

Introduzione

Perché la tecnologia dell'idrogeno e delle celle a combustibile?

L'attuale sistema energetico e dei trasporti è basato principalmente sui combustibili di origine fossile e dunque non è sostenibile: Tale affermazione è facilmente comprensibile se si tengono in considerazione i seguenti fatti, dati ormai per consolidati dalla comunità scientifica internazionale:

- La continua crescita della popolazione mondiale, soprattutto nei paesi cosiddetti in via di sviluppo (Asia e Sud America);
- La continua crescita della domanda di energia (aumenterà del 50% da qui al 2030 secondo i dati dell'International Energy Agency);
- La continua crescita della concentrazione di gas ad effetto serra nell'atmosfera, con i prevedibili devastanti effetti sull'ambiente.

Il settore dei trasporti è responsabile per il 18% dell'utilizzo delle fonti primarie e per il 17% delle emissioni di CO₂ ed è dipendente dal petrolio per il 95% della domanda di combustibili.

L'interesse per l'idrogeno come combustibile è pertanto interessante nelle applicazioni veicolari, dove maggiormente si apprezza l'aumento di efficienza da un sistema di trazione a motore a combustione interna alternativo (con rendimenti del 20-30%) verso uno elettrico fuel cells (idrogeno) (con rendimenti del 40% e, in prospettiva, fino anche del 50%).

CARATTERISTICHE DELL'IDROGENO

- Non è presente in natura come molecola singola (se non in minime tracce)
- Elevatissima reattività chimica (unico elemento usato come riducente nelle celle a combustibile)
- Si trova sotto forma di composti con altri elementi
- Assenza di sostanze inquinanti quando reagisce con l'ossigeno (ossidante)
- E' il gas con densità minore (14,4 volte meno dell'aria)
- Evapora a 20,38 K (-252,77 °C) a pressione ambiente
- Maggiore rapporto potere calorifico/massa
- Il più basso rapporto potere calorifico/volume, da cui la difficoltà di accumulo nei serbatoi
- Il coefficiente di diffusione più elevato (in caso di fughe si disperde rapidamente)
- Minore energia di attivazione
- Meno pericoloso di benzina e GPL avendo un limite inferiore di infiammabilità minore di benzina e GPL

PRODUZIONE DELL'IDROGENO

Il 90% di idrogeno utilizzato nei processi industriali viene prodotto dagli stessi utilizzatori (raffinerie e industrie chimiche). Solo il 6 - 9% viene appositamente prodotto (aziende distributrici di gas metano).

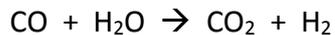
L'idrogeno si ricava:

1) Da fonti fossili e idrocarburi

a) Processo di Steam reforming del metano

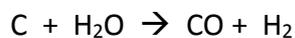
E' il processo più usato e più economico (negli impianti chimici per la produzione di PVC e raffinazione del petrolio)

Il metano o altri idrocarburi vengono fatti reagire con vapore d'acqua, oltre all'idrogeno nelle reazioni si formano gas inquinanti CO e CO₂ che devono poi essere abbattuti.



b) Gassificazione del carbone

Il carbone viene polverizzato e fatto reagire con vapore d'acqua a temperature variabili da 500 a 1000°C a seconda del processo.



c) Steam reforming del metanolo

Si decompone la molecola del metanolo a temperature di circa 700°C.



2) Da biomasse

Tramite il processo di gassificazione con la produzione di Syngas cioè una miscela di (H₂, CO, CH₄, CO₂, H₂O_{vap}) con "desolforazione" per eliminare lo Zolfo presente.

3) Fotoproduzione

Da alghe verdi, le quali vengono esposte a periodi di luce e buio alternati per favorire il processo di "idrogenasi" da cui si produce idrogeno.

4) Elettrolisi dell'acqua

Si ottiene un elevato grado di purezza dell'idrogeno prodotto.
E' un metodo costoso che richiede parecchia energia.

Reazione di ossidazione (anodo) con produzione di ossigeno: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^-$

Reazione di riduzione (catodo) con produzione di idrogeno: $2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

STOCCAGGIO DELL'IDROGENO

Lo stoccaggio dell'idrogeno assume particolare rilevanza per il suo uso come vettore energetico nelle applicazioni per autotrazione.

Le caratteristiche peculiari dell'idrogeno, lo rendono per ora svantaggioso nelle applicazioni veicolari (per la necessità di pesi e volumi ridotti) rispetto ai combustibili tradizionali.

1) STOCCAGGIO FISICO

COMPRESSIONE DELL'IDROGENO

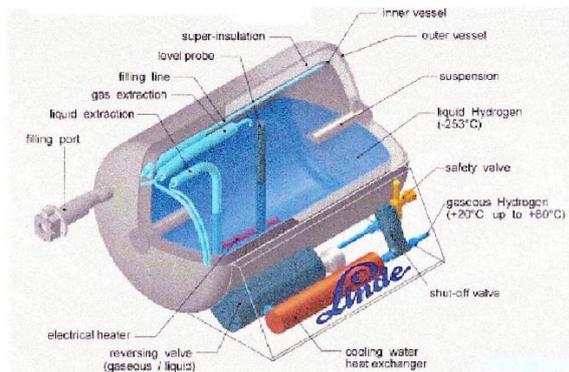
E' il metodo più diffuso e consiste nella compressione dell'idrogeno fino a 200 bar talvolta fino a 700 bar e quindi necessita di serbatoi particolarmente resistenti, in genere costituiti da uno strato interno di polimero a elevata massa molecolare e impermeabile al passaggio dell'idrogeno gassoso e con guscio esterno in fibra di carbonio.



idrogeno compresso in bombole

LIQUEFAZIONE DELL'IDROGENO

Il processo risolve il problema della bassa densità energetica dell'idrogeno compresso, tuttavia la bassa temperatura di liquefazione (circa 20 K) comporta problemi di perdite in quanto un minimo scambio di energia con l'esterno comporta emissioni gassose di idrogeno. Il problema dell'evaporazione è un limite nella durata del combustibile nelle bombole. Altro limite all'utilizzo di tale tecnologia è l'alto costo per la refrigerazione dell'idrogeno.



serbatoio ad idrogeno liquido

2) STOCCAGGIO CHIMICO

IDRURI METALLICI

Alcune leghe metalliche hanno la capacità di immagazzinare, all'interno del loro reticolo cristallino, gli atomi di idrogeno, a formare un idruro. Il sistema è vantaggioso perché consente di mantenere il gas a temperatura e pressione ambiente.

Un vantaggio di tale tecnologia è sicuramente la sicurezza, in quanto il rischio di perdite in caso di impatto è minimo. E' però costoso il processo di idrogenazione.



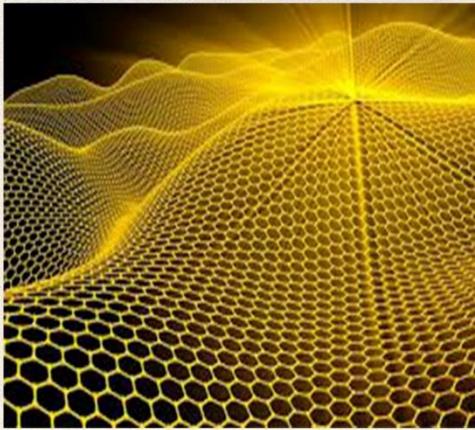
bombole ad idruri di litio

3) NANOSTRUTTURE DEL CARBONIO

GRAFENE

L'accumulo di idrogeno richiede una struttura porosa che possa intrappolare e rilasciare a comando le molecole H_2 . Da molti anni si cerca di identificare materiali che possano agire da spugne per il gas. Gli idruri visti in precedenza sono poco efficienti perché richiedono pressioni elevate per intrappolarlo nel reticolo e temperature molto alte (500 °C) per liberarlo. Recentemente con l'utilizzo di nanotubi di carbonio ed ancora meglio con strati di grafene è stato possibile accumulare l'idrogeno con efficienze molto alte Fig.29.

Fig. 29 – L'accumulo di idrogeno per uso energetico è descritto da figure di merito specifiche (parametri quantitativi di riferimento), quali la capacità volumetrica (volume necessario allo stoccaggio di 1 g di H) e la capacità gravimetrica (percentuale di peso rappresentata dall'idrogeno rispetto al suo accumulatore). Occorre identificare ottimi accumulatori con bassissimi pesi specifici.



Entro il 2015, il grafene dovrebbe consentire di raggiungere l'efficienza gravimetrica record del 9% in peso (90 g di idrogeno per 1 kg del sistema complessivo). Recente è l'ipotesi di ondulare una superficie di grafene con vibrazioni meccaniche periodiche per accumulare idrogeno sulla sommità delle pieghe, maggiormente affini al legame, e non nelle valli. Invertendo la curvatura con una vibrazione meccanica sarebbe allora possibile rilasciare l'idrogeno intrappolato. (Immagine: C. Coletti, V. Pellegrini, IIT)