



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI  
FEDERICO II

**Dispensa N. 14**  
**Idrogeno e celle a combustibile**

Corso di Gestione delle Risorse Energetiche  
A.A. 2011/2012

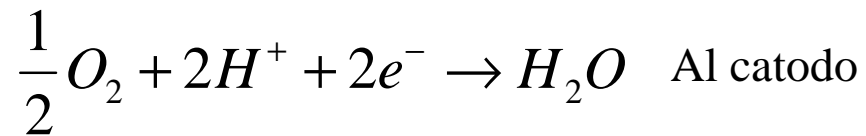
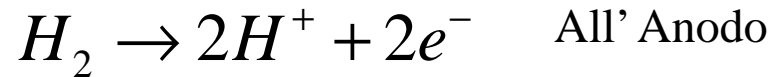
*D.E.TE.C - Dipartimento di  
Energetica, Termofluidodinamica applicata  
e Condizionamenti ambientali*

# *Le Celle a Combustibile*

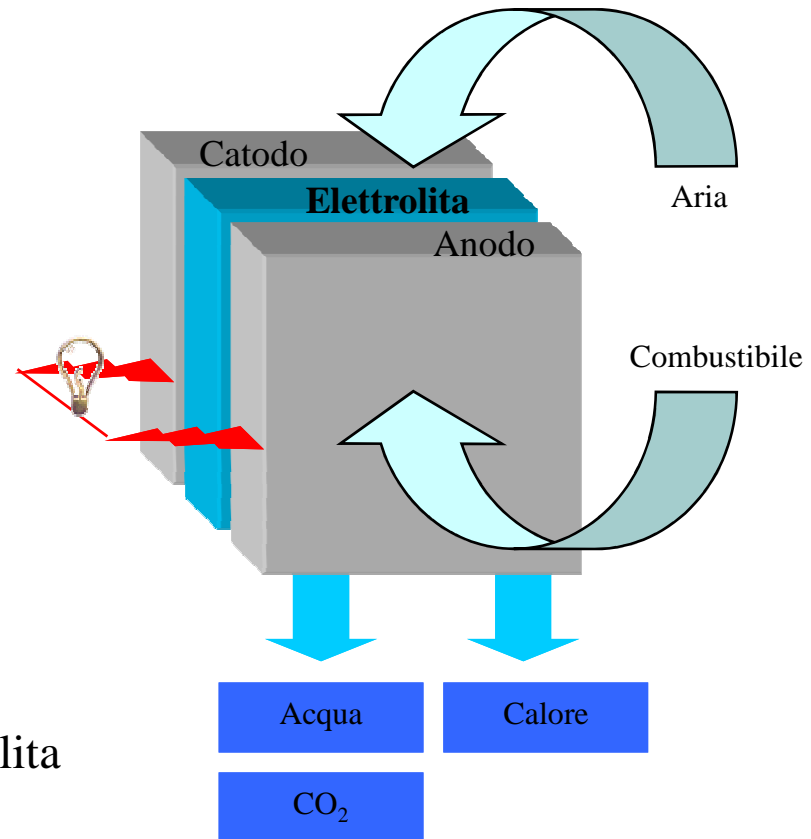
- La cella a combustibile è un dispositivo che trasforma direttamente l'energia chimica dei reagenti in energia elettrica e calore
- Nel 1839 il giudice gallese William Grove immerse due elettrodi di platino in una soluzione di acido fosforico e li alimentò il primo con ossigeno ed il secondo con idrogeno: osservò che questi si consumavano e che il sistema produceva energia elettrica

# Funzionamento

- Il combustibile è inviato all'anodo, l'ossidante al catodo
- Le semireazioni variano con la tipologia della cella a combustibile
- In generale, per celle alimentate ad idrogeno



- All'anodo l'idrogeno si scinde producendo protoni ed elettroni
- I protoni passano attraverso l'elettrolita
- Gli elettroni sono indirizzati nel circuito esterno
- Produzione di acqua e di energia termica

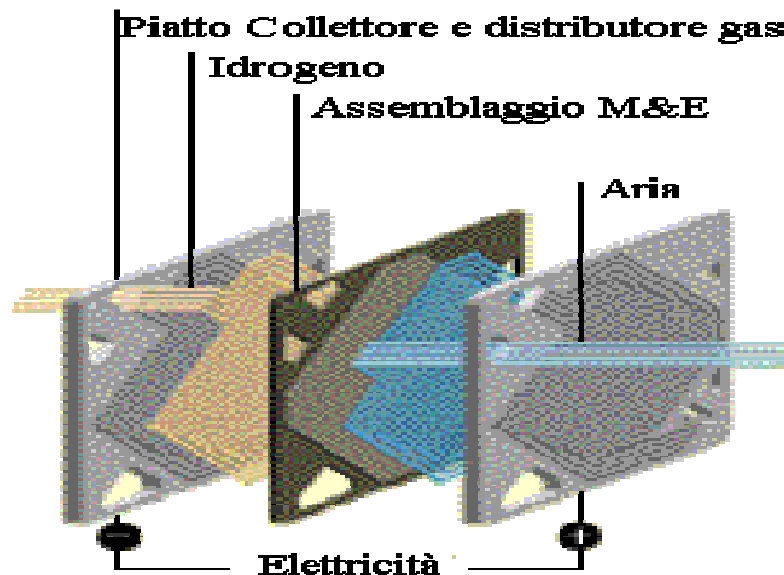


# Funzionamento

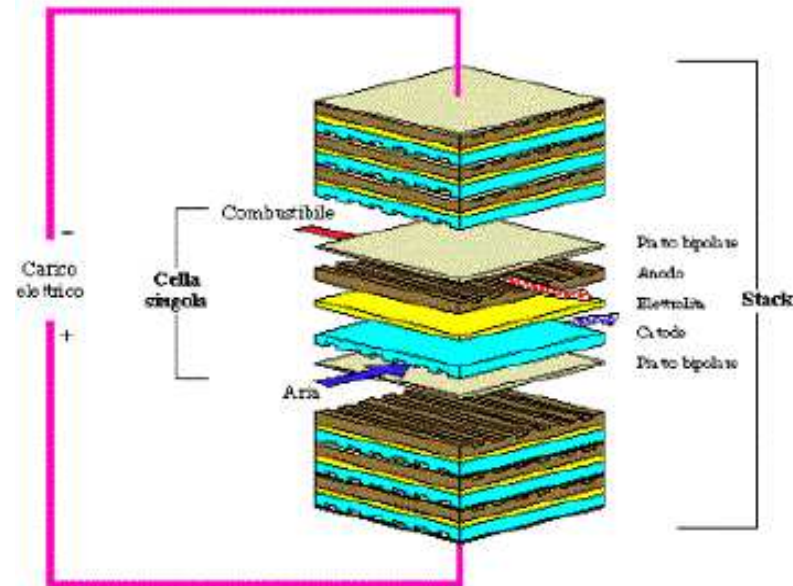
- La reazione complessiva è in generale molto lenta
- Per migliorare l'efficienza della cella a combustibile occorre “catalizzare” la reazione:
  - ✓ aumentando la temperatura di esercizio
  - ✓ Aumentando la pressione di esercizio
  - ✓ Aumentano la superficie degli elettrodi
  - ✓ Utilizzando catalizzatori

## Manifolding

### Sistema Ballard



### Piatti bipolari



# *Tipologie di Celle a combustibile*

- PEM: cella a combustibile ad elettrolita polimerico
- PAFC: cella a combustibile ed acido fosforico
- MCFC: cella a combustibile a carbonati fusi
- SOFC: cella a combustibile ad ossidi solidi
- AFC: cella a combustibile alcalina

## *Caratteristiche delle celle a combustibile*

### *- Vantaggi-*

- Rendimento elettrico molto elevato (fino al 55 %)
- Possibilità di utilizzo con un'ampia gamma di combustibili (metano, gas naturale, biogas, syngas, idrocarburi in genere, etanolo, CO, idrogeno)
- Modularità
- Efficienza poco sensibile alla variazione del carico
- Ridotto impatto ambientale
- Silenziosità
- Affidabilità
- Importanza strategica

# *Caratteristiche delle celle a combustibile*

## *- problematiche -*

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

## *Applicazioni*

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

# Applicazioni

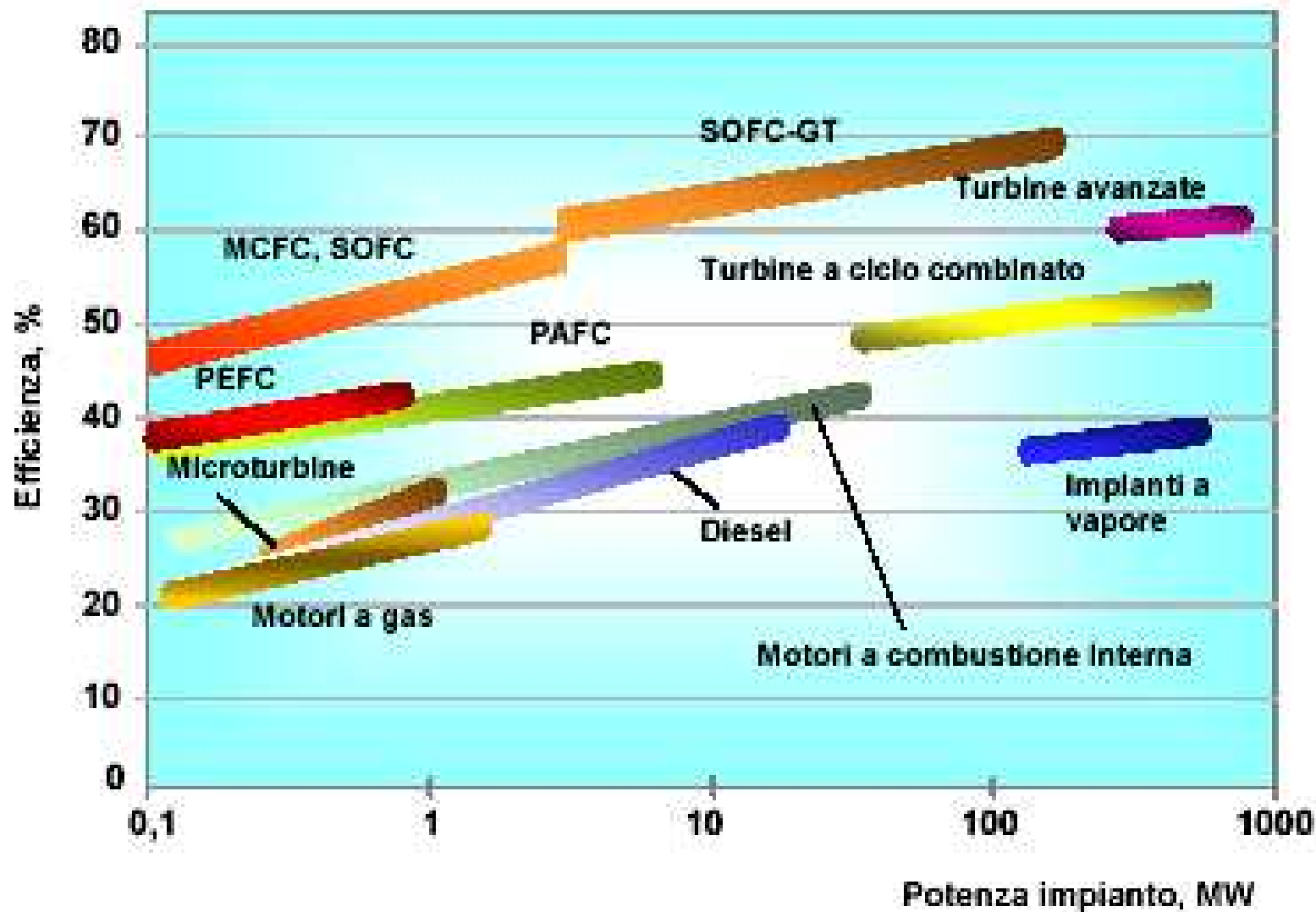
Segmenti di mercato delle diverse tecnologie di cella

	POTENZA	TIPO DI CELLA
Applicazioni isolate	0,5-10 kW	PEFC, SOFC
Potenza residenziale	1-10 kW	PEFC, SOFC
Cogenerazione commerciale e residenziale	50-250 kW	PEFC, PAFC
Cogenerazione industriale	200 kW-2 MW	MCFC, SOFC
Potenza distribuita	2-20 MW	PAFC, MCFC, SOFC
Generazione centralizzata	< 50 MW	MCFC, SOFC
Trasporto	5-200 kW	PEFC, SOFC

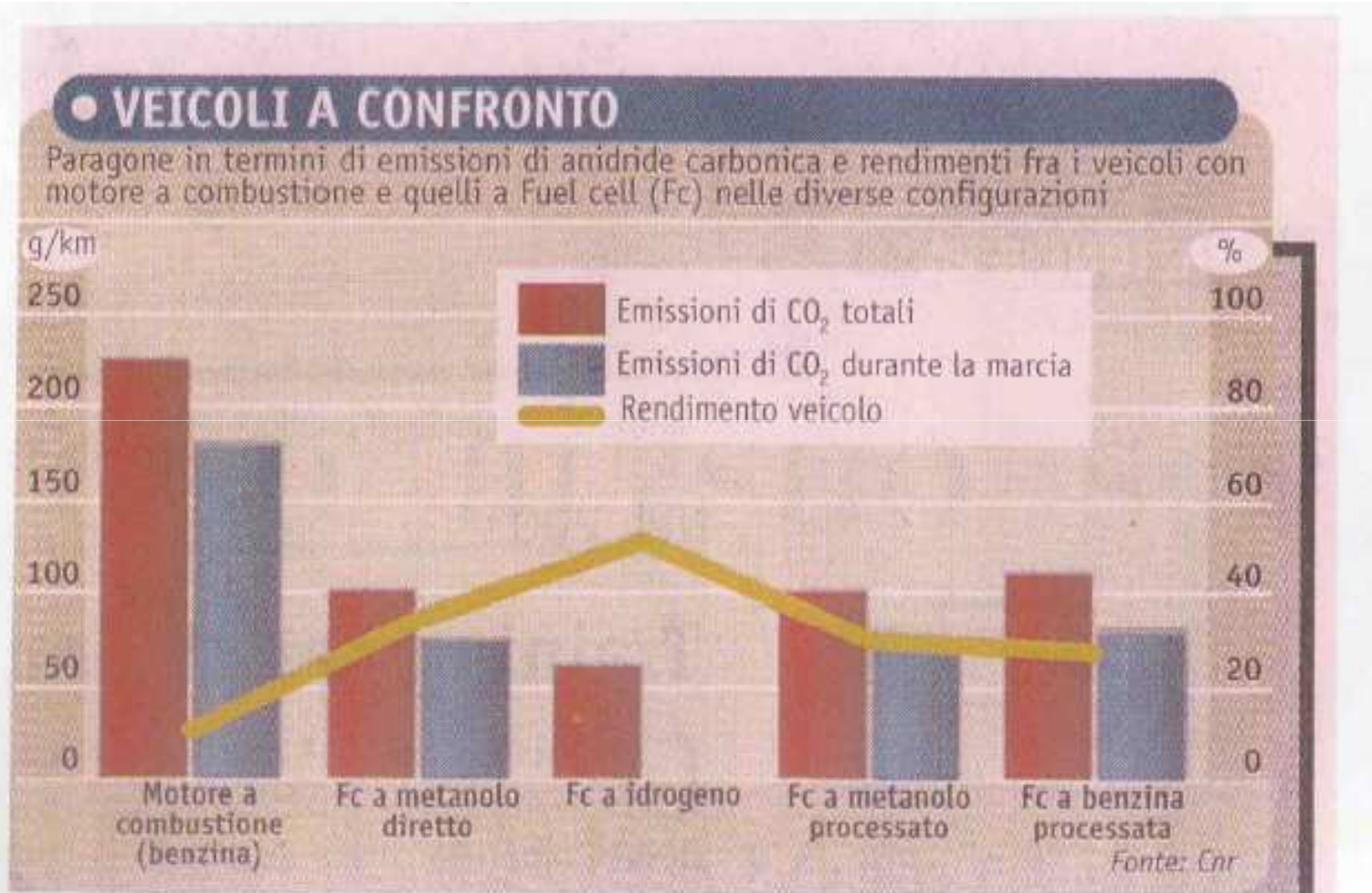
## *Sommario Prestazioni*

	Celle a bassa temperatura		Celle ad alta temperatura		
	AFC	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
Temperatura(°C)	60-120	70-100	160-230	600-650	800-1000
Pressione (bar)	-	1.5-4	-	-	-
Elettrodi	PFTE e metalli nobili	Grafite	PFTE	Nichel	Manganite di lantanio, Ni, ZnO <sub>2</sub>
Elettrolita	Iossido di potassio	Membrana polimerica	Acido fosforico	Carbonati di metalli alcalini	Ossido di zirconio drogato
Catalizzatore	Pt,Pd,Ag/Ni	Pt	Pt	Ni	-
Portatore di carica	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Efficienza elettrica (PCI) (%)	60	40-60	40-50	45-55	45-60
Densità di potenza (mW/cm <sup>2</sup> )	300-500	300-900	150-300	150	150-270
Materiali costruttivi	Plastica, grafite, incoel	Materiali grafiteci, metalli	Materiali grafiteci	Nichel, acciaio inossidabili	Materiali ceramici, metalli
Stato tecnologia	Impianti di piccola potenza	Stack in avanzata fase di sperimentazione	Impianti dimostrativi fino a 11 MW	Impianti dimostrativi fino a 2 MW	Singole celle e piccoli stack da laboratorio
Applicazioni	Trazione, spazio, militari,	Generatori portatili, impianti di potenza, trazione	cogenerazione, potenza distribuita	Impianti di potenza, cogenerazione	Impianti di potenza, cogenerazione
Vantaggi	Densità di potenza elevata	Densità di potenza elevata, elettrolita non volatile, bassi tempi di avviamento	Alta efficienza globale in applicazioni cogenerative, tecnologia matura	Disponibilità di calore ad alta temperatura, rendimento elevato, possibilità di reforming interno	Disponibilità di calore ad alta temperatura, rendimento elevato, non necessario uso di catalizzatori
Svantaggi	Nessuna resistenza a CO, estrema purezza del gas di alimentazione	Bassa tolleranza a CO, problemi di gestione dell'acqua	Bassa tolleranza a CO	Problemi di vita e stabilità dei materiali, richiesto un riciclotodi anidride carbonica	Sollecitazioni termiche elevate, alto tempo di avviamento
Disponibilità commerciale	Applicazioni speciali	2003-05	1995-2000	>2003	>2005

# *Rendimenti elettrici*



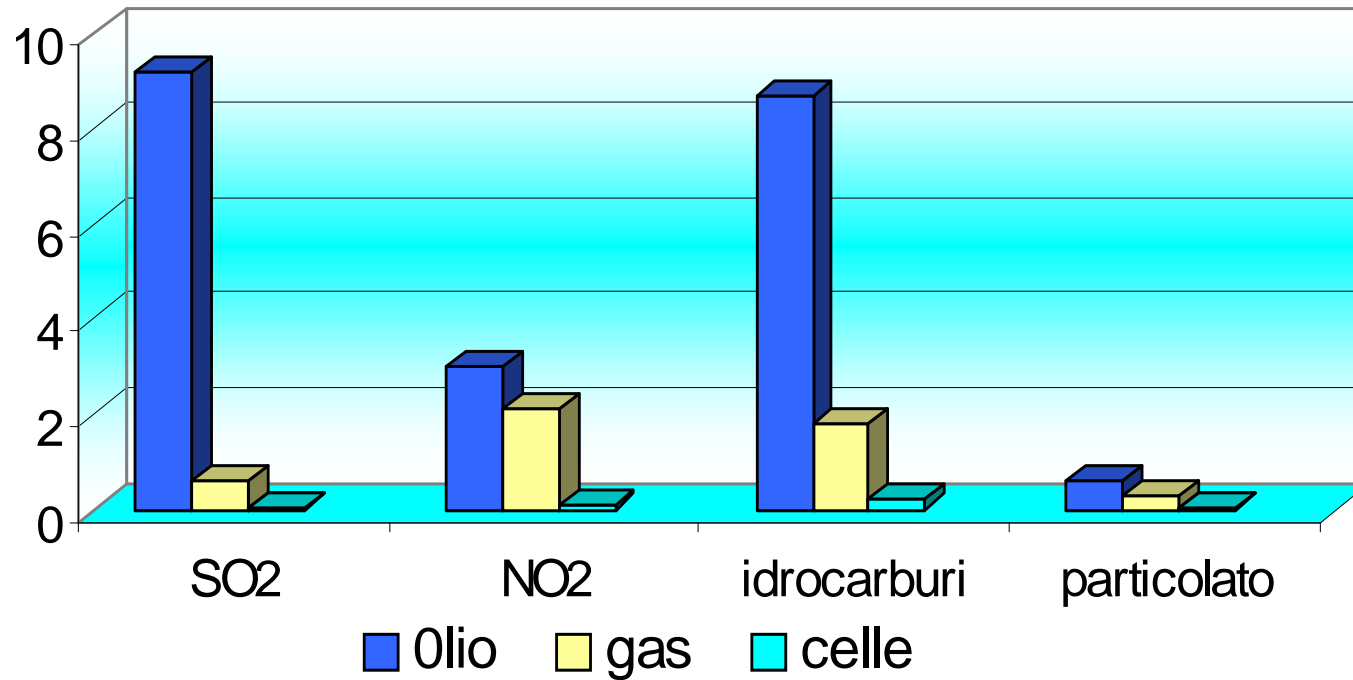
# Prestazioni: Veicoli



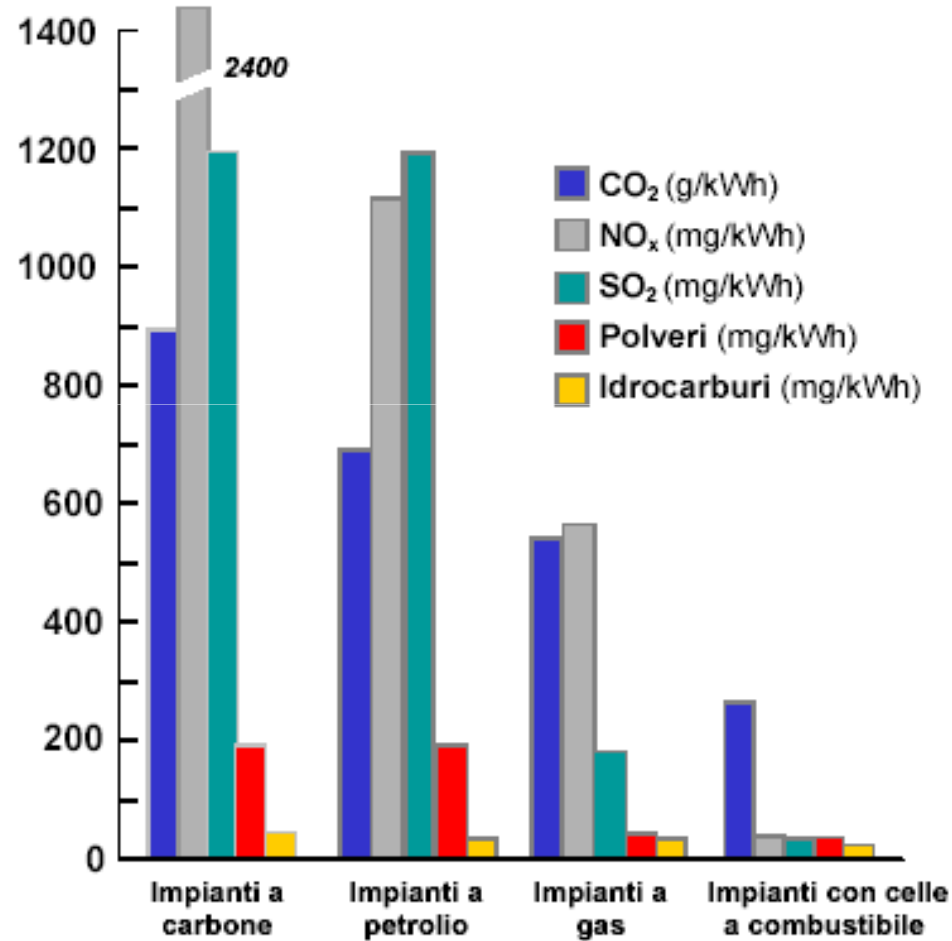
Fonte: Il sole 24 ore – 7 febbraio 2003

# *Emissioni inquinanti*

Emissioni di inquinanti (Kg/1000 KW)

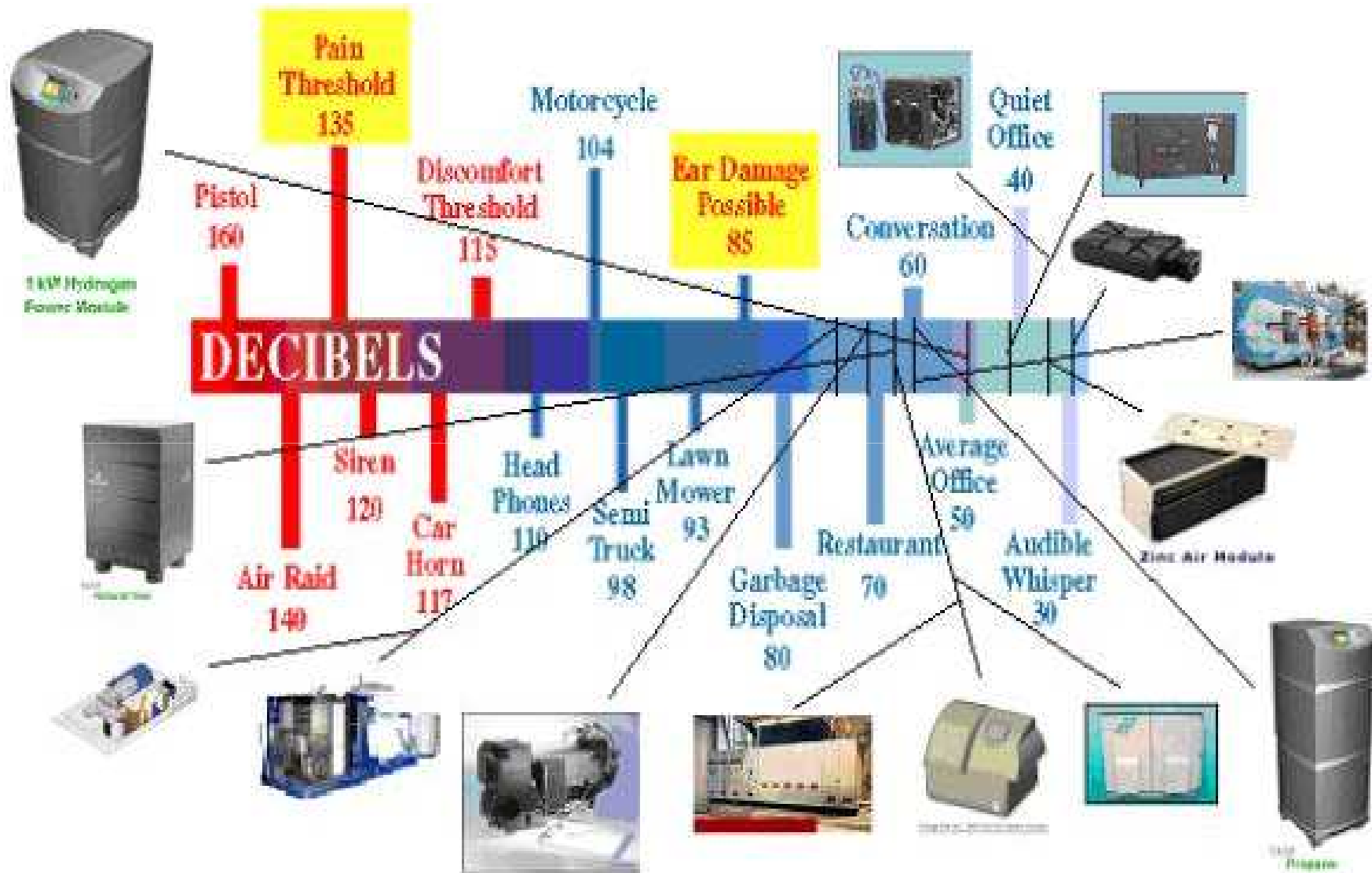


# *Emissioni inquinanti*

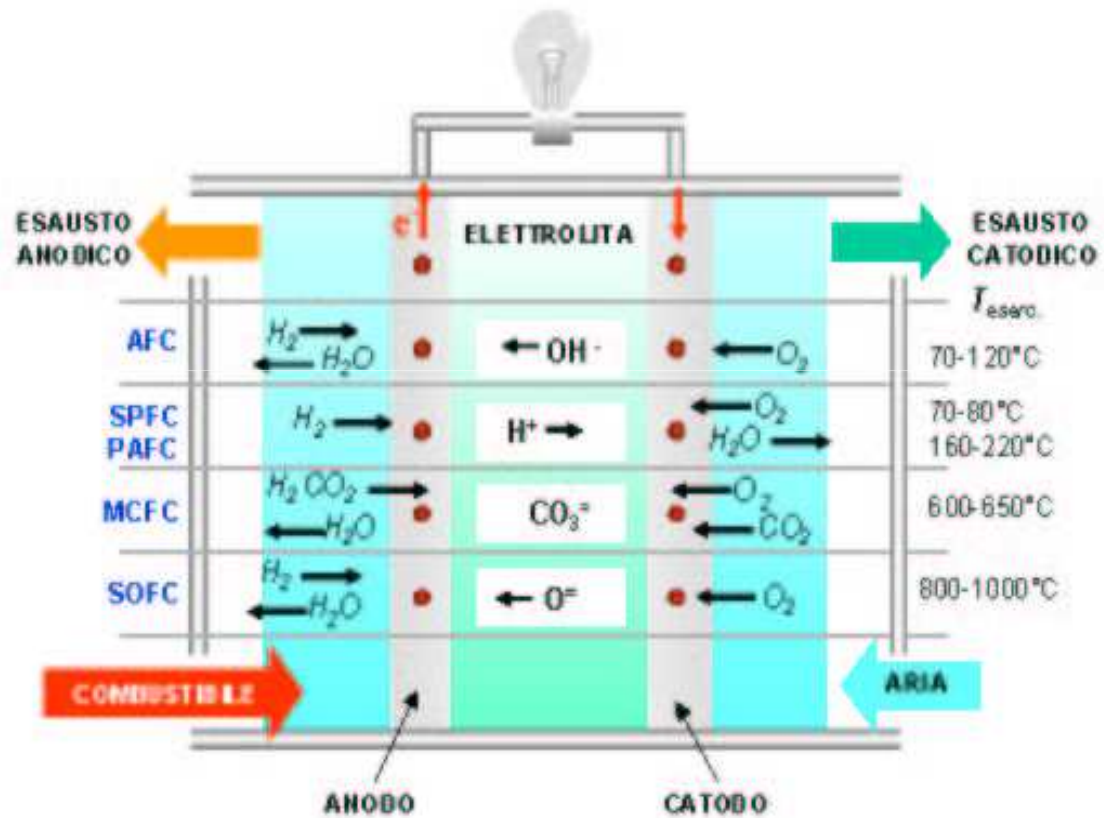


*Confronto delle emissioni di impianti a celle a combustibile con impianti di generazione di potenza tradizionali*

# *Emissioni sonore*

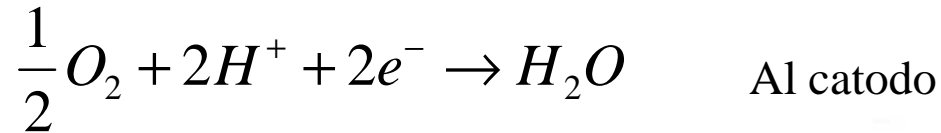


# Reazioni elettrochimiche



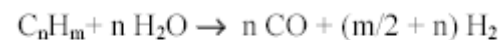
# PEM

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

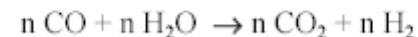


- Diffuse per applicazione nel settore dei trasporti.
- Alte densità di potenze, maggiore compattezza
- Bassi tempi di avviamento
- Elevata vita utile (15 anni)
- Rendimento elettrico tra 40 e 60 %
- Utilizzo di costosi catalizzatori al platino
- Difficoltà nella gestione del contenuto d'acqua
- Temperatura di esercizio di circa 80 °C; necessità di raffreddare lo stack
- Esercita tipicamente a pressione atmosferica
- Alimentabile con idrogeno puro oppure con metano pervio trattamento di:

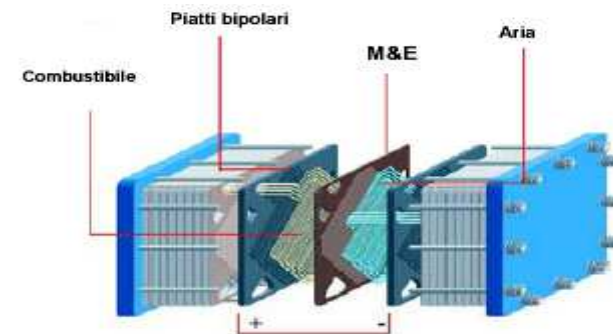
o steam reforming



o Reazione di shift



- Intolleranti alle impurezze del combustibile ed al monossido di carbonio
- Possibilità di utilizzo in microgenerazione
- Taglie da 0,1 a 250 kW
- In stato di pre- commercializzazione



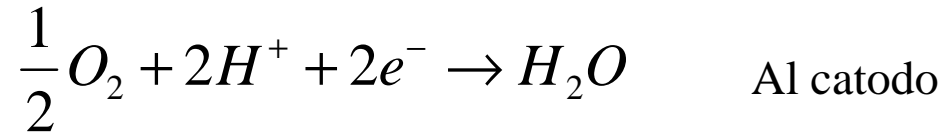
Stack di celle ad elettrolita polimerico (Ballard Power Systems)



Unità da 1 kW a idrogeno

# PAFC

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

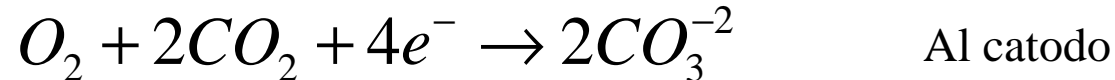
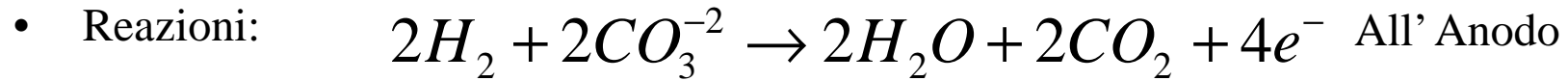


- Tecnologia con la maggiore maturità, sul mercato da quasi 10 anni con impianto da 200 kW
- Elettrolita a base di una soluzione di acido fosforico
- Rendimento elettrico tra il 40 ed il 50 %
- Elevata vita utile
- Utilizzo di costosi catalizzatori al platino
- Tempi di avviamento di qualche ora
- Temperatura di esercizio di circa 150 - 300 °C; necessità di raffreddare lo stack
- Esercita tipicamente a pressione atmosferica
- Alimentabile con idrogeno puro oppure con metano pervio trattamento di:
  - o steam reforming  $C_nH_m + n H_2O \rightarrow n CO + (m/2 + n) H_2$
  - o Reazione di shift  $n CO + n H_2O \rightarrow n CO_2 + n H_2$
- Intolleranti alle impurezze del combustibile ed al monossido di carbonio
- Possibilità di utilizzo in cogenerazione
- Taglie fino a 1100 kW
- Possibilità di utilizzo in ciclo combinato
- Costi ancora troppo elevati, nonostante la tecnologia sia arrivata ad una piena maturazione: l'impianto da 200 kW è attualmente venduto a 900000 \$



Impianto da PC25 della ONSI

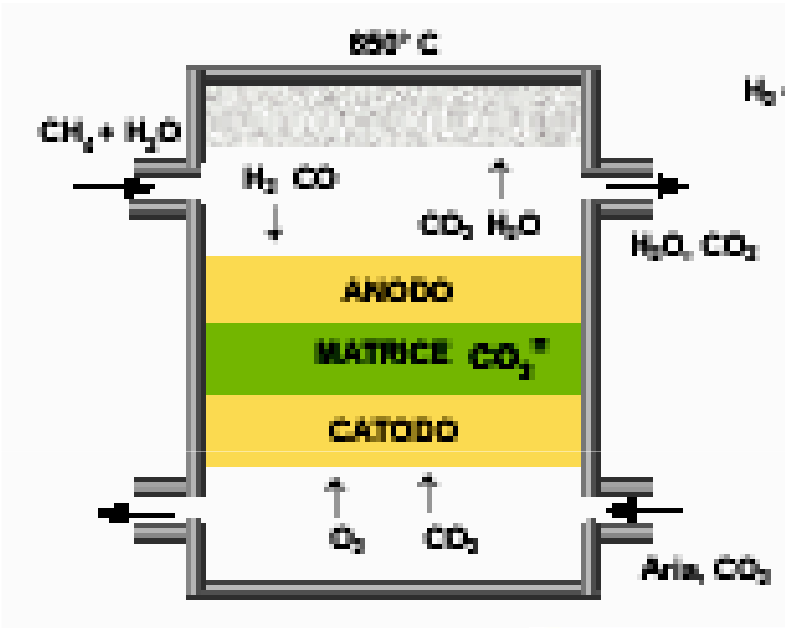
# MCFC



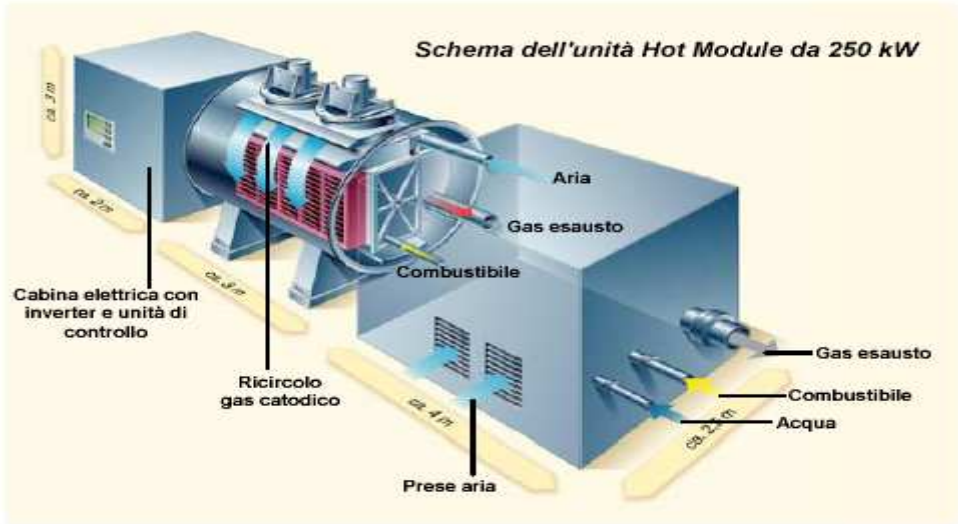
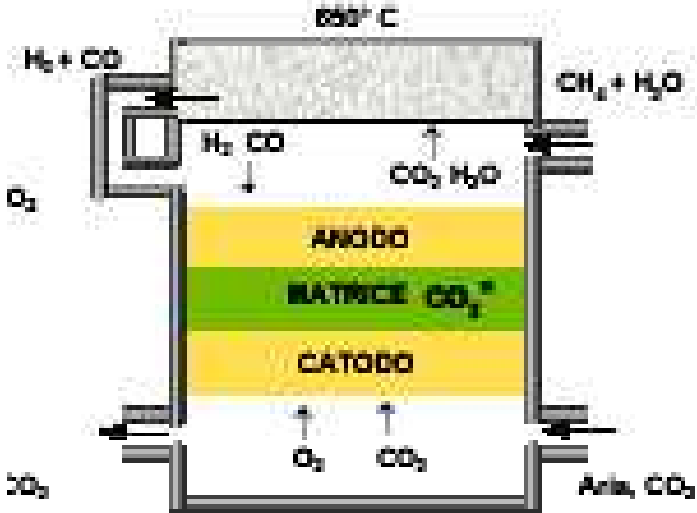
- Temperatura di esercizio di circa 650 °C
- Le elevate temperature consentono di alimentare la cella direttamente a metano realizzando il reforming internamente secondo gli schemi:
  - DIR: il combustibile è inviato direttamente al comparto anodico dotato di catalizzatori che sostengono il reforming
  - IIR: il combustibile è inviato in un comparto, dotato di catalizzatori, adiacente all'anodo in modo da sfruttarne il calore prodotto per sostenere la reazione di reforming
- Maggiore complessità impiantistica in virtù della necessità di ricircolare l'anidride carbonica prodotta all'anodo verso il catodo
- È in grado di ossidare elettrochimicamente anche il monossido di carbonio
- Elettrolita a matrice ceramica, poco resistente alla differenza di pressione
- Rendimento elettrico tra il 45 ed il 55 %
- Bassa vita utile (10000 h); problemi di stabilità materiali
- Utilizzo di più economici catalizzatori al nichel
- Tempi di avviamento di qualche ora
- Esercita tipicamente da 1 a 12 bar
- Alimentabile anche con combustibili alternativi quali biogas o syngas, previo trattamento
- Possibilità di utilizzo in cogenerazione ed in cicli combinati
- Taglie fino a 2000 kW

# MCFC

## MCFC-DIR



## MCFC-IIR



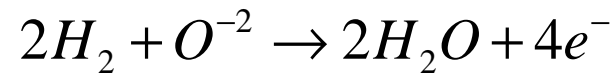
# *MCFC*



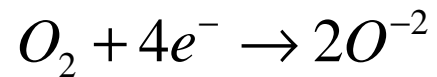
*Moduli per impianto MCFC da 100 kW  
(laboratori Ansaldo Ricerche)*

# SOFC

- Reazioni:

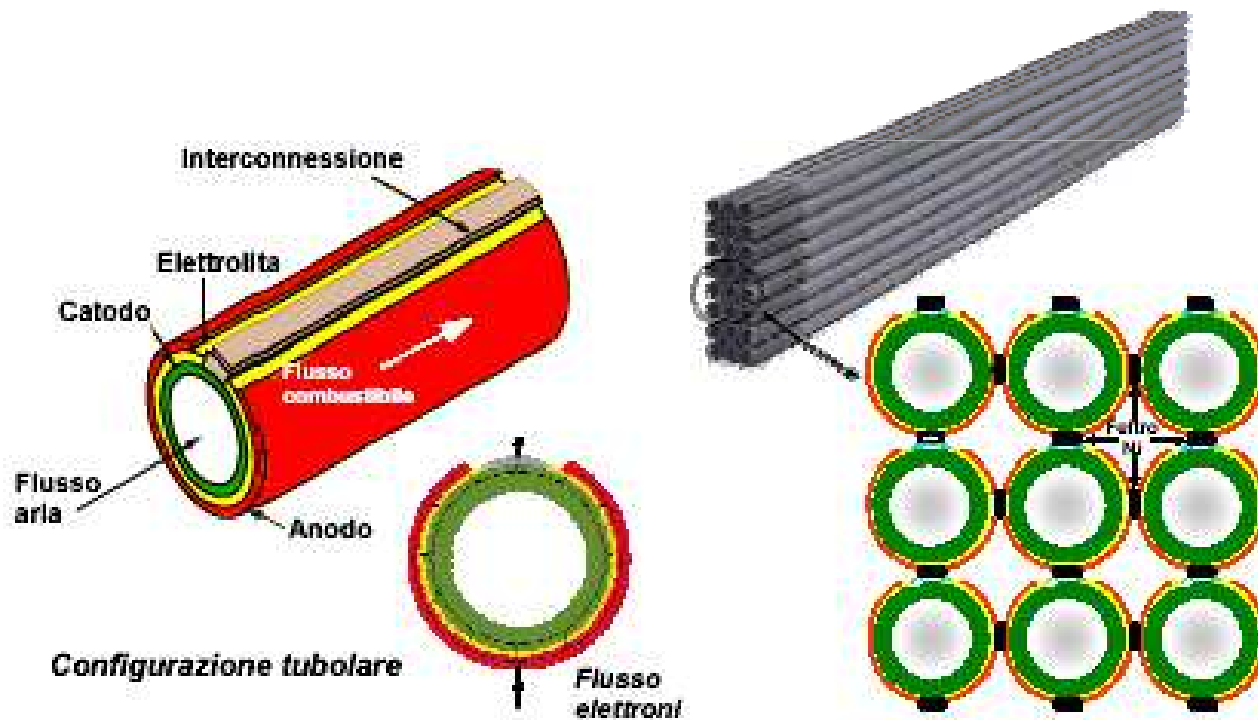


All' Anodo



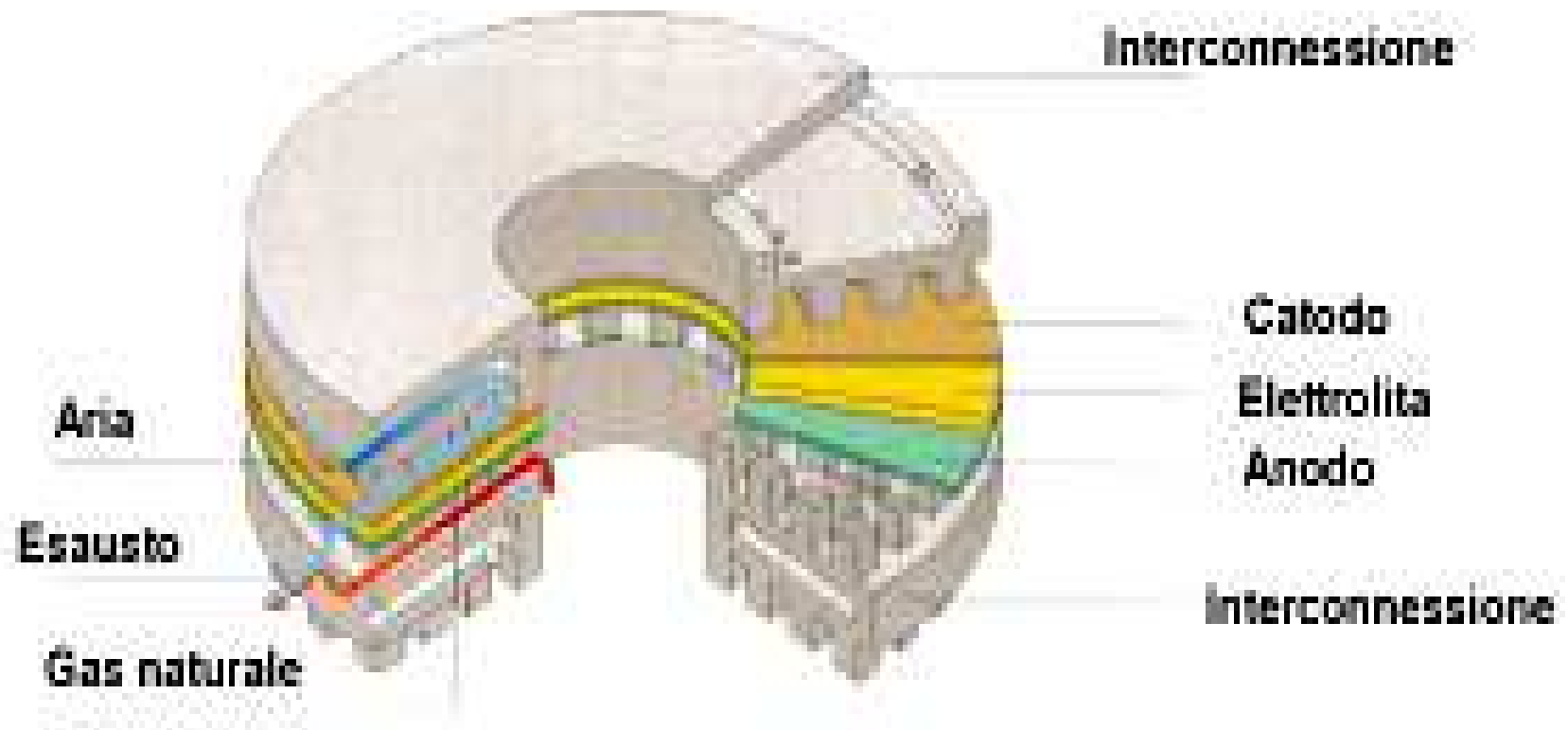
Al catodo

- Costruita con tecnologia tubolare sviluppata già dagli anni '70 dalla Siemens Westinghouse:



# *SOFC*

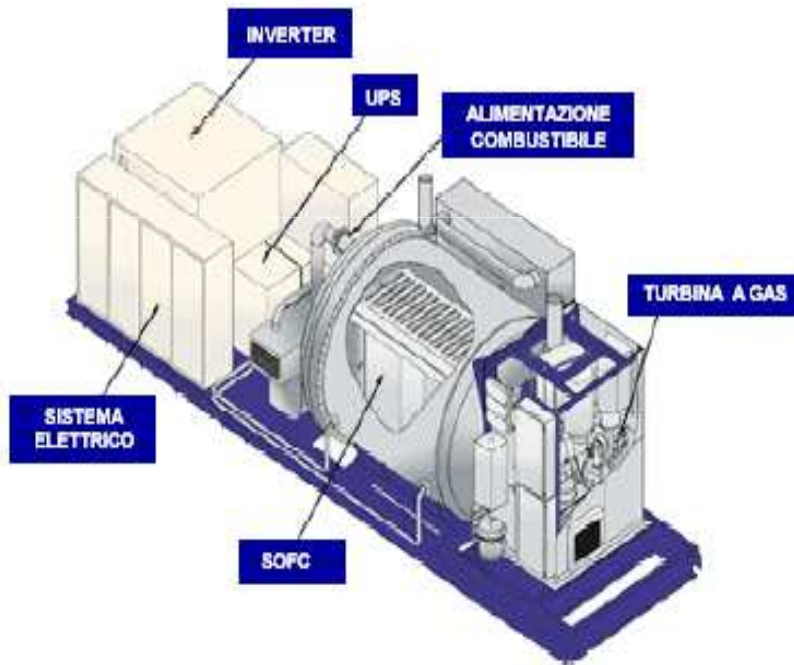
- Recentemente si sta sviluppando anche la tecnologia planare allo scopo di ridurre la temperatura di esercizio:



# ***SOFC***

- Temperatura di esercizio di circa 850 °C (tecnologia planare) e 1000 °C(tecnologia tubolare)
- Rendimenti elettrici fino a al 60 %
- Elevata flessibilità nell'uso del combustibile: è possibile alimentarli con idrogeno, metano, gas naturale, syngas, etc;
- Può ossidare elettrochimicamente il CO
- Le elevate temperature non richiedono l'utilizzo di catalizzatori
- È possibile sostenere la reazione di reforming all' interno del comparto anodico della cella semplificandone l'impiantistica
- Le elevate temperature richiedono materiali molto costosi
- Elevate sollecitazioni termiche
- Esistono ancora problemi nel “sealing”
- Le pressioni di esercizio superano i 15 bar
- Elevata vita utile: oltre 60000 ore
- Elettrolita solido, evita i problemi di gestione del liquido
- Tempi di avviamento di qualche ora
- Ottime prospettive per utilizzi in cogenerazione ed in cicli combinati: le alte temperature dei gas in uscita sono ideali per l'accoppiamento con turbine a gas
- Taglie fino a 2000 kW
- Ancora lontane da un vero stadio di commercializzazione

# SOFC



Schema impianto PSOFC/MTG da 300 kW  
(Siemens Westinghouse)

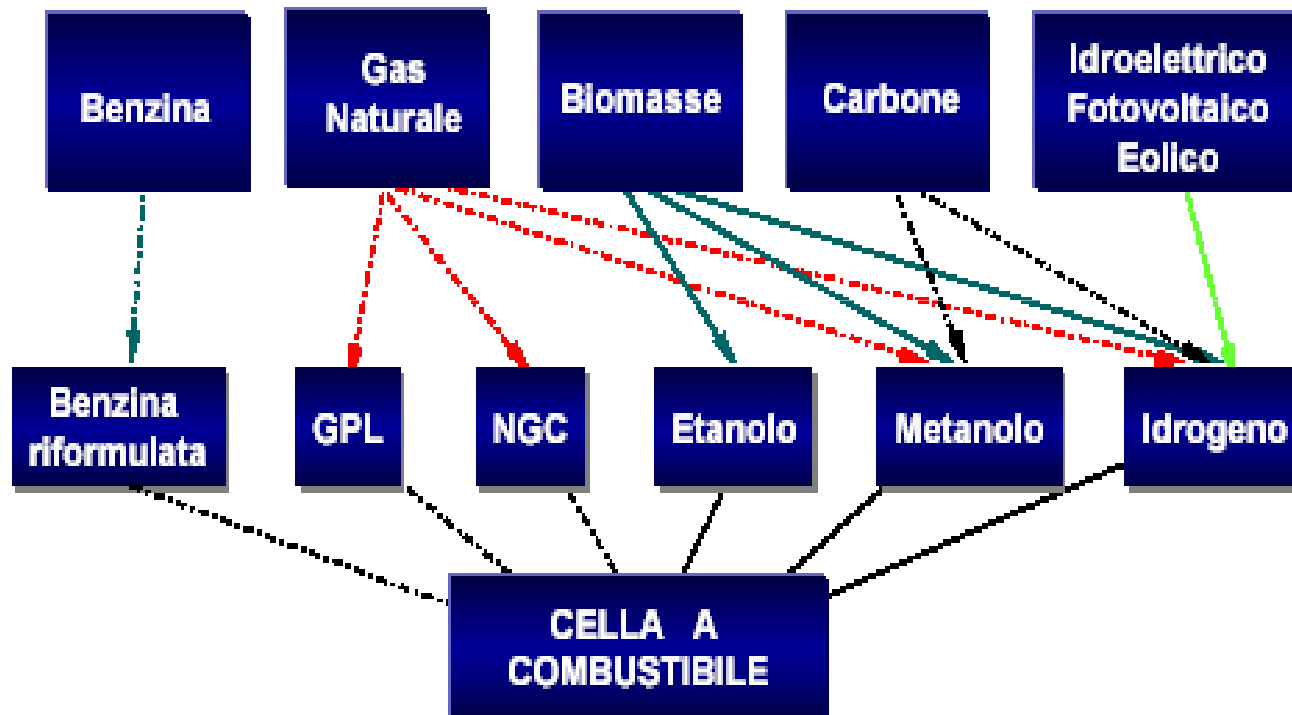


HXS 1000 Premiere  
1 kWe - Sulzer Hexis



Impianto FCT da 5 kW

# *Combustibili per fuel cells*



*Combustibili utilizzabili in impianti con celle a combustibile*

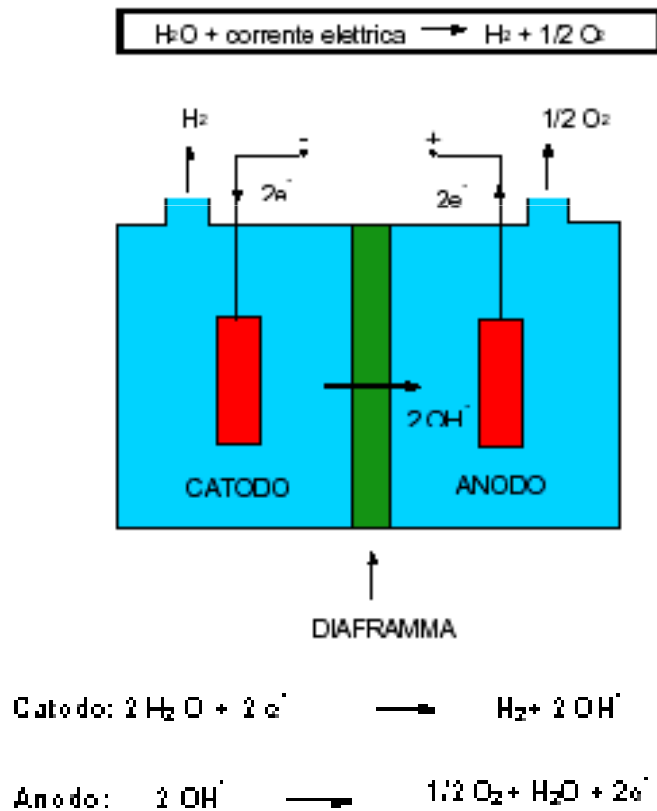
# *Combustibili per fuel cells*

- Tutte le più comuni tipologie di celle a combustibile utilizzano idrogeno
- L'idrogeno è l'elemento più abbondante presente nell'universo, ma si trova principalmente allo stato combinato
- Esistono solo pochissimi processi naturali che producono H<sub>2</sub>: emanazioni vulcaniche, attività di alcuni di batteri
- È necessario ricavare idrogeno da altre fonti quali combustibili tradizionale e biocombustibili

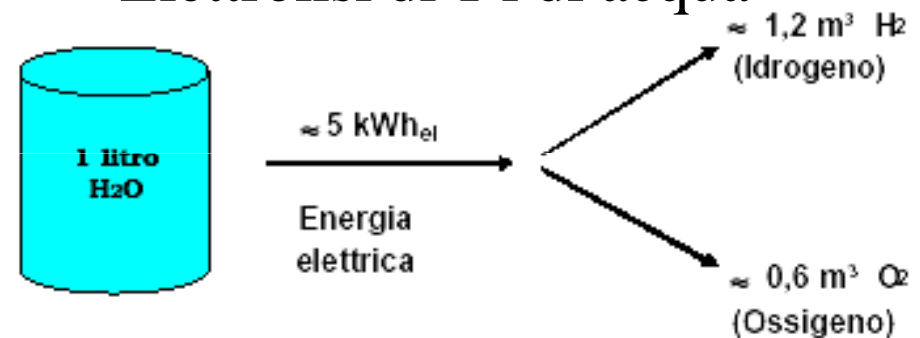
# Idrogeno: produzione

- Le principali metodologie per la produzione di idrogeno sono:

➤ elettrolisi dell'acqua:



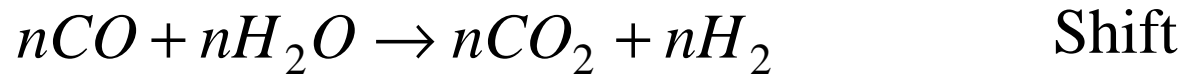
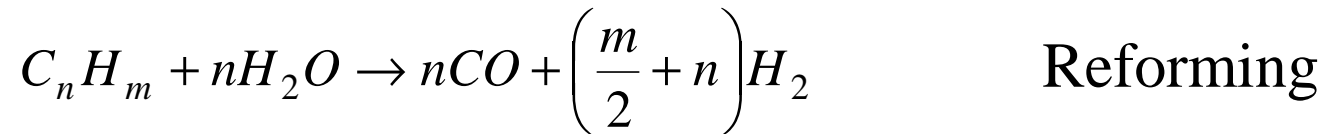
## Elettrolisi di 1 l di acqua



- Solo il 4% dell'idrogeno mondiale è prodotto con questo metodo
- Costi molto elevati a causa dell'impiego di elettricità
- È allo sviluppo un nuovo sistema di elettrolisi del vapore che mostra efficienze molto più elevate

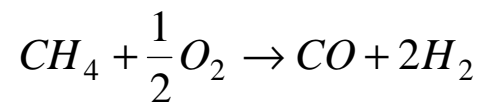
# Idrogeno: produzione

## ➤ Steam reforming



- È il processo più utilizzato per la produzione di idrogeno (48% del totale)
- Si svolge a 800 °C e 2,5 MPa, la reazione nel suo complesso è fortemente endotermica
- Il costo di produzione è riconducibile quasi totalmente (50 –70 %) al costo del combustibile da riformare; è largamente più economico dell' elettrolisi
- Ridotto impatto ambientale

## ➤ Ossidazione parziale non catalitica di idrocarburi



- Si svolge a 1300 °C –1500°C,
- Efficienza minore dello SMR, necessita di ossigeno puro
- Costi molto elevati

# Idrogeno: produzione

## ➤ Gasificazione e pirolisi biomasse

- Si ottiene riscaldando la sostanza a 900 –1000 °C in assenza di ossigeno provocando la decomposizione delle molecole complesse
- Tra i vari gas prodotti vi è anche idrogeno
- Costi molto elevati

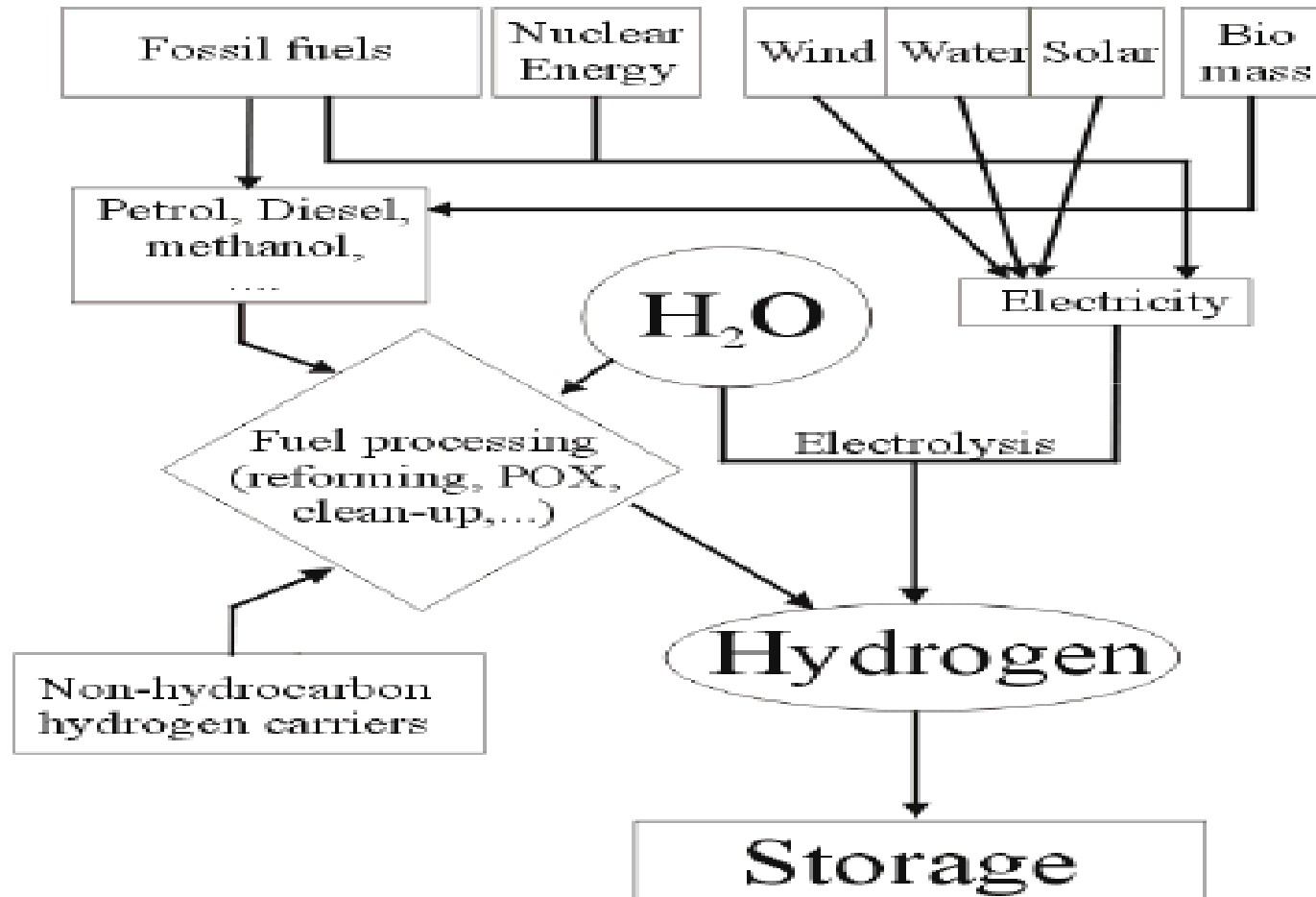
## ➤ Gasificazione carbone

- Consiste nell'ossidazione parziale non catalitica
- Esistono numerose applicazioni ma è competitiva con lo SMR solo quando il costo del gas naturale è molto alto

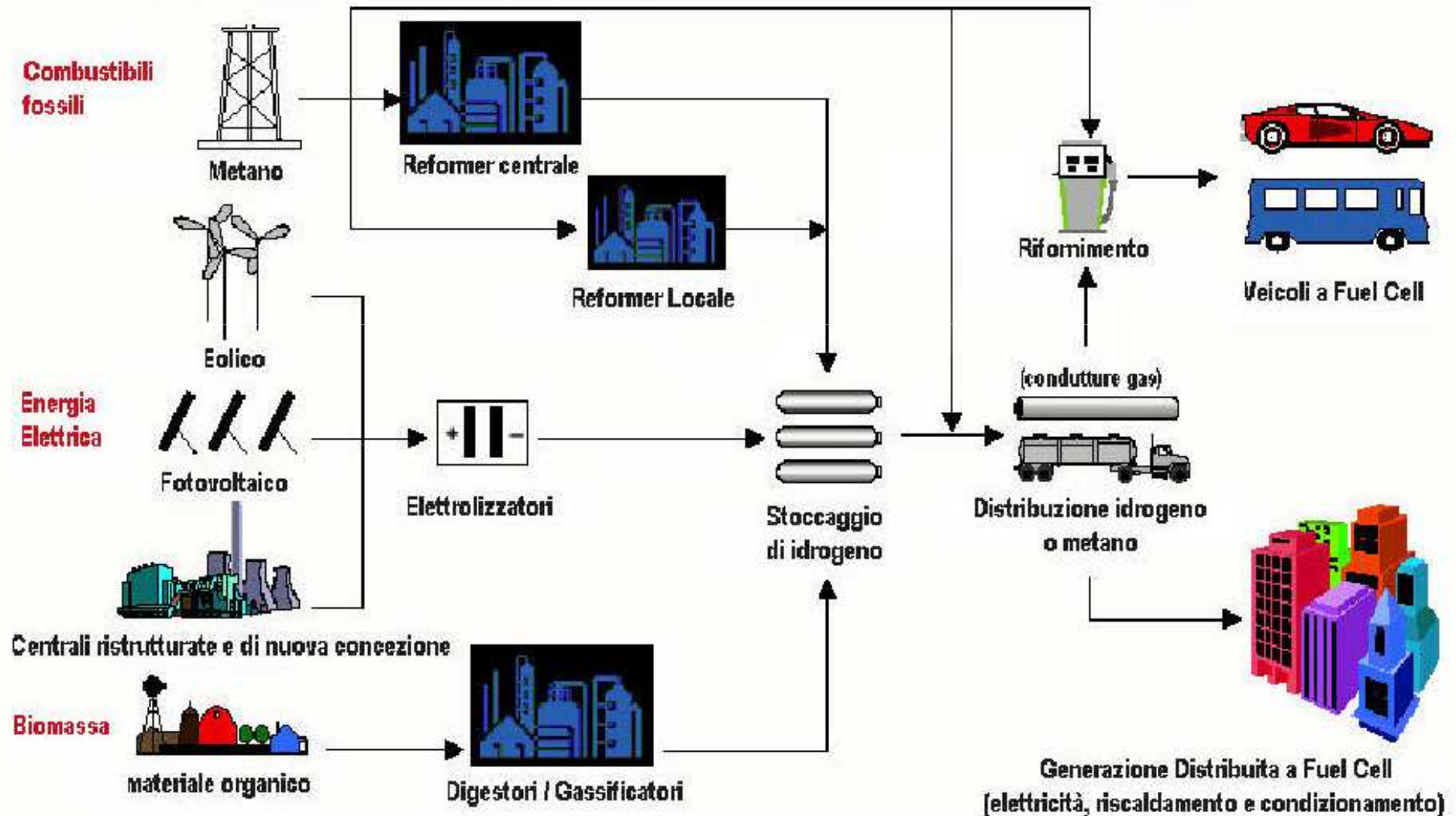
## ➤ Altro:

- Fotoconversione: l'assorbimento dell'energia solare mediante catalizzatori determina la scissione dell'acqua
- Fotovoltaico + elettrolisi
- Idroelettrico + elettrolisi
- Eolico+elettrolisi
- Conversione enzimatica glucosio e zuccheri
- Radiolisi: collisione con particelle prodotte in reattori nucleari

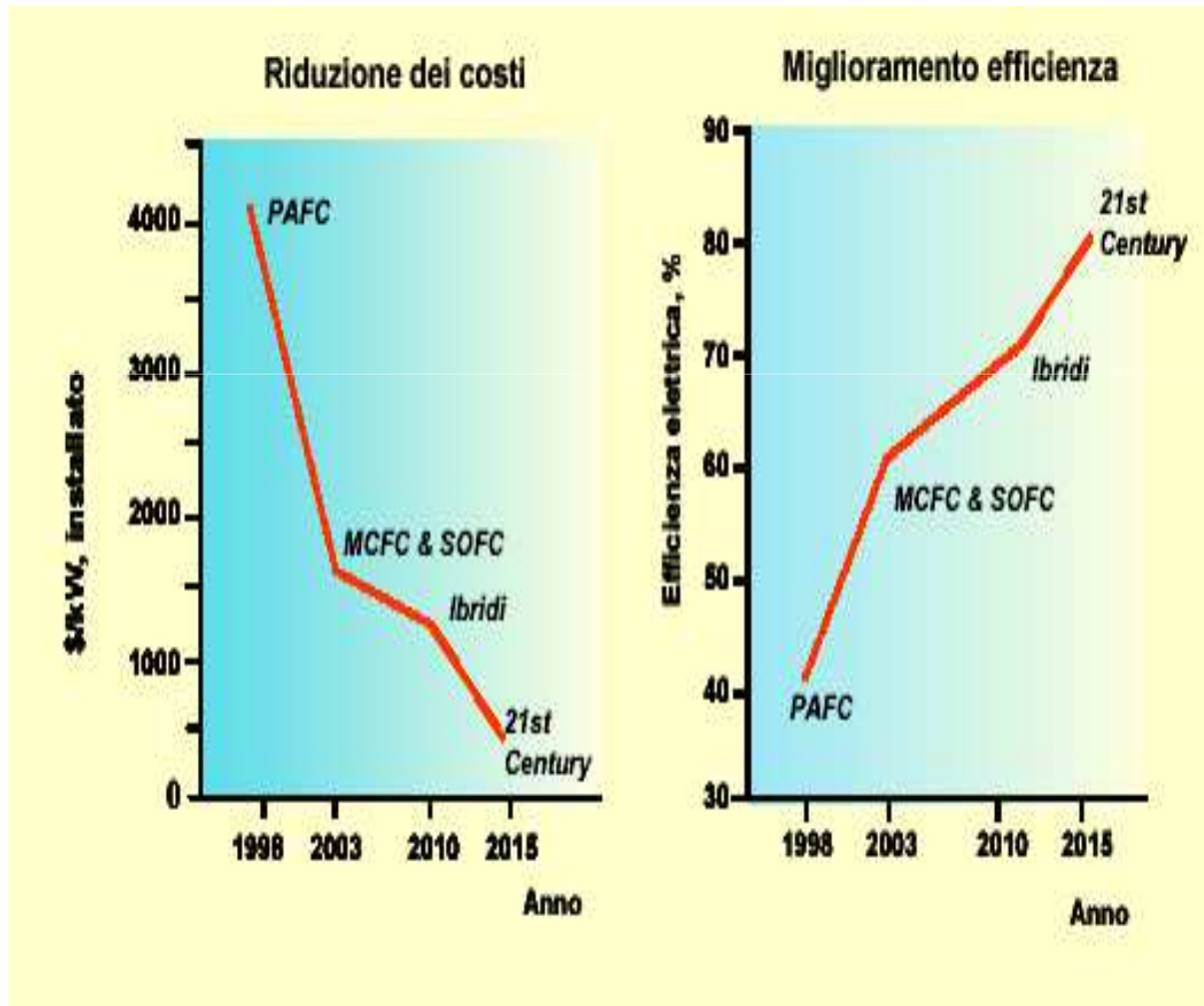
# Idrogeno: produzione



# Il ciclo dell'idrogeno

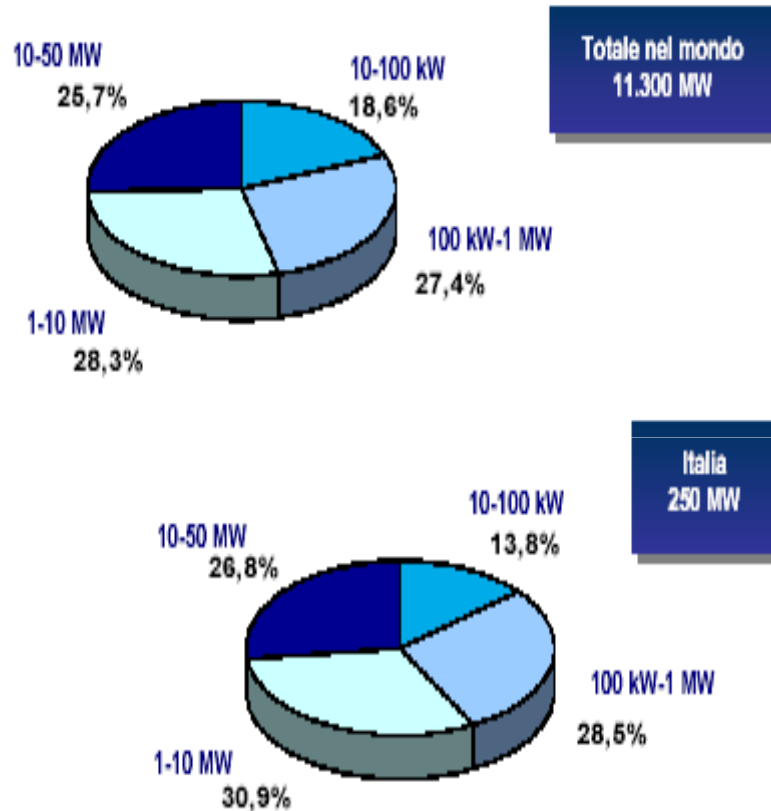


# Obiettivi di costo e durata



Obiettivi di costo e durata al 2005		
Costo (Euro/kW)	PEFC	1000 (sistema)
	PAFC	< 300 (stack) 1000 (sistema)
	MCFC	500 (stack) 1000-1500 (sistema)
	SOFC	500 (stack) 1000-1500 (sistema)
Durata (ore)	> 40.000	

# Mercato fuel cell: Stime



*Stime al 2020 della distribuzione del mercato mondiale ed italiano delle celle a combustibile per taglia d'impianto*  
 (Fonte: EscoVale Consultancy Services)

Previsioni di mercato al 2020

	POTENZA TOTALE INSTALLATA (GW)	CELLE A COMBUSTIBILE (MW)	QUOTA CELLE (%)
Applicazioni isolate	16,9	540	3,1
Cogenerazione	23,4	4100	17,5
Generaz. distribuita	45,3	5980	13,2
Altre applicazioni	31,9	710	2,2
<b>Totale</b>	<b>117,9</b>	<b>11.300</b>	

Previsioni relative al mercato delle celle a combustibile, MW/anno (generazione stazionaria)

	2005	2010	2015	2020
Italia	5	40	80	250
Europa	80	300	1500	3500
<b>Potenza installata nel mondo</b>	<b>300</b>	<b>1000</b>	<b>5000</b>	<b>11300</b>