibile	Idrogeno puro (99,99%)	Idrogeno, gas riformati (metanolo, gas naturale)	Idrogeno, gas naturali (metanolo, gas naturale, idrocarburi leggeri)	Idrogeno, gas riformati	Idrogeno, gas riformati, gas da carbone
Ossidante	Ossigeno puro	O <sub>2</sub> / aria	O <sub>2</sub> / aria	O <sub>2</sub> / aria	O <sub>2</sub> / aria
Efficienza elettrica (p.c.i.) %	60	40-60	40-50	45-55	45-60
Densità di potenza, MW/cm <sup>2</sup>	300-500	300-900	150-300	150	150-270
Stato della tecnologia	Sistemi 5-80 kW	Sistemi 5-250 kW	Impianti dimostrati fino a 11 MW	Impianti fino a 2 MW	Stack 25 kW, impianto 220 kW
Tempo di avviamento	minuti	minuti	1-4 h	5-10 h	5-10 h
Applicazioni	Spaziali, generatori portatili, trasporto	Piccoli generatori per cogenerazione e usi residenziali, trasporto	Cogenerazione, potenza distribuita	Cogenerazione industriale, potenza distribuita	Potenza distribuita
Vantaggi	Densità di potenza elevata	Elettrolita non volatile, minimi problemi di materiali e di corrosione, alta densità di potenza, resistenza a CO <sub>2</sub> , bassi tempi di avviamento	Resistenza a CO <sub>2</sub> , alta efficienza globale in applicazioni cogenerative, tecnologia matura	Disponibilità di calore ad alta temperatura, CO è un combustibile, rendimento elevato, possibilità di reforming interno	Disponibilità di calore ad alta temperatura, non necessario l'uso di catalizzatore, rendimento elevato, possibilità di reforming interno

Tipo di FC	FC a bassa temperatura		FC ad alta temperatura		
	AFC	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
Svantaggi	Nessuna resistenza a CO, scarsa a CO <sub>2</sub> , estrema purezza gas di alimentazione	Bassa tolleranza a CO, problemi di gestione dell'H <sub>2</sub> O	Bassa tolleranza a CO	Problemi di vita e stabilità dei materiali, richiesto un ricircolo di CO <sub>2</sub> ed alto tempo di avviamento	Sollecitazione termica elevata nei materiali, alto tempo di avviamento
Disponibilità commerciale	Applicazioni speciali	2002-2003 (generazione e stazionaria) 2003-2005 (trasporto)	1995-2000	> 2003	> 2005

**Legenda:**

AFC = Alkaline Fuel Cell

PEFC = Polymer Electrolyte Fuel Cell, o Proton Exchange Fuel Cell

PAFC = Phosphoric Acid Fuel Cell

MCFC = Molten Carbonate Fuel Cell

SOFC = Solid Oxide Fuel Cell

**FONTI E RIFERIMENTI**

[1]: [http://utenti.lycos.it/sandro\\_bottaro/idrogeno/base1frame2.html](http://utenti.lycos.it/sandro_bottaro/idrogeno/base1frame2.html)

[2]: <http://www.hyweb.de/gazette-e>

[3]: <http://www.fuelcellstore.com/index.html>

[4]: Energialab (ing. Doria, Forni, Andretta, Puglioli)

[5]: H<sub>2</sub> Idrogeno (rivista semestrale edita da ARTECH PUBLISHING)