



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN
INGEGNERIA ENERGETICA

INTEGRAZIONE DI UNA CELLA A COMBUSTIBILE SOFC CON UN SISTEMA DI COMBUSTIONE DELL'ALLUMINIO

Tesi di laurea magistrale in Sistemi energetici per l'ambiente, ad idrogeno e per P2G

Relatore

Prof. Andrea De Pascale

Presentata da

Giorgio Mariucci

Correlatrici

Prof. Lisa Branchini

Prof. Maria Alessandra Ancona

Sessione marzo 2025

Anno Accademico 2024/2025

INDICE

Indice delle figure	5
Indice delle tabelle	7
Abstract	10
Introduzione	12
1. Un nuovo vettore energetico: l'alluminio	14
1.1 Combustione dell'alluminio con acqua	18
1.1.1 Processi di attivazione dell'alluminio	18
1.1.2 Attivazione meccanica: dimensione delle particelle	18
1.1.3 Additivi salini inorganici e grafite	19
1.1.4 Additivi metallici a basso punto di fusione.....	20
1.1.5 Attivazione in soluzioni alcaline.....	21
1.2 Analisi della reazione Al-H₂O	22
2. Idrogeno: tra innovazione e complessità	28
2.1 Caratteristiche e proprietà dell'idrogeno	28
2.2 Metodi di produzione dell'idrogeno	30
2.3 Applicazioni dell'idrogeno	35
2.4 Limitazioni e complessità	36
3. La cella a combustibile	40
3.1 Principio di funzionamento	41
3.2 Tipologie di celle a combustibile	46
3.3 Celle SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)	56
3.3.1 SOFC SolydEra applicata allo studio di tesi.....	60
4. Analisi del prototipo sperimentale Metal-H₂	63
4.1 Impianto cogenerativo QUADRIGEN	63
4.2 Prototipo sperimentale realizzato in laboratorio	67
4.2.1 Forno fusorio e iniettore	69
4.2.2 Generatore di vapore e linea vapore	71
4.2.3 Camera di combustione	75
4.2.4 Calcolo dei parametri sperimentali	76
5. Impianto metal-H₂: da alluminio a idrogeno e potenza elettrica	82
5.1 Descrizione dei componenti	83

5.1.1 Reattore.....	83
5.1.2 Ciclo Rankine a vapore surriscaldato	84
5.1.3 <i>Solid Oxide Fuel Cell</i> (SOFC).....	85
5.1.4 Unità di recupero del calore.....	86
6. Modellazione del sistema con Aspen Plus	87
6.1 Specifiche della configurazione A	90
6.2 Modellazione configurazione A.....	92
6.2.1 Camera di combustione	93
6.2.2 Ciclo Rankine a vapore.....	95
6.2.3 SOFC Solide Oxide Fuel Cell.....	97
6.2.4 Unità di recupero del calore.....	100
7. Risultati	103
7.1 Configurazione A senza SOFC.....	104
7.2 Configurazione A con SOFC	109
7.2.1 Risultati modello elettrochimico della SOFC.....	109
7.2.2 Risultati del modello termico della SOFC in Aspen.....	117
7.2.3 Risultati complessivi del sistema integrato.....	124
Conclusioni	126
Bibliografia	128

Indice delle figure

Figura 1: Ciclo di vita alluminio	15
Figura 2: GWP ed emissioni CO ₂ eq nel mondo	16
Figura 3: Diagramma del meccanismo di reazione di idrolisi di Al/grafite in strutture nucleo-guscio [21].....	20
Figura 4: Effetto della concentrazione di NaOH (a) e della temperatura (b) sulla generazione di idrogeno [22].....	21
Figura 5: Diagramma di transizione della reazione alluminio-acqua estrapolato a 10 Mpa [24].....	23
Figura 6: Evoluzione temporale della frazione molare di a) alluminio solido e acqua e b) idrogeno, calcolate per diverse pressioni iniziali e considerando la miscela stechiometrica a una temperatura iniziale pari a 700 K.....	25
Figura 7: Evoluzione temporale della frazione molare di a) alluminio solido e acqua e b) idrogeno, calcolate per diverse temperature iniziali e considerando la miscela stechiometrica a una pressione iniziale pari a 1 atm.....	25
Figura 8: Tasso di conversione dell'alluminio e portata media di flusso di idrogeno prodotto nei primi 60s e 300 s, in funzione della temperatura	26
Figura 9: Diverse fonti di produzione dell'idrogeno mondiale.....	28
Figura 10: Processi di produzione idrogeno a confronto	32
Figura 11: Confronto dei tipi di idrogeno basato su costi e impatto ambientale	34
Figura 12: Applicazioni dell'idrogeno nei vari settori.....	35
Figura 13: Reazioni dei diversi tipi di cella a combustibile.....	43
Figura 14: Curva di polarizzazione cella a combustibile.....	45
Figura 15: Principio di funzionamento di una AFC.....	47
Figura 16: Principio di funzionamento di una PEM	49
Figura 17: Curve di polarizzazione in funzione di temperatura e pressione.....	50
Figura 18: Curva di polarizzazione in funzione della concentrazione di CO	50
Figura 19: Principio di funzionamento di una DMFC	51
Figura 20: Principio di funzionamento di una PAFC.....	52
Figura 21: Principio di funzionamento di una MCFC	55
Figura 22: Principio di funzionamento di una SOFC	57
Figura 23: Schema SOFC tubolare di Siemens.....	58
Figura 24: Confronto tecnologie SOFC	59
Figura 25: Layout del sistema Siemens SOFC + microturbina	59
Figura 26: SOFC G8 Stack con i dati fisici	61
Figura 27: Curve di polarizzazione della SOFC G8 Stack	62
Figura 28: Schema impiantisco del QUADRIGEN	63
Figura 29: Schema funzionamento del sistema QUADRIGEN.....	64
Figura 30: Schema a blocchi della prima configurazione del QUADRIGEN	65
Figura 31: Schema configurazione finale del QUADRIGEN.....	66
Figura 32: Raffigurazione grafica dello schema dell'impianto sperimentale.....	68
Figura 33: Fasi di funzionamento del forno fusorio	69
Figura 34: Sezione dell'iniettore	70

Figura 35: Raffigurazione grafica dello schema del sistema generatore di vapore.	72
Figura 36: Schema linea di vapore.....	74
Figura 37: Camera di combustione del prototipo sperimentale	75
Figura 38: Andamento T_{CC} in funzione del λ	79
Figura 39: Andamento T_{parete} in funzione del λ	80
Figura 40: Schema delle sezioni principali dell'impianto Metal-H2	82
Figura 41: Schema del ciclo Rankine	84
Figura 42: Schema di funzionamento di una SOFC	85
Figura 43: T_{CC} in funzione della frazione molare dell'Al	87
Figura 44: T_{cc} in funzione del λ	88
Figura 45: Schema impianto configurazione A.....	90
Figura 46: Settaggio del metodo termodinamico.....	92
Figura 47: Schema d'impianto	92
Figura 48: Layout camera di combustione.....	93
Figura 49: Layout gruppo a vapore.....	95
Figura 50: Layout sezione SOFC.....	97
Figura 51: Layout sezione unità di recupero.....	100
Figura 52: Schema configurazione A senza SOFC	104
Figura 53: $T_{in, fumi}$ in funzione di λ	105
Figura 54: $\dot{m}_{H_2O, TV}$ in funzione di λ	105
Figura 55: Q_{HRSG} in funzione di λ	106
Figura 56: Andamenti in funzione del λ di A) potenza elettrica B) rendimento elettrico della turbina C) rendimento elettrico totale del sistema e D) rendimento di primo principio	108
Figura 57: A) Curva di polarizzazione della SOFC in funzione della densità di corrente B) Curva di polarizzazione della SOFC in funzione del carico.....	112
Figura 58: A) Curva di potenza della SOFC in funzione della densità di corrente B) Retta di potenza della SOFC in funzione del carico	112
Figura 59: A) Rendimento elettrico e rendimento di primo principio della SOFC in funzione della densità di potenza B) Rendimento elettrico e rendimento di primo principio in funzione del carico	114
Figura 60: Andamento di Q_{net} in funzione del carico.....	115
Figura 61: Andamento della $T_{out, SOFC}$ in funzione di A) densità di corrente e B) del carico	116
Figura 62: Confronto tra rendimento elettrico e di primo principio con e senza recupero termico.	116
Figura 63: Layout configurazione A	118
Figura 64: Andamento delle potenze dell'impianto.....	120
Figura 65: Andamento dei rendimenti elettrici dell'impianto	120
Figura 66: Focus sulle temperature della sezione SOFC dell'impianto	123
Figura 67: Andamenti dei risultati principali dell'impianto	124

Indice delle tabelle

Tabella 1: Dati di input stechiometrici	24
Tabella 2: Tolleranze della SOFC alle impurità	56
Tabella 3: Specifiche tecniche della SOFC G8 Stack	61
Tabella 4: Portata di H ₂ O in funzione del λ	71
Tabella 5: Specifiche generatore di vapore	72
Tabella 6: Specifiche vapore surriscaldato in C.C.	74
Tabella 7: Risultati portate di alluminio al variare della pressione	77
Tabella 8: Risultati portate di vapore	77
Tabella 9: Risultati temperature in ingresso in C.C. dei reagenti	78
Tabella 10: Risultati temperature di esercizio in C.C.	79
Tabella 11: Risultati produzione di idrogeno	80
Tabella 12: Risultati di \dot{m}_{H_2O} , λ , T_{CC}	89
Tabella 13: Specie chimiche	91
Tabella 14: Parametri costanti di input impianto	102
Tabella 15: Parametri variabili di input impianto	102
Tabella 16: Portata di alluminio consumata e di idrogeno prodotto con i rispettivi LHV	106
Tabella 17: Risultati configurazione A senza SOFC	107
Tabella 18: Parametri termodinamici dell'idrogeno a 750°C	109
Tabella 19: Valori di progetto della SOFC G8 Stack	111
Tabella 20: Dati termodinamici e portate in ingresso dell'H ₂ e dell'aria	113
Tabella 21: Dati di input dei reagenti al 100% del carico	115
Tabella 22: Risultati della SOFC G8 Stack	117
Tabella 23: Dati di input calcolo potenza SOFC	118
Tabella 24: Confronto prestazionale tra SOFC _{SolydEra} e la SOFC _{Aspen}	119
Tabella 25: Prestazioni elettriche dell'impianto	120
Tabella 26: Calori risultanti della configurazione	121
Tabella 27: Risultati delle formulazioni dei diversi rendimenti di primo principio in funzione di λ	122
Tabella 28: Temperature in gioco nella sezione SOFC dell'impianto	123
Tabella 29: Risultati principali	124
Tabella 30: Confronto tra le configurazioni senza e con SOFC	125

Abstract

Negli ultimi decenni la crisi climatica e la domanda energetica in aumento hanno reso sempre più urgente lo sviluppo di tecnologie a basso impatto ambientale in grado di sostituire i combustibili fossili. Dunque, nell'ottica di una transizione energetica verso sistemi più sostenibili e rinnovabili, l'idrogeno costituisce uno dei più promettenti vettori energetici del futuro grazie alla sua alta densità energetica e alle basse emissioni prodotte dalla sua combustione. Tuttavia, i metodi di produzione attualmente utilizzati e le difficoltà legate al trasporto e allo stoccaggio, relegano l'idrogeno ad un ruolo ancora molto secondario nel panorama energetico globale, spingendo la comunità scientifica alla continua ricerca di tecniche produttive innovative e a basse emissioni.

Un sistema innovativo per la produzione di idrogeno verde è stato proposto nel progetto MetalH2, al quale questa tesi fa riferimento. Tale sistema è potenzialmente in grado di generare idrogeno in continuo e vapore ad alta temperatura per usi tecnologici, sfruttando la reazione dell'alluminio liquido con vapore acqueo e realizzando anche un recupero degli scarti industriali metallici non riciclabili. Questa combustione è altamente esotermica e non produce anidride carbonica e altri inquinanti ma solo H₂, una grande quantità di calore, vapore e ossido di alluminio che può essere recuperato e riutilizzato in altre applicazioni o nell'impianto stesso. Il lavoro svolto in questa attività di tesi è stato di analizzare e simulare su un software a parametri concentrati una possibile configurazione di impianto di questo sistema sperimentale, che prevede lo sfruttamento dei prodotti di combustione ad alta temperatura in un ciclo a vapore surriscaldato. Inoltre, l'analisi condotta in questa tesi si è concentrata particolarmente sull'utilizzo dell'idrogeno prodotto per ottenere ulteriore energia elettrica tramite *fuel cell*.

Infatti, dopo aver illustrato la grande potenzialità dell'alluminio come vettore energetico e dopo aver analizzato la reazione Al-H₂O e le tecniche di attivazione, si è ritenuto fondamentale riportare le caratteristiche più importanti dell'idrogeno, i metodi di produzione più consolidati e le problematiche principali. Per lo stesso motivo è presente anche una panoramica sulle tipologie di *fuel cell* e i loro principi di funzionamento, con un focus particolare sulle celle a ossidi solidi (SOFC) e sul modello commerciale preso come riferimento nelle simulazioni svolte. Infatti, questo tipo di cella a combustibile attualmente risulta l'unica adatta alla generazione stazionaria di energia e anche l'unica in grado di lavorare con le alte temperature di questo sistema sperimentale. Successivamente l'elaborato ripercorre l'attività di ricerca svolta in passato dal gruppo di ricercatori del DISMI di Unimore, in cui era stata costruita e testata una prima versione del componente probabilmente più critico di tutto l'impianto: il combustore Al-H₂O con annesso forno fusorio e sistema di iniezione

dell'alluminio. I capitoli finali di questa tesi illustrano infine le simulazioni svolte sul software commerciale Aspen Plus e i risultati ottenuti.

In questo studio è stata considerata una configurazione impiantistica di base simulata con e senza la cella a combustibile e per diversi valori del rapporto di combustibile/comburente di λ . Esso infatti rappresenta il parametro di maggior interesse nell'analisi, in quanto da esso dipendono molti dati di input e indici prestazionali. Come indici prestazionali sono stati presi potenza elettrica (P_{el}), rendimento elettrico totale ($\eta_{el, TOT}$) e il rendimento di primo principio (η_I).

Dopo aver impostato i vari input, ottenuto dei risultati e confrontate le due configurazioni, quella con la *fuel cell* risulta essere la migliore dal punto di vista della produzione elettrica. Con una portata di idrogeno pari a 0,112 kg/s, che non varia poiché la portata di alluminio è stata assunta pari a 1 kg/s, la potenza elettrica totale è pari a circa 9500 kW con un rendimento elettrico totale del 54%. Inoltre, tenendo conto di tutti i possibili contributi energetici in ingresso e in uscita dall'impianto, è stato ottenuto un rendimento di primo principio di circa il 90%. Tra tutte le configurazioni effettuate variando il λ , la migliore dal punto di vista energetico è risultata essere quella con un $\lambda = 2,8$, con una P_{el} pari a 9557,36 kW ($\eta_{el, TOT} = 54\%$) e un rendimento di primo principio dell'87%.

Nonostante dal punto di vista economico sia richiesto uno sforzo parecchio dispendioso, una portata di acqua in eccesso in camera di combustione tale da avere un $\lambda = 2,8$, permette di avere delle temperature di funzionamento più realistiche e potenzialmente tollerabili dalle tecnologie attualmente esistenti, in un'ottica di realizzazione futura.

Introduzione

Una delle questioni più dibattute negli ultimi anni a livello globale è senza dubbio la crisi climatica. Dato un costante aumento demografico e una conseguente richiesta di energia sempre maggiore, altrettanto grande sarà il consumo di quest'ultima nel corso degli anni a venire. Una particolare attenzione va posta sul settore energetico, ancora troppo dipendente dai combustibili fossili, infatti, circa tre quarti del consumo energetico in UE proviene da risorse non rinnovabili che causano riscaldamento globale, inquinamento atmosferico ed emissione di gas serra [6].

A causa di questa nuova consapevolezza sui combustibili fossili relativa all'esaurimento delle scorte e all'impatto ambientale che provocano, la ricerca scientifica si è concentrata ormai da decenni sullo sviluppo di fonti energetiche pulite e prive di emissioni, con lo scopo di ridurre la dipendenza globale da combustibili fossili. L'obiettivo primario della transizione risulta pertanto la sostenibilità ambientale, legata anche a un concetto di economia circolare, ovvero riutilizzo e riciclo delle materie prime, minimizzando l'estrazione e valorizzando un bene attraverso il suo intero ciclo di vita. Le fonti energetiche rinnovabili (FER) sono ottime alternative per contrastare i devastanti effetti del cambiamento climatico grazie all'eliminazione o la riduzione delle emissioni di CO₂ in atmosfera, ma anch'esse possono avere problematiche più o meno impattanti quali la sicurezza di persone e animali, danni a ecosistemi e biodiversità [15]. Inoltre, un sistema energetico basato esclusivamente sulle FER sarebbe impensabile se si tiene conto di problematiche quali tecnologie e prezzi, ma soprattutto l'incertezza e la non programmabilità delle risorse. Sono dunque necessari nuovi efficienti sistemi di accumulo dell'energia e nuovi processi di conversione della stessa.

A tal proposito le moderne sfide energetiche creano una domanda di nuovi vettori energetici con caratteristiche competitive. Tra i vettori energetici sostenibili quello che ha suscitato un notevole interesse negli ultimi decenni è l'idrogeno. Esso è sicuramente tra i più promettenti date le eccezionali proprietà e caratteristiche quali: l'alta densità energetica, le basse emissioni di CO₂ da una combustione meno inquinante di quella dei combustibili tradizionali, e un'ampia gamma di applicazioni come commerciale, residenziale, industriale e trasporto [4]. I molti vantaggi dell'idrogeno come fonte di energia pulita dipendono però fortemente da come esso viene prodotto; attualmente, infatti, viene ricavato principalmente da steam reforming di gas naturale o gassificazione di carbone, processi per i quali si provoca una sostanziale produzione di gas serra [3]. Un metodo alternativo per avere idrogeno verde che però risulta essere ancora in fase di sviluppo e quindi da non considerare in ambiente industriale, è l'elettrolisi dell'acqua associata a fonti rinnovabili, dalle quali si preleva l'energia elettrica necessaria al funzionamento del processo. A questo aspetto legato al ciclo

di vita si uniscono le due problematiche principali dell'idrogeno: il trasporto e lo stoccaggio, che risultano ancora processi complessi e costosi.

Per ovviare a queste problematiche nasce anche un interesse verso i vettori energetici non-organici, in particolar modo verso i metalli che reagiscono con acqua per produrre idrogeno, senza emissioni di gas serra. Il profilo migliore sotto questo punto di vista è l'alluminio per questioni legate alla sicurezza, ai costi moderati di stoccaggio e trasporto, a un'alta percentuale di presenza in natura nonché alla possibilità di riutilizzo e rigenerazione di questo vettore energetico grazie al riciclo del suo ossido, l'allumina (Al_2O_3) [5].

La reazione di ossidazione dell'alluminio con acqua risulta perciò vantaggiosa in termini di conversione dell'energia, stabilità e sostenibilità se confrontata con altre tecnologie alternative. A tal proposito in questo elaborato di tesi verrà analizzato, costruito e simulato un impianto cogenerativo che produce idrogeno dalla combustione dell'alluminio con l'acqua. Da un primo studio basato su documenti scientifici e su un prototipo realizzato in passato, si è passati alla modellazione del sistema tramite il software Aspen Plus. Con quest'ultimo è stato possibile poi riprodurre le varie configurazioni di impianto e ricavarne le prestazioni energetiche sia da un punto di vista termico che elettrico, in quanto vi è produzione di energia elettrica non solo da un gruppo a vapore, ma anche dallo sfruttamento dell'idrogeno a valle grazie a una cella a combustibile ad ossidi solidi.

1. Un nuovo vettore energetico: l'alluminio

L'interesse per i vettori energetici alternativi come i metalli nasce come già detto dall'esigenza di ridurre la dipendenza energetica dai combustibili fossili e produrre quindi meno emissioni di inquinanti. Prima che questi vengano utilizzati su larga scala come combustibili, è indispensabile verificare la loro fattibilità attraverso un insieme di vincoli con i quali è possibile identificare i tipi di metalli più adatti. Tali vincoli sono: il metallo deve reagire con un ossidante pratico ed economico, preferibilmente ossigeno; avere un'elevata densità energetica sia in termini di massa che di volume, ma, poiché le particelle di metallo sono solide a temperatura ambiente, i combustibili metallici hanno naturalmente elevate densità volumetriche, di conseguenza, la densità gravimetrica di un metallo sarebbe il più grande fattore di differenziazione tra diversi metalli; il metallo deve essere sicuro, non tossico e non radioattivo rispettando le linee guida della chimica verde, riducendo al minimo tutte le forme di inquinamento e la produzione di rifiuti; il ciclo del combustibile metallico deve essere privo di carbonio, la combustione dei metalli in sé non produce gas serra, mentre altri passaggi comportano la produzione di CO₂; il quinto e ultimo vincolo è che la tecnologia di produzione metallurgica deve essere scalabile per l'uso di milioni di tonnellate di metalli richiesti da investire su scala commerciale.

In sintesi, il metallo deve avere un ciclo energetico sicuro, economico, efficiente e green. Applicando i vincoli precedentemente discussi, 7 metalli o metalloidi sono risultati potenzialmente idonei come combustibili. Essi includono tre dei metalli più abbondanti sulla Terra e quindi più economici: silicio, alluminio e ferro, e altri metalli come magnesio, titanio, zinco e boro, che, data la rarità, sono più costosi, pertanto utilizzabili in applicazioni più specializzate [15].

L'alluminio è l'elemento metallico più abbondante (7,96%) e il terzo l'elemento più comune presente nella crosta terrestre [27]. Grazie alla sua reattività, in particolare con l'ossigeno, si trova molto raramente nella sua forma elementare. Il minerale utilizzato per l'estrazione dell'alluminio è la bauxite, un minerale contenente principalmente ossidi e idrossidi di Al (in una frazione del 50-80%), oltre ad altri ossidi metallici. Un buon 85% della bauxite viene estratta da miniere a cielo aperto e poi mandata alle raffinerie per estrarre l'allumina (Al₂O₃), ossido di alluminio dal quale viene prodotto l'alluminio.

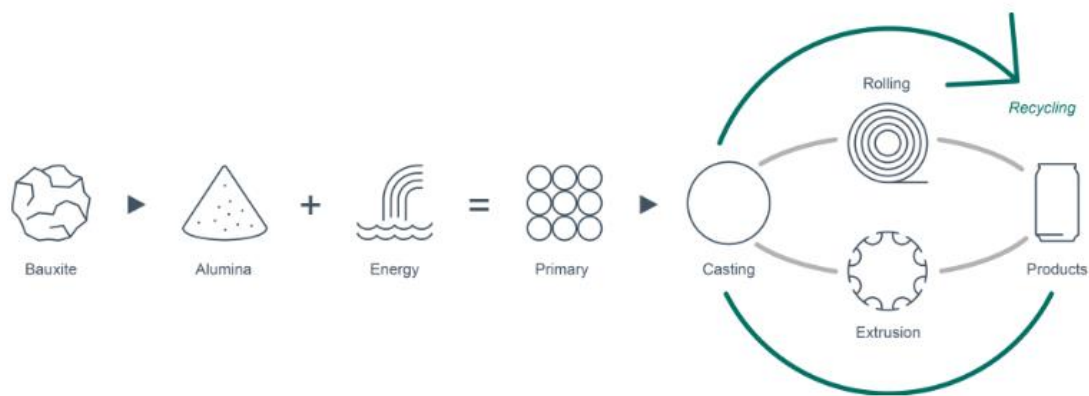


Figura 1: Ciclo di vita alluminio

I processi che caratterizzano la produzione di alluminio primario sono principalmente due: il processo Bayer e il processo di Hall-Hérout.

Il **processo Bayer**, metodo di raffinazione più comunemente utilizzato, consiste nel miscelare la bauxite, precedentemente macinata, con idrossido di sodio (NaOH) in un recipiente a pressione a determinata temperatura (150°C ca) e pressione (4 MPa ca). I composti si dissolvono e la soluzione che si crea viene successivamente filtrata e trattata chimicamente per rimuovere sia i composti insolubili che solubili della reazione. Infine, l'idrossido di alluminio viene riscaldato a circa 1000 °C in un forno rotante o calcinatore per rimuovere l'acqua e produrre allumina:



L'ossido di alluminio anidro viene quindi trasportato alle fonderie primarie o ad altre industrie per la lavorazione [18]. Le emissioni di gas serra correlate all'estrazione di bauxite sono di circa 0,03 kgCO₂/kg_{Al}, mentre quelle relative al processo Bayer invece hanno una media 1,5 kgCO₂/kg_{Al} e quest'ultime includono anche la produzione del fango rosso come coprodotto, molto pericoloso in quanto tossico per esseri umani e ambiente [13].

Il **processo Hall-Hérout**, eseguito su scala industriale, potrebbe essere eseguito con la seguente semplice reazione globale:



Attualmente il processo prevede l'utilizzo di una cella elettrochimica, al cui interno l'allumina in polvere viene disciolta in criolite fusa (Na₃AlF₆) e fluoruro di alluminio (AlF₃) alla temperatura di 940-1000°C. Dopo l'inserimento degli elettrodi in carbonio nell'elettrolita, avviene la reazione elettrochimica ad alta intensità di corrente (5V, 40-400 kA DC), tale per cui con delle efficienze pari

al 95-96% si produce alluminio liquido che si deposita sul fondo del recipiente e l' indesiderata CO₂. Il processo di riduzione dell'allumina è descritto dalla seguente reazione:



Una volta che questo raggiunge la sua purezza composizionale (99,5-99,9%), viene inviato alle fonderie per creare la forma finale [18]. Le emissioni di gas serra correlate al processo di Hall-Héroult sono molteplici: vi è un consumo di 0,4 kg di elettrodi di carbonio richiedenti 12,95 kWh di energia elettrica per ogni kg di alluminio prodotto; circa 1,7 kg_{CO₂eq}/kg_{Al}, generati dai processi chimici ed elettrochimici legati al processo stesso e 0,2 kg_{CO₂eq}/kg_{Al} di perfluorocarburi (PFC), dei gas serra piuttosto forti che derivano dalla reazione degli elettrodi a base di carbonio con l'elettrolita fuso a base di criolite [13].

Facendo una stima delle emissioni globali di CO₂ per la produzione di alluminio primario si arriva a un ammontare di 14,4 kg_{CO₂eq}/kg_{Al} per l'intera catena di processo. Una parte di queste derivano indirettamente anche dall'elevata domanda di elettricità per la produzione di energia necessaria a compiere il processo, e possono variare notevolmente a seconda del paese considerato. Nella Figura 2 sono mostrati il potenziale di riscaldamento globale (GWP) teorico e le emissioni di CO₂eq per kg di alluminio primario prodotto per 29 diversi paesi, per ogni settore (estrazione, raffinazione, fusione) [14].

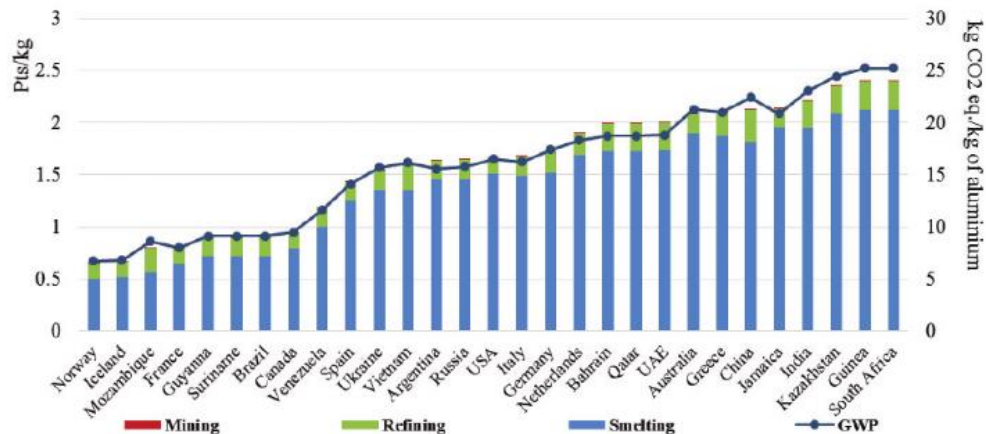


Figura 2: GWP ed emissioni CO₂eq nel mondo

Alla luce di quanto detto finora e tenendo conto che circa il 70% delle emissioni dell'intera produzione sono attribuite al processo Hall-Héroult, diventa necessario l'utilizzo di fonti rinnovabili per la produzione dell'elettricità richiesta per i processi elettrochimici in modo da ridurre i gas serra.

Tuttavia, questo non porterebbe all'eliminazione completa delle emissioni complessive GWP durante l'elettrolisi, a causa del consumo degli elettrodi in carbonio che porta alla produzione di CO₂ e di perfluorocarburi. Uno degli obiettivi attuali della ricerca è proprio lo studio e lo sviluppo di anodi inerti che potrebbero consentire un bilancio quasi neutro di gas serra.

Per quanto riguarda invece le restanti emissioni prodotte durante l'estrazione della bauxite e nel processo Bayer, una soluzione è sicuramente l'impiego di alluminio secondario dato dalla rifusione di alluminio di scarto. Infatti uno dei grandissimi vantaggi dell'alluminio è la facilità di riciclaggio e la possibilità di ripetere il processo indefinitamente, riportando alla vita un rifiuto ma mantenendo le proprietà di prestazioni e resistenza, con benefici ambientali e risparmio sui costi. L'uso di alluminio secondario e allumina (dalla ri-elettificazione) dal riciclaggio consente quindi di ridurre notevolmente le emissioni di CO₂ sopra menzionate e i problemi relativi al fango rosso, con un risparmio dell'energia relativa al processo Bayer per circa il 92% [13].

Pertanto dopo tutte le considerazioni fatte, l'alluminio si può considerare un vettore energetico molto promettente per il futuro poiché molti sono gli aspetti a suo favore [8]:

- Manipolazione, stoccaggio e trasporto sicuri grazie alla pellicola protettiva di allumina prodotta naturalmente sulla superficie dell'Al quando esposta all'aria.
- Alto potere calorifico e densità energetica teorica (l'ossidazione dell'Al è altamente esotermica).
- Molto abbondante nella crosta terrestre e alti tassi di produzione industriale attuali.
- Possibilità di sfruttare gli scarti di Al.
- Costo relativamente basso
- Possibilità di produrlo con processi privi di carbonio.

Tuttavia la pellicola di Al₂O₃ che fornisce sicurezza, allo stesso tempo ostacola il contatto del materiale con l'agente ossidante, per cui sono in corso degli studi su strategie diverse per migliorarne la reattività. Inoltre, questo modo di sfruttare l'alluminio come combustibile si traduce nell'opportunità di produrre energia elettrica facendo reagire quest'ultimo con un ossidante, il quale può essere direttamente ossigeno atmosferico oppure acqua. Nel primo caso si parlerà di *dry cycle* e nel secondo di *wet cycle*.

Le prospettive dell'uso di Al come vettore energetico spaziano dall'automotive, ai sistemi di propulsione, alle batterie leggere per dispositivi portatili, alla produzione di idrogeno e all'accumulo di energia su larga scala per impiego stazionario. Queste ultime due applicazioni forniscono

l'approccio migliore se combinate, ovvero realizzando un wet cycle in cui sia l'idrogeno sia il calore prodotto nelle diverse fasi dell'impianto possono essere sfruttati per produrre energia elettrica attraverso una *fuel cell* e un gruppo a vapore.

1.1 Combustione dell'alluminio con acqua

1.1.1 Processi di attivazione dell'alluminio

L'ossidazione dell'alluminio con acqua suscita interesse nella comunità scientifica sin dai primi anni '50, per l'ampia possibilità di applicazioni in sistemi esplosivi e di propulsione subacquea e spaziale. Grazie alla quantità considerevole di idrogeno prodotto e al basso impatto ambientale, questa reazione risulta interessante anche nel campo dei sistemi di conversione dell'energia e come tecnica innovativa di produzione di idrogeno verde. Tuttavia, uno degli aspetti più critici della combustione Al-H₂O nell'ambito industriale è la rimozione dello strato di ossido formato inizialmente e l'inibizione della sua formazione durante il processo di ossidazione. Infatti, a contatto con l'aria, l'alluminio si ossida ricoprendosi di un sottile film protettivo costituito da ossido di alluminio, che ostacola la reazione con l'acqua. Questa passivazione superficiale può ridurre l'attività di idrolisi dell'alluminio del 30%, abbassando la sua generazione di idrogeno del 33% [20]. La rimozione di questo strato superficiale è quindi un passaggio fondamentale nell'interazione Al-H₂O per una sintesi di idrogeno efficiente e continua. Di seguito sono quindi illustrate le principali e più consolidate tecnologie di attivazione dell'alluminio.

1.1.2 Attivazione meccanica: dimensione delle particelle

Una prima tecnica di attivazione dell'alluminio definita "meccanica" è la macinazione, in cui si utilizza la sfera di macinazione per impattare e comprimere ad alta velocità il materiale, con lo scopo di aumentare difetti, dislocazioni e crepe nelle particelle. Tra i vantaggi della macinazione a sfere dell'alluminio si ha un basso costo, una preparazione semplice e un grande volume di preparazione. Risulta inoltre molto efficiente per rimuovere il sottile rivestimento di Al₂O₃ dalla sua superficie, tant'è che le particelle di Al già di piccole dimensioni potrebbero generare idrogeno senza alcuna attivazione o modifica. Diversi studi dimostrano che la polvere di Al di dimensioni nanometriche (98,38 nm) potrebbe già reagire quasi completamente con l'acqua a 20 °C e 1 bar, mentre a dimensioni micrometriche (2,25–24,94 μm) sono necessarie temperature superiori a 40 °C e pressioni superiori

a 1 bar [20]. Questa maggiore reattività dell'Al macinato è giustificata dal fatto che, una volta ridotte le dimensioni delle particelle e con un numero maggiore di difetti superficiali e grani formati, aumenta l'area superficiale di reazione. Queste imperfezioni vanno a costituire una struttura stratificata all'interno delle particelle di alluminio, in grado di promuovere efficacemente la reattività con l'acqua. Tuttavia, la forma finale e la reattività della polvere di alluminio può essere influenzata dalle diverse condizioni di macinazione. La più rilevante è il tempo di macinazione. Se esso è troppo breve non è sufficiente a causare una deformazione necessaria nelle particelle, mentre un tempo di macinazione più lungo può portare alla saldatura tra le particelle a causa della buona duttilità dell'alluminio. Ciò comporta sia un aumento delle dimensioni delle particelle sia la scomparsa della struttura stratificata interna.

1.1.3 Additivi salini inorganici e grafite

Un altro modo per effettuare l'attivazione dell'alluminio con l'acqua è innescare il meccanismo di catalisi fisica, sostanzialmente aggiungendo additivi chimici sulla superficie o all'interno del materiale. Infatti, questi additivi modificano la superficie e la morfologia interna del composto di alluminio, esponendo nuovi siti attivi che aumentano la velocità di reazione. Tra gli additivi in grado di catalizzare la reazione Al-H₂O vi sono alcuni sali inorganici e composti a base di carbonio.

Ad esempio, l'aggiunta di sali come cloruro di potassio (KCl) e cloruro di sodio (NaCl) durante il processo di macinazione a sfere dell'alluminio contribuisce alla riduzione della dimensione delle particelle, aumentando quindi meccanicamente la superficie attiva. Per di più, i sali si disciolgono in acqua durante il processo di reazione. Questo permette di esporre ulteriore superficie di alluminio e consente all'acqua di penetrare nelle particelle con un'intensificazione della reazione. Infine è stato osservato che i sali possono ricoprire la superficie delle particelle di Al e prevenire una nuova ossidazione.

Per quanto riguarda i composti a base di carbonio sono state studiate particelle di alluminio rivestite di grafite laminata, in una struttura nucleo-guscio ottenuta sempre mediante macinazione a sfere. Anche in questo caso il ruolo della grafite è quello di catalizzare la reazione aumentando il numero di siti attivi sulla superficie del composto. Come illustrato in Figura 3, durante la reazione di idrolisi l'acqua scorre attraverso lo strato di grafite ed entra nello strato di interfaccia Al/grafite, dando inizio alla produzione di idrogeno. Il calore rilasciato durante la reazione favorisce la rottura dello strato di

grafite esponendo più alluminio e accelerando la reazione stessa con l'ingresso dell'acqua nelle particelle.

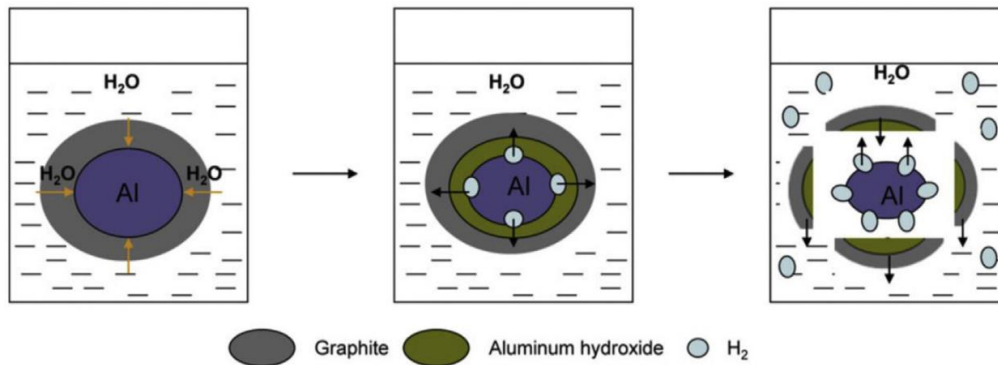


Figura 3: Diagramma del meccanismo di reazione di idrolisi di Al/grafite in strutture nucleo-guscio [21]

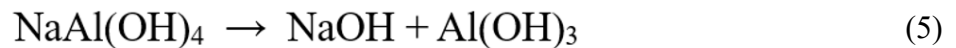
1.1.4 Additivi metallici a basso punto di fusione

Una delle strategie più promettenti per l'attivazione dell'alluminio è combinarlo con metalli a basso punto di fusione come gallio (Ga), indio (In), stagno (Sn) e bismuto (Bi), i quali sono grado sia di attuare un infragilimento fisico sia di instaurare una catalisi chimica che accelera ulteriormente la reazione di idrolisi dell'alluminio. Questo secondo meccanismo si basa principalmente sulla formazione di microcelle galvaniche tra l'alluminio (anodo) e l'elemento additivo esterno (catodo), la cui attività microelettrica attiva e promuove la reazione con l'acqua [21].

Dalla letteratura emerge che aggiungendo due o più di questi metalli al composto di alluminio, gli effetti dei diversi componenti si combinano realizzando una catalisi sinergica che può migliorare significativamente le prestazioni della reazione Al-H₂O. Ad esempio, l'indio alla presenza di gallio produce crepe più profonde nella matrice aumentando così i siti di attivazione della reazione, mentre risulta che l'effetto catalitico di bismuto sia migliore di quello associato alla presenza di stagno. In particolare, la lega quaternaria Al-Ga-In-Sn mostra il grado più elevato di reattività per la produzione di idrogeno, infatti, oltre a reagire con l'acqua direttamente a temperatura ambiente, la formazione di composti intermetallici con Ga, In e Sn nei grani, impedisce la passivazione superficiale e crea percorsi di trasporto dell'Al verso i siti di reazione. Di conseguenza, la reazione continua finché la maggior parte (o tutti) degli atomi di Al non vengono consumati.

1.1.5 Attivazione in soluzioni alcaline

Composti come l'idrossido di sodio (NaOH), l'idrossido di potassio (KOH) e altre soluzioni fortemente alcaline costituiscono catalizzatori economici ed efficaci per attivare la reazione Al-H₂O, con una notevole produzione di idrogeno. Ad esempio, dato il meccanismo di corrosione accelerata dell'Al in una soluzione di NaOH [22]:



Gli ioni OH⁻ generati nella reazione chimica dissolvono il film di ossido passivo formatosi sulla superficie di Al, esponendone la superficie. Questa superficie “fresca” reagisce ulteriormente con la soluzione alcalina producendo Al(OH)⁻₄ e idrogeno. La quantità di idrogeno prodotta dipende dalla concentrazione di NaOH: all'aumentare di NaOH aumenta lo strato di ossido superficiale che si dissolve, rendendo accessibile più superficie di Al per la reazione con la soluzione alcalina. La Figura 4-a mostra il confronto tra l'idrogeno prodotto da alluminio in soluzioni alcaline con diverse concentrazioni (M) di NaOH.

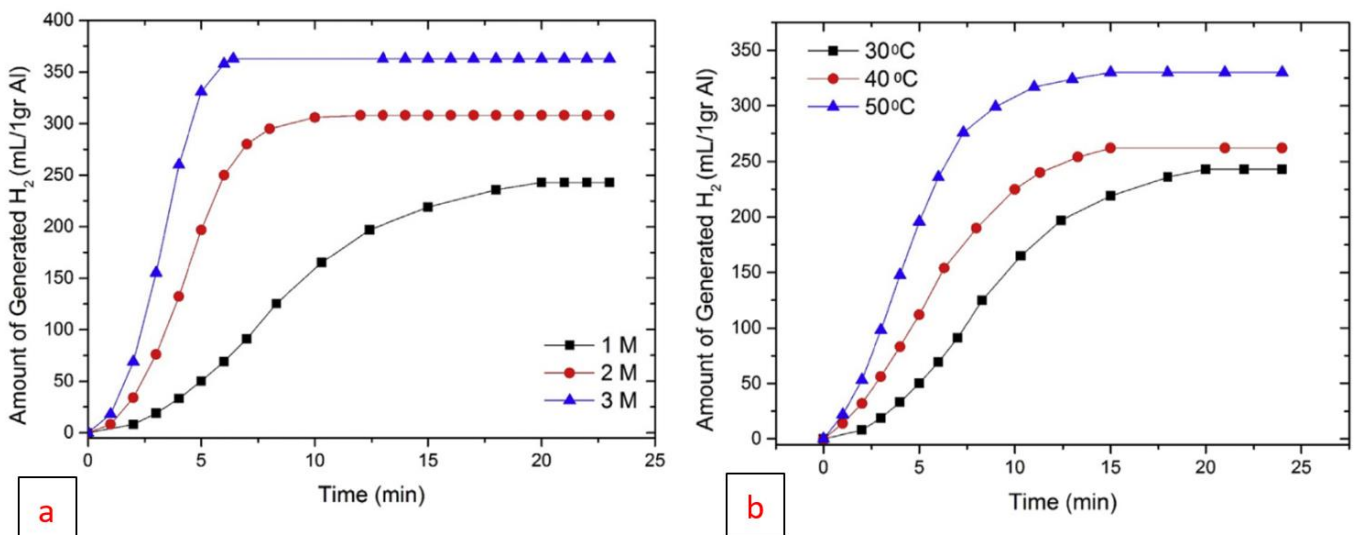


Figura 4: Effetto della concentrazione di NaOH (a) e della temperatura (b) sulla generazione di idrogeno [22]

Tra le altre cose anche la temperatura a cui avviene la reazione risulta influente per la produzione di idrogeno, come si vede in Figura 4-b: una temperatura più alta favorisce la cinetica di reazione e di conseguenza si ha una generazione di idrogeno maggiore.

1.2 Analisi della reazione Al-H₂O

Una volta rimosso lo strato di ossido, l'alluminio puro può quindi reagire con l'acqua producendo ossido/idrossido di alluminio, idrogeno e una notevole quantità di calore. La reazione può avvenire attraverso tre possibili percorsi, a seconda della temperatura di esercizio [23]:



È fondamentale conoscere i sottoprodotti che si formano e soprattutto in quali condizioni, poiché ciò permette di ricavare la portata di acqua stechiometrica e la quantità di calore rilasciato, entrambi parametri fondamentali per la progettazione dei sistemi che utilizzano l'alluminio come combustibile. In Figura 5 sono riportate le curve che rappresentano le transizioni tra i tre regimi e possono essere utilizzate per prevedere la reazione a determinate condizioni operative. Le regioni tra le linee indicano le condizioni di temperatura e pressione per cui la reazione etichettata è più favorevole. Generalmente a pressione atmosferica, oltre all'idrogeno, si forma l'idrossido di alluminio (o bayerite) $\text{Al}(\text{OH})_3$ nell'intervallo di temperatura da 20°C a 280°C, mentre la boemite $\text{AlO}(\text{OH})$ rappresenta il prodotto più stabile per temperature tra 280°C e 480°C. Infine, a più di 480°C si ha produzione di ossido di alluminio (o allumina) Al_2O_3 .

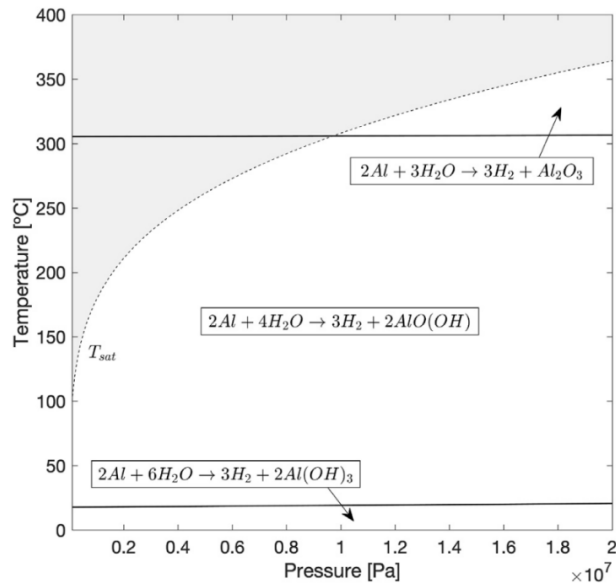
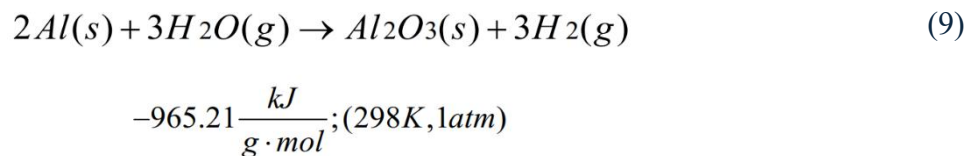


Figura 5: Diagramma di transizione della reazione alluminio-acqua estrapolato a 10 Mpa [24]

Come si può notare dalle reazioni, la resa di idrogeno è la stessa in tutti e tre i casi in quanto la stessa quantità di Al (2 moli) produrrà la stessa quantità di H_2 (3 moli). Invece, per l'acqua o il vapore necessari è diverso, con un minimo di 3 moli di acqua ogni 2 moli di Al . In particolare, si richiama all'attenzione proprio questa terza equazione (8) in quanto è quella principalmente utilizzata negli studi sui sistemi cogenerativi di produzione dell'idrogeno da combustione di $Al-H_2O$ [4, 14, 11], presi come riferimento per il lavoro svolto in questa tesi:



Considerando 1 kg di alluminio, tale reazione è fortemente esotermica con un rilascio di calore pari a 17,6 MJ e una produzione di circa 112 g di idrogeno e 1890 g di allumina, a fronte di un consumo di 1002 g di acqua, come riportato sinteticamente in Tabella 1. I calcoli effettuati utilizzando un meccanismo cinetico chimico dettagliato hanno dimostrato che nella reazione ideale nessuna specie inquinante rimane in quantità significativa dopo il completamento dell'ossidazione.

INPUT	Mm	m [kg]
Al	26,981	1
H ₂ O	18,015	1,002
H ₂	1,008	0,112
Al ₂ O ₃	101,959	1,890

Tabella 1: Dati di input stechiometrici

Per definire e variare le condizioni operative legate a questa reazione, negli studi sopracitati e in questo lavoro di tesi ha assunto primaria importanza il rapporto comburente/combustibile così definito [4]:

$$\lambda = \frac{\frac{\dot{m}_{H_2O}}{\dot{m}_{Al}}}{\left(\frac{\dot{m}_{H_2O}}{\dot{m}_{Al}}\right)_{stoic}} \quad (10)$$

Questo parametro mette in relazione la quantità totale di acqua e alluminio che scorre attraverso la camera di combustione con il valore stechiometrico della reazione Al-H₂O: se tale rapporto è maggiore di uno si ha un eccesso di acqua, la quale può evaporare; se invece è minore di uno si ha un eccesso di combustibile che può comportare talvolta temperature troppo elevate in camera di combustione e alluminio incombusto. Per diversi valori di λ è possibile capire quale temperatura ottenere in camera di combustione ed effettuare uno studio parametrico per valutare le prestazioni di un possibile impianto.

Alla luce anche di quanto detto prima relativamente alla Figura 5, è importante conoscere come la temperatura e la pressione influenzano l'evoluzione della composizione della miscela, e dunque della velocità con cui avviene la reazione. Le Figure 6 e 7 mostrano come varia la composizione molare dei reagenti (Al + H₂O) e dell'H₂ per diversi valori di pressione e temperatura iniziale.

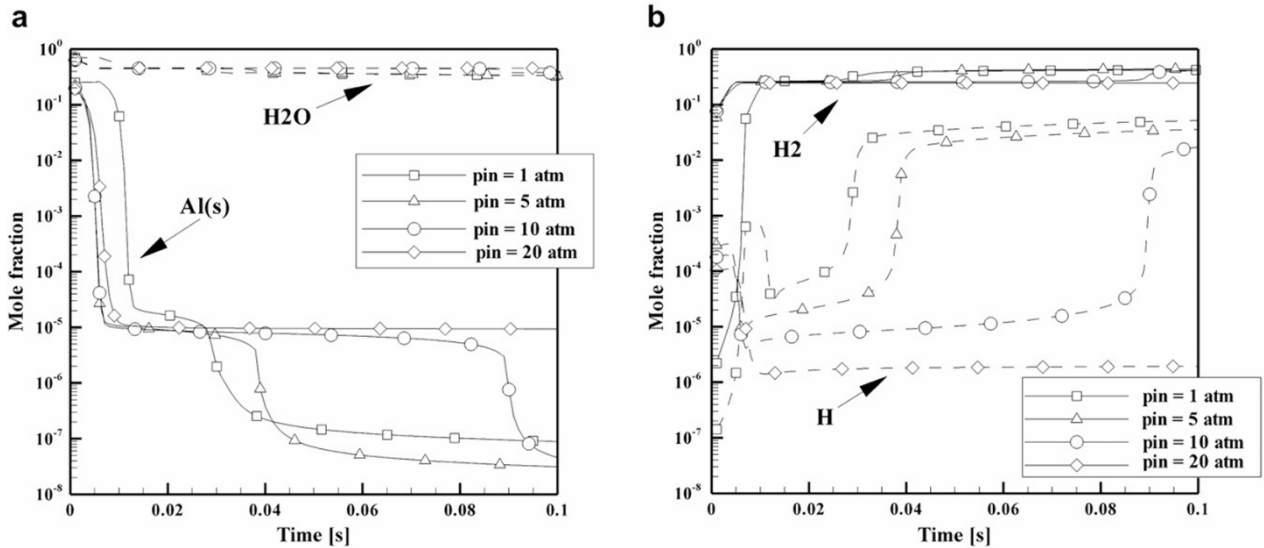


Figura 6: Evoluzione temporale della frazione molare di a) alluminio solido e acqua e b) idrogeno, calcolate per diverse pressioni iniziali e considerando la miscela stechiometrica a una temperatura iniziale pari a 700 K

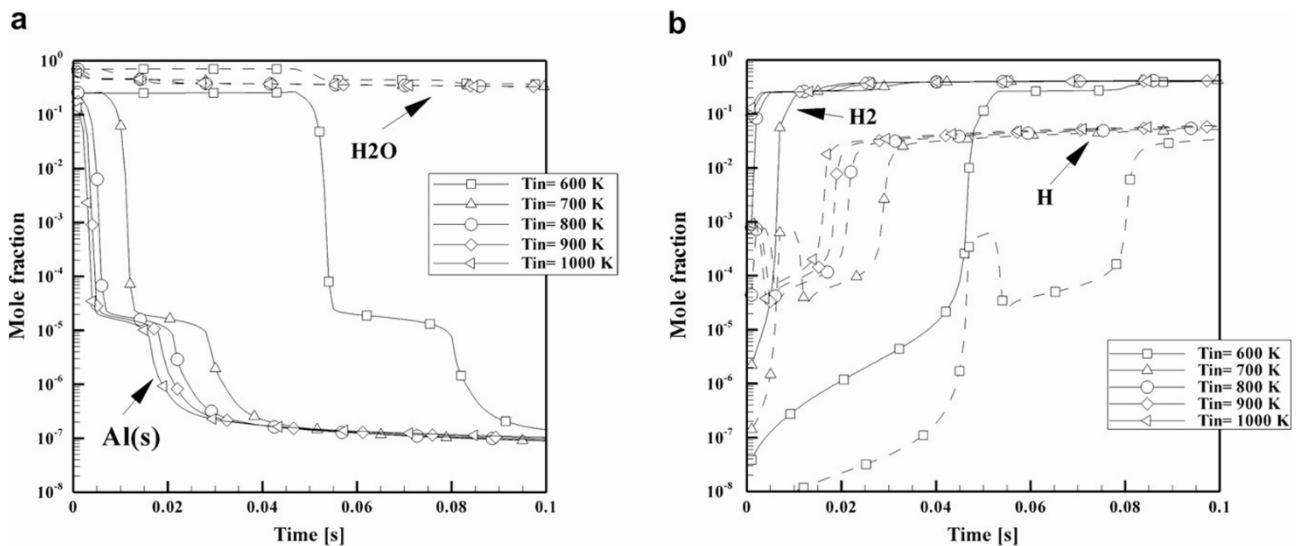


Figura 7: Evoluzione temporale della frazione molare di a) alluminio solido e acqua e b) idrogeno, calcolate per diverse temperature iniziali e considerando la miscela stechiometrica a una pressione iniziale pari a 1 atm

Dalla dipendenza temporale della frazione molare di alluminio emerge che, per la maggior parte delle condizioni operative simulate, la reazione giunge a compimento entro un tempo di 5-20 ms. Dalla Figura 6 si vede poi che l'influenza della pressione non è molto significativa: un aumento della pressione ambientale iniziale da 1 atm a 20 atm riduce il tempo di combustione approssimativamente solo da 10 ms a 5 ms. Al contrario, la temperatura ha un'influenza considerevole sulla velocità di ossidazione, diminuendo i tempi di combustione da 60 ms a 5 ms in seguito ad un aumento di temperatura da 600 K a 1000 K.

Riguardo all'effetto della temperatura sulla reazione risulta interessante la ricerca di [25] in cui l'analisi di tali condizioni si è concentrata su temperature elevate (600 – 900°C) e sul punto di fusione dell'alluminio (circa 660°C), evidenziando il ruolo critico di quest'ultime nell'ottimizzazione della reazione. I parametri di interesse considerati nello studio sono stati la produzione di idrogeno e il tasso di conversione dell'alluminio, dato dal rapporto tra la portata di Al reagito e di Al iniettato al combustore:

$$\%CR = \frac{\dot{m}_{Al,R}}{\dot{m}_{Al,I}} \quad (11)$$

La Figura 8 riporta i risultati dei test eseguiti a diverse temperature di reazione. Si vede che, una volta che la reazione viene eseguita al di sopra del punto di fusione dell'Al, si ottiene una correlazione esponenziale tra il tasso di conversione dell'alluminio e la temperatura. In particolare, una produzione di idrogeno sostanziale viene raggiunta solo a 900 °C, temperatura che supera di gran lunga il punto di fusione dell'Al.

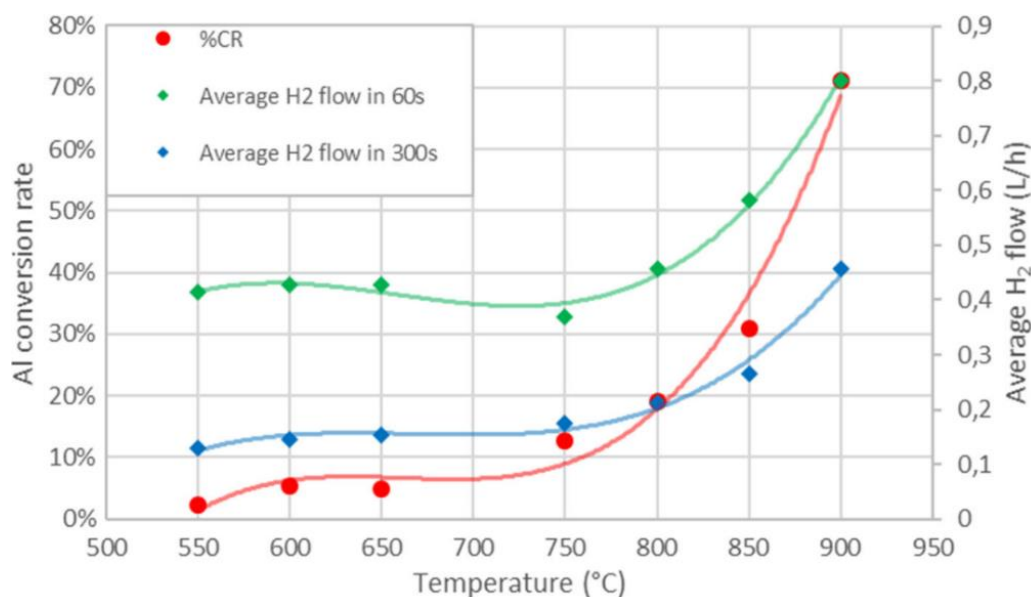


Figura 8: Tasso di conversione dell'alluminio e portata media di flusso di idrogeno prodotto nei primi 60s e 300 s, in funzione della temperatura

Per questi test una misura diretta della conversione dell'alluminio e dell'idrogeno prodotto risultava impossibile, al punto che è stata fatta una stima utilizzando una linea di tendenza calcolata su un intervallo di tempo significativo del test e rielaborando matematicamente i dati. I risultati mostrano che al di sotto del punto di fusione dell'alluminio (550-650°C) il %CR rimane basso, mentre al di sopra (750-850°C) aumenta considerevolmente raggiungendo un picco del 31% a 850°C. A 900°C si ottiene il tasso più alto di conversione pari al 73%, evidenziando come la fusione dell'alluminio può

costituire un fattore importante nella cinetica di reazione. Anche per questo motivo, la fusione dell'alluminio è stata presa in considerazione per lo studio sperimentale ed è infine diventata una delle ipotesi principali per la modellazione e la simulazione dell'impianto cogenerativo sviluppato in tesi.

2. Idrogeno: tra innovazione e complessità

2.1 Caratteristiche e proprietà dell'idrogeno

Nell'attuale panorama energetico globale in cui temi come sostenibilità e transizione energetica fanno da padrone, l'idrogeno sta emergendo come uno degli attori principali nel raggiungimento di un futuro più sicuro ed ecosostenibile. Con le fonti energetiche convenzionali limitate in quantità e fortemente influenti nel rilascio di CO₂, questo nuovo vettore energetico è riconosciuto come potenziale sostituto per le sue caratteristiche distintive. La sua versatilità permette di ridurre notevolmente le emissioni in settori in cui l'elettrificazione diretta è difficile, come le produzioni pesanti, il trasporto a lunga distanza, l'aviazione e il settore marittimo. Inoltre la sua natura variabile consente di accumulare energia su larga scala indipendentemente dalle circostanze ambientali, a differenza di fonti energetiche rinnovabili come il solare o l'eolico, schiave della non programmabilità e dell'incertezza. L'idrogeno, quindi, può trasformarsi concretamente in una soluzione energetica affidabile e sostenibile, migliorando la sicurezza energetica, rafforzando la resilienza economica e supportando gli obiettivi climatici a lungo termine. Tuttavia sussistono anche delle limitazioni, o meglio, delle sfide da affrontare per sfruttare al meglio le tecnologie dell'idrogeno. Ad esempio, esse sono: prestazioni dei materiali, efficienza dello stoccaggio, sicurezza dei trasporti e sostenibilità del ciclo di vita dell'idrogeno, in particolar modo i metodi utilizzati per produrlo. Come si può notare dalla Figura 9 un buon 62% della produzione mondiale di H₂ deriva dal gas naturale senza cattura e stoccaggio di CO₂, mentre il 21% proviene dal carbone. Solo una piccola percentuale viene prodotta tramite elettrolisi dell'acqua, un metodo innovativo e pulito che può essere alimentato da energia proveniente da FER come solare o eolico [12].

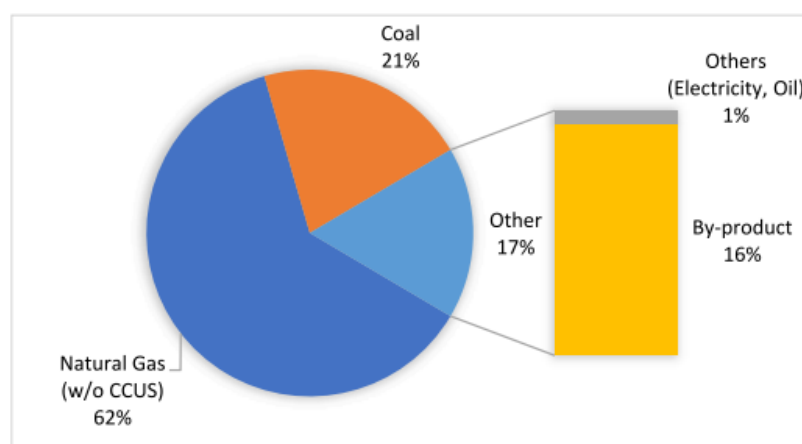


Figura 9: Diverse fonti di produzione dell'idrogeno mondiale

Questo dimostra che è necessario dare priorità alla produzione di idrogeno verde, ovvero prodotto da elettrolisi, poiché privo di emissioni di carbonio, per garantire un'economia dell'idrogeno più sostenibile e a lungo termine, e superare le sfide ambientali delle tecnologie convenzionali. Ciò richiede investimenti su larga scala in infrastrutture per l'energia rinnovabile, progressi nelle tecnologie di cattura del carbonio e lo sviluppo di elettrolizzatori convenienti per rendere l'idrogeno verde più economicamente sostenibile. Quadri politici di supporto, tra cui sussidi e standard normativi, saranno essenziali per incoraggiare le industrie a fare questi passi in avanti.

Sebbene l'idrogeno sia l'elemento più abbondante sulla Terra (nell'acqua, in sostanze organiche e inorganiche) è scarsamente presente in natura in forma elementare, dunque per ricavarlo è necessario scinderlo da composti a cui esso è legato. Infatti poiché ha una densità di $0,089 \text{ kg/m}^3$, circa 13 volte inferiore a quella dell'aria, è talmente leggero che il campo gravitazionale terrestre non riesce a trattenerlo. Tra le tante qualità dell'idrogeno che gli attribuiscono un potenziale enorme, vi è un'eccezionale densità energetica gravimetrica pari a 143 MJ/kg , superando di molto quella dei combustibili fossili tradizionali come metano ($55,6 \text{ MJ/kg}$), cherosene, benzina, gasolio ($\approx 46 \text{ MJ/kg}$). Questa differenza sostanziale indica che l'idrogeno può fornire più di 2,5 volte l'energia del metano e più di 3 volte quella della benzina o gasolio, a parità di massa, offrendo dei vantaggi sostanziali nei settori in cui l'efficiente stoccaggio e trasporto dell'energia sono cruciali. Ad esempio nel settore dei trasporti ciò permette ai veicoli di percorrere lunghe distanze con meno carburante, a differenza dei veicoli elettrici che sono limitati nella capacità di accumulo delle batterie; nel campo della produzione di energia su larga scala, in cui può essere ricavato durante i periodi di produzione di energia in eccesso, immagazzinato e successivamente utilizzato per generare elettricità o come combustibile per i processi industriali; nelle industrie ad alta intensità energetica come quella dell'acciaio e quella chimica in cui l'idrogeno può ridurre significativamente le emissioni di carbonio sostituendo i combustibili fossili. Inoltre, il basso punto di fiamma (-231°C) e l'ampio intervallo di infiammabilità dell'idrogeno (4-75%) lo rendono un combustibile ideale per applicazioni in ambienti estremi e condizioni difficili, offrendo un'accensione e un funzionamento affidabile ed efficiente laddove altri combustibili potrebbero avere difficoltà.

Seppure l'idrogeno abbia un'elevata densità energetica gravimetrica, al contrario possiede una densità volumetrica molto bassa ($\approx 0,0107 \text{ MJ/m}^3$ in condizioni atmosferiche) se confrontata a quella di tutti gli altri combustibili. Ciò significa che per avere la stessa quantità di energia dei combustibili fossili sono necessari volumi di stoccaggio molto più grandi. Attualmente le tecniche di stoccaggio fanno riferimento alla compressione del gas in serbatoi specifici o alla liquefazione con annessa difficoltà nell'accumulare l'idrogeno in serbatoi che mantengano le basse temperature necessarie ($\approx -250^\circ\text{C}$).

Ne consegue che è essenziale approfondire uno studio specializzato sui sistemi e sulle infrastrutture di stoccaggio, ovvero servirebbe allocare più spazio e risorse per l'accumulo dell'idrogeno, aumentando di controparte i costi e le complessità logistiche.

2.2 Metodi di produzione dell'idrogeno

Come detto finora, è ampiamente riconosciuto che l'idrogeno stia attirando l'attenzione come uno dei vettori energetici più promettenti per il futuro. Le emissioni inquinanti rilasciate dalla combustione dell'idrogeno pari a zero lo rendono un combustibile molto allettante per applicazioni diverse, soprattutto per il trasporto. Parlando però di impatto ambientale, è importante sottolineare le tecniche e le materie prime utilizzate per la sua produzione, che possono influire significativamente o meno sulla sostenibilità del prodotto stesso, infatti a seconda del metodo scelto, si ha una diversa intensità di emissioni di gas serra. Questi metodi sono divisibili in due grandi categorie, cioè sfruttando combustibili fossili o fonti rinnovabili. Di seguito vengono riportate le principali tecnologie disponibili al momento per la produzione di idrogeno [2]:

- **Reforming di gas naturale:** l'idrogeno è ottenuto come prodotto di reazione tra vapore e una materia prima idrocarburica, solitamente metano, combinati ad alta temperatura e pressione. Il processo prevede la produzione di anidride carbonica ($7,33 \text{ kgCO}_2/\text{kgH}_2$) e l'energia richiesta per far funzionare il reformer è considerevolmente elevata ($183,2 \text{ MJ/kgH}_2$).
- **Reforming di liquidi bio-derivati:** è una tecnologia ancora in fase di ricerca, prevede la formazione dell'idrogeno dal reforming di bioliquidi come zuccheri, etanolo e bio-oli, in modo simile a come accadeva col metano.
- **Gassificazione del carbone:** il carbone raccolto viene prima polverizzato e poi ossidato ad alta temperatura con ossigeno puro per formare una miscela di gas grezzo. Questa miscela viene poi privata dello zolfo e trattata tramite un reattore di spostamento per incrementare la frazione di idrogeno prodotta. Durante tutto il processo, dalla

gassificazione allo spostamento acqua-gas, vi è una produzione notevole di anidride carbonica ($29,33 \text{ kgCO}_2/\text{kgH}_2$), inoltre è richiesto un fabbisogno energetico considerevole ($205,7 \text{ MJ/kgH}_2$).

- **Idrogeno termochimico:** l'idrogeno proviene dalla dissociazione dell'acqua, o altri composti come l'acido solforico, per opera del calore. È una tecnologia interessante poiché per ottenere il calore necessario alle reazioni ($118,5 \text{ MJ/kgH}_2$), si potrebbero utilizzare fonti di energia rinnovabile. Tuttavia, è ancora un metodo acerbo che richiede uno sviluppo più a lungo termine.
- **Elettrolisi dell'acqua:** unità di elettrolisi alcalina monopolare, elettrolizzatori a membrana a scambio protonico o celle elettrolitiche a ossido solido sono gli strumenti utilizzati per scindere l'idrogeno e l'ossigeno nella molecola dell'acqua. Simile al metodo termochimico, l'elettrolisi dell'acqua risulta di gran lunga vantaggiosa quando l'energia elettrica utilizzata ($118,5 \text{ MJ/kgH}_2$) per alimentare l'elettrolizzatore è fornita da una fonte rinnovabile, quale il solare, l'eolico o l'idroelettrico. In questo modo non vi è alcuna emissione di inquinanti, né a monte né a valle del processo.
- **Idrogeno fotoelettrochimico:** l'idrogeno viene prodotto dal fenomeno fotoelettrochimico che converte l'energia solare direttamente in energia chimica, sotto forma di idrogeno. Il principio di funzionamento è lo stesso dei metodi precedenti, ovvero la scissione della molecola d'acqua. Contrariamente a quanto avviene nella tecnologia fotovoltaica, in cui il materiale semiconduttore sfrutta l'energia solare per liberare gli elettroni, in questo caso la si sfrutta per separare idrogeno e ossigeno. Questo metodo risulta molto interessante perché non prevede inquinanti e viene utilizzata una fonte rinnovabile, ma ha ancora bisogno di alcune migliorie ai componenti prima di poter competere con altre tecnologie.

- Idrogeno biologico:** la produzione di idrogeno biologico segue quattro percorsi diversi:
 - fotolitico (scissione diretta dell'acqua), batterico fotosintetico (decomposizione organica assistita dal sole), fermentativo al buio (decomposizione organica) ed elettrolisi assistita da microbi (decomposizione organica assistita da energia elettrica). Nel processo fotolitico l'acqua viene dissociata per mezzo di microrganismi quali microalghe verdi o cianobatteri e luce solare. Il processo fotosintetico utilizza la luce solare e i batteri fotosintetici per scomporre i materiali organici, rilasciando idrogeno; analogamente, nella tecnologia fermentativa al buio i batteri decompongono i materiali organici in idrogeno e sottoprodotti, ma non è necessaria la luce solare. Infine, l'elettrolisi assistita da microbi impiega microbi e una corrente elettrica per decomporre la biomassa producendo idrogeno.

Ricapitolando, metodi come la gassificazione del carbone, la pirolisi degli idrocarburi e le tecniche di reforming a vapore tendono a generare alte emissioni di gas serra; al contrario, le fonti rinnovabili come la biomassa e la scissione dell'acqua che avviene tramite elettrolisi, processi termici e fotocatalitici, utilizzando elettricità, calore o luce solare, offrono soluzioni più ecologiche. L'idrogeno prodotto con energie rinnovabili rimane la soluzione migliore, offrendo sostenibilità ed emissioni minime.

Hydrogen Produced (With Color Code)	Production Process	Feedstock Source	Environmental Impact (GHG emission)
Green H ₂	Electrolysis	Renewable energy sources (Hydro/ Solar/ Wind/ Tidal)	Minimal. Water is the by product
Yellow H ₂		Grid electricity	Medium
Pink H ₂		Nuclear Energy	Minimal
Black H ₂	Gasification (no CCUS)	Black Coal	High
Brown H ₂		Brown Coal (Lignite)	High
Grey H ₂	SMR	Natural Gas (CH ₄)	Medium
Blue H ₂	SMR+CCUS Gasification + CCUS	NG Coal	Low
Turquoise H ₂	Methane Pyrolysis	Natural Gas (CH ₄)	Solid Carbon (by product)/ No CO ₂ emission
White H ₂	Naturally occurring hydrogen	Geological formations, industrial byproducts	
Gold H ₂	Biological fermentation in depleted wells	Residual hydrocarbons	Low

Figura 10: Processi di produzione idrogeno a confronto

In aggiunta alla categorizzazione dei vari metodi, in Figura 10 viene mostrata una classificazione delle diverse forme di idrogeno, associando a codici di colore il livello di impatto ambientale corrispondente [12]. L'**idrogeno grigio** (dal reforming a vapore del metano), **marrone** e **nero** (dalla gassificazione del carbonio o di altri combustibili), tutti derivanti da combustibili fossili sono i più inquinanti e dannosi, producendo una quantità ingente di CO₂. L'**idrogeno blu** è molto particolare poiché costituisce una via intermedia tra il fossile e il rinnovabile, infatti derivato dal gas naturale, è caratterizzato da un sistema di cattura e stoccaggio della CO₂ (CCS) a valle del processo. Di conseguenza permette di avere delle emissioni molto più basse rispetto ai metodi tradizionali, ma la sua sostenibilità è fortemente dipendente dall'efficacia della tecnologia CCS. L'**idrogeno verde** ricavato dall'elettrolisi alimentata da energie rinnovabili, è considerato il metodo più ecologico, poiché genera zero emissioni durante il processo, con l'acqua come unico sottoprodotto. Tuttavia, esistono altre varianti di idrogeno prodotto da elettrolisi che hanno un impatto ambientale medio: l'**idrogeno giallo** (da elettrolisi alimentata con elettricità di rete), dipendente dal mix energetico della rete e l'**idrogeno rosa** (derivato da energia nucleare per elettrolisi), anch'esso con basse emissioni, ma che porta con sé il problema della gestione delle scorie radioattive. Infine, vi sono delle soluzioni innovative come l'**idrogeno turchese** che utilizza la pirolisi del metano, producendo carbonio solido invece che CO₂, che dipende quindi dal trattamento del carbonio come sottoprodotto; oppure delle soluzioni meno comuni, ma potenzialmente interessanti per ridurre l'impatto ambientale come l'**idrogeno bianco** (si trova naturalmente in formazioni geologiche) e l'**idrogeno dorato** (prodotto dalla fermentazione microbiologica in pozzi esauriti).

È fondamentale quindi integrare la produzione di idrogeno con fonti di energia rinnovabile come l'energia solare, eolica o idraulica in modo da avere emissioni minime e favorire gli sforzi della decarbonizzazione. Questa sinergia potrebbe essere particolarmente vantaggiosa per applicazioni difficili come il trasporto pesante e i processi industriali. Inoltre l'uso di elettricità in eccesso presenterebbe dei vantaggi tecnici ed economici: sia perché si utilizzerebbe dell'energia che altrimenti andrebbe sprecata, sia perché i costi di produzione dell'idrogeno si abbasserebbero col tempo, migliorando così l'affidabilità delle reti energetiche.

Tra tutte queste tecnologie per la produzione d'idrogeno la più utilizzata attualmente è quella dello SMR (Steam Methane Reforming) che ha un'efficienza del 73%, ma emette notevoli quantità di CO₂. Le altre, più emergenti, come la fermentazione al buio (70%) e la pirolisi (33%) sono promettenti, ma meno efficienti. L'elettrolisi alimentata da fonti rinnovabili è certamente considerata la strada migliore, poiché ha un'efficienza dell'80%, ma presenta il problema di un alto costo. Le sfide

principali dell'idrogeno riguardano infatti la tecnologia, le infrastrutture e i costi. Proprio a proposito di quest'ultimi è importante fare un confronto tra le differenti varianti di H₂.

Type of Hydrogen	Cost [USD/kgH ₂]	Emissions [kgCO ₂ /kgH ₂]	Energy Input (MJ/kg)	Process Used
Green H ₂	2.28–7.39	0	192	Electrolysis
Yellow H ₂	6.06–8.81	–		
Pink H ₂	2.18–5.92	0		
Black H ₂	1.2–2	20	236	Gasification (no CCUS)
Brown H ₂	1.2–2	20		
Grey H ₂	0.67–1.31	8.5	167	Steam methane reforming (SMR)
Blue H ₂	0.99–2.05	2	169/223	SMR + CCUS, gasification + CCUS
Turquoise H ₂	~2	Solid carbon	–	Pyrolysis

Figura 11: Confronto dei tipi di idrogeno basato su costi e impatto ambientale

La Figura 11 mostra come l'idrogeno verde, pur essendo il più sostenibile e quello con una maggiore efficienza, ha un costo davvero elevato che varia tra 2,28 e 7,39 USD/kgH₂. L'idrogeno rosa ha un costo più basso, tra 2,18 e 5,92 USD/kgH₂, ma va considerata anche la gestione delle scorie nucleari. Al contrario, l'idrogeno grigio è l'opzione più conveniente dal punto di vista economico con un costo tra 0,67 e 1,31 USD/kgH₂, ma produce ben 8,5 kg di CO₂ per ogni kg di H₂ prodotto. La soluzione intermedia dell'idrogeno blu (con CCS) ha dei costi che oscillano tra 0,99 e 2,05 USD/kgH₂ ed emette 2 kgCO₂/kgH₂. Per giunta, secondo quanto riportato dall'IEA (International Energy Agency), le tendenze nella generazione dell'idrogeno dal 2019 al 2024 mostrano come i combustibili fossili rimangano di gran lunga la fonte predominante di H₂ con una produzione in aumento da 68 Mt (milioni di tonnellate) nel 2019 a 84 Mt nel 2024. D'altro canto, i livelli di produzione da rinnovabili sono rimasti pressoché costanti, oscillando tra 16 Mt e 18 Mt dal 2019 al 2024. Risulta perciò evidente che il consumo globale di idrogeno è in costante aumento, passando da 86 Mt nel 2019 a 100 Mt nel 2024. Questa tendenza a rialzo dimostra come l'idrogeno sia sempre più richiesto e di come stia prendendo spazio sempre di più all'interno di settori specializzati dell'industria, come ad esempio quello della raffinazione, della produzione dell'acciaio e dei prodotti chimici [12]. Pertanto, vi è un bisogno critico di investimenti sostanziali nel mercato dell'idrogeno verde affinché diventi più competitivo, riducendo i costi e migliorando le tecnologie esistenti, vincendo le sfide che lo riguardano come la scarsità d'acqua (per l'elettrolisi) o il costo dei catalizzatori (in platino o iridio) e lo sviluppo di infrastrutture più efficienti.

2.3 Applicazioni dell'idrogeno

L'applicazione dell'idrogeno in ambiti differenti è essenziale per poter migliorare l'efficienza energetica e ridurre le emissioni di carbonio in atmosfera. Come riporta l'Energy Information Administration (EIA), l'utilizzo dell'idrogeno spazia molto tra i diversi settori dell'industria, dal settore dei trasporti a quello dell'edilizia [12]. Storicamente le prime applicazioni dell'idrogeno risalgono ai viaggi spaziali. Dagli anni '50 la NASA è stata all'avanguardia nell'utilizzo dell'idrogeno come propellente per i razzi e come alimentazione per le celle a combustibile per creare energia elettrica a bordo dei veicoli spaziali. Le prime scoperte e il contributo dato dalla NASA hanno permesso, col tempo, di far crescere l'attenzione verso questo nuovo vettore energetico, evidenziando il suo potenziale come componente cruciale di una strategia energetica in via di sviluppo, permettendo un suo ampio inglobamento in numerose tecnologie e settori. La Figura 12 evidenzia i principali campi in cui quest'ultimo è coinvolto maggiormente:

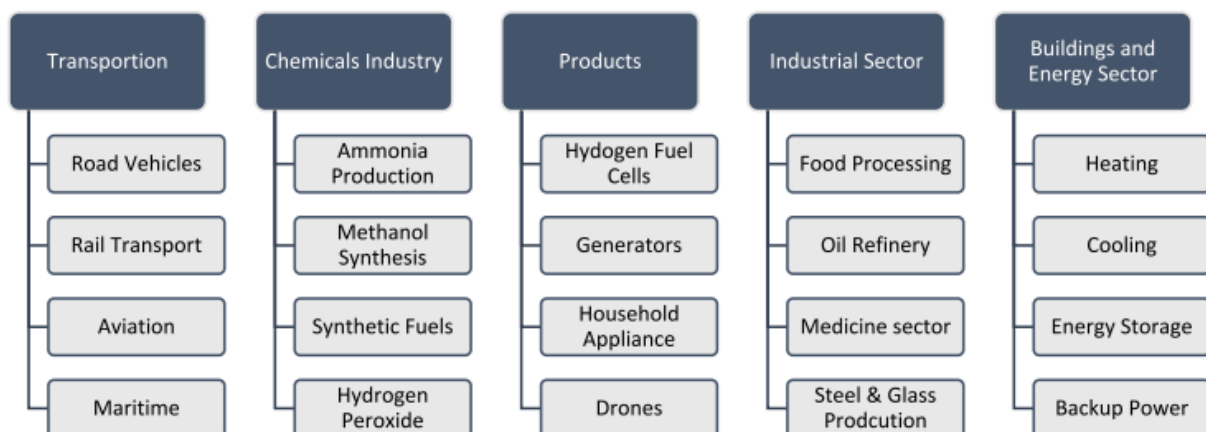


Figura 12: Applicazioni dell'idrogeno nei vari settori

Nel **settore dei trasporti** l'idrogeno sta rivoluzionando l'alimentazione dei veicoli, offrendo un'alternativa più pulita ed efficiente ai carburanti tradizionali. I veicoli FCV (Fuel Cell Vehicle) convertono l'idrogeno gassoso in elettricità attraverso un processo elettrochimico all'interno di una cella a combustibile, garantendo come unico prodotto di uscita l'acqua. Con i veicoli elettrici (BEV, Battery Electric Vehicle) che affrontano delle limitazioni dovute alla minore densità energetica, a un peso maggiore e a lunghi tempi di ricarica, l'uso di celle a combustibile nel settore dei trasporti pesanti risulta molto conveniente poiché offrono una densità energetica più elevata rispetto alle batterie, consentendo autonomie più lunghe e tempi di rifornimento più rapidi, che sono cruciali per il trasporto merci. Analogamente questo vantaggio si estende anche ai settori marittimo e aeronautico, in cui le lunghe distanze e le elevate richieste di energia rendono l'idrogeno una valida alternativa ai

combustibili tradizionali. L'unica problematica relativa al settore dei trasporti è in termini di infrastrutture in quanto, mentre i BEV dipendono da una rete sempre più ampia di stazioni di ricarica, l'idrogeno richiede una maggiore complessità, comprendente stazioni di rifornimento, sistemi di stoccaggio e distribuzione. Nell'**industria chimica** l'idrogeno è una materia prima fondamentale, infatti viene utilizzato in diversi modi: nel processo Haber-Bosch per produrre ammoniaca verde, un fertilizzante sostenibile in agricoltura; nei processi ecocompatibili per la produzione di metanolo; nella raffinazione del petrolio specificatamente nella idro-desolforazione, con il perossido di idrogeno come ottimo agente di pulizia o con l'idrogeno come componente chiave di combustibili sintetici. Anche l'utilizzo dell'idrogeno nei **prodotti** offre delle soluzioni più durature e pulite, ad esempio viene utilizzato in generatori ed elettrodomestici di case o aziende, ma anche nei droni, i quali operano in modo più efficiente e sostenibile. Nel **settore industriale** in particolare nella produzione dell'acciaio e del vetro, ma anche nella lavorazione di metalli e ceramiche, l'idrogeno aiuta a realizzare materiali più resistenti e riduce al minimo l'impatto ambientale; così come nell'industria alimentare, migliora le tecniche di cottura e conservazione o nel campo della medicina, fornendo applicazioni terapeutiche. Ed infine, nei **settori energetico e edilizio** l'idrogeno può essere utilizzato in sistemi a celle a combustibile per incrementare l'efficienza energetica e ridurre le emissioni, oppure nei sistemi di riscaldamento e raffrescamento come caldaie e forni in edifici residenziali, commerciali o industriali, generando l'elettricità utile alla loro alimentazione.

2.4 Limitazioni e complessità

Nonostante le numerose applicazioni e le molteplici proprietà che lo rendono un vettore energetico potenzialmente competitivo per il mercato dell'energia, l'idrogeno presenta delle limitazioni e delle difficoltà da non trascurare che ne penalizzano la piena affermazione come combustibile alternativo e sostenibile. Tra i vari ostacoli che affronta l'idrogeno come fonte energetica si hanno diverse complessità che spaziano dalla produzione alla sicurezza fino all'immagazzinamento e distribuzione [12]. Riguardo alla **produzione** si è già parlato di quanto sia fondamentale generare idrogeno con metodi a basse emissioni come l'elettrolisi associata a fonti rinnovabili, ma questo tipo di transizione è ostacolata da sfide come l'aumento di spese e la necessità di ulteriori progressi tecnologici, rendendo la produzione di idrogeno verde la migliore dal punto di vista ambientale ma la peggiore dal punto di vista dei costi. Per superare questi impedimenti è necessario adottare un'economia di scala e quindi avere dei metodi di produzione più efficienti. Inoltre, la costruzione di un'infrastruttura di distribuzione per l'idrogeno, comprendente stazioni di rifornimento e reti di condotte, richiede

ingenti investimenti finanziari e una pianificazione complessa. Tra l'altro l'integrazione dell'idrogeno in infrastrutture energetiche esistenti non è consigliabile vista la piccola dimensione molecolare dell' H_2 che può compromettere l'integrità dei materiali di tubature e serbatoi non progettati per gestirlo. Avendo una densità energetica volumetrica inferiore a quella del gas naturale, implica la necessità di stoccare e trasportare volumi maggiori, richiedendo significative modifiche alle strutture esistenti. D'altro canto, il creare una nuova rete dedicata all'idrogeno è costoso e logisticamente complesso, oltre a richiedere un rigoroso rispetto delle norme di sicurezza.

La produzione, lo stoccaggio e il trasporto dell'idrogeno necessitano una quantità di energia notevole, la quale ha un impatto negativo sulla sua efficienza complessiva. Infatti, si verificano perdite di energia sostanziali durante le fasi di compressione e liquefazione, che sono essenziali ai fini dello stoccaggio e del trasporto. Per massimizzare i benefici e ridurre al minimo lo spreco di idrogeno è necessario concentrarsi sul miglioramento dell'efficienza energetica durante il suo intero ciclo di vita. A tal proposito è doveroso parlare delle limitazioni legate alle tecnologie di **stoccaggio**. La bassa densità di energia volumetrica dell'idrogeno richiede volumi molto più grandi rispetto ai combustibili tradizionali per avere la stessa quantità di energia. I principali metodi di immagazzinamento che si utilizzano oggi nell'industria dell'energia dell'idrogeno sono racchiusi in due grandi categorie, ciascuna con i suoi vantaggi e svantaggi distinti in termini di capacità, sicurezza e costi. Esse sono: tecniche fisiche (gas, liquido, criocompresso) e tecniche basate sui materiali (assorbimento e adsorbimento chimico o fisico), le quali rispetto ai metodi fisici tradizionali offrono soluzioni più sicure, efficienti e compatte, stoccando l'idrogeno all'interno di materiali solidi.

- **Stoccaggio di gas compresso:** metodo relativamente semplice, richiede pressioni elevate (intorno ai 700 bar) per immagazzinare quantità sufficienti di idrogeno, destando preoccupazioni circa l'affaticamento dei materiali, le perdite e la sicurezza complessiva del sistema.

- **Liquefazione dell'idrogeno:** sono necessarie temperature estremamente basse (circa - 253°C) per mantenere lo stato liquido, creando delle sfide sull'isolamento, sul consumo di energia per la liquefazione e sulle perdite per evaporazione durante lo stoccaggio e il trasporto.

- **Stoccaggio di idrogeno criocompresso:** combinando temperature criogeniche e compressione ad alta pressione, offre una densità di stoccaggio maggiore e perdite per evaporazione ridotte, ma limitazioni dovute alla complessità e al costo.
- **Fisiorbimento:** le molecole di H₂ vengono debolmente adsorbite da materiali come MOF (*Metal Organic Framework*) e zeoliti, fornendo uno stoccaggio rapido e reversibile, ma richiedente delle condizioni criogeniche per una maggiore capacità.
- **Chemisorbimento:** comporta un legame chimico con materiali come gli idruri metallici, consentendo uno stoccaggio ad alta densità in condizioni ambientali adatte all'uso a lungo termine, ma presenta dei limiti relativi a un'energia di attivazione più elevata e alla disponibilità del sito reattivo.

Con queste sfide specifiche, tutti i metodi di stoccaggio devono affrontare i problemi relativi a efficienza, scalabilità e convenienza. Affinché l'idrogeno possa essere adottato su larga scala, le tecnologie di stoccaggio non devono solo superare queste barriere tecniche, ma anche diventare economicamente competitive con i combustibili tradizionali. Ciò richiede sforzi di ricerca e sviluppo continui per migliorare i materiali, i progetti e i processi coinvolti nello stoccaggio dell'idrogeno, assicurando che soddisfino i requisiti di sicurezza, capacità e costi necessari per un uso diffuso.

Un altro fattore problematico dell'idrogeno che influisce su energia spesa, efficienza e costi, è il **trasporto**. Esso dipende fondamentalmente dalla distanza da percorrere, dalla quantità di materiale da trasportare, dal territorio geografico da attraversare e può avvenire essenzialmente in tre modi: tramite strade, condutture o via mare. Mentre per le brevi distanze la pressurizzazione dell'idrogeno in serbatoi appositi risulta ancora efficace, per le lunghe distanze si è costretti ad utilizzare soluzioni ad alta densità come liquefazione, ammoniaca e LOHC (*Liquid Organic Hydrogen Carriers*). Questi processi, come già anticipato precedentemente, richiedono molta energia per il raffreddamento, pressurizzazione e conversione chimica, ad esempio il trasporto marittimo, adatto per grandi volumi e lunghe distanze, include diverse fasi, tra cui produzione, post-trattamento (liquefazione, idrogenazione), trasporto su strada, stoccaggio, trasporto marittimo, post-trattamento (deidrogenazione) e consegna finale. Di conseguenza ci si sta dirigendo sempre più verso metodi più convenienti dell'idrogeno liquido come l'ammoniaca e i LOHC a causa della loro maggiore stabilità.

Relativamente alla **sicurezza** dell'idrogeno bisogna porre l'attenzione sulla sua alta capacità di accensione e sull'ampio limite di infiammabilità (4-75% in aria) che lo caratterizzano. Ciò comporta che può accendersi facilmente e bruciare con fiamma invisibile, aumentando il rischio di incendi o esplosioni accidentali. Per ridurre i rischi, sono necessarie misure di sicurezza come sensori avanzati per il rilevamento delle perdite, sistemi di stoccaggio ad alta pressione con meccanismi di sfiato e ventilazione adeguata ad evitare accumuli di idrogeno, oppure l'uso di gas inerti, apparecchiature antideflagranti e una corretta messa a terra. È inoltre necessario scegliere dei materiali resistenti alla fragilità dell' H_2 per i serbatoi e seguire gli standard di sicurezza internazionali. L'adozione di queste pratiche garantisce la sicurezza nell'uso dell'idrogeno.

Aumentare la produzione di idrogeno per soddisfare la crescente domanda richiede investimenti sostanziali e una gestione efficiente delle materie prime, come acqua e fonti di energia rinnovabile. Questi sono sicuramente i primi passi da svolgere per la fattibilità e la scalabilità a lungo termine delle tecnologie dell'idrogeno. Successivamente è cruciale investire nella ricerca per migliorare i metodi di produzione, dando priorità all'idrogeno verde, così da renderlo competitivo e quindi meno costoso; nello sviluppo tecnologico di materiali di immagazzinamento leggeri e ad alta capacità, l'ottimizzazione dei sistemi di stoccaggio e trasporto per le varie applicazioni, essenziali per garantire un utilizzo efficiente e sicuro dell'idrogeno; ed infine nelle politiche di supporto con i governi che devono implementare delle strategie complete per l'idrogeno, promuovendo l'innovazione attraverso incentivi, armonizzando gli standard globali e stabilendo dei meccanismi di fissazione del prezzo del carbonio.

In questo modo, una volta superate queste barriere, l'idrogeno sarà pronto a svolgere un ruolo fondamentale nel raggiungimento degli obiettivi globali di transizione energetica verso un futuro a basse emissioni di carbonio.

3. La cella a combustibile

Tra le numerose applicazioni dell'idrogeno nei vari settori dell'industria, quello che presto diventerà il suo impiego primario, è decisamente il suo utilizzo come combustibile per l'alimentazione delle *fuel cell*. La ricerca costante di nuovi metodi e tecnologie per salvaguardare l'ambiente e ridurre le emissioni di sostanze nocive in atmosfera, ha portato a un interessamento sempre maggiore verso questa tipologia di applicazione, tanto da far accrescere i finanziamenti a essa destinati. Attualmente le celle a combustibile sono senza ombra di dubbio tra i sistemi di produzione di energia a basso tasso di inquinamento più promettenti ed avanzati in circolazione [19].

Le *fuel cell* non sono altro che batterie a funzionamento chimico e si differenziano dalle classiche batterie elettrochimiche per alcuni aspetti fondamentali, tra cui la continuità di funzionamento garantita da una forza elettromotrice che ha sempre un valore costante, e il fatto che queste celle non sono soggette a scarica, fintanto che in ingresso vi sia alimentazione. Una cella a combustibile può tranquillamente essere paragonata a un reattore a funzionamento continuo che viene alimentato da un combustibile (idrogeno) dal lato dell'anodo e da un comburente (aria) dal lato del catodo, i quali reagendo tra loro, forniscono come unici prodotti di uscita energia elettrica, acqua e calore. Una particolarità che accompagna questa tecnologia è sicuramente il fatto che, come specie riducente della reazione, viene utilizzato solo l'idrogeno (ad eccezione delle celle a metanolo diretto). Ciò è dovuto alla sua elevata reattività elettrochimica e all'assoluta assenza di sostanze inquinanti emesse durante la produzione di energia qualora venga usato ossigeno puro come ossidante.

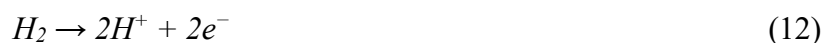
Dal punto di vista storico, il principio elettrochimico che sta alla base del funzionamento di una *fuel cell* venne scoperto dal fisico inglese William Grove nella prima metà dell'Ottocento, durante un esperimento di elettrolisi inverso. Da quel momento in poi si sono susseguiti numerosi esperimenti e modifiche volte a perfezionare il processo, fino ad arrivare ai primi utilizzi in campo aerospaziale dove queste "batterie" hanno costituito un mezzo sicuro e autonomo per la produzione di energia richiesta dai vari sistemi di bordo come illuminazione, climatizzazione, comunicazioni e strumenti di controllo.

Prima di parlare del principio di funzionamento delle celle a combustibile, seguono le principali caratteristiche che le contraddistinguono:

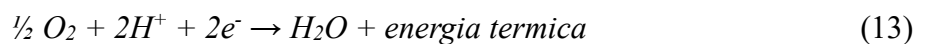
- Quasi totale assenza di sostanze nocive emesse, le quali dipendono quasi esclusivamente dai processi di estrazione dell'idrogeno come il *reforming* e dalla combustione nei bruciatori ausiliari. Rimangono comunque nettamente minori rispetto a quelle dei sistemi tradizionali di produzione di energia.
- La rumorosità è nulla, in quanto non vi sono parti in movimento.
- Alto rendimento elettrico (fino al 60%) con un ampio intervallo di funzionamento e una notevole efficienza anche negli impianti di piccola taglia.
- Facilità di cogenerazione, il calore emesso dalla cella può essere riutilizzato per il riscaldamento di edifici o per impianti a ciclo combinato.
- Ottima modularità che si adegua alle richieste di carico variabile, permettendo di aumentare la potenza dell'impianto col crescere della domanda.

3.1 Principio di funzionamento

La cella a combustibile è costituita fondamentalmente da tre componenti principali: i due elettrodi anodo e catodo, tra cui è interposto l'elettrolita, la cui composizione si differenzia in base ai tipi di *fuel cell*. All'anodo vi è l'affluenza dell'idrogeno, il quale lambendo delle apposite scanalature, si diffonde attraverso l'elettrodo. Grazie alla natura porosa di quest'ultimo e in funzione delle condizioni di esercizio (temperatura, pressione, concentrazione dell'elettrolita, catalizzatori) l'idrogeno passa allo stato di ione in soluzione, abbandonando l'elettrone sulla superficie dell'anodo. Essendo conduttore manterrà gli elettroni nello strato più esterno.



Un discorso pressoché analogo può essere fatto al catodo dove avviene la reazione di riduzione, in questo caso però gli elettroni vengono ceduti. In ingresso si ha ossigeno dall'aria che si lega agli ioni positivi dell'idrogeno e si riduce, producendo acqua e calore, secondo la reazione:



Dunque, mentre gli ioni H^+ attraversano l'elettrolita per congiungersi all' O_2 e completare la reazione di ossidoriduzione, vi è la possibilità di fornire energia a un carico collegando i due elettrodi ad un circuito esterno, tramite un conduttore. Gli elettroni circoleranno all'interno di esso generando una corrente. Tale condizione avviene in modo continuativo solo se il circuito è chiuso. La reazione complessiva sarà quindi:



Per comprendere appieno il funzionamento e come certi fattori influenzano le prestazioni della cella, è necessario fornire una spiegazione più dettagliata di ciascun componente. Gli **elettrodi** con uno spessore di 5-50 micron, sono generalmente costituiti da un supporto poroso su cui vengono adsorbite delle particelle di catalizzatore (solitamente platino). Lo scopo è quello di velocizzare il processo chimico, fornendo una superficie adeguata in cui i gas reagenti e prodotti possano diffondersi con un minimo di ostacolo. Pertanto è fondamentale garantire un'opportuna zona per lo svolgersi della reazione, infatti un aumento di tale superficie porta a un aumento del potenziale e quindi delle prestazioni dell'elettrodo e della cella in generale. Le varie celle sono solitamente connesse tra loro tramite dei **separatori** o **piatti bipolari**, ovvero delle piastre in grafite o metallo, munite di scanalature, che permettono ai gas (combustibile e comburente) di fluire ortogonalmente e di lambire gli elettrodi. L'**elettrolita** è sicuramente il componente più importante in quanto funge da collegamento tra gli elettrodi e da vettore per gli ioni prodotti, contribuendo alla polarizzazione della cella (aspetto che verrà approfondito più avanti). Esso può essere solido o una soluzione contenuta in delle matrici. A seconda del tipo di elettrolita impiegato, si hanno informazioni dettagliate sulle temperature di funzionamento, sui materiali, sui reagenti utilizzati e conseguentemente sulla potenza e sul rendimento della cella. In base anche al tipo di combustibile, è possibile formulare una classificazione delle *fuel cell*:

- AFC (*Alcaline Fuel Cell*)
- PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*)
- PEMFC (*Proton Exchange Membrain Fuel Cell*)
- DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*)
- MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*)
- SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*)

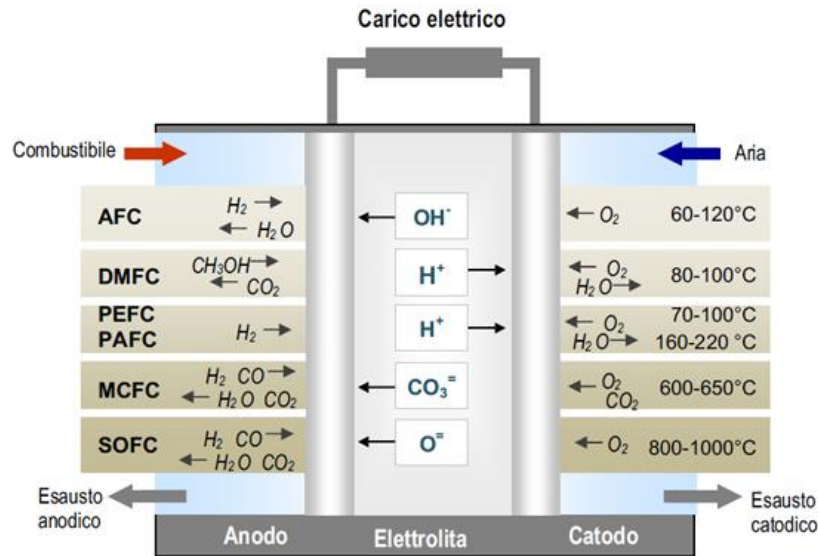


Figura 13: Reazioni dei diversi tipi di cella a combustibile

Le celle elementari vengono collegate in serie per formare la **struttura di uno stack** in modo da raggiungere la tensione di funzionamento desiderata. Considerando che il voltaggio di una cella presa singolarmente è di circa 0,7 V, con uno stack si arriva a tensioni standard di 220 o 380 V.

Parlando delle prestazioni di una cella a combustibile, per quanto riguarda il **controllo e la conversione della potenza** basta agire sulla portata di idrogeno in ingresso, con regolazioni anche piuttosto rapide. Per quanto riguarda invece il **rendimento**, l'analisi si fa più complessa poiché subentrano dei fattori come la termodinamica e la polarizzazione della cella. A tal proposito, definendo la variazione di energia libera di un sistema come il massimo lavoro elettrico che tale sistema può compiere, ogni causa di irreversibilità determina una diminuzione del lavoro utilizzabile. Il rendimento ideale di una cella a combustibile viene espresso come il rapporto tra il lavoro elettrico ideale (il massimo ottenibile, pari a ΔG) e l'energia totale teoricamente rilasciata dalla reazione (pari alla variazione di entalpia ΔH della reazione), in sostanza:

$$\eta_{ideale} = \frac{L_{el}}{Q} = \frac{-\Delta G}{-\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (15)$$

in cui $T\Delta S/\Delta H$ è la frazione di energia sottoforma di calore scambiato con l'esterno. Per fini pratici però, è più utile considerare l'efficienza ε della cella, definita come rapporto tra la potenza elettrica realmente prodotta diviso la massima potenza elettrica utile ottenibile:

$$\varepsilon = \frac{P_{el, reale}}{P_{id}} = \frac{I \cdot V_{reale}}{\frac{dn}{dt} \cdot |\Delta G|} \quad (16)$$

La potenza massima teorica si considera come tasso di variazione di energia libera della reazione con il denominatore caratterizzato dal prodotto tra dn/dt e ΔG , il primo rappresenta il numero di moli di

una certa sostanza consumata per secondo (mol/s) mentre il secondo è la variazione di energia libera di Gibbs della reazione per mole della stessa sostanza (J/mol). Analogamente a quanto accade con le batterie il massimo lavoro elettrico disponibile di una cella a combustibile è dato dalla variazione di energia libera, da cui si ricava la tensione a circuito aperto:

$$L_{el,max} = n \cdot V_0 \cdot F \quad (17)$$

$$-\Delta G = nV_0F \quad (18)$$

$$V_0 = \frac{-\Delta G}{nF} \quad (19)$$

si ottiene l'equazione di Nerst ad una certa temperatura di funzionamento T:

$$(V_0)_T = V_S - \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_L^l \cdot a_M^m}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (20)$$

dove V_S è il potenziale in condizioni standard. La tensione reale che si sviluppa ai capi della cella a circuito chiuso ($I \neq 0$) differisce da quella ideale per alcuni fenomeni irreversibili che ne correggono il reale valore:

- **Polarizzazione ohmica:** causata dalla resistenza al flusso ionico nell'elettrolita e al flusso di elettroni nei materiali di elettrodo ($V_{\pi}(RI)$);
- **Polarizzazione di concentrazione:** solo con valori elevati di corrente, si verifica quando i reagenti non riescono a diffondersi all'interno dell'elettrolita e i prodotti non riescono a lasciar spazio a nuovi reagenti con velocità tali da reggere quel livello di corrente. Si creano dei gradienti di concentrazione con le particelle che si accumulano e che causano una caduta di tensione.
- **Polarizzazione di attivazione:** causate da reazioni indesiderate agli elettrodi, possono provocare variazioni chimiche sulla superficie degli stessi, fenomeni di adsorbimento dei reagenti gassosi, oppure che sia necessaria una tensione maggiore per far sì che gli elettroni si stacchino dall'elettrodo.

La tensione reale risulta quindi essere pari a:

$$V(I) = V_0 - V_{\pi}(RI) - V_{\pi}(I) \quad (21)$$

con $V_{\pi}(I)$ somma delle cadute di potenziale dovute alle polarizzazioni di concentrazione e attivazione. In Figura 14 viene rappresentata la curva di polarizzazione della cella, ovvero l'andamento della tensione al variare della corrente erogata:

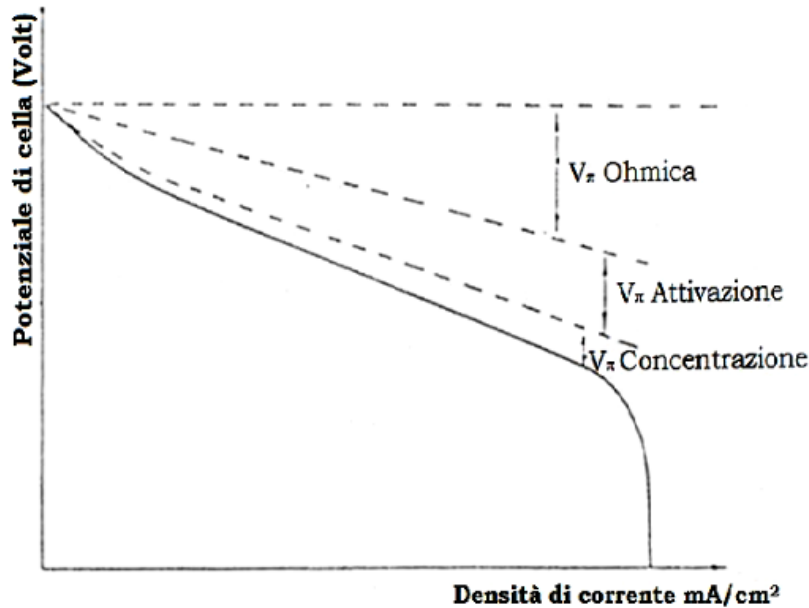


Figura 14: Curva di polarizzazione cella a combustibile

Alla luce dei ragionamenti fatti finora, il rendimento elettrico reale di una *fuel cell* si presenta come:

$$\eta = \frac{V(I) \cdot I}{V_0 \cdot I} = 1 - \frac{(V_{\pi}(I) + V_{\pi}(R \cdot I))}{V_0} \quad (22)$$

Per concludere, ad influire sulle prestazioni di una cella vi sono anche gli effetti di alcuni parametri operativi come la temperatura, la pressione e la composizione dei gas. In relazione alla **temperatura**, dato che la tensione dipende dalla variazione di entalpia e di entropia, entrambi contributi negativi per la maggior parte delle reazioni in *fuel cell* (23), la tensione V_0 calerà al crescere della temperatura.

$$V_0 = \frac{-\Delta H}{n \cdot F} + \frac{T \Delta S}{n \cdot F} \quad (23)$$

Tuttavia, all'aumentare della temperatura diminuiscono le perdite per irreversibilità, in particolare:

- La polarizzazione ohmica si riduce grazie a una minore conducibilità elettrica nei conduttori e una maggiore conducibilità ionica nell'elettrolita.

- I fenomeni di trasporto vengono migliorati, riducendo anche la polarizzazione di concentrazione.
- Aumentando la velocità delle reazioni elettrochimiche, diminuisce la polarizzazione di attivazione.

La combinazione di questi due effetti, fa sì che l'efficienza aumenti all'aumentare della temperatura, non penalizzando quelle celle che lavorano a condizioni termiche elevate. Per contro, l'utilizzo di queste tecnologie ad alta temperatura aumenta il rischio di corrosione, sinterizzazione, ricristallizzazione dei catalizzatori, nonché di perdite di elettrolita per evaporazione. In relazione alla **pressione** invece, l'adduzione dei gas di alimentazione può avvenire a pressione atmosferica o essere forzata. In quest'ultimo caso, l'aumento della pressione provoca un aumento della tensione reversibile V_0 ed accresce i fenomeni di trasporto come pure la solubilità dei gas nell'elettrolita. Allo stesso tempo però, una maggiore pressione comporta problemi di tenuta dei materiali e controlli aggiuntivi contro il rischio di esplosioni o formazione di miscele esplosive. Sulla **composizione dei gas di alimentazione** (H_2 e O_2), non è sempre auspicabile avere un loro aumento per migliorare le prestazioni della cella, poiché incrementerebbero il costo della macchina e la complessità del sistema. Questi, insieme alle impurezze che possono comunque essere presenti nei gas, inciderebbero negativamente sul rendimento globale dell'impianto, a seconda del tipo di cella utilizzata.

3.2 Tipologie di celle a combustibile

Precedentemente si è accennato a una differenziazione delle celle a combustibile in base al tipo di elettrolita utilizzato, ma la classificazione più riconosciuta in letteratura è in base alla temperatura di funzionamento. Si distinguono quindi *fuel cell* a bassa (AFC, PEMFC, DMFC) e ad alta temperatura (PAFC, MCFC, SOFC).

Le celle a combustibile che rientrano nella categoria **a bassa temperatura** sono quelle che generano energia a meno di $100^\circ C$. Dato che hanno bisogno di idrogeno puro in ingresso, spesso vengono affiancate a un sistema di trattamento del combustibile che ne limita i rendimenti elettrici.

Celle AFC (*Alcaline Fuel Cell*): tra i due elettrodi a base di nichel si trova l'elettrolita, una soluzione acquosa di ossido di potassio. Il principio di funzionamento di questa cella è ben visibile dalla Figura 15:

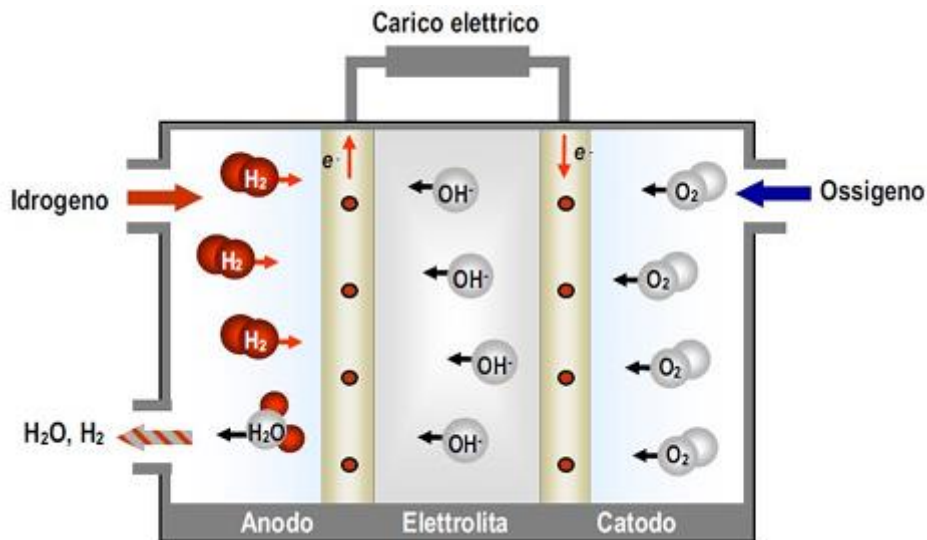
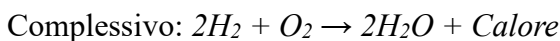
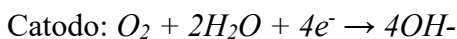


Figura 15: Principio di funzionamento di una AFC

Le reazioni in gioco sono:



La cella alcalina è progettata per funzionare e produrre energia anche a temperatura ambiente, ma il suo punto di massimo output viene raggiunto quando lavora sugli 80°C, poiché temperature inferiori non massimizzerebbero la conducibilità ionica, mentre temperature più alte ne aumenterebbero l'aggressività corrosiva. L'elettrolita quindi, essendo una soluzione, è liquido e questo porta ad alcuni vantaggi:

- Data la circolazione è più facile asportare il calore prodotto dalla reazione esotermica.
- La vita della cella aumenta notevolmente se durante i periodi di inattività viene svuotata dell'elettrolita.
- Nel caso in cui ci sia una diffusione dei gas negli elettrodi, la circolazione dell'elettrolita permette di espellerli velocemente e in sicurezza (senza il pericolo di formare delle miscele esplosive).

I problemi di questa cella invece, a fronte della semplicità di costruzione, sono:

- La necessità di operare con idrogeno e ossigeno puri, infatti non sono tollerate particelle di CO o CO₂, le quali reagendo con l'idrossido di potassio potrebbe dar luogo al carbonato di potassio (K₂CO₃), nocivo per la porosità dell'elettrolita

- L'elettrolita alcalino è una soluzione corrosiva, perciò occorrono dei materiali resistenti che conseguentemente aumentano il prezzo della cella.
- L'accensione e lo spegnimento del generatore devono essere fatte seguendo rigide sequenze per evitare l'ostruzione di passaggi tra elettrodi o disuniformità di pressioni.

Celle PEMFC (*Proton Exchange Membrain Fuel Cells*): il protagonista indiscusso di questa cella a combustibile è sicuramente l'elettrolita, costituito da una membrana semi-permeabile che funge da isolante per gli elettroni e da conduttore per gli ioni di idrogeno. Generalmente è realizzato con un polimero di perfluorocarburo solforato acido (Nafion), anche se molto costoso (ca 500\$ per metro quadro). Nonostante un punto di funzionamento sugli 80-90°C che dimostrano una buona resistenza al calore, e un'elevata stabilità chimica dovuta a una catena idrocarburica clorurata che funge da supporto, questo tipo di membrana presenta dei problemi:

- Vi è una parziale diffusione di O₂ e H₂ non ionizzati all'interno della membrana attraverso gli stessi pori di diffusione. Questo causa una perdita di corrente con conseguente abbassamento del rendimento di cella.
- Gli ioni di idrogeno che si formano nell'anodo sono fortemente idratati e si spostano attraverso la membrana dall'anodo al catodo. Due sono i problemi che ne conseguono: primo, il trasferimento di acqua crea una zona secca della membrana vicino all'anodo aumentandone la resistenza; secondo, l'accumularsi dell'acqua nella zona del catodo a causa della riduzione che impedisce al gas di reagire con la dovuta rapidità. Occorre implementare sistemi di aggiunta di acqua all'anodo e di rimozione al catodo. In ogni caso è fondamentale mantenere ben idratata la membrana poiché al diminuire del contenuto di acqua aumenterebbe la sua resistività e quindi la temperatura di funzionamento. Ciò provocherebbe una diminuzione dell'efficienza della cella e un danneggiamento irreversibile della membrana stessa.
- È importante che non sia presente del CO nei gas reagenti onde evitare un avvelenamento dei catalizzatori.
- Gli elettrodi e la membrana risultano ancora essere le parti più costose della cella.

Ad ogni modo gli enti continuano comunque a investire sulla ricerca e sullo sviluppo delle PEM, grazie a dei vantaggi che le contraddistinguono:

- Il contenuto della CO₂ nell'aria in ingresso è ininfluenza in quanto non è presente un elettrolita alcalino.
- L'unico liquido presente è l'acqua, il che esclude problemi di corrosione.

- Le densità di corrente raggiungibili sono elevate. Ciò permette di costruire celle leggere e compatte (elevata potenza specifica) e di affrontare avvii e variazioni di carico veloci.

Le reazioni coinvolte in una PEM sono:

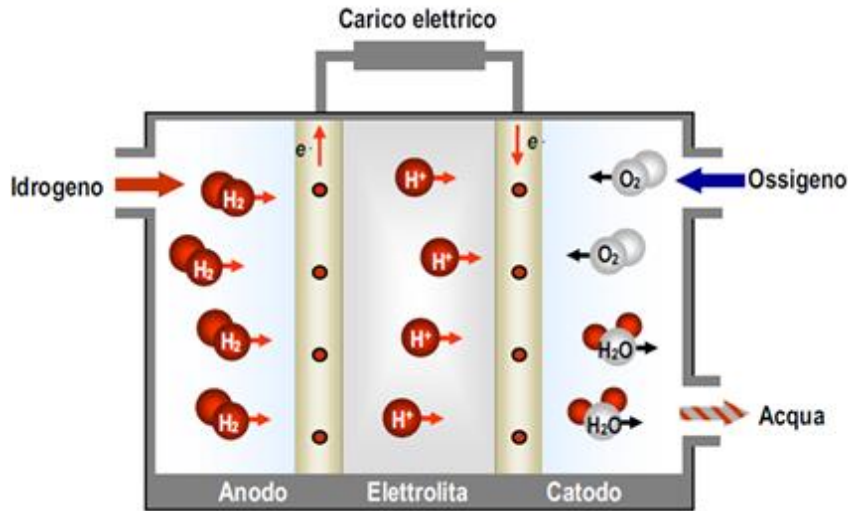
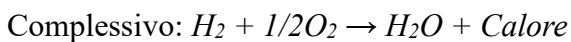
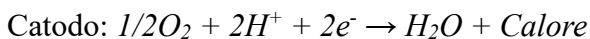
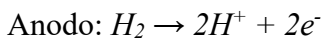


Figura 16: Principio di funzionamento di una PEM



Riguardo alcune particolarità sull'elettrodo, esso è costituito da un leggero film da 5-50 μm che funge da supporto al catalizzatore in platino misto a polvere di carbone (Pt-C), il quale ha il compito di migliorare la conduzione ionica tra lo strato catalitico e la membrana polimerica, velocizzando la reazione. La membrana assume quindi la duplice funzione di elettrolita e di separatore meccanico dei gas nella cella, con lo spessore totale che oscilla tra i 100 e i 300 μm a seconda delle tecnologie. Inoltre le facce esterne degli elettrodi sono rese idrorepellenti mediante un rivestimento in Teflon in modo da facilitare la diffusione dei gas verso gli elettrodi e mantenendo l'acqua a contatto della membrana. A proposito dell'acqua, essa ha un'influenza sull'efficienza della cella, pertanto è necessario che questa non evapori troppo in fretta, così da idratare sufficientemente la membrana durante il funzionamento. Questo impone anche dei limiti sulle temperature di esercizio che solitamente sono mantenute sugli 80-85°C, non superando mai i 120°C in pressione, il che a sua volta limita il rendimento della PEM. Altri fattori che influenzano le prestazioni della cella sono la composizione del gas ossidante (ossigeno o aria) al catodo e la sua pressione. In Figura 17 sono riportate delle curve di funzionamento in funzione di temperatura e pressione che mostrano

chiaramente come le migliori prestazioni si hanno quando il gas ossidante è l'ossigeno e quando temperatura e pressione sono massime.

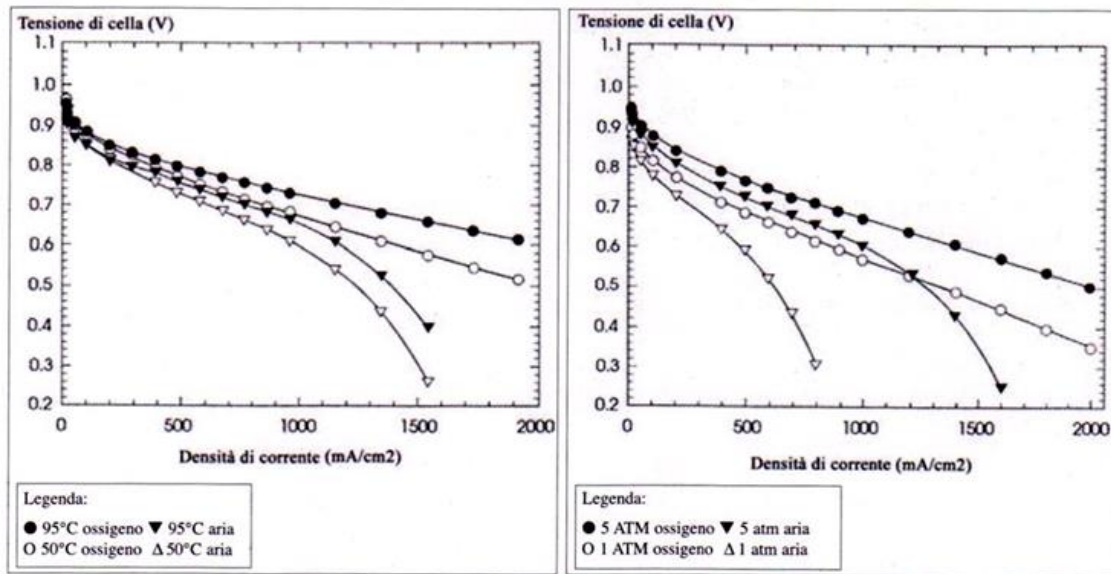


Figura 17: Curve di polarizzazione in funzione di temperatura e pressione

Allo stesso tempo anche la presenza del CO comporta delle variazioni prestazionali della cella (Fig.18). Come detto poco fa, occorre eliminare quanto più possibile il contenuto di monossido di carbonio dal gas riformato.

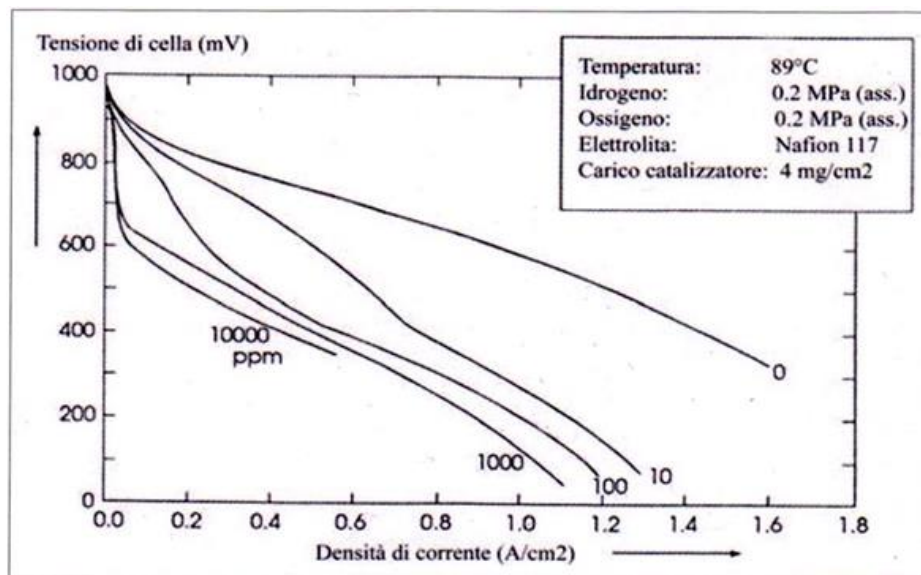


Figura 18: Curva di polarizzazione in funzione della concentrazione di CO

Ultimamente questa tipologia di cella a combustibile sta riscontrando un interesse sempre maggiore, i prezzi restano ancora elevati a causa del costo della membrana, ma la lunga durata di vita e i vantaggi sopra descritti, ne fanno un'applicazione ideale per l'automotive. Una prima alternativa di utilizzo in

questo settore è un sistema ibrido dotato un motore elettrico e di una PEM, accoppiata con delle batterie. In questo caso è possibile integrare anche un sistema di recupero dell'energia in frenata, che porterebbe a un rendimento complessivo del 45%. Una seconda alternativa è un sistema identico al precedente, ma senza l'uso di batterie. Il più grande problema delle automobili alimentate a *fuel cell* non è tanto il costo, ma la difficoltà di stoccaggio dell'idrogeno. Tuttavia, è comunque previsto un aumento della densità di potenza e della potenza specifica delle PEM e che nei prossimi dieci anni ci sia un calo di circa il 70% dei prezzi, arrivando a 30\$/kW.

Celle DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*): sono celle a combustibile che funzionano con una soluzione molto diluita di acqua e metanolo (CH_3OH), mentre l'elettrolita può essere alcalino (AFC) o solido polimerico (come quello delle PEM), anche se quest'ultimo è ancora oggetto di ricerca. Il metanolo in ingresso all'anodo reagisce parzialmente con l'acqua producendo CO_2 e ioni H^+ , facilitati dalla presenza di catalizzatori in leghe di platino-rutenio (Pt-Ru). Al catodo, elettrodo simile a quello di una PEM con il platino come catalizzatore, l'ossigeno reagisce con gli ioni dell'idrogeno e gli elettroni per formare acqua.

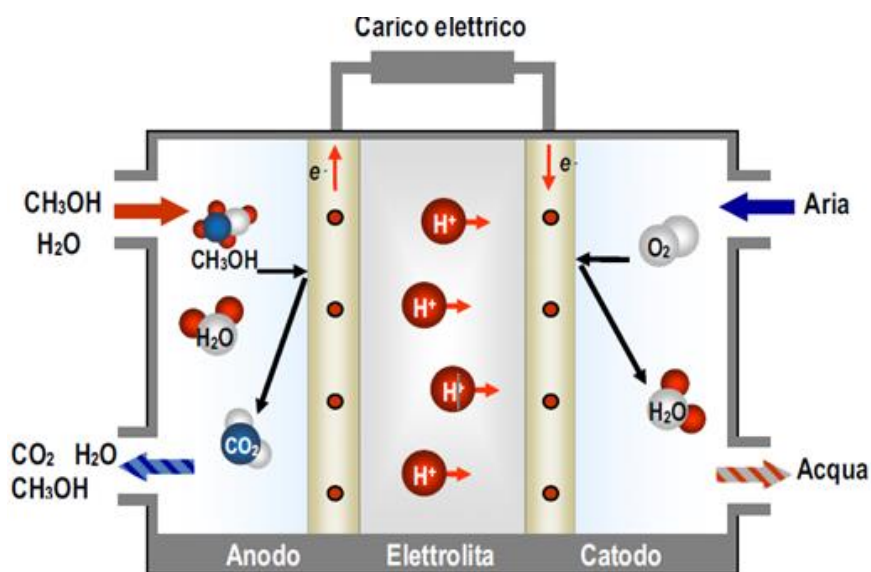
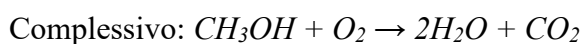
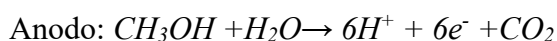


Figura 19: Principio di funzionamento di una DMFC

Le reazioni che partecipano sono:



Dato che il *reforming* completo del metanolo necessita di una temperatura intorno ai 300°C, la reazione sviluppa poco idrogeno e quindi il rendimento complessivo è basso, ma in confronto a una batteria a ioni di litio, rimane comunque competitiva come efficienza, grazie anche al vantaggio maggiore di avere delle ricariche più durature ed eseguibili istantaneamente con una bomboletta di metanolo. Da un punto di vista delle applicazioni veicolari le DMFC presentano un enorme vantaggio, ovvero che utilizzano un combustibile liquido, quindi non sarebbe necessario un *reformer* a bordo o una nuova infrastruttura per la distribuzione dell'idrogeno. Tuttavia, nonostante al giorno d'oggi si siano ottenute le stesse performance in termini di densità di potenza, con aria come gas in ingresso e con temperatura e pressione non elevate (80°C; 1,5 bar), tali celle devono essere migliorate ulteriormente se si vogliono diminuire i costi e rendere le DMFC un'alternativa valida nel settore dei trasporti. In particolare, c'è bisogno di un nuovo tipo di membrana polimerica che riduca la permeazione del metanolo al suo interno, poiché questo comporta degli effetti nocivi per la cella: cortocircuito della cella diminuendo il rendimento di trasformazione, avvelenamento del catodo riducendo il suo potenziale e quindi la tensione totale ai capi degli elettrodi, accorciamento della vita.

Le celle a combustibile che rientrano nella categoria di **media e alta temperatura** sono quelle che arrivano ad operare con temperature fino ai 1000°C, ben oltre i limiti d'esercizio delle scorse *fuel cell*. Produrre energia con queste condizioni operative porta sì ad avere una maggiore densità di potenza e quindi rendimenti maggiori, ma espone maggiormente a rischi come la corrosione, la sinterizzazione e perdite di elettrolita per evaporazione.

Celle PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*): sfruttano come elettrolita una soluzione concentrata di acido fosforico (H_3PO_4) mantenuto in una matrice di carburo di silicio. Esso funge da conduttore per gli ioni H^+ per temperature superiori a 150°C. Le reazioni che si svolgono all'interno di una PAFC sono analoghe a quelle della PEM:

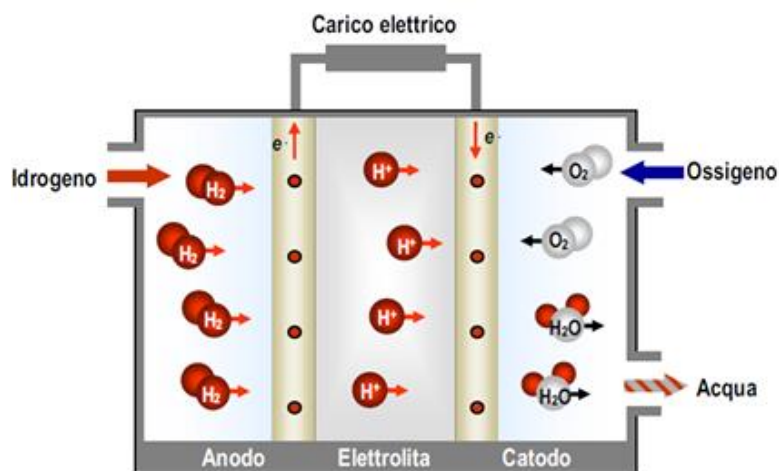


Figura 20: Principio di funzionamento di una PAFC

Anodo: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

Catodo: $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O + Calore$

Complessivo: $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O + Calore$

Gli elettrodi sono costituiti da uno strato di grafite, formato da carbonio legato con PTFE e attivato da piccolissime particelle di catalizzatore in platino. L'anodo, la matrice contenente l'elettrolita e il catodo sono intervallati dai piatti bipolari che consentono di collegare in serie le celle a formare lo stack. I piatti sono anch'essi interamente in grafite, garantendo la giusta resistenza alla corrosione, ma l'utilizzo di questi materiali fa salire il costo e perciò si stanno studiando materiali alternativi. Questa configurazione degli elettrodi porta comunque a delle problematiche: il carbonio al catodo tende ad ossidarsi e a consumarsi, in misura maggiore all'aumentare del potenziale (valore limite 0,8 V), di conseguenza devono essere evitati funzionamenti a bassa densità di corrente o a vuoto che porterebbero a tensioni troppo alte.

In generale i vantaggi di questa tecnologia sono:

- Completa tolleranza alla CO₂, poiché quest'ultima non partecipa alle reazioni all'interno della cella.
- Tolleranza al CO decisamente maggiore rispetto a quella delle PEM (fino all'1% del gas in ingresso).
- Temperatura fino ai 200-210°C durante il normale funzionamento, comportando una maggiore velocità di reazione, minori perdite di polarizzazione e quindi un rendimento maggiore (oltre che un minor consumo di platino e riduzione dei costi). Un ulteriore aumento di temperatura però (oltre i 220°C) causerebbe un elevato livello di corrosione, perdite di elettrolita per evaporazione e conseguentemente una diminuzione della vita media prevista.
- L'elevata temperatura consente un recupero di calore di raffreddamento della cella. Col raffreddamento ad acqua ad esempio, vi sono due livelli termici da poter sfruttare: per mettere a disposizione vapore/acqua pressurizzata oppure per riscaldare acqua per usi sanitari.

Gli svantaggi invece, sono:

- Dato il funzionamento in pressione della cella, si hanno complicazioni e dispendi energetici per alimentare compressori e pompe.
- A causa del drogaggio dell'elettrolita, queste celle subiscono un calo della potenza del 2% annuo.

- Al catodo l'acqua prodotta, attraversando lo strato poroso e fuoriuscendo assieme ai gas di scarico del catodo stesso, può portare con sé una parte di acido.
- Necessario mantenere la PAFC a una temperatura sempre maggiore di 45°C, anche quando non è in funzione, poiché l'acido fosforico puro solidifica a 42,4°C.
- Il raffreddamento può avvenire con acqua o aria. Quello ad acqua è molto efficiente e non richiede grandi potenze ausiliarie, non penalizzando molto il rendimento, ma l'acqua deve essere trattata per evitare che corrosioni e incrostazioni causino il surriscaldamento della cella. Ciò aumenta sia i costi iniziali che di esercizio dell'impianto, risultando quindi giustificato solo per impianti di grossa potenza. Il raffreddamento ad aria è più semplice e meno costoso, ma richiede grandi portate e elevate potenze per la circolazione dell'aria stessa con conseguente riduzione del rendimento globale.

All'aumentare di temperatura e pressione si ha un aumento delle prestazioni della cella. Allo stesso tempo un aumento del coefficiente di utilizzazione dei gas U e una diminuzione della loro concentrazione in ingresso, provocano un abbassamento delle performance. Inoltre, l'uso di aria invece che ossigeno puro provoca un calo di circa tre volte della densità di corrente a parità di potenziale, ma contemporaneamente l'uso maggiore di ossigeno porta a un aumento delle perdite per polarizzazione al catodo. Anche le impurità presenti nei reagenti possono influire negativamente sul rendimento delle PAFC: oltre al già citato CO, occorre limitare anche la presenza di zolfo all'anodo e di molecole di ammoniaca in ingresso allo stack che rallenterebbero la riduzione dell'ossigeno. Il sistema PAFC è facilmente sfruttabile per un'eventuale cogenerazione. Un'ipotesi di utilizzo di questa tecnologia può essere la produzione distribuita, ovvero installare il prodotto direttamente nell'abitazione dell'utilizzatore finale per generare elettricità e calore da riutilizzare in loco, prelevando gas naturale dalla rete. Soluzioni come queste, poco rumorose e molto rispettose dell'ambiente, permetterebbero di alzare notevolmente i rendimenti dell'intero ciclo energetico fino a valori del 65%, inoltre nel caso in cui il carico richiesto non sia massimo, la potenza in eccesso può essere iniettata direttamente in rete.

Celle MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*): usano come elettrolita una miscela fusa di sali di carbonato trattenuta in una matrice porosa di litio-alluminio. La composizione può variare da modello a modello, ma solitamente vengono sfruttate miscele di carbonati di litio o potassio. Le MCFC lavorano ad alta temperatura (circa 650°C) per mantenere il carbonato allo stato fuso e permettere quindi la conduzione di ioni, inoltre in questo modo gli elettrodi non necessitano di catalizzatori. Per l'anodo viene usato nichel con basse percentuali di cromo, mentre per il catodo si utilizza ossido di nichel poroso con aggiunte del 1-2% di litio. Le reazioni in gioco sono:

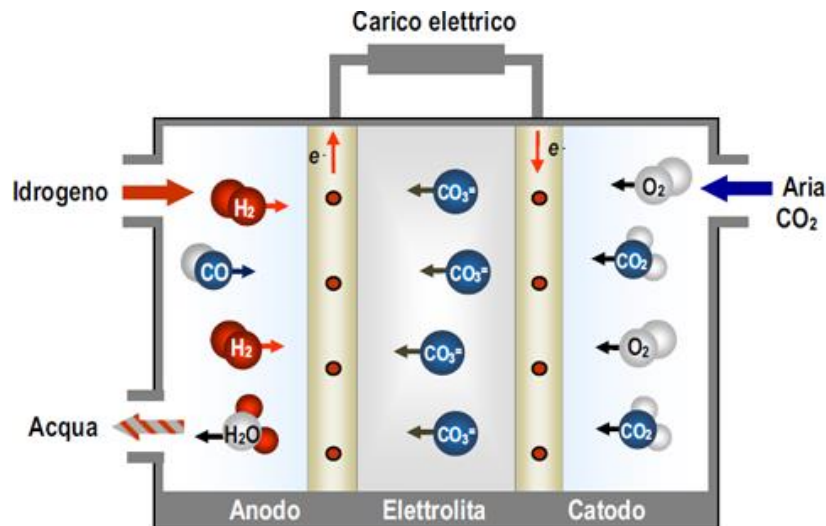
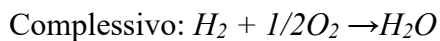
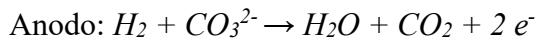


Figura 21: Principio di funzionamento di una MCFC



Nell'anodo, l'idrogeno reagisce con gli ioni di carbonato provenienti dall'elettrolita producendo acqua e anidride carbonica, depositando gli elettroni sull'elettrodo. Il catodo invece, viene irrorato con la CO_2 (proveniente anche dall'anodo) che si combina con gli elettroni e l'ossigeno formando ioni di carbonato (CO_3^{2-}). L'alta temperatura di esercizio comporta notevoli vantaggi poiché non solo è possibile raggiungere rendimenti elevati, ma anche di avere una maggiore flessibilità nell'uso dei combustibili: la presenza di CO nel gas reagente non è causa di problematiche; infatti, esso tende a ossidarsi con l'acqua formando ulteriore combustibile.



Esistono anche sistemi che eseguono il reforming del metano internamente, sfruttando il solo effetto catalizzante del nichel:



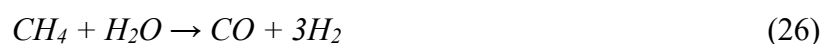
Come si può notare dalle due reazioni precedenti (24 e 25), l'acqua serve a favorire questi due processi. Nel caso di impiego del metano come reagente, è importante specificare che, per ottenere delle alte percentuali di conversione del gas alle temperature di una MCFC, è necessario utilizzare un sistema non pressurizzato. Dal punto di vista prestazionale, attualmente quelle celle a combustibile raggiungono rendimenti pari al 43% con un decremento di circa lo 0,4% ogni 1000 h di funzionamento. L'elevata temperatura permette di avere del calore di scarto da poter riutilizzare in un

sistema a gas o a vapore, facendo salire il rendimento fino a un 65%. Per contro l'alta temperatura aumenta i problemi di corrosione, stabilità dei materiali e vita utile della cella, la quale non risulta essere particolarmente lunga e di fatti questo aspetto rappresenta il secondo ostacolo a questa tecnologia.

Le **celle SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)** verranno descritte approfonditamente nel prossimo sottocapitolo, in quanto per lo studio sperimentale riportato in tesi è stata scelta questa tipologia di cella a combustibile, in modo da generare energia elettrica sfruttando l'idrogeno prodotto a valle dell'impianto studiato.

3.3 Celle SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*)

Le celle a combustibile ad ossidi solidi (SOFC) sfruttano come elettrolita un materiale ceramico, il quale elimina i problemi di corrosione legati alle celle con elettrolita liquido, facilitando la gestione della cella stessa [19]. Essendo solido, l'elettrolita ceramico per avere una buona conducibilità ionica, deve lavorare a temperature molto alte (800-1000°C), che permettono di poter effettuare un reforming all'interno della cella a vantaggio del rendimento. Inoltre, le alte temperature facilitano la ionizzazione dell'idrogeno rendendo inutile l'impiego di catalizzatori costosi per velocizzare la reazione. Non è necessario compiere lo shift reforming del CO in CO₂ in quanto esso non costituisce un agente avvelenante, ma bensì un combustibile. Si può quindi pensare di alimentare la cella direttamente con il metano, facendolo reagire poi con il vapore sviluppato dalla SOFC:



Per riassumere la tolleranza della SOFC verso le impurità, si osservi quanto segue:

Specie gassose	Effetti
H ₂	Combustibile
CO	Combustibile
CH ₄	Combustibile (se riformato internamente o inerte)
CO ₂ e H ₂ O	Inerte
Composti dello zolfo	Avvelenante (se > 1 ppm)

Tabella 2: Tolleranze della SOFC alle impurità

Il materiale utilizzato come elettrolita è un ossido di zirconio stabilizzato con ossido di ittrio. L'anodo è un cermet a base di nichel o ossido di zirconio al cobalto. Un cermet non è altro che un materiale

metallico-ceramico ottenuto per sinterizzazione di miscele di polveri di materiali ceramici e metalli o per infiltrazione di metalli fusi in un materiale ceramico. Il catodo invece, è composto da manganite di lantanio drogata con stronzio. Le connessioni tra le varie celle sono realizzate in cromite drogata al lantanio, un materiale che fa da ostacolo ai gas che fluiscono e un buon conduttore elettronico.

Le reazioni chimiche in una SOFC sono:

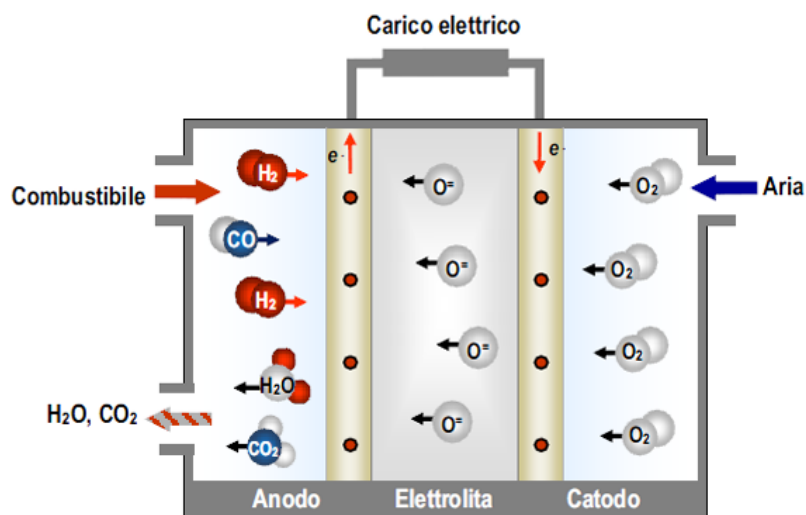
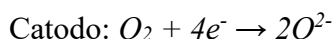
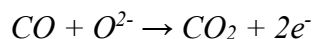
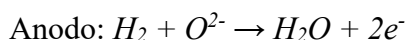


Figura 22: Principio di funzionamento di una SOFC



Il rendimento delle celle SOFC attualmente è di circa il 45%, ma se si pensa di unire questa tecnologia a un ciclo combinato gas-vapore, esso può arrivare anche al 70%. L'alta temperatura, anche se negli altri modelli descritti risultava essere vantaggiosa, qui costituisce il maggior svantaggio a causa di limiti strutturali e di durata della cella connessi alla stabilità chimica dei materiali, alla conduttività conseguibile e alla compatibilità termomeccanica tra le varie parti, in relazione ai diversi coefficienti di dilatazione termica. Proprio per questo motivo, l'obiettivo primario della ricerca riguardante le SOFC è trovare dei materiali che permettano un funzionamento migliore a 1000°C o che permettano un funzionamento della cella a temperature inferiori (600-800°C).

Nel campo delle industrie molte aziende sono interessate alle SOFC e allo sviluppo della loro tecnologia. Una delle maggiori aziende che se ne occupa, è la Siemens Energy che da oltre 40 anni sta sviluppando la tecnologia delle celle tubolari, configurazione più diffusa delle SOFC al giorno d'oggi di cui Siemens è leader mondiale.

Solitamente i vari tubi vengono collegati tra loro in parallelo per formare un modulo di potenza. Tale configurazione si presenta quindi con l'aver il passaggio del combustibile all'esterno della cella tubolare, mentre il gas ossidante passa attraverso un condotto centrato all'interno della stessa che si estende fino all'estremità chiusa della cella. In questo modo si ha il flusso ossidante che scorre in equicorrente con il combustibile (Fig.23):

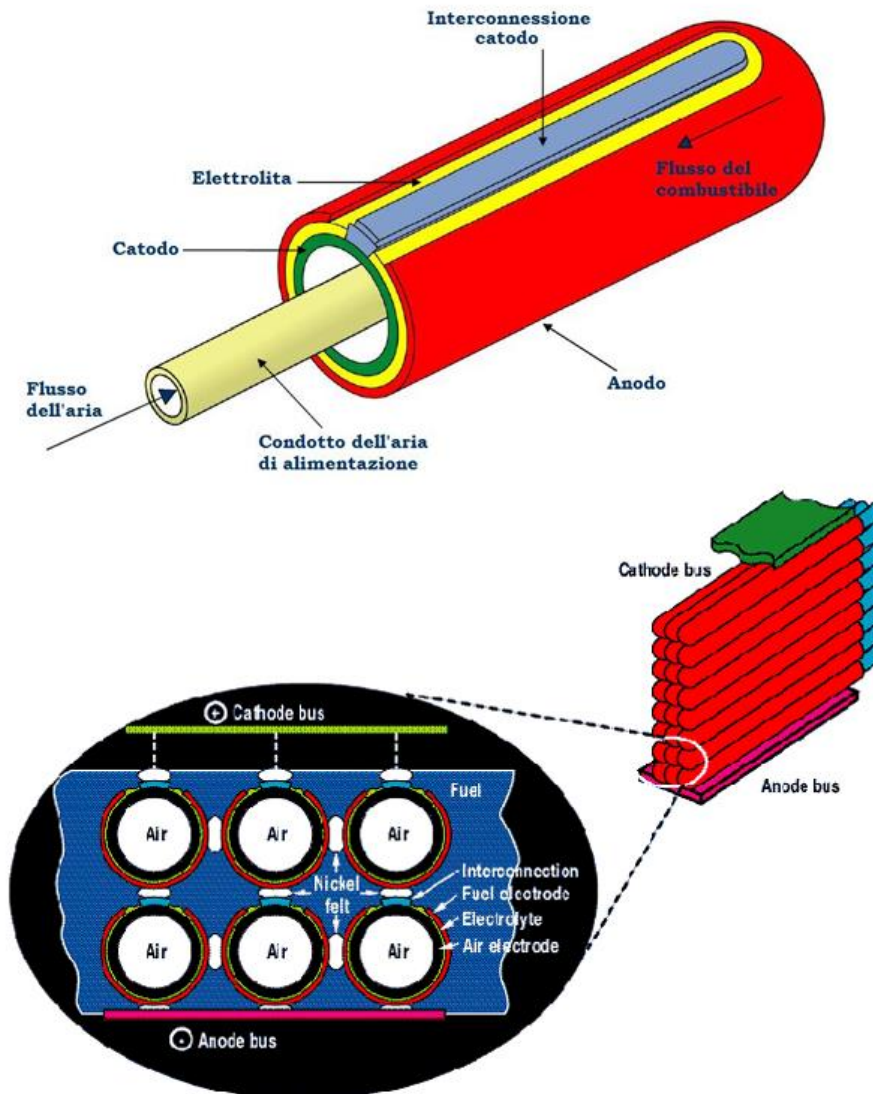


Figura 23: Schema SOFC tubolare di Siemens

Purtroppo, queste tecnologie soffrono per i costi ancora elevati di produzione e che difficilmente si ridurranno dati gli attuali processi complessi di produzione. Pertanto, si sta lavorando allo sviluppo di tecnologie differenti che garantiscano delle efficienze di conversione (diminuendo le resistenze elettriche al passaggio di elettroni e ioni) e densità di potenza maggiori (minori spazi vuoti tra le singole celle), come le HPD (*High Power Density*), oppure tecnologie con un'area attiva di cella

ancora maggiore a parità di lunghezza, come le configurazioni Delta. Di seguito viene riportato un confronto delle diverse tecnologie in commercio e le varie specifiche che le contraddistinguono:

Geometria	Lunghezza (cm)	Area attiva (cm ²)	Densità di potenza per cella (W)
Cilindrica	150	830	190
HPD5	75	890	250
HPD10	75	810	295
Delta-9	75	1160	410
Delta-8	100	2250	1000 (stimata)

Figura 24: Confronto tecnologie SOFC

Sempre relativo alla Siemens – Westinghouse e ad un altro esempio di possibili applicazioni delle celle a combustibile ad ossidi solidi, vi è un impianto installato ad Irvine, California, in cui si ha l'accoppiamento di una microturbina allo scarico di una SOFC, per aumentare il rendimento elettrico. Il funzionamento dell'impianto si presenta in questo modo: i gas esausti ad alta temperatura (circa 800°C) in uscita dallo stack espandono in turbina, la quale genera energia elettrica addizionale e contemporaneamente trascina il compressore che comprime l'aria in ingresso alla *fuel cell*. Prima di entrare nel generatore SOFC, aria e gas naturale vengono preriscaldati sfruttando i gas di scarico della turbina che, a valle della sezione di preriscaldamento, hanno una temperatura di 200 °C, sufficiente per un'eventuale produzione di acqua calda.

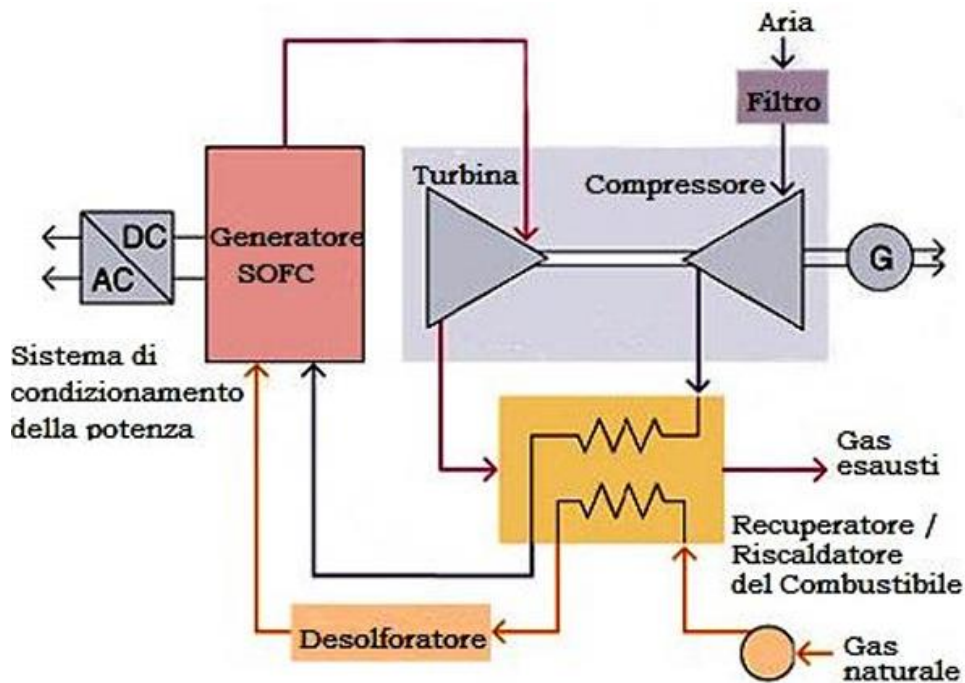


Figura 25: Layout del sistema Siemens SOFC + microturbina

Il sistema ibrido produce 220 kW di potenza elettrica in uscita, di cui 200 kW derivano dalla cella e i 20 kW restanti dalla microturbina. Il rendimento è del 55%, ma in futuro si pensa di arrivare al 60-70%.

3.3.1 SOFC SolydEra applicata allo studio di tesi

L'elaborato di tesi si basa sullo studio di un impianto che produce idrogeno e potenza elettrica dalla combustione di alluminio con acqua. L'analisi prevede la costruzione di un modello del sistema in esame, simulando le varie condizioni operative e confrontando le prestazioni ottenute nei diversi casi e configurazioni. Il focus principale dell'elaborato è incentrato sull'accoppiamento di tale impianto a una cella a combustibile ad ossidi solidi, in modo da poter sfruttare anche il contributo energetico dell'idrogeno generando ulteriore potenza elettrica e dando vita a un vero e proprio sistema cogenerativo. In particolare in questo lavoro di tesi, per poter esaminare al meglio i dati e i risultati delle simulazioni, è stato scelto come modello di riferimento la cella a combustibile SOFC G8 Stack dell'azienda SolydEra [15].

SolydEra è un'azienda italiana composta da un gruppo integrato di team e filiali internazionali, leader nel campo della tecnologia e della produzione di ossidi solidi. Come obiettivo ha quello di diventare il primo fornitore in Europa di stack e moduli di celle ad Ossidi Solidi per la generazione di energia elettrica e dell'elettrolisi, per la vendita di stack e sottosistemi standardizzati in entrambi i mercati, contribuendo a fornire soluzioni tecnologiche strategiche per la decarbonizzazione.

Come detto, il modello di riferimento preso per poter svolgere le analisi descritte in tesi è la SOFC G8 Stack, un prodotto che ha una doppia funzionalità: come SOFC e come SOEC. Per questioni di studio sono state prese in esame solo le specifiche riguardanti la *fuel cell*, tralasciando quelle relative alla modalità di funzionamento come elettrolizzatore (SOEC).

Physical data

Stack	G8
Number of cells	70 repeating elements
Size (w-h-d)	184 mm x 299 mm (excluding compression system) x 250 mm
Weight	31.5 kg
Fuels	H2, reformat of natural gas, biogas, reformat of LPG, ammonia

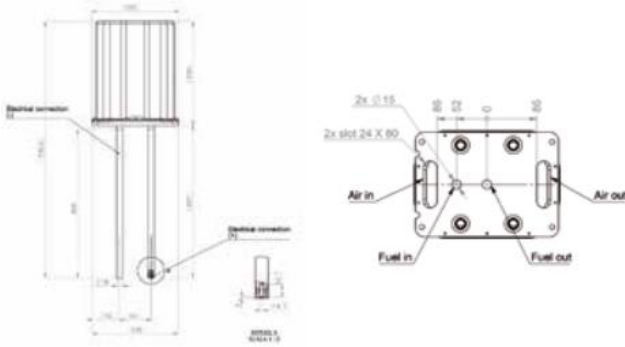


Figura 26: SOFC G8 Stack con i dati fisici

Questo tipo di cella a combustibile è composta da uno stack di 70 celle diverse, con una forma relativamente compatta e non troppo pesante. Come si può notare dai dati fisici presenti in Fig.26 questa SOFC può usufruire di combustibili diversi oltre all'idrogeno come gas naturale, biogas o ammoniaca, anche se ai fini dello studio fatto in questo elaborato si è tenuto conto solo del funzionamento ad idrogeno. Di seguito vengono riportate le specifiche tecniche del modello, essenziali per poter formulare delle ipotesi e svolgere tutti i calcoli relativi alla SOFC:

Performance data

Rated Power	1,7 kW
Max. Power	1,8 kW
Efficiency in SOFC: > 60% in SMR	
Fuel utilization (SOFC): up to 83%	
Nominal current (SOFC): 32 A	
Open Circuit Voltage: > 84 V in dry diluted H2	
Voltage under polarization (SOFC): > 55 V	
Operating temperature: 650 - 800°C	
Lifetime (target): 60.000 h	
Degradation 0.2% (efficiency decay per 1000 h at constant power)	

Tabella 3: Specifiche tecniche della SOFC G8 Stack

Come appena spiegato, questa cella lavora con idrogeno ed è anche capace di effettuare un reforming interno del gas naturale fino a un valore del 90%. Tra le aree di interesse e le varie applicazioni in cui è possibile trovare questo tipo di tecnologia si ricordano elettrolizzatori, sistemi reversibili e, essendo una *fuel cell* ad alta temperatura, anche la generazione stazionaria di energia in cicli combinati (CHP *Combined Heat and Power*) in cui si ottengono energia elettrica ed energia termica in un unico impianto. I principali vantaggi di questa cella sono:

- Un *proprietary design* con sistemi di compressione e connettori di corrente integrati
- Elevata efficienza e durata della vita
- Robustezza e capacità di eseguire cicli termici
- Basse cadute di pressione

Da uno sguardo attento alle performance della G8 in modalità SOFC, si possono notare gli andamenti delle curve di tensione e di potenza al variare della corrente, prendendo come ipotesi una temperatura di esercizio in *fuel cell* di 750°C e una portata di 20 NI/min di idrogeno, il quale è in rapporto 1:9 con l'aria in ingresso con una portata di 180 NI/min. Le curve di polarizzazione ottenute sono state il punto di partenza nell'analisi di questa cella a combustibile e per tutto ciò che è derivato in seguito nella struttura e nell'elaborazione della tesi.

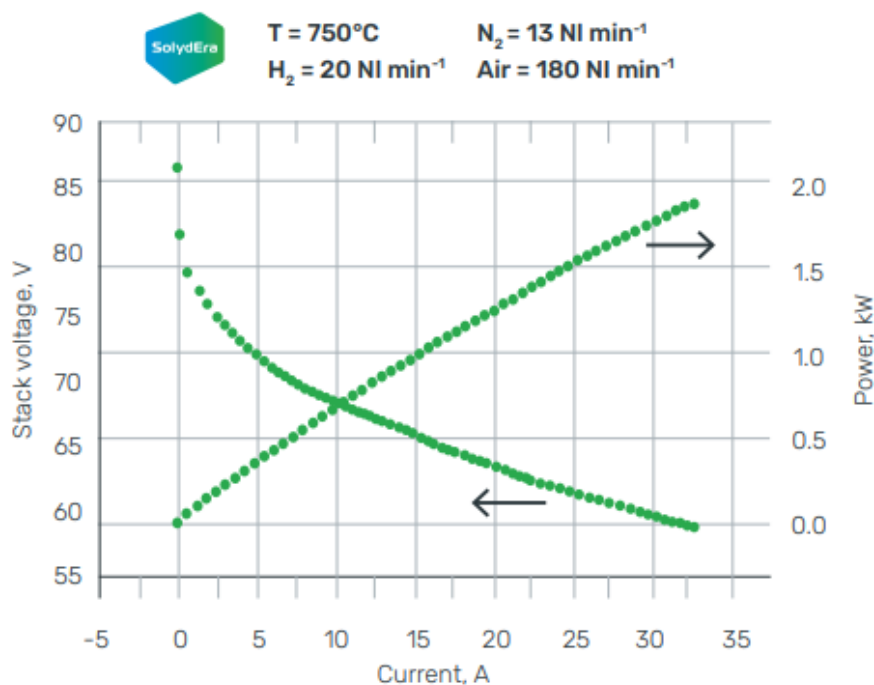


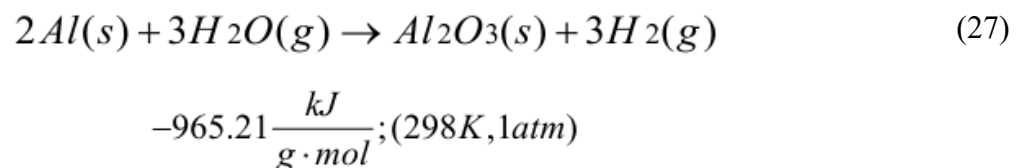
Figura 27: Curve di polarizzazione della SOFC G8 Stack

4. Analisi del prototipo sperimentale Metal-H₂

Ciò che viene presentato in questo capitolo dell'elaborato è un'attenta analisi di un prototipo sperimentale realizzato nei laboratori dell'università di Modena e Reggio Emilia, che simula la combustione dell'alluminio con acqua e che ha come prodotto di uscita l'idrogeno. Alcuni dei risultati ricavati dallo studio di tale sistema, riportati in [16], sono poi stati presi come riferimento per le simulazioni dell'impianto analizzato in tesi. La progettazione e costruzione del prototipo si basano sullo studio di un brevetto di un impianto cogenerativo teorico chiamato QUADRIGEN, presentato in [17].

4.1 Impianto cogenerativo QUADRIGEN

Il sistema cogenerativo QUADRIGEN si fonda sulla reazione chimica spontanea tra particolato di alluminio a contatto con vapor d'acqua:



Le ipotesi di questa reazione è che avvenga in condizioni standard, ovvero a pressione costante (1atm) e a temperatura ambiente (298 K).

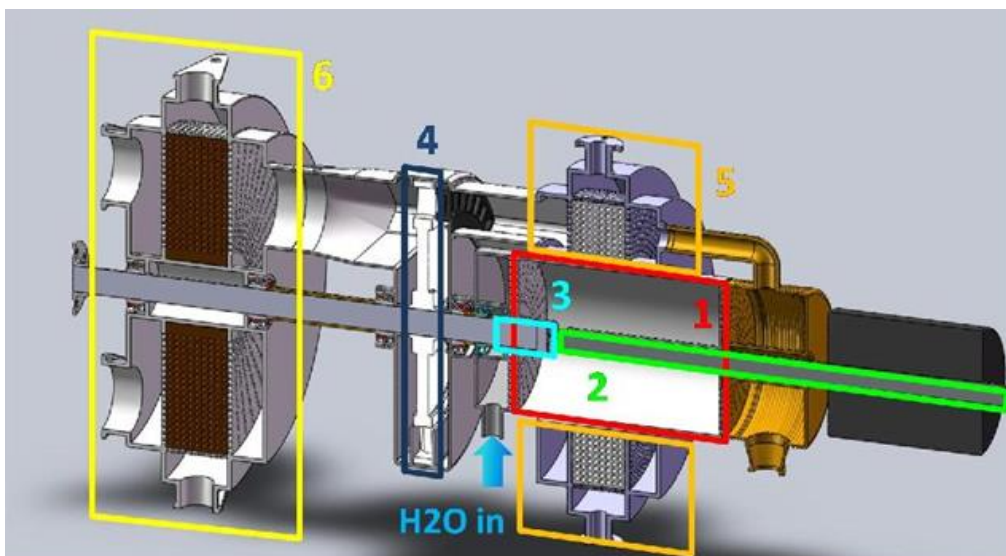


Figura 28: Schema impiantisco del QUADRIGEN

Il modello del brevetto QUADRIGEN, visibile in Figura 28, mostra un sistema potenzialmente in grado di produrre in modo continuo idrogeno, vapore ad alta temperatura, calore e lavoro all'albero della turbina, sfruttando appieno il potere termico fornito dall'ossidazione altamente esotermica dell'alluminio con vapore acqueo. Il sistema è composto dai seguenti componenti:

1. Camera di combustione (o corpo bollitore)
2. Barra di alluminio
3. Utensile
4. Turbina a gas/vapore
5. Scambiatore ad alta pressione
6. Scambiatore a bassa pressione (o condensatore)

Il funzionamento di tale impianto (Fig.29) prevede l'ingresso in concomitanza in camera di combustione di una corrente di acqua allo stato liquido e particolato di alluminio, il quale deriva dalla lavorazione meccanica di una barra di materiale soggetta all'azione di un utensile rotante in modo continuo, direttamente connesso all'albero. L'acqua, immessa all'interno della camera attraverso dei fori disposti attorno all'utensile, ha il compito di regolarizzare e uniformare il flusso delle particelle di alluminio, allontanandole dalla lavorazione meccanica prima del completamento della combustione e assicurando che l'utensile non subisca l'effetto del calore di reazione. Il calore prodotto va poi a vaporizzare l'acqua necessaria alla reazione.

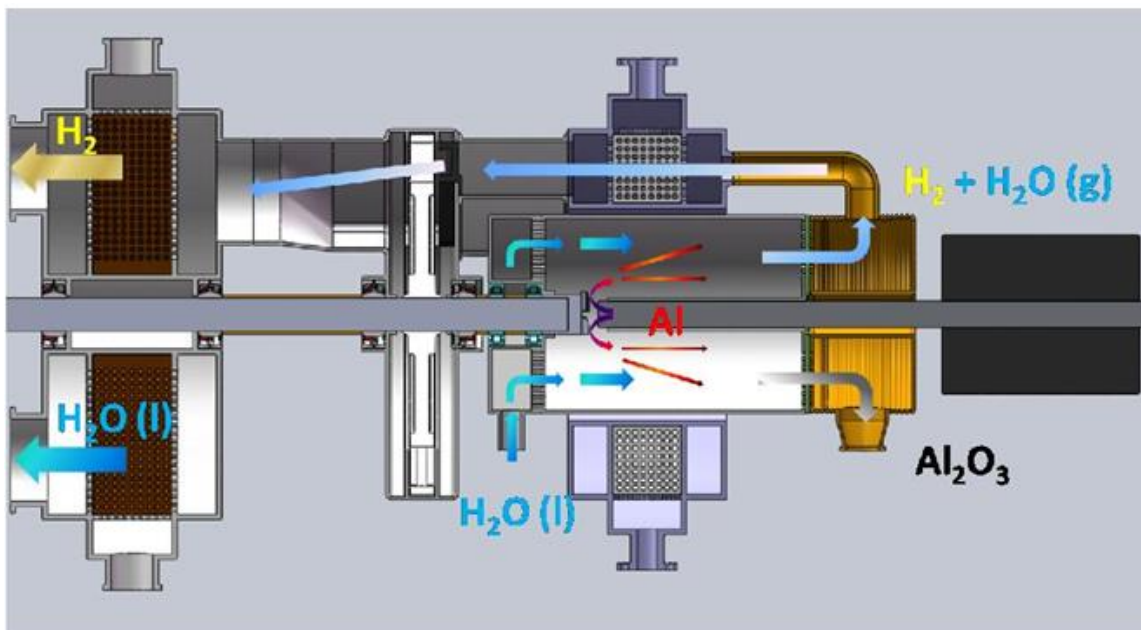


Figura 29: Schema funzionamento del sistema QUADRIGEN

In seguito alla combustione i prodotti di uscita attraversano un volume di “calma” in cui avviene una prima separazione per gravità tra la miscela gassosa ($H_2 + H_2O$) e il sedimento solido, cioè l’allumina, espulso successivamente dall’impianto. In seguito, i fumi vengono convogliati inizialmente in uno scambiatore a miscela (scambiatore ad alta pressione), in cui è possibile controllare la temperatura di ingresso in turbina e quindi regolare la potenza in uscita dal sistema. All'interno della turbina, la miscela di vapore surriscaldato e idrogeno si espande fornendo lavoro per la rotazione dell'albero. Successivamente i prodotti espansi sono indirizzati verso uno scambiatore liquido gas (scambiatore a bassa pressione), il quale, attraverso dell’acqua proveniente dalla torre di raffreddamento dell’impianto, riduce l’umidità assoluta dell’idrogeno e prepara il gas alla fase di essiccazione, separando definitivamente l’idrogeno dall’acqua.

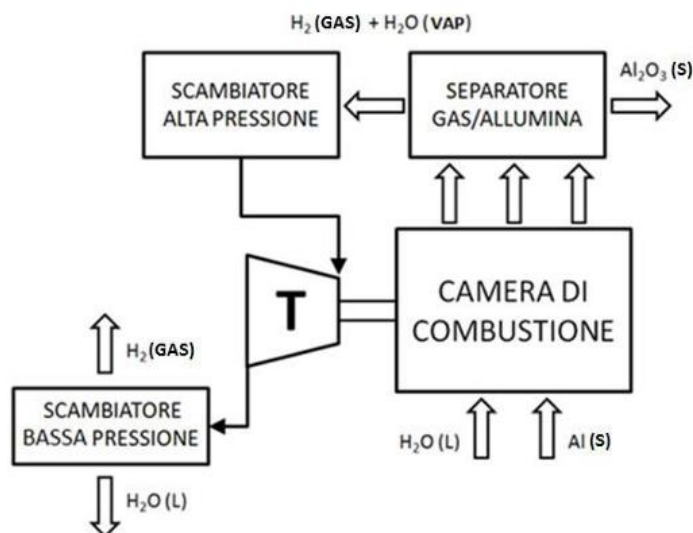


Figura 30: Schema a blocchi della prima configurazione del QUADRIGEN

Per fare in modo che fosse permessa un’effettiva realizzazione a livello industriale di questo tipo di impianto, era necessario far rispettare due requisiti di funzionamento fondamentali: una portata di idrogeno sufficiente a garantire il funzionamento di utenze particolari (ad es. stazioni di rifornimento per l’automotive) e una potenza elettrica in uscita dalla turbina a vapore di almeno 100 kW. Quindi, affinché si raggiungessero le nuove specifiche di funzionamento richieste, sono state apportate delle modifiche all’impianto. Primo tra tutti, è stato scelto un modello di turbina compatibile con le esigenze del sistema e di conseguenza si è deciso di separare il ciclo del vapore dal ciclo di recupero dell’idrogeno, inizialmente concepito come ciclo congiunto. In secondo luogo, per avere una portata di idrogeno in uscita adeguata alle esigenze, l’apparato di post-produzione dei fumi è stato dimensionato in modo tale da garantire un grado di essiccazione finale efficiente. La configurazione finale dell’impianto si presenta quindi come segue. La camera di combustione è costituita

semplicemente da un bruciatore dotato di ugelli da cui fuoriesce la portata di acqua insieme a quella di alluminio. Per questioni di sicurezza, riducendo costi e rischi, la pressione all'interno della camera è stata ipotizzata prossima a quella atmosferica. È importante specificare che, a differenza del primo schema concettuale, si è deciso di polverizzare l'alluminio all'esterno del bruciatore per ovviare a problematiche concernenti la fattibilità della prima configurazione studiata. Per la produzione del particolato si è scoperto che, polverizzando l'alluminio con una dimensione media caratteristica inferiore a $50\ \mu\text{m}$, la velocità di reazione dell'alluminio in acqua è sufficiente affinché la particella venga completamente consumata dalla combustione. In tal modo è possibile prevenire la formazione del film protettivo di ossido, permettendo la combustione completa del particolato in un tempo medio di 20 ms. Sono stati inseriti gli elementi tipici di una caldaia (economizzatore, vaporizzatore e surriscaldatore) per ricavare del vapore surriscaldato da espandere in turbina, ottenendo lavoro ed energia mediante il calore prodotto dalla reazione. In realtà parte del vapore da mandare in turbina viene spillato per essere reintrodotta in camera di combustione, mentre la restante parte viene inizialmente condensata tramite acqua di raffreddamento e infine reindirizzata in turbina dopo un ciclo di vaporizzazione. A valle della turbina il vapore residuo viene raffreddato e condensato attraverso un sistema di scambiatori di calore determinando un aumento dell'efficienza termica. Per quanto riguarda il recupero dell'idrogeno invece, il percorso prevede un ciclone per separarlo dai residui solidi e un sistema di scambiatori che tramite dell'acqua di raffreddamento riducono l'umidità dell'idrogeno fino a un valore del 50% [18].

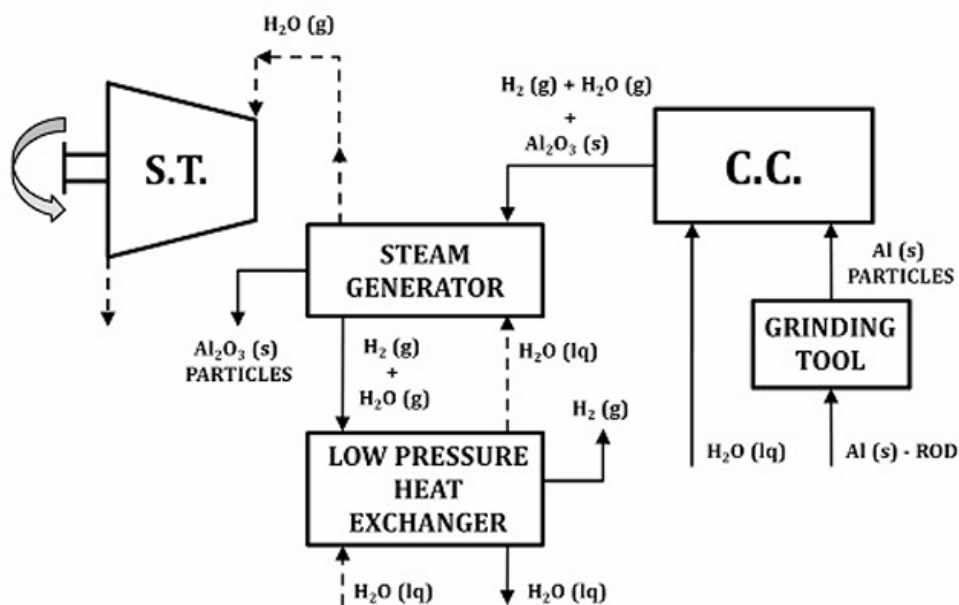


Figura 31: Schema configurazione finale del QUADRIGEN

4.2 Prototipo sperimentale realizzato in laboratorio

Il prototipo realizzato dal DISMI dell'università di Modena e Reggio Emilia differisce per alcuni aspetti dal progetto QUADRIGEN, a causa della volontà di spostare l'attenzione soprattutto verso il componente della camera di combustione, con lo scopo di analizzare i reali comportamenti della reazione e studiarne la cinematica. Diversamente da quanto dichiarato per il sistema QUADRIGEN in cui all'interno della camera di combustione avvenivano diverse operazioni in contemporanea (polverizzazione alluminio, vaporizzazione acqua e reazione $\text{Al-H}_2\text{O}$), in questo impianto sperimentale tali scenari avvengono separatamente in componenti indipendenti, in modo tale da poter avere dei flussi divisi, controllabili e monitorabili nel tempo.

Con il sistema QUADRIGEN era prevista la polverizzazione dell'alluminio mediante un utensile in ambiente inerte, cioè privo di ossigeno, ma in commercio non esiste alcun componente in grado di fare ciò. Pertanto, si è scelto di optare per la fusione dell'alluminio in ambiente privo di ossigeno e pressurizzato con gas inerte come elio o argon. In questo modo è possibile utilizzare sia alluminio primario con una purezza del 99,7% sia dell'alluminio secondario proveniente da materiali di scarto, riciclando dei rottami metallici che mantengono un contributo energetico equivalente al primario. L'impiego di alluminio liquido insieme a materiale da riciclo consente di ridurre sensibilmente l'impatto ambientale, salvaguardando le risorse naturali e riducendo drasticamente i consumi, inoltre dal punto di vista economico ciò comporta un abbattimento notevole dei costi sia della materia prima che del prodotto finale. Tra i vantaggi relativi a questa scelta vi è anche la possibilità di poter variare la portata di alluminio in funzione dei test da effettuare e per di più è possibile adoperare qualunque tipologia e formato di alluminio diversa, da un prodotto finito e lavorato fino a scarti di lavorazione non trattati come trucioli e simili. Al contrario utilizzare delle barre di alluminio da polverizzare tramite lavorazione meccanica comporterebbe l'impiego di un materiale che sia sempre della stessa dimensione, forma e composizione chimica e anzi cambiare tipologia di barra richiederebbe ulteriori modifiche al sistema.

Come detto in precedenza, l'impianto del QUADRIGEN per poter competere a livello industriale ha dovuto subire delle modifiche delle specifiche di funzionamento, che riguardavano la portata di idrogeno e la potenza elettrica in uscita dal sistema. Per ovviare a questo tipo di esigenze, anche per l'apparato sperimentale è stato deciso di scindere la produzione elettrica dalla corrente dell'idrogeno. Però, per far fronte al target di potenza di 100 kW richiesto dalle modifiche, dato che le dimensioni dei componenti sono elevate e la disponibilità di spazio all'interno dei laboratori è ridotta, non è stato possibile realizzare un prototipo in scala 1:1 dell'impianto studiato. In aggiunta, lo studio dei dati del

dimensionamento previsto ha portato a spostare l'attenzione non solo sulla effettiva possibilità di realizzazione dell'impianto, ma anche su un'analisi approfondita dei costi, che tra acquisto e installazione sarebbero cresciuti di molto. A causa di queste varie difficoltà si è scelto di utilizzare dei componenti commerciali, ad eccezione del combustore che, per questa particolare applicazione, è stato realizzato completamente da zero all'interno dei laboratori. Ridurre le dimensioni dell'impianto sia in termini di volume che di energia ha permesso di contenere i costi e di realizzare all'interno del laboratorio un sistema impiantistico per poter studiare la combustione di alluminio con acqua. Basando l'intero sistema in funzione della portata di alluminio, per poter analizzare le differenti condizioni di reazione, i flussi in camera di combustione e l'effetto che l'energia liberata ha sull'efficienza del sistema, è stato creato un impianto dotato dei seguenti componenti:

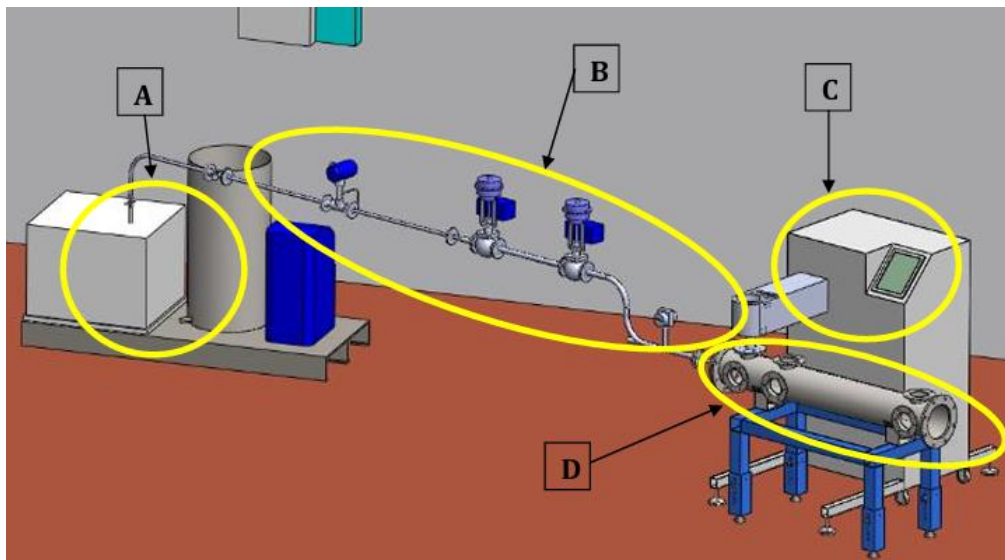


Figura 32: Raffigurazione grafica dello schema dell'impianto sperimentale

- A. Generatore di vapore
- B. Linea vapore con valvole di regolazione
- C. Forno fusorio e iniettore di alluminio liquido
- D. Camera di combustione

L'impianto si presenta con un forno fusorio per l'iniezione di alluminio fuso con una capacità di circa 1 kg, un generatore di vapore con una portata massima tollerabile di almeno 80 kg/h, una linea di vapore dotata di valvole elettro-pneumatiche per la regolazione del flusso e infine una camera di combustione non pressurizzata, dato che il vapore esce dalla linea a pressione atmosferica. Di seguito vengono illustrati con maggior dettaglio i componenti appena elencati.

4.2.1 Forno fusorio e iniettore

Scegliendo un sistema che inietta alluminio liquido in camera di combustione per l'applicazione sperimentale, è stato possibile ottenere la frammentazione dell'alluminio in particelle di 20-50 μm e garantire la combustione completa del materiale a contatto con il flusso di vapore, prevenendo la formazione del film protettivo di ossido (Al_2O_3). In questo modo si è reso più semplice lo studio delle informazioni relative alla cinetica di combustione e alla reazione $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$.

Il forno fusorio (modello TVC12d500) è costituito sostanzialmente da tre elementi principali:

- Generatore ad induzione (TGEN12)
- Sistema di colata ed iniezione (TVC-COL)
- Iniettore su misura

L'apparecchio è dunque un sistema *batch* (non continuo) ed è composto da un crogiolo cilindrico forato in grafite, posto in atmosfera inerte, in cui viene caricato l'alluminio da fondere, e un otturatore che gestisce la chiusura e l'apertura del foro. Il riscaldamento del materiale è garantito dal generatore ad induzione a media frequenza che permette un buon rimescolamento della lega da colare.

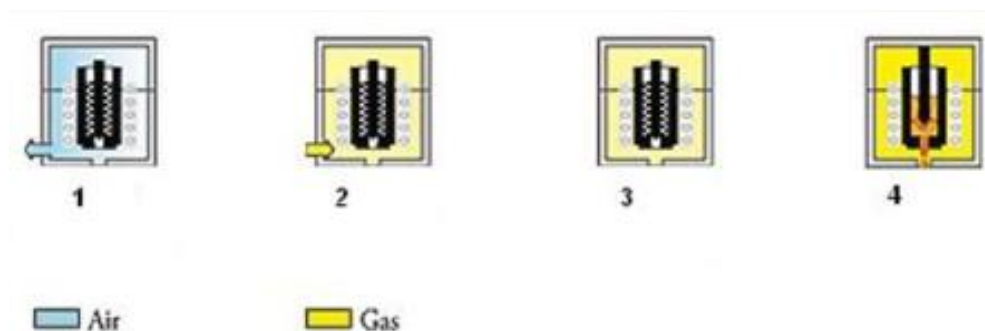


Figura 33: Fasi di funzionamento del forno fusorio

È inoltre possibile regolare la pressione all'interno dell'ambiente e quindi la velocità di iniezione grazie a una camera stagna che riveste il crogiolo, la quale può essere pressurizzata fino a 5 bar. Il funzionamento di questo componente prevede principalmente tre fasi:

- **Lavaggio con gas:** nel momento in cui viene caricato l'alluminio, entra ossigeno. La procedura GWP (*Gas Wash Purge*) rimuove l'ossigeno velocemente e riempie le camere con argon ed elio per la pressurizzazione.

- **Fusione:** il materiale viene fuso e le leghe create si sono termoregolate tramite un controllo delle temperature, misurate con due termocoppie, basato su due set-points di temperatura, quella di omogeneizzazione e quella di colata. Il riscaldamento per induzione elettromagnetica a media frequenza mescola la lega fusa e la porta alla perfetta omogeneità.
- **Iniezione e compressione:** la camera viene portata alla pressione desiderata. Quando l'otturatore si alza, il metallo fluisce velocemente verso la camera di combustione attraverso un apposito iniettore, mantenuto alla stessa temperatura del crogiolo. È importante controllare la velocità di iniezione per evitare turbolenze.

Per quanto riguarda l'iniettore, esso è composto all'altezza dell'ugello da un maggior numero di spire in modo da avere una leggera sovratemperatura e assicurare che non avvenga un'occlusione del foro (ϕ 0.5 mm) da parte dell'alluminio. L'ugello è realizzato in titanio, un materiale molto resistente alla corrosione. Prima di arrivare ad esso però, l'alluminio percorre un prolungamento del crogiolo principale superiore che ha lo scopo di mantenere la temperatura costante durante tutto il processo di iniezione, grazie al sistema di riscaldamento ad induzione, il quale viene regolato a sua volta dalle termocoppie di cui si è parlato poc'anzi. In questo modo è possibile avere il pieno controllo sulla temperatura di iniezione.

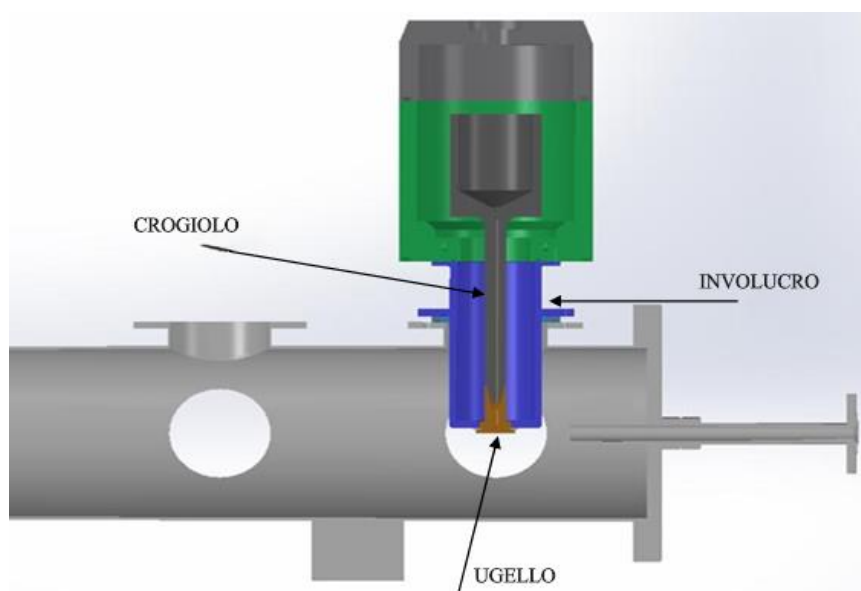


Figura 34: Sezione dell'iniettore

Il dimensionamento dell'iniettore così composto è stato scelto per fare in modo che l'uscita dell'alluminio sia perfettamente perpendicolare all'asse principale del flusso di vapore, permettendo un perfetto incrocio tra le due correnti e garantire la completezza della reazione.

4.2.2 Generatore di vapore e linea vapore

Tenendo conto del fatto che nel sistema QUADRIGEN la corrente d'acqua in ingresso in camera di combustione è allo stato liquido, si ipotizza che il calore generato dalla reazione, data la sua forte esotermicità, sia sufficiente a vaporizzare l'acqua necessaria ad essa. Nel prototipo sperimentale il sistema di generazione del vapore è esterno alla camera di combustione con il vapore che viene introdotto alle condizioni operative ideali nel combustore sotto forma di vapore saturo secco. Per dimensionare il generatore di vapore bisogna definire la portata di vapore da immettere in correlazione alla portata massima di alluminio che il forno fusorio consente di iniettare.

$$\lambda = \frac{\frac{\dot{m}_{H_2O}}{\dot{m}_{Al}}}{\left(\frac{\dot{m}_{H_2O}}{\dot{m}_{Al}}\right)_{stoic}} \quad (28)$$

Definendo λ come rapporto tra comburente (vapore) e combustibile (alluminio) si mette in relazione la quantità totale di acqua che attraversa la camera di combustione con il valore stechiometrico della reazione Al-H₂O. Noto questo parametro è possibile calcolare la quantità di vapore necessaria al variare del λ da un valore di 1 a 3:

λ	\dot{m}_{H_2O} [g/s]
1	10,35
1.25	12,94
1,5	15,53
1,75	18,11
2	20,70
2,25	23,28
2,5	25,87
2,75	28,46
3	31,05

Tabella 4: Portata di H₂O in funzione del λ

Queste specifiche sono state ottenute considerando una portata di alluminio massima e una pressione pari a:

$$\dot{m}_{Al} = 10,35 \text{ g/s}$$

$$p_{Al} = 5 \text{ bar}$$

Il modello del generatore di vapore proviene dalla ditta MAGNABOSCO s.r.l ed il modello è un serie GVE INOX a funzionamento elettrico, con le seguenti caratteristiche tecniche:

Modello	kW	kg/h	kcal/h	bar
GVE 60	60	80	51.600	6

Tabella 5: Specifiche generatore di vapore

Come si può notare la portata massima trattabile del generatore di vapore è pari a 80 kg/h che corrispondono a 22,22 g/s, sufficienti per arrivare alle condizioni di un $\lambda = 2$. Per fare in modo che tutto il range del λ (da 1 a 3) sia rispettato, si può semplicemente abbassare la pressione di alimentazione a 3 bar e avere una portata di alluminio che scende fino a un valore di 6,84 g/s per λ stechiometrico. A questo punto la quantità di acqua richiesto da un $\lambda = 3$ è pari a 20,52 g/s, perfettamente in linea con le caratteristiche del generatore di vapore. I vantaggi che caratterizzano questo componente sono una rapida messa a regime con alto rendimento termico; massima sicurezza d'esercizio, con facilità d'installazione e manovra; ridotte dimensioni d'ingombro.

Il sistema generatore di vapore presenta i seguenti componenti:

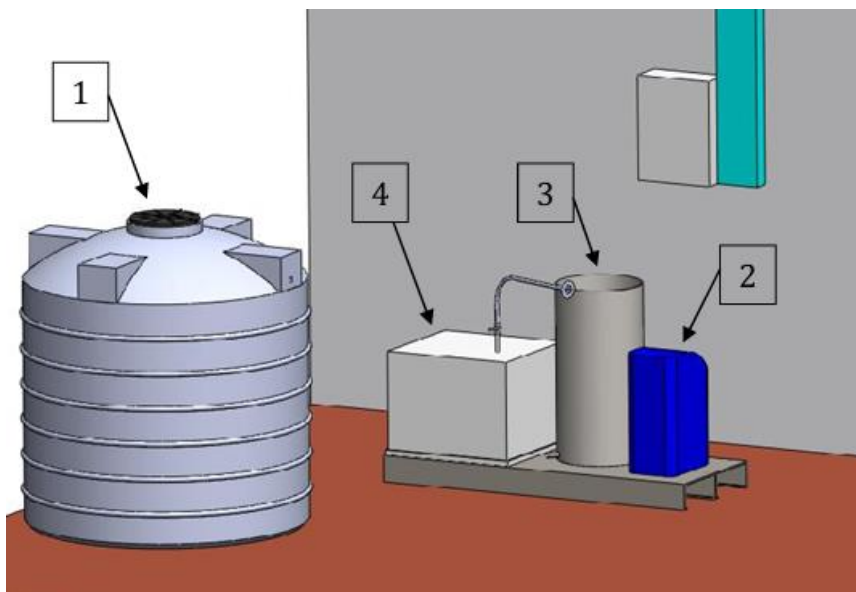


Figura 35: Rappresentazione grafica dello schema del sistema generatore di vapore.

1. Serbatoio per l'acqua di processo
2. Addolcitore per l'acqua di processo
3. Serbatoio di accumulo per l'acqua addolcita
4. Generatore di vapore

Il principio di funzionamento di tale sistema presenta uno schema piuttosto lineare. Una volta riempito il serbatoio con l'acqua di processo e l'addolcitore con gli appositi sali, si aziona la pompa. L'acqua pompata, passando attraverso dei filtri ed entrando in contatto con i sali che ne riducono la durezza, ovvero il suo contenuto di sali alcalino-terrosi, arriva al serbatoio di accumulo pulita e priva di sostanze in sospensione. Il generatore di vapore preleva l'acqua dal serbatoio e riempie la sua camera interna, all'interno della quale si trovano due resistenze elettriche da circa 30 kW ciascuna che permettono il riscaldamento del vapore alle condizioni sopra descritte. Il funzionamento delle resistenze può avvenire in contemporanea così da avere un avviamento più rapido e pressioni di vapore fino a 7 bar, oppure funzionare singolarmente, garantendo comunque un vapore alla pressione di 4 bar. Una volta raggiunte le condizioni di temperatura e pressione desiderate (regolabili con un termostato), viene aperto il rubinetto lungo la linea di vapore che fa confluire il vapore fino alla camera di combustione. Il sistema è completamente autonomo: mantiene la pressione nell'intorno del vapore impostato per mezzo del termostato, prelevando acqua dalla riserva in caso di svuotamento e accendendo le resistenze. Questo tipo di sistema di controllo porta però a delle instabilità dovute alle caratteristiche fisiche del vapore che non permettono di avere un flusso costante di vapore lungo la linea. Ciò è dovuto a una richiesta di vapore da parte dell'utenza maggiore di quella precedentemente immessa dalla pompa di alimento e di quanto le resistenze riescono a scaldare, il che comporta un abbassamento della pressione e viceversa. Difatti, nel caso in cui vi sia un improvviso aumento del carico, ovvero una richiesta maggiore di vapore, all'interno del corpo cilindrico del generatore la pressione cala, quindi per compensare si deve immettere acqua al suo interno e contemporaneamente accendere le resistenze per riportare la pressione al valore di set-point.

La linea vapore, mezzo attraverso il quale il generatore di vapore è direttamente connesso alla camera di combustione, ha il compito di portare il vapore alle condizioni di esercizio in funzione delle variabili relative alla reazione $Al-H_2O$. Il requisito principale è che la combustione avvenga a pressione atmosferica, ciò significa che la linea vapore deve ridurre la pressione e quindi la temperatura, ma mantenendo sempre lo stato di vapore surriscaldato; inoltre, è necessario regolare la portata di vapore in entrata al combustore in modo da rispettare il rapporto dei λ nei vari casi. Per fare in modo che tutto ciò si verifichi, si effettua una laminazione attraverso due valvole elettropneumatiche con le quali è possibile portare la pressione fino a quella atmosferica e ridurre la

temperatura, pur mantenendo un titolo di vapore uguale a uno, ovvero le condizioni di vapore surriscaldato. Rispetto al vapore saturo col vapore surriscaldato, a parità di pressione, si ha un aumento della temperatura e dell'entalpia, cioè del contenuto termico a disposizione.

Grandezze	Valori
Pressione [bar]	1,013
Temperatura [°C]	139,7
Entalpia specifica [kJ/kg]	2756,72
Entropia specifica [kJ/kgK]	7,5595
Titolo	1

Tabella 6: Specifiche vapore surriscaldato in C.C.

Lo schema della linea vapore si presenta in questo modo:

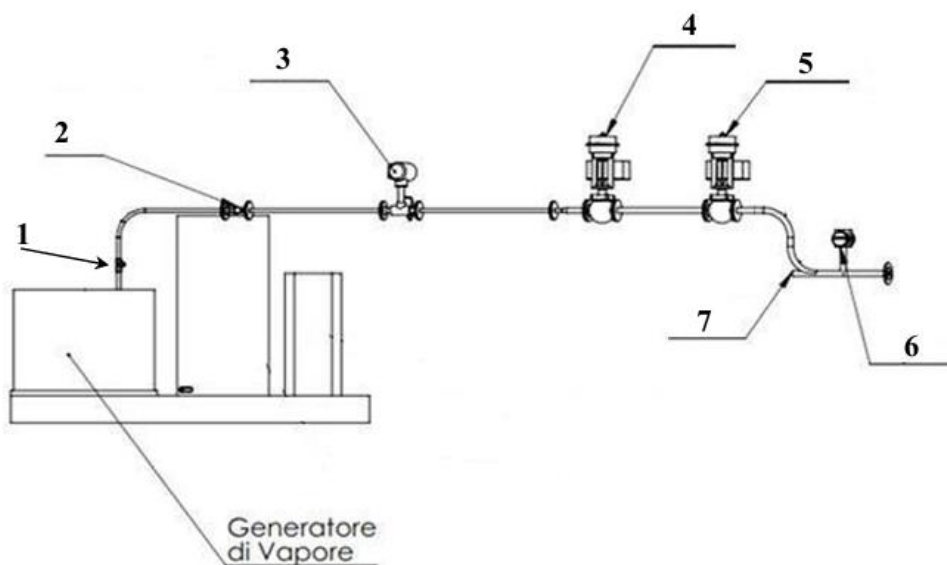


Figura 36: Schema linea di vapore

1. Rubinetto di controllo flusso
2. Filtro
3. Misuratore di portata
4. Valvola di regolazione della portata
5. Valvola di regolazione della pressione
6. Misuratore di pressione
7. Sensore di temperatura

La linea è anche dotata di supporti con i quali è possibile monitorare le condizioni di ingresso in camera di combustione, come misuratori di portata e pressione e un sensore di temperatura. Il sistema di controllo riguardante la regolazione della portata viene gestito variando l'area di passaggio della seconda elettro-valvola poiché la portata all'interno del condotto dipende fortemente dalla caduta di pressione prima e dopo quest'ultima. Ecco quindi, che entra in gioco la prima valvola: misurando la pressione a valle della linea varia l'area di passaggio del fluido in modo da alterare il Δp tra i due lati della valvola di controllo della portata, così da alzare o abbassare la pressione.

4.2.3 Camera di combustione

La camera di combustione è l'unico elemento del sistema sperimentale non commerciale. Prima della sua realizzazione, è stato fatto uno studio molto attento del componente, in particolar modo sulla significativa quantità di energia che viene rilasciata a seguito della reazione tra alluminio e acqua, la quale provoca delle forti sollecitazioni. Un fattore critico di successo è quindi la resistenza allo stress termico dato dalla forte esotermicità della reazione. Una prima ipotesi di conformazione della camera di combustione fu quella di una struttura a parallelepipedo così da consentire una connessione più semplice a tutti gli strumenti di misura del sistema. Successivamente però, per costruire un modello con materiali commerciali e contenere anche i costi di realizzazione, si è scelto di optare per una configurazione cilindrica, utilizzando un tubo in acciaio inox AISI 304, appoggiato su un supporto regolabile:



Figura 37: Camera di combustione del prototipo sperimentale

In testa e in coda si possono notare due flange realizzate su misura appositamente per l'installazione e disinstallazione repentina del sistema di iniezione del vapore da un lato e del sistema di scarico dei fumi dall'altro. Lo scopo principale della realizzazione di questo impianto sperimentale è stata l'analisi dei fenomeni all'interno della camera di combustione e lo studio della reazione tra alluminio liquido e vapor d'acqua. Per raccogliere tutti i dati e le informazioni necessarie è stato necessario equipaggiare il sistema con diversi strumenti di misura, i quali hanno permesso di catturare ogni caratteristica dei processi interni alla camera, ad esempio per valutare la termocinetica sono state utilizzate termocoppie, sensori di pressione, termocamere; oppure riguardo a uno studio futuro si pensa di inserire strumenti come spettrometro di massa, fotocamera ad alta velocità e laser, in modo da studiare meglio i prodotti di reazione e avere quindi una maggiore conoscenza della combustione di Al con H₂O.

4.2.4 Calcolo dei parametri sperimentali

Alla luce di quanto detto finora, dopo una breve descrizione dei componenti utilizzati per ricreare sperimentalmente l'impianto studiato, sono stati effettuati dei test per trovare i vari parametri di funzionamento delle diverse aree del sistema. I valori ottenuti sono stati estrapolati da un modello numerico sviluppato dal software AMESim (*Advanced Modelling Environment Simulations*), un'interfaccia grafica in cui è possibile costruire il modello del sistema in esame, imporre le condizioni al contorno e quindi elaborare i risultati.

Partendo dall'**analisi del forno fusorio** e dell'**iniettore**, come prima cosa è stata calcolata la portata di alluminio entrante in camera di combustione in funzione della variazione di pressione. Impostando nel software le specifiche della macchina come capacità, diametro dell'ugello, proprietà dell'alluminio liquido, definendo la pressione d'uscita come quella atmosferica, sono stati definiti i seguenti valori della portata di Al al variare della pressione, integrando nell'analisi anche la velocità di iniezione e la durata media della prova:

Pressione		Alluminio		Durata prova
Al [bar]	ΔP	\dot{m} [g/s]	v [m/s]	[min]
1,25	0,25	2,57	4,85	8,8
1,5	0,5	3,11	5,87	7,2
2	1	4,52	8,53	5,0
2,5	1,5	5,73	10,81	3,9
3	2	6,84	12,91	3,3
3,5	2,5	7,84	14,80	2,9
4	3	8,74	16,49	2,6
4,5	3,5	9,57	18,06	2,4
5	4	10,35	19,53	2,2

Tabella 7: Risultati portate di alluminio al variare della pressione

Una volta trovate le varie portate di alluminio, diverse a seconda della pressione di fusione scelta, si prosegue poi col definire le portate di acqua che il **generatore di vapore** deve elaborare. Per fare ciò si deve tener conto del parametro λ e di come quest'ultimo anche in funzione delle portate di Al, faccia variare le portate di vapore in camera di combustione. Perciò, considerando una variazione del λ da 1 a 3, si ottiene:

Alluminio [g/s]	Vapore [g/s]								
	$\lambda=1$	$\lambda=1,25$	$\lambda=1,50$	$\lambda=1,75$	$\lambda=2,00$	$\lambda=2,25$	$\lambda=2,50$	$\lambda=2,75$	$\lambda=3,00$
2,57	2,57	3,21	3,86	4,50	5,14	5,78	6,43	7,07	7,71
3,11	3,11	3,89	4,67	5,44	6,22	7,00	7,78	8,55	9,33
4,52	4,52	5,65	6,78	7,91	9,04	10,17	11,30	12,43	13,56
5,73	5,73	7,16	8,60	10,03	11,46	12,89	14,33	15,76	17,19
6,84	6,84	8,55	10,26	11,97	13,68	15,39	17,10	18,81	20,52
7,84	7,84	9,80	11,76	13,72	15,68	17,64	19,60	21,56	/
8,74	8,74	10,93	13,11	15,30	17,48	19,67	21,85	/	/
9,57	9,57	11,96	14,36	16,75	19,14	21,53	/	/	/
10,35	10,35	12,94	15,53	18,11	20,70	/	/	/	/

Tabella 8: Risultati portate di vapore

Come si può notare dalla Tabella 8 in alcune caselle non vi è alcun risultato, perché in corrispondenza di quelle portate di alluminio (a una determinata pressione) si ha un corrispettivo in portata di vapore

che supera la capacità massima di portata del generatore di vapore (22,22 g/s). Di conseguenza quei valori non possono essere presi in considerazione. Si è dunque arrivati alla conclusione che le portate di alluminio che si trovano a una pressione di fusione sopra i 3 bar (in giallo), non possono essere utilizzate poiché non garantiscono una disponibilità di portate di vapore erogabili per tutto l'intervallo dei λ . Pertanto, la soluzione migliore risulta essere una riduzione della pressione e quindi dell'alluminio in gioco.

Lo studio del modello numerico della camera di combustione invece, ha permesso di esaminare con attenzione alcuni aspetti essenziali della reazione, come ad esempio le temperature in gioco, le velocità dei flussi in C.C. e la produzione dell'idrogeno. Tenendo sempre presente che come riferimento sono state prese le condizioni standard ($T = 298,15 \text{ K}$; $p = 1,013 \text{ bar}$), le temperature analizzate sono quelle di ingresso dei reagenti, quelle di esercizio all'interno del combustore e quelle di parete, tutte studiate in funzione della variazione delle portate di alluminio e di acqua. Variando quindi il λ da 1 a 3 è stato definito un set di valori dei vari tipi di temperatura:

$T_{\text{in, H}_2\text{O}}$	$T_{\text{in, Al}}$	$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}$	\dot{m}_{Al}	λ
[°C]	[°C]	[g/s]	[g/s]	
110	726,85	10,35	10,35	0,998
110	726,85	12,94	10,35	1,248
110	726,85	15,53	10,35	1,498
110	726,85	18,11	10,35	1,746
110	726,85	20,7	10,35	1,996
110	726,85	21,53	9,57	2,245
110	726,85	21,85	8,74	2,496
110	726,85	21,56	7,84	2,747
110	726,85	20,52	6,84	2,994

Tabella 9: Risultati temperature in ingresso in C.C. dei reagenti

Le temperature dei flussi in ingresso sono state considerate come temperature medie di funzionamento con una pressione del vapore impostata a 1,013 bar. Le caselle in arancione sono il risultato dell'analisi precedente (visibili anche nella tabella 8): dal momento in cui il generatore di vapore non riesce ad erogare la giusta quantità di vapore, si abbassa la portata di alluminio di λ in λ .

All'interno della camera di combustione a seguito delle simulazioni, si ricavano le seguenti temperature di esercizio:

λ	\dot{m}_{H_2O}	\dot{m}_{Al}	T equilibrio in C.C.	T stechiometrica	T parete esterna
	[g/s]	[g/s]	[°C]	[°C]	[°C]
0,998	10,35	10,35	3536,85	3577,85	562
1,248	12,94	10,35	3204,85	3577,85	621
1,498	15,53	10,35	2933,85	3577,85	657
1,746	18,11	10,35	2706,85	3577,85	679
1,996	20,7	10,35	2514,85	3577,85	692
2,245	21,53	9,57	2351,85	3577,85	672
2,496	21,85	8,74	2208,85	3577,85	643
2,747	21,56	7,84	2084,85	3577,85	605
2,994	20,52	6,84	2053,85	3577,85	581

Tabella 10: Risultati temperature di esercizio in C.C.

Come si nota dalla Figura 38 all'aumentare del λ da 1 a 3, quindi all'aumentare dell'eccesso d'acqua in reazione, la temperatura di equilibrio cala.

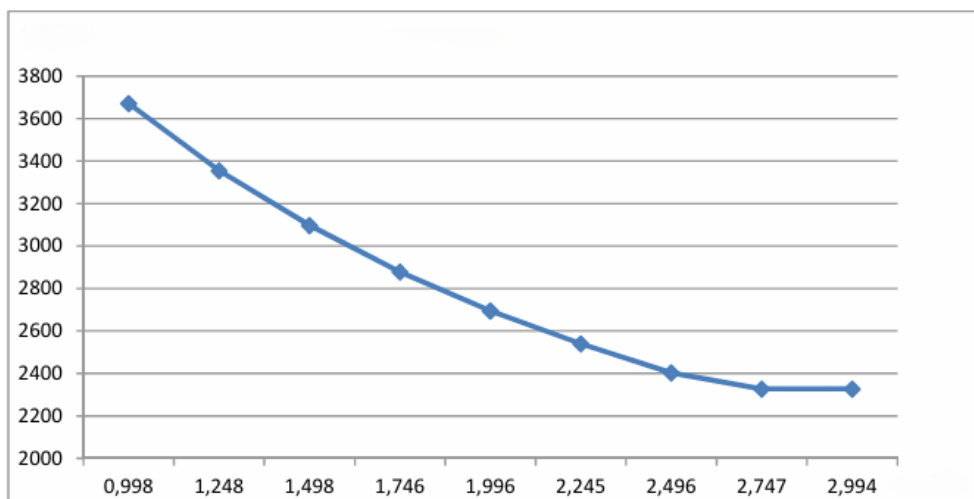


Figura 38: Andamento Tcc in funzione del λ

Dalla simulazione (visibile in Tabella 10) emerge che la temperatura di parete della camera di combustione non supera mai i 700°C, permettendo quindi l'utilizzo di materiali economici come quello usato per il prototipo, il quale resiste a deformazioni e rotture fino a 800°C.

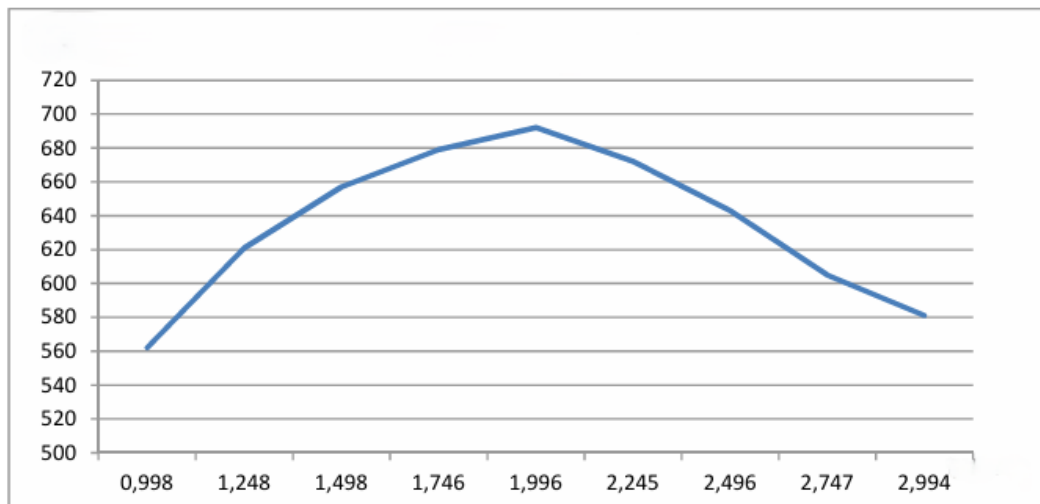


Figura 39: Andamento T_{parete} in funzione del λ

La Figura 39 mostra un andamento crescente della temperatura di parete fino a un $\lambda = 2$ a cui corrisponde una portata massima di alluminio. Successivamente si ha una diminuzione della temperatura poiché, raggiunto il limite massimo del generatore di vapore, per poter raggiungere un $\lambda = 3$ è stato necessario ridurre la portata di alluminio, causando un eccesso di vapore che tende a raffreddare il sistema.

Un altro obiettivo del sistema sperimentale è quello di valutare la quantità di idrogeno in uscita, prodotta in funzione dei reagenti in ingresso. Variando il λ da 1 a 3, considerando la massa di alluminio entrante nella camera di combustione e supponendo che l'alluminio reagisca completamente con l'acqua, si avrà una produzione di idrogeno come in tabella:

λ	\dot{m}_{Al}	\dot{m}_{H_2O}	\dot{m}_{H_2}
	m [g/s]	m [g/s]	m [g/s]
0,998	2,57	2,57	0,29375
1,248	3,11	3,11	0,35547
1,498	4,52	4,52	0,51664
1,746	5,73	5,73	0,65494
1,996	6,84	6,84	0,78181
2,245	7,84	7,84	0,89611
2,496	8,74	8,74	0,99898
2,747	9,57	9,57	109,385
2,994	10,35	10,35	1,183

Tabella 11: Risultati produzione di idrogeno

In conclusione, lo studio precedente del sistema QUADRIGEN e la successiva realizzazione del prototipo sperimentale, specializzato sull'iniezione di alluminio liquido in una corrente di vapore surriscaldato e sulla camera di combustione, ha fatto sì che venissero definite le condizioni operative di un impianto che produce idrogeno dalla combustione di alluminio con acqua. Simulazioni numeriche svolte tramite il software AMESim hanno permesso la verifica delle scelte progettuali fatte a priori, fornendo dei risultati che dimostrano come il flusso di alluminio si misceli perfettamente al flusso di vapore per tutta la durata di iniezione e per le diverse condizioni di esercizio, ovvero per i diversi rapporti comburente/combustibile (λ). Tale considerazione è importante poiché mostra un completo svolgimento della combustione. Lo studio, grazie all'utilizzo di strumentazioni di misura efficienti, porta con sé un'approfondita analisi dei fenomeni che avvengono in camera di combustione, non solo riportando le temperature in gioco, ma anche la quantità di prodotti che si generano, in particolar modo l'idrogeno. Tutti i risultati forniti dai vari test rispecchiano solamente le condizioni ideali di funzionamento dell'impianto. In un contesto reale si dovrà poi considerare una corretta calibrazione e taratura della componentistica, bisognerà tener conto delle varie perdite e dispersioni, e soprattutto dovranno essere fatte delle valutazioni sul rendimento complessivo del sistema per capire se possa essere veramente competitivo a livello industriale.

5. Impianto metal-H₂: da alluminio a idrogeno e potenza elettrica

Secondo quanto appreso dallo studio del prototipo sperimentale descritto nel capitolo precedente, in questa sezione dell'elaborato viene presentato un impianto cogenerativo per la produzione elettrica che ha come riferimento anche le varie modellazioni presenti in [13]. Realizzato tramite il software Aspen Plus, sono state simulate diverse configurazioni e ne sono state analizzate le prestazioni, in modo da scegliere la migliore fra queste, con l'obiettivo di renderla più efficiente da un punto di vista sia termico sia elettrico.

Lo schema dell'impianto esaminato prevede principalmente un impianto SOFC + ST: dalla combustione dell'alluminio con l'acqua all'interno di un reattore, si diffondono nel circuito i prodotti di reazione ad alta temperatura (H₂ + H₂O). Quest'ultimi percorreranno due strade differenti, l'idrogeno alimenterà una cella a combustibile ad ossidi solidi (SOFC), mentre il vapore surriscaldereà dell'altra acqua che espanderà in turbina (ST) in un ciclo chiuso. In entrambi i casi si ha una produzione di energia elettrica. Il modello è costruito con blocchi a parametri concentrati, ciascuno con le proprie condizioni operative. L'impianto comprende anche un'unità integrativa di recupero del calore, utilizzato per preriscaldare l'acqua da reintegrare nel reattore, e un'altra per preriscaldare l'idrogeno in ingresso alla SOFC. Le principali sezioni dell'impianto sono rappresentate nella figura sottostante (Fig. 40) e abbinata con colori che verranno ripresi anche nella rappresentazione Aspen.

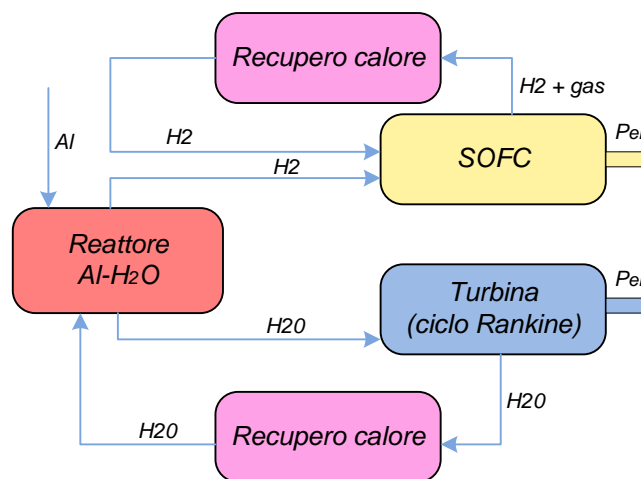


Figura 40: Schema delle sezioni principali dell'impianto Metal-H₂

5.1 Descrizione dei componenti

5.1.1 Reattore

Il primo componente dell'impianto da analizzare è il reattore. Esso lo si può considerare come la camera di combustione all'interno della quale avviene la reazione di ossidazione dell'alluminio con l'acqua. È necessario ricordare che la reazione è fortemente esotermica, il che vuol dire che viene rilasciata una grande quantità di calore, utilizzata in primis per vaporizzare l'acqua in eccesso della reazione e quella di un ciclo a vapore, ma che poi potrebbe potenzialmente essere impiegata per portare l'alluminio allo stato di fusione. Attualmente la struttura di un combustore che operi a tali condizioni e a pressione ambiente (1 bar) non esiste, per questo la realizzazione di questo componente rappresenta una delle sfide più ardue dell'intero progetto.

Tenendo conto dei vari casi di λ analizzati, i prodotti di combustione in uscita dal reattore si trovano a temperature davvero elevate, di conseguenza la separazione tra gas (idrogeno e vapore) e solido (allumina) deve essere accurata ed effettuata con strumenti di filtrazione capaci di resistere a tali condizioni. Se da una parte l'idrogeno e il vapore vengono usati a modo loro per produrre energia elettrica, anche l'allumina che si trova sottoforma di polvere micrometrica ha un grandissimo potenziale. Infatti, visto l'alta temperatura a cui si trova, ha un notevole contributo entalpico da poter sfruttare per un recupero di calore, oppure può essere raccolta e riciclata per dar vita a nuovo alluminio, chiudendo così il ciclo.

Il potenziale termico dei prodotti dipende dalla quantità di calore rilasciato, dalla temperatura e dalla composizione delle varie specie coinvolte. Per poterlo definire è importante conoscere il calore di reazione, ovvero la sua variazione di energia termica a una determinata temperatura. Nel bilancio energetico viene definito come la differenza di entalpia tra prodotti e reagenti con pressione pari a quella di quest'ultimi e come temperatura quella di equilibrio in ingresso. Questo calore prodotto dalla reazione per unità di tempo può essere quindi calcolato mediante la seguente espressione [11]:

$$\sum_i^{N_p} \dot{n}_i \cdot [(h_{p_{IN}, T_{IN}} - h_{std}) + (\Delta H_f)_{std}]_i - \sum_j^{N_r} \dot{n}_j \cdot [(h_{p_{IN}, T_{IN}} - h_{std}) + (\Delta H_f)_{std}]_j = -\dot{Q}_{th} \quad (29)$$

Si assume la reazione come istantanea e che avvenga in condizioni stazionarie con la pressione in camera di combustione mantenuta costante. Se i valori delle proprietà termodinamiche in moli dei reagenti e dei prodotti sono tabulati, la temperatura di equilibrio della reazione invece è calcolata in funzione della pressione e della temperatura dei reagenti.

5.1.2 Ciclo Rankine a vapore surriscaldato

Il ciclo Rankine a vapore surriscaldato converte gran parte dell'energia termica fornita dall'impianto in energia meccanica utile. Un flusso di acqua ad alta pressione viene fatto passare all'interno di uno scambiatore dove, acquisendo calore in controcorrente dai flussi uscenti dal reattore, viene vaporizzato e surriscaldato. Una volta raggiunta una temperatura adeguata, il vapore attraversa una turbina a vapore che trasforma il suo contributo entalpico in lavoro meccanico e quindi energia elettrica. A fine espansione l'acqua trovandosi a temperatura e pressione minore viene condensata attraverso un refrigeratore, per poi essere rimandata in circolo da una pompa, ricominciando il ciclo.

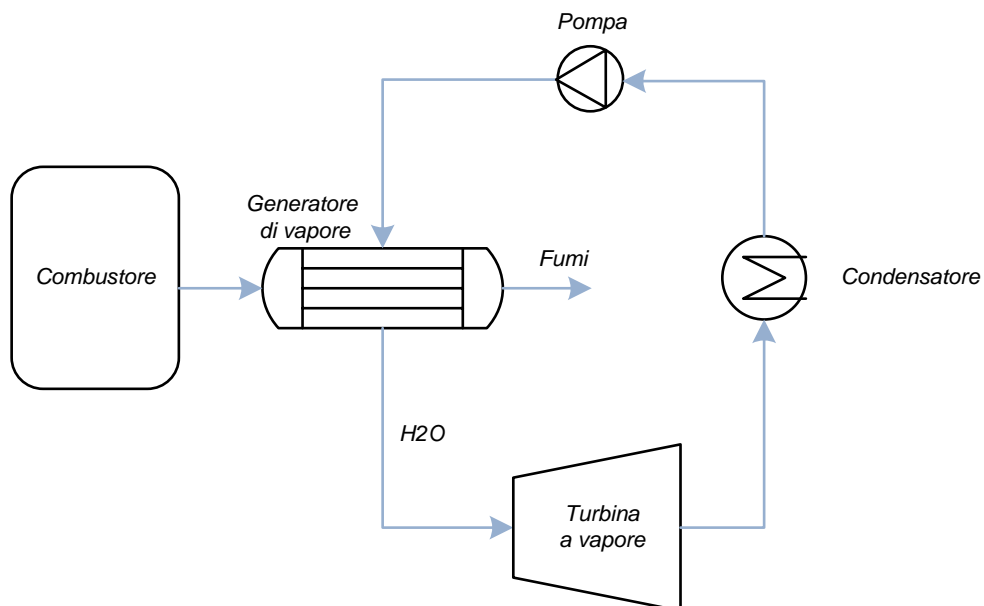


Figura 41: Schema del ciclo Rankine

Il gruppo a vapore è composto dai seguenti componenti: un generatore di vapore che funge da caldaia di recupero, dotata quindi dei tre scambiatori che la contraddistinguono (economizzatore, vaporizzatore, surriscaldatore), turbina a vapore, condensatore e pompa di circolazione.

5.1.3 Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

La cella a combustibile ad ossidi solidi (SOFC) fornisce energia elettrica facendo reagire chimicamente l'idrogeno in uscita dall'impianto con l'ossigeno presente in aria. I gas in uscita dalla SOFC sono ad alta temperatura, perciò possono essere sfruttati ulteriormente per un recupero di calore, ad esempio per preriscaldare l'idrogeno e l'aria in ingresso portandoli alla temperatura desiderata.

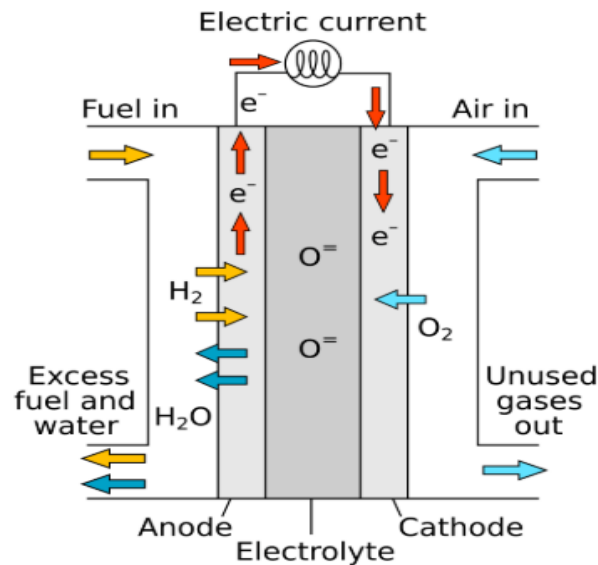


Figura 42: Schema di funzionamento di una SOFC

Il principio di funzionamento di una *fuel cell* ad ossidi solidi è illustrato nella Figura 42, in cui l'elettricità in corrente continua viene prodotta grazie all'ossidazione elettrochimica tra idrogeno (anodo) e ossigeno (catodo), messi in comunicazione da un elettrolita solido al cui interno viaggiano ioni di O^{2-} . Come prodotti di uscita si hanno vapore e gas residui, i quali possono essere riutilizzati anche per alimentare una turbina a gas. Le SOFC sono utilizzate per applicazioni stazionarie ed operano ad alte temperature, in genere tra i 700 e i 1000°C, di conseguenza non hanno bisogno di un catalizzatore costoso come le celle a membrana a scambio protonico (PEM), che utilizzano il platino, o altre tecnologie a bassa temperatura. È inoltre possibile fare un reforming interno alla cella utilizzando direttamente metano, così che anche il CO diventi un combustibile per produrre idrogeno e che non sia necessaria una sua trasformazione (*shift reforming*) in CO_2 , in quanto non sono più considerati come prodotti che avvelenano il componente. Va da sé che le SOFC avranno un'efficienza certamente maggiore rispetto alle PEM, tipicamente intorno al 45%, ma con valori che possono arrivare anche al 60%.

5.1.4 Unità di recupero del calore

I recuperi di calore in questo impianto possono essere realizzati in diversi punti. Il primo è sicuramente quello riguardante il preriscaldamento dell'acqua di reintegro con lo scopo di avere in ingresso al reattore vapore alla temperatura di esercizio (110°C). Per farlo si utilizza uno scambiatore di calore in cui si fa viaggiare l'acqua in controcorrente rispetto al flusso di allumina, il quale si trova a temperature elevate e quindi con un contributo entalpico importante.

Il secondo recupero è relativo alla sezione della *fuel cell*. Nello specifico i gas in uscita dalla SOFC che comprendono vapore, ossigeno e azoto e una piccola percentuale di idrogeno non reagito, vengono fatti ricircolare in modo da attraversare controcorrente uno scambiatore e riscaldare l'idrogeno in ingresso alla cella. Dopodiché essendo ancora a temperature elevate, il contributo termico dei gas residui non va sprecato; infatti, attraverso un *afterburn* vengono surriscaldati ulteriormente fino a 900°C e sfruttati per portare l'aria in ingresso alla temperatura di utilizzo.

6. Modellazione del sistema con Aspen Plus

L'attività di questa tesi, come detto in precedenza, consiste nel fornire una soluzione impiantistica basata sulla combustione dell'alluminio con l'acqua, simulando tramite Aspen Plus le diverse condizioni operative, con lo scopo di ottenere dei risultati accettabili. Aspen Plus è un software avanzato di simulazione e progettazione di processi chimici e ingegneristici, che si inserisce nel contesto della modellazione e dell'ottimizzazione di impianti industriali. Si configura come un software a parametri concentrati, in quanto utilizza un approccio basato su bilanci di massa, energia e altre proprietà termodinamiche per simulare il comportamento di un sistema complesso. Questo vuol dire che Aspen Plus, attraverso degli schemi a blocchi, analizza e modella i processi tramite variabili come flussi, temperature, pressioni e composizioni.

Per svolgere quanto seguirà nell'elaborato, è stato preso come riferimento il lavoro presente in [13] in cui compaiono quattro diverse varianti dell'impianto sperimentale spiegato nei capitoli precedenti. Le quattro configurazioni teoriche (A, B, C e D) differiscono tra loro principalmente per il percorso compiuto dall'acqua di reintegro per rientrare in camera di combustione ed essere quindi riutilizzata, riducendo il consumo di acqua proveniente dall'esterno. Dato che dal punto di vista prestazionale le soluzioni si assomigliano tra loro e che questa tesi si focalizza principalmente sullo studio dell'idrogeno a valle e del suo utilizzo in una SOFC, è stata scelta come modello di riferimento la configurazione base tra quelle proposte, ovvero la configurazione A. Per questa stessa configurazione sono state fatte molteplici simulazioni, prendendo come parametro di maggior interesse la temperatura in camera di combustione, estrapolando i diversi valori da [14] in funzione delle concentrazioni molari dell'alluminio (Figura 43).

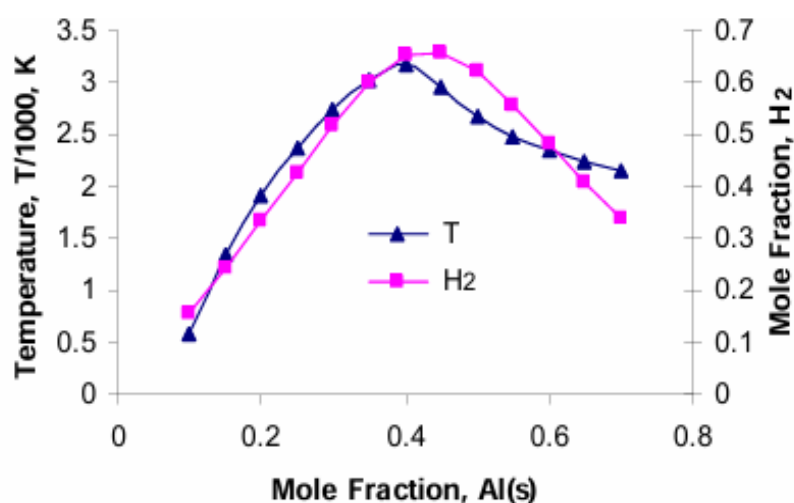


Figura 43: T_{cc} in funzione della frazione molare dell'Al

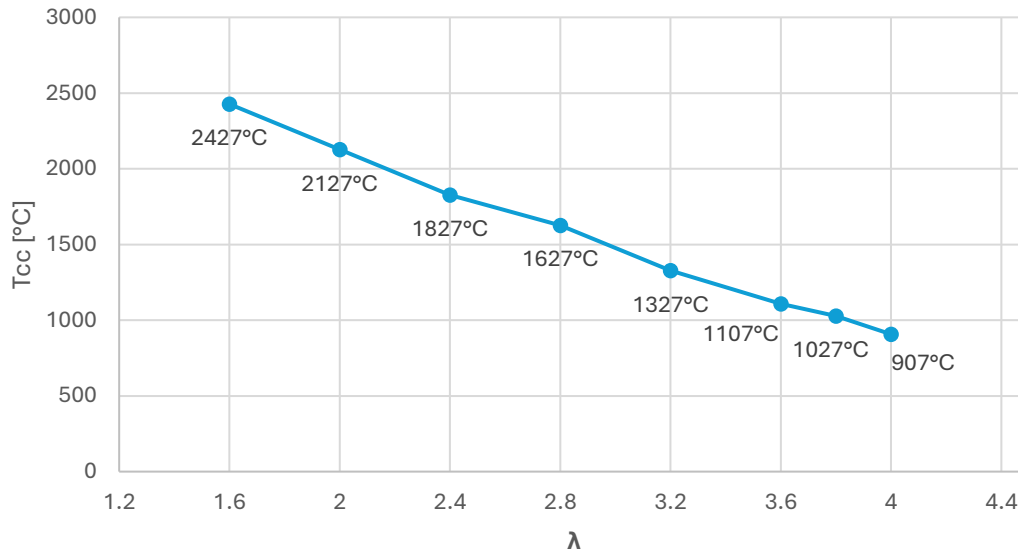
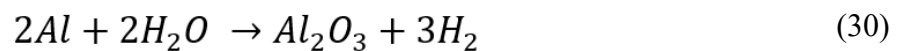


Figura 44: T_{cc} in funzione del λ

Come si nota dalla Figura 44 la temperatura in camera di combustione diminuisce all'aumentare del coefficiente λ , quindi all'aumentare dell'eccesso d'acqua.

A questo punto, seguendo quanto detto in [13], una volta definita la temperatura in funzione del parametro λ , considerando di lavorare sempre con eccesso d'acqua ($\lambda > 1$), sono stati ricavati a sua volta punti di funzionamento differenti. Dopodiché, considerando in ingresso una portata di alluminio sempre pari a 1 kg/s e tenendo conto delle concentrazioni molari di quest'ultimo, sono state trovate le portate in massa totali dei reagenti e conseguentemente quelle dell'acqua necessaria per ogni simulazione. In questo modo conoscendo le portate in ingresso di alluminio e acqua caso per caso, è stato possibile calcolare il rapporto combustibile/comburente λ , applicando semplicemente la sua definizione. Dalla formula di ossidazione dell'alluminio con acqua:



Si riportano i calcoli del rapporto molare stechiometrico e quello in massa, con i quali si è in grado di ricavare λ :

$$\frac{n_{H_2O}}{n_{Al}} = \frac{3}{2} \quad (31)$$

$$\left(\frac{\dot{m}_{H_2O}}{\dot{m}_{Al}}\right)_{st} = \frac{3 \cdot M_{H_2O}}{2 \cdot M_{Al}} = \frac{3 \cdot 18}{2 \cdot 27} = 1 \quad (32)$$

$$\lambda = \frac{\frac{\dot{m}_{H_2O}}{\dot{m}_{Al}}}{1} = \frac{\dot{m}_{H_2O}}{\dot{m}_{Al}} \quad (33)$$

Di seguito sono riportati i valori corrispettivi della portata d'acqua in ingresso al combustore, di λ e della temperatura in camera di combustione:

\dot{m}_{Al} (kg/s)	\dot{m}_{H_2O} (kg/s)	λ	T_{CC} (°C)
1	4.02	4	907
1	3.78	3.8	1027
1	3.63	3.6	1127
1	3.16	3.2	1327
1	2.77	2.8	1627
1	2.43	2.4	1827
1	2	2	2127
1	1.56	1.6	2427

Tabella 12: Risultati di \dot{m}_{H_2O} , λ , T_{CC}

Tenendo conto dei risultati ottenuti, la configurazione scelta verrà dunque analizzata approfonditamente indicando nel dettaglio le impostazioni, le specifiche e i blocchi utilizzati all'interno del programma di Aspen Plus per costruire il modello dell'impianto studiato e renderlo pertanto operativo.

È necessario specificare che nelle simulazioni che seguiranno, le configurazioni con un $\lambda = 4$ non sono state incluse nell'analisi poiché la temperatura dell'allumina in uscita risultava troppo bassa per poter effettuare uno scambio termico e quindi preriscaldare l'acqua di rinnovo. Le configurazioni con un $\lambda = 1,6$ invece, verranno anch'esse scartate in quanto la temperatura in camera di combustione risulta troppo elevata.

6.1 Specifiche della configurazione A

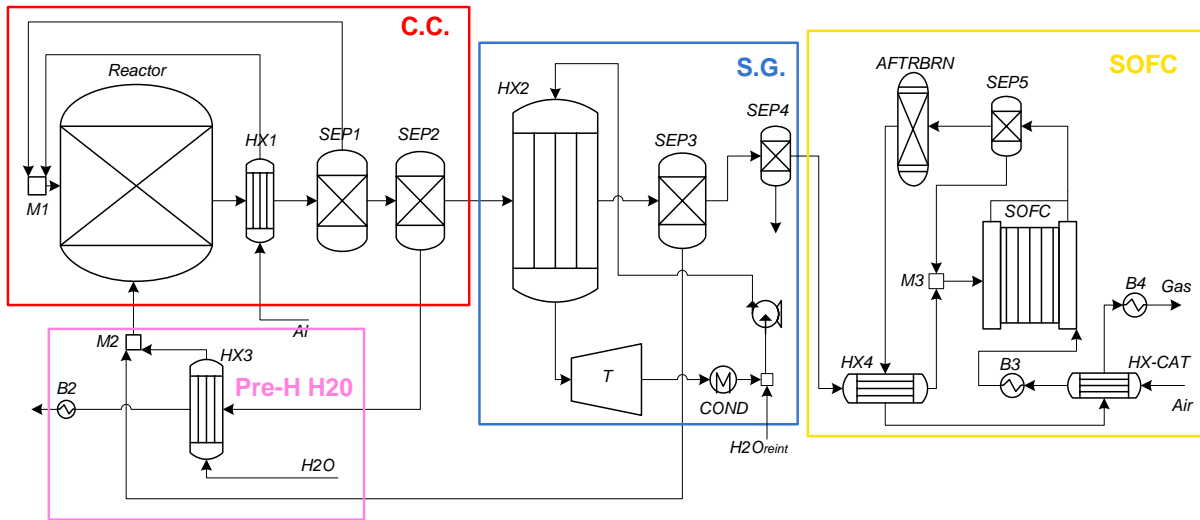


Figura 45: Schema impianto configurazione A

Come si può notare in Figura 45 la configurazione presenta quattro sezioni principali: camera di combustione, gruppo a vapore, SOFC e un'unità di recupero di calore. Prima di procedere con la descrizione approfondita di ciascun componente, è necessario impostare nel software alcune condizioni preliminari, indicate in Aspen come *properties*, il che significa definire le specie chimiche e il metodo termodinamico.

Specie chimiche

Di seguito sono elencate le specie chimiche utilizzate, indicando nome, formula chimica e stato fisico:

ALUMI-01	Sostanza	Alluminio
	Comp. name	ALUMINIUM
	Formula chimica	Al
WATER	Sostanza	Acqua
	Comp. name	WATER
	Formula chimica	H ₂ O

HYDRO-01	Sostanza	Idrogeno
	Comp. name	HYDROGEN
	Formula chimica	H ₂
ALUMI-02	Sostanza	Allumina
	Comp. name	ALUMINIUM-OXIDE- ALPHA-CORUNDUM
	Formula chimica	Al ₂ O ₃
OXYGE-01	Sostanza	Ossigeno
	Comp. name	OXYGEN
	Formula chimica	O ₂
NITRO-01	Sostanza	Azoto
	Comp. name	NITROGEN
	Formula chimica	N ₂

Tabella 13: Specie chimiche

Metodo termodinamico

Indica il metodo di calcolo utilizzato per modellare il comportamento delle miscele di sostanze, ed è fondamentale scegliere il metodo giusto in base alle caratteristiche del sistema chimico che si sta analizzando. Ogni metodo ha specifiche applicazioni in base al tipo di interazioni tra molecole, stato fisico dei componenti (liquido, gas, solido) e condizioni operative (pressione, temperatura). In questo caso è stato scelto il metodo di Peng-Robinson, ideale per un sistema di tipo liquido-gas in cui si hanno alte temperature.



Figura 46: Settaggio del metodo termodinamico

Dopo aver impostato le *properties* si può passare alla sezione *Simulation*, contenente l'interfaccia principale del software, in cui si procede con la stesura del diagramma di flusso (*Flowsheet*), costruendo lo schema dell'impianto tramite i blocchi di ciascun componente e flussi di materia ed energia.

6.2 Modellazione configurazione A

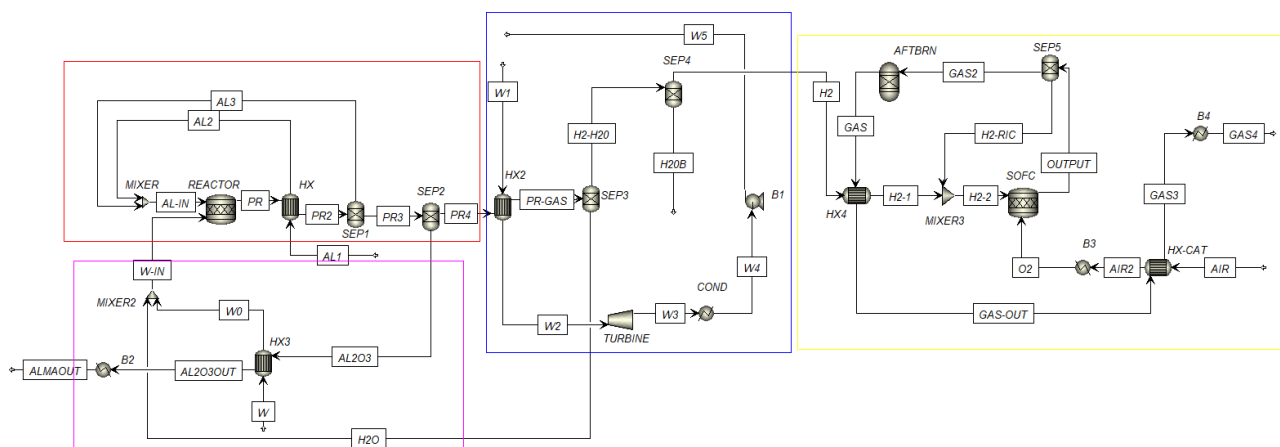


Figura 47: Schema d'impianto

Nella Figura 47 è rappresentato il layout della configurazione A in Aspen, in cui si possono distinguere quattro aree differenti:

- La sezione della camera di combustione (in rosso), in cui avviene la reazione di ossidazione dell'alluminio
- La sezione del gruppo a vapore (in blu), dove si ha un ciclo Rankine con la produzione di energia elettrica con l'espansione di vapore surriscaldato in turbina
- La sezione della SOFC (in giallo), per lo sfruttamento dell'idrogeno e la produzione di energia elettrica
- La sezione di recupero di calore (in rosa), per sfruttare l'alto contributo entalpico dell'allumina e preriscaldare l'acqua di rinnovo in ingresso.

6.2.1 Camera di combustione

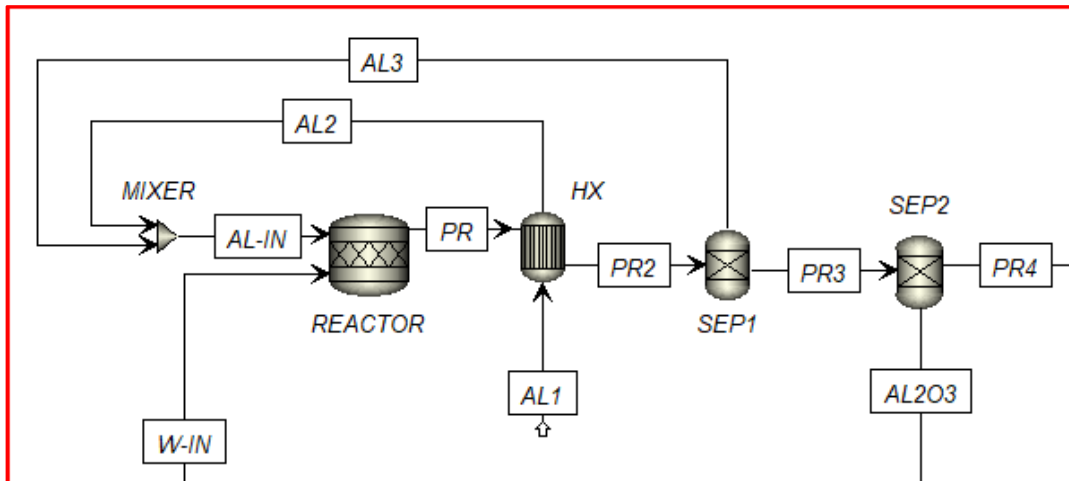


Figura 48: Layout camera di combustione

Prima di descrivere la sezione della camera di combustione, bisogna specificare che questo combustore non esiste in commercio e quindi si tratta di un sistema sperimentale composto da un insieme di componenti selezionati dalle librerie del software:

REACTOR è un reattore stechiometrico, ideale per modellare una reazione chimica in cui reagenti e prodotti sono strettamente legati alla stechiometria. È prelevato dal ramo *Reactors* delle *libraries* del software.

Per le specifiche del reattore si utilizza la sezione *Specifications*, in cui è stata impostata una pressione atmosferica (1 bar) [13], una temperatura di reazione in funzione del parametro λ (come mostrato in Tab.12) e una fase *vapor-liquid*.

In *Reactions* è definita la reazione di ossidazione tra alluminio e acqua con un grado di conversione frazionaria del 95% di alluminio [13].

In ingresso al reattore si hanno le seguenti portate specifiche in massa: 1kg/s di alluminio liquido a circa 700°C e una portata d'acqua a 110°C calcolata in base al λ simulato. Entrambi i flussi si trovano a pressione atmosferica.

HX

Uno scambiatore di calore HeatX dalla libreria *Exchangers* con i due flussi in controcorrente.

In *Specifications* è stata scelta la *shortcut* come modalità di scambio termico, ovvero una versione più semplificata e rapida di simulazione del componente, una volta chiarite tutte le condizioni operative.

La funzione di questo scambiatore consiste nell'effettuare un primo recupero di calore, andando a fondere l'alluminio che si trova in condizioni ambiente allo stato solido, sfruttando il calore generato dalla stessa reazione e portandolo alla temperatura desiderata di circa 700°C.

SEP1 e SEP2

scelti dalla libreria *Separators*, sono stati inseriti due separatori fittizi a valle del reparto camera di combustione che vanno a simulare un processo che normalmente avviene direttamente all'interno del reattore. Inoltre, a causa del non capacità del software di separare due specie diverse contemporaneamente in un unico componente, ne sono stati inseriti due diversi:

Il SEP1 si occupa di separare i prodotti di combustione dall'alluminio incombusto (5%), facendolo ricircolare all'interno del reattore. La presenza di particelle di Al è dovuta a una conversione del materiale nel combustore del 95%. Questo tipo di separazione è importante per far sì che frammenti solidi di combustibile non finiscano in giro nell'impianto e quindi non arrivino a danneggiare i componenti.

Il SEP2 invece, si occupa di isolare uno dei prodotti principali della reazione Al-H₂O: l'allumina solida (Al₂O₃); la quale normalmente, si depositerebbe sul fondo della camera di combustione sotto forma di polvere. Essa possiede un elevato potenziale entalpico in quanto esce ad alta temperatura ed infatti viene sfruttata in uno scambiatore di calore nell'unità di recupero termico, processo che verrà descritto più avanti.

MIXER

Da *Mixers/Splitters*, mixer per miscelare una portata di rinnovo e una di recupero dell'alluminio in ingresso in C.C.

6.2.2 Ciclo Rankine a vapore

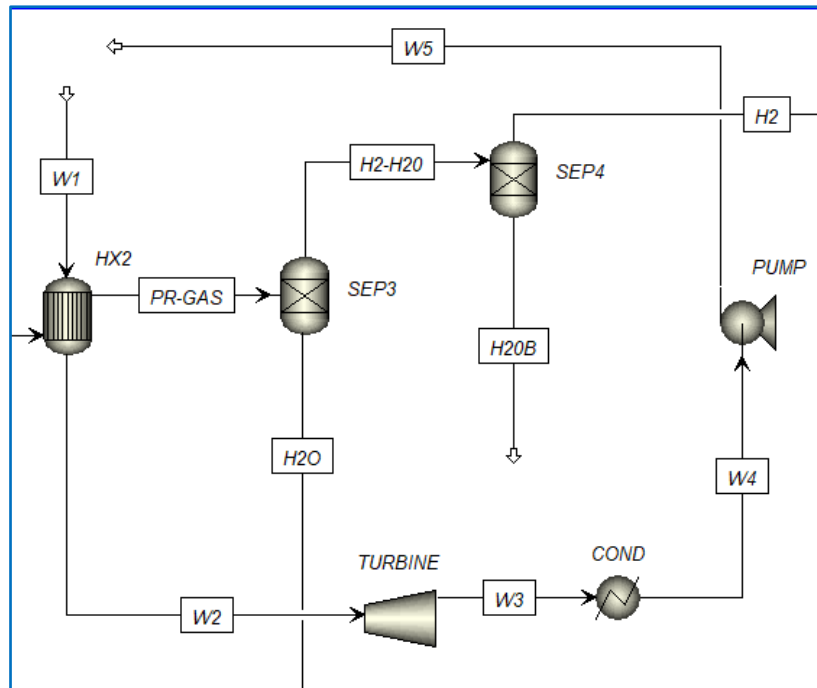


Figura 49: Layout gruppo a vapore

Il ciclo Rankine in questione consiste in un ciclo a vapore surriscaldato che sfrutta l'elevata quantità di calore proveniente dalla reazione per vaporizzare dell'acqua tramite uno scambiatore di calore, il quale simula un tradizionale generatore di vapore o caldaia a recupero (HRSG). Il gruppo a vapore è stato studiato come un ciclo chiuso, ma per motivi di convergenza in Aspen è stato lasciato aperto. I componenti che ne fanno parte sono:

HX2 è uno scambiatore HeatX preso dalla libreria *Exchangers* che svolge la funzione di caldaia a recupero dell'impianto.

Come modalità è stata scelta la *Shortcut*, impostando i flussi in controcorrente e in particolare definendo il valore della temperatura della corrente calda. In questa configurazione i prodotti di combustione, rispettivamente idrogeno e vapore (PR4), rappresentano la corrente calda, mentre l'acqua da surriscaldare rappresenta la corrente fredda.

La corrente calda entra nello scambiatore a una temperatura che varia a seconda del λ scelto e viene fatta uscire a una temperatura di 110°C. La pressione rimane costante a 1 bar.

La corrente fredda la si vuole portare a 480°C e a 40 bar, per ottenere vapore surriscaldato da far espandere in turbina. Per poter avere sempre la stessa temperatura in turbina è stata fatta variare la portata di acqua in ingresso allo scambiatore (W1), in conformità con il λ utilizzato. Dato che per questioni di convergenza non è stato possibile replicare un ciclo chiuso, è stato necessario settare una temperatura di 25°C e una pressione di 40 bar per la corrente W1, replicando le condizioni in uscita dalla pompa.

TURBINE

è stata una scelta una turbina isoentropica dalla libreria *Pressure Changers*, specificando una pressione di scarico di 0,2 bar, corrispondente a quella di condensazione e un'efficienza isoentropica di 0,8 [4]. La corrente W2 espandendo in turbina fornisce una potenza elettrica in uscita variabile a seconda del λ selezionato.

COND

è stato inserito un Heater dalla libreria *Exchangers* per simulare il condensatore dell'impianto. L'obiettivo è di riportare il flusso a valle della turbina in condizioni ambientali (25°C e 1 bar) e quindi allo stato liquido, in modo da far lavorare la pompa senza complicazioni.

PUMP

dalla libreria *Pressure Changers* una pompa di circolazione (selezionando la modalità *pump*) con un incremento della pressione di 39 bar, così da avere di nuovo le condizioni di ingresso in turbina e ricominciare il ciclo.

SEP3 e SEP4

scelti dalla libreria *Separators*, a valle dello scambiatore di calore HX2 sono stati inseriti altri due separatori in serie. Lo scopo è dividere i due prodotti di uscita della reazione, in quanto destinati a due usi distinti.

Il SEP3 si occupa della portata d'acqua da far ricircolare (H₂O) in camera di combustione. Infatti, per diminuire il consumo di acqua in ingresso al sistema, il vapore che viene prodotto dall'impianto viene fatto ricircolare con una portata che varia al variare di λ . Di conseguenza al primo separatore è stata

impostata solamente la $\dot{m}_{H_2O, ric}$ diretta in C.C., separandola dall'altra corrente (H_2-H_2O) di $H_2 + H_2O$ residua.

Nel SEP4 avviene la divisione tra la piccola percentuale di acqua (H_2O) rimasta dopo la precedente separazione e la corrente di solo idrogeno (H_2). Quest'ultima viene fatta reagire con l'aria all'interno di una *fuel cell* ad ossidi solidi, per garantire un ulteriore apporto elettrico come output di impianto.

6.2.3 SOFC Solide Oxide Fuel Cell

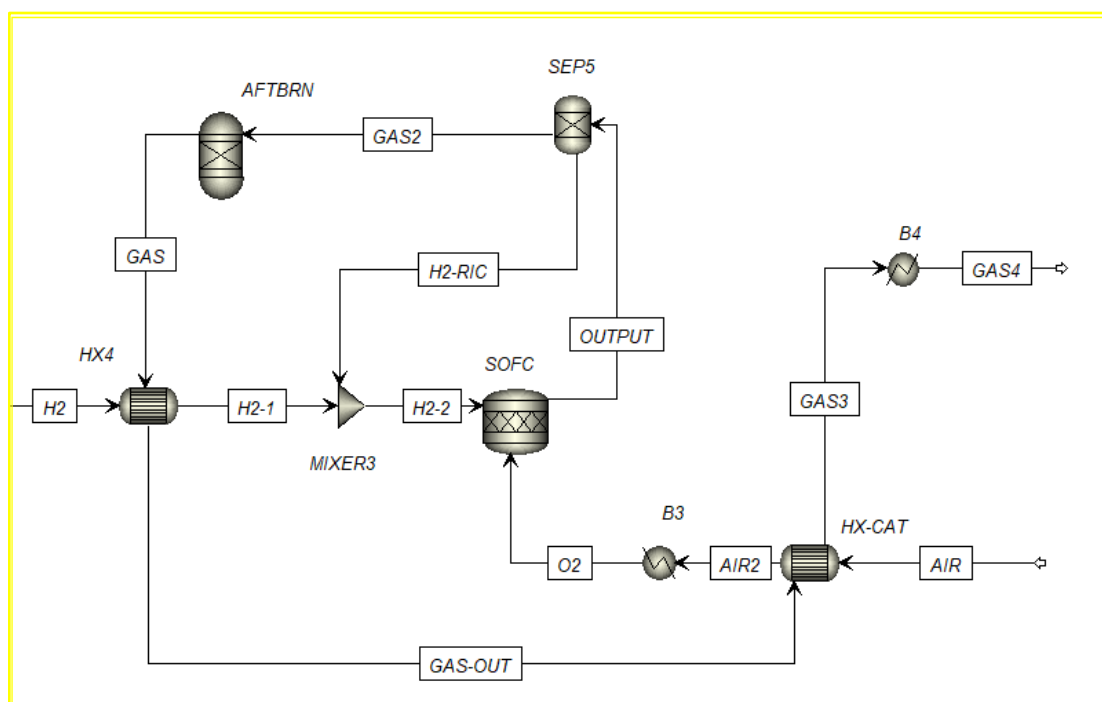


Figura 50: Layout sezione SOFC

Questa sezione è dedicata alla *fuel cell* ad ossidi solidi (SOFC) che ha il compito di far reagire ad alte temperature l'idrogeno prodotto dal sistema con l'aria prelevata dall'esterno. Come ogni cella a combustibile che si rispetti, essa è dotata di un reparto anodico e uno catodico: il primo consiste nell'idrogeno in ingresso, e il secondo invece, è caratterizzato dall'aria atmosferica. Lo scopo principale della SOFC è quello di produrre energia elettrica, inoltre gli stessi prodotti d'uscita gassosi vengono riutilizzati per preriscaldare sia l'idrogeno che l'aria. È necessario precisare che in ambiente Aspen plus non esiste il componente *fuel cell*, di conseguenza, proprio come accadeva per la camera di combustione, è stato simulato come un insieme di blocchi. Tale sezione prevede dunque i seguenti componenti:

SOFC

per simulare al meglio il comportamento di una *fuel cell* ad ossidi solidi, è stato scelto un reattore stechiometrico dalla libreria *Reactors*, poiché più adatto alle reazioni chimiche.

In *Specifications* sono state impostate le specifiche di lavoro del componente, ovvero una temperatura di 750°C, la pressione di 1 bar e la fase *vapor-liquid*.

In *Reactions* è definita la reazione di formazione dell'acqua tra idrogeno e ossigeno (29) con un grado di conversione frazionaria, corrispondente al fattore di utilizzo dell'H₂, del 80% [15].



In ingresso si ha: lato anodo entrano 0,112 kg/s di idrogeno (H₂-2) a 750°C come risultante dell'impianto a monte; lato catodo entrano 14,4 kg/s di aria (O₂) alla temperatura di 750°C, in correlazione col rapporto H₂-Air di 1:9, che garantisce la giusta quantità di ossigeno stechiometrico e facilita quindi la reazione [15]. In entrambi i casi si ha un fenomeno di preriscaldamento prima dell'ingresso in cella e il tutto avviene alla pressione di 1 bar.

AFTBRN

l'*afterburn* è stato simulato con un componente prelevato dalla libreria dei *Reactors*, nello specifico un reattore di Gibbs. Questo tipo di reattore ha la particolarità di essere un modello chimico che calcola la distribuzione delle specie chimiche all'equilibrio, minimizzando l'energia libera di Gibbs, cioè la tendenza di un sistema chimico ad evolversi verso uno stato di equilibrio.

In *Specifications*, il settaggio delle specifiche dell'*RGibbs* consiste in una temperatura di 950°C e una pressione di 1 bar per il flusso che lo attraversa.

Lo scopo principale di questo componente è simulare l'uscita della *fuel cell* riscaldando ulteriormente i prodotti (OUTPUT) e bruciando aria, vapore e una piccola percentuale di idrogeno non reagito che è funzione del coefficiente di utilizzo del combustibile (FU). Incrementando la temperatura dei gas residui si sfrutta il potere termico acquisito per preriscaldare sia l'idrogeno che l'aria in ingresso.

- SEP5* dalla libreria *Separators*, inserito a valle dell'afterburn il SEP5 ha il compito di prelevare un 5% (come da convenzione) di idrogeno (H₂-RIC) dividendolo dal flusso dei prodotti di reazione (GAS) e farlo ricircolare in ingresso alla SOFC.
- HX4* uno scambiatore di calore HeatX dalla libreria *Exchangers*, impostando come modalità la *Shortcut* e i flussi in controcorrente. Per questo scambiatore la corrente calda (GAS2) è rappresentata dai gas caldi in uscita dall'*afterburn*, mentre la corrente fredda (H₂) non è altro che l'idrogeno in arrivo dall'impianto a monte.
- Lo scopo di questo scambiatore è prelevare energia termica dalla corrente calda e trasferirla alla corrente fredda in modo tale da avere una portata di idrogeno in uscita a 750°C e a pressione ambiente, effettuando così un primo recupero di calore nella sezione anodica della cella a combustibile.
- MIXER3* un mixer preso dalla libreria *Mixers/Splitters* utilizzato per miscelare le portate di idrogeno principale (H₂-1) e quella di ricircolo (H₂-RIC) prima del loro ingresso nella cella a combustibile. La portata totale di H₂ in ingresso alla SOFC non è altro che la somma delle due.
- HX-CAT* un altro scambiatore HeatX dalla libreria *Exchangers*, con lo stesso settaggio del precedente ovvero *Shortcut* e flussi in controcorrente. Posizionato in serie all'HX4, questo scambiatore ha il compito di effettuare un secondo recupero di calore, associato alla sezione catodica della SOFC. Infatti, grazie alla corrente calda dei gas (GAS-OUT) avviene un primo preriscaldamento della corrente fredda dell'aria (AIR) fino a 600°C, sempre alla pressione di 1 bar.
- B3* un riscaldatore Heater prelevato dalla libreria *Exchangers* per completare il preriscaldamento dell'aria, portandola alla temperatura d'esercizio di 750°C, compiendo uno *sweep* dell'aria. Per fare ciò, è necessario un contributo di

calore dall'esterno che costituisce una spesa energetica di cui si terrà conto nel calcolo del rendimento di primo principio.

B4

un ultimo scambiatore Heater dagli *Exchangers*, in cui sono state impostate le condizioni atmosferiche di 25°C e 1 bar in modo da portare i gas esausti a temperatura ambiente e studiarne quindi le potenzialità da un punto di vista energetico sempre tramite il rendimento di primo principio.

6.2.4 Unità di recupero del calore

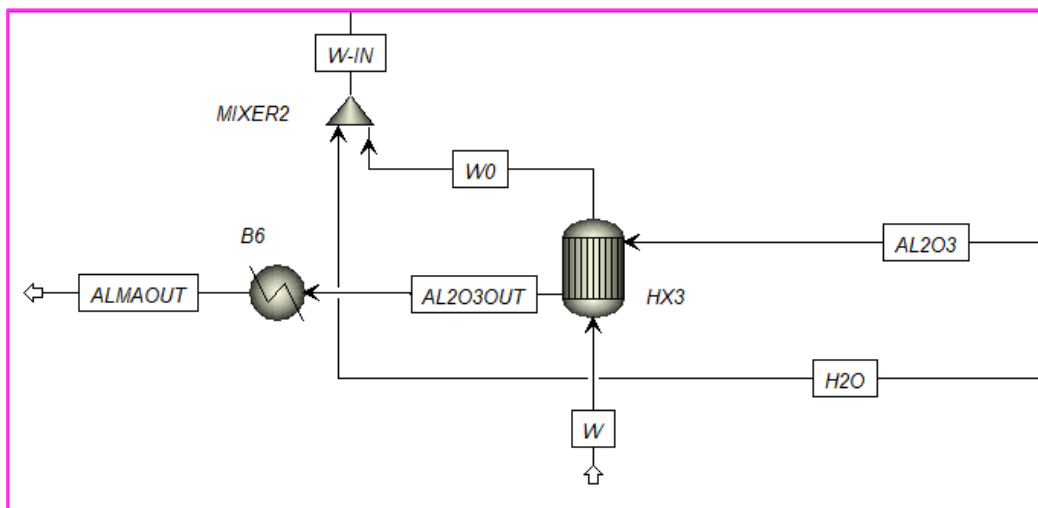


Figura 51: Layout sezione unità di recupero

L'allumina, come detto precedentemente, una volta uscita dalla camera di combustione possiede ancora un'elevata energia termica da poter sfruttare. A questo punto si aprono due strade ipotetiche: la prima prevede che l' Al_2O_3 venga riciclata e utilizzata per produrre ulteriore alluminio, chiudendo così il ciclo di vita del componente; la seconda invece, prevede il riutilizzo dell'ossido solido per preriscaldare l'acqua di rinnovo dell'impianto portandola alla temperatura di esercizio tramite uno scambiatore di calore. Quest'ultima ipotesi dal punto di vista fisico rimane una strada difficile da realizzare nella sua concretezza, ma comunque risulta interessante analizzare questo tipo di soluzione. Questo blocco ha come componenti:

HX3

uno scambiatore di calore HeatX dalla libreria *Exchangers*.

Anche questo scambiatore è stata impostata la modalità *Shortcut* con la direzione in controcorrente e la temperatura di uscita della corrente fredda a 110°C, corrispondente all'acqua di rinnovo. Questa corrente (W), nonostante il variare del λ , è stata fissata a 1,01 kg/s grazie al ricircolo dell'H₂O dalla sezione del gruppo a vapore. Ciò permette di risparmiare sul consumo di acqua proveniente dall'esterno e ridurre così la spesa economica.

B6

prelevato dalla libreria *Exchangers*, è uno scambiatore Heater in cui sono state impostate le condizioni ambientali (25°C e 1 bar) per poter registrare il contributo termico rimanente dell'allumina e valutarlo successivamente in un eventuale rendimento di primo principio.

MIXER2

un mixer preso dalla libreria *Mixers/Splitters* utilizzato per miscelare le portate di acqua di rinnovo ($\dot{m}_{H_2O, \text{rin}}$) e di ricircolo ($\dot{m}_{H_2O, \text{ric}}$) prima del loro ingresso in camera di combustione. La portata totale in entrata al reattore (W-IN) sarà quindi la somma delle due e varierà a seconda del λ .

Di seguito vengono forniti tutti i parametri in input impostati nel software per la simulazione dell'impianto, distinguendo quelli che rimangono invariati da una configurazione all'altra (Tab.14) e quelli che variano al variare di λ (Tab.15):

PARAMETRI DI INPUT	
Pressione in camera di combustione	1 bar
Efficienza di combustione	0.95
Portata Al in C.C.	1 kg/s
Temperatura Al in C.C.	700°C
Portata H₂O totale in C.C.	$f(\lambda)$
Temperatura H₂O in C.C.	110°C
Temperatura di combustione	$f(\lambda)$
Portata H₂O in ingresso caldaia	$f(\lambda)$

Efficienza isentropica turbina	0.8
Temperatura H₂O in ingresso turbina	480°C
Pressione H₂O in ingresso turbina	40 bar
Pressione di condensazione	0.2 bar
Pressione in uscita condensatore	1 bar
Temperatura in uscita condensatore	25°C
Pressione di pompaggio	39 bar
Temperatura al separatore	110°C
Portata d'aria (\dot{m}_{Air})	14,4 kg/s
Temperatura SOFC	950°C
Pressione SOFC	1 bar
Coefficiente di utilizzo SOFC (FU)	0,8
Portata H₂O di ricircolo ($\dot{m}_{H_2O, ric}$)	$f(\lambda)$
Portata H₂O di rinnovo ($\dot{m}_{H_2O, rin}$)	$f(\lambda)$
Temperatura preH-H₂O	110°C

Tabella 14: Parametri costanti di input impianto

λ	T _{cc} (°C)	$\dot{m}_{H_2O, ric}$	$\dot{m}_{H_2O, tot}$	$\dot{m}_{H_2O, TV}$	T _{pre-H, Al}
4	907	3,01	4,02	1,839	690
3,8	1027	2,77	3,78	2,024	684
3,6	1107	2,62	3,63	2,136	679
3,2	1327	2,15	3,16	2,321	667
2,8	1627	1,76	2,77	2,598	649
2,4	1827	1,42	2,43	2,593	637
2,0	2127	0,99	2	2,5	619
1,6	2427	0,55	1,56	2,198	70

Tabella 15: Parametri variabili di input impianto

7. Risultati

Dopo aver impostato i vari parametri di input e configurato il sistema con tutte le informazioni acquisite finora, in questo capitolo conclusivo vengono presentati i risultati ottenuti dalle simulazioni numeriche compiute in ambiente Aspen Plus. Verranno analizzati gli indici prestazionali principali che contraddistinguono un impianto cogenerativo, riportando per ciascuno di essi delle osservazioni relative ai procedimenti con i quali sono stati ricavati e delle considerazioni conclusive sulla configurazione studiata, oltre che a eventuali progetti e applicazioni future.

Per poter offrire una visione più completa delle prestazioni dell'impianto e soprattutto dell'impatto che può avere l'integrazione di una cella a combustibile sulle performance globali, è stato deciso di mostrare anche i risultati della configurazione originale di partenza, ovvero quella priva della *fuel cell*.

Gli indici di prestazione che sono stati analizzati sono i seguenti:

- Potenza elettrica del gruppo a vapore, P_{el}
- Rendimento elettrico della turbina, $\eta_{el, TV}$
- Rendimento elettrico totale, $\eta_{el, TOT}$
- Potenza elettrica della *fuel cell*, $P_{el, FC}$
- Rendimento elettrico della *fuel cell*, $\eta_{el, FC}$
- Rendimento di primo principio della *fuel cell*, $\eta_{I, FC}$
- Rendimento di primo principio del sistema, η_I
- Superfici di scambio termico
- Consumo di acqua totale

In questo modo è possibile annotare quali e come cambiano i parametri prestazionali da un caso all'altro e infine fare un confronto su quale soluzione sia migliore da un punto di vista energetico ed economico.

7.1 Configurazione A senza SOFC

Si può pensare a questo tipo di modellazione come a una configurazione in cui la priorità rimane la produzione di idrogeno verde dalla combustione di alluminio con acqua, ma che da un punto di vista della generazione elettrica si ha il solo contributo fornito dalla turbina e dal gruppo a vapore in generale. Dunque, con l'idrogeno in uscita che resta inutilizzato si può ipotizzare che a valle dell'impianto ci sia un sistema pensato per l'accumulo del gas, stoccato alle condizioni necessarie e pronto per essere distribuito o utilizzato.

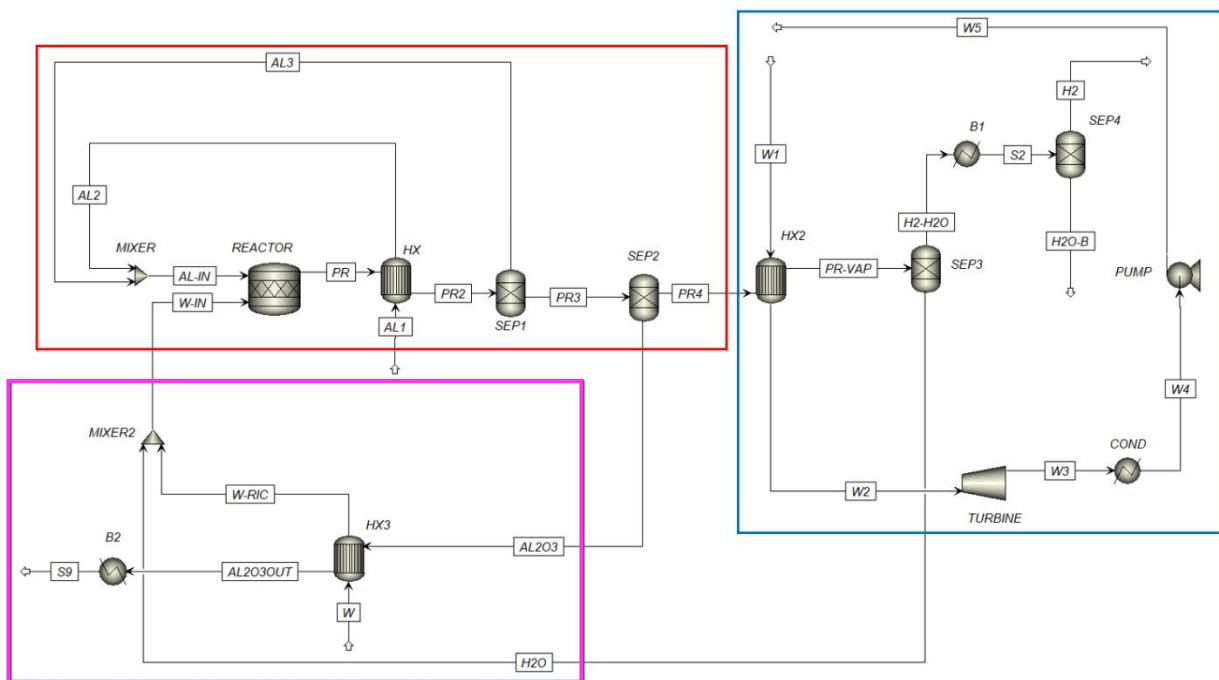


Figura 52: Schema configurazione A senza SOFC

Prima di poter parlare della potenza elettrica del gruppo a vapore, è importante dover precisare alcuni punti. Il gruppo a vapore in questione lavora con un ciclo a vapore surriscaldato che sfrutta il potere termico dei prodotti di combustione per vaporizzare una certa quantità d'acqua. La temperatura di questi prodotti in ingresso in caldaia è diversa a seconda del λ scelto, per lo stesso ragionamento della variazione di temperatura in camera di combustione presentato nello scorso capitolo. Invece, la quantità di acqua che viene introdotta all'interno del generatore di vapore che deve essere vaporizzata, è una portata ($\dot{m}_{H_2O, TV}$) che si trova alla pressione di 40 bar e anch'essa varia al variare di λ , ma è necessario che abbia un valore un ben preciso, in quanto deve garantire una temperatura di 480°C in ingresso in turbina. La portata di acqua, trovata di volta in volta per tentativi, non compare esplicitamente nei calcoli ma, come si è capito, è strettamente legata alla produzione di potenza

elettrica. Di seguito vengono indicati gli andamenti e i valori delle temperature dei fumi e delle portate di acqua, al variare di λ :

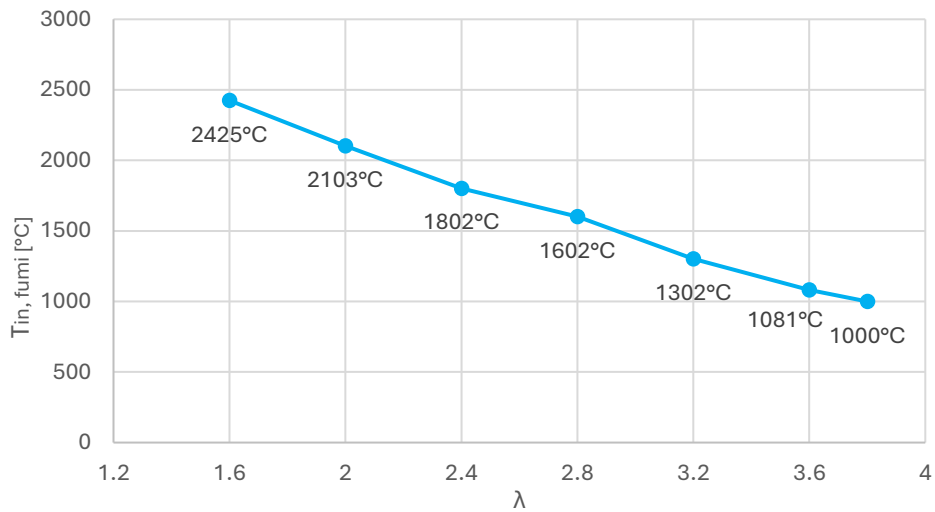


Figura 53: $T_{in, fumi}$ in funzione di λ

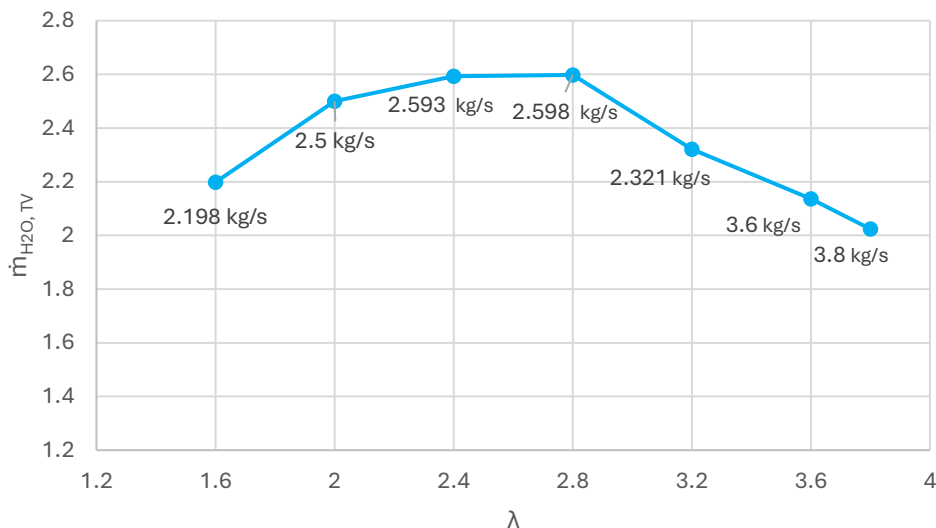


Figura 54: $\dot{m}_{H_2O, TV}$ in funzione di λ

Dunque, dopo aver precisato da quali parametri dipende, la **potenza elettrica del sistema** è pari a:

$$P_{el} = P_{turb} \cdot \eta_{turb} \quad (35)$$

In questo caso però, il valore della potenza elettrica viene calcolato e fornito direttamente dal software di Aspen Plus in kW.

Essendo un ciclo a vapore surriscaldato è più corretto definirlo un ciclo Hirm piuttosto che un ciclo Rankine. Non ci sono molte differenze tra l'uno e l'altro, la cosa che li contraddistingue è semplicemente il fatto che il ciclo Hirm, utilizzando del vapore surriscaldato, avrà un **rendimento**

elettrico della turbina sicuramente maggiore di quello del ciclo Rankine. Esso si può esprimere come:

$$\eta_{el,TV} = \frac{P_{el}}{Q_{HRSG}} \quad (36)$$

Dove Q_{HRSG} è la potenza termica in kW del generatore di vapore o caldaia a recupero (HRSG), diversa per ogni λ (Figura 55).

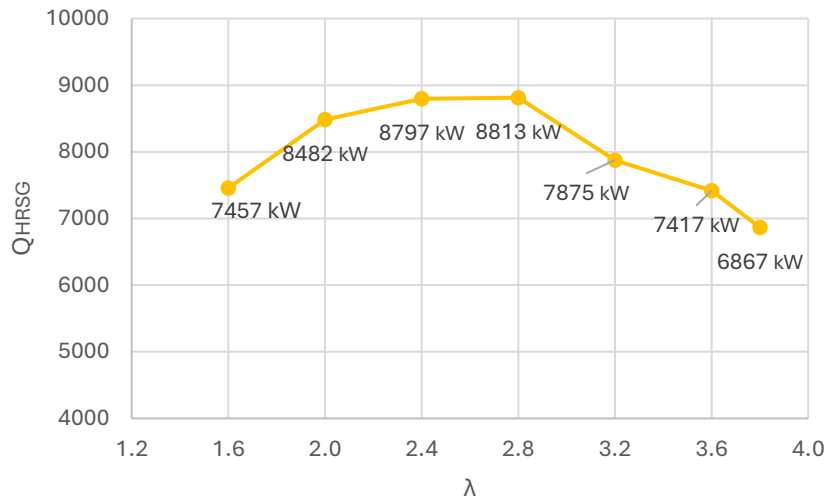


Figura 55: Q_{HRSG} in funzione di λ

Non rimane altro che definire il **rendimento elettrico totale** del sistema. Prima di farlo occorre specificare a quanto ammontano la potenza termica rilasciata dalla reazione dell'alluminio e la potenza dell'idrogeno, intesa come potere chimico dell'idrogeno prodotto. Ricordando che per ogni caso trattato la portata di alluminio (\dot{m}_{Al}) è considerata unitaria e che la portata di idrogeno (\dot{m}_{H2}) prodotta è direttamente proporzionale all'alluminio consumato, per stechiometria si ha:

\dot{m}_{Al}	1 kg/s
\dot{m}_{H2}	0.112 kg/s
LHV_{Al}	17,6 MJ/kg
LHV_{H2}	120 MJ/kg

Tabella 16: Portata di alluminio consumata e di idrogeno prodotto con i rispettivi LHV

Pertanto, le potenze sopra citate si calcolano con i rispettivi poteri calorifici inferiori (LHV):

$$P_{th,rea} = \dot{m}_{Al} \cdot LHV_{Al} \quad (37)$$

$$P_{H2} = \dot{m}_{H2} \cdot LHV_{H2} \quad (38)$$

A questo punto, considerando che per ogni kg al secondo di alluminio si producono 0,112 kg/s di idrogeno, il rendimento elettrico totale del sistema si ottiene come segue:

$$\eta_{el,TOT} = \frac{P_{el} + P_{H2}}{P_{th,rea}} \quad (39)$$

Infine, l'ultimo parametro che resta da analizzare è il **rendimento di primo principio** dell'intero impianto, ovvero si procede col valutare l'efficienza di conversione della forma di energia esaminando quella in ingresso e quella in uscita. Esso si trova facendo il rapporto tra:

$$\eta_I = \frac{P_{el} + P_{H2} + Q_1}{P_{th,rea}} \quad (40)$$

dove Q_1 è il calore scambiato allo scambiatore B1 per portare l'idrogeno a temperatura e pressione ambiente (25°C, 1 bar) a valle della separazione avvenuta nel componente SEP3. Il termine Q_1 esprime il potenziale termico che potrebbe offrire l'idrogeno qualora venisse usato per un'ulteriore produzione elettrica.

Per ogni λ simulato sono quindi stati calcolati tutti gli indici prestazionali appena descritti (P_{el} , $\eta_{el,TV}$, $\eta_{el,TOT}$, η_I) e sono stati raccolti nella tabella che segue (Tabella 17). Inoltre, vengono anche riportati i grafici che forniscono l'andamento delle prestazioni in funzione del λ (Figura 56):

RISULTATI

λ	\dot{m}_{H2} [kg/s]	$\dot{m}_{H2O,TV}$ [kg/s]	Q_{HRSG} [kW]	P_{el} [kW]	$\eta_{el,TV}$	$\eta_{el,TOT}$	Q_1 [kW]	η_I
3.8	0,112	2.024	6234	1750	0.25	0.86	138	0.87
3.6	0,112	2.136	6867	1847	0.25	0.87	138	0.88
3.2	0,112	2.322	7246	2007	0.25	0.88	138	0.89
2.8	0,112	2.598	7875	2250	0.26	0.89	138	0.90
2.4	0,112	2.593	8813	2242	0.25	0.89	138	0.90
2.0	0,112	2.5	8797	2162	0.25	0.89	138	0.89
1.6	0,112	2.198	8482	1875	0.25	0.87	138	0.88

Tabella 17: Risultati configurazione A senza SOFC

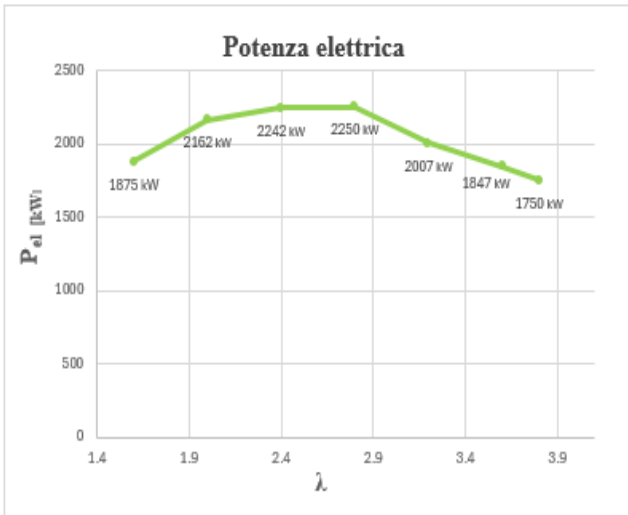
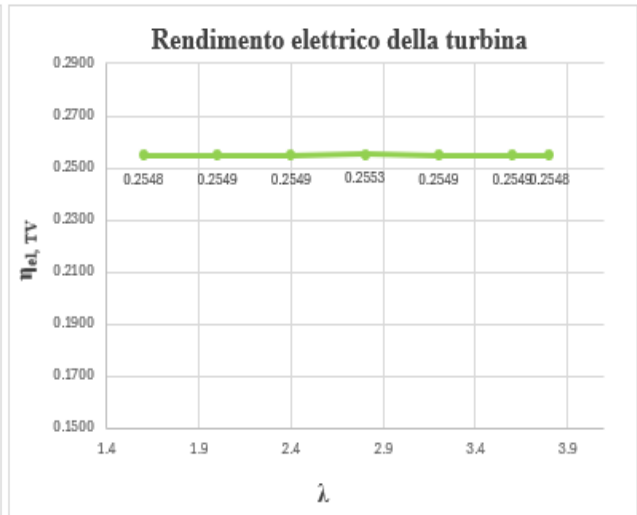
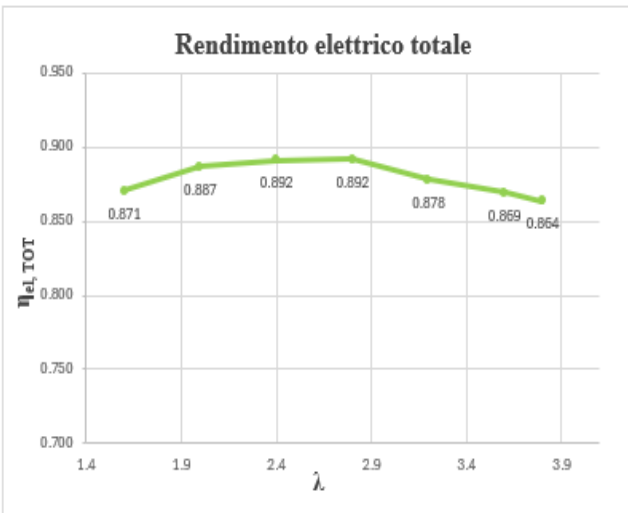
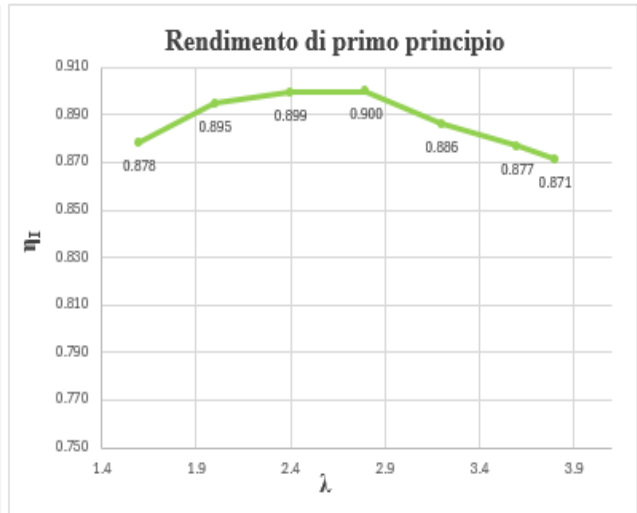
A**B****C****D**

Figura 56: Andamenti in funzione del λ di A) potenza elettrica B) rendimento elettrico della turbina C) rendimento elettrico totale del sistema e D) rendimento di primo principio

7.2 Configurazione A con SOFC

In questa modellazione del sistema (si faccia riferimento alla Fig.47) verranno analizzati gli stessi parametri prestazionali descritti nel caso precedente, ma con l'unica differenza che verranno considerate anche le performance della cella a combustibile ad ossidi solidi. Sarà quindi possibile confrontare i risultati delle due configurazioni e valutare in quale ambito l'una sia più o meno efficiente dell'altra.

Focalizzandosi sulla *fuel cell* occorre esaminare attentamente il tipo di cella utilizzata e in particolar modo il modello commerciale preso come riferimento, ovvero la SOFC G8 Stack dell'azienda italiana SolydEra, la quale può lavorare sia come elettrolizzatore che come cella a combustibile. Basandosi sul documento commerciale in cui sono presenti le *Technical data* [15] e sul foglio di calcolo excel fornito dall'azienda stessa, è stato possibile ricavare le varie condizioni operative e i dati di progetto che contraddistinguono il componente. Di seguito vengono illustrate le specifiche tecniche del prodotto e il modo in cui sono state calcolate, ovvero tutte le formule utilizzate al variare del punto di lavoro della cella. Successivamente, una volta inserite queste informazioni nel software di Aspen Plus, verranno confrontate le risposte ottenute dal programma con i dati di progetto per capire quali prestazioni e in quali aspetti esse differiscono.

7.2.1 Risultati modello elettrochimico della SOFC

Per cominciare, dalla letteratura vengono presi i valori di entalpia (ΔH) ed energia libera (ΔG) dell'idrogeno alle condizioni di esercizio di 750°C in ingresso alla SOFC. Tenendo conto anche della costante di Faraday (F) e di una densità di corrente di riferimento (associata al 100% del carico in modalità elettrolizzatore), si ottengono i valori di progetto di: tensione del punto termoneutro (V_{TN}), la tensione di circuito aperto (V_0), l'angolo di Brewster o angolo di polarizzazione (r).

ΔH [J/mol]	247992,744
ΔG [J/mol]	192026,688
F [C/mol]	96485
$J_{C, rif}$ [A/cm ²]	0,585

Tabella 18: Parametri termodinamici dell'idrogeno a 750°C

$$V_{TN} = \frac{\Delta H}{2F} = 1,285 V \quad (41)$$

$$V_0 = \frac{\Delta G}{2F} = 0,995 V \quad (42)$$

$$r = \frac{(V_{TN}-V_0)}{J_{C,ref}} = 0,495 \quad (43)$$

Grazie a questi parametri e a un intervallo di densità di corrente J_C (in modalità *fuel cell*) che va da un valore di 0 a 0,75 con un passo di 0,05 alla volta, è possibile calcolare la tensione della cella V_C :

$$V_C = V_0 + (r \cdot J_C) \quad (44)$$

Inoltre, conoscendo la superficie della cella ($A = 82 \text{ cm}^2$) si trova l'intensità di corrente e di conseguenza la potenza della singola cella:

$$I_C = J_C \cdot A \quad (45)$$

$$P_C = I_C \cdot V_C \quad (46)$$

Moltiplicando i valori della potenza della singola cella per il numero di celle totali ($N_C = 70$) si ottiene la **potenza dell'intero stack** (P_{stack}) della SOFC nei vari intervalli di densità di potenza. Lo stesso ragionamento si può applicare per trovare la tensione totale dello stack. Per avere un ulteriore intervallo di confronto viene definita la percentuale del carico corrispondente a ciascun valore di P_{stack} :

$$V_{stack} = V_C \cdot N_C \quad (47)$$

$$P_{stack} = P_C \cdot N_C \quad (48)$$

$$LOAD (\%) = \frac{P_{stack}}{P_{stack,SOEC}} \cdot 100 \cdot 3 \quad (49)$$

dove $P_{stack, SOEC}$ è la potenza di stack in modalità elettrolizzatore al 100% del carico, pari a tre volte quella della *fuel cell*.

J_C [A/cm ²]	V_C [V]	V_{stack} [V]	I_C [A]	P_C [W]	P_{stack} [kW]	LOAD [%]
0	0,995112	69,65781	0	0	0	0
0,05	0,970338	67,92368	4,1	3,978387	0,2785	19,34808
0,10	0,945565	66,18955	8,2	7,753633	0,5428	37,70822
0,15	0,920792	64,45542	12,3	11,325739	0,7928	55,08043
0,20	0,896019	62,72129	16,4	14,694703	1,0286	71,46471
0,25	0,871245	60,9871	20,5	17,860527	1,2502	86,86106
0,30	0,846472	59,25303	24,6	20,823210	1,4576	101,2694
0,35	0,821699	57,51891	28,7	23,582753	1,6507	114,6899
0,40	0,796925	55,78478	32,8	26,139154	1,8297	127,1224
0,45	0,772152	54,05065	36,9	28,492415	1,9944	138,5670
0,50	0,747379	52,31652	41	30,642535	2,1449	149,0237
0,55	0,722606	50,58239	45,1	32,589514	2,2812	158,4925
0,60	0,697832	48,84826	49,2	34,333352	2,4033	166,9733
0,65	0,673059	47,11413	53,3	35,874049	2,5111	174,4661
0,70	0,648286	45,38000	57,4	37,211606	2,6048	180,9711
0,75	0,623513	43,64587	61,5	38,346022	2,6842	186,4881

Tabella 19: Valori di progetto della SOFC G8 Stack

Prendendo come riferimento i valori evidenziati in giallo nella Tabella 19, ovvero quelli corrispondenti a un carico di circa il 100%, con una tensione dello stack pari a 60 V e un'intensità di corrente di 24,6 A, si ottiene una potenza elettrica della *fuel cell* a 750°C equivalente a 1457,63 W.

In Figura 58 si possono notare gli andamenti della curva di polarizzazione in funzione della densità di corrente J_C (caso A) e del carico (caso B), risultando evidente che all'aumentare dell'amperaggio, cala la tensione della SOFC.

In Figura 59 invece, si riporta il trend della potenza dello stack al variare anche qui della densità di corrente J_C (caso A) e del carico (caso B). Essendo direttamente proporzionale all'intensità di corrente, aumentando J_C o il carico, la potenza della cella a combustibile aumenta.

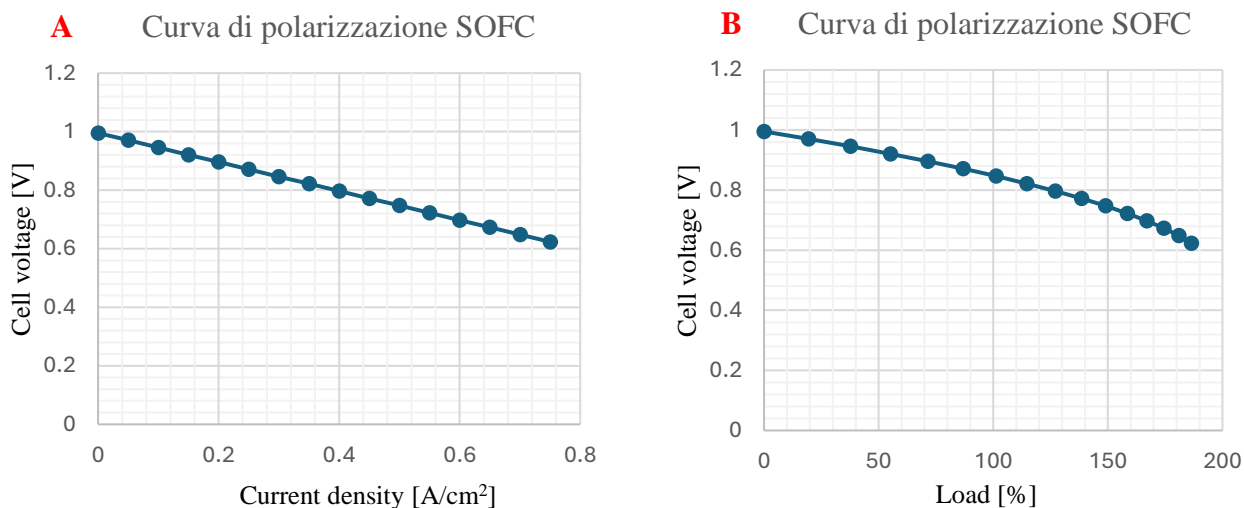


Figura 57: A) Curva di polarizzazione della SOFC in funzione della densità di corrente B) Curva di polarizzazione della SOFC in funzione del carico

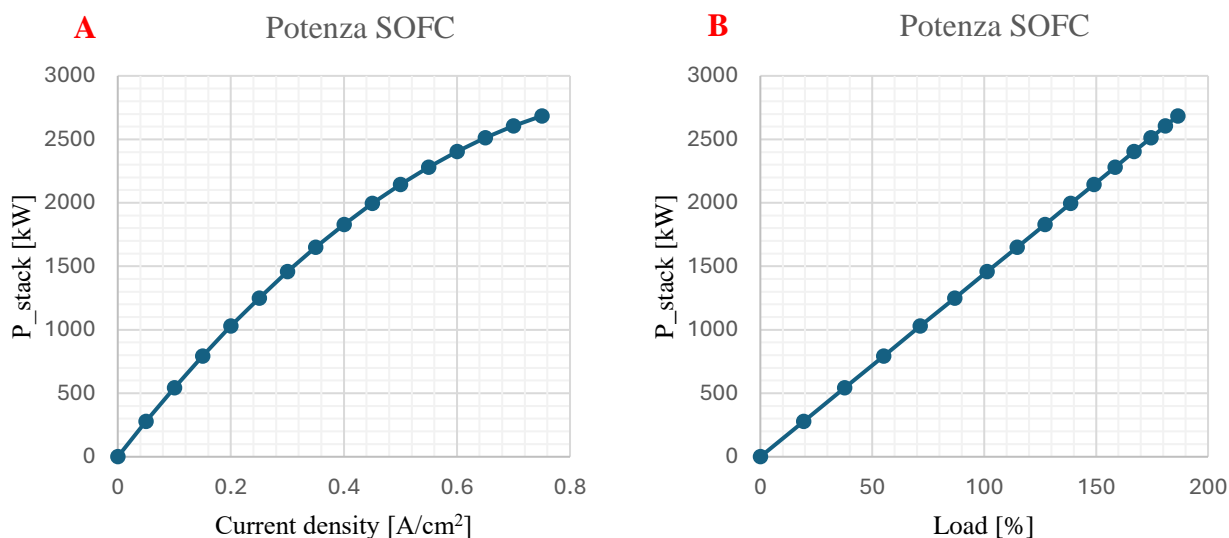


Figura 58: A) Curva di potenza della SOFC in funzione della densità di corrente B) Retta di potenza della SOFC in funzione del carico

Per poter studiare il **rendimento elettrico** della SOFC è necessario definire la portata di idrogeno in ingresso alla *fuel cell* e quanto di questo viene realmente consumato. Conoscendo la massa molare dell' H_2 ($M_{H_2} = 2 \text{ g/mol}$), l'intensità di corrente (I_C), la costante di Faraday (F) e il numero di celle totali (N_C), si trova la porta di idrogeno dello stack:

$$m_{H_2,stack} = m_{H_2,c} \cdot N_C = \left(\frac{I_C \cdot M_{H_2}}{2 \cdot F \cdot 1000} \right) \cdot N_C = 1,785 \cdot 10^{-5} \text{ kg/s} \quad (50)$$

Impostando poi un fattore di utilizzo del combustibile (FU) pari a 0,8, si ottiene il reale idrogeno trattato dalla cella a combustibile:

$$\dot{m}_{H_2,stack, reale} = \frac{\dot{m}_{H_2,stack}}{FU} = 2,231 \cdot 10^{-5} \text{ kg/s} \quad (51)$$

Una volta trovate tutte le specifiche dell'idrogeno, è dunque possibile ricavare il rendimento elettrico della cella:

$$\eta_{el,SOFC} = \frac{P_{stack}}{(\dot{m}_{H_2,stack, reale} \cdot LHV_{H_2})} = 54,4\% \quad (52)$$

Dopo aver trattato l'idrogeno e quindi la sezione anodica della cella a combustibile, l'analisi si sposta verso la sezione catodica, ovvero verso l'aria in ingresso. Per prima cosa, come riportato in [15], l'idrogeno sta all'aria secondo un rapporto di 1:9, di conseguenza richiamando la reazione:



l'ossigeno sta all'aria con un rapporto di 1:18. Pertanto, data una portata di ossigeno prodotta ($\dot{m}_{O_2, p}$) dalla SOFC pari a 0,0001428kg/s e uno *sweep ratio* ($SR = O_{2, prodotto}/O_{2, TOT, OUT}$) di circa il 18%, è possibile ricavare la portata effettiva di ossigeno e quindi dell'aria in ingresso alla *fuel cell*:

$$\dot{m}_{O_2, in} = \frac{\dot{m}_{O_2, p}}{SR} = 0,000636 \text{ kg/s} \quad (54)$$

$$\dot{m}_{aria, in} = \frac{\dot{m}_{O_2, in}}{0,21} = 0,003027 \text{ kg/s} \quad (55)$$

Con 0,21 corrispondente alla concentrazione di O₂ nell'aria. Successivamente conoscendo dalla letteratura le entalpie dell'idrogeno a 750°C ($H_{H_2, 750^\circ C}$), a temperatura ambiente ($H_{H_2, 15^\circ C}$) e le rispettive entalpie dell'aria alle stesse condizioni ($H_{aria, 750^\circ C}$; $H_{aria, 25^\circ C}$), si calcolano le potenze termiche necessarie a portare i reagenti alle condizioni di esercizio (750°C e 1 bar):

$H_{H_2, 750^\circ C}$ [kJ/mol]	14542,588
$H_{H_2, 15^\circ C}$ [kJ/mol]	3788,9272
$H_{aria, 750^\circ C}$ [kJ/mol]	1198,9812
$H_{aria, 25^\circ C}$ [kJ/mol]	424,439
$\dot{m}_{H_2, stack, reale}$ [kg/s]	$2,231 \cdot 10^{-5}$
$\dot{m}_{aria, in}$ [kg/s]	0,003027

Tabella 20: Dati termodinamici e portate in ingresso dell'H₂ e dell'aria

$$Q_{th,H2,in} = (H_{H2,750^{\circ}C} - H_{H2,15^{\circ}C}) \cdot \dot{m}_{H2,stack, reale} = 0,24 \text{ kW} \quad (56)$$

$$Q_{th,H2,in} = (H_{aria,750^{\circ}C} - H_{aria,25^{\circ}C}) \cdot \dot{m}_{aria,in} = 2,34 \text{ kW} \quad (57)$$

Infine, trovato il contributo termico relativo all'innalzamento della temperatura dei reagenti fino alle condizioni termiche di esercizio della SOFC, si determina il **rendimento di primo principio** definito senza considerare un recupero interno di calore:

$$\eta_{I, no \text{ rec}} = \frac{P_{stack}}{(\dot{m}_{H2,stack, reale} \cdot LHV_{H2}) + Q_{th,H2,in} + Q_{th,aria,in}} = 27,7\% \quad (58)$$

Nonostante sia stato preso come riferimento un carico del 100%, per avere una visione più completa dei dati di progetto trattati, si riportano i grafici rappresentanti i rendimenti elettrici e i rendimenti di primo principio della SOFC al variare della densità di corrente e del carico.

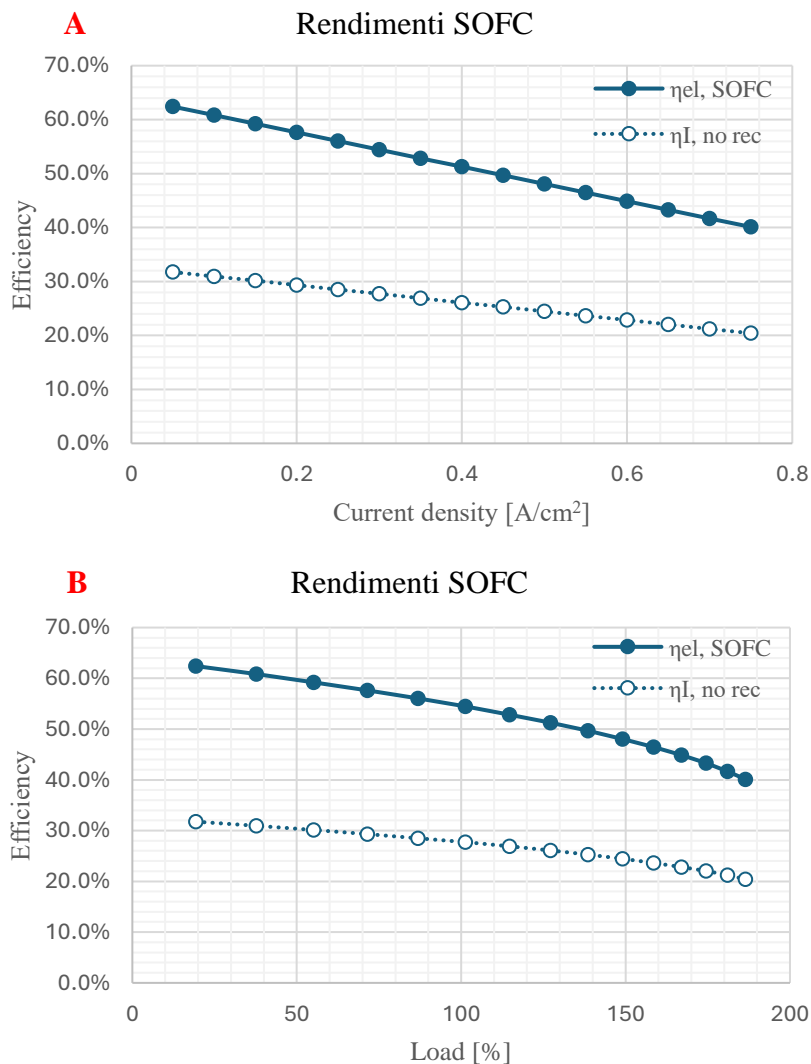


Figura 59: A) Rendimento elettrico e rendimento di primo principio della SOFC in funzione della densità di potenza B) Rendimento elettrico e rendimento di primo principio in funzione del carico

Un altro aspetto interessante da valutare nell'analisi è la temperatura di uscita dalla cella a combustibile che è funzione non solo della temperatura d'ingresso dei reagenti ($T_{in, SOFC}$) e dei suoi calori specifici (c_p), ma anche delle stesse condizioni operative iniziali, le quali determinano un recupero di calore netto (Q_{net}) dato dalla somma del calore ricevuto (Q_r) e da quello prodotto (Q_p). Prelevando i calori specifici dell'idrogeno e dell'aria a 750°C dalla letteratura, si ha:

V_{TN} [V]	1,285
V_0 [V]	0,995
V_C [V]	0,85
J_C [A/cm^2]	0,3
$c_{p, H_2, in}$ [kJ/kgK]	15,0315
$c_{p, aria, in}$ [kJ/kgK]	1,1453
$\dot{m}_{H_2, stack, reale}$ [kg/s]	$2,231 \cdot 10^{-5}$
$\dot{m}_{aria, in}$ [kg/s]	0,003027

Tabella 21: Dati di input dei reagenti al 100% del carico

$$Q_r = (V_{TN} - V_0) \cdot J_C \cdot A \cdot N_C = 0,499 \text{ kW} \quad (59)$$

$$Q_p = (V_0 - V_C) \cdot J_C \cdot A \cdot N_C = 0,256 \text{ kW} \quad (60)$$

$$Q_{net} = Q_r + Q_p = 0,755 \text{ kW} \quad (61)$$

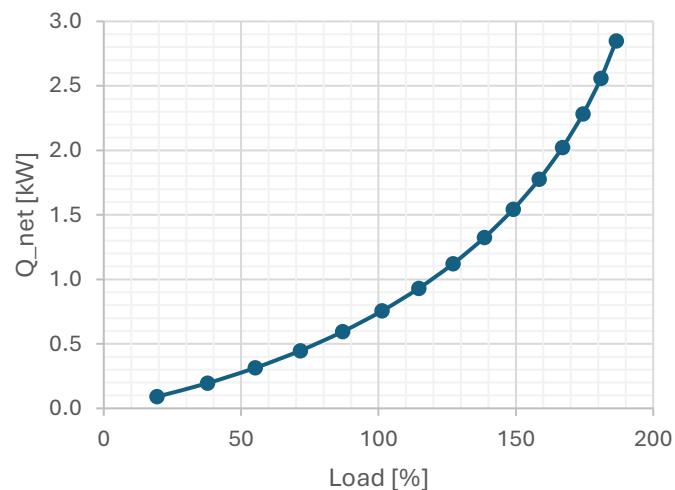


Figura 60: Andamento di Q_{net} in funzione del carico

Come si può notare dalla Figura 61 il recupero di calore esprimibile tramite Q_{net} aumenta con l'aumentare del carico. Pertanto, calcolato Q_{net} è possibile definire la **temperatura di uscita** dalla *fuel cell*:

$$T_{out,SOFC} = T_{in,SOFC} + \frac{Q_{net}}{(\dot{m}_{H_2,stack, reale} \cdot c_{p,H_2,in}) + (\dot{m}_{aria,in} + c_{p,aria,in})} = 950^\circ C \quad (62)$$

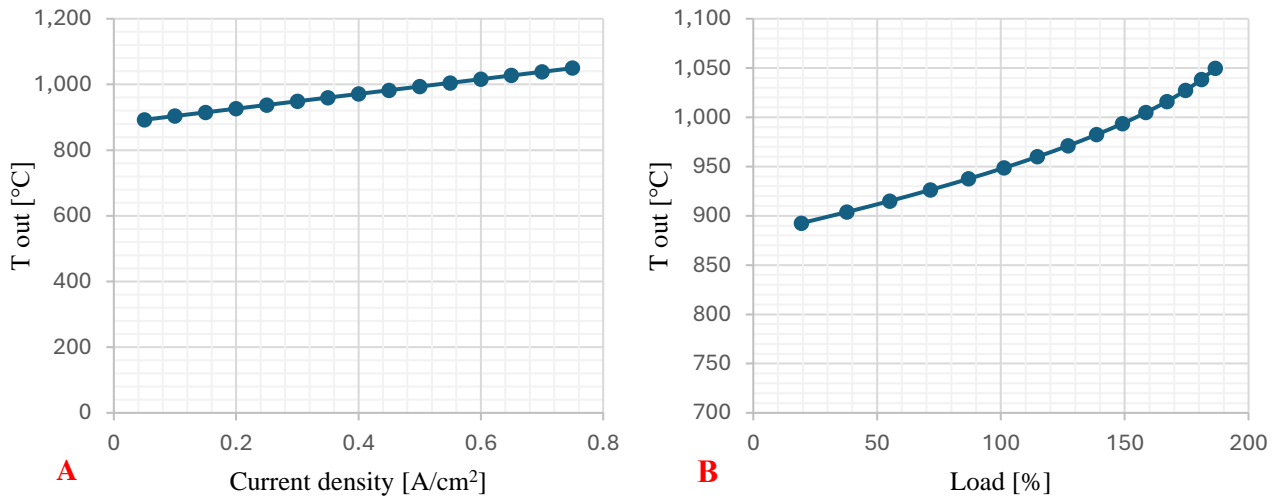


Figura 61: Andamento della $T_{out,SOFC}$ in funzione di A) densità di corrente e B) del carico

Arrivati a questo punto, è possibile ricalcolare il **rendimento di primo principio** tenendo conto anche del recupero termico disponibile. In questo modo si ottiene:

$$\eta_I = \frac{P_{stack} + Q_{net}}{(\dot{m}_{H_2,stack, reale} \cdot LHV_{H_2}) + Q_{th,H_2,in} + Q_{th,aria,in}} = 42,1\% \quad (63)$$

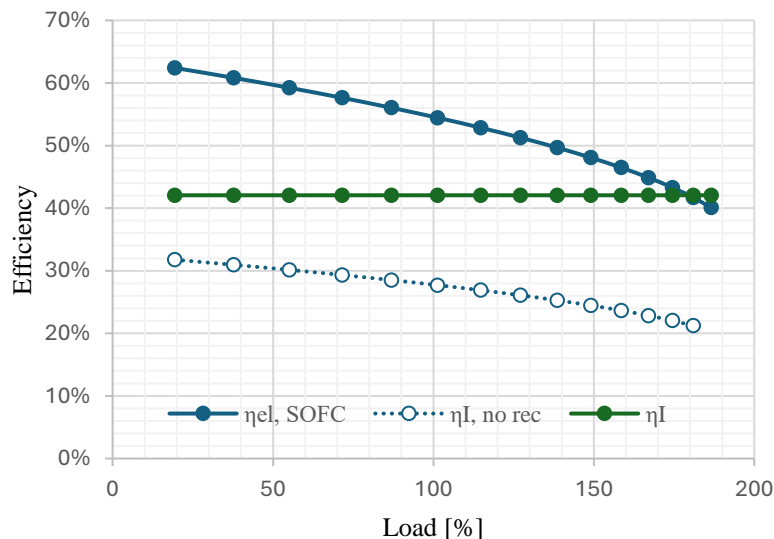


Figura 62: Confronto tra rendimento elettrico e di primo principio con e senza recupero termico

Si evince che il rendimento di primo principio con recupero termico rimane costante e pari al 42,1% al variare del carico. Viene infine proposta una tabella riassuntiva che raccoglie tutti i risultati di progetto relativi alla cella a combustibile commerciale SOFC G8 Stack, considerando a monte una temperatura dei reagenti pari a 750°C:

J_c [A/cm ²]	LOAD [%]	$T_{out, SOFC}$ [°C]	P_{stack} [kW]	$\eta_{el, SOFC}$	Q_{net} [kW]	$\eta_I, no\ rec$	η_I
0	0	/	0	/	0	/	/
0,05	19,34808	892.5787	0,2785	62.4%	0.090	31.8%	42.1%
0,10	37,70822	903.799	0,5428	60.8%	0.195	30.9%	42.1%
0,15	55,08043	915.0194	0,7928	59.2%	0.314	30.1%	42.1%
0,20	71,46471	926.2397	1,0286	57.6%	0.447	29.3%	42.1%
0,25	86,86106	937.4601	1,2502	56.0%	0.594	28.5%	42.1%
0,30	101,2694	948.6804	1,4576	54.4%	0.755	27.7%	42.1%
0,35	114,6899	959.9007	1,6507	52.9%	0.931	26.9%	42.1%
0,40	127,1224	971.1211	1,8297	51.3%	1.121	26.1%	42.1%
0,45	138,5670	982.3414	1,9944	49.7%	1.325	25.3%	42.1%
0,50	149,0237	993.5618	2,1449	48.1%	1.543	24.5%	42.1%
0,55	158,4925	1004.782	2,2812	46.5%	1.776	23.7%	42.1%
0,60	166,9733	1016.002	2,4033	44.9%	2.023	22.8%	42.1%
0,65	174,4661	1027.223	2,5111	43.3%	2.284	22.0%	42.1%
0,70	180,9711	1038.443	2,6048	41.7%	2.559	21.2%	42.1%
0,75	186,4881	1049.663	2,6842	40.1%	2.848	20.4%	42.1%

Tabella 22: Risultati della SOFC G8 Stack

7.2.2 Risultati del modello termico della SOFC in Aspen

Una volta trovati i valori prestazionali di progetto della cella a combustibile utilizzata, lo step successivo è stato quello di trasferire tutte le informazioni utili nel software di Aspen Plus. In particolar modo sono stati presi come punto di partenza i dati corrispondenti al 100% del carico (in giallo nella Tab.22) della G8 Stack. Grazie a quest'ultimi è stato possibile ricavare delle grandezze che il programma non fornisce in automatico.

Una di queste è la **potenza elettrica** della *fuel cell*. Prima di esporre i procedimenti con i quali si è arrivati alla soluzione occorre fornire qualche dato di input. Tra questi, ad esempio, è stato ripreso anche il valore della portata di idrogeno della configurazione descritta precedentemente, inteso come prodotto della combustione tra alluminio e acqua e destinato ad un sistema di accumulo. In questo caso, come è già chiaro, questo idrogeno viene utilizzato per alimentare una cella a combustibile e produrre ulteriore potenza elettrica.

Per una maggior chiarezza e per avere una visione più immediata dell'impianto, viene ripresentato il layout della configurazione A con la cella a combustibile.

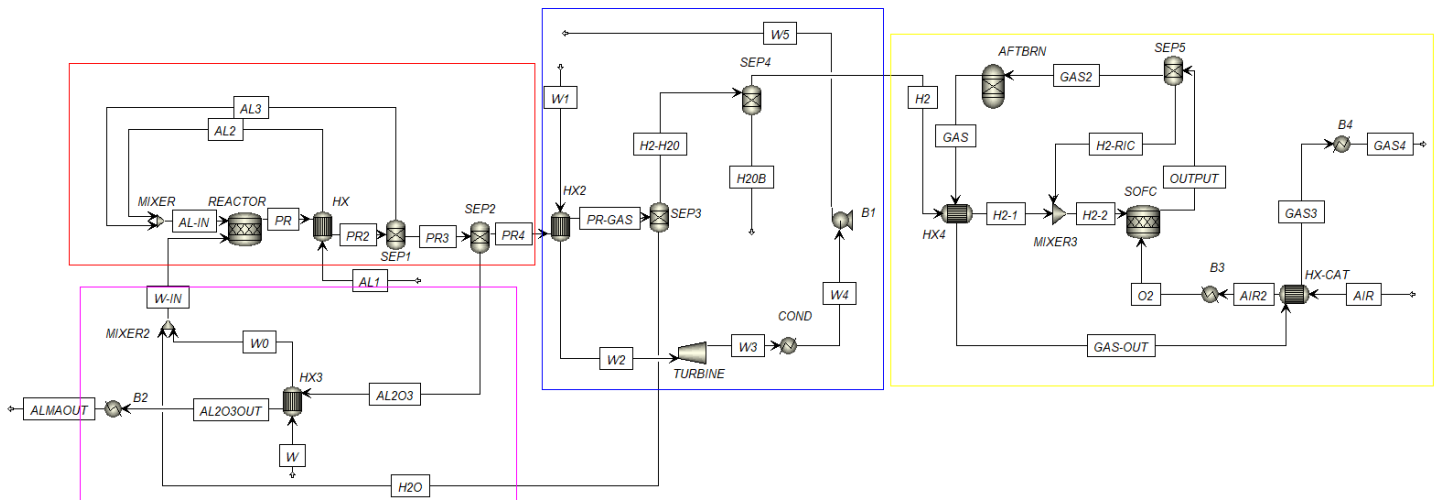


Figura 63: Layout configurazione A

I dati di input sono:

V_{LHV} [V]	1,25
V_C [V]	0,851
LHV_{H2} [MJ/kg]	120
FU	0,8
$P_{el, stack}$ [kW]	1,5
$\dot{m}_{H2, Aspen}$ [kg/s]	0,112

Tabella 23: Dati di input calcolo potenza SOFC

Come controprova vengono anche forniti dei procedimenti intermedi per dimostrare la veridicità dei calcoli come:

$$\eta_{el,SOFC} = \frac{V_C}{V_{LHV}} \cdot FU = 0,54 \quad (64)$$

dove V_{LHV} è l'equivalente in termini di tensione dell'LHV del combustibile e vale 1,25 V per l'idrogeno a 25°C. Trovato il rendimento della cella, procedendo a ritroso si può ricavare la portata di idrogeno della cella corrispondente:

$$\dot{m}_{H2, SolydEra} = \frac{P_{el, stack}}{LHV_{H2} \cdot \eta_{el, SOFC}} = 2,31 \cdot 10^{-5} \text{ kg/s} \quad (65)$$

Dimostrato che i passaggi fatti precedentemente fossero corretti e applicabili anche alla modellazione del software, per poter trovare la potenza elettrica testata nella simulazione ci si è basati su un'uguaglianza:

$$\frac{\dot{m}_{H_2, Aspen}}{\dot{m}_{H_2, SolydEra}} = \frac{P_{el, Aspen}}{P_{el, stack}} \quad (66)$$

Da cui si ricava $P_{el, Aspen}$ che per comodità verrà chiamata solo $P_{el, SOFC}$:

$$P_{el, SOFC} = \frac{\dot{m}_{H_2, Aspen}}{\dot{m}_{H_2, SolydEra}} \cdot P_{el, stack} = 7311,36 \text{ kW} \quad (67)$$

Infine, per potere terminare il confronto con i dati di progetto occorre fornire anche il rendimento di primo principio della cella:

$$\eta_{I, SOFC} = \frac{P_{el}}{Q_{air} + (LHV_{H_2} \cdot \dot{m}_{H_2})} = 46\% \quad (68)$$

In cui Q_{air} rappresenta il calore fornito dall'esterno allo scambiatore B3 (Fig.63) per completare il preriscaldamento dell'aria in ingresso fino ai 750°C di esercizio.

Per concludere, si evince con estrema chiarezza che la *fuel cell* simulata in Aspen Plus è decisamente più efficiente della cella di progetto, sia in termini di potenza elettrica che di rendimento di primo principio, a causa di una portata di idrogeno disponibile nettamente superiore:

	SOFC _{SolydEra}	SOFC _{Aspen}
\dot{m}_{H_2} [kg/s]	$2,30 \cdot 10^{-5}$	0,112
$P_{el, SOFC}$ [kW]	1,5	7311,36
η_I	42,1%	46%

Tabella 24: Confronto prestazionale tra SOFC_{SolydEra} e la SOFC_{Aspen}

A questo punto, non rimane altro che valutare le prestazioni dell'intero impianto cogenerativo, tenendo conto dell'integrazione della cella a combustibile al sistema antecedente. In aggiunta ai parametri rappresentativi della turbina e del gruppo a vapore in generale, vanno considerati anche quelli relativi alla *fuel cell*. Di conseguenza il **rendimento elettrico totale** della soluzione impiantistica non tiene più conto della potenza chimica dell'idrogeno (P_{H_2}), ma della sua applicazione elettrica, diventando così pari a:

$$\eta_{el, TOT} = \frac{P_{el} + P_{el, SOFC}}{P_{th, rea}} \quad (69)$$

λ	\dot{m}_{H2} [kg/s]	$\dot{m}_{H2O, TV}$ [kg/s]	Q_{HRSG} [kW]	$P_{el, TV}$ [kW]	$\eta_{el, TV}$	$P_{el, SOFC}$ [kW]	$\eta_{el, SOFC}$	$P_{el, TOT}$ [kW]	$\eta_{el, TOT}$
3.8	0,112	2.024	6234	1750	0.25	7311,36	0,54	9061.36	0.51
3.6	0,112	2.136	6867	1847	0.25	7311,36	0,54	9235.36	0.52
3.2	0,112	2.322	7246	2007	0.25	7311,36	0,54	9318.36	0.53
2.8	0,112	2.598	7875	2250	0.25	7311,36	0,54	9557.36	0.54
2.4	0,112	2.593	8813	2242	0.25	7311,36	0,54	9553.36	0.54
2.0	0,112	2.5	8797	2162	0.25	7311,36	0,54	9473.36	0.54
1.6	0,112	2.198	8482	1875	0.25	7311,36	0,54	9212.36	0,53

Tabella 25: Prestazioni elettriche dell'impianto

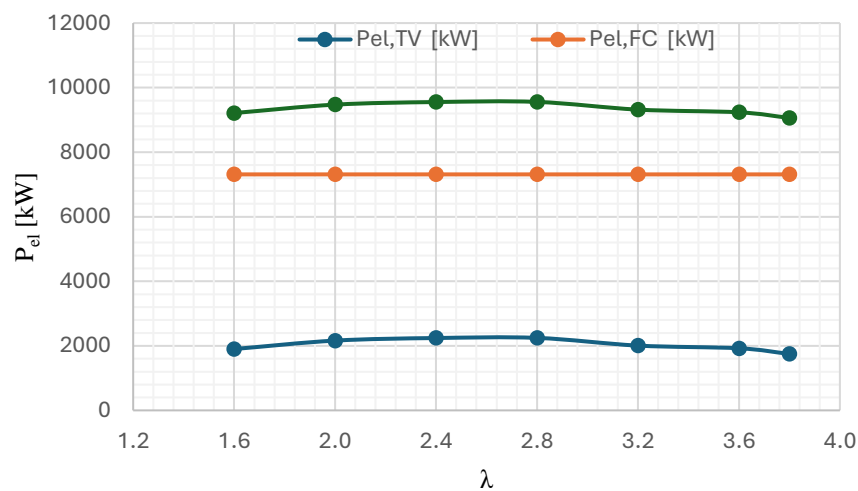


Figura 64: Andamento delle potenze dell'impianto

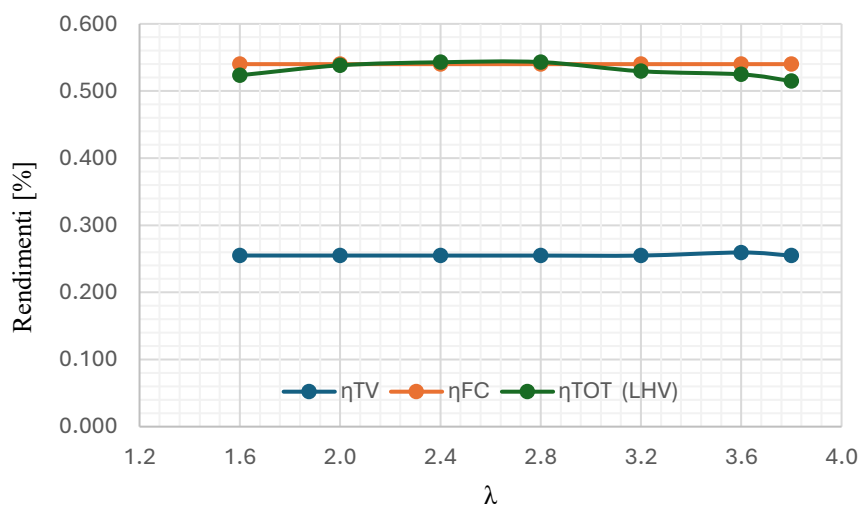


Figura 65: Andamento dei rendimenti elettrici dell'impianto

Prima di definire il rendimento di primo principio dell'intero sistema è necessario presentare delle accortezze. In particolare, per riuscire a valutare appieno il potenziale termico dell'impianto sono stati inseriti nel layout degli scambiatori "fittizi" (B2 e B4) per portare alle condizioni ambiente rispettivamente le correnti di allumina e dei gas in uscita dalla *fuel cell*. In questo modo è stato possibile quantificare, sottoforma di calore, il contributo energetico di questi flussi nei vari λ trattati e avere così più fattori da considerare per il rendimento di primo principio (Tab.26).

λ	Q_2 [kW]	Q_{air} [kW]	Q_4 [kW]
3.8	213	2463	7885
3.6	689	2463	7885
3.2	1737	2463	7885
2.8	3539	2463	7885
2.4	4901	2463	7885
2.0	7186	2463	7885
1.6	9959	2463	7885

Tabella 26: Calori risultanti della configurazione

La valutazione del rendimento di primo ha portato a tre diverse formulazioni, a seconda dei calori considerati:

$$\eta_{I,A} = \frac{P_{el,TV} + P_{el,SOFC} + Q_4}{(\dot{m}_{Al} \cdot LHV_{Al}) + Q_{air}} \quad (70)$$

$$\eta_{I,B} = \frac{P_{el,TV} + P_{el,SOFC}}{(\dot{m}_{Al} \cdot LHV_{Al}) + Q_{air}} \quad (71)$$

$$\eta_{I,C} = \frac{P_{el,TV} + P_{el,SOFC} + Q_1}{(\dot{m}_{Al} \cdot LHV_{Al}) + Q_{air}} \quad (72)$$

- η_A , tiene conto del calore prodotto dai gas in uscita dal reparto SOFC (Q_4) associato allo scambiatore B4 e quello fornito allo scambiatore B3 (Q_{air}) per il preriscaldamento dell'aria.
- η_B , tiene conto solo del calore fornito allo scambiatore B3.
- η_C , tiene conto di tutti i calori risultanti dell'impianto con Q_1 somma dei calori associati all'allumina (Q_2) e ai gas esausti della SOFC (Q_4).

λ	$P_{el, TV}$ [kW]	$P_{el, SOFC}$ [kW]	Q_2 [kW]	Q_{air} [kW]	Q_4 [kW]	η_A	η_B	η_C
3.8	1750	7311,36	213	2463	7885	0.84	0.45	0.86
3.6	1847	7311,36	689	2463	7885	0.85	0.46	0.89
3.2	2007	7311,36	1737	2463	7885	0.86	0.46	0.94
2.8	2250	7311,36	3539	2463	7885	0.87	0.48	1.05
2.4	2242	7311,36	4901	2463	7885	0.87	0.48	1.11
2.0	2162	7311,36	7186	2463	7885	0.87	0.47	1.22
1.6	1875	7311,36	9959	2463	7885	0.85	0.46	1.35

Tabella 27: Risultati delle formulazioni dei diversi rendimenti di primo principio in funzione di λ

Come si può notare dalla Tabella 27 l' η_C presenta dei valori maggiori di uno e quindi superiori al 100%, pertanto non può essere utilizzato come rendimento di primo principio. Di conseguenza, data anche la poca fattibilità di usufruire di uno scambiatore di calore che sfrutti l'allumina per preriscaldare l'acqua di rinnovo, il calore Q_2 è stato escluso dalle soluzioni finali. Non volendo escludere anche il calore Q_4 dalla valutazione, si è scelto di utilizzare il rendimento η_A , che ora verrà chiamato semplicemente η_I .

Infine, può essere fatto un ulteriore approfondimento sul recupero termico interno, compiuto nel settore della *fuel cell* dell'impianto. Analizzando le temperature in gioco si può notare come i reagenti raggiungano la temperatura di 750°C di ingresso alla cella a combustibile grazie all'ausilio di scambiatori di calore (HX4 e HX-CAT), i quali sfruttano il potere termico degli stessi output della SOFC. Esaminando nel dettaglio le temperature in Figura 66 (riquadri circolari):

- **Sezione anodica:** l'idrogeno arriva alla *fuel cell* con una temperatura di 110°C a seguito dei vari processi compiuti a monte nell'impianto, descritti precedentemente. Lo scambiatore HX4 sfrutta la corrente calda in arrivo a 950°C dall'afterburn (che simula l'uscita della cella) e riscalda in controcorrente l'idrogeno fino ai 750°C richiesti.
- **Sezione catodica:** l'aria invece entra nel sistema a temperatura ambiente. Lo scambiatore HX-CAT si serve della corrente calda dei gas in uscita dalla cella, i quali ora si trovano a 893°C, per compiere un primo preriscaldamento dell'aria fino a 600°C. La corrente anodica raggiunge finalmente la temperatura di ingresso in *fuel cell* grazie a un ulteriore scambiatore (B3) che sfrutta però del calore proveniente dall'esterno, compiendo uno sweep dell'aria. Questo tipo di scelta, ovvero utilizzare due scambiatori per riscaldare l'aria, è stata fatta per non sollecitare troppo termicamente HX-CAT.

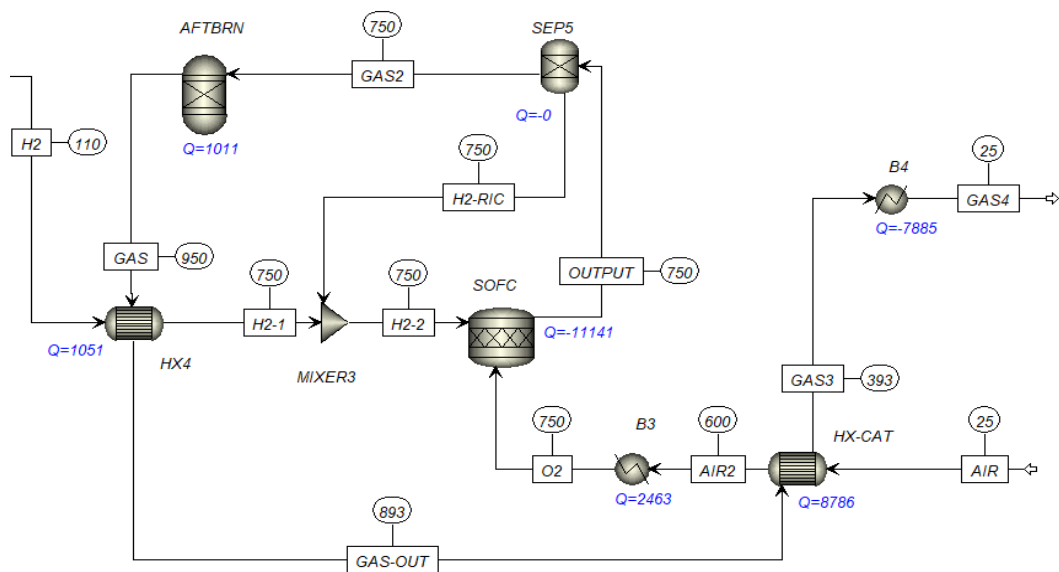


Figura 66: Focus sulle temperature della sezione SOFC dell'impianto

	Corrente calda		Corrente fredda	
	T _{IN} [°C]	T _{OUT} [°C]	T _{IN} [°C]	T _{OUT} [°C]
HX4	950	893	110	750
HX-CAT	893	393	25	600

Tabella 28: Temperature in gioco nella sezione SOFC dell'impianto

7.2.3 Risultati complessivi del sistema integrato

Di seguito si riporta una tabella riassuntiva in cui vengono racchiusi i principali output risultanti del sistema:

RISULTATI								
λ	$P_{el, TV}$ [kW]	$P_{el, SOFC}$ [kW]	$P_{el, TOT}$ [kW]	$\eta_{el, TV}$	$\eta_{el, SOFC}$	$\eta_{el, TOT}$	$\eta_{el, SOFC}$	η_I
3.8	1750	7311,36	9061.36	0.25	0,54	0.51	0,54	0.84
3.6	1847	7311,36	9235.36	0.25	0,54	0.52	0,54	0.85
3.2	2007	7311,36	9318.36	0.25	0,54	0.53	0,54	0.86
2.8	2250	7311,36	9557.36	0.26	0,54	0.54	0,54	0.87
2.4	2242	7311,36	9553.36	0.25	0,54	0.54	0,54	0.87
2.0	2162	7311,36	9473.36	0.25	0,54	0.54	0,54	0.87
1.6	1875	7311,36	9212.36	0.25	0,54	0,53	0,54	0.85

Tabella 29: Risultati principali

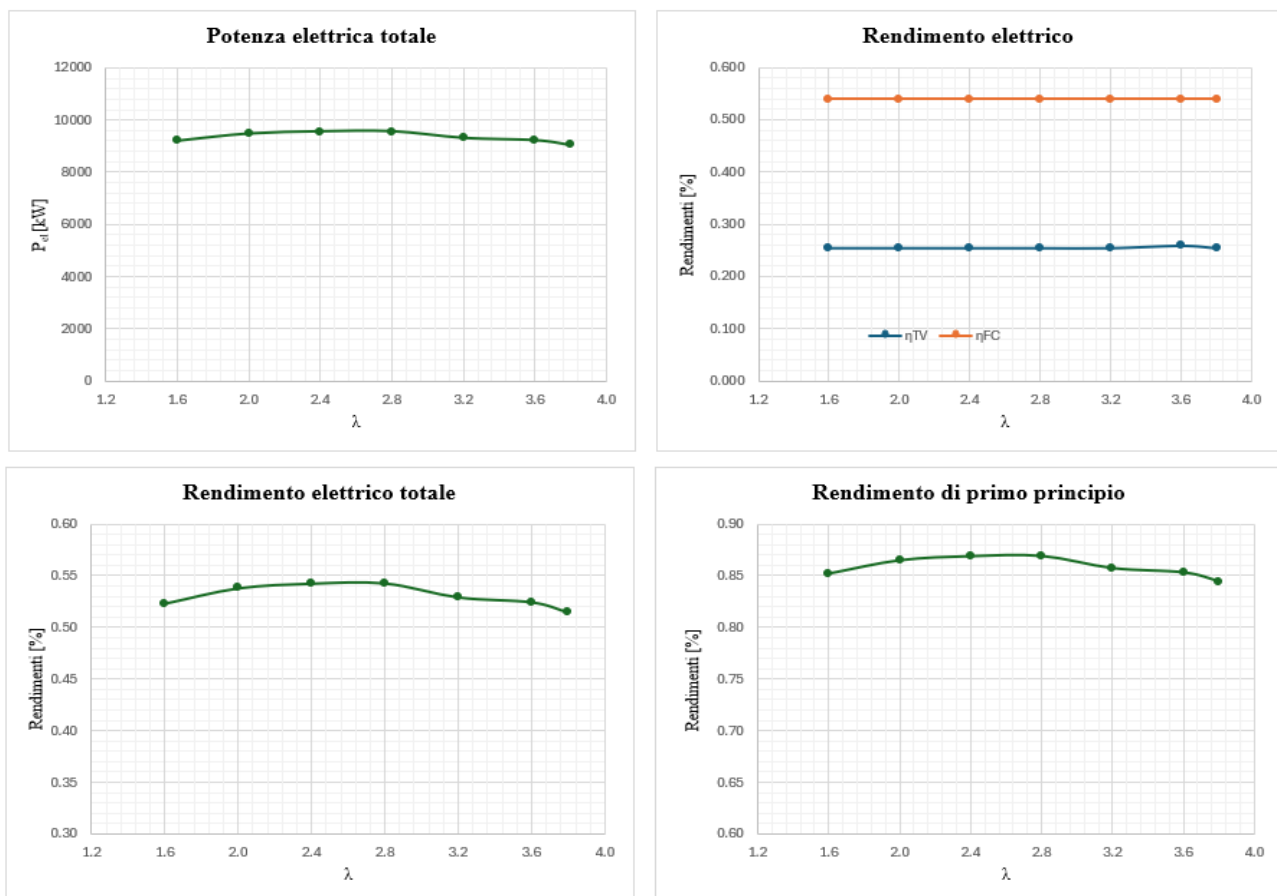


Figura 67: Andamenti dei risultati principali dell'impianto

In conclusione, se si confrontano le due configurazioni senza e con la cella a combustibile ad ossidi solidi, si dichiara che:

λ	SENZA SOFC			CON SOFC		
	P_{el} [kW]	$\eta_{el, TOT}$	η_I	P_{el} [kW]	$\eta_{el, TOT}$	η_I
3.8	1750	0.86	0.87	9061.36	0.51	0.84
3.6	1847	0.87	0.88	9235.36	0.52	0.85
3.2	2007	0.88	0.89	9318.36	0.53	0.86
2.8	2250	0.89	0.90	9557.36	0.54	0.87
2.4	2242	0.89	0.90	9553.36	0.54	0.87
2.0	2162	0.89	0.89	9473.36	0.54	0.87
1.6	1875	0.87	0.88	9212.36	0,53	0.85

Tabella 30: Confronto tra le configurazioni senza e con SOFC

- Da un punto di vista puramente elettrico, la configurazione dotata di *fuel cell* è ovviamente più efficiente del modello che ne è priva, avendo una fonte di produzione di energia elettrica in più. Ciò va però a discapito del rendimento elettrico totale che cala di circa un 40%.
- Da un punto di vista di conversione energetica invece, i valori del rendimento di primo principio sono elevati e intorno a un 90%, rimanendo pressoché costanti tra i vari λ simulati, diversificandosi al massimo per due, tre punti percentuali.
- La configurazione migliore dal punto di vista energetico risulta essere quella con un $\lambda = 2,8$, con una P_{el} pari a 9557,36 kW ($\eta_{el, TOT} = 54\%$) e un rendimento di primo principio dell'87%.

Di conseguenza, alla luce degli studi compiuti e dei risultati ottenuti, si può affermare che la configurazione dotata di una SOFC è energeticamente più efficiente e performante. Chiaramente all'aumentare delle prestazioni, aumenteranno anche i costi e le spese relative all'impianto.

Conclusioni

In questo elaborato di tesi è stato analizzato e simulato termodinamicamente un impianto sperimentale per la produzione elettrica e di idrogeno, basato sulla combustione di alluminio con vapore acqueo. Tra le varie fonti che sono state consultate quella di maggior riferimento è stata [13], in cui sono presenti diverse configurazioni del sistema in esame (A, B, C, D) che forniscono delle alternative per il percorso di reintegro dell'acqua. Infatti, essa viene fatta ricircolare in camera di combustione finendo così per essere riutilizzata e diminuendo il consumo di acqua proveniente dall'esterno. Dato che dal punto di vista prestazionale queste configurazioni si assomigliano tra loro e soprattutto che lo studio di questa tesi si focalizza maggiormente sull'utilizzo dell'idrogeno a valle dell'impianto tramite una cella a combustibile ad ossidi solidi (SOFC), è stata scelta come modello di riferimento la prima configurazione tra quelle proposte, ovvero la A.

Dopo uno studio attento della reazione di ossidazione tra alluminio e acqua viene definito il rapporto combustibile/comburente λ . Secondo quanto afferma la stechiometria, le condizioni di lavoro si basano sull'avere un $\lambda > 1$ che identifica sempre la condizione di eccesso di acqua. Questo parametro è quello che ha suscitato maggior interesse nell'analisi, in quanto da esso dipendono molti dati di input essenziali per le simulazioni, come la temperatura in camera di combustione e le portate di acqua in gioco. Sono funzione di λ anche i diversi indici prestazionali di cui ci si è serviti per studiare l'impianto come potenze e rendimenti elettrici o rendimenti di primo principio. Di conseguenza la configurazione interessata è stata simulata diverse volte andando a variare di volta in volta il λ , con lo scopo di confrontare le prestazioni ottenute e decretare la soluzione impiantistica più performante.

Le prove sono state fatte tramite il software commerciale Aspen Plus, un programma di simulazione numerica a parametri concentrati con il quale è possibile progettare processi chimici e ingegneristici, fornendo bilanci di massa ed energia. Grazie a questo strumento è stato realizzato il modello dell'impianto cogenerativo specializzato nella produzione di energia elettrica per mezzo dello sfruttamento di una turbina a vapore (ST) e dell'alimentazione di una *fuel cell* ad ossidi solidi (SOFC) che avviene tramite l'idrogeno prodotto dall'impianto stesso.

Per eseguire uno studio più approfondito e più verosimile della cella a combustibile è stato preso come riferimento il modello commerciale della SOFC G8 Stack dell'azienda italiana SolydEra. Inoltre, sono stati forniti i *Technical data* e soprattutto dei fogli di calcolo del componente in cui sono presenti i dati di progetto prestazionali che sono stati presi come punto di partenza ed infine come parametri di paragone per i risultati.

Dopo un'ulteriore comparazione con una configurazione priva di SOFC, destinata all'accumulo dell'idrogeno a valle del sistema, le principali considerazioni emerse da questa analisi sono le seguenti:

- A una produzione di idrogeno pari a 0,112 kg/s, che non varia poiché la portata di alluminio è stata assunta pari a 1 kg/s per tutte le differenti simulazioni, corrisponde una potenza elettrica totale pari a circa 9500 kW e un rendimento elettrico totale del 54%.
- Valutando tutti i possibili contributi energetici in ingresso e in uscita dall'impianto, è stato ottenuto un rendimento di primo principio di circa il 90% per tutte le simulazioni svolte, differenziandosi al massimo per due, tre punti percentuali.
- Tra tutte le configurazioni effettuate variando il λ , la migliore dal punto di vista energetico è risultata essere quella con un $\lambda = 2,8$, con una P_{el} pari a 9557,36 kW ($\eta_{el, TOT} = 54\%$) e un rendimento di primo principio dell'87%.

Pertanto, alla luce degli studi compiuti e dei risultati ottenuti, si può affermare con certezza che la configurazione dotata di una SOFC è energeticamente più efficiente e performante di una che ne è priva. Nonostante la risposta positiva di performance energetica, dal punto di vista economico, all'aumentare delle prestazioni aumenteranno anche i costi e le spese relative all'impianto.

Risulta evidente che da un punto di vista generale questo tipo di impianto fornisce una valida alternativa alla produzione di energia da combustibili tradizionali, soprattutto in merito alla possibilità di utilizzo di scarti industriali e alla produzione di idrogeno verde senza emissioni. Tuttavia, per far sì che sistemi come questo arrivino a coprire una produzione industriale su larga scala, è ancora necessaria una maggiore comprensione del processo di reazione tra Al-H₂O e della sua cinetica, in modo tale da risolvere anche una delle problematiche principali che affligge la realizzazione e la concretizzazione dell'impianto, ovvero una camera di combustione adatta allo scopo.

Bibliografia

- [1] Malinauskaite J, Jouhara H, Ahmad L, Milani M, Montorsi L, Venturelli M. Energy efficiency in industry: EU and national policies in Italy and the UK, *Energy* 172 (2019)
- [2] Liu T, Panahi A. Metal Fuels as Alternative Sources of Energy for Zero Carbon Emission (2021)
- [3] Vlaskin M.S, Dudoladov A.O, Buryakovskaya O.A, Ambaryan G.N. Modelling of aluminum-fuelled power plant with steam-hydrogen enthalpy utilization (2017)
- [4] Franzoni F, Mercati S, Milani M, Montorsi L. Operating maps of a combined hydrogen production and power generation system based on aluminum combustion with water (2010)
- [5] Pini M, Breglia G, Venturelli M, Montorsi L, Milani M, Neri P, Ferrari A.M. Life cycle assessment of an innovative cogeneration system based on the aluminum combustion with water (2020)
- [6] K.H. Wedepohl, The composition of the continental crust, *Geochim. Cosmochim. Acta* 59 (1995) 1217–1232, doi: 10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6.
- [7] Daniel Brough, Hussam Jouhara, The aluminium industry: A review on state-of-the-art technologies, environmental impacts and possibilities for waste heat recovery, *International Journal of Thermofluids*, Volumes 1–2, 2020
- [8] Barelli L, Baumann M, Bidini G, Ottaviano P.A, Schneider R.V, Passerini S, Trombetti L. Reactive Metals as Energy Storage and Carrier Media: Use of Aluminum for Power Generation in Fuel Cell-Based Power Plants (2013)
- [9] D. Paraskevas, K. Kellens, A. Van De Voorde, W. Dewulf, J. R. Duflou, *Proc. CIRP* 2016, 40, 209.
- [10] E. I. Shkolnikov, A. Z. Zhuk, and M. S. Vlaskin, “Aluminum as energy carrier: Feasibility analysis and current technologies overview,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 9. pp. 4611–4623, Dec. 2011. doi: 10.1016/j.rser.2011.07.091.
- [11] Federica Franzoni, Massimo Milani, Luca Montorsi, Valeri Golovitchev, Combined hydrogen production and power generation from aluminum combustion with water: Analysis of the concept (2009)
- [12] Md Monjur Hossain Bhuiyan, Zahed Siddique, Hydrogen as an alternative fuel: A comprehensive review of challenges and opportunities in production, storage, and transportation, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 102, 2025, Pages 1026-1044, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.01.033>.

- [13] Mercati S, Milani M, Montorsi L, Paltrinieri F. Optimization of the working cycle for a hydrogen production and power generation plant based on aluminum combustion with water (2013)
- [14] Federica Franzoni, Massimo Milani, Luca Montorsi, Valeri Golovitchev, A Novel Concept for Combined Hydrogen Production and Power Generation, 2009-01-1946
- [15] “SolydEra G8 Stack, Technical data”, <https://www.solydera.com/it/>
- [16] Tesi M Stefani, “Sviluppo di un apparato sperimentale per lo studio della combustione dei metalli in acqua”, ingegneria gestionale presso l’Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia.
- [17] Cogeneration system based on the combustion of a metallic fuel. Extended to European patent PCT/EP2009/062334, (Sept. 2009) Italia, Franzoni Federica, Milani Massimo, Montorsi Luca. Settembre 2008. Italian patent MO2008A000249.
- [18] Mercati S, Milani M, Montorsi L, Paltrinieri F. Design of the steam generator in an energy conversion system based on the aluminum combustion with water. *Applied Energy* 2012;97(0):686-94.
- [19] Davide Fabiani, Ebook *TECNOLOGIE ELETTRICHE INNOVATIVE per allievi Ingegneri Elettrici ed Energetici*, Alma Mater Studiorum – Università di Bologna, 2019
- [20] Kaur P, Verma G. A critical assessment of aluminum-water reaction for on-site hydrogen-powered applications (2024)
- [21] Xiao F, Yang R, Liu Z. Active aluminum composites and their hydrogen generation via hydrolysis reaction: A review (2021)
- [22] Irankhah A, Mohsen S, Fattahi S, Salem M. Hydrogen generation using activated aluminum/water reaction (2018)
- [23] Musicco N, Gelfi M, Iora P, Venturelli M, Artioli N, Montorsi L, Milani M. A review of hydrogen generation methods via aluminum-water reactions (2025)
- [24] Godart P, Fischman J, Seto K, Hart D. Hydrogen production from aluminum-water reactions subject to varied pressures and temperatures (2019)
- [25] Barelli L, Trombetti L, Di Michele A, Gammaitoni L, Asenbauer J, Passerini S. Aluminum Steam Oxidation in the Framework of Long-Term Energy Storage: Experimental Analysis of the Reaction Parameters Effect on Metal Conversion Rate (2022)