



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA
MECCANICA**

Studio di sistemi relativi al Power-to-Hydrogen: stato dell'arte
dell'elettrolizzatore e sua modellazione mediante Python

Study of systems related to Power-to-Hydrogen: state of art of the
electrolyser and its modeling using Python

RELATORE:

Chiar.mo Prof. Gabriele Comodi

CANDIDATA:

Francesca Mennilli

CORRELATORE:

Ing. Mosè Rossi

Anno accademico 2021/2022

... A mamma e papà

“Non può piovere per sempre”

INDICE

EXECUTIVE SUMMARY	5
INTRODUZIONE	10
CAPITOLO 1	14
CARATTERISTICHE DELL'IDROGENO E SCENARI DI SVILUPPO	
1.1 Che cos'è l'idrogeno	14
1.2 Utilizzi e vantaggi dell'idrogeno come vettore energetico	15
1.3 Contesto nazionale e scenari di sviluppo	21
CAPITOLO 2	38
PRODUZIONE DELL'IDROGENO	
2.1 La produzione dell'idrogeno	38
2.2 Tipologie di elettrolizzatori	46
2.2.1 Elettrolisi alcalina	49
2.2.2 Elettrolisi ad ossido solido (SOEC)	53
2.2.3 Elettrolisi a membrana a scambio protonico (PEM)	57
2.2.4 Elettrolisi a membrana a scambio di anioni (AEM)	62
2.3 Vantaggi e svantaggi delle tecnologie esistenti	65
CAPITOLO 3	70
ANALISI DEGLI ELETTROLIZZATORI PRESENTI SUL MERCATO: PRESTAZIONI E COSTI	
3.1 Il mercato degli elettrolizzatori alcalini	70
3.2 Il mercato degli elettrolizzatori PEM	81
3.3 Confronto delle prestazioni degli elettrolizzatori PEM ed alcalini	86

CAPITOLO 4	91
DETERMINAZIONE DI UN MODELLO FISICO PER UN ELETTROLIZZATORE ALCALINO	
4.1 La scelta di un elettrolizzatore alcalino e il ruolo all'interno del DIISM	91
4.2 Determinazione del modello fisico	93
CAPITOLO 5	113
MODELLAZIONE DELL'ELETTROLIZZATORE ALCALINO IN PYTHON	
5.1 Modello utilizzato	113
5.2 Modellazione in Python	116
CAPITOLO 6	118
RISULTATI E COMMENTI	
CAPITOLO 7	135
CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI	
APPENDICE A	137
APPENDICE B	146
REFERENZE	147
RINGRAZIAMENTI	149

EXECUTIVE SUMMARY

- I. L'idrogeno non è presente in natura in forma libera; tuttavia, questo può essere prodotto attraverso un'ampia gamma di processi chimici e fisici. Per tale ragione, l'idrogeno non è una fonte primaria di energia ma è un vettore energetico. Tale fluido è in grado di offrire vantaggi in termini di stabilità energetica, efficienza e versatilità ma, il suo principale punto di forza risiede nel suo potenziale di decarbonizzazione. Le strategie nazionali di molti paesi, europei e non, pongono l'idrogeno al centro della loro futura politica energetica. Infatti, è in aumento il numero dei paesi nel mondo aventi politiche che sostengono direttamente gli investimenti nello sviluppo di tecnologie ed i servizi incentrati sull'idrogeno.

- II. Attualmente, circa il 96% dell'idrogeno mondiale viene prodotto attraverso lo *steam methane reforming*, un processo ben sviluppato ed altamente commercializzato che consente di ottenere il cosiddetto "idrogeno grigio". Questo processo basa il suo principio di funzionamento sulla reazione tra metano e vapore in presenza di catalizzatori. L'enorme svantaggio ambientale di questo processo, legato principalmente alle eccessive emissioni di CO₂ in atmosfera, sta spostando il sistema di produzione dell'idrogeno verso l'elettrolisi dell'acqua, un processo nel quale il passaggio di una corrente elettrica provoca la sua scomposizione nei suoi due componenti, ovvero in ossigeno e idrogeno gassoso. Se l'energia elettrica fornita proviene da fonti rinnovabili, la produzione d'idrogeno avviene in modo completamente pulito, senza emissioni inquinanti in atmosfera. Attualmente, solo gli elettrolizzatori alcalini e PEM sono disponibili sul mercato, mentre altri quali SOEC e AEM sono ancora oggetto di studio in quanto non abbastanza maturi per essere impiegati al livello pratico.

- III. Il costo degli elettrolizzatori alcalini presenti sul mercato oscilla tra 800 e 1300 €/kW_{el} mentre, per gli elettrolizzatori PEM, il prezzo è tra 800 e 2200 €/kW_{el}. Tuttavia, nei prossimi anni si prevede una forte diminuzione dei costi grazie al progresso tecnologico e ai miglioramenti nella progettazione di questi sistemi. Il minor costo degli elettrolizzatori alcalini e le loro migliori prestazioni rispetto a quelli PEM sono stati fattori determinanti nella scelta di focalizzarsi sulla modellazione di un sistema alcalino in questo lavoro di tesi.
- IV. Grazie ai numerosi vantaggi offerti dalla tecnologia alcalina e al suo minor costo rispetto alla tecnologia PEM si è scelto quindi, in questo lavoro di tesi, di focalizzarsi sulla modellazione Python di un elettrolizzatore alcalino; questa scelta è giustificata anche dal ruolo che tale tecnologia avrà all'interno del Dipartimento di Ingegneria e Scienze Matematiche (DIISM) dell'Università Politecnica Delle Marche (UNIVPM). Infatti, questo tipo di elettrolizzatore assieme ad uno storage ad idruri metallici da 6000 l e ad una fuel cell da 1 kW_e, costituirà un sistema idrogeno integrato (*power-to-power*) che verrà utilizzato per effettuare prove sperimentali all'interno del DIISM. Il modello matematico di riferimento, utilizzato in Python, è un modello semi-empirico a 6 parametri che consente di descrivere la tensione di cella dell'elettrolizzatore in funzione della densità di corrente in ingresso allo stesso (*curva di polarizzazione*).
- V. La scelta dell'utilizzo di un modello matematico a 6 parametri che già descrive i principali fenomeni che si verificano nell'elettrolizzatore, è dovuta alla mancanza di sufficienti dati sperimentali necessari per poter effettuare una descrizione più accurata del comportamento del sistema tenendo conto di tutto ciò che si trova al suo interno, a cui fa riferimento un modello matematico ad 11 parametri. L'obiettivo del lavoro è quello di determinare i 6 coefficienti della curva di polarizzazione del sistema, in modo da realizzare un modello "black-box" che consenta di determinare le prestazioni del sistema al variare delle condizioni operative dello stesso. I 6 parametri vengono determinati attraverso una procedura iterativa di regressione numerica basata sul metodo dei minimi quadrati. I dati sperimentali necessari sono stati trovati in letteratura.

- VI. Applicando la procedura iterativa si è arrivati a determinare i 6 coefficienti della curva di polarizzazione dell'elettrolizzatore alcalino. Ovviamente, trattandosi di un processo di fitting, ci sarà un certo scarto tra i valori di tensione sperimentali e quelli calcolati attraverso il modello Python sviluppato. Tuttavia, dai risultati ottenuti si è notato che l'autocorrelazione è estremamente vicina all'unità e l'errore medio percentuale dei dati non supera lo 0.45%: ciò ha consentito la realizzazione di un modello a scatola chiusa che può essere ritenuto valido ed accurato e che potrà essere utilizzato per il futuro lavoro all'interno del DIISM menzionato nel punto IV.
- VII. Come citato nel punto V, esiste un modello matematico molto più accurato nella descrizione delle prestazioni dell'elettrolizzatore, ovvero il modello a 11 parametri. A causa della mancanza di sufficienti dati sperimentali non è stato possibile riprodurlo in Python; tuttavia, questo modello rappresenta un possibile sviluppo futuro per una modellazione più precisa del sistema.

SIMBOLI ED ACRONIMI

SIMBOLO	DESCRIZIONE	UNITÁ DI MISURA	SIMBOLO	DESCRIZIONE	UNITÁ DI MISURA
V_{cell}	Tensione di cella	V	t_1	Parametro legato alla sovratensione di attivazione	m^2/A
V_{rev}	Tensione reversibile	V	t_2	Parametro legato alla sovratensione di attivazione	$m^{2*}C/A$
η_{ohm}	Sovratensione ohmica	V	t_3	Parametro legato alla sovratensione di attivazione	$m^{2*}C^2/A$
$\eta_{act,a}$	Sovratensione di attivazione all'anodo	V	j	Densità di corrente	A/m^2
$\eta_{act,c}$	Sovratensione di attivazione al catodo	V	P	Pressione	bar
i_{el}	Corrente elettrica	A	δ_1	Parametro legato alla sovratensione ohmica	$\Omega*m^2$
A_{elec}	Area elettrodo	m^2	δ_2	Parametro legato alla sovratensione ohmica	$\Omega*m^2/bar$
T	Temperatura	$^{\circ}C$	d_{opt}	Distanza ottimale tra gli elettrodi	mm
r	Parametro che definisce la sovratensione ohmica	$\Omega*m^2$	R	Costante universale dei gas	J/molK
s	Parametro che definisce la sovratensione di attivazione	V	p_1	Legato alle perdite ohmiche	$\Omega*m^2$

t	Parametro che definisce la sovratensione di attivazione	m^2/A	p_2	Legato alle perdite ohmiche	$\Omega \cdot m^2 \cdot L/mol$
r_1	Parametro legato alle perdite ohmiche	$\Omega \cdot m^2$	p_3	Legato alle perdite ohmiche	$\Omega \cdot m^2 \cdot L^2/mol^2$
r_2	Parametro legato alle perdite ohmiche	$\Omega \cdot m^2/^\circ C$	q_2	Parametro legato alla distanza elettrodo-diaframma	$\Omega \cdot m^2/mm$
q_1	Parametro legato alla distanza elettrodo-diaframma	$\Omega \cdot m^2$	wt%	Percentuale in peso di idrogeno	-

ACRONIMO	SIGNIFICATO	ACRONIMO	SIGNIFICATO
SMR	Steam Methane Reforming	PEM	Proton Exchange Membrane
CCS	Carbon Capture and Storage	AEM	Anion Exchange Membrane
WGS	Water Gas Shift reaction	SOEC	Solid Oxide Electrolysis
PSA	Pressure Swing Adsorption	HTE	High Temperature Electrolysis
MEA	Membrane Electrode Assembly	LTE	Low Temperature Electrolysis
HER	Hydrogen Evolution Reaction	OER	Oxygen Evolution Reaction
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change	LCA	Life Cycle Assessment

INTRODUZIONE

È ormai universalmente riconosciuto che la lotta ai cambiamenti climatici sia la sfida chiave della società contemporanea. Senza un intervento drastico per ridurre le emissioni di CO₂ il mondo mancherà l'obiettivo di contenere l'incremento di temperatura, dovuto al riscaldamento globale, al di sotto della soglia dei 2 °C, che è considerata il valore massimo di soglia.

Ciò che occorre è un intervento massiccio e strutturale di decarbonizzazione planetaria, con un approccio sovranazionale e trasversale dei vari comparti energetici, in grado al tempo stesso di promuovere il lavoro, le attività economiche e migliorare gli standard di vita.

L'aumento dei consumi energetici e delle emissioni mondiali di CO₂ determinato dall'attività dell'uomo si riflettono nel rapido aumento delle temperature globali registrato negli ultimi anni. In mancanza di un intervento orientato alla riduzione delle emissioni climalteranti, entro la fine del secolo il riscaldamento globale potrebbe superare la soglia dei 2°C e raggiungere persino i 4°C, determinando conseguenze catastrofiche per l'ambiente e per l'uomo. Il maggior consumo di energia, assieme al ribasso dei prezzi dei combustibili fossili, ha fatto sì che negli ultimi anni le emissioni globali di CO₂ del settore energetico continuassero a registrare un andamento di crescita fino al raggiungimento nel 2018 di un nuovo massimo storico pari a 33.2 Gton, una quota rimasta poi invariata nel 2019 anche a causa di un non allineamento sugli obiettivi di sostenibilità di alcune aree geografiche del mondo esterne all'Europa.

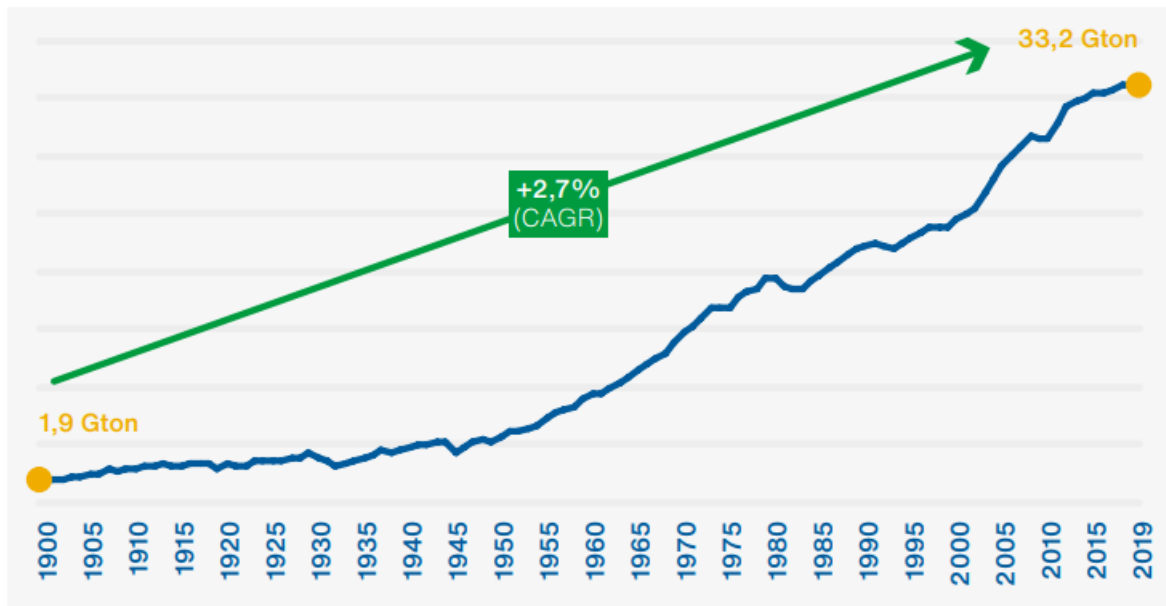


Fig.1- Emissioni globali di CO₂ dal 1900 al 2019 (Gton) e tasso annuo di crescita composto (compound annual grow rate-CAGR). [1]

Per raggiungere l'obiettivo definito dal Gruppo Intergovernativo sul Cambiamento Climatico (IPCC), ovvero limitare l'aumento della temperatura sotto i 2°C, servono cambiamenti in moltissimi aspetti della nostra società. Per questo motivo, oggi, la transizione energetica e la decarbonizzazione dell'economia, rappresentano due punti fondamentali della politica energetica mondiale. L'accordo di Parigi, siglato nel 2015 da 195 paesi con l'obiettivo di contenere l'aumento della temperatura media globale, rappresenta il primo accordo universale giuridicamente vincolante sul clima a livello mondiale. In questo contesto, l'Unione Europea ha sempre svolto un ruolo-guida a livello internazionale, adottando politiche per la riduzione delle emissioni di gas-serra e definendo obiettivi anche molto ambiziosi. La *Renewable Energy Directive 2018/2001* prevede al 2030 il raggiungimento del 32% del consumo finale di energia da fonti rinnovabili e la riduzione del 40% delle emissioni di gas serra rispetto al 1990. Misure e regolamenti successivi verranno poi allineati ai nuovi obiettivi definiti dal *Green Deal*, il piano di investimenti da 1000 miliardi di euro lanciato nel 2019 dalla Commissione Europea per il raggiungimento della *carbon neutrality* entro il 2050 e che mira a rendere il continente un leader mondiale per la produzione di tecnologie *green*.

Nel nostro paese, sul fronte delle rinnovabili, il nuovo Piano Nazionale Integrato per l'Energia e il Clima (PNIEC) definisce la quota di rinnovabili sui consumi finali lordi al 2030 al 30%, stabilendo anche una riduzione del 40% delle emissioni di gas serra rispetto al 1990.

Le trasformazioni viste in passato nel settore energetico non si sono mai mosse così rapidamente come la transizione energetica attualmente in corso. Nel processo di trasformazione del settore energetico globale da fossile a zero emissioni di carbonio, l'idrogeno è considerato uno dei vettori maggiormente promettenti per il processo di decarbonizzazione. Esso possiede infatti una serie di caratteristiche che lo rendono un'opzione strategica per abilitare la transizione energetica in alcuni settori e accelerarla fortemente in altri. L'idrogeno è infatti:

- **PULITO:** se prodotto da fonti rinnovabili ha un fattore di emissione pari a zero negli usi finali;
- **VERSATILE:** può essere facilmente immagazzinato, trasportato e utilizzato, spesso adattandosi anche alle infrastrutture esistenti permettendo inoltre il *sector coupling* che consente di sfruttare le sinergie e di raggiungere un alto grado di efficienza tra i settori e le infrastrutture del gas e dell'elettrico;
- **SINERGICO:** facendo fronte ad un bisogno di stabilità e flessibilità della rete elettrica, consente alle energie rinnovabili di fornire un contributo ancora maggiore, soprattutto grazie alla capacità di stoccaggio che permette la gestione dei picchi di offerta e di domanda (*Power-to-Hydrogen*);
- **INNOVATIVO:** la filiera dell'idrogeno offre ampie possibilità di innovazione tecnologica;
- **FUNZIONALE:** può essere utilizzato in molti settori per diverse funzionalità (es. raffinazione del petrolio, produzione di ammoniaca, produzione di metanolo, produzione dell'acciaio);

- **INTERCONNESSO:** può essere prodotto localmente per sfruttare eventuali intermittenze e sbilanciamenti delle fonti energetiche rinnovabili disponibili, ma soprattutto rappresenta il mezzo di trasporto a lunga distanza di energia rinnovabile, dalle regioni a più alto potenziale di rinnovabile verso quelle a più basso.

CAPITOLO 1

CARATTERISTICHE DELL'IDROGENO E SCENARI DI SVILUPPO

1.1-Che cos'è l'idrogeno

L'idrogeno è il primo elemento della tavola periodica, nonché il più abbondante di tutto l'universo; è presente, combinato con altri elementi, in composti come l'acqua oppure in sostanze minerali, idrocarburi e molecole biologiche. Oltre a costituire approssimativamente il 75% della materia, è il primo ingrediente del Sole di cui compone circa il 90%.

Essendo molto leggero, circa 14.4 volte più leggero dell'aria, l'idrogeno non è presente in natura in forma libera come accade invece per il gas naturale, il petrolio o il carbone; tuttavia, può essere prodotto attraverso un'ampia gamma di processi chimici e fisici. Per tale ragione, l'idrogeno non è una fonte primaria di energia, ma un **“vettore energetico”**. Attualmente lo si ottiene per essere utilizzato in ambito industriale, a partire da gas naturale attraverso un processo di conversione termochimica con produzione di CO₂ (*steam methane reforming*) il quale dà origine al cosiddetto **“idrogeno grigio”**. A questa modalità di produzione può essere poi affiancata la tecnica di cattura e stoccaggio della CO₂ (*carbon capture and storage-CCS*), la quale consente di ottenere il cosiddetto **“idrogeno blu”**. Un altro metodo è l'elettrolisi, attraverso la quale, se si utilizza energia elettrica proveniente da fonti rinnovabili, è prodotto quello che viene chiamato **“idrogeno verde”**. In quest'ultimo caso, la produzione avviene in modo totalmente pulito, ovvero senza emissioni di CO₂ in atmosfera. Si consideri però che, mentre la produzione avviene senza nessun impatto ambientale, il *Life Cycle Assessment* (LCA) dell'impianto di generazione non è 100% e quindi non vi è la certezza di un impatto ambientale nullo durante l'intero ciclo di vita dell'impianto. Ad oggi, si produce in quest'ultimo modo circa il 4% dell'idrogeno globale; tuttavia, alla luce della progressiva riduzione del costo dell'energia solare ed eolica e degli elettrolizzatori, questa modalità di produzione può rivelarsi un passaggio fondamentale per la transizione energetica.

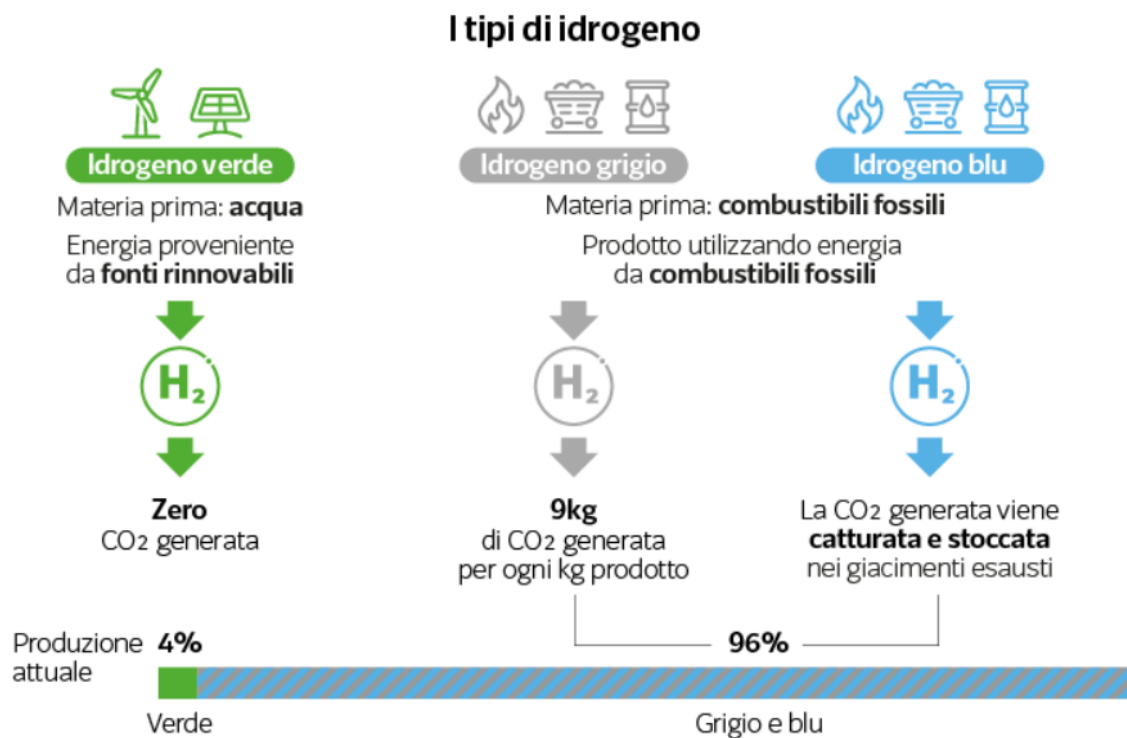


Fig.2-Tipologie di idrogeno ottenibili in funzione delle diverse modalità di produzione. [1]

1.2-Utilizzi e vantaggi dell'idrogeno come vettore energetico

L'idrogeno è in grado di offrire molti vantaggi in termini di stabilità energetica, efficienza e versatilità, ma il suo principale punto di forza risiede nel suo potenziale di decarbonizzazione. Esso può infatti rappresentare un grande alleato della transizione energetica, soprattutto in alcuni ambiti quali il trasporto, l'industria pesante e in alcuni casi il settore residenziale, i quali rappresentano oggi le principali cause d'inquinamento in cui è più difficile prevedere l'impiego di altri vettori energetici.



Fig.3-La catena del valore dell'idrogeno e il suo impatto per la decarbonizzazione delle diverse fasi. [1]

Nel settore della mobilità, l'idrogeno rappresenta l'opzione di decarbonizzazione più promettente per i trasporti pesanti (tir, camion, veicoli commerciali di più grandi dimensioni) e per il trasporto pubblico su strada (autobus) grazie ad alcuni vantaggi competitivi che possiede rispetto alle batterie elettriche. In particolare:

- È in grado di fornire energia sufficiente per lungo tempo e carichi elevati grazie alla maggiore densità di energia in termini volumetrici. Se immagazzinato in bombole ad elevata pressione (circa 700 bar), a parità di peso, consente di avere un'autonomia doppia di quella delle batterie;
- L'infrastruttura di rifornimento comporta vantaggi in termini di minor congestione e spazio occupato in quanto la ricarica di un mezzo ad idrogeno richiede un decimo/un quindicesimo del tempo richiesto ai veicoli elettrici a batteria, implicando anche un minor spazio necessario per soddisfare una domanda simile. Inoltre, i fornitori possono rendere disponibile l'idrogeno senza interventi drastici sulla rete infrastrutturale.

Oltre al trasporto pesante su strada, l'idrogeno può rappresentare una valida soluzione anche per i treni per i quali risulta essere l'alternativa principale nei tratti di infrastruttura non elettrificata per maturità, convenienza e impatto ambientale nullo, le navi e per il settore dell'aviazione grazie all'utilizzo di carburanti sintetici a base di idrogeno.

L'industria rappresenta il settore maggiormente energivoro e, in quest'ambito, l'idrogeno ha il potenziale di diventare il vettore energetico del futuro in grado di decarbonizzare il settore a più alta intensità di emissioni e impatti ambientali, sostituendo l'utilizzo di combustibili fossili per generare calore ad alte temperature (superiori ai 650°C) e in altri processi industriali per ridurre le emissioni inquinanti, come nella produzione di acciaio. In Italia le industrie maggiormente energivore in termini di consumi termici, e di conseguenza quelle che potrebbero beneficiare in termini ambientali da una crescita nell'utilizzo di idrogeno, sono principalmente quella chimica, cartaria, metallurgica e siderurgica, il Food&Beverage, tessile, automotive e quella della gomma e della plastica che insieme costituiscono il 63% del consumo totale di gas naturale del portfolio industriale italiano. Altri settori che richiedono grandi quantità di energia per il funzionamento di apparecchiature come caldaie, forni e generatori di vapore sono la raffinazione e la produzione di alluminio e cemento.

La decarbonizzazione dell'industria attraverso l'idrogeno può inoltre avvenire nei settori in cui viene utilizzato come materia prima nei processi produttivi (*feedstock*). In questo ambito, la sfida di decarbonizzazione è duplice:

- Sostituire l'idrogeno grigio attualmente utilizzato con idrogeno decarbonizzato;
- Prevedere l'introduzione dell'idrogeno in lavorazioni che oggi utilizzano *carbon coke*, come nell'ambito di alcuni processi siderurgici.

I tre settori principali in cui l'idrogeno è utilizzato come *feedstock* sono: i) la chimica, in cui ha il potenziale di ridurre l'impatto ambientale della filiera produttiva di ammoniaca e metanolo ii) la raffinazione, in cui ha la funzione di produrre carburante green grazie alla riduzione delle emissioni di zolfo iii) la siderurgia, in cui viene utilizzato per ridurre le emissioni inquinanti all'interno degli altiforni.

Per quanto riguarda il riscaldamento domestico, l'idrogeno offre una valida opzione per decarbonizzare il settore termico, specialmente nelle regioni con climi invernali severi, considerando che tale settore è responsabile del 23% delle emissioni globali di CO₂, soprattutto a causa dell'isolamento precario e della scarsa efficienza energetica delle strutture più datate. Gli edifici richiedono grandi quantità di energia termica per il riscaldamento (circa il 60% dell'energia domestica è destinata al riscaldamento) e l'utilizzo dell'idrogeno come combustibile per la produzione di calore conduce ad una forte riduzione di emissioni inquinanti.

Sebbene ad oggi l'idrogeno non abbia ancora un ruolo all'interno del mix energetico e venga solamente utilizzato come *feedstock*, questo è considerato tra i vettori energetici più promettenti nello scenario della decarbonizzazione dell'energia grazie alla sua versatilità ed integrabilità con le tecnologie pulite per la produzione e il consumo di energia. La domanda globale di tale gas è quadruplicata dal 1975 passando da 18,2 a 73,9 Mton e le previsioni per il futuro ne stimano la crescente importanza come vettore energetico. [1] Il vantaggio attribuibile ad un aumento della penetrazione d'idrogeno nel mix energetico è legato al fatto che offre una soluzione versatile, pulita e flessibile che è indispensabile per abilitare la transizione energetica. In particolare, l'uso dell'idrogeno rappresenta un'importante opportunità per la decarbonizzazione perché nei suoi vari utilizzi non genera emissioni di anidride carbonica e altri gas climalteranti, né emissioni dannose per l'uomo e per l'ambiente. Allo stesso tempo, questo permette di garantire grande flessibilità all'intero sistema elettrico grazie alla capacità di storage e di sfruttare i picchi di produzione delle energie elettriche rinnovabili. È chiaro come l'idrogeno rappresenti quindi un ponte tra la filiera del gas e quella dell'elettricità, permettendo un collegamento tra i diversi settori del sistema energetico; può ovviare infatti alle criticità presenti nel sistema stesso attraverso tre soluzioni: i) *sector coupling*, ii) storage, iii) trasporto di energia.

Sector coupling: la conversione di energia elettrica in idrogeno per mezzo dell'elettrolisi può essere un'opzione efficiente in termini di costi, a fronte di un eccesso di offerta di energia elettrica da fonti rinnovabili. L'idrogeno presenta infatti una forte affinità con il gas naturale con il quale può essere miscelato, riducendo quindi le emissioni di CO₂. Ciò permette quindi un rapido e flessibile accoppiamento dei settori elettrico e del gas naturale favorendo la decarbonizzazione dei settori "*hard to abate*" sfruttando le infrastrutture e le tecnologie di trasporto, stoccaggio e distribuzione già esistenti.

Inoltre, in prospettiva e in ragione di una maggiore disponibilità e penetrazione dell'idrogeno, si potranno introdurre infrastrutture dedicate del tutto simili a quelle ad oggi destinate al gas naturale.

Storage: la graduale penetrazione di fonti energetiche non programmabili richiede il contestuale sviluppo di sistemi di accumulo in grado di accumulare energia nei momenti di surplus produttivo e rilasciarla nei periodi di picco della domanda. È stato stimato che, per raggiungere l'obiettivo di rinnovabili elettriche previsto dal PNIEC entro il 2030, siano necessari 6 GW di impianti di accumulo installati, di cui 3 GW al 2025. I sistemi di accumulo dell'energia basati sulle tecnologie dell'idrogeno hanno un grande potenziale per ottenere una più ampia applicazione in relazione allo sfruttamento delle fonti rinnovabili, per loro natura, aleatorie e non programmabili. Tale processo può interessare cicli giornalieri, in cui l'utilizzo delle batterie può risultare adeguato, o cicli stagionali per i quali solamente l'idrogeno rappresenta una soluzione efficiente e scalabile sebbene ci sia una inefficienza nella riconversione di idrogeno in energia elettrica di circa il 50 - 60%. È importante sottolineare tuttavia che l'inefficienza è attribuibile solo alla conversione dell'idrogeno in energia elettrica, mentre nel caso di utilizzo isolato di tale vettore energetico non vi è alcuna perdita di efficienza.

Trasporto di energia: in seguito alla fase di produzione, l'idrogeno deve essere adeguatamente trasportato e immagazzinato per consentire un uso agevole nei settori di possibile applicazione. Il trasporto dell'idrogeno può essere effettuato a seconda della sua destinazione d'uso e della distanza che deve percorrere. L'idrogeno stoccato in forma gassosa può essere trasportato attraverso le reti di trasporto e distribuzione del gas esistenti. Molti paesi, tra cui l'Italia, sono già in fase di sperimentazione avanzata e verifica di compatibilità per l'immissione nei gasdotti di una miscela di idrogeno con il gas naturale in una quota che attualmente può variare tra il 2 e il 10%. Tale soluzione risulterebbe vantaggiosa sia sotto il profilo economico, in quanto la rete infrastrutturale dei gasdotti esistente necessiterebbe solo di limitati accorgimenti tecnici e di sicurezza per poter accogliere una quota di idrogeno, sia sotto il profilo temporale. Lo sfruttamento delle reti gas esistenti è infatti da intendersi come un efficace ed efficiente acceleratore della penetrazione di idrogeno nel sistema energetico e quindi del processo di decarbonizzazione.

La presenza di asset di trasporto e distribuzione del gas deve essere quindi sfruttata come un fattore competitivo di stimolo alle filiere collegate all'idrogeno.

In conclusione, si può affermare che l'utilizzo dell'idrogeno come vettore energetico apporta numerosi vantaggi all'intero sistema energetico:

- Se prodotto attraverso fonti di energia rinnovabili non emette CO₂, né fattori inquinanti;
- Può essere prodotto da fonti rinnovabili, con costi in forte diminuzione sia per quanto riguarda solare ed eolico sia per quanto riguarda gli elettrolizzatori;
- Può essere stoccato per lungo tempo in modo affidabile, sicuro e conveniente;
- Può decarbonizzare in modo efficace i cosiddetti settori "hard-to-abate" come siderurgia e raffinaria;
- Può essere impiegato nella mobilità sostenibile, attraverso l'utilizzo di celle a combustibile;
- Favorisce il sector coupling, ossia l'integrazione tra settori elettrico e gas che permette di raggiungere maggiore flessibilità e quindi minori costi per il sistema energetico complessivo.

Ovviamente, così come ci sono degli aspetti positivi nell'utilizzo di tale vettore energetico, ce ne sono anche di negativi: i) l'idrogeno brucia molto più velocemente del metano e ciò aumenta il rischio di propagazione delle fiamme, ii) ha una bassa densità, il che comporta la necessità di avere un elevato volume di stoccaggio, iii) i materiali metallici in presenza di idrogeno possono subire un infragilimento della struttura causato dal gas stesso, ivi) è incolore e inodore e quindi rappresenta un problema per la sicurezza.

1.3-Contesto nazionale e scenari di sviluppo

Le strategie nazionali di molti paesi, europei e non, pongono l'idrogeno al centro della loro futura politica energetica. È in aumento, infatti, il numero dei paesi nel mondo aventi politiche che sostengono direttamente gli investimenti nello sviluppo di tecnologie e servizi incentrati sull'idrogeno. Nella prima metà del 2019 gli incentivi politici sull'idrogeno in vigore al livello globale erano circa 50.

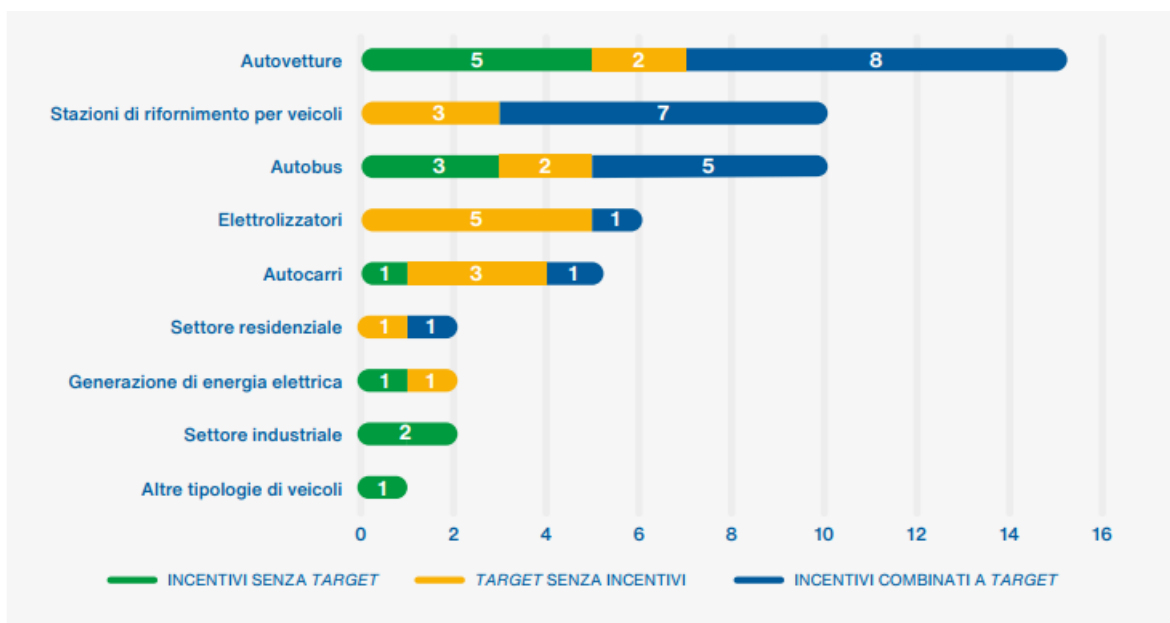


Fig.4-Paesi nel mondo che hanno attivato politiche finalizzate a sostenere direttamente lo sviluppo sull'idrogeno, suddivise per ambito di applicazione. [1]

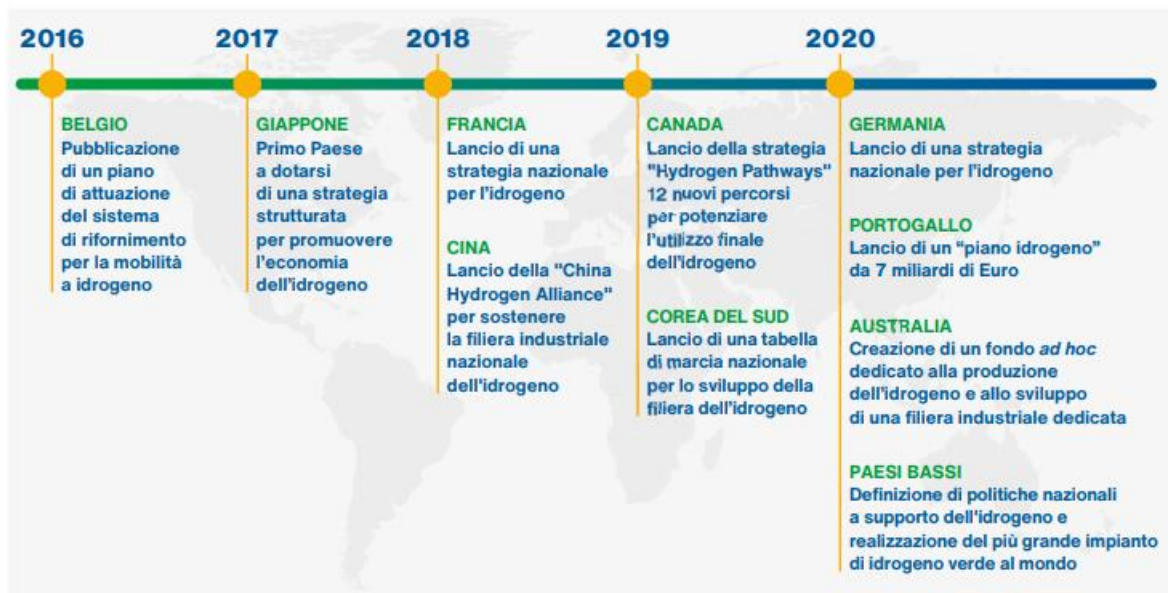


Fig.5-Le politiche internazionali sull'idrogeno e i relativi anni di lancio. [1]

Al di là delle politiche energetiche adottate, molti paesi nel mondo hanno già messo in atto delle strategie nazionali ad hoc per l'idrogeno. La maggior parte dei governi dei paesi analizzati definisce una visione di medio-lungo termine, identificando gli obiettivi da raggiungere in termini di capacità installata di elettrolizzatori e attuando piani d'investimento finalizzati alla costruzione delle infrastrutture necessarie per stimolare anche gli utilizzi finali. Ad esempio, la Germania si è posta l'obiettivo di raggiungere una capacità produttiva tramite elettrolisi di 5 GW entro il 2030 e di 10 GW entro il 2040 attuando un piano d'investimento di 9 miliardi euro. La Corea del Sud intende raggiungere una capacità di 15 GW entro il 2040, mentre il Portogallo si è posto l'obiettivo di raggiungere 1 GW entro il 2030 stanziando fondi per un ammontare complessivo di 7 miliardi di euro.

PAESI EUROPEI					
	BELGIO	PAESI BASSI	PORTOGALLO	GERMANIA	FRANCIA
STRATEGIE NAZIONALI	<p>Publicazione di un piano di attuazione del sistema di rifornimento per la mobilità a idrogeno (2016)</p> <p>Publicazione di una strategia approvata a livello governativo (2018)</p>	<p>Elaborazione e lancio della strategia nazionale "Outlines of a Hydrogen Roadmap" (2017)</p> <p>Lancio della roadmap "Klimaakkoord" (Accordo Nazionale sul Clima) (2019)</p>	<p>Elaborazione e lancio della strategia nazionale "National Hydrogen Strategy" (2020)</p>	<p>Elaborazione e lancio della strategia nazionale "German National Hydrogen Strategy" (2020)</p>	<p>Elaborazione e lancio della strategia nazionale "Plan de déploiement de l'hydrogène pour la transition énergétique" (2018)</p> <p>Publicazione del Report "Pour un Plan National Hydrogène ambitieux & cohérent" da parte dell'Associazione Francese per l'idrogeno e le Celle a Combustibile (AFHyPaC) (2020)</p>
VISIONE A LUNGO TERMINE	<p>Il Paese ambisce all'installazione di una rete diffusa di stazioni di rifornimento a idrogeno, come parte integrante di un piano a sostegno della diffusione dei carburanti alternativi</p>	<p>I Paesi Bassi intendono utilizzare una "posizione di partenza unica" nella catena del valore del gas per diventare leader mondiali nella produzione e nell'utilizzo dell'idrogeno verde</p>	<p>Grazie all'accesso del Portogallo a un'energia rinnovabile abbondante ed economica, il Paese prevede di diventare il più grande produttore europeo di idrogeno verde</p>	<p>La Germania si è posta l'obiettivo di diventare leader mondiale nelle tecnologie dell'idrogeno</p>	<p>L'ambizione della Francia è di diventare leader mondiale nella produzione di energia da idrogeno per sostenere i propri piani di mobilità sostenibile</p>
TARGET	<p>Trasporti</p> <ul style="list-style-type: none"> • 22 HRS al 2020 	<p>Produzione</p> <ul style="list-style-type: none"> • 500-800 MW di capacità installata di elettrolizzatori entro il 2025 e 3-4 GW nel 2030 <p>Trasporti</p> <ul style="list-style-type: none"> • 15.000 FCEV, 3.000 mezzi pesanti a idrogeno e 50 HRS al 2025 e 300.000 FCEV al 2030 	<p>Produzione</p> <ul style="list-style-type: none"> • 1 GW di capacità installata di elettrolizzatori entro il 2030 • Ridurre le importazioni di gas naturale di 300-600 milioni di Euro all'anno 	<p>Produzione</p> <ul style="list-style-type: none"> • 5 GW di capacità installata di elettrolizzatori entro il 2030 e 10 GW entro il 2040 <p>Trasporti</p> <ul style="list-style-type: none"> • 100 HRS al 2020 e 400 al 2025 	<p>Industria</p> <ul style="list-style-type: none"> • 10% di utilizzo di idrogeno decarbonizzato nell'industria entro il 2023 e 20-40% entro il 2028 <p>Trasporti</p> <ul style="list-style-type: none"> • 5.000 FCEV al 2023 e 20.000-50.000 al 2028 • 200 camion a idrogeno al 2023 e 800-2.000 al 2028 • 100 HRS al 2023 e 400-1.000 al 2028
PIANI DI INVESTIMENTO	<p>Piano di investimenti da 50 milioni di Euro dedicato al power-to-gas</p>	<p>Il Governo e le aziende dei Paesi Bassi settentrionali hanno annunciato un investimento di 2,8 miliardi di Euro per l'applicazione su larga scala dell'idrogeno generato in modo sostenibile entro il 2030</p>	<p>Piano di investimenti da 7 miliardi di Euro al 2030</p>	<p>Nel quadro del pacchetto di stimolo economico del governo da 130 miliardi di Euro da utilizzare tra 2020 e 2021, il Governo tedesco ha stanziato 9 miliardi di Euro per incentivare la produzione di idrogeno verde, di cui 2 miliardi di Euro per le partnership internazionali di fornitura</p>	<p>Fondo di investimenti da utilizzare a partire dal 2019 di 100 milioni di Euro</p>
COMPETENZE DISTINTIVE E AVANZAMENTI	<p>Il Belgio sta lavorando al primo impianto di idrogeno su scala commerciale al mondo che utilizza il surplus di energia eolica</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Il Paese ospiterà il più grande impianto di idrogeno verde del mondo, direttamente collegato alla nuova capacità eolica offshore del Mare del Nord • Il progetto potrebbe essere ulteriormente esteso per creare una vera e propria "Valle dell'idrogeno europea" 	<p>Il Portogallo può sfruttare un accesso privilegiato all'energia rinnovabile a basso costo (soprattutto solare)</p>	<p>Il Paese sta lavorando alla più grande rete a idrogeno del mondo, che potrebbe coprire circa 5.900 km</p>	<p>Le tecnologie e il tessuto industriale hanno il livello di maturità necessario affinché la Francia si posizioni in prima linea nella rivoluzione dell'idrogeno</p>
PLAYER INDUSTRIALI NAZIONALI DI RILEVO	n.d.	<ul style="list-style-type: none"> • Gasunie, società per la distribuzione e il trasporto del gas naturale che possiede l'infrastruttura del gas olandese 	<ul style="list-style-type: none"> • Galp, azienda operante nel settore petrolifero e del gas • Amnis Pura, una delle prime aziende dedicate allo sviluppo e alla commercializzazione di tecnologie a idrogeno • Energias de Portugal • AFS - Advanced Fuel Solutions • CaetanoBus 	<ul style="list-style-type: none"> • Linde, pioniera nella realizzazione di impianti per la produzione di idrogeno per usi industriali, oggi è attiva nell'intera catena dell'idrogeno • Siemens, per la realizzazione di soluzioni dedicate alla produzione di idrogeno verde • Bosch, impegnata nella produzione ad ampia scala di pile a celle combustibili • Daimler, casa automobilistica impegnata nello studio di soluzioni di mobilità a idrogeno 	<ul style="list-style-type: none"> • Air Liquide, leader mondiale nella produzione di gas, tecnologie e servizi per l'industria e il settore sanitario, sta completando il proprio portafoglio di tecnologie e rafforzando la propria capacità di produrre idrogeno verde in maniera competitiva e su grande scala • Alstom, gruppo impegnato nella costruzione di treni e infrastrutture ferroviarie e nella sperimentazione di soluzioni a idrogeno
PROPENSIONE AL CONSUMO DI GAS	<ul style="list-style-type: none"> • 674.400 TJ all'anno (7^a in UE) • 59,1 TJ ogni 1.000 abitanti (2^a in UE) 	<ul style="list-style-type: none"> • 1,4 EJ all'anno (4^a in UE) • 84,4 TJ ogni 1.000 abitanti (1^a in UE) 	<ul style="list-style-type: none"> • 234.100 TJ all'anno (12^a in UE) • 22,7 TJ ogni 1.000 abitanti (16^a in UE) 	<ul style="list-style-type: none"> • 3,3 EJ all'anno (1^a in UE) • 39,9 TJ ogni 1.000 abitanti (5^a in UE) 	<ul style="list-style-type: none"> • 1,7 EJ all'anno (3^a in UE) • 25,4 TJ ogni 1.000 abitanti (14^a in UE)

PAESI EXTRA-EUROPEI					
	GIAPPONE	CINA	CANADA	COREA DEL SUD	AUSTRALIA
STRATEGIE NAZIONALI	Elaborazione e lancio della strategia nazionale "The Basic Hydrogen Strategy" (2017) Pubblicazione del rapporto "Strategic Roadmap for Hydrogen and Fuel Cells" (2019)	Lancio della "China Hydrogen Alliance" da parte di China Energy insieme con altri 17 player nazionali strategici (2018)	Elaborazione e lancio della strategia nazionale "Hydrogen Pathways", contenente 12 nuovi percorsi per potenziare l'utilizzo finale dell'idrogeno (2019)	Elaborazione e lancio della strategia nazionale "Roadmap for the Revitalization of the Hydrogen Economy" (2019)	Elaborazione e lancio della strategia nazionale "National Hydrogen Roadmap" (2019) e lancio di un fondo di investimenti ad hoc per l'idrogeno (2020)
VISIONE A LUNGO TERMINE	La visione del Giappone è quella di realizzare una "società basata sull'idrogeno", a partire dalla completa decarbonizzazione del settore dei trasporti nazionali	Dopo aver conquistato la leadership nel mercato dei veicoli elettrici, la Cina intende ottenere un posizionamento di rilievo nel settore delle celle a combustibile a idrogeno	Il Canada punta a rafforzare la diffusione dell'idrogeno negli utilizzi finali, sfruttando il potenziale delle proprie tecnologie innovative, con l'obiettivo finale di consentire un "futuro di crescita pulita per i canadesi"	L'obiettivo della Corea è di diventare il primo produttore mondiale di automobili a idrogeno e celle a combustibile nel 2030	L'obiettivo finale è quello di raggiungere un posizionamento competitivo in termini di prezzo sulla base del quale costruire un settore economico forte (2-3 €/kg), diventando il primo produttore ed esportatore al mondo di idrogeno
TARGET	Produzione • 300.000 tonnellate/anno entro il 2030 • Ridurre il costo della produzione di idrogeno di almeno il 90% entro il 2050, per renderlo più economico del gas naturale Settore residenziale • 5,3 milioni di vendite cumulative di impianti di microgenerazione a celle a combustibile entro il 2030 Trasporti • 200.000 FCEV al 2025 e 800.000 al 2030 • 1.200 autobus a idrogeno al 2030 • 10.000 muletti a idrogeno al 2030 • 320 HRS al 2025 e 900 al 2030	Produzione • 10% del fabbisogno energetico coperto da idrogeno nel 2050 e una produzione di 60 milioni di tonnellate Trasporti • 10.000 HRS al 2050	n.d.	Produzione • 0,47 milioni tH ₂ /anno entro il 2022, 1,94 milioni tH ₂ /anno entro il 2030 e 5,26 milioni tH ₂ /anno entro il 2040 • 1,5 GW di capacità entro il 2022 • 15 GW di produzione combinata (7 GW di esportazioni, 8 GW sul mercato interno) entro il 2040 Settore residenziale • 50 MW di impianti di microgenerazione a celle a combustibile entro il 2022 e 2,1 GW entro il 2040 Trasporti • 80.000 taxi a idrogeno, 4.000 autobus e 3.000 camion al 2040 • 81.000 FCEV al 2022 e 2.9 milioni al 2040 (più 3.3 milioni esportati) • 310 HRS al 2022 e 1.200 al 2040	n.d.
PIANI DI INVESTIMENTO	n.d.	Per dare impulso allo sviluppo dell'industria automobilistica nazionale alimentata a idrogeno, nei primi sei mesi del 2019 la Cina ha investito 17 miliardi di Dollari	n.d.	Sostegno finanziario a favore della realizzazione di un'infrastruttura di rifornimento per veicoli a idrogeno (valore n.d.)	• Tra il 2015 e il 2019, il Governo australiano ha impegnato oltre 146 milioni di Dollari australiani in progetti per l'idrogeno lungo la catena di approvvigionamento. • Creazione di un fondo ad hoc di 300 milioni di Dollari australiani per sostenere la ricerca sull'idrogeno e progetti pilota
COMPETENZE DISTINTIVE E AVANZAMENTI	La visione del Governo è condivisa e sostenuta dalla sua industria automobilistica leader mondiale (es. Toyota, Nissan). Inoltre, il Giappone è un pioniere nei progetti sperimentali, intrapresi a partire dal 2009	Per diventare il mercato di riferimento per i nuovi veicoli a idrogeno, la Cina intende sfruttare le competenze e gli asset dell'industria automobilistica nazionale e fare leva sugli investimenti realizzati negli ultimi anni nello sviluppo di veicoli a celle a combustibile	Il Canada ospita grandi aziende locali che oggi rappresentano i leader di mercato nella produzione di generatori di idrogeno e celle a combustibile	L'ambizione di aumentare la produzione e l'uso di veicoli a idrogeno, di espandere la produzione di celle a combustibile e di costruire un sistema per la produzione e la distribuzione dell'idrogeno può far leva su forti competenze tecnologiche e conoscenze cognitive delle sue aziende	In relazione ai mercati di esportazione, l'Australia ha nel tempo sviluppato buone competenze per la generazione di opportunità economiche attraverso l'esportazione delle proprie risorse naturali
PLAYER INDUSTRIALI NAZIONALI DI RILEVO	• Aziende del settore automotive tra cui Toyota, Nissan, Honda • Aziende del settore oil & gas che supportano lo sviluppo di una filiera dell'idrogeno tra cui Osaka Gas Company, Cosmo Oil Company, Tokyo Gas Company	• Beijing SinoHytec, produttore di celle a combustibile • Aziende del settore automotive impegnate nella sperimentazione di soluzioni a idrogeno, tra cui FAW, Dongfeng Motor, Guangzhou Automobile Group, Beijing Automotive Group	• Ballard Power Systems, leader mondiale nella produzione di celle a combustibile • Hydrogenics Corporation, leader mondiale nella produzione di generatori di idrogeno, celle a combustibile e soluzioni di accumulo energetico • Enbridge, MagPower, Loop Energy, ...	Hyundai Group, prima casa automobilistica a lanciare sul mercato un veicolo elettrico a idrogeno, da tempo impegnata nell'attività di produzione di celle a combustibile	• Jemena, compagnia che opera e gestisce la più ampia rete di distribuzione del gas del Paese, impegnata nella sperimentazione di una soluzione power-to-gas con idrogeno • H2X, start-up recentemente lanciata per lo sviluppo di veicoli a idrogeno
PROPENSIONE AL CONSUMO DI GAS	• 3,9 EJ all'anno • 30,7 TJ ogni 1.000 abitanti	• 10,9 EJ all'anno • 73 TJ ogni 1.000 abitanti	• 4,3 EJ all'anno • 114,4 TJ ogni 1.000 abitanti	• 2,1 EJ all'anno • 40,3 TJ ogni 1.000 abitanti	• 1,9 EJ all'anno • 75,7 TJ ogni 1.000 abitanti

Fig.6- Misure adottate nei paesi europei ed extra-europei a supporto dello sviluppo della filiera dell'idrogeno. [1]

Alla luce del ruolo dell'idrogeno nella transizione energetica e delle politiche internazionali a favore, nei prossimi anni ci si aspetta una forte crescita della domanda globale di questo vettore energetico. Al livello mondiale, infatti, si prevede entro il 2050 una domanda di circa 27000 TWh di idrogeno, corrispondente al 24% del mix energetico complessivo attuale. In tale scenario, il ruolo principale è giocato dal settore dei trasporti, che avrà un peso del 43% sui consumi totali di idrogeno.

Per quanto concerne il contesto nazionale, anche in Italia l'idrogeno ha un grande potenziale di sviluppo. Si prevede infatti che entro il 2050 esso potrà raggiungere un livello di penetrazione del 23% nella domanda energetica finale con un contributo di oltre 200 TWh. Il settore che ne beneficerà di più sarà probabilmente quello dei trasporti che si ipotizza coprirà il 39% dell'interna domanda di idrogeno italiana. Inoltre, tale gas potrà avere un ruolo fondamentale nel bilanciamento del sistema elettrico e nel fornire supporto per il bilanciamento della rete. [1]

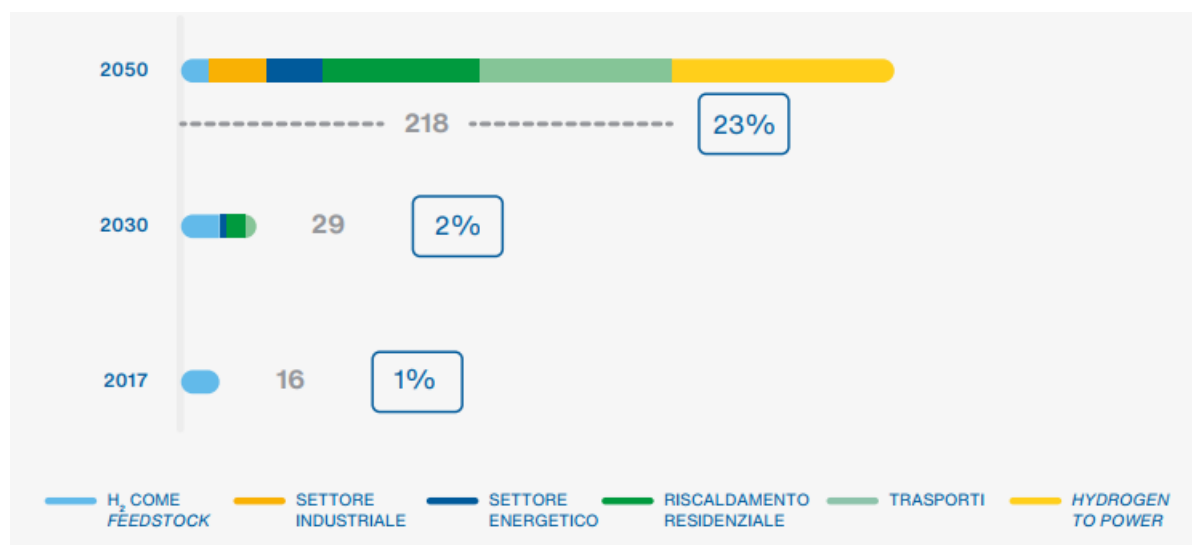


Fig.7- Idrogeno nella domanda energetica finale in Italia (TWh e valori percentuali su totale consumi), 2017,2030 e 2050. [1]

L'idrogeno svolge quindi un ruolo chiave nel processo di decarbonizzazione in corso. Per quantificare il contributo di questo vettore energetico nella lotta al cambiamento climatico, ipotizzando una quota d'idrogeno negli usi finali pari al 23%, è stato stimato il conseguente impatto sulla riduzione di emissioni di CO₂ in Italia. L'utilizzo dell'idrogeno nei settori finali, in sostituzione ai combustibili fossili, permetterebbe all'Italia di ridurre le emissioni di 97.5 milioni di tonnellate di CO₂, corrispondenti ad una diminuzione del 28% circa rispetto alle emissioni climalteranti italiane del 2018.

La crescente integrazione dell'idrogeno nel *mix* energetico nazionale, come previsto dagli scenari di sviluppo appena descritti, presuppone il contemporaneo progresso e rafforzamento di una filiera industriale capace di rispondere alle future esigenze del mercato. Oltre alle infrastrutture esistenti e a una gestione energetica orientata verso il gas naturale, l'Italia possiede dei solidi punti di forza per riuscire a cogliere le opportunità che potranno derivare da un maggior impiego dell'idrogeno a livello nazionale e internazionale e aspirare ad avere un ruolo principale nella produzione e nella ricerca e sviluppo delle tecnologie collegate allo stesso. Per analizzare questo potenziale e quantificarlo in termini di valore della produzione, contributo al PIL e occupazione, è stata effettuata in primis una ricostruzione delle fasi che compongono la filiera tecnologica dell'idrogeno:

- **Produzione.** Se attualmente la produzione di idrogeno avviene maggiormente attraverso l'utilizzo di fonti fossili nel processo di *steam methane reforming* (il cosiddetto idrogeno grigio), gli scenari futuri evidenziano come questi processi verranno gradualmente sostituiti da forme di produzione di idrogeno decarbonizzato, ovvero **idrogeno verde** derivante dal processo di elettrolisi che sfrutta energia elettrica proveniente da fonti rinnovabili (solare, eolico), e l'**idrogeno blu** realizzato tramite il processo di CCS successivo al *reforming* che permette la cattura delle emissioni prodotte dalla combustione di composti del carbonio. Una valida alternativa verde è inoltre rappresentata dall'utilizzo di biometano nella produzione di idrogeno tramite *steam reforming*;
- **Trasporto e stoccaggio.** L'idrogeno, utilizzato come vettore energetico, è in grado di trasportare in maniera efficiente ed estremamente versatile l'energia prodotta da fonti rinnovabili in luoghi lontani rispetto all'utilizzo.

Esso può essere trasportato attraverso due modalità: miscelato al gas naturale nelle reti di trasporto e distribuzione del gas esistenti, senza la necessità di ricorrere a drastiche modifiche infrastrutturali; in forma pura, con una rete di trasporto dedicata in funzione delle necessità e delle modalità di consumo e di immagazzinamento. L'idrogeno può essere stoccato in diverse forme più o meno convenzionali; le più frequenti sono in forma gassosa in apposite bombole a pressione e mediante forme centralizzate come le caverne di sale, le riserve esaurite di gas naturale e petrolio, ecc. e in forma liquida in serbatoi a bassa temperatura;

- **Utilizzi finali.** L'idrogeno può essere utilizzato con un duplice scopo: come materia prima nei processi produttivi dell'industria chimica, della raffinazione e siderurgica (*feedstock*), oppure come vettore energetico da trasformare in elettricità o energia termica in settori strategici da decarbonizzare, quali l'industria, i trasporti e il residenziale. Quest'ultime applicazioni costituiranno la vera sfida per il futuro sviluppo di una catena del valore dell'idrogeno;
- **Servizi connessi alla filiera.** Sono le attività di progettazione, installazione e manutenzione delle tecnologie svolte da aziende a supporto delle molteplici attività manifatturiere, non solo all'interno delle *Energy Service Companies* (ESCos), ma anche in settori più ampi nel campo dell'ingegneria, delle costruzioni, dei servizi professionali, amministrativi e tecnici.

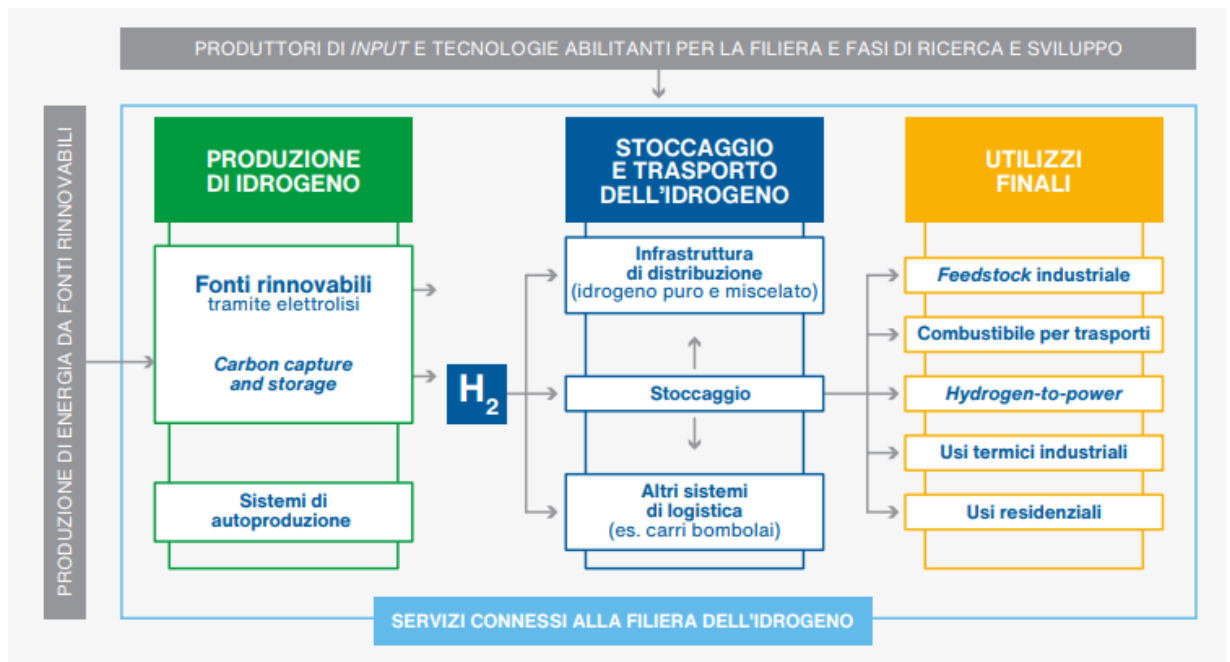


Fig.8- La filiera dell'idrogeno. [1]

Il valore complessivo della filiera dell'idrogeno nello scenario di sviluppo, come si nota in Figura 9, è di 4,5 miliardi di euro al 2030 e di 21 miliardi di euro al 2050 (un valore pari a quello attuale dell'industria tessile e 1,6 volte quello della produzione di aeromobili), cumulando un valore totale per il periodo 2020-2050 di 285 miliardi di euro. [1]

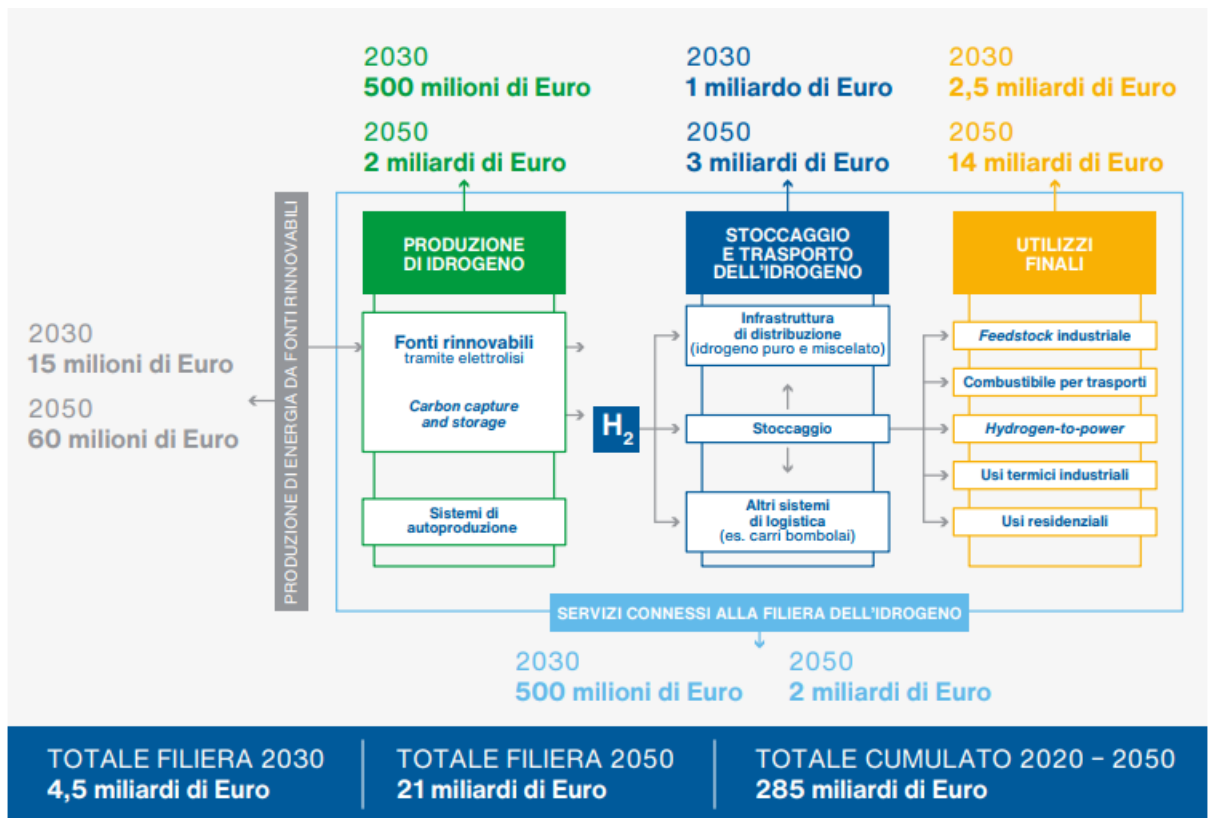


Fig.9- Impatto riassuntivo dello sviluppo di una filiera dell'idrogeno in Italia in termini di valore della produzione. Scenario di sviluppo (euro), 2030 e 2050. [1]

Come mostrato in Figura 10, tali impatti risultano ancora più significativi se analizzati nello scenario di sviluppo accelerato, in cui il valore complessivo della filiera raggiunge 7,5 miliardi di euro al 2030 e 35 miliardi di euro al 2050 (1,1 volte l'attuale valore dell'industria farmaceutica nazionale e 1,5 volte il settore cartario), con un cumulato per il periodo 2020-2050 di oltre 475 miliardi di euro.

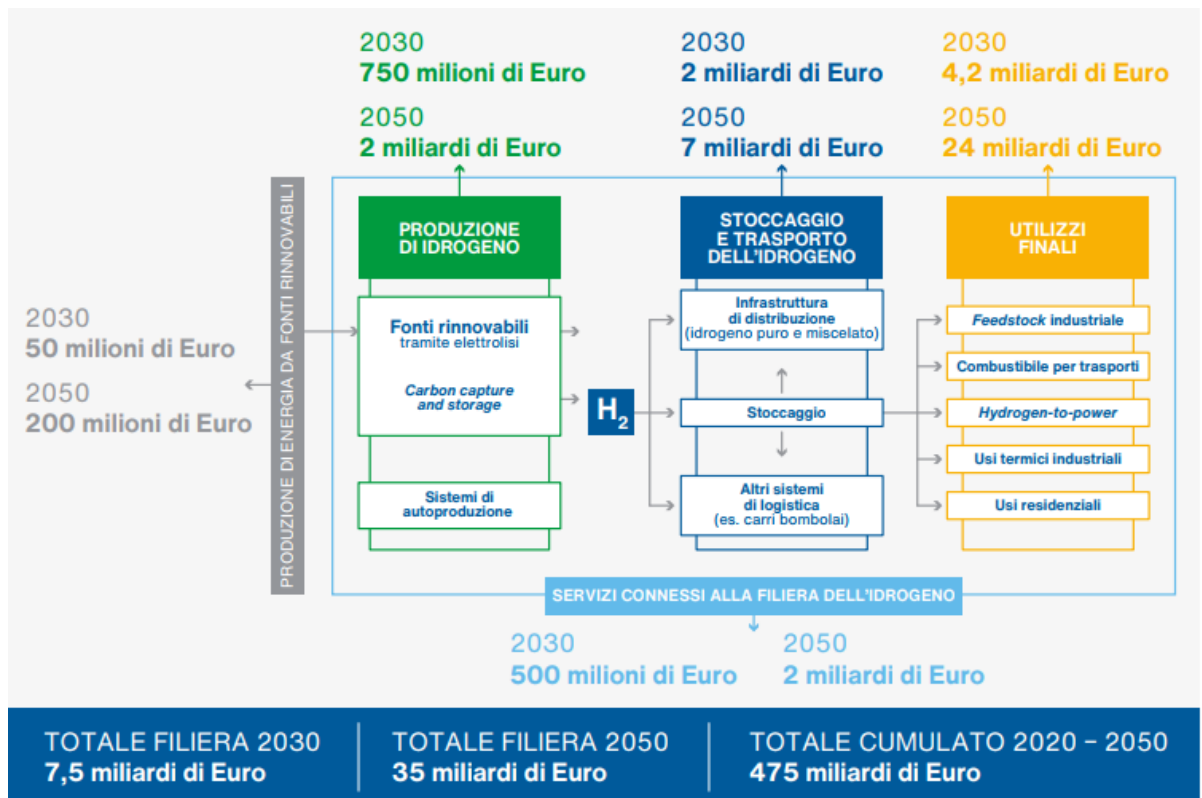


Fig.10- Impatto riassuntivo dello sviluppo di una filiera di idrogeno in Italia in termini di valore della produzione. Scenario di sviluppo accelerato (euro), 2030 2050. [1]

L'Italia possiede tre caratteristiche chiave che le consentono di assumere il ruolo di "abilitatore" di una strategia europea sull'idrogeno:

- Grazie alla presenza di una rete capillare per il trasporto di gas, il paese può diventare il "ponte infrastrutturale" tra l'Europa e il continente africano, una posizione in grado di incentivare anche le esportazioni di idrogeno verso altri Paesi europei. Infatti, grazie ai collegamenti esistenti, l'Italia può importare l'idrogeno prodotto in Nord Africa attraverso l'energia solare ad un costo del 10-15% inferiore rispetto alla produzione domestica, valorizzando la maggiore disponibilità di terreni per installazione di rinnovabili, un elevato irraggiamento e al contempo diminuendo la variabilità stagionale. Inoltre, la rete del gas italiana, una delle più estese e capillari

d'Europa, può costituire la base per accogliere percentuali via via crescenti di idrogeno in rete, attraverso una serie di investimenti mirati;

- Possiede grandi competenze nella produzione di tecnologie applicate lungo la filiera, come nel caso di quelle termiche potenzialmente applicabili all'idrogeno, dove risulta essere il 1° produttore in Europa, o di alcuni settori delle tecnologie meccaniche destinate alla gestione di gas in pressione;
- L'Italia può sfruttare la sua capacità d'integrazione dell'idrogeno nel sistema energetico grazie alle sue caratteristiche distintive. Infatti, la predisposizione del Paese all'utilizzo del gas e la disponibilità delle infrastrutture dedicate che ne derivano, possono fungere da assist per la transizione verso l'idrogeno. Inoltre, per quanto riguarda la produzione di idrogeno verde, l'Italia può contare non solo su una posizione che la colloca tra i maggiori paesi in Europa per la quota di rinnovabili nella produzione di energia elettrica (17,8%) ma, grazie alla propria posizione geografica, può sfruttare la produzione in Paesi confinanti, come il Nord Africa. Infine, alla luce delle competenze italiane nella produzione di biometano (è il 4° produttore al mondo di biogas e 2° in Europa), il Paese può fare affidamento sull'utilizzo del biometano per la produzione di idrogeno rinnovabile.

Poiché l'idrogeno rappresenta una grande opportunità per la transizione energetica del Paese, sarebbe auspicabile una strategia nazionale con obiettivi chiari e a lungo termine per la sua produzione e utilizzo.

Gli obiettivi dell'Unione dell'energia sono declinati infatti, a livello nazionale, nell'ambito del Piano Nazionale Integrato per l'Energia e il Clima (PNIEC) ed intendono *“dare attuazione a una visione di ampia trasformazione dell'economia, nella quale la decarbonizzazione, l'economia circolare, l'efficienza e l'uso razionale ed equo delle risorse naturali rappresentano insieme obiettivi e strumenti per una economia più rispettosa delle persone e dell'ambiente”*. Il Piano Nazionale Integrato per l'Energia e il Clima 2030 è lo strumento fondamentale per cambiare la politica energetica e ambientale del nostro paese verso la decarbonizzazione. È stato presentato dall'Italia in via definitiva a Bruxelles a fine

2019 dopo due anni di elaborazione ed è stato pubblicato dal Mise (Ministero Dello Sviluppo Economico) a gennaio 2020. Il PNIEC definisce obiettivi e misure da adottare basandosi su cinque linee di intervento:

1. DECARBONIZZAZIONE, attraverso la riduzione delle emissioni di gas serra e lo sviluppo delle fonti rinnovabili;
2. EFFICIENZA ENERGETICA;
3. SICUREZZA ENERGETICA;
4. MERCATO INTERNO, ovvero intervenire sulle infrastrutture di trasmissione, integrazione del mercato, povertà energetica;
5. RICERCA, INNOVAZIONE, COMPETITIVITA'.

Più in dettaglio si osserva che il PNIEC sottolinea l'importanza dello stimolo alla ricerca volta a comprendere e valorizzare i potenziali benefici dell'integrazione dei sistemi elettrico e gas tramite lo sviluppo di progetti pilota quali il **Power-to-Gas**, **Power-to-Hydrogen** e **Gas-to-power** e che *“ l'evoluzione e lo sviluppo delle tecnologie precedentemente citate consentirebbero l'accumulo dell'eccesso di produzione di energia da FER non programmabili in vettori energetici rinnovabili (come l'idrogeno) aumentando l'efficienza complessiva del sistema energetico e iniziando un percorso sinergico tra i due sistemi verso una possibile fusione del settore gas ed elettrico in un unico settore energetico ”*.

Partendo da queste tematiche basilari, gli obiettivi vincolanti previsti dall'Europa, così come quelli presenti nel piano italiano, si diramano in diversi settori:

- Le FER (fonti energetiche rinnovabili);
- I trasporti;
- Il settore termico;
- L'efficienza energetica;
- Le emissioni di gas serra.

Per ognuno di essi sono stati stabiliti target e modalità di intervento. Ovviamente vi sono delle differenze tra obiettivi europei e nazionali; ogni paese membro, infatti, deve attuare gli interventi in dimensione proporzionale alla sua situazione energetica interna, partendo però comunque dagli obiettivi europei. Nello specifico, gli obiettivi dell'Unione Europea (UE) prevedono il raggiungimento obbligatorio delle seguenti quote:

- 32% di rinnovabili nei consumi finali di energia;
- Riduzione del 32.5 % dei consumi di energia attraverso l'efficientamento energetico;
- Riduzione delle emissioni di gas serra nei settori industriali energivori del 43%.

Tab.1- Principali obiettivi su energia e clima dell'UE e dell'Italia al 2020 e al 2030. [2]

	Obiettivi 2020		Obiettivi 2030	
	UE	ITALIA	UE	ITALIA (PNIEC)
Energie rinnovabili (FER)				
Quota di energia da FER nei Consumi Finali Lordi di energia	20%	17%	32%	30%
Quota di energia da FER nei Consumi Finali Lordi di energia nei trasporti	10%	10%	14%	22%
Quota di energia da FER nei Consumi Finali Lordi per riscaldamento e raffrescamento			+1.3% annuo (indicativo)	+1.3% annuo (indicativo)
Efficienza energetica				
Riduzione dei consumi di energia primaria rispetto allo scenario PRIMES 2007	-20%	-24%	-32.5% (indicativo)	-43% (indicativo)

Risparmi consumi finali tramite regimi obbligatori efficienza energetica	-1.5% annuo (senza trasp.)	-1.5% annuo (senza trasp.)	-0.8% annuo (con trasporti)	-0.8% annuo (con trasporti)
Emissioni gas serra				
Riduzione dei GHG vs 2005 per tutti gli impianti vincolati dalla normativa ETS	-21%		-43%	
Riduzione dei GHG vs 2005 per tutti i settori non ETS	-10%	-13%	-30%	-33%
Riduzione complessiva dei gas a effetto serra rispetto ai livelli del 1990	-20%		-40%	
Interconnettività elettrica				
Livello di interconnettività elettrica	10%	8%	15%	10%
Capacità di interconnessione elettrica (MW)		9.285		14.375

Gli obiettivi del PNIEC italiano sono quindi:

- una percentuale di energia da FER nei consumi finali lordi di energia pari al 30%, in linea con gli obiettivi previsti per il nostro Paese dalla UE;
- una quota di energia da FER nei consumi energetici finali lordi dei trasporti del 22% a fronte del 14% previsto dall'UE;
- una riduzione dei consumi di energia primaria del 43% a fronte di un obiettivo UE del 32,5%;
- la riduzione dei "gas serra", rispetto al 2005, con un obiettivo per tutti i settori non ETS del 33%, superiore del 3% rispetto a quello previsto dall'UE. Nel quadro di un'economia a basse emissioni di carbonio, il PNIEC prospetta inoltre la *phase out* del carbone dalla generazione elettrica entro il 2025.

Gli obiettivi posti dall'UE hanno costituito di fatto il riferimento che ha portato all'elaborazione degli investimenti e delle riforme di transizione energetica contenuti nei Piani Nazionali di Ripresa e Resilienza (PNRR). Il PNRR è il programma d'investimenti messo in atto dall'Italia per accedere alle risorse europee stanziare del Next Generation EU che prevede quote d'investimento per i progetti green (37%) e digitali (20%). Si tratta, in sostanza, di un pacchetto d'investimenti e riforme articolate in sei missioni che hanno il principale scopo di rilanciare l'economia italiana dopo la brusca frenata creata dalla pandemia da COVID-19. Le risorse a disposizione dell'Italia e stanziare nel piano ammontano a 191,5 miliardi di euro, ripartiti in sei specifiche missioni. La prima riguarda la digitalizzazione, l'innovazione, la competitività e la cultura (stanziati 40,32 miliardi di euro), la seconda riguarda la rivoluzione verde e la transizione ecologica (stanziati 59,47 miliardi di euro), la terza riguarda le infrastrutture per una mobilità sostenibile (stanziati 25,40 miliardi di euro), la quarta riguarda l'istruzione e la ricerca, (stanziati 30,88 miliardi di euro), la quinta riguarda l'inclusione e la coesione, (stanziati 19,81 miliardi di euro), e la sesta riguarda la salute, (stanziati 15,63 miliardi di euro). Inoltre, al fine di finanziare ulteriori interventi, il governo italiano ha previsto un fondo complementare di 30,6 miliardi di euro che portano gli investimenti totali del PNRR a 222,1 miliardi di euro.

Per ognuna delle sopracitate missioni sono stati previsti 16 componenti, funzionali a realizzare gli obiettivi economico-sociali definiti nella strategia del governo. Al fine di realizzare le missioni indicate nel piano, i fondi ricevuti dall'Europa sono stati utilizzati sia sotto forma di investimenti che di riforme. I diversi ministeri italiani, a seconda delle aree di competenza, applicano le risorse a loro disposizione, portando avanti una larga serie di misure a cui si affiancano i progetti bandiera delle regioni. Si tratta, in quest'ultimo caso, di disegni di particolare rilevanza strategica per i singoli territori. I 21 progetti portati avanti dalle Regioni italiane sono:

- Puglia: rigenerazione urbana e di edilizia residenziale pubblica;
- Sardegna: osservatorio di onde gravitazionali di terza generazione;
- Lazio: progetto SUSA, 10 km di scienza;
- Abruzzo: opere idrauliche;
- Calabria: opere idrauliche;
- Molise: opere idrauliche;
- Campania: azioni integrate per il monitoraggio ambientale;

- Emilia-Romagna: centro di super-calcolo;
- Friuli-Venezia Giulia: tecnologie e soluzioni per la produzione e lo stoccaggio dell'idrogeno;
- Liguria: infrastrutture e la mobilità sostenibili;
- Basilicata: tecnologie per la produzione e lo stoccaggio dell'idrogeno;
- Sicilia: transizione energetica e della decarbonizzazione;
- Piemonte: stoccaggio dell'idrogeno;
- Puglia: stoccaggio dell'idrogeno;
- Umbria: stoccaggio dell'idrogeno;
- Friuli-Venezia Giulia: stoccaggio dell'idrogeno;
- Lombardia: infrastrutture e mobilità sostenibile;
- Marche: introduzione dell'idrogeno;
- Toscana: gestione del rischio di alluvione e per la riduzione del rischio idrogeologico;
- Veneto: progetto idrico.

Come si può notare, in diverse regioni italiane l'obiettivo è incentrato sulla produzione e stoccaggio dell'idrogeno. Il PNRR prevede, infatti, la creazione delle cosiddette *"hydrogen valleys"*, ovvero siti per la produzione di idrogeno. Queste valli di idrogeno verranno allestite in aree industriali dismesse in modo da ridurre le spese e lo spazio necessario dato che queste zone sono già collegate alla rete elettrica. Gli elettrolizzatori verranno installati nelle hydrogen valleys previste dal PNRR; affinché si abbia una produzione completamente green, l'energia elettrica in alimentazione agli elettrolizzatori deve essere prodotta tramite fonti rinnovabili. Infatti, Edison e Snam hanno intenzione di creare una *Green Hydrogen Valley* in Puglia. In suddetto sito, verranno realizzati tre impianti di produzione di idrogeno verde da 220 MW a Brindisi, Taranto e Cerignola. Il combustibile ottenuto sarà poi destinato a usi industriali e alla mobilità. L'elettricità rinnovabile verrà fornita da degli impianti fotovoltaici da 380 MW che, una volta arrivati a regime, produrranno 300 milioni di metri cubi di idrogeno all'anno.

In conclusione, è possibile affermare che l'idrogeno rappresenta una scelta strategica per il settore energetico Europeo in quanto è in grado di generare benefici, in termini di decarbonizzazione del sistema, grazie alla sua versatilità ed integrabilità con le tecnologie pulite.

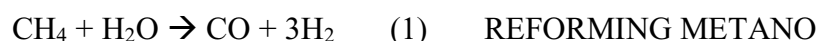
CAPITOLO 2

PRODUZIONE DI IDROGENO

2.1-La produzione dell'idrogeno

Attualmente, circa il 96% dell'idrogeno mondiale viene prodotto attraverso lo *steam methane reforming* (SMR), un processo ben sviluppato ed altamente commercializzato in uso da molti anni che, consente di ottenere il cosiddetto "idrogeno grigio". Questo metodo può essere applicato anche ad altri idrocarburi, come l'etano e la nafta. Non possono essere utilizzati, tuttavia, idrocarburi più pesanti perché essi potrebbero contenere impurità [3].

Lo *steam methane reforming* basa il suo principio di funzionamento sulla reazione tra metano e vapore in presenza di catalizzatori. Tale processo, su scala industriale, richiede una temperatura operativa di circa 800°C ed una pressione di 2.5 MPa [4]. Le reazioni che guidano l'intero processo sono due:



La prima reazione rappresenta il reforming del metano che interagisce con il vapore producendo monossido di carbonio e idrogeno in un processo fortemente endotermico con $\Delta H = -206$ kJ/mol. Durante la seconda reazione, chiamata "*water gas shift reaction*", il monossido di carbonio prodotto viene riconvertito, interagendo con il vapore, in anidride carbonica e in un'altra mole di idrogeno. La reazione finale ha un ΔH pari a -165 kJ/mol e sarà quindi:



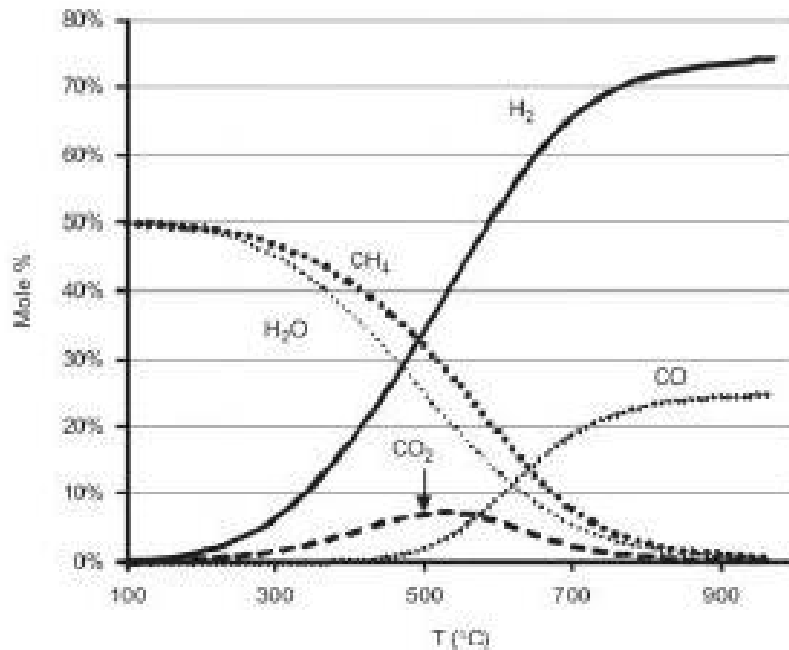


Fig.11- Moli prodotte in funzione della temperatura di reazione. [4]

Dal punto di vista della massa, si può notare come 16 g di metano producano 8 g di idrogeno (Eq.3), una conversione non molto vantaggiosa se si considera l'aggiunta della produzione di anidride carbonica. Dal punto di vista molare si osserva invece che da una mole di metano si ottengono (idealmente) quattro moli d'idrogeno. La reazione porta globalmente ad un aumento del numero di moli e, per facilitarne la riuscita oltre che aumentare l'efficienza e ridurre le emissioni, conviene lavorare ad elevate temperature come mostrato in Figura 11.

Dal punto di vista dell'impianto il processo è piuttosto semplice: il gas naturale entra in una unità di desolfurazione all'interno della quale viene purificato da acidi e privato dello zolfo in modo da evitare l'avvelenamento del catalizzatore presente all'interno del reattore. In seguito, il metano desolfurato, entra all'interno del reattore nel quale avviene lo *steam reforming* e successivamente il prodotto di reazione viene raffreddato in modo da entrare nei catalizzatori di water gas shift a circa 350°C. Infine, attraverso una *pressure swing adsorption* (PSA) verrà separato l'idrogeno dagli altri prodotti di reazione. Una parte dell'idrogeno viene spillata per alimentare il processo di desolfurazione, mentre la restante parte costituisce il prodotto finale del processo [4].

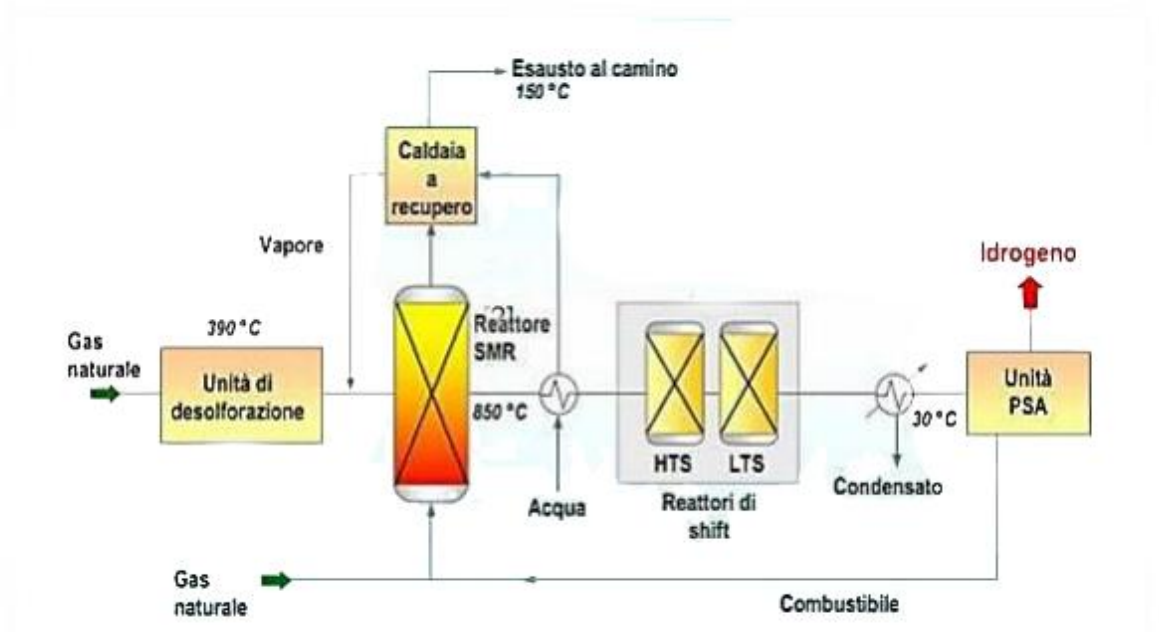


Fig.12- Schema d'impianto dello *steam methane reforming*. [4]

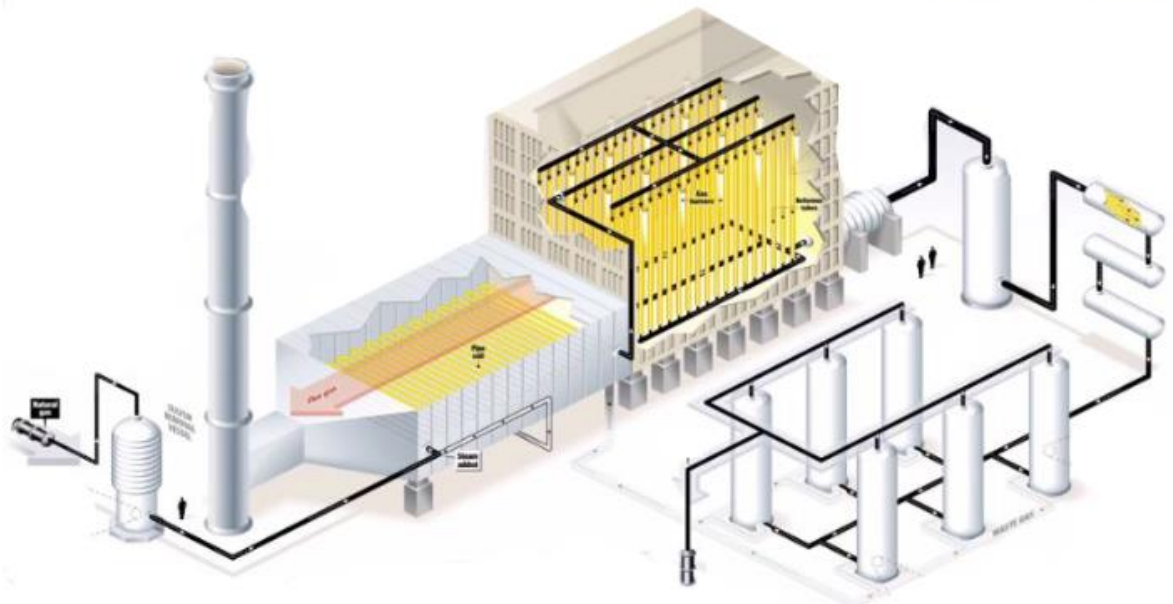


Fig.13- Impianto di *steam methane reforming* in 3D. [4]

Per quanto riguarda ciò che accade nei diversi componenti dell'impianto, si possono distinguere:

- UNITÁ DI DESOLFORAZIONE: dopo un pretrattamento con assorbimento dei gas acidi con solventi amminici si attua il processo di idro-desolforazione; questo è un processo che sfrutta più letti assorbenti disposti in parallelo tra loro nei quali si fanno reagire ossidi di zinco con acido solfidrico in modo da formare acqua e solfuro di zinco. Quest'ultimo viene poi fatto reagire con l'ossigeno per formare nuovamente ossidi di zinco e anidride solforosa. Il processo è rappresentato da due reazioni, di cui la prima è quella di vera e propria desolforazione mentre la seconda è una reazione di rigenerazione:



Per il funzionamento dei letti vengono sfruttate delle valvole che permettono di direzionare il flusso di gas in un primo letto dove avviene l'assorbimento fino ad un punto di *break-through*. Prima di arrivare a questa condizione di saturazione, il flusso viene deviato in un secondo letto, mentre nel primo avverrà la rigenerazione. In questo modo il metano viene depurato dei gas acidi e dello zolfo in esso contenuto in seguito al processo di estrazione.

- SMR-STEAM REFORMING: questa fase costituisce il cuore dell'intero processo durante il quale avviene la reazione di *steam reforming*. Generalmente il reattore è costituito da una camera coibentata che raggiunge temperature di 950 °C, alimentata esternamente attraverso una fiamma ottenuta dalla combustione di una parte di metano che viene spillato dal flusso in ingresso all'impianto. All'interno della camera vengono disposti dei reattori tubolari che sfruttano opportuni catalizzatori per velocizzare l'intera reazione. Di solito, i catalizzatori più utilizzati sono quelli a base di nichel in quanto cobalto o metalli nobili hanno un costo decisamente elevato, oppure composti a base di allumina che consente il raggiungimento di temperature più elevate.

- WGS-WATER GAS SHIFT: questo tipo di reazione viene condotta tipicamente in reattori catalitici a letto fisso a strati adiabatici ed è una reazione mediamente esotermica. Può avvenire in un unico stadio, quando si opera ad alte temperature, oppure in due stadi a temperature diverse. L'intero processo avviene a temperature superiori a 300°C e a pressioni di circa 20-30 bar.
- PSA-PRESSURE SWING ADSORPTION: è un componente nel quale avviene la pressurizzazione di un letto fisso sul quale viene posto un materiale adsorbente per catturare principalmente l'anidride carbonica e lasciar passare il flusso di idrogeno, ossia il prodotto finale dell'impianto. Anche in questo caso il sistema è costituito da più letti disposti in parallelo tra loro per cui in un primo momento la miscela d'idrogeno e anidride carbonica entrerà nella colonna in cui è posto il materiale adsorbente e avrà luogo l'adsorbimento selettivo; successivamente, si avrà una caduta di pressione, prima che l'adsorbente raggiunga la condizione di saturazione e avrà quindi luogo la rigenerazione. Infine, verrà effettuato un lavaggio e poi una pressurizzazione in modo da poter ripetere il ciclo.

Il contenuto energetico dell'idrogeno prodotto attraverso lo *steam methane reforming* è più elevato di quello del metano utilizzato, ma il grande quantitativo di energia richiesta per il funzionamento dell'impianto porta ad un abbassamento del rendimento del processo che generalmente è compreso tra 0.6-0.8. Il costo del gas naturale incide fortemente sul prezzo finale dell'idrogeno; infatti, secondo alcuni studi, esso costituisce il 52-68 % del costo totale per impianti di grosse dimensioni mentre, per impianti di dimensioni inferiori costituisce circa il 40% del costo finale. Di per sé, il costo dello *steam methane reforming* è inferiore a quello dell'elettrolisi; tuttavia, questo processo rilascia un grande quantitativo di CO₂ in atmosfera che non può essere trascurato. Si può, a tal proposito, definire il fattore di emissione dello SMR come:

$$e_{SMR} = \frac{n_{CO_2}}{n_{H_2}} \sim 7 \quad (6)$$

In realtà, considerando che il numero reale delle moli d'idrogeno prodotte è inferiore a 4, solitamente il fattore di emissione oscilla tra 9 e 10; questo significa che per ogni tonnellata di metano utilizzato si avranno 9-10 tonnellate di CO₂ prodotta ed emessa in atmosfera [4].

Chiaramente questo è un valore che desta forti preoccupazioni, specialmente in questi ultimi anni nei quali la crisi climatica condiziona severamente la vita di tutti i giorni. Un modo per ridurre il più possibile le emissioni di CO₂ dovute allo SMR è quello di affiancare al suddetto processo un sistema di cattura e stoccaggio della CO₂ (CCS - carbon capture and storage) attraverso il quale ottenere il cosiddetto “idrogeno blu”.

Il processo di cattura e stoccaggio del diossido di carbonio è un processo di confinamento geologico della CO₂ prodotta da grandi impianti, come quelli relativi allo *steam methane reforming* [5]. Esistono tre diverse tipologie di cattura al livello industriale:

1. POST-COMBUSTIONE: la CO₂ viene catturata dai fumi di combustione attraverso un assorbimento mediante un apposito solvente chimico; successivamente, viene separata dal solvente e compressa per essere trasportata e stoccata.
2. PRE-COMBUSTIONE: il combustibile in ingresso all'impianto viene convertito prima della combustione in una miscela d'idrogeno e anidride carbonica mediante un processo di gassificazione. L'anidride carbonica può essere poi trasportata e stoccata mentre l'idrogeno verrà utilizzato come combustibile all'interno dell'impianto.
3. OSSICOMBUSTIONE O COMBUSTIONE IN OSSIGENO: questo processo utilizza ossigeno puro, o aria altamente ricca di ossigeno, in camera di combustione. In tal caso vengono prodotti principalmente vapore d'acqua e anidride carbonica concentrata, che poi può essere facilmente trattata e inviata allo stoccaggio.

Nel caso dello *steam methane reforming* i sistemi di cattura possono essere disposti in uscita dal vapore, in uscita dal WGS o in uscita dalla PSA. Tra queste soluzioni, quella generalmente adottata è la seconda, ovvero all'uscita dal WGS in quanto si ha un flusso di gas ad alta pressione che facilita il processo di cattura [4].

L'anidride carbonica catturata viene in seguito trasportata, solitamente allo stato liquido, mediante appositi camion cisterna oppure navi, ed iniettata in un adeguato sito di confinamento che costituisce una vera e propria trappola geologica. Quest'ultima è in grado di contenere il gas per un periodo dell'ordine di qualche centinaio di anni.

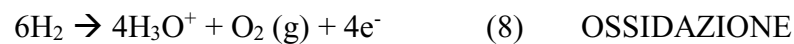
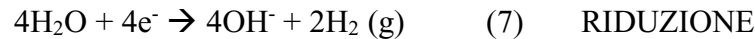
Sebbene il processo di cattura e stoccaggio possa costituire una soluzione al problema delle emissioni, esso non è esente da rischi:

- Rilascio imprevisto di massicci quantitativi di CO₂ in seguito ad eventi geologici o modifiche delle strutture di contenimento;
- Graduale e silente fuoriuscita in atmosfera prolungata nel tempo.

Nel primo caso, si corre il rischio di asfissia da eccesso di CO₂ su tutti gli organismi presenti in prossimità della perdita, mentre nel secondo caso, sarebbe vanificato l'obiettivo del sistema di stoccaggio stesso [5]. Bisogna anche tenere conto che il sistema di cattura non è perfetto per cui, pur sfruttando la tecnologia CCS, non si riesce mai ad evitare completamente l'emissione in atmosfera; inoltre, il sistema CCS va ad inficiare notevolmente sul rendimento finale. Per questi motivi, attualmente, ci si sta focalizzando sulla produzione d'idrogeno attraverso il processo di elettrolisi dell'acqua che, nel caso di alimentazione da fonti rinnovabili, costituisce una soluzione completamente pulita che porta al cosiddetto "idrogeno verde".

L'elettrolisi dell'acqua è un processo nel quale il passaggio di corrente elettrica provoca la scomposizione dell'acqua nei suoi due componenti, ovvero ossigeno e idrogeno gassoso. La reazione di elettrolisi è una reazione non spontanea, avente cioè $\Delta G > 0$, dove ΔG indica l'energia libera di Gibbs (o entalpia di reazione). Proprio per questo motivo, affinché la reazione possa avvenire, viene fornita energia in ingresso sotto forma di corrente elettrica. L'elettrolisi ha luogo in una cella elettrolitica, ovvero una particolare cella elettrochimica che consente di convertire l'energia elettrica in ingresso in energia chimica necessaria al processo. La cella elettrolitica è composta da due elettrodi di un metallo inerte (es. platino), immersi in una soluzione elettrolitica, e collegati ad una sorgente elettrica (es. batteria o rete elettrica). Sotto l'azione del campo elettrico applicato, gli ioni liberi all'interno dell'elettrolita tendono a muoversi in modo ordinato, in particolare quelli positivi si dirigono verso l'elettrodo negativo mentre quelli negativi si dirigono verso l'elettrodo positivo.

Giunti alla superficie degli elettrodi, gli ioni positivi, denominati cationi, si riducono acquistando elettroni dall'elettrodo negativo (catodo), mentre gli ioni negativi, denominati anioni, si ossidano cedendo elettroni all'elettrodo positivo (anodo). In sintesi, sulle superfici dei due elettrodi, avvengono due semi reazioni, una di ossidazione all'anodo e una di riduzione al catodo che, nel complesso, costituiscono una reazione di ossidoriduzione.



Qualsiasi processo elettrolitico è caratterizzato da un preciso rapporto tra la quantità di corrente fornita in ingresso attraverso la cella e la quantità di sostanza che si deposita o si sviluppa. La reazione di elettrolisi comporta infatti lo scambio di un numero ben definito di elettroni tra la specie che reagisce e la superficie dell'elettrodo; si instaurerà quindi una proporzionalità diretta tra queste due grandezze. Questo porta a definire la legge di Faraday sull'elettrolisi che indica come la quantità di prodotto formato o reagente consumato dalla corrente elettrica equivale, dal punto di vista stechiometrico, alla quantità di elettroni scambiati [6].

La cella elettrolitica è quindi composta da:

- Due elettrodi
- Elettrolita
- Separatore

Il separatore, chiamato anche diaframma, dividendo la cella in due parti, ha il compito di evitare il mescolamento tra l'idrogeno e l'ossigeno gassosi generati ma, allo stesso tempo, deve consentire il passaggio degli ioni tra il catodo e l'anodo. La disposizione, solitamente in serie, di più celle elettrolitiche all'interno di un contenitore, costituisce l'elettrolizzatore.

L'elettrolisi è il metodo più conosciuto per produrre idrogeno; tuttavia, al livello industriale, rimane il metodo meno sviluppato a causa dei costi elevati.

Si stima infatti che produrre idrogeno verde abbia un costo superiore a 4 €/kg [7]; questo prezzo dipende dal costo dell'elettricità e dalla provenienza della stessa, se prodotta attraverso energia nucleare o attraverso fonti di energia rinnovabili.

2.2-Tipologie di elettrolizzatori

Attualmente, gli elettrolizzatori esistenti si distinguono per due diverse configurazioni: monopolare e bipolare.

Nella configurazione monopolare gli elettrodi sono entrambi positivi o negativi e le singole celle sono collegate in parallelo, mentre nella configurazione bipolare le singole celle sono collegate, elettricamente e geometricamente, in serie. Uno dei vantaggi dell'elettrolizzatore bipolare è che è molto più compatto rispetto ad un elettrolizzatore monopolare, quindi, la corrente percorre un tratto di minor lunghezza nei cavi elettrici e negli elettrodi; questo fa sì che si riducano le perdite dovute alla resistenza ohmica interna dell'elettrolita e inoltre aumenta l'efficienza dell'elettrolizzatore. Tuttavia, ci sono anche degli svantaggi nell'uso di elettrolizzatori bipolari come, ad esempio, la presenza di correnti parassite che causano problemi di corrosione. Per di più, la compattezza e le alte pressioni degli elettrolizzatori bipolari richiedono una progettazione piuttosto complessa e conseguentemente aumentano i costi di produzione; infatti, un elettrolizzatore monopolare presenta minori costi di produzione. In ogni caso, la maggior parte degli elettrolizzatori sono bipolari, nonostante permanga il problema che essendo le celle connesse in serie, in caso di guasto, il sistema debba essere obbligatoriamente arrestato, mentre nella configurazione monopolare, essendo le celle collegate in parallelo, per riparare un guasto su una cella non si deve arrestare l'intero sistema [8].

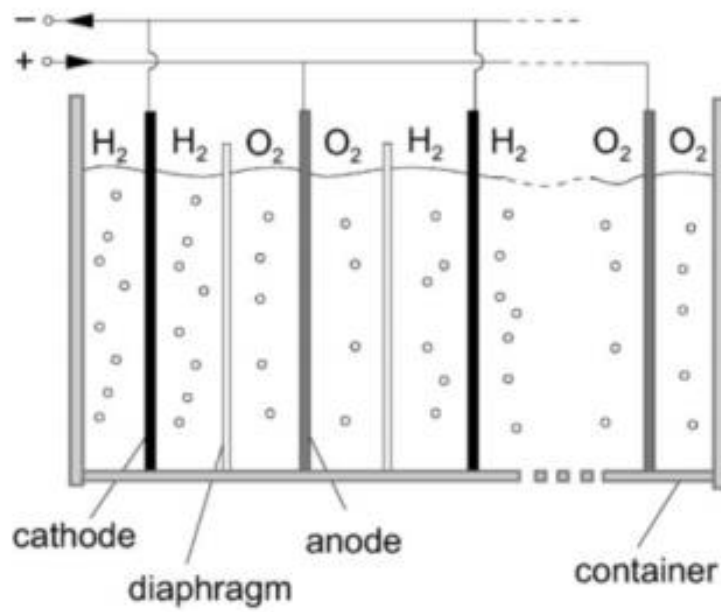


Fig.14- Configurazione monopolare di un elettrolizzatore. [8]

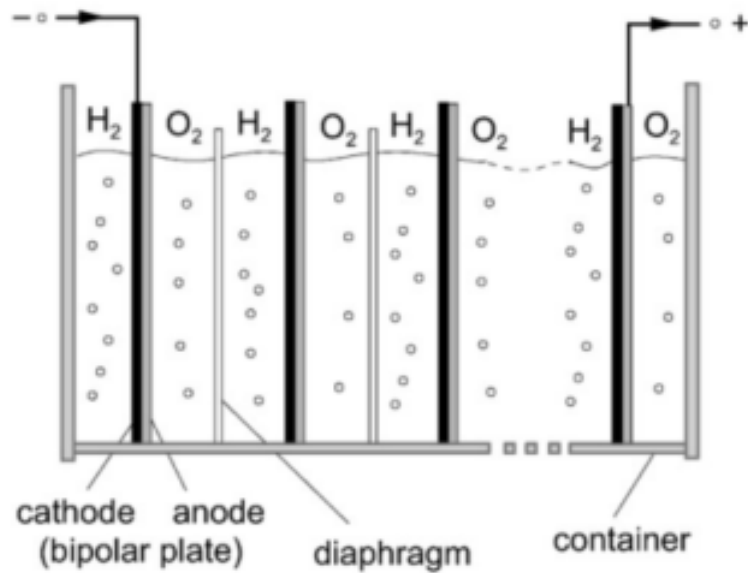


Fig.15- Configurazione bipolare di un elettrolizzatore. [8]

Esistono quattro diverse tipologie di elettrolizzatori allo stato attuale:

- Elettrolizzatori alcalini;
- Elettrolizzatori a membrana a scambio protonico (PEM);
- Elettrolizzatori a membrana a scambio di anioni (AEM);
- Elettrolizzatori ad ossido solido (SOEC).

Solo le prime due tecnologie sono disponibili commercialmente e vengono ampiamente utilizzate, mentre le altre due tipologie, sono ancora oggetto di studio in quanto non abbastanza mature per essere utilizzate al livello pratico [9]. Va inoltre specificato che le prime tre tipologie di elettrolisi appartengono alla categoria *low temperature electrolysis* (LTE) in quanto la temperatura operativa non supera i 100 °C mentre, l'elettrolisi ad ossido solido, è di tipo *high temperature electrolysis* (HTE) in quanto prevede un range di temperatura operativa tra i 100 – 1000 °C.

2.2.1-Elettrolisi alcalina

L'elettrolisi alcalina, come processo industriale, è presente dall'inizio del ventesimo secolo. I primi impianti erano su larga scala (fino a 165 MW) e sono stati costruiti tra il 1920 e il 1980 in risposta alla crescente domanda d'idrogeno per l'industria dell'ammoniaca. Successivamente, con la crescente richiesta di idrogeno a poco prezzo, ottenuto tramite *steam methane reforming*, alla fine del 1980 la produzione d'impianti di piccola taglia (intorno a 1 MW) ha dominato il mercato dell'elettrolisi. Tuttavia, negli ultimi anni, la taglia degli impianti è notevolmente aumentata (molti impianti da 10 MW e alcuni da 100 MW) rispetto al 1990 in risposta all'aumento della domanda di "idrogeno verde" e al passaggio della produzione da fonti fossili a fonti a emissioni zero.

L'elettrolisi alcalina è nota come il principale processo per la scissione dell'acqua nei suoi due componenti fondamentali. Ci sono diverse applicazioni militari legate all'utilizzo di isotopi di idrogeno che hanno accelerato lo sviluppo di questa tecnologia come, ad esempio, i primi impianti in Norvegia per l'elettrolisi di D₂O (si tratta di acqua pesante che contiene una percentuale significativa dell'isotopo di idrogeno "Deuterio" rispetto alla normale acqua, contenente in gran parte "Prozio") [10].

Gli elettrolizzatori alcalini vengono progettati per un ampio *range* di applicazioni. Le industrie a maggior consumo di gas sono:

1. Impianti di potenza elettrica destinati al raffreddamento;
2. Industria dei semiconduttori;
3. Unità di produzione di computer a schermo piatto e schermi di televisori;
4. Industria metallurgica e del vetro;
5. Altre applicazioni industriali quali trattamento dei cibi, applicazioni di laboratorio, trattamenti termici, meteorologia e industria delle saldature.

Il principio di funzionamento dell'elettrolisi alcalina è basato sull'utilizzo di due elettrodi immersi in una soluzione elettrolitica di idrossido di potassio (KOH) o idrossido di sodio (NaOH). Una membrana porosa, che costituisce il diaframma, ha il compito di separare i due elettrodi impedendo il mescolamento tra l'idrogeno e l'ossigeno prodotti, ma deve garantire allo stesso tempo il passaggio di ioni idrossido (OH^-) e molecole di acqua tra il catodo e l'anodo. Generalmente, per la maggior parte degli elettrolizzatori alcalini si utilizza l'idrossido di potassio (25-30 wt%) come elettrolita in quanto questo mostra una maggior conducibilità elettrica nel *range* operativo di questa tecnologia (60-80 °C). Tuttavia, bisogna sottolineare, che questo tipo di elettrolita è altamente corrosivo, portando quindi ad una frequente manutenzione del sistema per garantirne il corretto funzionamento e l'efficienza. Per quanto riguarda gli elettrodi, questi possono essere costituiti da cobalto, nickel o ferro, ma generalmente viene utilizzato il nickel grazie alla sua elevata stabilità chimica [9].

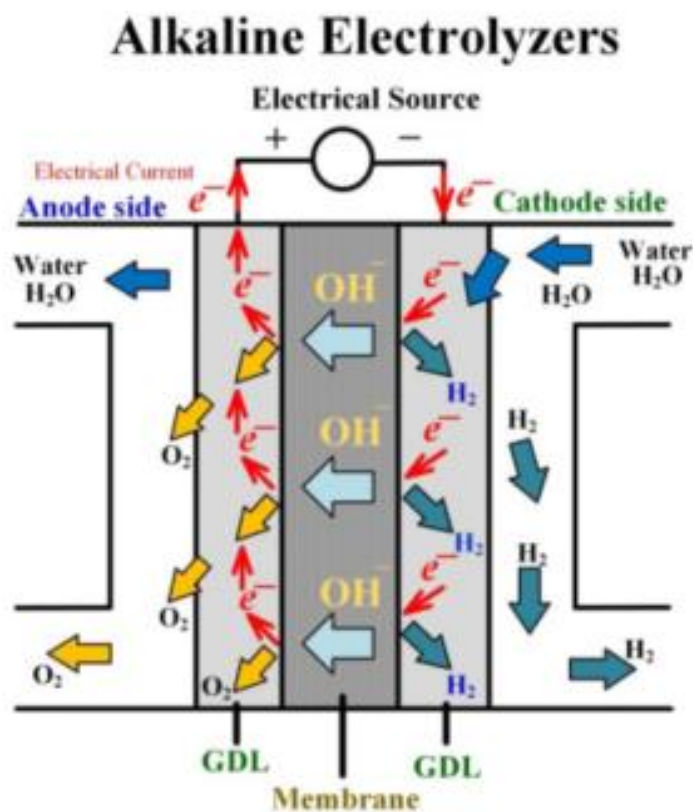


Fig.16- Principio di funzionamento di un elettrolizzatore alcalino. [9]

L'acqua miscelata con l'idrossido di potassio viene fornita al sistema, dal lato del catodo, attraverso una pompa o attraverso un sistema di ricircolo a circuito chiuso intelligente e senza pompa. L'elettrolizzatore viene alimentato con corrente continua in ingresso e, a questo punto, l'acqua reagisce con gli elettroni, riducendosi e portando alla formazione di ioni idrossido e idrogeno gassoso dal lato del catodo. Successivamente, per differenza di concentrazione, gli ioni idrossido migrano verso l'anodo attraversando la membrana porosa; qui, gli ioni OH⁻ si ossidano, cedendo elettroni, e portando alla formazione di acqua e ossigeno gassoso sul lato dell'anodo. Si ricorda che l'intero processo è endotermico, quindi bisogna raggiungere una certa temperatura per far avvenire la reazione.

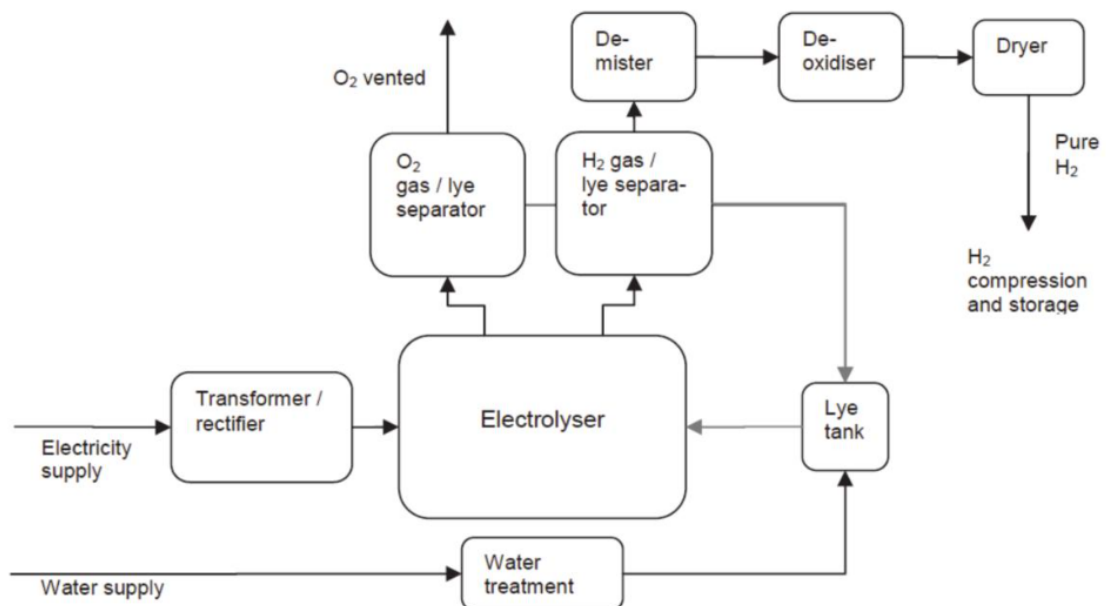
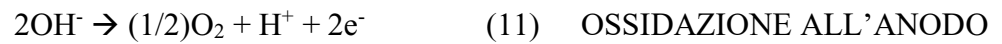
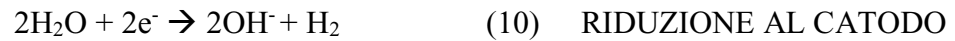


Fig.17- Schema di funzionamento un sistema alcalino. [11]

Tab.2- Dati tecnici di alcuni elettrolizzatori alcalini in commercio. [12]

System	Generation capacity kg _{H2} /hour	Efficiency degradation %/year	Maximum output pressure bar	Stack lifetime hour
Alkalines				
A06	5.9	1.50	10	55,000
A10	9.9	1.50	10	55,000
A25	25.0	1.00	1	78,840
A27A	27.0	0.50	13	87,600
A27B	27.0	0.25	10	96,000
A31	31.4	0.10	13	50,000
A36	36.0	1.00	30	87,600
A44	43.7	1.00	1	78,840
A45	45.0	0.25	10	96,000
A50	50.0	1.00	1	78,840
A54	54.0	0.50	13	87,600
PEM				
P09	9.0	1.17	30	70,080
P11	12.0	2.50	14	100,000
P21	21.2	0.50	35	80,000
P22	21.6	2.50	14	100,000
P47	47.0	1.17	30	70,080

2.2.2-Elettrolisi ad ossido solido (SOEC)

L'elettrolisi ad ossido solido è una tipologia di elettrolisi che ha subito notevoli sviluppi negli ultimi quindici anni. Questo tipo di tecnologia opera ad elevate temperature (700-800°C circa) e può ridurre drasticamente la potenza richiesta per scindere l'acqua e, allo stesso tempo, aumentare significativamente l'efficienza del sistema *power-to-hydrogen* fino ad un valore superiore al 95%. Operando a temperature elevate, l'acqua d'alimentazione viene fornita sotto forma di vapore generato da un sistema di riscaldamento esterno, a circa 150-180 °C. L'aumento di efficienza che deriva da questo processo di elettrolisi si traduce in una riduzione del costo dell'idrogeno prodotto, dato che la potenza richiesta costituisce il fattore più influente sui costi finali.

La cella elettrolitica, tipicamente avente uno spessore di 200-300 μm, è costituita da due elettrodi separati da un elettrolita solido [13].

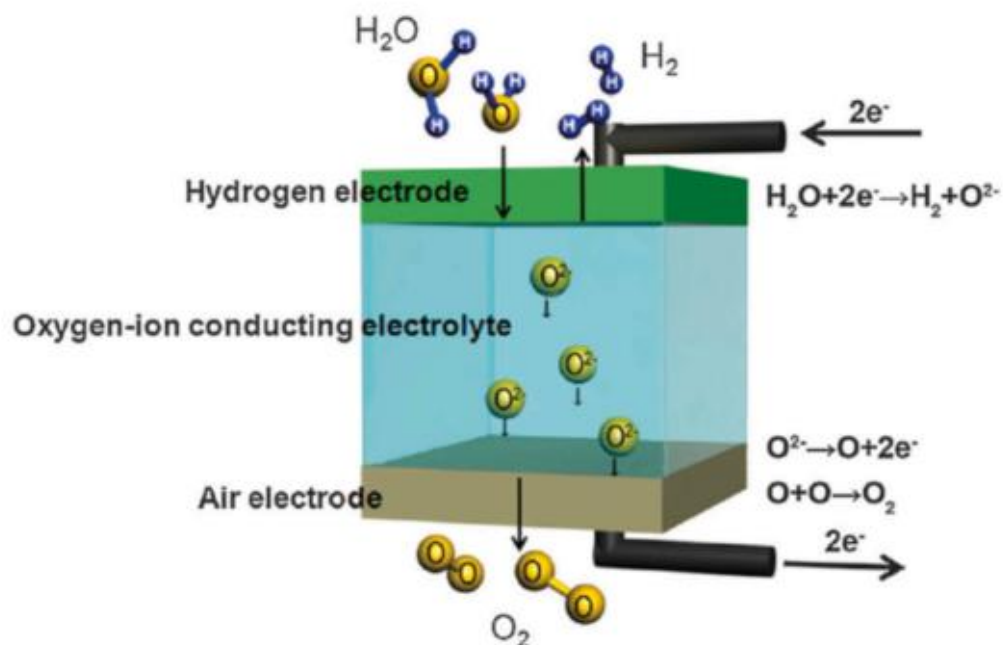


Fig.18- Principio di funzionamento di una cella elettrolitica ad ossido solido. [13]

L'acqua, fornita sotto forma di vapore dal lato del catodo, si riduce acquistando elettroni e producendo idrogeno gassoso e ioni O_2^- . Questi ultimi attraversano l'elettrolita per ossidarsi e formare ossigeno sul lato dell'anodo. Solitamente, il catodo, spesso circa 10 mm come l'anodo, è realizzato con composti metallo-ceramici (Cermet) che si abbinano all'espansione termica; uno dei più utilizzati è il Ni-YSZ, un catalizzatore metallico non prezioso con elevata conducibilità elettronica. Per quanto riguarda invece l'anodo, solitamente è realizzato in stronzio o $LaSr_xMn_{1-x}O_3$ anche se comunque sono disponibili molte alternative. Per quanto riguarda l'elettrolita, esso deve essere altamente conduttivo per permettere il passaggio degli ioni O^{2-} in modo da assicurare ottime prestazioni e isolamento elettrico e sufficientemente denso in modo da evitare il passaggio dei gas tra i due elettrodi. D'altra parte, la resistenza meccanica, così come la stabilità chimica e termica del materiale, sono fattori critici per assicurare un'adeguata durata del sistema. Generalmente, l'elettrolita è composto da Zirconio stabilizzato con Yttrio (YSZ), in particolare l'8YSZ (contenente cioè l'8% di Yttrio), un materiale ceramico denso a base di ossido di Zirconio. Quest'ultimo possiede buone prestazioni ed una certa stabilità nel tempo, nel tipico range operativo dei SOEC, grazie all'elevata conducibilità ionica associata con una buona stabilità termica e chimica [13].

Un aspetto interessante di questi elettrolizzatori è che la loro flessibilità chimica e l'elevata temperatura di esercizio consentono loro di poter essere utilizzati per l'elettrolisi della CO_2 e anche per la co-elettrolisi di H_2O/CO_2 per ottenere H_2/CO (syngas). Un'altra caratteristica di questa tecnologia è che questi elettrolizzatori possono operare in modalità inversa passando dal funzionamento come elettrolizzatori al funzionamento come fuel cell ottenendo una SOFC (fuel cell ad ossido solido); quindi, una volta scissa l'acqua in ossigeno e idrogeno, il flusso può essere invertito per utilizzare l'idrogeno prodotto come combustibile e produrre energia elettrica [14].

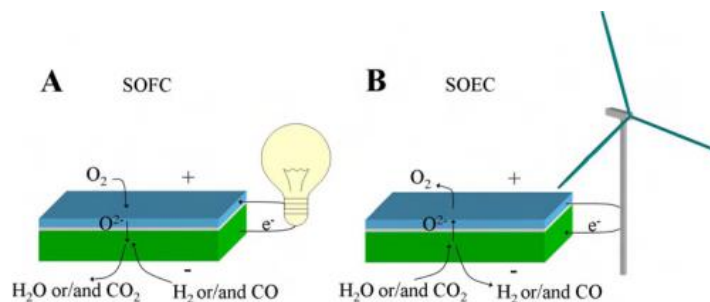


Fig.19- SOFC/SOEC A: funzionamento come fuel cell. B: funzionamento come elettrolizzatore.

[14]

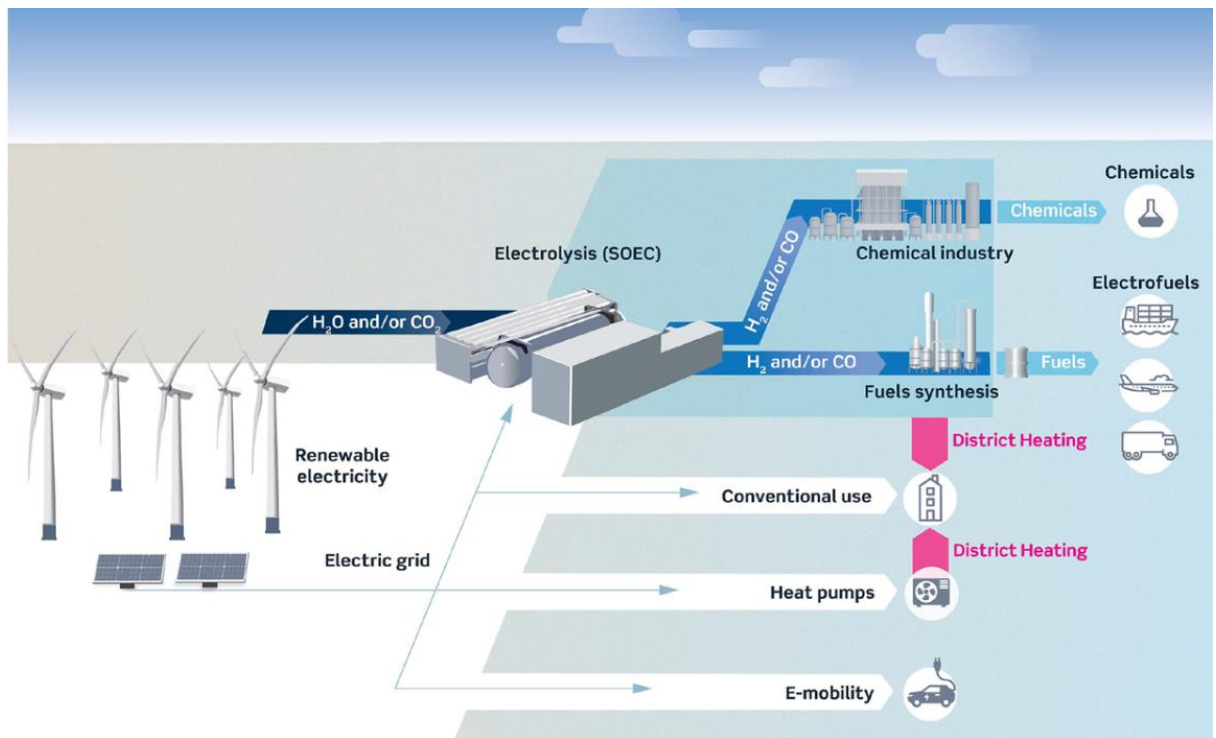


Fig.20- Sistema energetico, basato al 100% su fonti rinnovabili, per la produzione di idrogeno tramite SOEC.

Va sottolineato che, le elevate temperature operative di questi elettrolizzatori, sottopongono i materiali a stress termici non trascurabili, i quali possono dare luogo a malfunzionamenti su orizzonti temporali di lungo periodo; la sfida attualmente in atto per questa tecnologia include quindi:

- Mantenimento dell'elevata conducibilità ionica dell'elettrolita e della sua resistenza meccanica per temperature operative inferiori ai 700 °C;
- Evitare il degrado degli elettrodi dovuto al funzionamento, per lunghi periodi di tempo, a densità di corrente elevate ($> 1 \text{ A/cm}^2$);
- Assicurare la compatibilità fisico-chimica tra l'elettrolita e i materiali degli elettrodi per assicurare una buona prestazione sul lungo periodo;
- Ridurre i problemi di resistenza meccanica, cricche e delaminazione dovuti all'interazione chimica tra i gas prodotti e i materiali degli elettrodi.

Tab.3- Caratteristiche tipiche un elettrolizzatore ad ossido solido. [12]

Specification	Units	SOE
Technology maturity		Research & Development
Cell temperature	°C	900-1000
Cell pressure	Bar	<30
Current density	A/cm ²	0.3-1.0
Cell voltage	V	0.95-1.3
Voltage efficiency	%	81-86
Specific system energy consumption	kWh/Nm ³	2.5-3.5
Minimum partial load	%	-
Cell area	m ²	<0.06
Hydrogen production per stack	Nm ³ /h	<10
Stack lifetime	kh	8-20
System lifetime	Year	-
Hydrogen purity	%	-
Cold start-up time	Min	>60
Investment costs	€/kW	>2000

2.2.3-Elettrolisi a membrana a scambio protonico (PEM)

Gli elettrolizzatori PEM sono stati sviluppati nel 1960 per ovviare ad alcuni degli svantaggi degli elettrolizzatori alcalini. Sono costituiti da un elettrolita a polimero solido *solid polymer electrolyte* (SPE) il quale separa l'anodo dal catodo e, allo stesso tempo, permette il passaggio di protoni H^+ tra i due elettrodi. I materiali catalizzatori sull'anodo e sul catodo sono rispettivamente iridio e platino che, essendo metalli nobili, sono più costosi di quelli impiegati nella tecnologia alcalina. L'elettrolita, in questo caso solido, è quindi costituito da una membrana avente una natura acida. Solitamente, il diaframma è realizzato in polietilene perfluorurato con gruppi laterali solfonici, come il "Nafion", o carbossilici, come il "Flemion". Tale membrana offre un'elevata conducibilità di protoni, basso mescolamento dei gas prodotti, configurazione compatta del sistema e alte pressioni di esercizio (fino a 4MPa); inoltre presenta buone prestazioni anche a temperature elevate (80-150 °C). Infatti, quando questi polimeri diventano saturi di acqua, essi assumono un carattere acido e sono in grado di condurre ioni esattamente come accadrebbe in un elettrolita liquido.

Il "Nafion" può essere formato da sottili fogli di spessore costante e presenta una certa resistenza alla penetrazione del gas; queste caratteristiche consentono di realizzare celle elettrolitiche molto sottili con spessori di circa 5 mm e senza alcun diaframma. A questo va aggiunto che il piccolo spessore della membrana (200-300 μm) contribuisce in modo significativo ai vantaggi che si possono ottenere utilizzando un elettrolita a polimero solido. Per quanto riguarda gli elettrodi, il catodo è realizzato in carbonio poroso, mentre l'anodo è realizzato in titanio. Entrambi vengono poi ricoperti da materiali catalizzatori. [15]

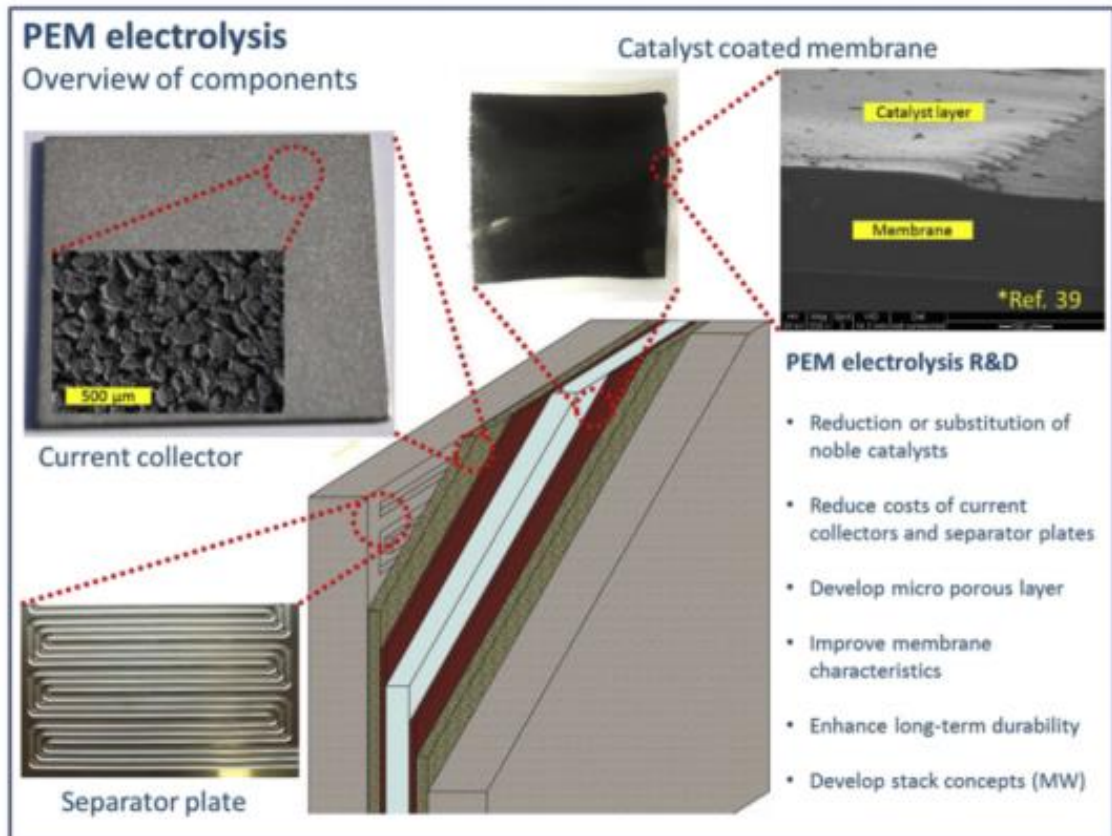


Fig.21- Componenti di un tipico elettrolizzatore PEM. [15]

Gli elettrolizzatori PEM possono operare ad elevate densità di corrente, raggiungendo valori attorno ai 2 A/cm^2 , consentendo una maggior compattezza, una riduzione dei costi operativi e quindi una riduzione del costo complessivo del processo di elettrolisi. Le perdite ohmiche limitano la densità di corrente raggiungibile, ma con una membrana avente una buona conducibilità di protoni, è possibile raggiungere elevati valori di densità di corrente. Inoltre, la capacità della membrana di mantenere separati i gas, e quindi di ridurre le problematiche relative ad un crossover tra i prodotti gassosi (si avrebbe in uscita gas idrogeno con una bassa percentuale di purezza), consente agli elettrolizzatori PEM di operare attraverso una vasta gamma di potenze in ingresso, il che è un fattore rilevante dal punto di vista economico. Questo è dovuto al fatto che i protoni trasportati attraverso la membrana reagiscono velocemente alla potenza in ingresso, senza ritardi dovuti all'inerzia, come accade invece nel caso di elettrolita liquido.

L'utilizzo di un elettrolita solido consente, come già citato, una maggior compattezza del sistema con forti proprietà strutturali, permettendo il raggiungimento di elevate pressioni di esercizio. Questa caratteristica è molto importante in quanto molti modelli commercialmente disponibili richiedono pressioni di esercizio al di sopra dei 350 bar. Avere pressioni di esercizio elevate consente, ad un elettrolizzatore, di produrre idrogeno ad alta pressione (compressione elettrochimica) per poi inviarlo direttamente all'utente finale; quindi, si richiede meno energia per la compressione e per l'accumulo del gas stesso. L'aumento della pressione, inoltre, minimizza l'espansione e la disidratazione della membrana, preservandone l'integrità dello strato catalitico. A questo va aggiunto che, le elevate pressioni di esercizio degli elettrolizzatori PEM portano a fenomeni di permeazione che diventano importanti alle elevate pressioni; infatti, al di sopra dei 100 bar, è necessario utilizzare membrane più spesse e più resistenti. Inoltre, essendo la membrana di natura acida, si evidenziano problemi di corrosione dei componenti, richiedendo quindi l'utilizzo di materiali particolari. Questi devono non solo resistere ad un ambiente con basso pH, e quindi fortemente corrosivo ma, anche sostenere l'alta tensione (2 V circa) applicata in ingresso.

Pochi materiali sono in grado di sopportare tali condizioni critiche di esercizio e per questo motivo ci si orienta su metalli nobili (ad esempio platino, iridio, rutenio) che possano rivestire e proteggere gli elettrodi; questo porta chiaramente ad un aumento dei costi. L'Iridio presenta una particolare limitazione, essendo uno degli elementi più rari della crosta terrestre; al contrario, il platino e l'oro sono rispettivamente 10 e 40 volte più abbondanti e questo ne spiega il maggior utilizzo come catalizzatori. [15]

Il principio di funzionamento degli elettrolizzatori PEM non è diverso da quello di un elettrolizzatore alcalino, se non per il fatto che in questo caso si ha il trasporto di protoni H^+ . Sul lato dell'anodo l'acqua si ossida, cedendo elettroni, e portando alla formazione di ossigeno gassoso e protoni idrogeno; successivamente, per differenza di concentrazione, i protoni attraversano la membrana procedendo verso il catodo, dove si riducono, acquistando elettroni, e portando alla formazione di idrogeno gassoso.

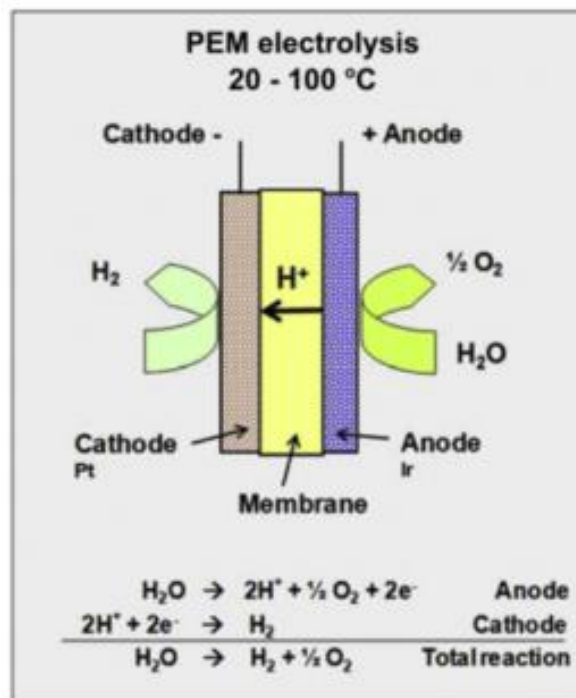
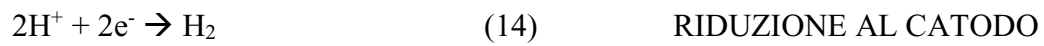
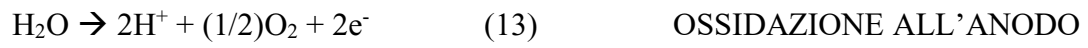


Fig.22- Principio di funzionamento di un elettrolizzatore PEM. [15]

Tab.4- Caratteristiche dell'elettrolisi PEM e alcalina. [15]

Specifications	Alkaline electrolysis	PEM electrolysis
Cell temperature (°C)	60-80	50-80
Cell pressure (bar)	<30	<30
Current density (A/cm ²)	0.2-0.4	0.6-2.0
Cell voltage (V)	1.8-2.4	1.8-2.2
Power density (mW/cm ²)	<1	<4.4
Voltage efficiency HHV (%)	62-82	67-82
System specific Energy consumption (kWh/Nm ³)	4.2-5.9	4.2-5.6
Lower partial load range (%)	20-40	0-10
Cell area (m ²)	>4	<0.03
H ₂ production rate: stack system (Nm ³ /h)	<760	<10
Lifetime stack (h)	<90,000	<20,000
Lifetime system (years)	20-30	10-20
Degradation rate (μV/h)	<3	<14

2.2.4-Elettrolisi a membrana a scambio di anioni (AEM)

Negli ultimi anni, le membrane a scambio di anioni hanno subito notevoli sviluppi per le applicazioni all'interno dei sistemi elettrochimici. La principale differenza tra l'elettrolisi AEM e quella alcalina si trova nella sostituzione del diaframma convenzionale con una membrana a scambio di anioni.

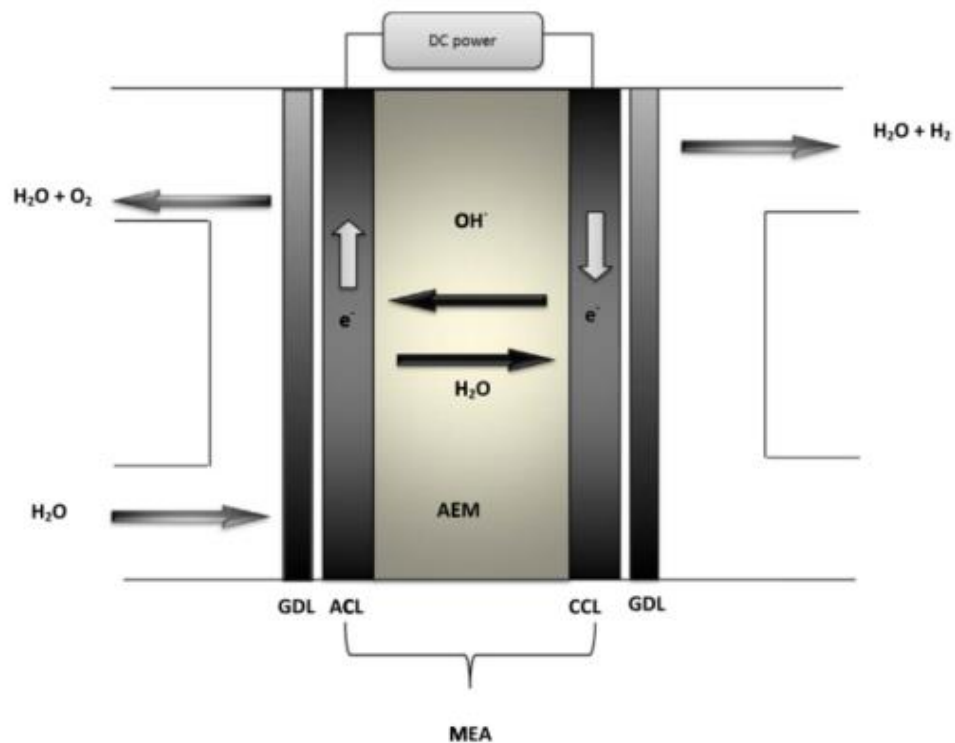
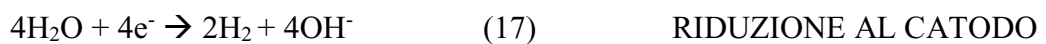
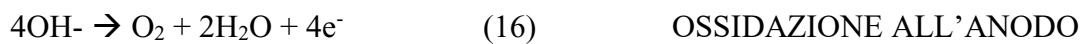


Fig.23- Principio di funzionamento di un elettrolizzatore AEM. [16]

GDL: strato di diffusione del gas, ACL: strato di catalizzatore sull'anodo, CCL: strato di catalizzatore sul catodo, MEA: insieme membrana-elettrodi.

L'elettrolizzatore riceve corrente continua in ingresso, attraverso una fonte di energia esterna collegata ai due elettrodi. La reazione globale è il risultato di due semi-reazioni: la reazione di evoluzione dell'idrogeno (*HER- hydrogen evolution reaction*) e la reazione di evoluzione dell'ossigeno (*OER- oxygen evolution reaction*). L'acqua in alimentazione al sistema viene inviata dal lato del catodo dove si riduce, acquistando elettroni, per formare idrogeno gassoso e ioni idrossido (OH^-). Questi ultimi, attraversano la membrana AEM attratti dalla positività dell'anodo mentre gli elettroni vengono fatti circolare dall'anodo al catodo attraverso un circuito elettrico esterno. In corrispondenza della superficie dell'anodo, gli ioni idrossido acquistano elettroni, ossidandosi, per formare acqua e ossigeno gassoso. L'ossigeno, sotto forma di bolle, viene rilasciato dalla superficie dell'anodo. Entrambe le semi-reazioni richiedono una certa attività catalitica da parte degli ioni per formare e rilasciare i rispettivi gas dalle superfici degli elettrodi. Di seguito vengono riportate le reazioni:



La reazione complessiva richiede una tensione termodinamica teorica di cella di 1.23 V, a 25 °C, affinché l'acqua possa essere scissa in ossigeno e idrogeno. Tuttavia, nella pratica, è necessaria una tensione maggiore ai fini di un'efficiente produzione di idrogeno. La tensione addizionale richiesta è necessaria per superare determinate resistenze, dovute all'elettrolita e ai componenti all'interno del sistema.

La membrana a scambio di anioni è uno dei componenti principali che concorre a determinare la prestazione dell'elettrolizzatore. Essa ha il compito di permettere il trasporto degli ioni idrossido dal catodo all'anodo e di agire come barriera per gli elettroni e i gas che vengono prodotti in seguito alla reazione elettrochimica. Generalmente, la membrana è costituita da materiale polimerico accoppiato con un gruppo funzionale di scambio anionico. Per quanto riguarda la base polimerica, solitamente si fa uso di Polisulfone (PSF) o Polistirene reticolato con Divilbenzene (DVB), mentre i gruppi di scambio anionico sono $-\text{NH}_3$, $-\text{RNH}_2^+$, $-\text{RN}^+$, R_3P^+ , $-\text{R}_2\text{S}^+$, o sali di ammonio quaternario.

Le proprietà che la membrana dovrebbe avere per essere considerata efficiente sono:

1. Elevata stabilità meccanica, chimica e termica;
2. Elevata conduttività ionica;
3. Azione barriera rispetto agli elettroni e ai gas prodotti.

La base polimerica è responsabile della stabilità meccanica e termica, mentre il gruppo di scambio funzionale è responsabile della capacità di scambio ionica, della conduttività ionica e del numero di ioni trasportati. La base polimerica e il gruppo funzionale concorrono entrambi a determinare la stabilità chimica della membrana. Sintetizzare una membrana a scambio di anioni con elevata stabilità e conducibilità ionica è l'attuale sfida posta da questa tecnologia; infatti, l'aggiunta in eccesso di gruppi di scambio ionico determina un aumento della conduttività ionica della membrana, ma allo stesso tempo, porta ad una diminuzione della resistenza meccanica a causa dell'eccessivo assorbimento di acqua. La membrana può inoltre diventare chimicamente instabile a causa dell'attacco dell'idrossido sugli ioni fissi, il che farebbe diminuire la conduttività ionica della membrana stessa. Un altro limite di una AEM è dovuto alla degradazione dei gruppi di ammonio quaternario a causa di un fenomeno di sostituzione nucleofila e della reazione di eliminazione di Hoffman (il gruppo CH_3 viene sostituito da ioni OH^-), il che conduce ad una diminuzione della conduttività della membrana.

Recentemente, nel processo di elettrolisi AEM, sono state utilizzate membrane polielettrolitiche alcaline, che sono composte da un polimero che conduce ioni idrossido. Uno dei polimeri più usati nell'elettrolisi AEM è l'A-201, il quale è anche disponibile commercialmente. La conducibilità ionica della membrana gioca un ruolo fondamentale nella prestazione dell'elettrolizzatore; infatti, alti valori di conduttività degli ioni idrossido permettono di raggiungere densità di corrente più alte.

Per quanto riguarda gli elettrodi, sono state effettuate diverse prove su materiali catalizzatori non nobili in modo da ridurre il costo complessivo del processo. Attualmente, IrO_2 , Ni, leghe Ni-Fe e Grafene sono usati come catalizzatori per l'OER, mentre Pt, Ni-Mo, Ni, Grafene e CuCoO_x sono usati come catalizzatori per l'HER. [16]

2.3-Vantaggi e svantaggi delle tecnologie esistenti

Tab.5- Specifiche degli elettrolizzatori PEM, SOE e alcalino. [12]

Specification	Units	Alkaline	PEM	SOE
Technology maturity		Widespread commercialization	Commercialization	Research & Development
Cell temperature	°C	60-80	50-80	900-1000
Cell pressure	bar	<30	<30	<30
Current density	A/cm ²	<0.45	1.0-2.0	0.3-1.0
Cell voltage	V	1.8-2.4	1.8-2.2	0.95-1.3
Voltage efficiency	%	62-82	67-82	81-86
Specific system energy consumption	kWh/Nm ³	4.2-4.8	4.4-5.0	2.5-3.5
Minimum partial load	%	10-40	0-10	-
Cell area	m ²	3-3.6	<0.13	<0.06
Hydrogen production per stack	Nm ³ /h	<1400	<400	<10
Stack lifetime	kh	55-120	60-100	8-20
System lifetime	year	20-30	10-20	-
Hydrogen purity	%	>99.8	99.999	-
Cold start-up time	min	15	<15	>60
Investment costs	€/kW	800-1500	1400-2100	>2000

Per quanto riguarda gli elettrolizzatori alcalini, come già citato nel sott paragrafo 2.2.1, essi hanno il vantaggio di avere gli elettrodi rivestiti di materiale poco costoso come, ad esempio, nickel, cobalto o ferro. Inoltre, il sistema presenta un'elevata durabilità nel tempo e la purezza dell'idrogeno ottenuto raggiunge il 99.999% indicando ottime prestazioni. Va anche specificato che questa tecnologia presenta un'elevata capacità di produzione (fino a 3880 Nm³/h di idrogeno prodotto) e un basso consumo specifico di energia (circa 3.8 kWh/Nm³). Sfortunatamente, il sistema alcalino opera a basse densità di corrente (0.2-0.7 A/cm², anche se generalmente non supera i 0.4 A/cm²), il che rende questi elettrolizzatori di fatto meno compatti dei PEM. A questo va aggiunta la capacità di produzione dinamica piuttosto limitata (tra il 15 e il 100 %) indicando l'inadeguatezza di questi sistemi a rispondere prontamente alle variazioni elettriche in input, cosa che avviene quando, ad esempio, l'elettrolizzatore è collegato a fonti aleatorie e non programmabili.

Strengths	Weaknesses
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Low cost (due to cheaper catalyst materials such as Nickel (Ni)) ✓ High lifetime and gas purity ✓ High hydrogen production capacity (up to 3880 Nm³·h⁻¹) ✓ Low specific energy consumption (around 3.8 kWh·Nm⁻³) 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Limited current density (0.2–0.7 A·cm⁻²) ✓ Frequent maintenance requested (due to the use of a liquid electrolyte solution) ✓ Limited production capacity dynamic range (15–100%)
Opportunities	Threats
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Increase in the use of non-precious metals (Co, Fe, Mn, Cr, Cu, and Zn) combined with Ni to enhance the performance ✓ Design in spacing electrodes to optimize hydrogen production ✓ Dissemination of low carbon footprint hydrogen production plants supplied by renewable and nuclear resources 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Growing development of PEM water electrolysis technology due to its benefits (high current density and efficiency, large production capacity dynamic range, low maintenance) ✓ Lack of hydrogen refueling stations close to the hydrogen production units

Fig.24- Analisi SWOT (strengths, weaknesses, opportunities, threats) della tecnologia alcalina. [9]

Per quanto riguarda la tecnologia PEM, gli elettrodi sono rivestiti di metalli nobili più costosi di quelli utilizzati negli elettrolizzatori alcalini e la pressione in uscita è piuttosto limitata (<30 bar). D'altro canto, le densità di corrente sono più elevate (fino a 2 A/cm²) rendendo questa tecnologia più compatta della precedente. Inoltre, utilizzando un elettrolita solido, non sussiste il problema della corrosione dei componenti e di conseguenza sarà necessaria una manutenzione meno frequente rispetto alla tecnologia alcalina. A questo va aggiunta l'elevata capacità di produzione dinamica (0-100 %) che rende questi elettrolizzatori più adatti ad essere collegati a fonti energetiche aleatorie e non programmabili.

Strengths		Weaknesses	
✓	High current density (0.6–2 A·cm ⁻²)	✓	High cost (due to the use of noble catalyst materials such as iridium and platinum)
✓	High energy efficiency and gas purity	✓	Low operating pressure (up to 50 bar)
✓	High hydrogen production capacity (up to 5000 Nm ³ ·h ⁻¹)	✓	High specific energy consumption (between 4.53 and 7.3 kWh·Nm ⁻³)
✓	Large production capacity dynamic range (0–100%)		
✓	Low maintenance requested		
Opportunities		Threats	
✓	Drastic decrease of PGM-based catalyst loading by employing porous transport electrodes-based catalyst coating by atomic layer deposition, and IrO ₂ /TiO ₂ catalyst coated porous transport layer	✓	Increase of PGM demands (leading up to a higher cost) due to the current market dissemination of PEM electrolyzers supplied by low-carbon energy sources
✓	Development of suitable and efficient recycling facilities for PGM-based catalysts assuming an end-of-life recycling rate of at least 90%	✓	Lack of hydrogen refueling stations close to the hydrogen production units
✓	Enhancement of long-term stability, lifetime, and scaling up single cells (>1000 cm ²)		
✓	Dissemination of low carbon footprint hydrogen production plants supplied by renewable and nuclear resources		

Fig.25- Analisi SWOT della tecnologia PEM. [9]

Per quanto riguarda la tecnologia AEM, essa offre diversi vantaggi rispetto agli elettrolizzatori PEM e alcalini:

1. Viene utilizzato, come catalizzatore, un metallo di transizione meno costoso, a differenza della tecnologia PEM che utilizza metalli nobili;
2. Può essere utilizzato, come elettrolita, acqua distillata o una soluzione alcalina a bassa concentrazione, invece che KOH concentrato come nella tecnologia alcalina; questo elimina il problema della corrosione;
3. La membrana contenente il gruppo di scambio ionico di ammonio quaternario è meno costosa delle membrane a base di “Nafion” utilizzate nella tecnologia PEM;
4. L’interazione tra la CO₂ e la membrana a scambio di anioni è fortemente ridotta grazie all’assenza di ioni metallici;
5. L’assenza di un liquido elettrolita corrosivo offre numerosi vantaggi come: i) assenza di perdite, ii) stabilità volumetrica, iii) facilità di manipolazione, iiiii) riduzione della grandezza e del peso dell’elettrolizzatore.

Tab.6- Confronto vantaggi e svantaggi degli elettrolizzatori alcalini, PEM e AEM. [16]

Alkaline	PEM	AEM
Advantages		
Mature technology	Higher performance	Non-noble metal catalyst
Non-PGM catalyst	Higher voltage efficiencies	Noncorrosive electrolyte
Long term stability	Good partial load	Compact cell design
Low cost	Rapid system response	Low cost
Megawatt range	Compact cell design	Absence of leaking
Cost effective	Dynamic operation	High operating pressure
Disadvantages		
Low current densities	High cost of components	Laboratory stage
Crossover of gas	Acidic corrosive components	Low current densities
Low dynamic	Possible low durability	Durability

Low operating pressure	Noble metal catalyst	Membrane degradation
Corrosive liquid electrolyte	Stack below Megawatt range	Excessive catalyst loading

Per quanto riguarda gli elettrolizzatori ad ossido solido, grazie al funzionamento ad elevate temperature, questi sono in grado di raggiungere efficienze molto elevate (fino al 100%). Inoltre, a differenza della tecnologia PEM, questi elettrolizzatori non fanno uso di metalli nobili come catalizzatori per gli elettrodi e possono operare ad elevate pressioni. D'altro canto, lo svantaggio più grande risiede nella limitata durabilità del sistema a causa delle condizioni di esercizio severe alle quali i componenti sono sottoposti.

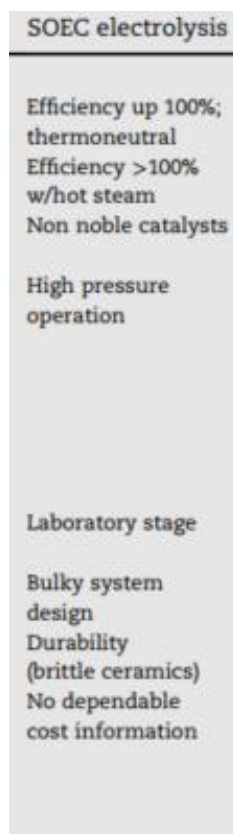


Fig.26- Vantaggi e svantaggi degli elettrolizzatori ad ossido solido. [15]

CAPITOLO 3

ANALISI DEGLI ELETTROLIZZATORI PRESENTI SUL MERCATO: PRESTAZIONI E COSTI

3.1-II mercato degli elettrolizzatori alcalini

Gli elettrolizzatori alcalini rappresentano la tecnologia di elettrolisi maggiormente diffusa sul mercato in quanto presentano un elevato livello di maturità tecnologica e offrono diversi vantaggi.

I costi d'investimento di tale tecnologia dipendono principalmente dalla taglia dell'impianto e dai costi specifici dei componenti. Allo stato attuale, il costo degli elettrolizzatori alcalini oscilla tra 800 e 1300 €/kW_{el}; tuttavia, nei prossimi anni, si prevede una forte diminuzione dei costi delle varie tecnologie grazie al progresso tecnologico e ai miglioramenti nella progettazione di questi sistemi.

	Capacità in MW	2020	2030	2050
AEC	5	1.000	730	430
	100	755	505	295
PEM	5	1.050	510	265
	100	820	365	180

Fig.27- Evoluzione delle spese in conto capitale (CAPEX-Capital Expenditure) in €/kW per tecnologia di elettrolizzatore. [17]

Ci sono due principali problemi nella stima dei costi degli elettrolizzatori: disponibilità dei dati e limiti nella stima dei costi. Il primo, è dovuto al fatto che i dati sono di natura confidenziale e molto spesso non vengono pubblicati al fine di mantenere un certo vantaggio competitivo tra le case costruttrici, mentre il secondo è dovuto al fatto che i preventivi per la stima dei costi risultano essere molto spesso incoerenti e poco specifici, rendendo quindi lo studio più difficoltoso. [18]

Per quanto riguarda il problema della stima dei costi, vi sono differenti fattori da tenere in considerazione:

1. **COSTO DELLA CELLA ELETTROLITICA:** la cella elettrolitica rappresenta il cuore dell'elettrolizzatore dove avviene il processo elettrochimico di elettrolisi. All'interno si trovano l'elettrolita di polimero solido e gli elettrodi, nel caso di una PEM, e il diaframma poroso e gli elettrodi nel caso di elettrolisi alcalina. Bisogna quindi considerare il costo per la realizzazione di questi componenti;
2. **COSTO DELLO STACK:** lo stack corrisponde all'assemblaggio di più celle elettrolitiche collegate tra loro in serie. Il costo complessivo terrà conto delle celle, delle piastre bipolari e di altri piccoli componenti come distanziatori, guarnizioni, telai e bulloni. Questa componente rappresenta generalmente il 40-50 % del costo totale del sistema;
3. **COSTO DEL SISTEMA:** include tutti quei componenti preposti al corretto funzionamento dell'elettrolizzatore senza considerare le unità di compressione e conservazione del gas prodotto. Include quindi i costi del raddrizzatore, dell'unità di purificazione dell'acqua e del sistema di raffreddamento. Questa voce costituisce circa il 50-60 % del costo totale.

Ad oggi, il maggior contributo al costo di un elettrolizzatore è fornito dal costo dello stack; questo dipende fortemente dalla strategia di progettazione, dalle specifiche tecniche del sistema e dal mercato e rappresenta una sfida verso una potenziale riduzione delle spese di investimento.

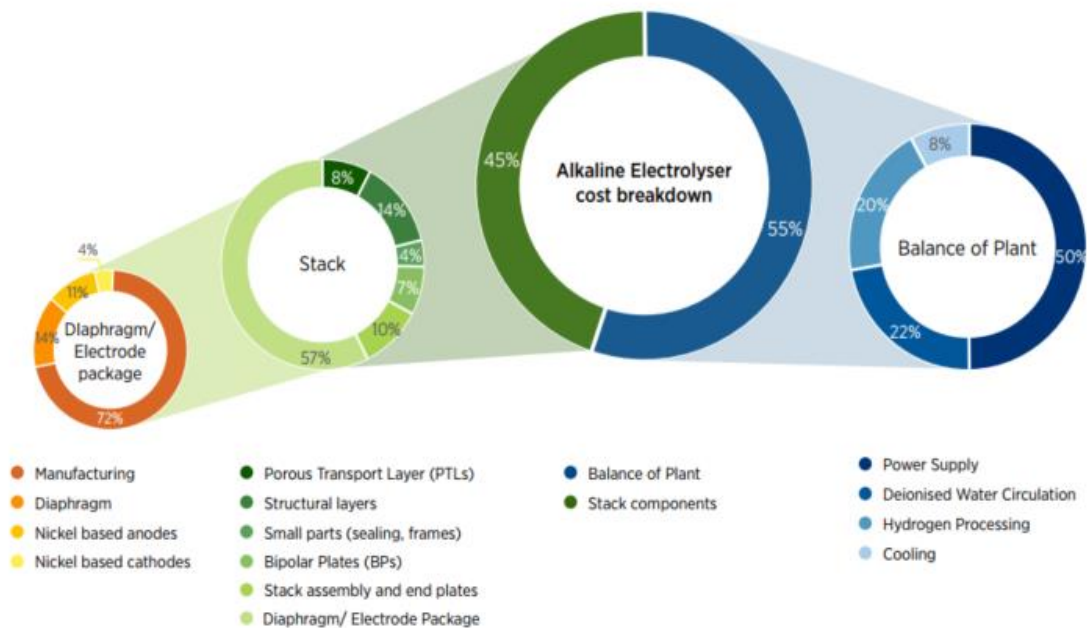


Fig.28- Influenza dei costi dei vari componenti di un elettrolizzatore alcalino da 1MW. Analisi del sistema completo, dello stack e dell'insieme membrana-elettrodo. [18]

Come si nota dalla Figura 28, all'interno dello stack più del 50% del costo è legato agli elettrodi e al diaframma. La produzione degli elettrodi, infatti, rappresenta una voce significativa di costo, sulla quale l'automazione del processo di produzione e le economie di scala possono esercitare un importante effetto di riduzione. Si può inoltre notare come, le piastre bipolari, rappresentino solo una piccola parte del costo dello stack (7%) grazie all'utilizzo, nella tecnologia alcalina, di componenti rivestiti con materiali poco costosi (Nickel) e di facile progettazione e produzione. Per quanto riguarda invece l'insieme elettrodo-membrana (*Membrane Electrode Assembly-MEA*), la voce di costo più significativa è dovuta alla produzione dell'insieme stesso; in particolar modo, come già citato nel capitolo precedente, la membrana deve soddisfare determinati requisiti per garantire l'efficienza della reazione di elettrolisi, nonché presentare una certa durabilità del tempo. A tal proposito sono allo studio nuovi materiali in grado migliorare le prestazioni dei sistemi alcalini.

Va notato inoltre come gli elettrodi, rivestiti di materiale non nobile rappresentino solo una piccola parte del costo totale dell'insieme elettrodo-membrana, a dimostrazione dell'enorme vantaggio economico che questa tecnologia possiede rispetto alla PEM grazie all'utilizzo di catalizzatori a basso prezzo.

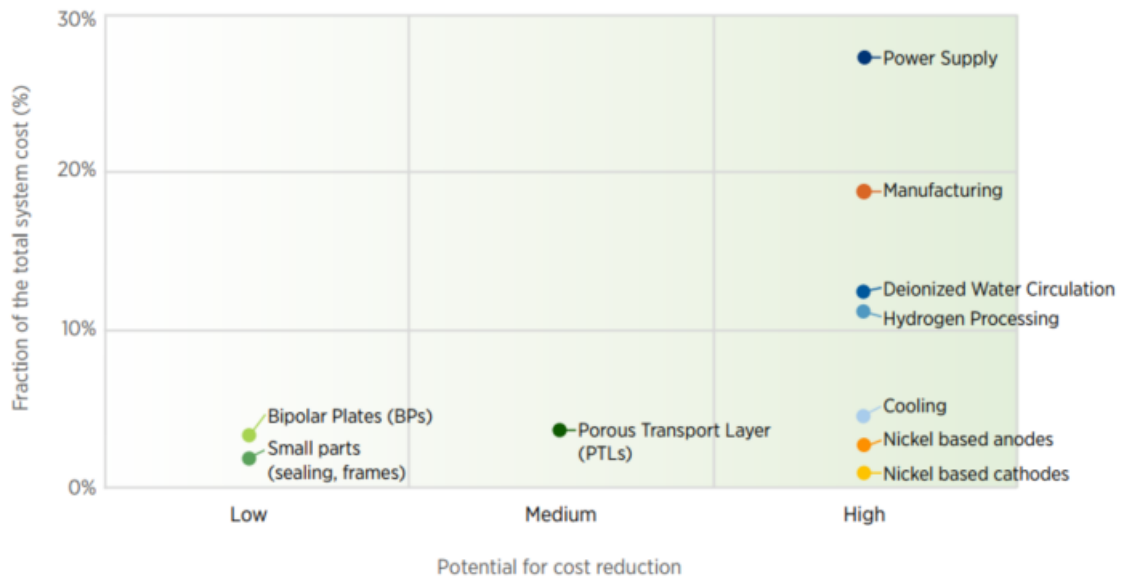


Fig.29- Componenti di sistema di un elettrolizzatore alcalino da 1 MW classificati in base al loro contributo al costo totale e alla potenziale riduzione di costo. [18]

Combinando il potenziale per la riduzione dei costi con l'attuale contributo, al costo totale, dei singoli componenti, si ottiene il grafico mostrato in Figura 29. Si può notare come la zona riguardante l'alimentazione dell'elettrolizzatore, "Power Supply", rappresenti l'area maggiore nel grafico per la quale può essere raggiunta una forte riduzione di costo, seguita dalla voce di produzione degli elettrodi e dei diaframmi. Una possibile strategia potrebbe essere quella di reingegnerizzare queste componenti di sistema cercando, ad esempio, di renderne più compatta la struttura così come si fa per la tecnologia PEM.

Va notato anche che il sistema di circolazione dell'acqua deionizzata e il sistema di trattamento dell'idrogeno posseggono un forte potenziale per quanto riguarda la riduzione dei costi della tecnologia alcalina; tuttavia, non si sono ancora osservati miglioramenti in questo campo.

Al livello di stack ci sono principalmente due strategie per ridurre i costi di un elettrolizzatore:

1. **PROGETTAZIONE DELLO STACK E COMPOSIZIONE DELLA CELLA:** include l'utilizzo di materiali più resistenti, riprogettazione dello stack per raggiungere una maggiore efficienza e una maggiore durabilità (in questo modo si riesce ad avere il ritorno dell'investimento), aumento della densità di corrente (maggior produzione di idrogeno);
2. **AUMENTO DELLA DIMENSIONE DEL MODULO:** questo potrebbe portare ad un maggior equilibrio di costo tra alcuni componenti dell'impianto. Tale strategia prende in considerazione un compromesso tra un modulo di piccole dimensioni per il quale è possibile la produzione in serie e la standardizzazione e un modulo di grandi dimensioni per il quale è possibile ottenere una maggior riduzione dei costi grazie alla necessità di un numero inferiore di unità;

Per quanto riguarda la tecnologia alcalina, ai fini della riduzione dei costi, ci si focalizza sugli elettrodi e sulla membrana [18]. A tal proposito, si può agire in diversi modi:

- **AUMENTARE LA DENSITÀ DI CORRENTE:** la densità di corrente che attraversa lo stack può essere incrementata, superando l'attuale limite di 0.4 A/cm^2 , per raggiungere valori più elevati ed arrivare anche a $2-3 \text{ A/cm}^2$. Con densità di corrente più elevate si ha un aumento della capacità di produzione a cui fa seguito un ritorno, in più breve tempo, dell'investimento iniziale. Tuttavia, ad un aumento delle densità di corrente, corrisponde una perdita dal punto di vista dell'efficienza causata dalle maggiori perdite ohmiche a cui si va incontro;
- **RIDURRE LO SPESSORE DEL DIAFRAMMA:** permette un aumento dell'efficienza e una riduzione del consumo di elettricità. Più il diaframma è sottile, più bassa è la resistenza che questo oppone al trasporto degli ioni OH^- dal catodo all'anodo.

D'altro canto, una membrana di minor spessore causa problemi relativi al mescolamento dei gas prodotti, portando ad una riduzione della purezza dell'idrogeno ottenuto. L'altro aspetto negativo riguarda la minore durabilità del diaframma stesso, a causa della sua minore resistenza meccanica e della possibile formazione di fori.

Per la tecnologia alcalina, gli spessori attualmente adottati per le membrane si aggirano attorno ai 460 μm . Una diminuzione di 50 μm contribuirebbe a migliorare l'efficienza dal 53% al 75% a densità di corrente di 1 A/cm^2 ;

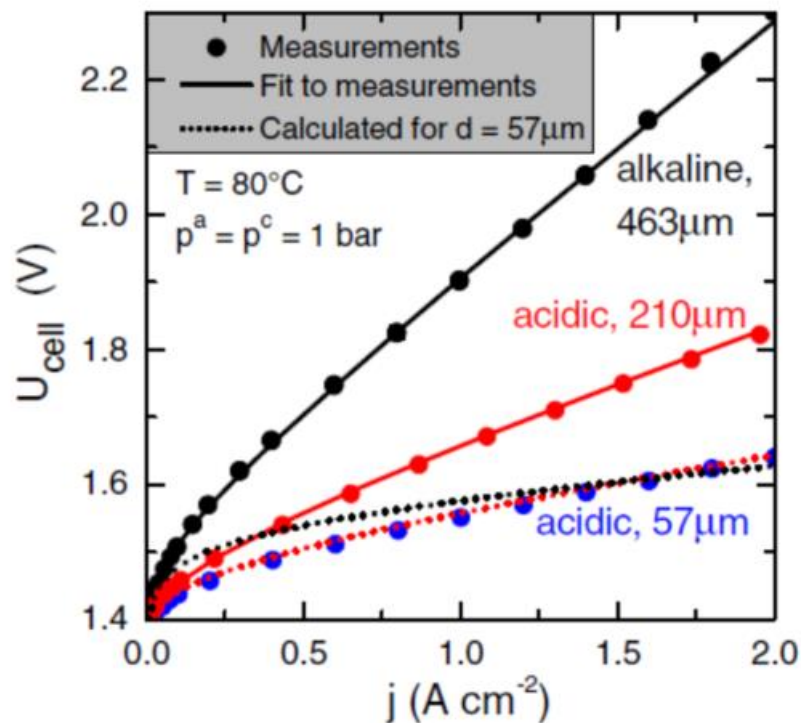


Fig.30- Curva di polarizzazione, per diaframma di diverso spessore, ovvero relazione tra tensione (all'aumentare della tensione l'efficienza diminuisce) e corrente (all'aumentare della corrente aumenta il volume di produzione). [18]

- RIDEFINIRE LA COMPOSIZIONE DEI CATALIZZATORI E LA PROGETTAZIONE DEGLI ELETTRODI AL FINE DI OTTENERE SUPERFICI SPECIFICHE MAGGIORI: a discapito dell'utilizzo di catalizzatori più economici a base di Nickel per il rivestimento degli elettrodi, gli elettrolizzatori alcalini hanno incontrato diverse difficoltà nel passaggio da una progettazione rudimentale degli elettrodi ad una progettazione più efficiente per le reazioni di evoluzione di idrogeno e ossigeno. Un aumento della superficie attiva degli elettrodi permette di limitare gli effetti della formazione di bolle sulle superfici degli elettrodi stessi. Questo contribuisce ad un aumento dell'efficienza del processo elettrochimico che si traduce in una diminuzione dei costi operativi a monte.

	CHALLENGE	BENEFIT
1. High catalyst surface area > 50 m ² /g	Easy	Medium
2. High catalyst utilization > 80%	Moderate	Medium
3. Improved kinetics for both hydrogen and oxygen evolution with novel nickel-based alloys	Moderate	High
4. Mitigate catalyst poisoning/deactivation by foreign elements from electrolyte, and components present in the system	Moderate	Low
5. Design, create, and integrate forms of recombination catalysts for gas permeation (crossover)	Moderate	Medium
6. Mitigate critical degradation of catalysts on the anode side to avoid loss of surface area	Difficult	High
7. Mitigate nickelhydrogen (NiH) formation on the cathode side	Difficult	Low
8. Eliminate mechanical degradation of catalyst layers (delamination, dissolution)	Difficult	High
9. Identify stable polymer chemistry that can be used as ionomer (OH ⁻ transport) to be used to fabricate electrodes for alkaline electrolyzers	Difficult	High
10. Identify and reduce interface resistances from catalyst layer to PTLs	Difficult	High

Fig.31- Possibili interventi per migliorare le prestazioni della tecnologia alcalina. [18]

La fattibilità economica dei sistemi elettrolitici dipende non solo dai costi di investimento ma, anche dal costo dell'elettricità (variabile, nel tempo, in base alla modalità di produzione) e dal numero di ore durante le quali il sistema opera a pieno carico durante l'anno. Generalmente i costi di produzione dell'idrogeno diminuiscono fortemente con l'aumentare del numero di ore annuali a pieno carico. Solo per un numero di ore a pieno carico al di sotto della soglia di 3000 h, i costi d'investimento di un elettrolizzatore prevalgono su quelli di produzione dell'idrogeno. All'aumentare del numero di ore a pieno carico, il costo dell'elettricità e l'efficienza complessiva del sistema diventano fattori preponderanti rispetto ai costi di investimento. Di conseguenza, la riduzione del costo di un elettrolizzatore può essere ottenuta in conseguenza alla diminuzione del prezzo dell'energia elettrica, all'aumento dell'efficienza del sistema e all'aumento del numero annuale di ore a pieno carico. [19]

Il costo dell'elettricità può essere associato al modo in cui l'elettrolizzatore viene alimentato; a tal proposito vengono esaminati tre possibili scenari:

1. **ELETTROLIZZATORE COLLEGATO ALLA RETE:** in questo caso l'elettrolizzatore è direttamente collegato alla rete elettrica. In tal caso il costo dell'elettricità dipende dal contratto previsto dal gestore di rete ed include il costo per la trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica;
2. **ELETTROLIZZATORE DIRETTAMENTE COLLEGATO AD UNA RISORSA RINNOVABILE DI ENERGIA:** in questo caso, il prezzo dell'energia elettrica necessaria ad alimentare l'elettrolizzatore è inferiore a quello dello scenario precedente in quanto, non vengono considerati i costi per la trasmissione e per la distribuzione. Tuttavia, l'intermittenza delle risorse rinnovabili di energia fa sì che il "capacity factor" dell'elettrolizzatore, ovvero il rapporto tra l'energia elettrica effettivamente in uscita verso il sistema e quella massima possibile in uscita, sia uguale al "capacity factor" della risorsa rinnovabile; in poche parole, l'elettrolizzatore presenterà una produzione fortemente variabile in quanto legata ad una fonte aleatoria e non programmabile. In tal caso, si può ipotizzare che tutta l'energia proveniente dal sistema rinnovabile fluisce nell'elettrolizzatore e non ci sono sistemi intermedi interposti;

3. ELETTRORIZZATORE IN FUNZIONAMENTO RIDOTTO: in questo scenario l'elettrolizzatore è collegato alla rete ma serve solo come mezzo di bilanciamento e/o immagazzinamento di energia. In tal caso, quando si ha un eccesso di produzione da parte di fonti energetiche rinnovabili, parte dell'energia trasmessa e distribuita dovrebbe avere un costo pari a zero. Ovviamente, le ore giornaliere in cui questo accade variano fortemente con la posizione geografica e il clima.

A questo punto, possono essere valutati i prezzi dell'elettricità:

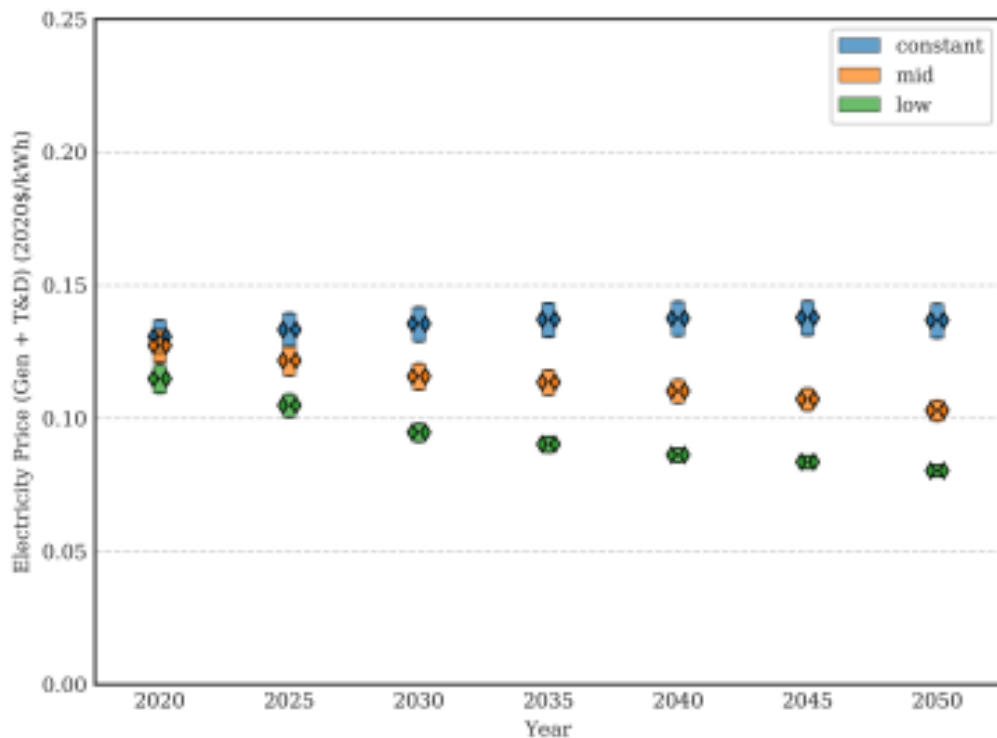


Fig.32- Costo dell'elettricità nel caso dello scenario 1. [20]

Sono presi in considerazione i costi di trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica lungo la rete, ipotizzando che questa provenga da un impianto fotovoltaico. I costi sono relativi agli Stati Uniti, tuttavia, l'andamento dei prezzi in Europa segue lo stesso trend di quello mostrato in figura.

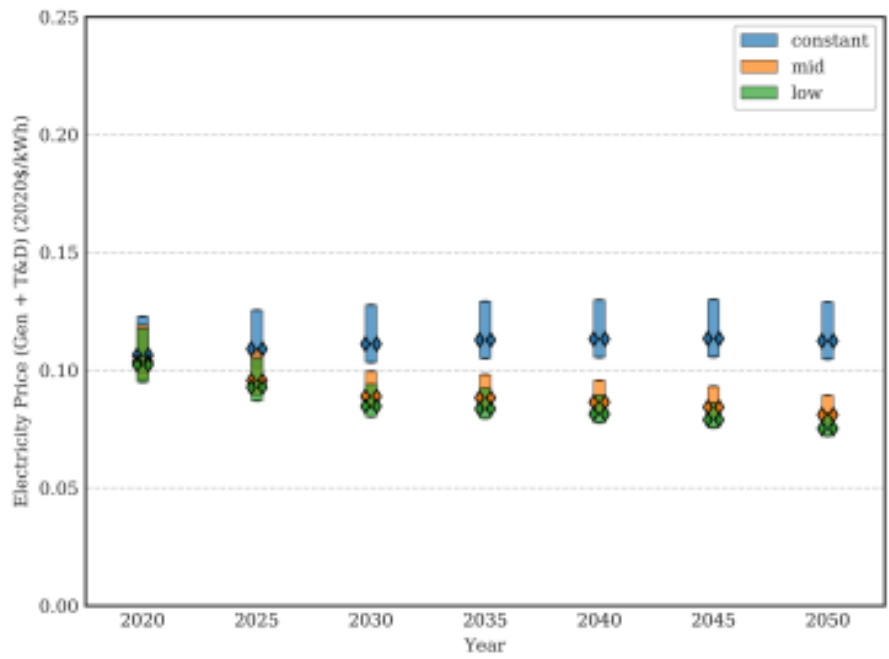


Fig.33- Costo dell'elettricità nel caso dello scenario 1. [20]

Sono presi in considerazione i costi di trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica lungo la rete, ipotizzando che questa provenga da un impianto eolico onshore.

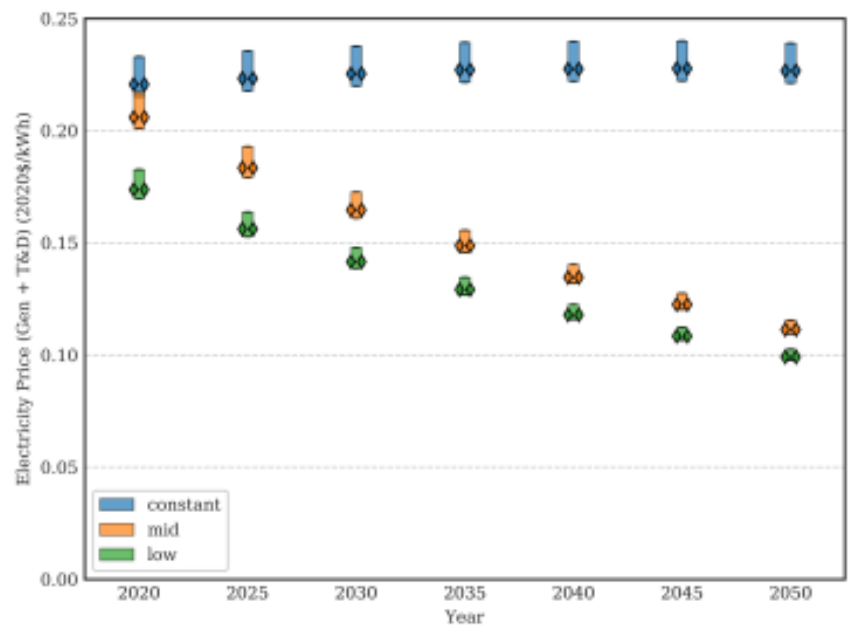


Fig.34- Costo dell'elettricità nel caso dello scenario 1. [20]

Sono presi in considerazione i costi di trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica lungo la rete, ipotizzando che questa provenga da un impianto eolico offshore.

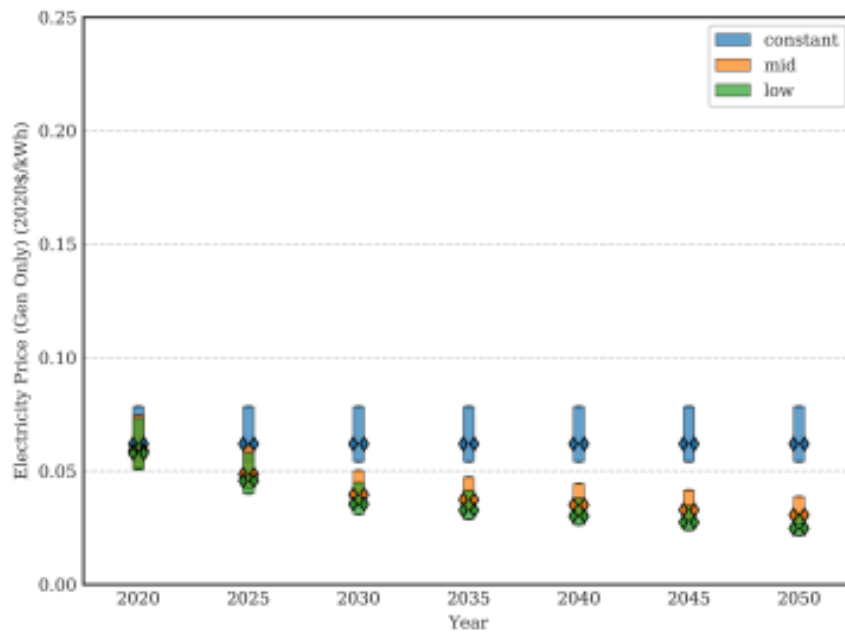


Fig.35- Costo dell'elettricità nel caso dello scenario 2. [20]

In questo caso, l'elettrolizzatore è direttamente collegato ad impianto eolico onshore. Si nota che il costo è nettamente inferiore al corrispettivo dello scenario 1.

Si può quindi affermare che il costo di un elettrolizzatore alcalino è influenzato dalla taglia dello stesso, dal costo dei componenti e dal prezzo dell'energia elettrica di alimentazione. Come già citato in precedenza, il prezzo attuale per questa tecnologia oscilla tra i 1000 e i 2000 €/kW; tuttavia, questo valore è destinato a diminuire, entro il 2050, grazie ai progressi tecnologici attualmente in corso e ad una probabile riduzione del prezzo dell'elettricità in conseguenza ad una maggior penetrazione di fonti rinnovabili nel mix energetico.

3.2-Il mercato degli elettrolizzatori PEM

Attualmente, il costo degli elettrolizzatori PEM oscilla tra 800 e 2200 €/kW_{el} ed è quindi più alto di quello della tecnologia alcalina; questo è dovuto al fatto che, come già citato nel capitolo precedente, questi elettrolizzatori fanno uso di materiali catalizzatori nobili, i quali risultano avere un costo maggiore di quelli utilizzati nella tecnologia alcalina [21]. A questo vanno aggiunti i costi delle particolari membrane utilizzate per lo scambio protonico. Tuttavia, anche per questa tecnologia, i costi sono destinati a ridursi.

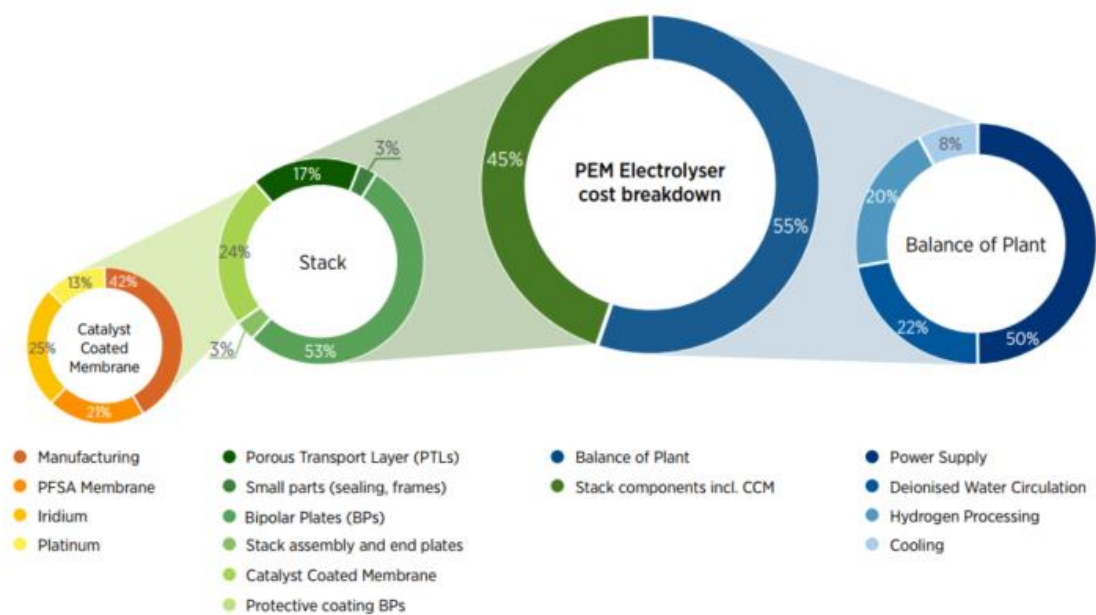


Fig.36- - Influenza dei costi dei vari componenti di un elettrolizzatore PEM da 1MW. Analisi del sistema completo, dello stack e dell'insieme membrana-elettrodo. [18]

Come si osserva dalla Figura 36, nel caso di elettrolizzatori PEM, lo stack rappresenta poco meno della metà del costo del sistema, mentre dal punto di vista dell'equilibrio dell'impianto, la fornitura di energia in ingresso rappresenta la componente di costo più significativa.

All'interno del costo dello stack, il maggior contributo è dato dal costo delle piastre bipolari, in quanto queste vengono costruite per assolvere specifici compiti e richiedono, quindi, l'utilizzo di materiali particolari e costosi come Titanio rivestito in Oro o Platino.

Questa rappresenta una delle aree di intervento nella quale l'innovazione può giocare un ruolo fondamentale ai fini del miglioramento delle prestazioni e della durabilità del sistema, nonché ai fini di una riduzione dei costi. La ricerca, infatti, si sta concentrando sulla possibilità di poter sostituire il titanio con materiali meno costosi basandosi poi sul materiale di rivestimento affinché rimangano inalterate le caratteristiche funzionali pur realizzando una riduzione del costo.

Per quanto riguarda il cuore dello stack, la membrana rivestita con un catalizzatore e l'utilizzo di metalli nobili per gli elettrodi costituiscono una parte importante del costo complessivo dello stack, anche se questi rappresentano meno del 10% del costo globale dell'intero elettrolizzatore PEM. In particolar modo, in assenza di un aumento nella fornitura di Iridio, questi costi potrebbero rappresentare l'ostacolo principale all'aumento della presenza sul mercato degli elettrolizzatori PEM.

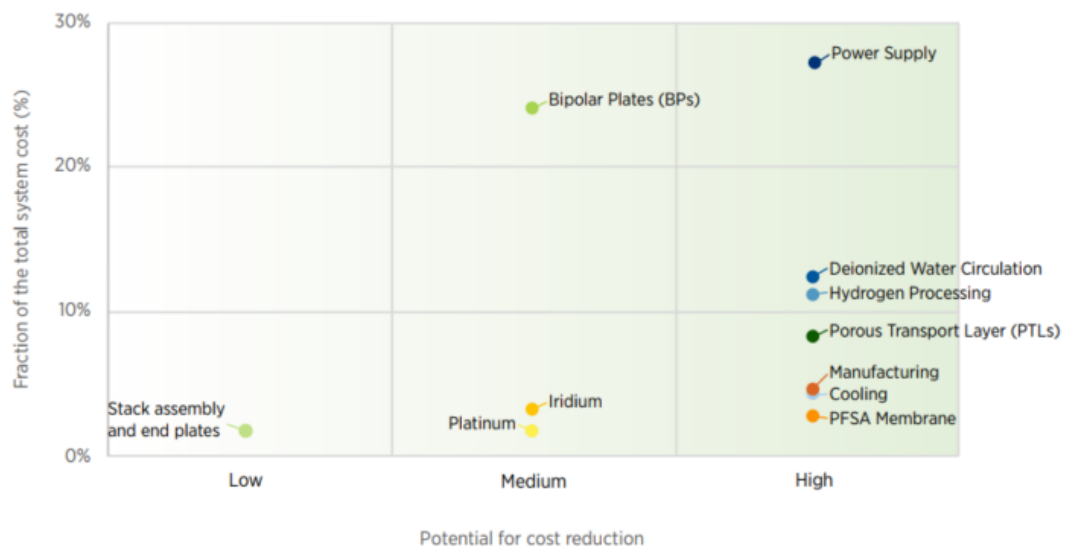


Fig.37- Componenti di sistema di un elettrolizzatore PEM da 1 MW classificati in base al loro contributo al costo totale e alla potenziale riduzione di costo. [18]

Andando a combinare il potenziale di riduzione dei costi con l'attuale contributo dei singoli componenti al costo complessivo del sistema, si ottiene quanto mostrato in Figura 37. La fornitura di energia elettrica rappresenta la maggior area di intervento nella quale raggiungere una riduzione dei costi della tecnologia PEM; questo dimostra ulteriormente come il costo dell'elettricità necessaria all'alimentazione dell'elettrolizzatore sia una parte rilevante del prezzo finale dell'idrogeno prodotto.

Per quanto riguarda le piastre bipolari, sebbene mostrino un più basso potenziale di riduzione dei costi, rappresentano quasi un quarto del costo totale della tecnologia PEM e di conseguenza dovrebbero essere trattate con una certa priorità. Infine, anche il sistema di circolazione dell'acqua e il sistema di trattamento dell'idrogeno rappresentano una parte importante sulla quale è possibile intervenire. In sostanza, vi sono differenti modi in cui operare ai fini di ottenere una diminuzione del prezzo di un elettrolizzatore PEM:

1. **RIPROGETTAZIONE DELLO STACK:** un'opportuna riprogettazione dello stack dell'elettrolizzatore può condurre ad una significativa riduzione del suo costo in quanto consente il raggiungimento di densità di corrente più elevate, passando infatti da 2 a 6 A/cm². Successivamente, anche gli elettrodi dovrebbero essere riprogettati con superfici maggiori (da 1500-2000 cm² a 5000-10000 cm²) in proporzione all'aumento di corrente in ingresso; come risultato di un'area maggiore, è possibile l'utilizzo di membrane meccanicamente più resistenti ma che conservano il medesimo spessore;
2. **RIDUZIONE DELLO SPESSORE DELLA MEMBRANA:** questo permette di aumentare l'efficienza del sistema e di conseguenza ridurre il consumo di energia elettrica. Attualmente, le membrane di Nafion utilizzate, aventi uno spessore di circa 180 μm, sono responsabili di circa il 25% della perdita di efficienza di un elettrolizzatore PEM. Per questo motivo, sono allo studio membrane molto più sottili (circa 20 μm di spessore) che consentirebbero di ridurre la perdita di efficienza del 6% a 2 A/cm². Non risulta conveniente scendere al di sotto di 5 μm di spessore, in quanto, si otterrebbe una riduzione del consumo di energia elettrica non maggiore di 0.5 kWh/kg_{H2}. Ovviamente, la riduzione dello spessore della membrana comporta diverse problematiche, tra cui la più bassa durabilità nel tempo a causa della minor resistenza meccanica e la tendenza a forarsi;

3. RIMOZIONE DI MATERIALI DI RIVESTIMENTO COSTOSI, RIPROGETTAZIONE DELLO STRATO POROSO DI TRASPORTO E DELLE PIASTRE BIPOLARI: lo strato poroso di trasporto (*Porous Transport Layer-PTL*), situato tra le piastre bipolari e il MEA è generalmente composto da titanio rivestito di platino, dove quest'ultimo, ha il compito di impedire la passivazione del titanio e fornire un'ottima resistenza all'interfaccia. D'altro canto, degli studi hanno dimostrato che la presenza di una resistenza all'interfaccia nel PTL è responsabile del maggior consumo di energia elettrica dell'elettrolizzatore e, di conseguenza, del suo maggior costo. Anche le piastre bipolari, realizzate in titanio e collegate agli elettrodi, posseggono degli strati protettivi di rivestimento realizzati in platino (lato anodo) e oro (lato catodo). Si rende quindi necessario sostituire il titanio e i rivestimenti con materiali meno costosi;

4. RIPROGETTAZIONE DELLA MEMBRANA RIVESTITA CON CATALIZZATORE: per le membrane rivestite con un catalizzatore, la strategia prevede due differenti approcci. Un approccio iniziale potrebbe essere quello di migliorare la gestione nel processo di fabbricazione del componente rendendo la filiera di produzione delle membrane e dei catalizzatori più affidabile e implementando inoltre il controllo qualità; contemporaneamente, un secondo approccio prevede di ridurre la quantità di catalizzatori utilizzati andando a reingegnerizzare la produzione degli elettrodi sulla base delle membrane in uso.

In sostanza, il progresso tecnologico necessario alla riduzione dei costi degli elettrolizzatori PEM prevede:

- SOSTITUZIONE DELLE MEMBRANE SPESSE;
- RIDUZIONE DELLA QUANTITÀ DI CATALIZZATORI UTILIZZATI DOPO AVER REINGEGNERIZZATO LA PRODUZIONE DEGLI ELETTRODI;
- SOSTITUZIONE DI RIVESTIMENTI COSTOSI NEL PTL;
- SVILUPPO DI NUOVI CONCETTI PER LA RICOMBINAZIONE DEI CATALIZZATORI UTILIZZATI.

	CHALLENGE	BENEFIT
1. Mitigate membrane poisoning/deactivation by foreign elements from components and system	Easy	Medium
2. Design, create, and integrate forms of recombination catalysts for gas permeation (crossover)	Easy	Medium
3. Increase catalyst utilisation of anode and cathode catalysts	Moderate	High
4. Identify and reduce interface resistances from catalyst layer to PTLs	Moderate	Medium
5. Reduce the ohmic losses and gas permeation of PFSA membranes	Difficult	High
6. Improve kinetics for oxygen evolution using iridium-free catalysts and maintain stability comparable to iridium SoA	Difficult	High
7. Eliminate mechanical degradation of catalyst layers (delamination, dissolution)	Difficult	Medium
8. Create noble metal free protective layers for PTLs	Difficult	High
9. Create titanium free PTLs	Difficult	High

Fig.38- Interventi proposti per migliorare le prestazioni degli elettrolizzatori PEM. [18]

3.3-Confronto delle prestazioni degli elettrolizzatori PEM ed Alcalini

Come già spiegato nel precedente capitolo, gli elettrolizzatori PEM ed alcalini sono gli unici due tipi di elettrolizzatori ad essere disponibili sul mercato. In virtù dei componenti e materiali catalizzatori utilizzati, si può affermare che la tecnologia alcalina ha un costo inferiore rispetto alla PEM. Per quanto riguarda le prestazioni, per entrambe le tipologie di elettrolizzatore, possono essere considerati i dati tecnici forniti dalle case costruttrici in relazione ad alcuni modelli commercialmente disponibili. Si riportano di seguito le specifiche tecniche di un elettrolizzatore alcalino e PEM in commercio:

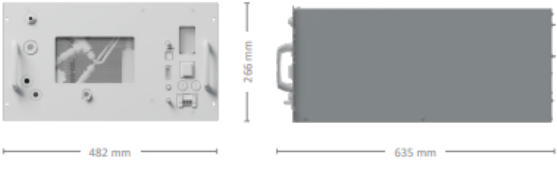
Specifications		Enapter AEM Electrolyser EL 4.0
		
Production rate	500 NL/h, 1.0785 kg/24h	
Hydrogen output purity	35 bar: 99.9% (1000 – 1500 ppm H ₂ O) 8 bar: > 7000 – 9000 ppm H ₂ O	
Output pressure	Up to 35 barg	
Nominal power consumption per Nm³ of H₂ produced	4.8 kWh/Nm ³ , beginning of life	
Operative power consumption	2.4 kW, beginning of life	
Peak power consumption	3 kW	
Max heat dissipation	1 kW	
Power supply	200 – 240 V(AC), 50/60 Hz	
Maximum water input conductivity	20 µS/cm at 25 °C	
Water consumption	~ 400 mL/h	
Water input pressure range	1 – 4 barg	
Ambient operative temperature range	5 °C – 45 °C	
Ambient operative humidity range	Up to 95% Rh, non-condensing	
IP rating	IP 20	
Dimensions	W: 482 mm × D: 635 mm × H: 266 mm	
Weight	41 kg	
Space inside cabinet	6 U	
Control and monitoring	Fully automatic with Enapter's EMS via 2.4 GHz Wi-Fi and Bluetooth, Modbus TCP over Ethernet	
Conformity	CE mark according to the machine directive 2006/42/CE UKCA mark according to Supply Machinery (Safety) Regulations 2008	

Fig.39- Caratteristiche dell'elettrolizzatore alcalino EL 4.0. [22]

FEATURES

	HyLYZER® - 200	HyLYZER® - 250
Technology	PEM	
Hydrogen production	200 Nm ³ /h (431 kg/day)	250 Nm ³ /h (539 kg/day)
H ₂ delivery pressure	30 bar _g (435 psig) without a compressor	
H ₂ quality max impurities	99.998% O ₂ < 2 ppm, N ₂ < 12 ppm (higher purities optional); Atm. Dew point: -75°C	

cummins.com/hydrogen

TECHNICAL SPECIFICATIONS

	HyLYZER® - 200	HyLYZER® - 250
Operating range	5-100%	
DC power consumption at stack	40 to 48 kWh/kg (3.6 to 4.3 kWh/Nm ³)	
System specific consumption*	≤ 55 kWh/kg	
Utilities required to operate the plant	Electrical power, potable water, nitrogen for purging requirements	
Rectifier specifications	6 to 36kV± 10% - 50/60 Hz - 1.4 MVA 97% efficiency	6 to 36kV± 10% - 50/60 Hz - 1.7 MVA 97% efficiency
Auxiliary installed power	125 kVA	
Potable water consumption	Scope of supply includes a water treatment plant with reverse osmosis that requires 1.2 to 1.5 L/Nm ³ [13 to 17 L/kg of H ₂] to produce 0.8 L/Nm ³ of demin water for the electrolysis process	
Total footprint (including maintenance area)	18 m x 11 m (~ 198 m ²)	
Product setup	Outdoor (40ft + 20ft ISO container)	
Installation environment	Outdoors -20°C to 40°C / -4°F to 104°F	

Fig.40- Caratteristiche elettrolizzatore PEM HyLYZER. [23]

Va notato che i dati di portata forniti vengono espressi in Nm³/h, ovvero m³/h di idrogeno prodotti in condizioni normali (0 °C e pressione pari a 1 atm); per facilitare il confronto, conoscendo la densità dell'idrogeno in condizioni normali (0.0899 kg/Nm³), si può ricavare la portata in kg/s come:

$$\text{portata} \times \text{densità} \rightarrow \left[\frac{\text{Nm}^3}{\text{h}} \right] * \frac{1}{3600} * \rho = \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

A titolo di esempio si riporta il calcolo della portata di idrogeno prodotta da un elettrolizzatore PEM HyLYZER-200:

$$\frac{200}{3600} * 0.0899 = 4.94 * 10^{-3} \frac{kg}{s}$$

Nota la portata di idrogeno prodotta e la potenza elettrica ingresso, ricavata dalle schede tecniche, si può passare al calcolo dell'efficienza dell'elettrolizzatore dal punto di vista della produzione e del consumo:

$$\eta = \frac{\dot{m}_{H_2} * HHV}{P_{el}} \quad (19)$$

dove il “High Heating Value” HHV è il potere calorifico superiore dell'idrogeno che equivale a $1.418 \cdot 10^7$ [J/kg], e P_{el} è la potenza elettrica in ingresso all'elettrolizzatore misurata in Watt.

A questo punto, prendendo in considerazione diversi modelli di elettrolizzatori PEM ed alcalini, e basandosi sui dati tecnici delle case costruttrici, si possono confrontare le prestazioni di queste due tecnologie:

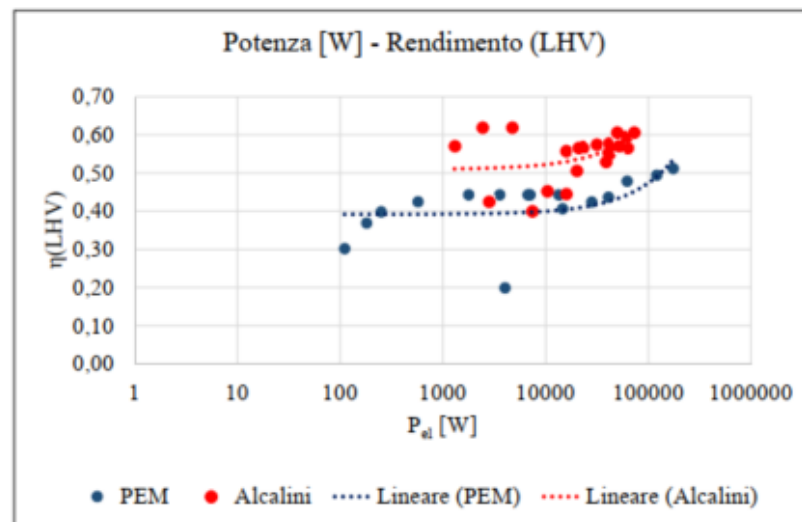


Fig.41- Andamento dell'efficienza degli elettrolizzatori in funzione della potenza elettrica in ingresso. [6]

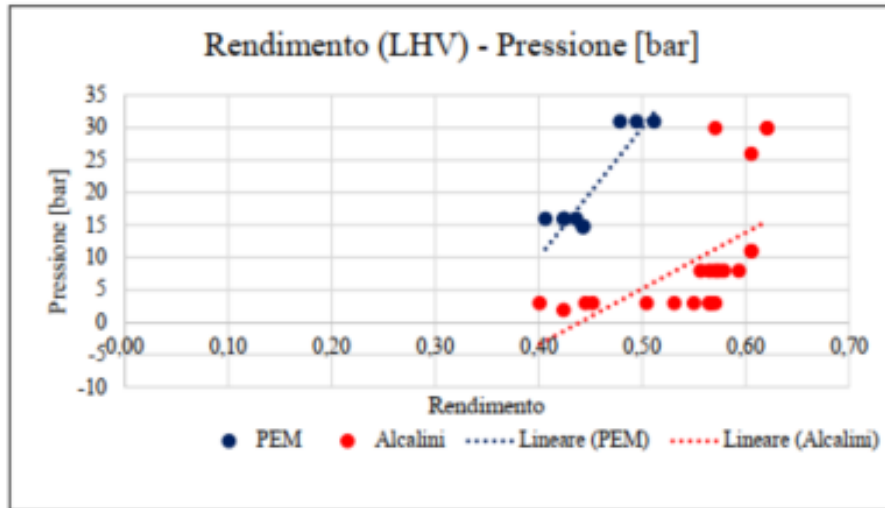


Fig.42- Confronto tra pressione e rendimento per vari modelli di elettrolizzatore. [6]

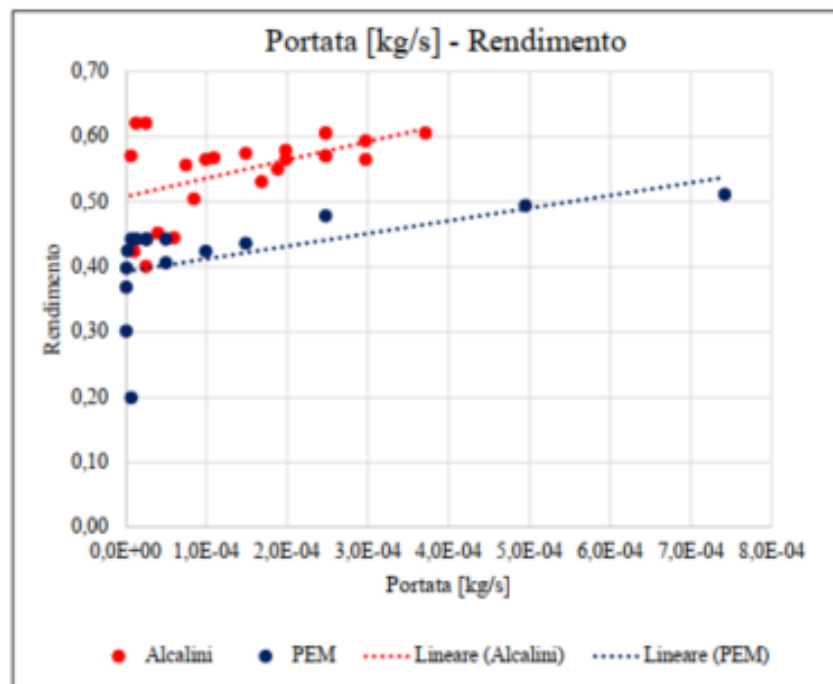


Fig.43- Andamento del rendimento in funzione della portata di idrogeno. [6]

In base ai grafici sopra riportati, è evidente come le prestazioni degli elettrolizzatori alcalini superino di gran lunga quelle degli elettrolizzatori PEM, sia al livello di efficienza sia al livello di portata prodotta. Dall'analisi economica condotta in precedenza, emerge anche un minor costo della tecnologia alcalina rispetto alla PEM; questo giustifica la maggior presenza e il più alto livello di maturità tecnologica degli elettrolizzatori alcalini. Con ciò, e con il fatto che l'Università Politecnica Delle Marche (UNIVPM) installerà un sistema integrato idrogeno presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche (DIISM) dove sarà presente un elettrolizzatore alcalino da 23 kW (per maggiori dettagli si riporta al sottocapitolo 4.1) è giustificata la scelta in questo lavoro di tesi di realizzare un modello di un elettrolizzatore alcalino.

CAPITOLO 4

DETERMINAZIONE DI UN MODELLO FISICO PER UN ELETTROLIZZATORE ALCALINO

4.1-La scelta di un elettrolizzatore alcalino e il ruolo all'interno del DIISM

All'interno del Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche (DIISM) dell'Università Politecnica Delle Marche è stato installato un elettrolizzatore alcalino, il quale verrà allacciato ad un serbatoio per lo stoccaggio di idrogeno e ad una fuel-cell per formare un sistema idrogeno integrato. Questo tipo di sistema *Power-to-Power* verrà utilizzato in futuro per dare maggiore flessibilità alla rete elettrica in quanto permette di stoccare energia e di rilasciarla nel momento in cui la domanda supera la produzione.



Fig.44- Elettrolizzatore alcalino installato nel DIISM.



Fig.45- Elettrolizzatore alcalino installato nel DIISM.

L'elettrolizzatore è stato installato dall'azienda Erre Due S.p.A. ed il modello è Mercury Expert G6 che possiede le seguenti caratteristiche:

- Soluzione elettrolitica contenente il 20% in peso di soda caustica (NaOH)
- Potenza elettrica in ingresso: 23 kW
- Corrente nominale: 40 A
- Portata massima di idrogeno: 4 Nm³/h
- Pressione di uscita idrogeno: 4 bar
- Purezza idrogeno prodotto: 99.3-99.8 %
- Portata massima ossigeno: 2 Nm³/h
- Pressione di uscita ossigeno: 4 bar
- Purezza ossigeno prodotto: 98.5-99.5 %

I numerosi vantaggi offerti dalla tecnologia alcalina e il loro ridotto costo rispetto alla tecnologia PEM, in relazione anche al ruolo che questo tipo di elettrolizzatore avrà all'interno del dipartimento, giustificano la scelta di questo lavoro di tesi di eseguire, mediante l'utilizzo di Python, la modellazione di un elettrolizzatore alcalino.

Sfortunatamente, data la mancata presenza allo stato attuale del serbatoio di stoccaggio e della fuel-cell, l'impianto non è operativo; questo giustifica l'utilizzo in questo lavoro di tesi di dati sperimentali ricavati da letteratura per modellare l'elettrolizzatore. Tuttavia, il modello sviluppato in Python verrà successivamente testato e validato con i dati sperimentali del sistema idrogeno integrato del DIISM.

4.2-Determinazione del modello fisico

Prima di procedere alla determinazione del modello che descrive il comportamento di un elettrolizzatore alcalino, bisogna distinguere i due tipi di funzionamento. Un elettrolizzatore, infatti, può operare in condizioni statiche o dinamiche. La prima condizione riguarda il funzionamento dell'elettrolizzatore in condizioni statiche di esercizio, ovvero, la corrente elettrica che fluisce all'interno del sistema è costante per cui, ad un certo valore di corrente in ingresso corrisponderà un determinato valore di tensione di cella (differenza di potenziale tra i due elettrodi della cella elettrolitica). La seconda condizione riguarda il funzionamento dell'elettrolizzatore in condizioni dinamiche di esercizio, ovvero la corrente che fluisce all'interno del sistema varia continuamente nel tempo; ciò accade, ad esempio, quando l'elettrolizzatore è collegato a fonti aleatorie e non programmabili, ossia fonti rinnovabili.

La curva caratteristica che descrive le condizioni operative di un elettrolizzatore è detta *curva di polarizzazione*, la quale indica come varia la tensione della cella elettrolitica in funzione della corrente di alimentazione in ingresso al sistema.

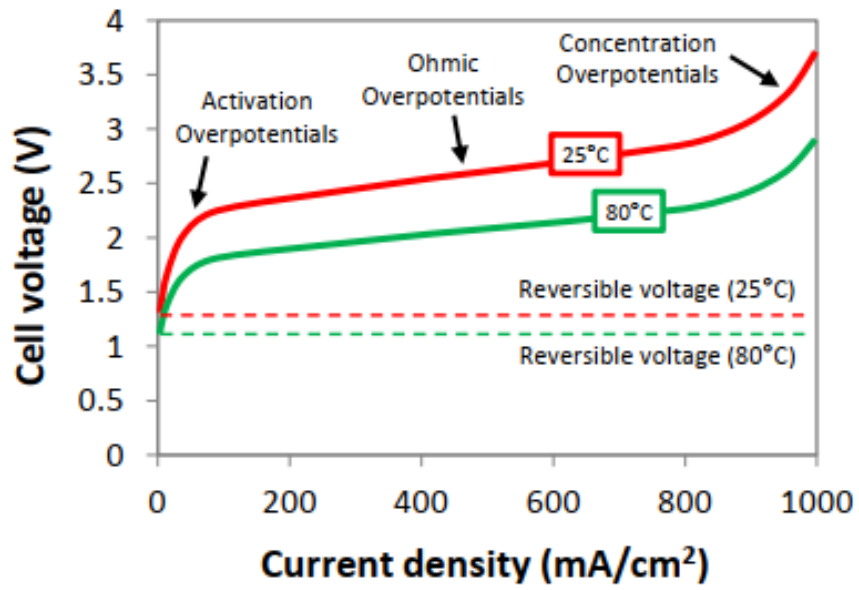


Fig.46- Curva di polarizzazione di un elettrolizzatore alcalino in condizioni statiche di esercizio.
[24]

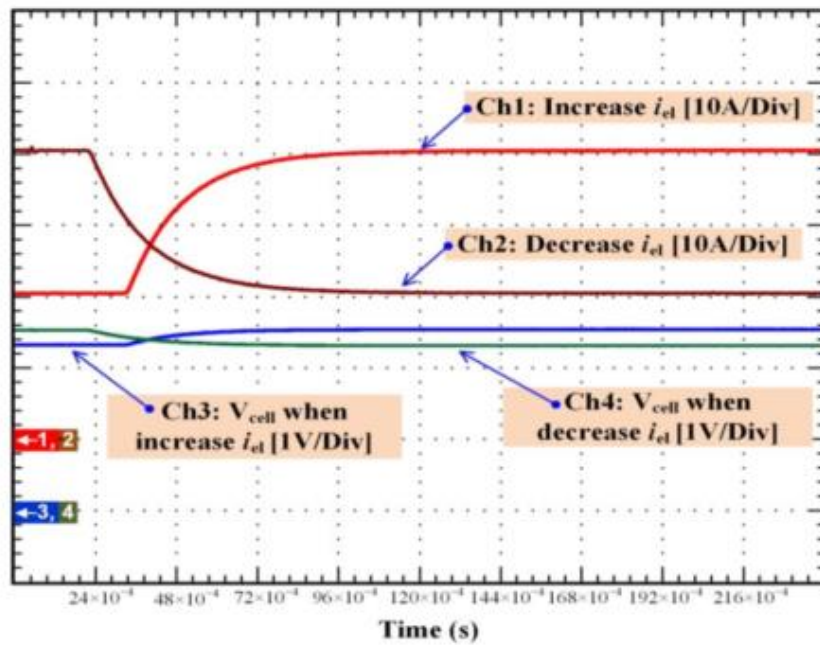


Fig.47- Curve di polarizzazione di un elettrolizzatore alcalino in condizioni dinamiche di esercizio.
[9]

Il test dinamico viene effettuato con un incremento di corrente da 20 a 40 A e con un successivo decremento da 40 a 20 A.

In questo lavoro di tesi, essendo l'elettrolizzatore alcalino collegato alla rete elettrica, ci si è focalizzati sulla sua modellazione in condizioni statiche di esercizio.

Come si nota in Figura 46, la curva di polarizzazione è influenzata da quattro parametri fondamentali: tensione reversibile, sovratensione di attivazione, sovratensione ohmica e sovratensione di concentrazione. Di seguito si andrà a spiegare il significato di ognuno di essi:

- **TENSIONE REVERSIBILE:** corrisponde alla tensione minima richiesta per far avvenire la reazione di elettrolisi;
- **SOVRATENSIONE:** per definizione, la sovratensione, è la differenza di potenziale tra il potenziale di riduzione di una semi-reazione, determinato termodinamicamente, e il potenziale alla quale la semi-reazione effettivamente avviene [25]. In una cella elettrolitica, l'esistenza della sovratensione implica che la cella sta richiedendo più energia di quella che ci si aspetta dal punto di vista termodinamico per far procedere la reazione stessa. Questo eccesso di energia, richiesto dalla cella, viene dissipato sotto forma di calore e la sua entità dipende dalle caratteristiche della cella elettrolitica e dalle condizioni operative. Per comprendere meglio il significato di questo fenomeno si può immaginare che l'anodo della cella elettrolitica abbia una maggiore carica positiva e, di conseguenza, necessita di più energia di quella termodinamicamente necessaria; in altre parole, è come se il catodo della cella elettrolitica avesse una maggiore carica negativa e, di conseguenza, necessita di più energia di quella termodinamicamente necessaria. Maggiore è la densità di corrente, maggiore è l'entità della sovratensione. L'origine della sovratensione, ovvero di questa maggior richiesta di energia da parte del sistema, è da ricercare nella necessità di superare la barriera di attivazione per dare inizio alla reazione di elettrolisi e a tutta una serie di resistenze, all'interno del sistema che vanno vinte per far procedere correttamente la reazione stessa. Questo eccesso di energia viene fornito in ingresso sotto forma di una maggior corrente in alimentazione, il che implica che l'elettrolizzatore sta consumando più energia elettrica. Il problema della sovratensione è che in assenza di un surplus di energia all'ingresso la densità di

corrente sarebbe troppo bassa a causa delle resistenze e, di conseguenza, la produzione d'idrogeno si ridurrebbe drasticamente; infatti, non si avrebbe l'attivazione della reazione di elettrolisi e la curva di polarizzazione sarebbe costituita solo dal suo tratto iniziale.

Dal punto di vista della produzione d'idrogeno, il surplus di energia richiesto dal sistema è una perdita, in quanto rappresenta un eccesso di energia che non è destinato ad aumentare la capacità di produzione dell'elettrolizzatore ma, bensì, a garantirne il corretto funzionamento.

- **SOVRATENSIONE DI ATTIVAZIONE:** è legata all'energia necessaria per superare la barriera di attivazione della reazione e dare inizio al trasferimento di elettroni. Il suo valore dipende dalla densità di corrente, dalla temperatura e dalla concentrazione di ioni OH^- , la quale, potrebbe essere influenzata dalla presenza di bolle di gas.

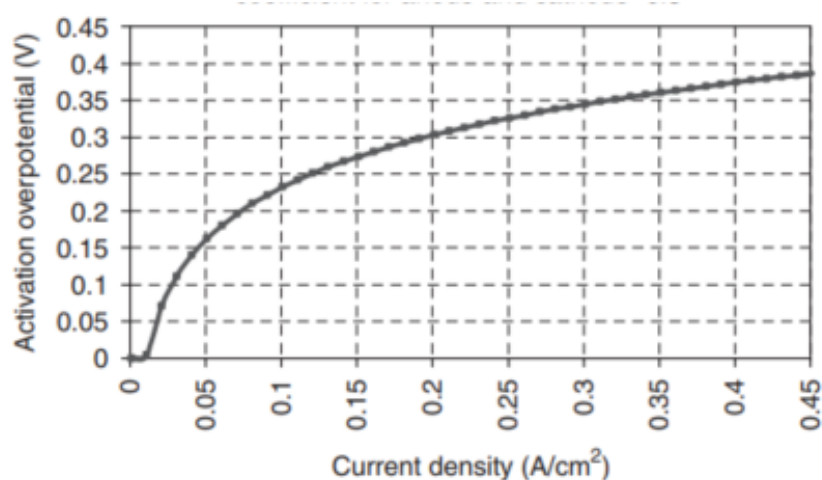


Fig.48- Sovratensione di attivazione in funzione della densità di corrente, alla temperatura di 75 °C. [26]

- **SOVRATENSIONE OHMICA:** è dovuta alla presenza, all'interno del sistema, di una serie di resistenze che, a loro volta, dipendono da: i) conducibilità elettrica degli elettrodi, ii) conducibilità specifica dell'elettrolita, iii) distanza tra gli elettrodi della cella, iv) formazione di bolle di gas che coprono una parte della superficie degli

elettrodi andando a ridurre l'area attiva che partecipa alla reazione. La sovratensione ohmica varia con la temperatura e con la frazione di bolle di gas che si formano sulla superficie degli elettrodi. La resistenza degli elettrodi aumenta leggermente a causa della formazione di idruri metallici in seguito alla reazione tra l'idrogeno molecolare e il Nickel contenuto negli elettrodi stessi. La produzione di gas aumenta all'aumentare della densità di corrente, incrementando quindi la frazione vuota di gas all'interno dell'elettrolita, a causa della presenza di un numero maggiore di bolle. Questo incremento porta ad un aumento della resistenza dell'elettrolita e quindi ad un aumento ulteriore della tensione di cella. Il fenomeno viene chiamato *"bubble voltage-loss"* e può essere osservato in Figura 49.

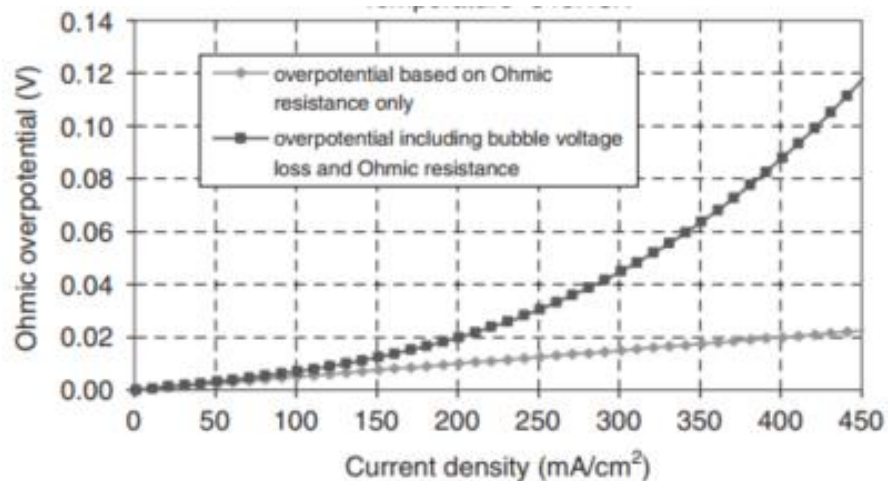


Fig.49- Sovratensione ohmica. La curva chiara rappresenta la sovratensione dovuta solo alla resistenza dei componenti del sistema mentre, la curva scura, considera anche la resistenza dovuta al fenomeno di *"bubble voltage loss"*. [26]

- **SOVRATENSIONE DI CONCENTRAZIONE:** è dovuta a diversi fenomeni che includono l'esaurimento dei portatori di carica sulla superficie degli elettrodi [25]. La formazione di bolle di gas, che ricoprono parte della superficie degli elettrodi stessi rappresenta un ostacolo al trasferimento di cariche e rientra in una particolare tipologia di sovratensione di concentrazione chiamato *"bubble overpotential"*.

In Figura 46 si può notare, inoltre, come la curva di polarizzazione varia al variare della temperatura; infatti, la curva caratteristica di un elettrolizzatore si sposta in seguito ad una variazione della temperatura e della pressione operativa. All'aumentare della temperatura, la curva di polarizzazione si abbassa e, di conseguenza, viene richiesta meno energia per far procedere la reazione di elettrolisi. Questo accade perché ad un aumento della temperatura corrisponde una riduzione dell'entalpia libera di reazione e un aumento della conducibilità ionica dell'elettrolita e della cinetica di reazione.

Inoltre, all'aumentare della temperatura diminuisce la tensione minima richiesta per far avvenire la reazione, ovvero la tensione reversibile. Tutto ciò, porta ad un abbassamento della curva di polarizzazione.

All'aumentare della pressione invece la curva di polarizzazione trasla verso l'alto e di conseguenza il sistema richiede più energia per far procedere la reazione. Il motivo è da ricercare nel fatto che generalmente un aumento di pressione porta ad un incremento della tensione reversibile e ad una diminuzione delle sovratensioni. Tuttavia, mentre nella zona ad alta densità di corrente un aumento della pressione porta ad una diminuzione della tensione di cella, nella zona a basse densità di corrente l'aumento della tensione reversibile è maggiore della diminuzione delle sovratensioni, determinando quindi globalmente la traslazione verso l'alto della curva di polarizzazione all'aumentare della pressione di esercizio.

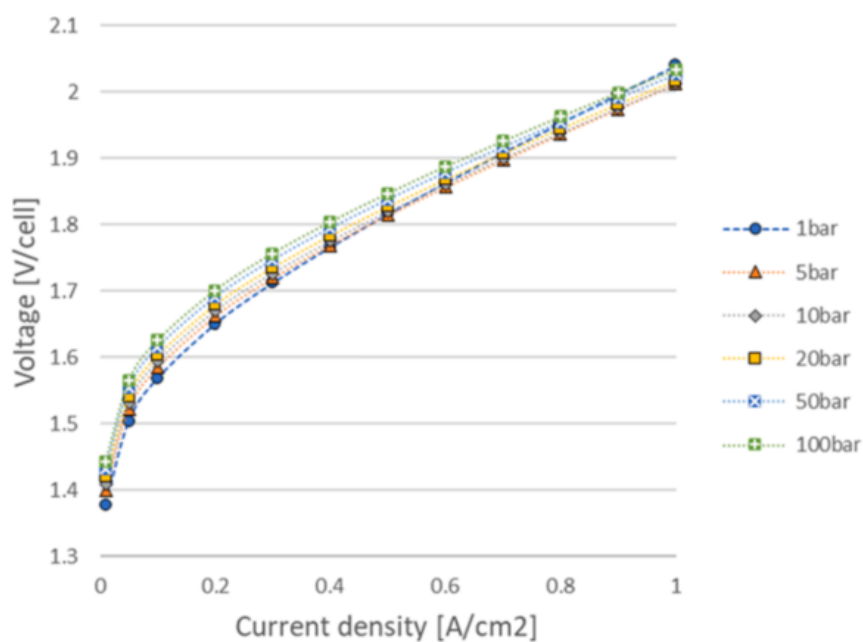


Fig.50- Curve di polarizzazione al variare della pressione operativa. [27]

Tab.7- Valori di tensione reversibile al variare della temperatura e della pressione. [27]

Pressure (bar)	Temperature (°C)				
	40	50	60	70	80
1	1.227	1.211	1.195	1.178	1.159
5	1.262	1.248	1.233	1.219	1.204
10	1.275	1.262	1.248	1.234	1.220
20	1.289	1.276	1.262	1.249	1.236
50	1.308	1.295	1.282	1.270	1.257
100	1.322	1.309	1.297	1.285	1.273

Prendendo in considerazione tutti i parametri che influenzano la curva di polarizzazione, si può esprimere la tensione di cella (V_{cell}) di un elettrolizzatore alcalino nella sua forma generale, come:

$$V_{cell} = V_{rev} + \eta_{ohm} + \eta_{act,a} + \eta_{act,c} \quad (20)$$

dove V_{rev} (V) è la tensione reversibile, η_{ohm} (V) è il sovravoltaggio ohmico, mentre $\eta_{act,a}$ e $\eta_{act,c}$ rappresentano rispettivamente la sovratensione di attivazione all'anodo e al catodo. [9]

A questo punto, per la modellazione dell'elettrolizzatore, possono essere utilizzati modelli semi-empirici o empirici. I primi rappresentano dei metodi di trattazione che, pur basandosi su leggi e procedure teoriche, utilizzano anche per semplicità, o per l'impossibilità di eseguire una deduzione rigorosa, ipotesi e parametrizzazioni suggeriti direttamente da dati sperimentali; i secondi invece, si basano puramente sull'osservazione di dati sperimentali.

MODELLAZIONE SEMI-EMPIRICA

Sono state sviluppate diverse equazioni semi-empiriche per gli elettrolizzatori alcalini; tuttavia, quella maggiormente utilizzata è stata descritta da Ø. Ulleberg che combina gli effetti termodinamici, cinetici e resistivi dell'elettrolizzatore. Nella sua forma elementare l'equazione viene espressa come:

$$V_{cell} = V_{rev} + r * \left(\frac{i_{el}}{A_{elec}} \right) + s * \log \left[t * \left(\frac{i_{el}}{A_{elec}} \right) + 1 \right] \quad (21)$$

dove V_{rev} (V) è la tensione reversibile, il secondo termine rappresenta la sovratensione ohmica definito dal suo parametro r ($\Omega \cdot m^2$), mentre il terzo termine rappresenta la sovratensione di attivazione definito dai parametri s (V) e t (m^2/A).

La corrente in ingresso all'elettrolizzatore è rappresentata da i_{el} (A), mentre A_{elec} (m^2) rappresenta l'area dell'elettrodo. Quindi, il termine $\left(\frac{i_{el}}{A_{elec}} \right)$ definisce la densità di corrente in ingresso, espressa in A/m^2 , che verrà rappresentata da qui in avanti con la lettera j .

Come già citato in precedenza, le prestazioni di un elettrolizzatore alcalino sono fortemente influenzate dalla temperatura operativa; infatti, i parametri r e t dipendono dalla temperatura, mentre il parametro s viene solitamente considerato costante.

$$r = r_1 + r_2 * T \quad (22)$$

$$t = t_1 + \left(\frac{t_2}{T} \right) + \left(\frac{t_3}{T^2} \right) \quad (23)$$

dove T ($^{\circ}C$) è la temperatura, r_1 ($\Omega \cdot m^2$) e r_2 ($\Omega \cdot m^2 / ^{\circ}C$) riflettono le perdite ohmiche, t_1 (m^2/A), t_2 ($m^2 \cdot ^{\circ}C/A$) e t_3 ($m^2 \cdot ^{\circ}C^2/A$) sono legati alla sovratensione di attivazione. A questo punto, l'Eq. 21 si modifica come segue:

$$V_{cell} = V_{rev} + (r_1 + r_2 * T) * j + s * \log \left[\left(t_1 + \left(\frac{t_2}{T} \right) + \left(\frac{t_3}{T^2} \right) \right) * j + 1 \right] \quad (24)$$

Il modello matematico proposto dall'Eq. 24 considera la temperatura come unico parametro variabile all'interno dell'elettrolizzatore. In realtà, come già descritto in precedenza, anche la pressione influenza le prestazioni del sistema. Per tenerne conto, l'Eq. 24 si modifica come segue:

$$V_{cell} = V_{rev} + [(r_1 + \delta_1) + r_2 * T + \delta_2 * P] * j + s * \log\left[\left(t_1 + \left(\frac{t_2}{T}\right) + \left(\frac{t_3}{T^2}\right)\right) * j + 1\right]$$

(25)

L'Eq. 25 proposta introduce due nuovi parametri empirici, ovvero δ_1 ($\Omega * m^2$) e δ_2 ($\Omega * m^2 / bar$), che sono legati alla variazione lineare della sovratensione ohmica. [9]

In realtà, è stato dimostrato che anche la distanza elettrodo- diaframma e la concentrazione molare dell'elettrolita hanno un'influenza significativa sulle prestazioni di un elettrolizzatore alcalino. Infatti, al diminuire della distanza elettrodo-diaframma la curva di polarizzazione trasla verso il basso in quanto è presente meno elettrolita a separare i due elettrodi e, di conseguenza, la conducibilità globale del sistema aumenta richiedendo meno energia per far avvenire la reazione.

Ovviamente, la distanza non può essere ridotta indefinitamente; infatti, per valori molto bassi (< 1 mm), la frazione di bolle formatesi diventa così alta da portare ad un aumento della resistenza dell'elettrolita e quindi ad un aumento dell'energia necessaria alla reazione.

Per quanto riguarda la concentrazione molare dell'elettrolita, un suo aumento porta ad un abbassamento della curva di polarizzazione (meno energia richiesta) in quanto aumenta la concentrazione molare degli ioni OH^- necessari a far procedere la reazione. Anche in questo caso la concentrazione dell'elettrolita non può essere aumentata indefinitamente in quanto questo porterebbe ad una presenza eccessiva di ioni che conducono a problemi di trasferimento di carica.

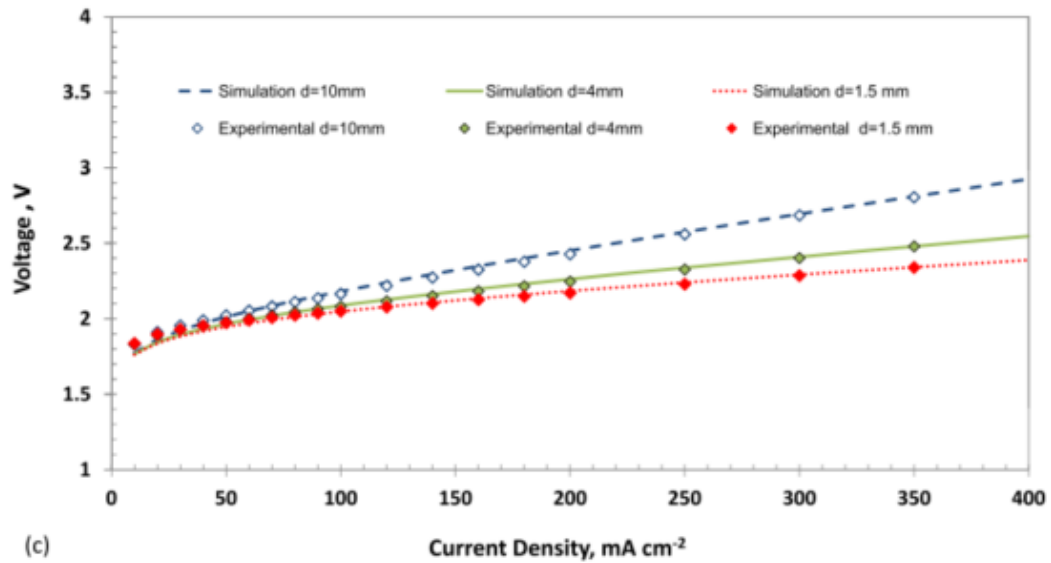


Fig.51- Influenza della distanza elettrodo-diaframma sulla curva di polarizzazione a 50 °C e con concentrazione molare dell'elettrolita pari al 32% in peso di KOH. [28]

È possibile determinare un valore ottimale della distanza-elettrodo diaframma, attraverso l'equazione proposta da Nagai [24]:

$$d_{opt} = \left(\frac{1}{2}\right) * \left(1.271 * \left(\frac{R*L}{F*p}\right) * \left(\frac{T}{u_{gas}} * i\right)\right) \quad (26)$$

dove T (K) è la temperatura, L (mm) è l'altezza dell'elettrodo, p (Pa) è la pressione, F (C/mol) è la costante di Faraday, R (J/molK) è la costante universale dei gas, i (A/m²) è la densità di corrente e u_{gas} (m/s) è la velocità di formazione delle bolle di gas. Si noti che l'equazione di Nagai fornisce la distanza ottimale tra i due elettrodi della cella per cui, dividendo questa per due, si ottiene poi la distanza ottimale elettrodo-membrana; ciò spiega la presenza del termine ½ davanti l'equazione. [24]

Allo stesso modo, si può visualizzare l'influenza della concentrazione molare dell'elettrolita in Figura 52:

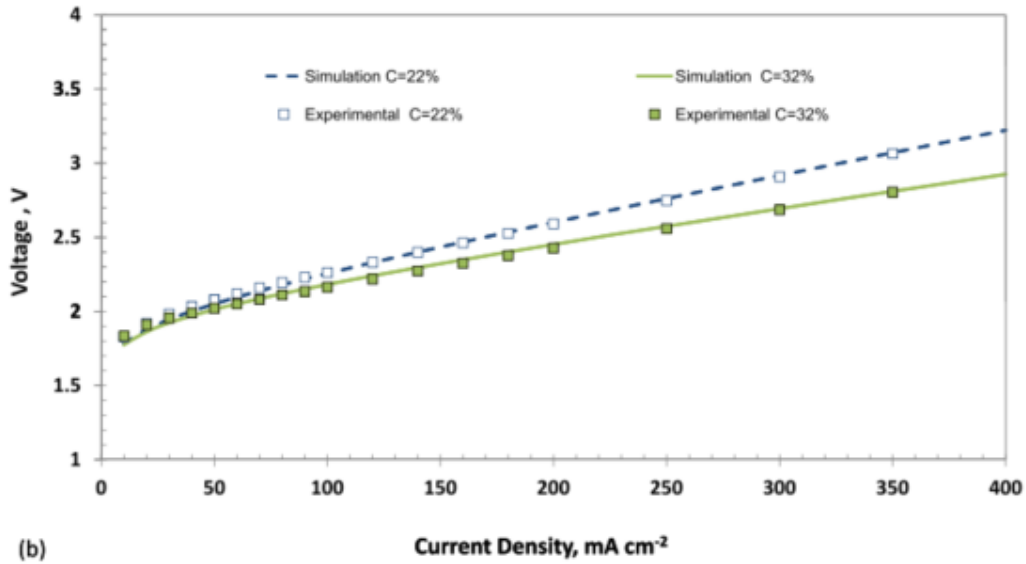


Fig.52- Influenza della concentrazione molare dell'elettrolita sulla curva di polarizzazione, a 50 °C e con distanza elettrodo-diaframma pari a 10 mm. [28]

A questo punto, tenendo conto dell'influenza dei due parametri appena citati, l'Eq. 25 si modifica come segue:

$$V_{cell} = V_{rev} + [(r_1 + p_1 + q_1) + r_2 * T + p_2 * M + p_3 * M^2 + q_2 * d] * j + s * \log \left[\left(t_1 + \left(\frac{t_2}{T} \right) + \left(\frac{t_3}{T^2} \right) \right) * j + 1 \right] \quad (27)$$

dove p_1 ($\Omega \cdot m^2$), p_2 ($\Omega \cdot m^2 \cdot L/mol$) e p_3 ($\Omega \cdot m^2 \cdot L^2/mol^2$) rappresentano le perdite ohmiche dovute alla concentrazione molare dell'elettrolita, q_1 ($\Omega \cdot m^2$) e q_2 ($\Omega \cdot m^2/mm$) rappresentano le perdite dovute alla distanza elettrodo-diaframma [9].

L'Eq. 24 costituisce il modello matematico a 6 parametri ($r_1, r_2, s, t_1, t_2, t_3$) con il quale si può modellare il comportamento dell'elettrolizzatore, tenendo conto del solo effetto della

temperatura sulle sue prestazioni. L'Eq. 27 invece rappresenta il modello matematico a 11 parametri ($r_1, p_1, q_1, r_2, p_2, p_3, q_2, s, t_1, t_2, t_3$) con il quale si tiene conto di tutto ciò che accade all'interno del sistema. Per determinare i parametri delle equazioni, viene utilizzato un metodo di regressione lineare basato sul metodo dei minimi quadrati. I ricercatori hanno dimostrato che i modelli matematici appena descritti sono estremamente accurati, infatti, l'errore risultante dal confronto con i dati sperimentali è inferiore allo 0.8%. [9]

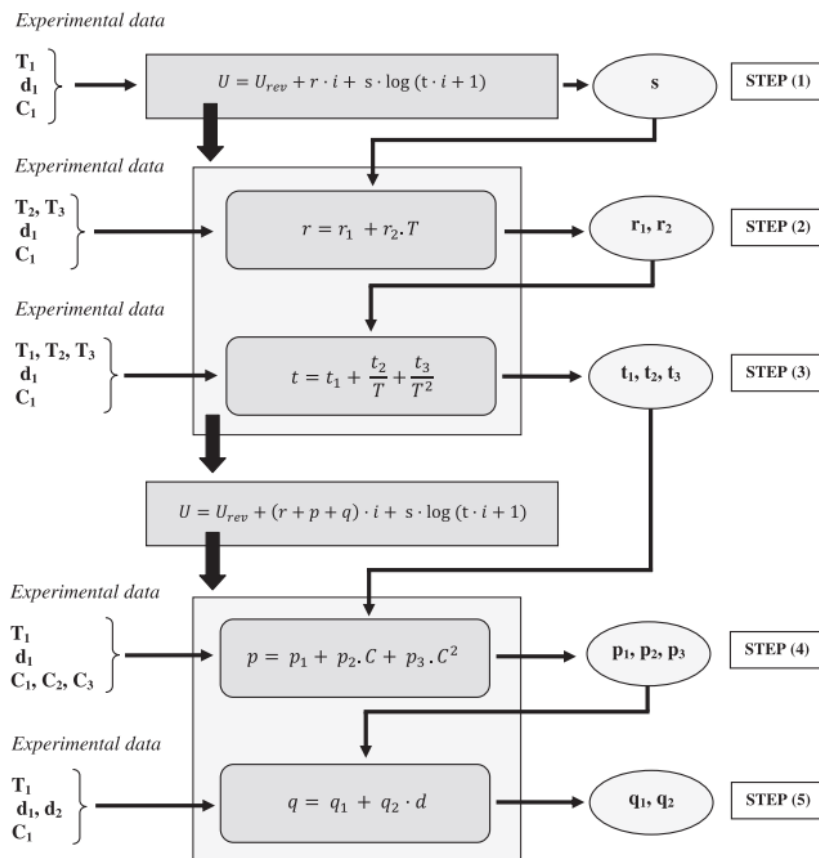


Fig.53- Procedura iterativa per la determinazione degli 11 parametri. [28]

A questo punto, considerando che tutte le celle dell'elettrolizzatore hanno lo stesso comportamento e le stesse prestazioni, la tensione totale alla quale il sistema opera sarà pari alla tensione di una singola cella moltiplicata per il numero di celle che compongono lo stack:

$$V_{el} = V_{cell} * N_{cell} \quad (28)$$

dove N_{cell} è il numero di celle che compongono lo stack.

Si noti, che il modello semi-empirico appena descritto è un modello di carattere generale e vale, cioè, per qualsiasi tipo di elettrolizzatore alcalino. Tuttavia, al variare delle condizioni operative varieranno i risultati ottenuti.

MODELLAZIONE EMPIRICA

Nella modellazione empirica, la tensione di cella viene determinata considerando l'effetto resistivo dei componenti del sistema e quindi sarà uguale alla somma di una serie di resistenze:

$$V_{cell} = V_{rev} + (R_a + R_c + R_{ele} + R_{mem}) * i_{el} + \eta_{act,a} + \eta_{act,c} \quad (29)$$

dove V_{rev} (V) è la tensione reversibile, R_a (Ω) e R_c (Ω) sono le resistenze legate rispettivamente alla conducibilità dell'anodo e del catodo, R_{ele} (Ω) rappresenta le perdite ohmiche dovute alla conduttività dell'elettrolita, R_{mem} (Ω) è la resistenza ohmica della membrana, $\eta_{act,a}$ (V) e $\eta_{act,c}$ (V) sono le sovratensioni di attivazione all'anodo e al catodo.

Di seguito si andranno a determinare i singoli termini dell'equazione.

TENSIONE REVERSIBILE

Il valore del potenziale reversibile è direttamente legato all'energia libera di Gibbs ΔG (J/mol) il cui valore è determinato dall'equazione seguente:

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S \quad (30)$$

dove ΔH (J/mol) è la variazione di entalpia, ΔS (J/mol*K) è la variazione di entropia, mentre T (K) è la temperatura. A questo punto si può determinare la tensione reversibile come:

$$V_{rev} = \frac{\Delta G}{n * F} = \frac{\Delta H - T * \Delta S}{n * F} \quad (31)$$

dove n è il numero di elettroni scambiati nella reazione di elettrolisi e F (C/mol) è la costante di Faraday pari a 96.485 C/mol. La variazione di entalpia è, a sua volta, legata alla tensione termoneutra V_{th} dalla seguente espressione:

$$V_{th} = \frac{\Delta H}{n * F} \quad (32)$$

Per chiarire il concetto di tensione termoneutra bisogna dapprima specificare che, al livello fisico, l'energia libera di Gibbs ΔG rappresenta la tensione reversibile, mentre il termine $T * \Delta S$ rappresenta il potenziale legato all'assorbimento di calore durante la reazione. La somma di questi due termini corrisponde a ΔH che rappresenta, al livello fisico, la tensione termoneutra. Quindi, nell'elettrolisi, la tensione di cella è maggiore di quella reversibile e la differenza viene convertita in calore. Essendo la reazione endotermica, si avrà assorbimento di calore fino a che la somma della tensione reversibile (ΔG) e della tensione legata all'assorbimento termico ($T * \Delta S$) eccede la tensione termoneutra (ΔH). Al di sotto di questo livello di tensione, tutto il calore generato dalla sovratensione e dalle perdite ohmiche viene utilizzato dalla reazione di elettrolisi e non si ha generazione o assorbimento di calore dal sistema o verso il sistema stesso. In questa condizione di equilibrio, la tensione è chiamata "tensione termoneutra" al di sotto della quale tutta l'energia elettrica che fluisce nell'elettrolizzatore viene convertita in energia termica per la produzione d'idrogeno. [29]

Al di sopra di questo livello di tensione, la reazione di elettrolisi diventa esotermica e deve essere previsto quindi, un sistema di smaltimento di calore al fine di mantenere costante la temperatura della cella elettrolitica.

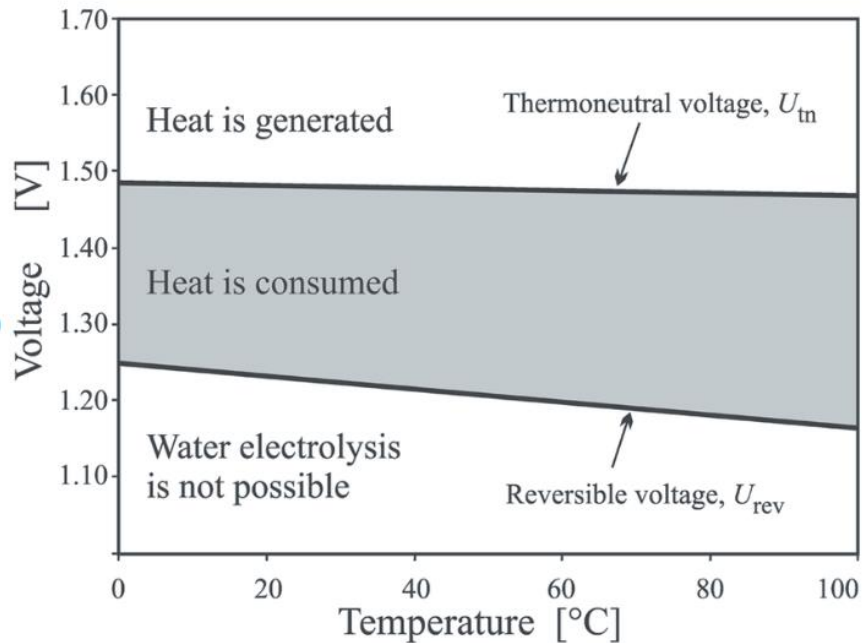


Fig.54- Tensione reversibile e termoneutra al variare della temperatura. [30]

Sapendo che il numero di elettroni scambiati nella reazione di elettrolisi è pari a 2 e che la costante di Faraday è 96.485 C/mol, in condizioni standard, ovvero $T = 298.15$ K e $p = 1$ bar, la tensione reversibile e quella neutrale valgono rispettivamente: $V_{rev} = 1.23$ V e $V_{th} = 1.48$ V.

Per condizioni di esercizio diverse da quelle standard, la tensione reversibile può essere determinata attraverso l'equazione di Nernst:

$$V_{rev} = V_{rev_{0,T}} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} * \ln \left(\frac{(P - P_{v,KOH})^{\frac{3}{2}}}{\square_{H_2O}} \right) \quad (33)$$

dove $V_{rev_{0,T}}$ (V) è la tensione reversibile a certe condizioni date di temperatura e pressione, $R = 8.315 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ è la costante universale dei gas, T (K) è la temperatura, n è il numero di elettroni scambiati, F è la costante di Faraday, P (bar) è la pressione, $P_{v,KOH}$ (bar) è la pressione di vapore dell'elettrolita e \square_{H_2O} rappresenta l'attività dell'acqua della soluzione elettrolitica.

Il termine $V_{rev_{0,T}}$ dell'Eq. 33 può essere espresso come una funzione della temperatura:

$$V_{rev_{0,T}} = 1.5184 - 1.5421 * 10^{-3} * T + 9.523 * 10^{-5} * T * \ln(T) + 9.84 * 10^{-8} * T^2 \quad (34)$$

La pressione di vapore della soluzione elettrolitica contenente KOH può essere determinata attraverso la seguente relazione:

$$P_{v,KOH} = \exp(2.302 * a + b * \ln(P_{v,H_2O})) \quad (35)$$

dove a e b sono coefficienti che dipendono dalla molarità m (mol/kg) dell'idrossido di potassio mentre, P_{v,H_2O} (bar) è la pressione di vapore della sola acqua. Tutti e tre i termini appena citati sono espressi dalle seguenti relazioni:

$$a = -0.0151 * m - 1.6788 * 10^{-3} * m^2 + 2.2588 * 10^{-5} * m^3 \quad (36)$$

$$b = 1 - 1.2062 * 10^{-3} * m + 5.6024 * 10^{-4} * m^2 - 7.8228 * 10^{-6} * m^3 \quad (37)$$

$$P_{v,H_2O} = \exp(81.6179 - \frac{7699.68}{T} - 10.9 * \ln(T) + 9.5891 * 10^{-3} * T) \quad (38)$$

L'attività dell'acqua \square_{H_2O} della soluzione elettrolitica è espressa come una funzione della temperatura T (K) e della molarità m (mol/kg):

$$\square_{H_2O} = \exp\left(-0.05192 * m + 0.003302 * m^2 + \frac{(3.177*m - 2.131*m^2)}{T}\right) \quad (39)$$

È importante notare che le Eq.i. dalla 34 alla 39 sono valide per un range di pressione 1-200 bar, per un range di temperatura 273.15-523.15 K e per un range di molarità dell'elettrolita 2-18 mol/kg.

SOVRATENSIONE DI ATTIVAZIONE

Le sovratensioni di attivazione, necessarie per l'inizio della reazione di elettrolisi all'anodo e al catodo, possono essere valutate attraverso le equazioni di Butler-Volmer:

$$\eta_{act,a} = 2.3 * \frac{R*T}{\alpha_a * F} * \log\left(\frac{j_a}{j_{0,a}}\right) \quad (40)$$

$$\eta_{act,c} = 2.3 * \frac{R*T}{\alpha_c * F} * \log\left(\frac{j_c}{j_{0,c}}\right) \quad (41)$$

dove α_a e α_c sono, rispettivamente, i coefficienti di trasferimento di carica all'anodo e al catodo, j_a (mA/cm²) e j_c (mA/cm²) sono le densità di corrente agli elettrodi, $j_{0,a}$ (mA/cm²) e $j_{0,c}$ (mA/cm²) sono le densità di corrente di scambio degli elettrodi. Questi ultimi due termini possono essere espressi in funzione della temperatura T (K):

$$j_{0,a} = 30.4 - 0.206 * T + 0.00035 * T^2 \quad (42)$$

$$j_{0,c} = 13.72491 - 0.09055 * T + 0.09055 * T^2 \quad (43)$$

Anche i coefficienti di trasferimento di carica possono essere espressi in funzione della temperatura:

$$\alpha_a = 0.0675 + 0.00095 * T \quad (44)$$

$$\alpha_c = 0.1175 + 0.00095 * T \quad (45)$$

SOVRATENSIONE OHMICA

Gli elettrolizzatori alcalini sono composti da diversi elementi; ogni elemento può essere modellato come una resistenza elettrica. La resistenza ohmica totale dell'elettrolizzatore può essere espressa come:

$$R_{total} = R_a + R_c + R_{ele} + R_{mem} \quad (46)$$

dove R_a (Ω) e R_c (Ω) sono le resistenze elettriche dell'anodo e del catodo, R_{ele} (Ω) è la resistenza dell'elettrolita (KOH o NaOH) e, R_{mem} (Ω) è la resistenza della membrana.

ELETTRODI

Come già spiegato nei capitoli precedenti, gli elettrodi di un elettrolizzatore alcalino possono essere costituiti da Nickel, Ferro o Cobalto. La maggior parte delle volte viene utilizzato il Nickel grazie alla sua elevata stabilità chimica. La resistenza elettrica degli elettrodi dipende dalla loro conduttività e dalla loro geometria. Nel caso di elettrodi realizzati in Nickel, le loro resistenze possono essere valutate dalle seguenti relazioni:

$$R_a = \frac{1}{\sigma_{Ni}} * \left(\frac{L_a}{S_a} \right) \quad (47)$$

$$R_c = \frac{1}{\sigma_{Ni}} * \left(\frac{L_c}{S_c} \right) \quad (48)$$

dove L_a (cm) e L_c (cm) sono, rispettivamente, lo spessore dell'anodo e del catodo, S_a (cm²) e S_c (cm²) sono le sezioni trasversali degli elettrodi e σ_{Ni} (S/cm) è la conducibilità di un elettrodo di Nickel. Quest'ultimo termine può essere espresso come funzione della temperatura T (K):

$$\sigma_{Ni} = 6000000 - 279650 * T + 532 * T^2 - 0.38057 * T^3 \quad (49)$$

ELETTROLITA

La reazione di elettrolisi, come già spiegato nei capitoli precedenti, porta ad un fenomeno di effervescenza, ovvero la formazione di bolle d'idrogeno e ossigeno; queste, depositandosi in corrispondenza degli elettrodi, possono coprirne una parte della superficie andando a ridurre l'area attiva che partecipa alla reazione. Tale fenomeno, viene considerato attraverso la resistenza elettrica dell'elettrolita, la quale può essere vista come la somma della resistenza che l'elettrolita avrebbe in assenza di bolle e di quella dovuta alle bolle gassose, come riportato nell'Eq. 50.

$$Rele = Rele, bf + Rele, b \quad (50)$$

Il primo termine dell'equazione può essere determinato come segue:

$$Rele, bf = \frac{1}{\sigma_{bf}} * \left(\frac{d_{a,m}}{S_a} + \frac{d_{c,m}}{S_c} \right) \quad (51)$$

dove $d_{a,m}$ (cm) e $d_{c,m}$ (cm) sono, rispettivamente, le distanze anodo-membrana e catodo-membrana, S_a (cm²) e S_c (cm²) sono le sezioni trasversali dell'anodo e del catodo e σ_{bf} (S/m) è la conduttività dell'elettrolita in assenza di bolle. Quest'ultimo termine può essere determinato in funzione della concentrazione molare dell'elettrolita M (mol/L) e della temperatura T (K), come riportato nella seguente equazione:

$$\begin{aligned} \sigma_{bf} = & -204.1 * M - 0.28 * M^2 + 0.5332 * (M * T) + 20720 * \frac{M}{T} + 0.1043 * M^3 \\ & - 0.00003 * (M^2 * T^2) \end{aligned} \quad (52)$$

La resistenza elettrica dovuta alla presenza di bolle di gas nell'elettrolita può essere valutata come segue:

$$R_{ele,b} = R_{ele,bf} * \left(\frac{1}{(1-\varepsilon)^{\frac{3}{2}}} - 1 \right) \quad (53)$$

dove ε è un coefficiente che dipende dall'area efficace dell'elettrodo S_{eff} (cm²), ovvero l'area che effettivamente partecipa alla reazione, e dalla sua area nominale S (cm²).

$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{S_{eff}}{S} \right) \quad (54)$$

MEMBRANA

La resistenza elettrica, per un elettrolizzatore alcalino, di una membrana realizzata in Zirfone, avente uno spessore di 0.5 mm è data da:

$$R_{mem} = \frac{0.060 + 80 * \exp\left(\frac{T}{50}\right)}{10000 * S_{mem}} \quad (55)$$

dove S_{mem} (cm²) è la superficie della membrana e T (K) è la temperatura. [9]

A questo punto sono stati descritti i due tipi di modellazione per un elettrolizzatore alcalino. La prima tipologia è la modellazione semi-empirica basata su leggi teoriche ma che, tuttavia, utilizza parametrizzazioni suggerite da dati sperimentali. La seconda tipologia è la modellazione empirica, fondata puramente sull'osservazione di dati sperimentali. In questo lavoro di tesi, a causa della mancanza di sufficienti dati sperimentali, si è scelto di operare con una modellazione semi-empirica dell'elettrolizzatore alcalino.

CAPITOLO 5

MODELLAZIONE DELL'ELETTROLIZZATORE ALCALINO IN PYTHON

5.1-Modello utilizzato

Come già descritto nel Capitolo 4, un elettrolizzatore alcalino può essere modellato in modo semi-empirico o empirico. In questo lavoro di tesi si è scelto di effettuare una modellazione semi-empirica del sistema. Attraverso questo tipo di analisi è possibile arrivare alla determinazione di un modello matematico a 11 parametri che consente di descrivere il comportamento del sistema tenendo conto di tutto ciò che accade al suo interno. Tale modello, però, necessita in input di informazioni specifiche riguardanti le caratteristiche del sistema, come ad esempio la distanza elettrodo-membrana e di dati sperimentali in diverse condizioni operative dell'elettrolizzatore. Proprio a causa della mancanza di questi ultimi, essendo l'impianto installato nel DIISM attualmente non operativo, è stata realizzata la modellazione dell'elettrolizzatore alcalino utilizzando il modello matematico a 6 parametri; questo modello considera la temperatura come unica variabile operativa e mantiene tutti gli altri parametri costanti:

$$V_{cell} = V_{rev} + (r_1 + r_2 * T) * j + s * \log \left[\left(t_1 + \left(\frac{t_2}{T} \right) + \left(\frac{t_3}{T^2} \right) \right) * j + 1 \right] \quad (56)$$

dove si ricorda che T (°C) è la temperatura, r_1 ($\Omega \cdot m^2$) e r_2 ($\Omega \cdot m^2 / ^\circ C$) riflettono le perdite ohmiche, t_1 (m^2/A), t_2 ($m^2 \cdot ^\circ C/A$) e t_3 ($m^2 \cdot ^\circ C^2/A$) sono legati alla sovratensione di attivazione, V_{rev} (V) è la tensione reversibile, s (V) è legato alla sovratensione di attivazione e j (A/m^2) rappresenta la densità di corrente in ingresso al sistema. [9]

Una volta nota la tensione della cella elettrolitica, è possibile determinare l'efficienza di produzione del sistema, nonché la quantità d'idrogeno prodotto.

L'efficienza globale del sistema dal punto di vista della produzione di idrogeno e del consumo di energia elettrica vale:

$$\eta = \frac{\dot{m}H_2 * HHV}{P_{el}} \quad (57)$$

dove HHV è il potere calorifico superiore dell'idrogeno che equivale a $1.418 \cdot 10^7$ [J/kg], P_{el} è la potenza elettrica in ingresso all'elettrolizzatore misurata in (W), mentre $\dot{m}H_2$ rappresenta la portata d'idrogeno prodotta in (kg/s).

Per tenere conto delle perdite dovute alle correnti parassite presenti all'interno del sistema viene utilizzata l'efficienza di Faraday:

$$\eta_F = \frac{\left(\frac{I}{A}\right)^2}{f_1 + \left(\frac{I}{A}\right)^2} * f_2 \quad (58)$$

dove $\left(\frac{I}{A}\right)$ è la densità di corrente espressa in A/m^2 , f_1 (mA^2/cm^4) e f_2 (adimensionale) sono due parametri legati all'efficienza stessa. L'efficienza di Faraday è definita come il rapporto tra la produzione effettiva e la produzione teorica d'idrogeno. L'esistenza di questo parametro, sempre minore dell'unità, è dovuta alla presenza nel sistema di correnti parassite; infatti, ci si riferisce spesso a questa efficienza come ad una efficienza di corrente (*current efficiency*). Le correnti parassite aumentano al diminuire dell'intensità di corrente a causa di una quota crescente di elettrolita e quindi, di una minor resistenza elettrica. Va inoltre notato che, un aumento di temperatura porta ad una riduzione della resistenza elettrica del sistema, ossia la curva di polarizzazione si abbassa, il che porta ad un aumento delle correnti parassite e quindi ad una diminuzione dell'efficienza di Faraday. [8]

In accordo con la legge di Faraday, la velocità di produzione d'idrogeno è direttamente proporzionale alla velocità di trasferimento degli elettroni agli elettrodi che, a sua volta, è equivalente alla corrente elettrica che circola nel circuito esterno del sistema. Nota la densità di corrente in ingresso e l'efficienza di Faraday, è possibile determinare il numero di moli al secondo di idrogeno prodotti:

$$\dot{n}_{H_2} = \eta_F * \frac{n_c * I}{z * F} \quad (59)$$

L'Eq. 59, moltiplicata per il peso molecolare dell'idrogeno, fornisce la portata massica di gas prodotto. [8]

Note queste relazioni l'obiettivo di questo lavoro di tesi è quello di modellare in modo semi-empirico, attraverso l'utilizzo di Python, un elettrolizzatore alcalino, in modo da sviluppare un modello a scatola chiusa o "black-box" che consenta di determinare le prestazioni del sistema, in termini di produzione ed efficienza, una volta note le condizioni operative dello stesso. Per potere fare ciò, è necessario determinare i 6 parametri ($r1$, $r2$, s , $t1$, $t2$, $t3$) che caratterizzano il modello matematico dell'elettrolizzatore, i quali però necessitano tuttavia di una validazione sempre sperimentale. Si ricorda che la curva di polarizzazione è influenzata dalla pressione e dalla temperatura; tuttavia, in questo caso si è scelto di operare a pressione costante.

Va sottolineato però che questo lavoro non aggiunge nulla di nuovo a quanto già esistente in letteratura, ma rappresenta uno strumento utile al lavoro che verrà svolto nel Dipartimento di Ingegneria e Scienze Matematiche dell'Università Politecnica Delle Marche in relazione all'impianto *Power-to-Hydrogen* che verrà successivamente allestito.

5.2-Modellazione in Python

Per determinare i 6 parametri contenuti nell'Eq. 56 e sviluppare un modello black-box, viene utilizzata una procedura iterativa di regressione numerica basata sul metodo dei minimi quadrati. Come dati in ingresso sono stati utilizzati dati sperimentali relativi ad un elettrolizzatore alcalino installato nell'impianto PHOEBUS in Germania, il quale, opera ad una pressione costante di 7 bar e ad una temperatura variabile tra 30 e 80 °C.

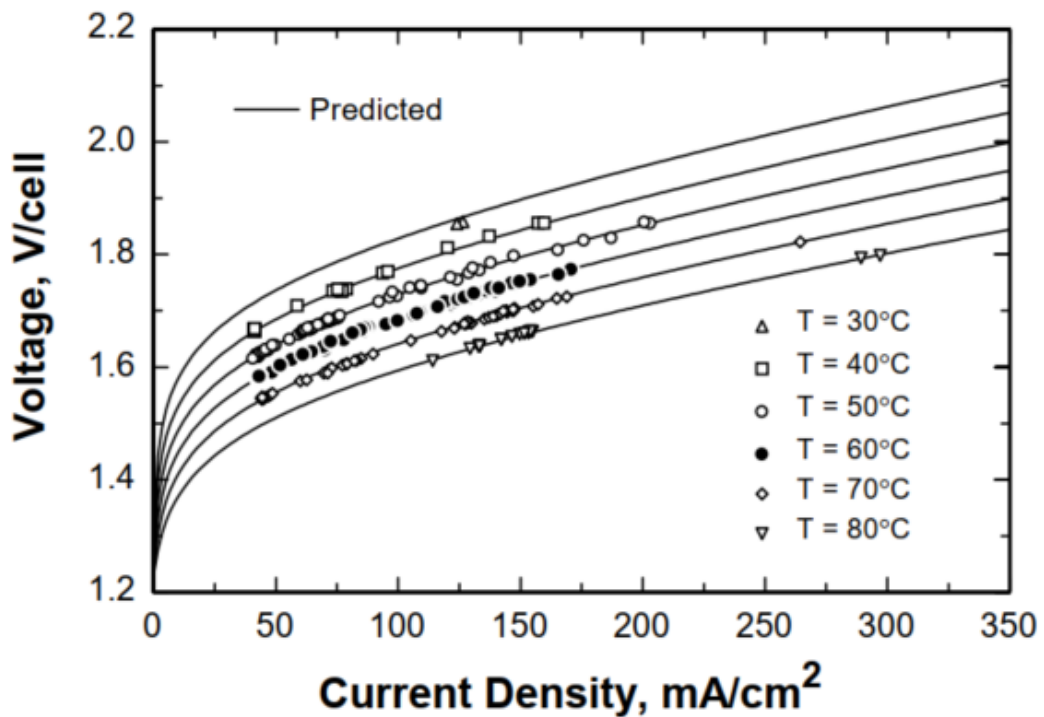


Fig.55- Dati sperimentali utilizzati per la modellazione in Python. [8]

La procedura iterativa prevede le seguenti fasi:

1. Raccogliere dati sperimentali di corrente I , tensione di cella V_{cell} e temperatura T ;
2. Organizzare i dati raccolti in base alle temperature a cui si è operato (es. I e V_{cell} per ogni temperatura testata);
3. Eseguire dei *curve fitting* individuali per ricavare i tre parametri r , s , t , utilizzando l'Eq. 21.
4. Ripetere la fase 3 per tutti i valori di temperatura registrati;
5. Eseguire un *curve fitting* intermedio sui coefficienti temperatura dipendenti r e t ;
6. Verificare che i coefficienti temperatura dipendenti seguano le Eq.i. 22 e 23;
7. Eseguire un *curve fitting* dell'intero set di dati utilizzando i valori dei parametri r_i , s e t_i ricavati nei punti 1-6 come valori di input per la regressione;

La procedura appena descritta è stata eseguita mediante l'utilizzo di Python (si veda il codice nell'Appendice A) fino a determinare i valori dei 6 parametri che caratterizzano il modello matematico sviluppato. Noti questi valori, è stato possibile creare il modello a scatola chiusa (si veda il codice nell'Appendice B) che consente di caratterizzare le prestazioni dell'elettrolizzatore.

CAPITOLO 6

RISULTATI E COMMENTI

Come già ampiamente discusso nel Capitolo 5, l'obiettivo di questo lavoro di tesi è di sviluppare un modello "black-box" di un elettrolizzatore alcalino, mediante l'utilizzo di Python, che consenta di determinare le prestazioni del sistema note le sue condizioni operative. Per fare ciò è stato utilizzato un modello matematico semi-empirico a 6 parametri. Una volta noti i sei coefficienti, si è in grado di determinare la tensione della cella elettrolitica a partire dalla conoscenza della densità di corrente in ingresso (curva di polarizzazione). I 6 parametri vengono determinati attraverso una procedura iterativa di regressione numerica basata sul metodo dei minimi quadrati.

- (1) Collect experimental or operational data for current I , voltage U , and temperature T .
- (2) Organize the measured values for I and U in sets with respect to constant values for T .
- (3) Perform *individual curve fits* of the three coefficients r , s , and t in Eq. (7).
- (4) Repeat step (3) for a few other temperatures (e.g., $T = 20^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$).
- (5) Perform *intermediate curve fits* on the temperature-dependent coefficients r and t .
- (6) Verify that the temperature-dependent coefficients in Eq. (8) behave according to the expressions:
$$r(T) = r_1 + r_2T \quad \text{and} \quad t_1 + t_2/T + t_3/T^2.$$
- (7) Perform an *overall curve fit* on the entire data set, using the values for the parameters r_1 , s , and t_1 found from steps (1) to (6) as initial values for the regression.

Fig.56- Procedura iterativa per la determinazione dei 6 parametri della curva di polarizzazione. [8]

Applicando la procedura iterativa mostrata in Figura 56 sono stati dapprima ottenuti i valori dei tre parametri r , s e t , e successivamente sono stati ricavati i valori dei 6 parametri che caratterizzano la curva di polarizzazione. Di seguito si mostrano i risultati ottenuti.

Tab.8- Valori dei tre parametri ottenuti nelle fasi 1-5 della procedura iterativa.

$r (\Omega \cdot m^2)$	T (°C)	$t (A/m^2)$	s (V)
0.00005293	80	0.03249	0.101
0.00006732	70	0.144	0.0788
0.00007347	60	0.3524	0.0722
0.00007269	50	0.7455	0.0704
0.00003276	40	0.1066	0.117
0.0002171	30	118.5	0.0315

Si noti che per l'esecuzione della procedura iterativa è stata utilizzata solo una parte dei dati sperimentali attraverso una selezione random. In base quindi alla combinazione scelta si otterranno dei valori dei parametri r , s e t leggermente diversi, ma tutti con lo stesso ordine di grandezza. Inoltre, non vi è una particolare correlazione tra l'andamento dei tre parametri e la temperatura come riportato negli andamenti grafici da Figura 57 a Figura 59 dei tre parametri in funzione della temperatura stessa.

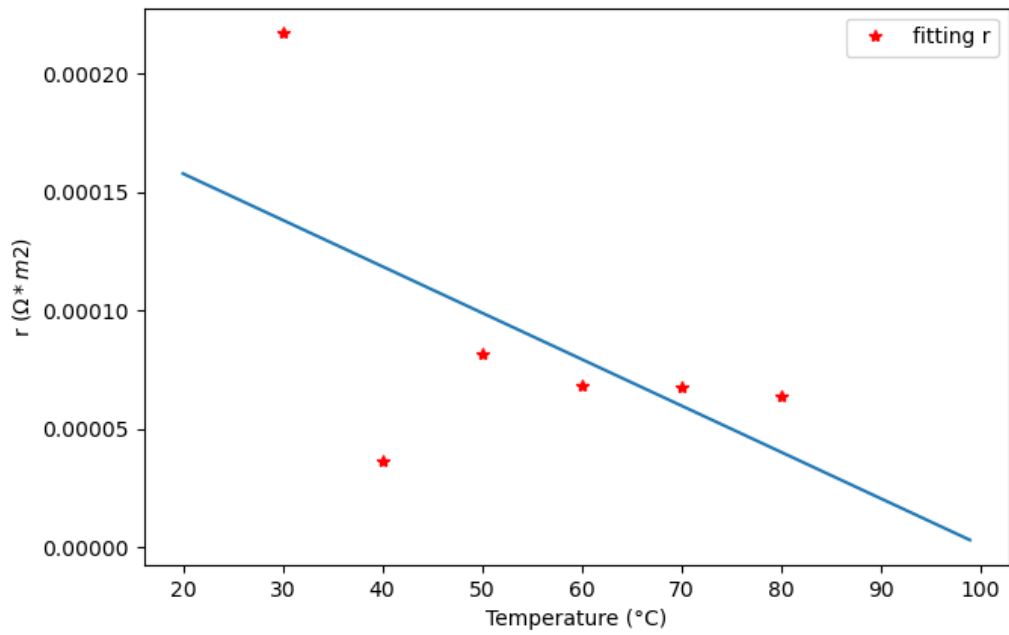


Fig.57- Andamento del parametro r in funzione della temperatura operativa del sistema. $R^2=0.549$.

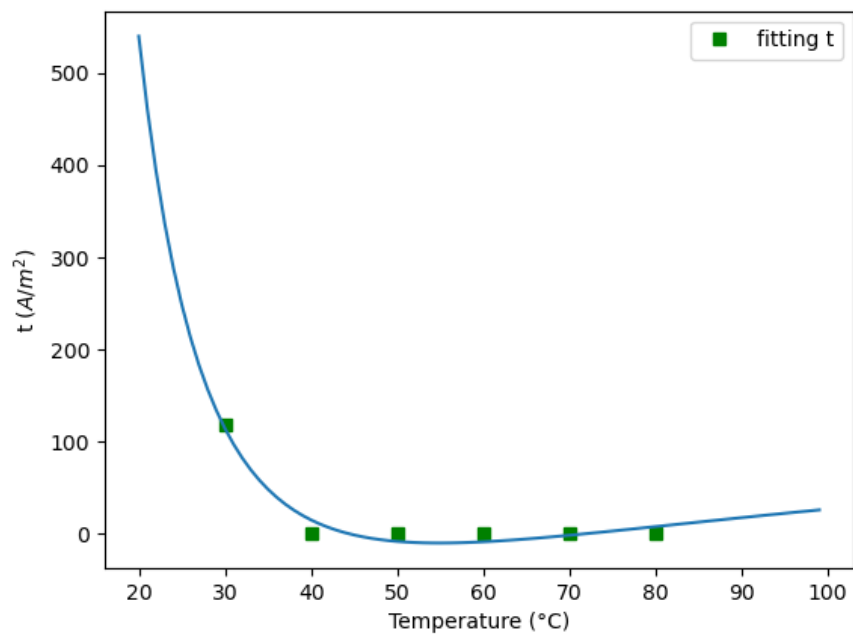


Fig.58- Andamento del parametro t in funzione della temperatura operativa del sistema. $R^2=0.961$.

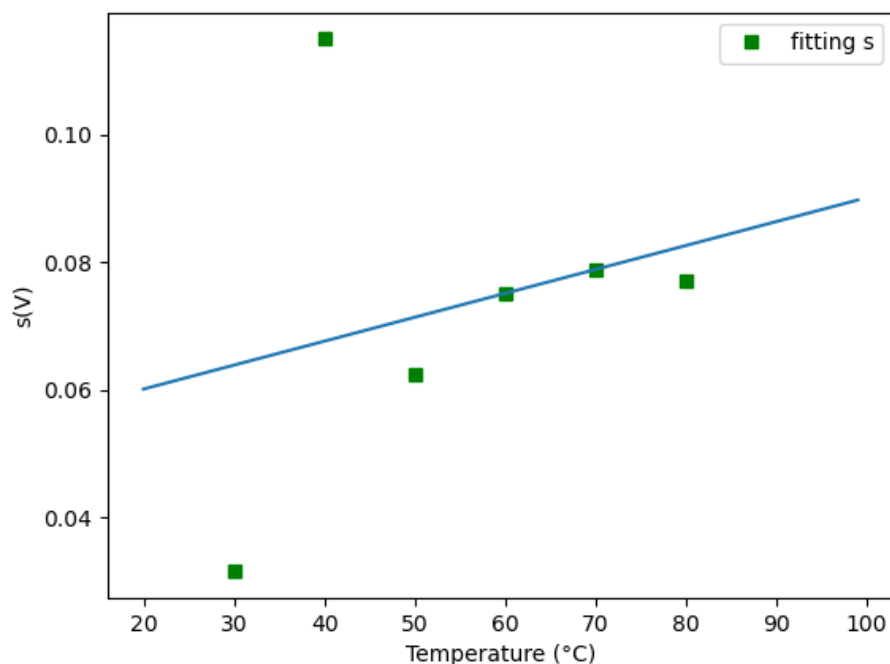


Fig.59- Andamento del parametro s in funzione della temperatura operativa del sistema. $R^2=0.613$.

Si noti che per ognuno dei tre parametri è stata calcolata l'autocorrelazione (R^2) per verificare quanto i dati calcolati con la procedura iterativa siano vicini a quelli forniti dalla legge matematica. Le relazioni utilizzate per il calcolo di questi tre coefficienti sono disponibili in letteratura:

$$r = r_1 + r_2 * T \quad (60)$$

$$s = q + m * T \quad (61)$$

$$t = t_1 + \frac{t_2}{T} + \frac{t_3}{T^2} \quad (62)$$

Si osserva che per il parametro r (Figura 57) e per il parametro s (Figura 59) l'autocorrelazione è molto più bassa di quella del parametro t (Figura 58); ciò può essere dovuto alla presenza di pochi dati sperimentali a 30 °C, nonché alla qualità degli stessi alle temperature di 30 e 40 °C, le quali influenzano il fitting globale abbassandone quindi la precisione.

Si deve considerare inoltre che il range di temperatura ottimale di funzionamento per un elettrolizzatore alcalino è di 50-80 °C; perciò, è logico aspettarsi una più bassa precisione del modello a temperature al di fuori del range appena menzionato. Infatti, è proprio alle temperature di 30 e 40 °C che i punti si discostano maggiormente dalla curva di fitting. Per il parametro t , invece, i valori ricavati nelle fasi 1-5 seguono molto bene la curva di fitting. Per quanto riguarda il parametro s , solitamente considerato costante, si è deciso in tal caso di utilizzare nei fitting successivi il corrispondente valore ad ogni temperatura anziché utilizzare un solo valore mantenuto fisso.

Dalle relazioni 60, 61 e 62, sono stati ricavati i valori dei 6 parametri (fase 6 della procedura):

$$r_1 = 0.00019698$$

$$r_2 = -0.0000019599$$

s = ad ogni temperatura è stato inserito il corrispondente valore ricavato dal fitting sopra riportato

$$t_1 = 171$$

$$t_2 = -19831$$

$$t_3 = 544143$$

Questi valori sono stati successivamente utilizzati come input per il fitting finale (fase 7 della procedura) in modo da ricavare i 6 parametri effettivi che caratterizzano la curva di polarizzazione dell'elettrolizzatore.

A tal proposito si riportano i valori ottenuti per ogni temperatura:

Tab.9- Valori dei 6 parametri della curva di polarizzazione al variare della temperatura operativa.

T (°C)	P (bar)	r ₁	r ₂	s	t ₁	t ₂	t ₃	R ²
80	7	0,0002053	-0,000001665	0,0623	161,74	-19369	515851	0,998
70	7	0,0002054	-0,000001948	0,0765	164,59	-19009	524931	0,998
60	7	0,0002247	-0,000002319	0,0591	168,44	-19004	537509	0,998
50	7	0,0002081	-0,000002619	0,0659	166,68	-19029	537455	0,997
40	7	0,0001356	-0,000002646	0,121	162,19	-19375	515659	0,996

Si noti che non è stata evidenziata una particolare correlazione tra l'andamento dei sei parametri e la temperatura. Ovviamente, trattandosi di un modello di fitting, ci sarà un certo scarto dei valori di tensione calcolati con tali parametri rispetto a quelli sperimentali. Questa differenza è rappresentata dal valore dell'autocorrelazione R² riportato nella Tabella 9 per ogni temperatura. I valori dell'autocorrelazione sono molto vicini all'unità e quindi i valori di tensione di cella sperimentali sono molto vicini a quelli calcolati attraverso l'utilizzo dei 6 parametri ricavati con la procedura iterativa indicando quindi un'elevata accuratezza del modello realizzato. Si riportano a seguire i confronti per ogni temperatura tra i dati sperimentali e quelli calcolati tramite il modello realizzato, dove per ognuno di essi viene riportato l'errore percentuale.

Tab.10- Confronto tra valori sperimentali e calcolati della tensione di cella, alla temperatura di 40 °C.

j (mA/cm ²)	V _{cell} sperimentale (V)	V _{cell} calcolato (V)	ΔV %	ΔV _{medio} %
0	1.2	1.2	0	0.45
43	1.665	1.6717	0.4	
58	1.7015	1.7128	0.66	
70	1.7379	1.7399	0.12	
74	1.7379	1.7467	0.51	
79	1.741	1.7558	0.85	
94	1.7744	1.7806	0.35	
97	1.7744	1.786	0.65	
122	1.8079	1.8211	0.73	
137	1.8382	1.8391	0.05	
156	1.8534	1.8602	0.37	
163	1.8534	1.8676	0.77	

Tab.11- Confronto tra valori sperimentali e calcolati della tensione di cella, alla temperatura di 50 °C.

j (mA/cm ²)	V _{cell} sperimentale (V)	V _{cell} calcolato (V)	ΔV %	ΔV _{medio} %
0	1.2	1.19	-0.83	-0.04
38	1.6164	1.6172	0.05	
45	1.6346	1.6335	-0.07	
52	1.6407	1.6483	0.46	
57	1.6589	1.658	-0.05	
62	1.6711	1.6672	-0.23	
70	1.6832	1.6807	-0.15	
79	1.6954	1.6958	0.02	
94	1.7136	1.7193	0.33	
97	1.7319	1.7234	-0.49	
100	1.7319	1.7275	-0.25	
105	1.7349	1.7344	-0.03	
112	1.7531	1.744	-0.52	
121	1.7562	1.7562	0.00	
127	1.744	1.7644	1.17	
130	1.7744	1.7679	-0.37	
138	1.7775	1.7785	0.06	
149	1.7987	1.7914	-0.41	
165	1.8048	1.8106	0.32	
178	1.8261	1.8259	-0.01	
183	1.8261	1.8315	0.30	
197	1.8534	1.8471	-0.34	
203	1.8534	1.854	0.03	

Tab.12- Confronto tra valori sperimentali e calcolati della tensione di cella, alla temperatura di 60 °C.

j (mA/cm ²)	V_{cell} sperimentale (V)	V_{cell} calcolato (V)	ΔV %	ΔV_{medio} %
0	1.2	1.19	-0.83	-0.11
43	1.5829	1.5853	0.15	
50	1.6012	1.6016	0.02	
55	1.6103	1.6113	0.06	
61	1.6224	1.6217	-0.04	
66	1.6346	1.6317	-0.18	
73	1.6468	1.6436	-0.19	
82	1.6589	1.6572	-0.10	
89	1.6741	1.668	-0.36	
94	1.6741	1.6764	0.14	
98	1.6832	1.6825	-0.04	
105	1.6893	1.6916	0.14	
112	1.7045	1.7014	-0.18	
124	1.7136	1.7175	0.23	
131	1.7319	1.7267	-0.30	
140	1.7501	1.7384	-0.67	
147	1.7471	1.7482	0.06	
156	1.7623	1.7586	-0.21	
166	1.7683	1.7714	0.18	
171	1.7775	1.7773	-0.01	

Tab.13- Confronto tra valori sperimentali e calcolati della tensione di cella, alla temperatura di 70 °C.

j (mA/cm ²)	V _{cell} sperimentale (V)	V _{cell} calcolato (V)	ΔV %	ΔV _{medio} %
0	1.2	1.18	-1.67	-0.15
44	1.5404	1.5376	-0.18	
48	1.5495	1.5474	-0.14	
59	1.5768	1.5709	-0.37	
66	1.5829	1.5842	0.08	
72	1.589	1.5942	0.33	
78	1.6042	1.6048	0.04	
87	1.6164	1.6195	0.19	
91	1.6255	1.6259	0.02	
106	1.6498	1.6473	-0.15	
119	1.665	1.6655	0.03	
124	1.6741	1.671	-0.19	
130	1.6802	1.6791	-0.07	
140	1.6954	1.6922	-0.19	
146	1.7045	1.6991	-0.32	
151	1.7075	1.7049	-0.15	
156	1.7136	1.7116	-0.12	
166	1.7258	1.7229	-0.17	
172	1.7319	1.7293	-0.15	
263	1.8231	1.8251	0.11	

Tab.14- Confronto tra valori sperimentali e calcolati della tensione di cella, alla temperatura di 80 °C.

j (mA/cm ²)	V_{cell} sperimentale (V)	V_{cell} calcolato (V)	ΔV %	ΔV_{medio} %
0	1.2	1.18	-1.67	-0.26
114	1.6097	1.6098	0.01	
129	1.6281	1.6272	-0.06	
133	1.637	1.633	-0.24	
142	1.6434	1.6429	-0.03	
145	1.649	1.647	-0.12	
150	1.6556	1.6526	-0.18	
155	1.6617	1.6574	-0.26	
287	1.7927	1.7914	-0.07	
298	1.8018	1.8011	-0.04	

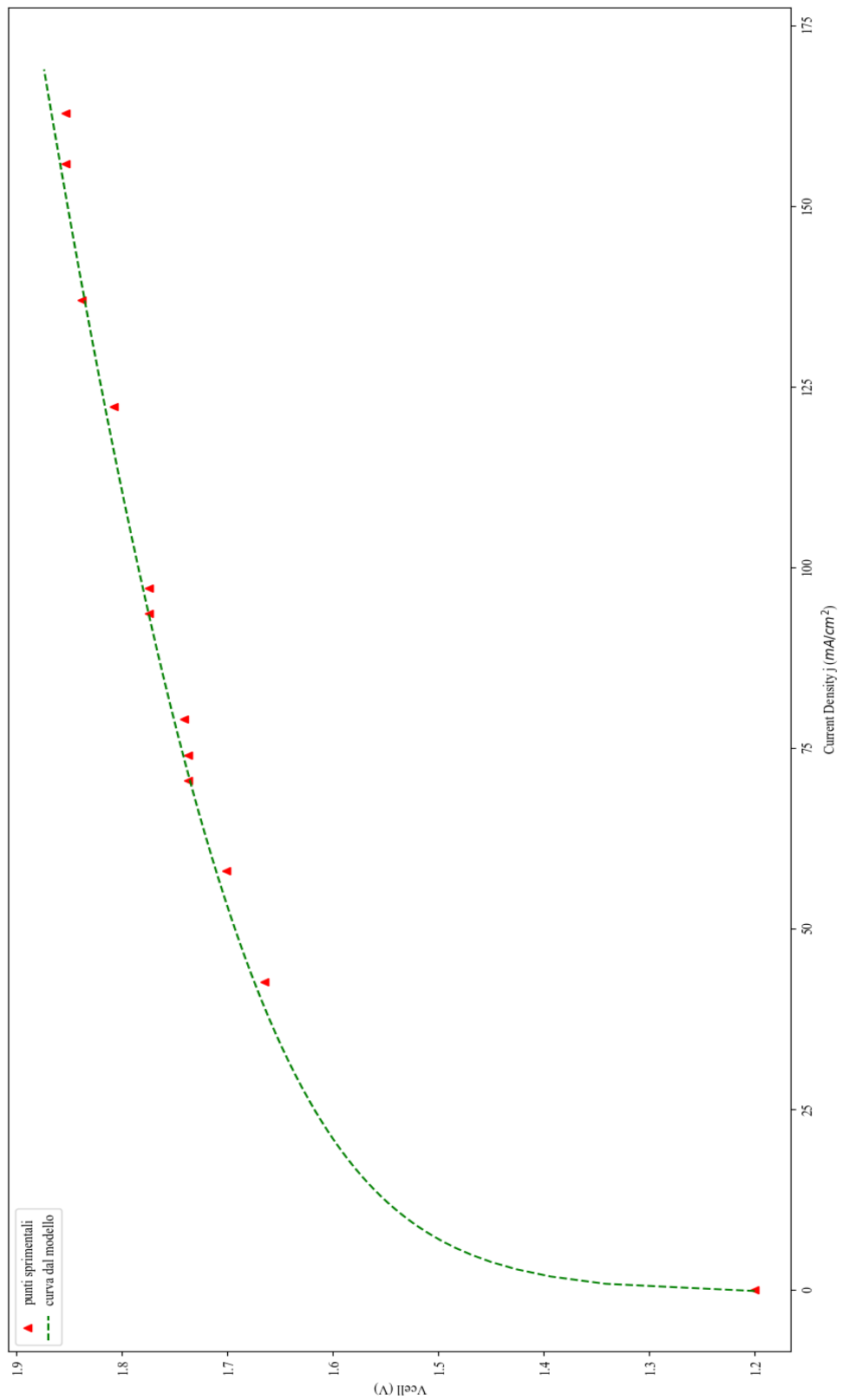


Fig.60- Confronto grafico tra valori sperimentali e curva ricavata attraverso la modellazione in Python, a 40 °C. $R^2=0.998$.

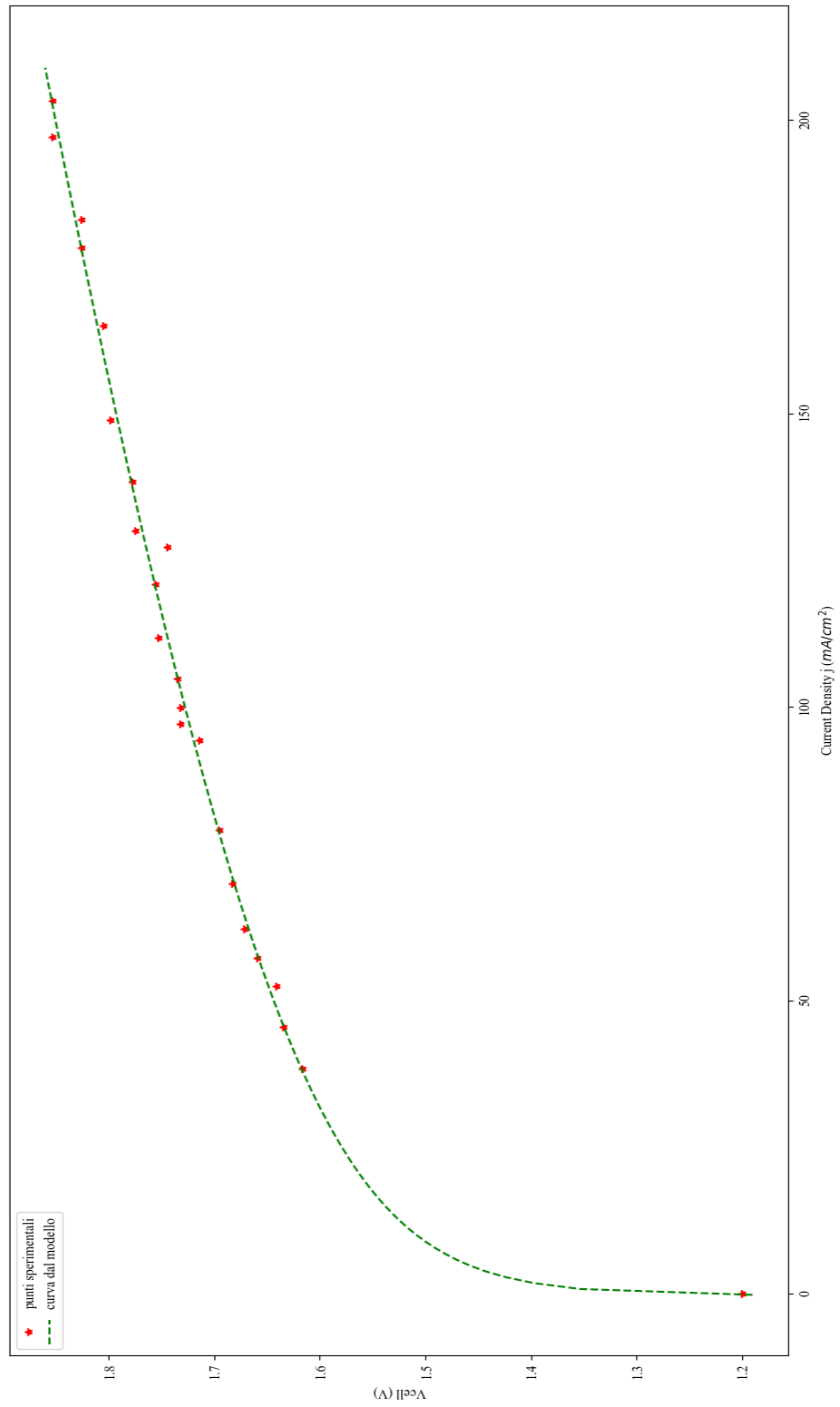


Fig.61- Confronto grafico tra valori sperimentali e curva ricavata attraverso la modellazione in Python, a 50 °C. $R^2=0.997$.

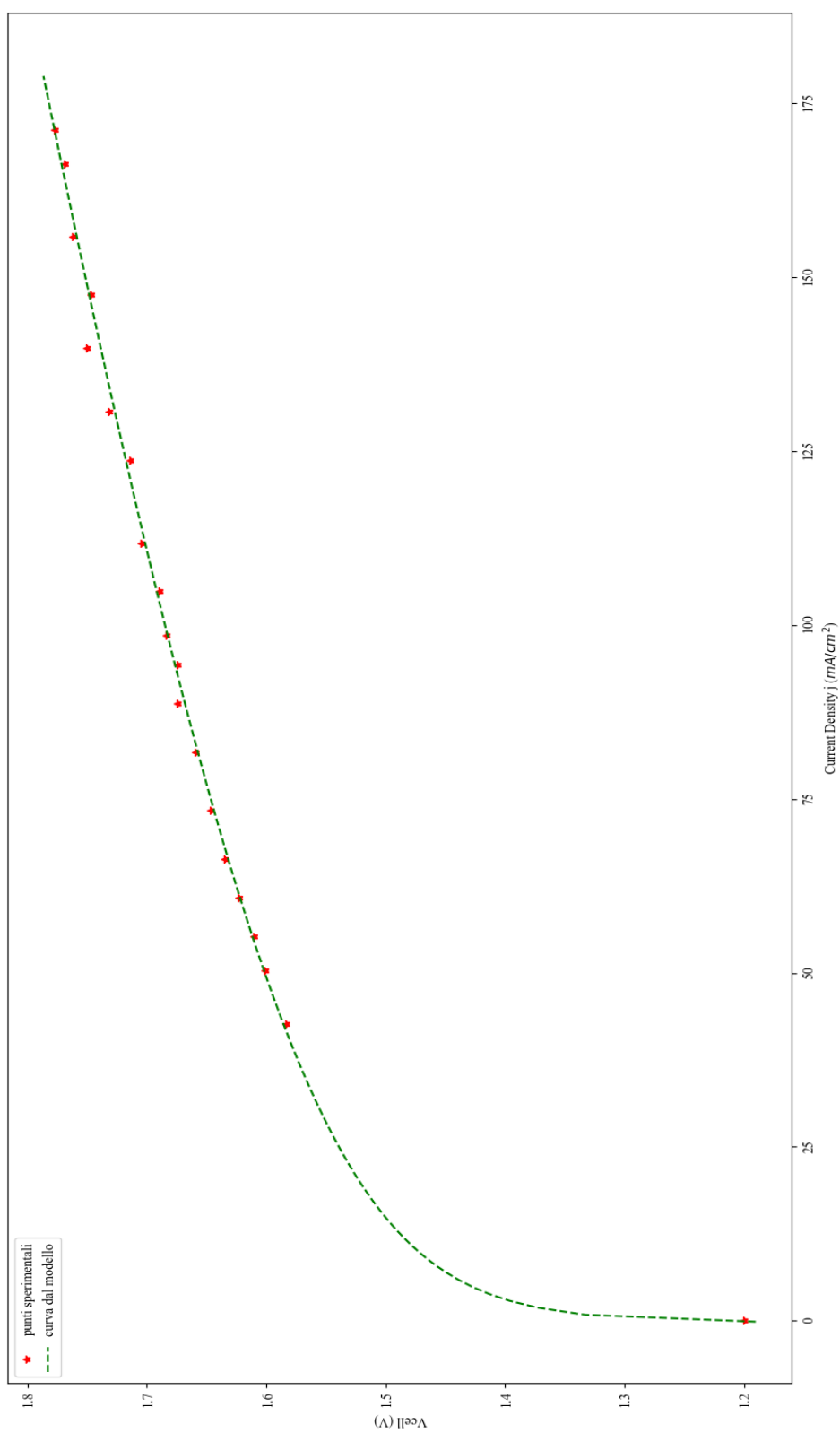


Fig.62- Confronto grafico tra valori sperimentali e curva ricavata attraverso la modellazione in Python, a 60 °C. $R^2=0.998$.

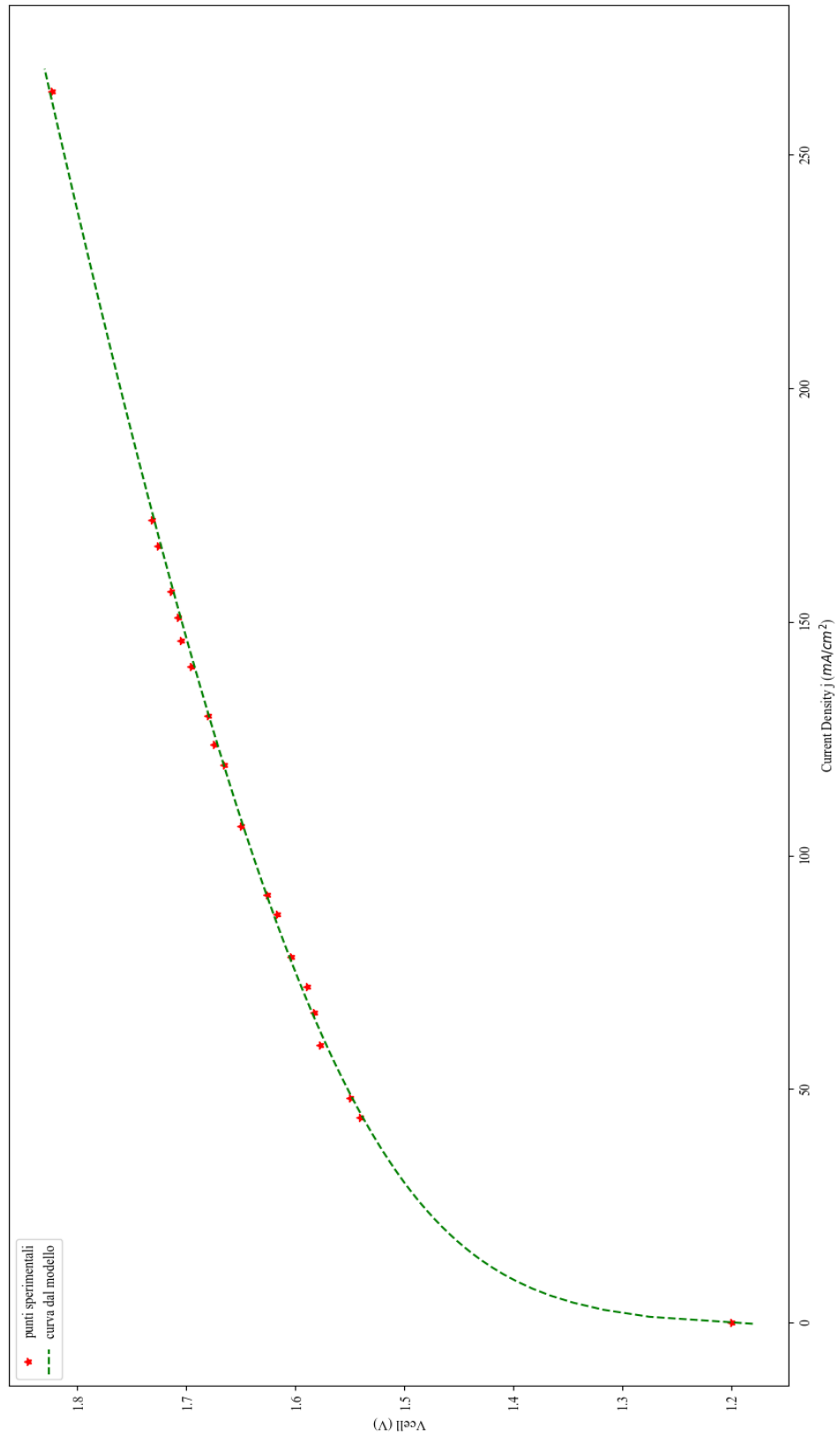


Fig.63- Confronto grafico tra valori sperimentali e curva ricavata attraverso la modellazione in Python, a 70 °C. $R^2=0.998$.

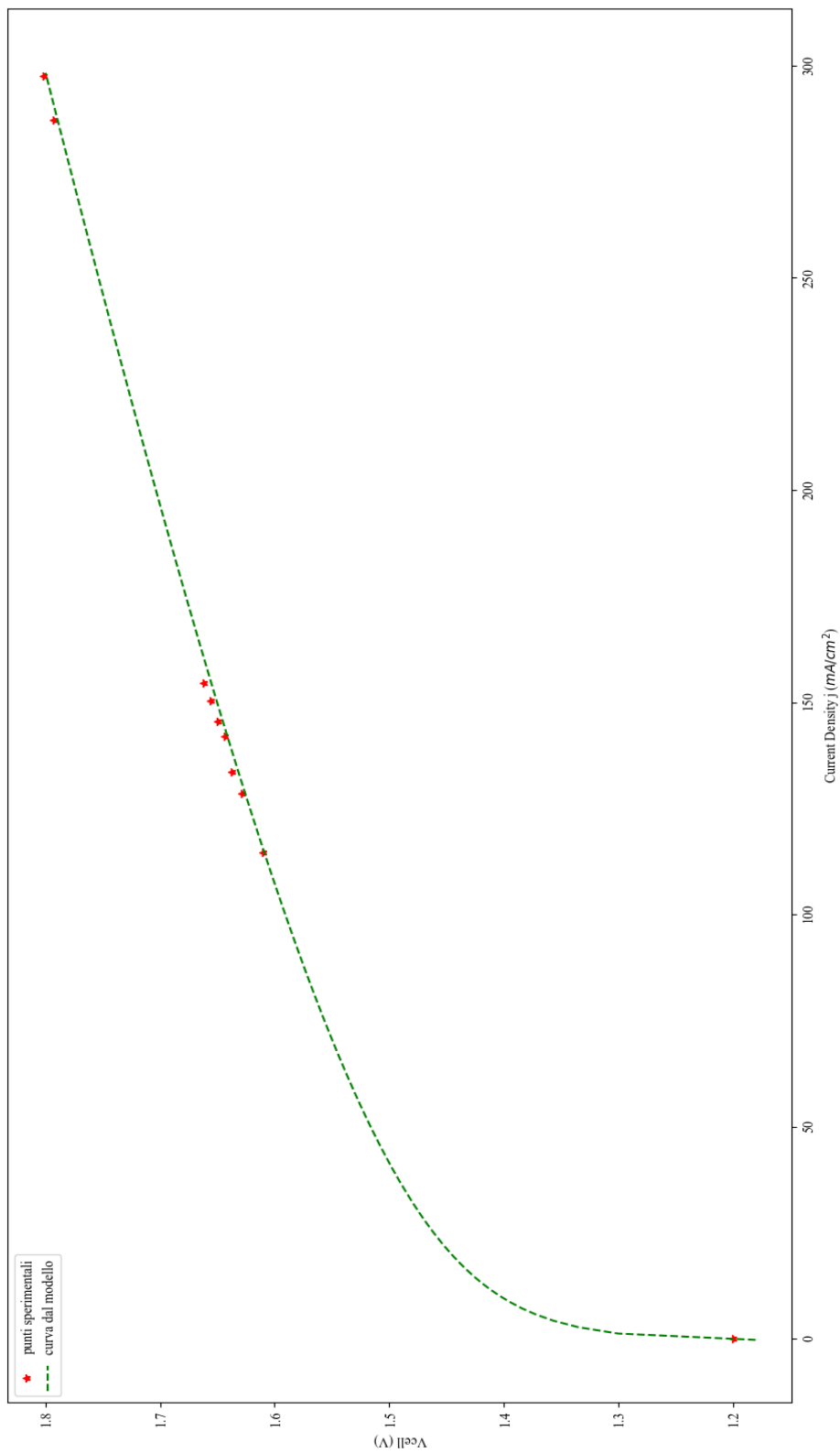


Fig.64- Confronto grafico tra valori sperimentali e curva ricavata attraverso la modellazione in Python, a 80 °C. $R^2=0.996$.

In base ai valori riportati nelle tabelle e figure sopra si può dedurre che:

1. Gli scostamenti percentuale sono molto variabili con la temperatura e con la densità di corrente;
2. Le tensioni calcolate mediante l'utilizzo dei 6 parametri determinati attraverso la procedura iterativa possono essere maggiori o minori di quelle sperimentali senza particolari costrizioni (non c'è un particolare andamento);
3. A 40 °C gli scostamenti sono tutti positivi;
4. Le prove a 30 °C sono state escluse per mancanza di sufficienti dati sperimentali;
5. L'errore medio percentuale raggiunge un valore massimo di 0.45%, indicando quindi un'elevata accuratezza del modello realizzato in Python.

Come si può notare, lo scostamento tra i valori sperimentali e la curva di fitting ricavata mediante Python, la quale utilizza i 6 parametri determinati attraverso la procedura iterativa riportata nel Capitolo 5, è basso: ciò indica un'elevata accuratezza del modello realizzato. Verificata la precisione della modellazione effettuata su Python si è passati quindi alla realizzazione del modello black-box con il quale determinare le prestazioni dell'elettrolizzatore al variare delle sue condizioni operative (si veda il codice riportato nell'Appendice B).

Il modello realizzato è un modello generico, ossia è valido per qualsiasi tipo di elettrolizzatore alcalino. Tuttavia, esso non rappresenta un modello assoluto in quanto i 6 coefficienti della curva di polarizzazione vengono determinati in certe condizioni di esercizio dell'elettrolizzatore che si vuole studiare; quindi, al variare di queste condizioni, varieranno anche i coefficienti. Il modello realizzato attraverso l'utilizzo di Python può quindi essere ritenuto valido ed accurato e verrà utilizzato prossimamente per studiare il comportamento dell'elettrolizzatore alcalino installato all'interno del DIISM.

CAPITOLO 7

CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

L'aumento dei consumi energetici e delle emissioni mondiali di CO₂ determinato dall'attività dell'uomo si riflettono nel rapido aumento delle temperature globali registrato negli ultimi anni. In mancanza di un intervento orientato alla riduzione delle emissioni climalteranti, entro fine secolo il riscaldamento globale potrebbe superare la soglia dei 2°C e raggiungere persino i 4°C, determinando conseguenze catastrofiche per l'ambiente e l'uomo. Nel processo di trasformazione del settore energetico globale da fossile a zero emissioni di carbonio, l'idrogeno è considerato uno dei vettori maggiormente promettenti per il futuro dell'energia decarbonizzata. L'idrogeno possiede infatti una serie di caratteristiche che lo rendono un'opzione strategica per abilitare la transizione energetica in alcuni settori e accelerarla fortemente in altri. Tale fluido, essendo un vettore energetico e non una fonte di energia, deve essere prodotto per poi essere immagazzinato. La produzione avviene tramite l'utilizzo di elettrolizzatori i quali, se alimentati da energia elettrica proveniente da fonti rinnovabili, consentono una produzione completamente green, ovvero con zero emissioni inquinanti in atmosfera. Gli elettrolizzatori attualmente disponibili in commercio sono di tipo alcalino e a membrana a scambio protonico (PEM). Per via dei suoi numerosi vantaggi e del basso costo rispetto alla tecnologia PEM, si è scelto di modellare in ambiente Python un elettrolizzatore alcalino. In particolare, questo tipo di elettrolizzatore, assieme ad uno storage ad idruri metallici di 6000 l e ad una fuel cell da 1 kWe, costituirà un sistema idrogeno integrato (*power-to-power*) che verrà utilizzato per effettuare prove sperimentali all'interno del Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche (DIISM) dell'Università Politecnica delle Marche (UNIVPM).

Il lavoro svolto su Python ha permesso di realizzare un modello a scatola chiusa che consente di determinare le prestazioni dell'elettrolizzatore al variare delle sue condizioni di esercizio. Per fare ciò, l'elettrolizzatore è stato modellato utilizzando un modello semi-empirico basato sulla legge matematica a 6 parametri descritta da Ø. Ulleberg, la quale fornisce l'andamento della tensione della cella elettrolitica in funzione della densità di corrente (curva di polarizzazione). I 6 coefficienti caratterizzanti la curva sono stati determinati attraverso una procedura iterativa di regressione numerica basata sul metodo dei minimi quadrati.

A valle di questa, non si è notata una particolare correlazione tra l'andamento dei 6 parametri $r1$, $r2$, s , $t1$, $t2$ e $t3$ e la temperatura; tuttavia, il calcolo dell'autocorrelazione (molto vicina all'unità) ha permesso di stabilire l'elevata accuratezza del lavoro svolto su Python.

Il modello a scatola chiusa può quindi essere ritenuto valido ed accurato e potrà essere impiegato per lo studio del comportamento dell'elettrolizzatore alcalino installato all'interno del DIISM. Va comunque notato che i coefficienti della curva caratteristica dell'elettrolizzatore vengono ricavati in certe condizioni di esercizio della macchina e quindi, al variare di queste, varieranno anche i coefficienti.

Per quanto riguarda un possibile sviluppo futuro, come già citato nel Capitolo 4, attualmente esiste un modello matematico a 11 parametri che consente di descrivere il comportamento dell'elettrolizzatore alcalino in modo più accurato tenendo conto di tutto ciò che può influenzarne le prestazioni (es. distanza elettrodo-diaframma, concentrazione molare dell'elettrolita ecc...). Gli 11 parametri possono essere determinati attraverso la stessa procedura utilizzata per il modello a 6 parametri con l'eccezione che, in questo caso, è necessario avere a disposizione dati sperimentali al variare della temperatura, della distanza elettrodo-diaframma e della concentrazione molare dell'elettrolita.

Tuttavia, a causa della mancanza di dati sperimentali non è stato possibile riprodurre questo modello in Python, ma esso rappresenta il futuro sviluppo per una modellazione più precisa dell'elettrolizzatore.

APPENDICE A

PROCEDURA ITERATIVA IN PYTHON

```
1. import pandas as pd
2. import numpy as np
3. import matplotlib.pyplot as plt
4. from scipy.optimize import curve_fit
5. from sklearn.metrics import mean_squared_error
6. from math import sqrt
7. import random
8. import math
9. import numpy
10. from sklearn.metrics import r2_score
11.
12. #ESECUZIONE PROCEDURA PER DETERMINAZIONE DEI 6 PARAMETRI
13. #DETERMINAZIONE DEI 3 PARAMETRI r, s, t (STEP 1-5 DELLA PROCEDURA)
14.
15. #80 °C
16. df = pd.read_excel('elettrolizzatore Ulleberg.xlsx', sheet_name="80°C")
17. a=random.sample(range(0,10),7)
18. x=df.iloc[a,0]
19. y=df.iloc[a,1]
20. plt.plot(x, y, color = "r", marker = "v",linestyle = "", label='80°C') # 80°C
21.
22. def fo(x, r, s, t):
23.     Acell = 0.25 #m^2
24.     Urev = 1.18 # V
25.     T = 80 #°C
26.
27.     return Urev + (r/Acell)*((x/1000)*2500) + s*np.log((t/Acell)*((x/1000)*2500)
+ 1)
28. popt, pcov = curve_fit(fo, x, y)
29. rms = np.sqrt(mean_squared_error(y, fo(x, *popt)))
30. print(rms)
31. x_new = np.arange(0, 300, 1.5)
32. y_new = fo(x_new, *popt)
33. plt.plot(x_new, y_new)
34. plt.ylabel('Vcell (V)')
35. plt.xlabel('Current Density j ($mA/cm^2$)')
36. plt.legend()
37.
38. #%% 70°C
39. df1 = pd.read_excel('elettrolizzatore Ulleberg.xlsx', sheet_name="70°C")
40. a=random.sample(range(0,20),15)
41. x=df1.iloc[a,0]
42. y=df1.iloc[a,1]
43. plt.plot(x, y, color = "g", marker = "s",linestyle = "", label='70°C') # 70°C
44.
45. def fo(x, r, s, t):
46.     Acell = 0.25 #m^2
47.     Urev = 1.18 # V
48.     T = 70 #°C
49.     return Urev + (r/Acell)*((x/1000)*2500) + s*np.log((t/Acell)*((x/1000)*2500)
+ 1)
50. popt, pcov = curve_fit(fo, x, y)
51. rms = np.sqrt(mean_squared_error(y, fo(x, *popt)))
52. print(rms)
53. x_new = np.arange(0, 270, 1.5)
54. y_new = fo(x_new, *popt)
55. plt.plot(x_new, y_new)
56. plt.ylabel('Vcell (V)')
```

```

57. plt.xlabel('Current Density j ($mA/cm^2$)')
58. plt.legend()
59. #%% 60°C
60. df2 = pd.read_excel('elettrolizzatore Ulleberg.xlsx', sheet_name="60°C")
61. a=random.sample(range(0,20),15)
62. x=df2.iloc[a,0]
63. y=df2.iloc[a,1]
64. plt.plot(x, y, color = "b", marker = "o",linestyle = "", label='60°C') # 60°C
65.
66. def fo(x, r, s, t):
67.     Acell = 0.25 #m^2
68.     Urev = 1.19 # V
69.     T = 60 #°C
70.     return Urev + (r/Acell)*((x/1000)*2500) + s*np.log((t/Acell)*((x/1000)*2500)
    + 1)
71. popt, pcov = curve_fit(fo, x, y)
72. rms = np.sqrt(mean_squared_error(y, fo(x, *popt)))
73. print(rms)
74. x_new = np.arange(0, 180, 1)
75. y_new = fo(x_new, *popt)
76. plt.plot(x_new, y_new)
77. plt.ylabel('Vcell (V)')
78. plt.xlabel('Current Density j ($mA/cm^2$)')
79. plt.legend()
80. #%% 50°C
81. df3 = pd.read_excel('elettrolizzatore Ulleberg.xlsx', sheet_name="50°C")
82. a=random.sample(range(0,23),19)
83. x=df3.iloc[a,0]
84. y=df3.iloc[a,1]
85. plt.plot(x, y, color = "r", marker = "*",linestyle = "", label='50°C') # 50°C
86.
87. def fo(x, r, s, t):
88.     Acell = 0.25 #m^2
89.     Urev = 1.19 # V
90.     T = 50 #°C
91.     return Urev + (r/Acell)*((x/1000)*2500) + s*np.log((t/Acell)*((x/1000)*2500)
    + 1)
92. popt, pcov = curve_fit(fo, x, y)
93. rms = np.sqrt(mean_squared_error(y, fo(x, *popt)))
94. print(rms)
95. x_new = np.arange(0, 210, 1.5)
96. y_new = fo(x_new, *popt)
97. plt.plot(x_new, y_new)
98. plt.ylabel('Vcell (V)')
99. plt.xlabel('Current Density j ($mA/cm^2$)')
100.     plt.legend()
101.
102.     #%% 40°C
103.     df4 = pd.read_excel('elettrolizzatore Ulleberg.xlsx', sheet_name="40°C")
104.     a=random.sample(range(0,12),9)
105.     x=df4.iloc[a,0]
106.     y=df4.iloc[a,1]
107.     plt.plot(x, y, color = "r", marker = "s",linestyle = "", label='40°C') #
40°C
108.
109.     def fo(x, r, s, t):
110.         Acell = 0.25 #m^2
111.         Urev = 1.2 # V
112.         T = 40 #°C
113.         return Urev + (r/Acell)*((x/1000)*2500) +
s*np.log((t/Acell)*((x/1000)*2500) + 1)
114.     popt, pcov = curve_fit(fo, x, y)
115.     rms = np.sqrt(mean_squared_error(y, fo(x, *popt)))
116.     print(rms)
117.     x_new = np.arange(0, 170, 1)

```

```

118.     y_new = fo(x_new, *popt)
119.     plt.plot(x_new, y_new)
120.     plt.ylabel('Vcell (V)')
121.     plt.xlabel('Current Density j ($mA/cm^2$)')
122.     plt.legend()
123.
124.
125.     %% 30°C
126.     df5 = pd.read_excel('elettrolizzatore Ulleberg.xlsx', sheet_name="30°C")
127.     #a=random.sample(range(0,3),2)
128.     x=df5.iloc[:,0]
129.     y=df5.iloc[:,1]
130.     plt.plot(x, y, color = "r", marker = "^",linestyle = "", label='30°C') #
30°C
131.     Acell = 0.25 #m^2
132.     Urev = 1.21 #V
133.     T=30
134.     def fo(x, r, s, t):
135.         return Urev + (2500)*(r/Acell)*(x/1000) +
s*np.log((t/Acell)*((x/1000)*2500) + 1)
136.     pop, pcov = curve_fit(fo, x, y)
137.     rms = np.sqrt(mean_squared_error(y, fo(x, *pop)))
138.     print(rms)
139.     x_new = np.arange(0, 140, 1)
140.     y_new = fo(x_new, *pop)
141.     plt.plot(x_new, y_new, color="r")
142.     plt.ylabel('Vcell (V)')
143.     plt.xlabel('Current Density j ($mA/cm^2$)')
144.     plt.legend()
145.     plt.show()
146.
147.     %% FITTING DEI PARAMETRI r,s e t (STEP 6 DELLA PROCEDURA)
148.     df = pd.read_excel('elettrolizzatore Ulleberg.xlsx', sheet_name="valori di
r e t fittati")
149.     y=df.iloc[:,0]
150.     x=df.iloc[:,1]
151.     plt.figure(1)
152.     plt.plot(x, y, color = "r", marker = "",linestyle = "", label='fitting r')
153.     def fo(x, r1, r2):
154.         return r1 + r2*x
155.     pop, pcov = curve_fit(fo, x, y)
156.     rms = np.sqrt(mean_squared_error(y, fo(x, *pop)))
157.     print(rms)
158.     print(pop)
159.     x_new = np.arange(20, 100, 1)
160.     r1,r2=pop
161.     y_new = fo(x_new, r1,r2)
162.     plt.plot(x_new, y_new)
163.     plt.ylabel('r ($\Omega*m^2$)')
164.     plt.xlabel('Temperature (°C)')
165.     plt.legend()
166.
167.
168.     #stima autocorrelazione tra parametri r calcolati e quelli forniti dalla
legge matematica
169.     r_test=[0]*len(x)
170.     for i in range(len(x)):
171.         r_test[i]= r1+r2*x[i]
172.     print(r_test)
173.     plt.figure(1)
174.     plt.plot(T,r_test, color = 'g', marker = 's', linestyle = '', label = 'U')
175.     rquadro = r2_score(y, r_test)
176.     print(rquadro)
177.
178.

```

```

179.     df1 = pd.read_excel('elettrolizzatore Ulleberg.xlsx', sheet_name="valori
di r e t fittati")
180.     y=df1.iloc[:,2]
181.     x=df1.iloc[:,1]
182.     plt.figure(2)
183.     plt.plot(x, y, color = "g", marker ="s",linestyle = "", label='fitting t')
184.     def fo(x, t1, t2, t3):
185.         return t1 + (t2/x) + (t3/x**2)
186.     popt, pcov = curve_fit(fo, x, y)
187.     rms = np.sqrt(mean_squared_error(y, fo(x, *popt)))
188.     print(rms)
189.     print(popt)
190.     x_new = np.arange(20, 100, 1)
191.     t1,t2,t3=popt
192.     y_new = fo(x_new, t1,t2,t3)
193.     plt.plot(x_new, y_new)
194.     plt.ylabel('t ($A/m^2$)')
195.     plt.xlabel('Temperature (°C)')
196.     plt.legend()
197.
198.     #stima autocorrelazione tra parametri t calcolati e quelli forniti dalla
legge matematica
199.     t_test=[0]*len(x)
200.     for i in range(len(x)):
201.         t_test[i]= t1+(t2/x)+(t3/x**2)
202.     print(t_test)
203.     plt.figure(2)
204.     plt.plot(T,t_test, color = 'g', marker = 's', linestyle = '', label = 'U')
205.     rquadro = r2_score(y, t_test)
206.     print(rquadro)
207.
208.
209.     df2 = pd.read_excel('elettrolizzatore Ulleberg.xlsx', sheet_name="valori
di r e t fittati")
210.     y=df2.iloc[:,3]
211.     x=df2.iloc[:,1]
212.     plt.figure(3)
213.     plt.plot(x, y, color = "g", marker ="s",linestyle = "", label='fitting s')
214.     def fo(x, q, m):
215.
216.         return q + m*x
217.     popt, pcov = curve_fit(fo, x, y)
218.     rms = np.sqrt(mean_squared_error(y, fo(x, *popt)))
219.     print(rms)
220.     print(popt)
221.     x_new = np.arange(20, 100, 1)
222.     q,m=popt
223.     y_new = fo(x_new,q,m)
224.     plt.plot(x_new, y_new)
225.     plt.ylabel('s(V)')
226.     plt.xlabel('Temperature (°C)')
227.     plt.legend()
228.
229.     #stima autocorrelazione tra parametri s calcolati e quelli forniti dalla
legge matematica
230.     s_test=[0]*len(x)
231.     for i in range(len(x)):
232.         s_test[i]= q+m*x
233.     print(s_test)
234.     plt.figure(3)
235.     plt.plot(T,s_test, color = 'g', marker = 's', linestyle = '', label = 'U')
236.     rquadro = r2_score(y, s_test)
237.     print(rquadro)
238.
239.

```

```

240.
241.
242.
243.
244.     %% DETERMINAZIONE DEI 6 PARAMETRI EFFETTIVI (STEP 7 DELLA PROCEDURA)
245.     #80°C
246.     df = pd.read_excel('elettrolizzatore Ulleberg.xlsx', sheet_name="80°C")
247.     a=random.sample(range(0,10),7)
248.     x=df.iloc[a,0]
249.     y=df.iloc[a,1]
250.     plt.plot(x, y, color = "r", marker = "v",linestyle = "", label='80°C') #
80°C
251.     Acell = 0.25 #m^2
252.     Urev = 1.18 # V
253.     T = 80 #°C
254.
255.     def fo(x, r1, r2, s, t1, t2, t3):
256.         return Urev + ((r1 + (r2*T))/Acell)*((x/1000)*2500) + s*np.log(((t1 +
(t2/T) + (t3/T**2))/Acell)*((x/1000)*2500) + 1)
257.         popt, pcov = curve_fit(fo, x, y,bounds=([0.0001,-0.000003,0.05,150,-
20000,500000],[0.0003,-0.000001,0.15,190,-18000,550000]))
258.         rms = np.sqrt(mean_squared_error(y, fo(x, *popt)))
259.         print(rms)
260.         x_new = np.arange(0, 300, 1.5)
261.         y_new = fo(x_new, *popt)
262.         plt.plot(x_new, y_new)
263.         plt.ylabel('Vcell (V)')
264.         plt.xlabel('Current Density j ($mA/cm^2$)')
265.         plt.legend()
266.
267.
268.
269.
270.     %% test a 70°C
271.     df = pd.read_excel('elettrolizzatore Ulleberg.xlsx', sheet_name="70°C")
272.     a=random.sample(range(0,20),15)
273.     x=df.iloc[a,0]
274.     y=df.iloc[a,1]
275.     plt.plot(x, y, color = "k", marker = "s",linestyle = "", label='70°C')
276.     Acell = 0.25 #m^2
277.     Urev = 1.18 # V
278.     T = 70 #°C
279.
280.     def fo(x, r1, r2, s, t1, t2, t3):
281.         return Urev + ((r1 + (r2*T))/Acell)*((x/1000)*2500) + s*np.log(((t1 +
(t2/T) + (t3/T**2))/Acell)*((x/1000)*2500) + 1)
282.
283.         popt, pcov = curve_fit(fo, x, y,bounds=([0.0001,-0.000003,0.05,150,-
20000,500000],[0.0003,-0.000001,0.15,190,-18000,550000]))
284.         rms = np.sqrt(mean_squared_error(y, fo(x, *popt)))
285.         print(rms)
286.         print(popt)
287.         x_new = np.arange(0, 300, 1.5)
288.         y_new = fo(x_new, *popt)
289.         plt.plot(x_new, y_new)
290.         plt.ylabel('Vcell (V)')
291.         plt.xlabel('Current Density j ($mA/cm^2$)')
292.         plt.legend()
293.
294.     %% test a 60°C
295.     df = pd.read_excel('elettrolizzatore Ulleberg.xlsx', sheet_name="60°C")
296.     a=random.sample(range(0,20),15)
297.     x=df.iloc[a,0]
298.     y=df.iloc[a,1]
299.     plt.plot(x, y, color = "g", marker = "o",linestyle = "", label='60°C')

```

```

300.     Acell = 0.25 #m^2
301.     Urev = 1.19 # V
302.     T = 60 #°C
303.
304.     def fo(x, r1, r2, s, t1, t2, t3):
305.         return Urev + ((r1 + (r2*T))/Acell)*((x/1000)*2500) + s*np.log(((t1 +
(t2/T) + (t3/T**2))/Acell)*((x/1000)*2500) + 1)
306.     popt, pcov = curve_fit(fo, x, y, bounds=([0.00013, -0.000004, 0.05, 150, -
21000, 500000], [0.0003, -0.000001, 0.15, 190, -17000, 575000]))
307.     rms = np.sqrt(mean_squared_error(y, fo(x, *popt)))
308.     print(rms)
309.     x_new = np.arange(0, 300, 1.5)
310.     y_new = fo(x_new, *popt)
311.     plt.plot(x_new, y_new)
312.     plt.ylabel('Vcell (V)')
313.     plt.xlabel('Current Density j ($mA/cm^2$)')
314.     plt.legend()
315.
316.
317.     ### test a 50°C
318.     df = pd.read_excel('elettrolizzatore Ulleberg.xlsx', sheet_name="50°C")
319.     a=random.sample(range(0,23),19)
320.     x=df.iloc[a,0]
321.     y=df.iloc[a,1]
322.     plt.plot(x, y, color = "b", marker = "^",linestyle = "", label='50°C') #
80°C
323.     Acell = 0.25 #m^2
324.     Urev = 1.19 # V
325.     T = 50 #°C
326.
327.     def fo(x, r1, r2, s, t1, t2, t3):
328.         return Urev + ((r1 + (r2*T))/Acell)*((x/1000)*2500) + s*np.log(((t1 +
(t2/T) + (t3/T**2))/Acell)*((x/1000)*2500) + 1)
329.     popt, pcov = curve_fit(fo, x, y, bounds=([0.00013, -0.000004, 0.05, 150, -
21000, 500000], [0.0003, -0.000001, 0.15, 190, -17000, 575000]))
330.     rms = np.sqrt(mean_squared_error(y, fo(x, *popt)))
331.     print(rms)
332.     x_new = np.arange(0, 300, 1.5)
333.     y_new = fo(x_new, *popt)
334.     plt.plot(x_new, y_new)
335.     plt.ylabel('Vcell (V)')
336.     plt.xlabel('Current Density j ($mA/cm^2$)')
337.     plt.legend()
338.
339.
340.
341.     ### test a 40°C
342.     df = pd.read_excel('elettrolizzatore Ulleberg.xlsx', sheet_name="40°C")
343.     a=random.sample(range(0,12),9)
344.     x=df.iloc[a,0]
345.     y=df.iloc[a,1]
346.     plt.plot(x, y, color = "y", marker = "<",linestyle = "", label='40°C') #
80°C
347.     Acell = 0.25 #m^2
348.     Urev = 1.2 # V
349.     T = 40 #°C
350.
351.     def fo(x, r1, r2, s, t1, t2, t3):
352.         return Urev + ((r1 + (r2*T))/Acell)*((x/1000)*2500) + s*np.log(((t1 +
(t2/T) + (t3/T**2))/Acell)*((x/1000)*2500) + 1)
353.     popt, pcov = curve_fit(fo, x, y, bounds=([0.0001, -0.000003, 0.05, 150, -
20000, 500000], [0.0003, -0.000001, 0.15, 190, -18000, 550000]))
354.     rms = np.sqrt(mean_squared_error(y, fo(x, *popt)))
355.     print(rms)
356.     x_new = np.arange(0, 300, 1.5)

```

```
357.     y_new = fo(x_new, *popt)
358.     plt.plot(x_new, y_new)
359.     plt.ylabel('Vcell (V)')
360.     plt.xlabel('Current Density j ($mA/cm^2$)')
361.     plt.legend()
```

Si nota che non compaiono le prove a 30 °C in quanto, per mancanza di sufficienti dati sperimentali, queste sono state escluse.

STIMA AUTOCORRELAZIONE TRA VALORI SPERIMENTALI E VALORI CALCOLATI TRAMITE IL MODELLO SVILUPPATO

```
1. import pandas as pd
2. import numpy as np
3. import matplotlib.pyplot as plt
4. from scipy.optimize import curve_fit
5. from sklearn.metrics import mean_squared_error
6. from math import sqrt
7. import random
8. import math
9.
10. %% CALCOLO AUTOCORRELAZIONE ALLE DIVERSE TEMPERATURE OPERATIVE
11. from sklearn.metrics import r2_score
12. df = pd.read_excel('elettrolizzatore Ulleberg.xlsx', sheet_name="80°C")
13. x=df.iloc[:,0]
14. y=df.iloc[:,1]
15. Acell = 0.25 #m^2
16. Urev = 1.18 # V
17. T = 80 #°C
18. r1=0.0002053
19. r2=-0.00001665
20. s=0.0623
21. t1=161.74
22. t2=-19369
23. t3=515851
24. U=[0]*len(x)
25. for i in range(len(x)):
26.     U[i]=Urev + ((r1 + (r2*T))/Acell)*((x[i]/1000)*2500) + s*np.log(((t1 + (t2/T)
+ (t3/T**2))/Acell)*((x[i]/1000)*2500) + 1)
27. print(U)
28. plt.plot(x,U, color = 'g', marker = 's', linestyle = '', label = 'U')
29. r2 = r2_score(y, U)
30. print(r2)
31.
32. %%
33. df = pd.read_excel('elettrolizzatore Ulleberg.xlsx', sheet_name="70°C")
34. x=df.iloc[:,0]
35. y=df.iloc[:,1]
36. Acell = 0.25 #m^2
37. Urev = 1.18 # V
38. T = 70 #°C
39. r1=0.0002054
40. r2=-0.00001948
41. s=0.0765
42. t1=164.59
43. t2=-19009
44. t3=524931
45. U=[0]*len(x)
46. for i in range(len(x)):
47.     U[i]=Urev + ((r1 + (r2*T))/Acell)*((x[i]/1000)*2500) + s*np.log(((t1 + (t2/T)
+ (t3/T**2))/Acell)*((x[i]/1000)*2500) + 1)
48. print(U)
49. plt.plot(x,U, color = 'g', marker = 's', linestyle = '', label = 'U')
50. r2 = r2_score(y, U)
51. print(r2)
52.
53. %%
54. df = pd.read_excel('elettrolizzatore Ulleberg.xlsx', sheet_name="60°C")
```



```

55. x=df.iloc[:,0]
56. y=df.iloc[:,1]
57. Acell = 0.25 #m^2
58. Urev = 1.19 # V
59. T = 60 #°C
60. r1=0.0002247
61. r2=-0.00002319
62. s=0.0591
63. t1=168.44
64. t2=-19004
65. t3=537509
66. U=[0]*len(x)
67. for i in range(len(x)):
68.     U[i]=Urev + ((r1 + (r2*T))/Acell)*((x[i]/1000)*2500) + s*np.log(((t1 + (t2/T)
+ (t3/T**2))/Acell)*((x[i]/1000)*2500) + 1)
69. print(U)
70. plt.plot(x,U, color = 'g', marker = 's', linestyle = '', label = 'U')
71. r2 = r2_score(y, U)
72. print(r2)
73.
74. %%
75. df = pd.read_excel('elettrolizzatore Ulleberg.xlsx', sheet_name="50°C")
76. x=df.iloc[:,0]
77. y=df.iloc[:,1]
78. Acell = 0.25 #m^2
79. Urev = 1.19 # V
80. T = 50 #°C
81. r1=0.0002081
82. r2=-0.00002619
83. s=0.0659
84. t1=166.68
85. t2=-19029
86. t3=537455
87. U=[0]*len(x)
88. for i in range(len(x)):
89.     U[i]=Urev + ((r1 + (r2*T))/Acell)*((x[i]/1000)*2500) + s*np.log(((t1 + (t2/T)
+ (t3/T**2))/Acell)*((x[i]/1000)*2500) + 1)
90. print(U)
91. plt.plot(x,U, color = 'g', marker = 's', linestyle = '', label = 'U')
92. r2 = r2_score(y, U)
93. print(r2)
94.
95. %%
96. df = pd.read_excel('elettrolizzatore Ulleberg.xlsx', sheet_name="40°C")
97. x=df.iloc[:,0]
98. y=df.iloc[:,1]
99. Acell = 0.25 #m^2
100.     Urev = 1.2 # V
101.     T = 40 #°C
102.     r1=0.0001356
103.     r2=-0.00002646
104.     s=0.121
105.     t1=162.19
106.     t2=-19375
107.     t3=515659
108.     U=[0]*len(x)
109.     for i in range(len(x)):
110.         U[i]=Urev + ((r1 + (r2*T))/Acell)*((x[i]/1000)*2500) + s*np.log(((t1 +
(t2/T) + (t3/T**2))/Acell)*((x[i]/1000)*2500) + 1)
111.     print(U)
112.     plt.plot(x,U, color = 'g', marker = 's', linestyle = '', label = 'U')
113.     r2 = r2_score(y, U)
114.     print(r2)

```

APPENDICE B

MODELLO BLACK-BOX

```
1. import pandas as pd
2. import matplotlib.pyplot as plt
3. import random
4. from scipy.optimize import curve_fit
5. import scipy
6. import numpy as np
7. from sklearn.metrics import mean_squared_error
8. from math import sqrt
9.
10. %% CALCOLO TENSIONE DI CELLA CON DATI OPERATIVI DA IMMETTERE IN INPUT
11.
12. j = 114.5582 #mA/cm^2
13.
14. T = 80 #°C
15. Acell = 0.25 #m^2
16. U_rev = 1.17
17.
18. r1 = 0.0002053
19. r2 = -0.000001665
20. s = 0.0623
21. t1 = 161.74
22. t2 = -19369
23. t3 = 515851
24.
25. Ucell = U_rev + ((r1 + (r2*T))/Acell)*(j*10*Acell) + s*np.log(((t1 + (t2/T) +
(t3/T**2))/Acell)*(j*10*Acell) + 1) #V
26. print(Ucell, 'V')
27.
28. Pcell = Ucell*(j*10*Acell) #W
29. print(Pcell, 'W')
30.
31. %% CALCOLO EFFICIENZA DI PRODUZIONE
32.
33. f1 = (((2.5*T) + 50)/1000)*100**4 # A^2/m^4
34. f2 = (-0.00075*T) + 1
35. eta_F = (((j*10**4)**2)/((f1*1000) + ((j*10 ** 4) ** 2)))*f2
36. print(eta_F)
37.
38. %% CALCOLO PRODUZIONE DI IDROGENO
39.
40. z = 2 #mol e-/mol H2
41. F = 96485 #C/mol e-
42. Ncell = 21
43. m_H2 = eta_F*((Ncell*(j*10*Acell))/(z*F))*((1.00784)*10**-3) #kg/s
44. print(m_H2, 'kg/s')
```

REFERENZE

- [1] The European House-Ambrosetti, H2 Italy 2050.
- [2] <https://temi.camera.it/leg18/post/la-proposta-italiana-di-piano-nazionale-per-l-energia-e-il-clima.html>
- [3] <https://www.energoclub.org/page/steam-reforming>
- [4] <https://www.e-nsight.com/2020/10/20/idrogeno-steam-reforming/>
- [5] https://it.wikipedia.org/wiki/Cattura_e_sequestro_del_carbonio
- [6] E.Malagoli, Analisi di sistemi di produzione dell'idrogeno mediante elettrolisi. Tesi di laurea in ingegneria gestionale, Università di Bologna.
- [7] <https://www.startmag.it/energia/idrogeno-verde-quanto-costa/>
- [8] Ø.Ulleberg, Modeling of advanced alkaline electrolyzers: a system simulation approach; International Journal of Hydrogen Energy 28 (2003) 21-33.
- [9] Frank Gambou, Damien Guilbert, Michel Zasadzinski, Hugues Rafaralahy, A comprehensive Survey of Alkaline Electrolyzer Modeling: Electrical Domain and Specific Electrolyte Conductivity.
- [10] R.M.Navarro, J.L.G Fierro, Alkaline Water Electrolysis- an overview.
- [11] <https://www.intechopen.com/chapters/40140>
- [12] Martin David, Carlos Ocampo-Martinez, Ricardo Sánchez-Pena, Advances in alkaline water electrolyzers: A review; Journal of Energy Storage 23 (2019) 392-403.
- [13] Aziz Nechache, Stéphane Hody, Alternative and innovative solid oxide electrolysis cell materials: A short review; Renewable and Sustainable Energy Reviews 149 (2021) 111322.
- [14] Soren Hojgard Jensen, Solid Oxide Electrolyzer Cell; Department of Solid State Chemistry and Fuel Cells.
- [15] Marcelo Carmo, David L.Fritz, Jurgen Mergel, Detlef Stolten, A comprehensive review on PEM water electrolysis; International Journal of Hydrogen energy 38 (2013) 4901-4934.
- [16] Immanuel Vincent, Dmitri Bessarabov, Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: A review; Renewable and Sustainable Energy Reviews 81 (2018) 1690-1704.
- [17] <https://www.rivistaenergia.it/2021/04/idrogeno-elettrolisi-ed-elettrolizzatori-la-tecnologia-prima-di-tutto/>

- [18] Emanuele Taibi, Herib Blanco, Raul Miranda, Marcelo Carmo; IRENA 2020 -Green Hydrogen cost reduction: Scaling up electrolyzers to meet the 1.5 °C climate goal; International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi.
- [19] Marius Holt, Stefan Aschbrenner, Tom Smolinka, Christopher Voglstatter, Gunter Grimm; Cost forecast for Low-Temperature Electrolysis-Technology Driven Bottom-Up Prognosis for PEM and Alkaline Water Electrolysis Systems.
- [20] Adam Christensen, Assessment of Hydrogen Production Costs from Electrolysis: United States and Europe.
- [21] O.Schmidt, A.Gambhir, I.Staffell, A.Hawkes, J.Nelson, S.Few, Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study; International Journal of Hydrogen Energy 42 (2017) 30470-30492.
- [22] <https://www.enapter.com/aem-electrolyser>
- [23] <https://www.cummins.com/new-power/applications/about-hydrogen>
- [24] Ernesto Amores, Jesus Rodriguez, José Oviedo, Antonio de Lucas-Consuegra, Development of an operation strategy for hydrogen production using solar PV energy based on fluid dynamic aspects.
- [25] <https://en.wikipedia.org/wiki/Overpotential>
- [26] Amitava Roy, Simon Watson, David Infield, Comparison of electrical energy efficiency of atmospheric and high-pressure electrolyzers; International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006) 1964-1979.
- [27] Dohyung Jang, Hyun-Seok Cho, Sanggyu Kang, Numerical modeling and analysis of the effect of pressure on the performance of an alkaline water electrolysis system.
- [28] Ernesto Amores, Jesus Rodriguez, Christian Carreras, Influence of operation parameters in the modeling of alkaline water electrolyzers for hydrogen production; International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 13063-13078.
- [29] Isao Abe, Alkaline Water Electrolysis.
- [30] <https://www.researchgate.net/figure/Reversible-and-thermo-neutral-voltage>

RINGRAZIAMENTI

Ringrazio innanzitutto il Prof. Gabriele Comodi per avermi permesso di lavorare nel suo gruppo di ricerca e approfondire la mia conoscenza su una tematica considerata di fondamentale importanza per il futuro.

Ringrazio l'Ing. Mosè Rossi e l'Ing. Jin Ling kang che mi hanno seguito, supportato e consigliato durante tutto il periodo di svolgimento del tirocinio e della scrittura della presente tesi.

Ringrazio le mie coinquiline Sarah, Anna, Elisa e Piera che mi hanno supportato in ogni modo durante il percorso di studi.

Ringrazio Valentina, Jessica, Serena, Rita, Sabrina, Giovanna e Nicola. Siamo amici da sempre e questo non cambierà mai.

Ringrazio Francesco con il quale ho affrontato l'intero percorso di studi e che mi ha mostrato la sua vicinanza in ogni momento.

Ringrazio Greta con la quale ho legato dall'inizio del percorso universitario.

Ringrazio Erika, ti conosco da pochi mesi ma ciò che ci lega va oltre ogni immaginazione e sapere di averti accanto rende tutto migliore.

Ringrazio mia cognata Linda, per avermi strappato un sorriso anche quando era impossibile farlo.

Ringrazio mia madre e mio fratello, siete il mio porto sicuro. Anche in questo momento così difficile troveremo la forza di rialzarci per affrontare insieme ciò che verrà.

Ringrazio infine mio padre, sei stato il miglior papà del mondo e non avrei potuto chiedere di meglio. Ovunque tu sia spero che tu stia bene e che continui a vegliare su di me così come hai sempre fatto da che ne ho memoria. Sarai sempre nel mio cuore perché lì dentro sei ancora vivo.