



UNIONE EUROPEA  
Fondo Sociale Europeo  
Fondo Europeo di Sviluppo Regionale



## **Avviso 1735 del 13.07.2017 MIUR**

Progetti di Ricerca Industriale e Sviluppo Sperimentale nelle 12 Aree di Specializzazione individuate dal PNR 2015-2020

---

# **Soluzione ottimale del sistema di accumulo di energia sotto forma di Idrogeno**

---

## ***Rapporto Tecnico di Ricerca Industriale D3.1***



<b>Avviso</b>	Avviso 1735 del 13.07.2017 MIUR
<b>Codice progetto</b>	ARS01_01259
<b>Nome del progetto</b>	Community Energy Storage Gestione Aggregata di Sistemi di Accumulo dell'Energia in Power Cloud
<b>Acronimo</b>	ComESto
<b>Documento</b>	D3.1
<b>Tipologia</b>	Rapporto Tecnico di Ricerca Industriale
<b>Data di Rilascio</b>	05/09/2021
<b>Obiettivo Realizzativo</b>	OR3/RI
<b>Attività Realizzativa</b>	A3.1
<b>Soggetti Beneficiari Proponenti</b>	UNICAL, FBK
<b>Elaborato (Nome, Cognome – Soggetto Beneficiario)</b>	Raffaele Giuseppe Agostino – UNICAL Tommaso Caruso - UNICAL Luigi Coppola - UNICAL Orlando Corigliano – UNICAL Giuseppe De Lorenzo – UNICAL Vincenzo Formoso – UNICAL Matteo Genovese - UNICAL Giovanni Golemme – UNICAL Isabella Nicotera – UNICAL Cesare Oliviero – UNICAL Francesco Piraino - UNICAL Emilia Sicilia – UNICAL Cesare Umeton - UNICAL Petronilla Fragiacomò – UNICAL Matteo Testi, Giacomo Gottardi, Nicola Fronza – FBK
<b>Verificato (Nome, Cognome – Soggetto Beneficiario)</b>	Edoardo Gino Macchi – FBK
<b>Approvato (Nome, Cognome – Soggetto Beneficiario)</b>	Membri del PEB

## Abbreviazioni ed acronimi

Abbreviazione/Acronimo	Testo Esteso
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
SOE	Solid Oxide Electrolyzer
PFD	Process Flow Diagram
P&ID	Piping and Instrumentation Diagram
HAZOP	HAZard and OPerability analysis
DN	Diametro Nominale
PEM	Polymer Elctrolyte Membrane
H2PEM	Sistema Energetico ad accumulo di idrogeno

## Indice

Indice delle Figure .....	6
Indice delle Tabelle .....	8
<b>Generalità</b> .....	9
<b>Stato dell'Arte dei Sistemi Energetici ad Accumulo di Idrogeno</b> .....	9
L'Hydrogen storage .....	11
Gli elettrolizzatori.....	13
Le celle a combustibile .....	14
Attività di ricerca propedeutica .....	16
<b>Il sistema energetico ad accumulo di idrogeno H2-PEM</b> .....	24
<b>Modellazione numerica dell'Elettrolizzatore e della Fuel Cell</b> .....	24
<b>Circuiti elettrici equivalenti degli stack per l'Elettrolizzatore e la Fuel Cell</b> .....	25
Circuito Elettrico Equivalente PEM Cella a Combustibile .....	25
Circuito Elettrico Equivalente PEM Elettrolizzatore.....	26
Circuito elettrico equivalente del Sistema Energetico complessivo H2PEM .....	27
<b>Schema di flusso del Sistema Energetico H2PEM</b> .....	28
<b>Simulazioni numeriche di Fuel Cell ed Elettrolizzatore</b> .....	32
Ricerca del punto di funzionamento di massimo.....	34
<b>Validazione numerica dei modelli</b> .....	36
<b>Scaling: Sistema Energetico da 1 kW</b> .....	38
<b>Modelli dei serbatoi</b> .....	40
<b>Progettazione di massima del sistema</b> .....	40
<b>Individuazione del sistema di produzione di idrogeno</b> .....	40
Individuazione del sistema di utilizzazione di idrogeno.....	41
Individuazione della soluzione di storage di idrogeno.....	42
Stoccaggio in reservoir in media pressione .....	42
Stoccaggio in idruri metallici .....	42
<b>Layout del Sistema Energetico H2PEM ad accumulo di idrogeno</b> .....	44
<b>Algoritmo di gestione e controllo</b> .....	45
Gestione ordinaria .....	46
Gestione con anomalie .....	46
<b>Criticità sulla sicurezza</b> .....	49
<b>Il sistema di accumulo H2-SOFC</b> .....	49
Definizione delle specifiche tecniche del prototipo H2-SOFC .....	49
Progettazione del sistema e definizione PFD e P&ID.....	56
Sviluppo del sistema di controllo del prototipo H2-SOFC.....	59

**Conclusione** ..... 61

**Bibliografia** ..... 63

*Allegati ed Appendici*

**Appendice – Tecnologie per l’accumulo di idrogeno**

**Appendice - Criticità dell’infrastruttura idrogeno, elettrolizzatori e celle a combustibile**

## INDICE DELLE FIGURE

Figura 1 Tecnologie per lo stoccaggio di idrogeno di idrogeno [] .....	12
Figura 2 Capacità volumetrica e densità di energia per metodi physical-based (a) e material-based (b) [] 13	13
Figura 3 Schema 1. Rappresentazione della idrogenazione/deidrogenazione di CO <sub>2</sub> /HCOOH catalizzata dal complesso [(iPrPNCH <sub>3</sub> PiPr)FeII(H) <sub>2</sub> CO].....	18
Figura 4 A sinistra è riportato il meccanismo catalitico proposto per la idrogenazione/deidrogenazione di CO <sub>2</sub> /HCOOH catalizzata dal complesso [(iPrPNCH <sub>3</sub> PiPr)FeII(H) <sub>2</sub> CO], mentre, a destra, è riportata la superficie di energia potenziale calcolata al livello di t.....	19
Figura 5 A sinistra, sono riportati i meccanismi catalitici che sono stati proposti al fine di valutare l'effetto dello ione Li <sup>+</sup> sul ciclo catalitico mentre a destra sono illustrati i relativi profili energetici.....	19
Figura 6 Schema 2. Unità monomerica di una membrana a base di polimeri polisulfonati. ....	20
Figura 7 Rappresentazione dei modelli utilizzati per il presente studio e relative dimensione. Per chiarezza, le molecole di H <sub>2</sub> O sono state escluse dalla rappresentazione. ....	21
Figura 8 A) Rappresentazione del network di atomi di idrogeno osservato nel corso delle simulazioni. B) Numero medio di molecole di H <sub>2</sub> O osservato per gruppo SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , nel corso della dinamica molecolare, al variare della temperatura. * .....	22
Figura 9 Circuito Elettrico Equivalente della PEM Fuel Cell .....	26
Figura 10 Circuito Elettrico Equivalente Elettrolizzatore PEM.....	27
Figura 11 Connessioni dei sistemi Elettrolizzatore e Fuel Cell alla grid .....	28
Figura 12 Circuito elettrico equivalente del sistema di accumulo energetico .....	29
Figura 13 Schema di flusso della funzione “Produzione di H <sub>2</sub> ” .....	30
Figura 14 Schema di flusso della funzione “Produzione di energia elettrica” .....	31
Figura 15 Simulazioni della cella a combustibile.....	33
Figura 16 Simulazioni della cella elettrolitica .....	34
Figura 17 Condizioni di funzionamento nominali per la cella a combustibile .....	35
Figura 18 Condizioni di funzionamento nominali per la cella elettrolitica.....	36
Figura 19 Validazione del modello per la fuel cell .....	36
Figura 20 Validazione del modello per l'elettrolizzatore .....	37
Figura 21 Scale up della fuel cell .....	38
Figura 22 Scale up dell'elettrolizzatore .....	39
Figura 23 Curva di assorbimento (marker pieni)/desorbimento (marker vuoti).....	43
Figura 24 Schema a blocchi del Sistema Energetico ad accumulo di Idrogeno di tipo PEM .....	45
Figura 25 Algoritmo di gestione, monitoraggio e controllo del sistema energetico ad accumulo di idrogeno .....	48
Figura 26 Stack Box .....	Errore. Il segnalibro non è definito.
Figura 27 Evaporatore.....	51
Figura 28 Condensatore raffreddato .....	51
Figura 29 Condensatore non raffreddato .....	51
Figura 30 Riscaldatore Aria.....	52
Figura 31 Riscaldatore Fuel .....	52
Figura 32 Efficienza di scambio termico fra lato caldo e freddo di un generico scambiatore a piastre piane in funzione delle portate. Stimato come quantità di calore scambiato sul totale possibile. La curva nera rappresenta le prestazioni dello scambio termico con flussi in rapporto 1:1, mentre la curva verde un rapporto di flussi pari a 1:2. Le due serie di curve rappresentano un modello a 20 piastre (SX) e 40 piastre (DX). ...	53
Figura 33 Fitting polinomiale delle prestazioni dello scambiatore di calore a 20 piastre per rapporti di flusso pari a 1:1 (verde) e 1:2 (blue).....	54

Figura 34 Caduta di pressione del lato caldo (blu) e freddo (rosso) di un generico scambiatore a piastre piane in funzione delle portate. Le due serie di curve rappresentano un modello a 20 piastre (figura, SX, sx) e 40 piastre (figura DX, dx) con equi flussi. La figura di DX rappresenta il fitting lineare delle prestazioni, per i due lati caldo e freddo per la soluzione con 20 piastre. ....	54
Figura 35 Fitting lineare (SOE, SX) e polinomiale (SOFC, DX) per la definizione della caratteristica VI dello stack. ....	55
Figura 36 Modellazione steady state, della dissipazione termica del sistema SOFC/SOE a diverse temperature. Il fitting polinomiale è stato usato per valutare la dissipazione puntuale a diversi punti di funzionamento. I dati di riferimento sono stati estratti da un sistema con rapporto Volume/superficie circa 8 volte maggiore. ....	56
Figura 37 PFD definitivo.....	57
Figura 38 Esempio dello studio HAZOP sulla linea dell'acqua.....	57
Figura 39 P&ID definitivo .....	58
Figura 40 Sinottico del controllo sviluppato per il prototipo H2-SOFC.....	59
Figura 41 Schermata allarmi del controllo sviluppato per il prototipo H2-SOFC .....	60
Figura 42 Schermata allarmi del controllo sviluppato per il prototipo H2-SOFC .....	60

## INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1 Caratteristiche tecniche ed economiche di differenti tecnologie di elettrolizzatori .....	14
Tabella 2 Proprietà delle filiere di fuel cell.....	15
Tabella 3 Applicazione delle filiere fuel cell suddivise per campi di potenza .....	16
Tabella 4 Modelli della cella a combustibile e dell'elettrolizzatore .....	25
Tabella 5 Alcuni modelli di elettrolizzatori commerciali [] .....	41
Tabella 6 Confronto tra Reservoir in pressione e reservoir ad idruri .....	43
Tabella 7 Scenari di funzionamento del Sistema Energetico ad accumulo di idrogeno .....	47
Tabella 8 Lista delle principali specifiche del sistema H <sub>2</sub> -SOFC ComESTo.....	49
Tabella 9 Principali caratteristiche del sistema rSOFC usato nel prototipo H <sub>2</sub> -SOFC ComESTo.....	50
Tabella 10 Dati di targa dell'evaporatore .....	51
Tabella 11 Principale stima per OCV cella nelle condizioni di SOFC e SOE.....	55

## Generalità

L'attività AR3.1 ha riguardato la progettazione e l'analisi in scala di laboratorio di tecnologie per l'accumulo di energia sotto forma di idrogeno (Power to Hydrogen).

Questa attività è fortemente interconnessa ed interagente con l'attività AR3.2 per cui è prevista la progettazione, l'analisi e la sperimentazione di unità energetiche Celle a Combustibile tipo PEM e di tipo SOFC per la successiva progettazione di un Sistema Energetico ad Accumulo di Idrogeno più complesso che prevede sia produzione che consumo di idrogeno per finalità energetiche.

Nella fattispecie, il Sistema Energetico ad Accumulo di Idrogeno si inserisce in una Power grid, in cui partecipa con altri Sistemi Energetici per il bilanciamento elettrico della rete.

In sintesi, il sistema energetico entra in funzione quando la rete elettrica è sbilanciata verso un surplus di potenza elettrica prodotta e non utilizzata dai carichi (a), ed entra in chiamata nel caso contrario, cioè qualora i carichi nella rete elettrica abbiano necessità di potenza elettrica aggiuntiva (b).

Nel caso (a), il Sistema Energetico ad Accumulo di Idrogeno entra in funzione convertendo l'energia elettrica in surplus sotto forma di idrogeno.

Nel caso (b) il Sistema Energetico ad Accumulo di Idrogeno entra in funzione convertendo l'energia, precedentemente stoccata sotto forma di idrogeno, in energia elettrica da restituire alla rete.

Naturalmente, gli elementi cuore del Sistema Energetico in oggetto sono stati individuati in un Sistema di Elettrolisi, un Sistema Cella a Combustibile ed un Sistema di Stoccaggio di Idrogeno.

La presente relazione illustra lo stato dell'arte della tecnologia fino ad inquadrare una prima bozza di definizione delle specifiche dei sotto-sistemi necessari per la realizzazione del sistema di accumulo: elettrolizzatori (a membrana polimerica-PEM); sistemi di accumulo idrogeno (serbatoi in pressione e serbatoi idruri metallici); celle a combustibile a membrana polimerica (PEM), e della tecnologia SOFC.

## Stato dell'Arte dei Sistemi Energetici ad Accumulo di Idrogeno

Il ruolo dell'idrogeno nella transizione energetica è centrale e fondamentale e concorre pienamente all'obiettivo delineato dall'accordo di Parigi, nella grande sfida di limitare, possibilmente evitare, le emissioni (riduzione del 40 % entro il 2030, del 100 % entro il 2050) di CO<sub>2</sub>, per contenere l'aumento della temperatura media globale entro i 2°C.

Questa sfida è e deve essere accompagnata da una decisa rivoluzione tecnologica, in cui le smart grid diventeranno il metodo e lo strumento per condurla.

Le smart grid, come noto, sono un gruppo di carichi interconnessi e risorse energetiche distribuite con confini elettrici chiaramente definiti che agiscono come un'unica entità controllabile rispetto alla rete e possono funzionare sia in modalità "grid connected" che in modalità "off-grid". La generazione distribuita ed il concetto di efficienza energetica sono alla base del modello di rete o micro-rete intelligente. Tale rete è definita dalle power generation unit (che possono riguardare differenti tecnologie di generazione a forte connotazione rinnovabile), dagli utilizzatori energetici, e da uno o più storage energetici che contribuiscono a livellare i picchi

di produzione e di domanda. In tutto ciò, la gestione intelligente (smart) dei flussi concorre ad efficientare il processo.

I sistemi di accumulo di energia (ESS) svolgono un ruolo chiave nell'utilizzo delle risorse energetiche rinnovabili al fine di superare l'intermittenza e le fluttuazioni, dovute alla naturale variabilità della risorsa naturale stessa. Gli ESS sono fondamentali per aumentare la loro affidabilità e sostenibilità. Come noto, l'energia può essere accumulata in diverse forme. Ma l'energia di facile e immediato utilizzo è quella elettrica, che è l'energia più pregiata per antonomasia.

In ottica della "circular energy and economy" e delle "smart grid", la comunità scientifica è costantemente impegnata nella ricerca, sviluppo e miglioramento di dispositivi di accumulo energetico, che rappresentino il passaggio più breve per la successiva produzione e circolazione di energia elettrica.

Tra gli EES maggiormente in voga ci sono quelli che accumulano energia elettrica in forma chimica, come ad es. i sistemi a batteria, su cui oggi l'attenzione è fortemente puntata anche in via della rapida diffusione di veicoli a propulsione elettrica. Il punto di forza di questi è la loro rapidità nella risposta alle variazioni del carico. Per contro, però, l'assorbimento e il rilascio di energia, il loro invecchiamento è fortemente dipendente dal tempo e dal ciclo [i]. Lo stato corrente delle batterie è spostato sulla tecnologia a ioni di litio e nichel-cadmio. Queste però hanno un costo relativamente alto, fino a circa 2400 \$/kWh [ii].

Batterie di flusso sono recentemente emerse in sistemi di accumulo connessi alla rete su larga scala. Le batterie a flusso hanno una durata del ciclo più lunga e un'elevata efficienza energetica rispetto a quelli convenzionali. La sfida attuale è ridurre i loro costi per avere penetrazione commerciale [iii].

Un ulteriore svantaggio degli accumuli elettrochimici è il vincolo sulla capacità di accumulo, limitata, e il loro elevato peso specifico.

Massiccia attenzione, attualmente, è riscontrata nei sistemi di stoccaggio dell'idrogeno (HSS). L'energia dell'idrogeno è una soluzione efficace all'inquinamento e alla crisi energetica grazie alla sua pulizia e all'utilizzo ciclico. È l'elemento più abbondante, più leggero, sostenibile, e pulito e rappresenta una fonte di energia ecologica e in alternativa ai combustibili convenzionali. L'idrogeno ha raggiunto la competitività di costo, in quanto il costo dell'idrogeno è ormai paragonabile a quello del petrolio (circa 40 - 45 \$/MWh per l'idrogeno grigio).

Quindi è naturale, contestualmente, pensare di accelerare sullo sviluppo i relativi sistemi di stoccaggio. Questi sono sempre di più considerati la spina dorsale della circular energy. Un affidabile e importante sistema ad energia rinnovabile, sicuro, economico e compatto non può correntemente non considerare lo sviluppo di un adeguato HSS.

Il concetto dell'hydrogen storage non è, ovviamente, separato da quello della produzione. In ottica delle smart grid, ma più in generale della sempre crescente sensibilità sociale in tema di sostenibilità ambientale e di transizione ecologica ed energetica, il ruolo dei sistemi di produzione di idrogeno basati sulla tecnologia dell'elettrolisi è costantemente al centro dell'attenzione. Questo acquisisce significato se la fonte di approvvigionamento dell'energia elettrica deriva da fonti di produzione a connotazione rinnovabile e/o dal bilanciamento delle reti, utilizzando il surplus energetico.

L'idrogeno immagazzinato può successivamente essere facilmente ri-elettrificato tramite Fuel Cells, ed essere re-immesso nella stessa rete, con un'efficienza di round-trip superiore al 35 %.

Integrazione, o addirittura sostituzione, dei sistemi di accumulo dell'energia in batteria (BESS) con sistemi di stoccaggio dell'idrogeno sono stati oggetto di studi approfonditi. Questa ibridazione otterrebbe costi ragionevoli con prestazioni interessanti, soprattutto per lo stoccaggio di energia stagionale [<sup>iv</sup>,<sup>v</sup>,<sup>vi</sup>]. La combinazione di BESS/HSS potrebbe raggiungere il Levelized Cost of Electricity (LCOE) di 0,257 €/kWh, contribuendo a ridurre l'anidride carbonica del 10,87% [<sup>vii</sup>].

In ordine ai recenti avanzamenti tecnologici sull'hydrogen storage, in termini di efficienza e sicurezza, i sistemi energetici ad accumulo di idrogeno assumono oggi un ruolo centrale e determinante per la diffusione delle smart grid.

## L'Hydrogen storage

Lo stoccaggio dell'idrogeno è classificato in base alle tecnologie physical-based e material-based. La Figura 1 mostra le diverse tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno e la loro classificazione. I metodi di stoccaggio fisico (PS) includono gas compresso, forma liquida e forma crio-compressa. La PS dipende dalle mutevoli condizioni di conservazione come la pressione nel gas compresso o la temperatura nello stoccaggio di liquidi o entrambi i parametri come nello stoccaggio di gas crio-compresso. D'altra parte, lo stoccaggio material-based, o allo stato solido, implica una tecnica di assorbimento o adsorbimento. L'adsorbimento è interpretato da materiali come il carbonio attivato, e i nanotubi al carbonio, zeoliti, ecc. Mentre, l'assorbimento è interpretato dagli idruri metallici e da materiali per lo stoccaggio chimico. Lo stoccaggio negli idruri metallici è attualmente fortemente considerato per via degli elevati standard di sicurezza, in ordine all'efficiente storage a basse pressioni e temperature. Gli idruri metallici possono essere classificati in idruri elementari, complessi e interstiziali. Tra questi, oggi gli idruri a base di magnesio sono già oggetto di commercializzazione. Nello storage chimico, invece sono fortemente considerate le soluzioni a base di ammoniaca, specialmente per le aspettative in tema di sostenibilità ambientale (la sua combustione non genera CO<sub>2</sub>).

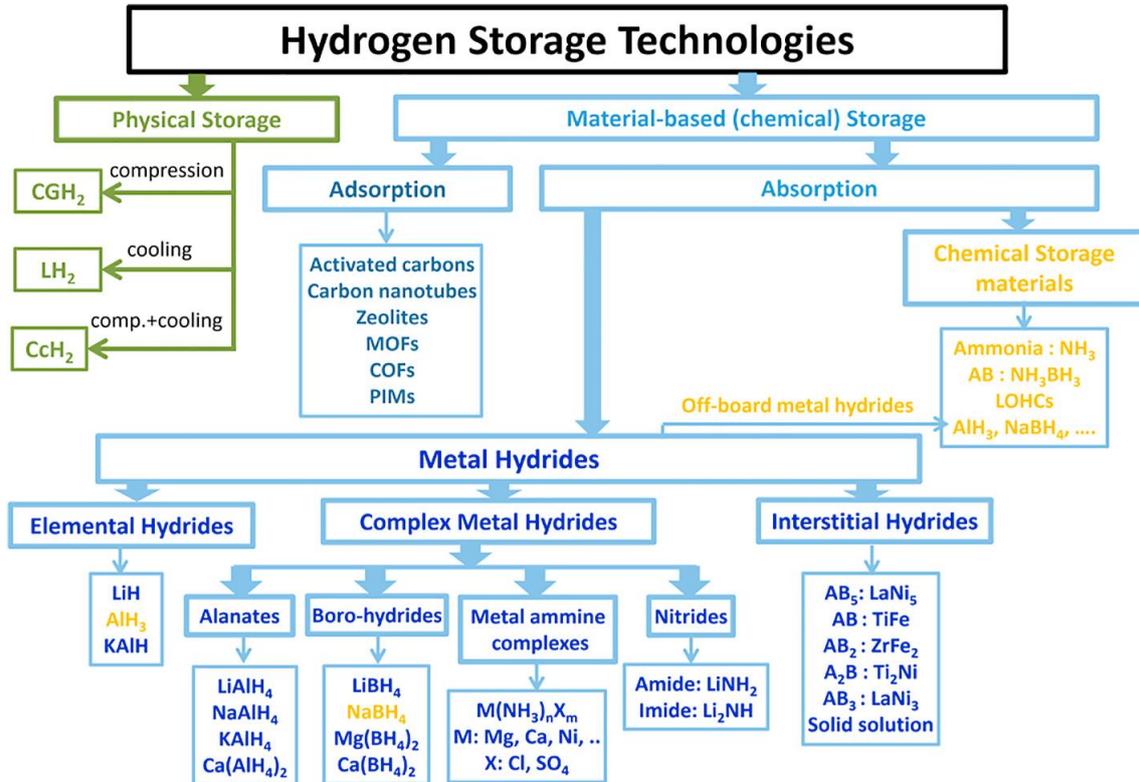


Figura 1 Tecnologie per lo stoccaggio di idrogeno di idrogeno [viii]

La Figura 2 mostra la capacità di stoccaggio dell'idrogeno, nota come capacità volumetrica, in 1 l di volume, insieme al contenuto energetico per diversi metodi principali di stoccaggio dell'idrogeno.

Il grafico (a) per lo storage physical based denota chiaramente, come noto, che per densità più elevate bisogna tendere a pressioni di stoccaggio più elevate, o addirittura alla creazione della forma liquida. Stoccaggi a 700 bar permettono di immagazzinare un'energia di 1,32 kWh/l. Con lo storage liquido, invece, la capacità quasi raddoppia.

Il grafico (b) riporta lo storage a tecnologia material-based. La promettente tecnologia agli idruri si attesta su circa 5 kWh/l (decisamente più elevate rispetto alla tecnologia physical based), superiore anche a 3 volte rispetto ad uno storage physical based a 700 bar.

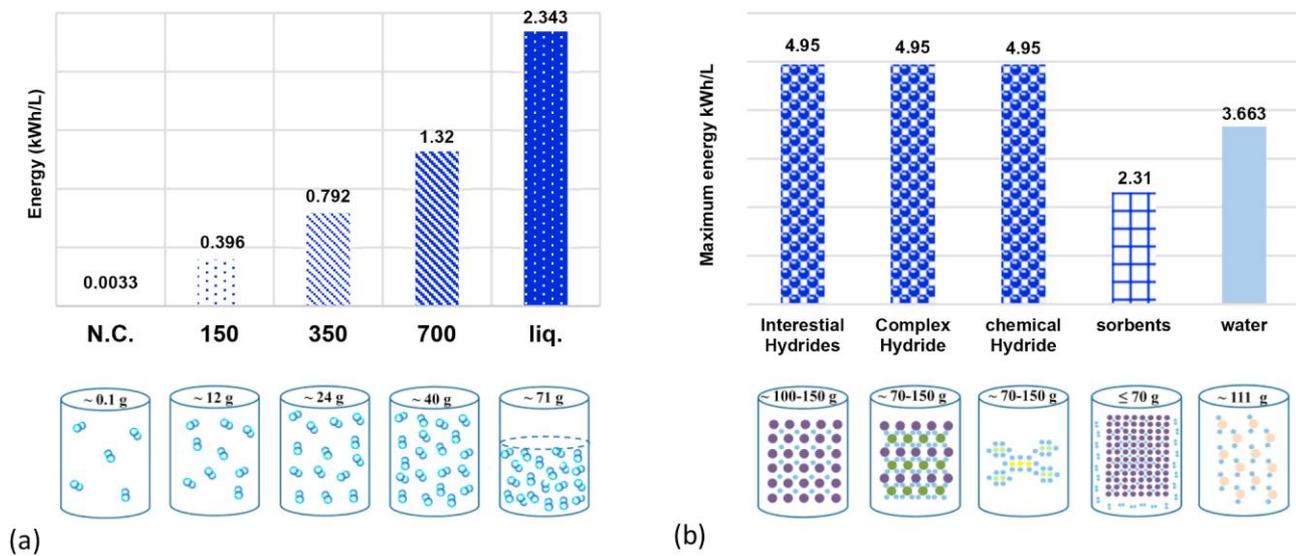


Figura 2 Capacità volumetrica e densità di energia per metodi physical-based (a) e material-based (b) [ix]

In [appendice](#) sono approfonditi i vari aspetti.

## Gli elettrolizzatori

Lo sviluppo delle tecnologie segue naturalmente il mercato e l'associata richiesta di idrogeno. In rapida ascesa è il settore della mobilità. Come noto, il mercato in crescita dell'idrogeno elettrolitico è guidato dalla necessità di stoccaggio dell'energia prodotta da fonti rinnovabili e da altre fonti che potrebbero essere recuperate, dal miglioramento della flessibilità energetica delle smart grid e dallo sviluppo di stazioni di rifornimento per i veicoli a idrogeno [x].

L'idrogeno può essere prodotto tramite diverse tecnologie, ma quella più pulita e sicuramente più adatta alle power grid è basata sull'elettrolisi dell'acqua, che è anche quella più pulita e a minore emissione di CO<sub>2</sub>.

La produzione di idrogeno dall'acqua attraverso la scissione delle molecole d'acqua che impiegano l'elettrolisi è l'approccio più studiato degli ultimi anni. Per il processo di elettrolisi è possibile utilizzare acqua in fase liquida o vapore. Le sfide attuali dell'elettrolisi dell'acqua fanno riferimento ai costi di produzione, all'efficienza di conversione e al costo dell'energia elettrica. Tuttavia, poiché la tecnologia delle energie rinnovabili continua a maturare, si prevede che i costi dell'energia elettrica dovrebbero ridursi in breve tempo. Inoltre, considerando le quantità significative di energia sprecata durante le ore non di punta in diverse centrali elettriche di energia rinnovabile senza un adeguato accumulo della stessa, l'uso di questa energia per guidare il processo di elettrolisi può ridurre ulteriormente i costi di produzione dell'idrogeno.

L'elettrolisi dell'acqua richiede un'energia minima di circa 40 kWh per produrre 1 kg di idrogeno a piena efficienza di conversione. In genere, tuttavia, la maggior parte degli elettrolizzatori consuma circa 50 kWh per produrre 1 chilogrammo di idrogeno. La ricerca, dunque, è votata all'aumento l'efficienza del processo di elettrolisi.

L'elettrolisi si suddivide in processi a bassa temperatura e processi ad alta temperatura. In funzione del regime termico cambia notevolmente la tecnologia e l'architettura costruttiva dei sistemi.

L'elettrolisi dell'acqua a bassa temperatura fa uso di elettrolizzatori a tecnologia alcalina ed elettrolizzatori a tecnologia a membrana elettrolitica polimerica (PEM). Mentre, l'elettrolisi ad alta temperatura riguarda la tecnologia ad ossidi solidi.

I tre principali tipi di elettrolizzatori sono quindi: gli elettrolizzatori alcalini (AWE), gli elettrolizzatori a membrana polimerica o a scambio protonico (PEM) e gli elettrolizzatori ad ossido solido (SOE). I primi due tipi funzionano in condizioni di temperatura ambiente (di solito da ambiente fino agli intorni di 100 °C), mentre i SOE ad alta temperatura funzionano a temperature tipicamente comprese tra 700 – 1000 °C [xi].

La tecnologia AWE e PEM ha raggiunto un discreto stadio di maturità e penetrazione commerciale. Unità di elettrolisi in piccola scala (< 10 kW) sono utilizzate per piccole applicazioni, spesso di laboratorio. Le unità più grandi fanno riferimento ad una scala a taglio industriale, per es. nella metallurgia, nei prodotti farmaceutici, nell'industria alimentare e delle bevande, nella produzione di vetro, nell'elettronica, nella produzione di altri fluidi industriali, ecc.

Nella Tabella 1 sono riportate le principali caratteristiche allo stato corrente con una proiezione a medio e lungo raggio [xii].

**Tabella 1 Caratteristiche tecniche ed economiche di differenti tecnologie di elettrolizzatori**

	Alkaline electrolyzer			PEM electrolyzer			SOEC electrolyzer		
	Today	2030	Long term	Today	2030	Long term	Today	2030	Long term
Electrical efficiency (% LHV)	63–70	65–71	70–80	56–60	63–68	67–74	74–81	77–84	77–90
Operating pressure (bar)	1–30			30–80			1		
Operating temperature (°C)	60–80			50–80			650–1000		
Stack lifetime (operating hours)	60 000–90 000	90 000–100 000	100 000–150 000	30 000–90 000	60 000–90 000	100 000–150 000	10 000–30 000	40 000–60 000	75 000–100 000
Load range (% relative to nominal load)	10–110			0–160			20–100		
Plant footprint (m <sup>2</sup> /kWe)	0.095			0.048					
Electrical efficiency (% LHV)	63–70	65–71	70–80	56–60	63–68	67–74	74–81	77–84	77–90
CAPEX (USD/kWe)	500–1400	400–850	200–700	1 100–1800	650–1500	200–900	2 800–5600	800–2800	500–1000

Notes: LHV = lower heating value; m<sup>2</sup>/kWe = square metre per kilowatt electrical. No projections made for future operating pressure and temperature or load range characteristics. For SOEC, electrical efficiency does not include the energy for steam generation.  
 CAPEX represents system costs, including power electronics, gas conditioning and balance of plant; CAPEX ranges reflect different system sizes and uncertainties in future estimates.

L'elettrolizzatore alcalino è la tecnologia di elettrolizzatore più matura e comunemente utilizzata, soprattutto su larga scala; è una tecnologia datata, ma rappresenta uno dei metodi più semplici e adatti per produrre idrogeno. La AWE è esercita a temperature comprese tra 60 °C e 80 °C e pressioni fino 30 bar. L'uso di una soluzione alcalina liquida e corrosiva è uno dei principali svantaggi. Gli elettrolizzatori PEM hanno anch'essi raggiunto la maturità commerciale, sebbene a costi più elevati rispetto agli alcalini. Hanno caratteristiche operative simili agli AWE. Il punto di forza è la loro elevata densità di potenza (oltre 4 W/cm<sup>2</sup>), sebbene le efficienze di conversione leggermente inferiori rispetto alla tecnologia alcalina. La tecnologia SOE è in una fase di pre-industrializzazione, specialmente in ottica della produzione di scala dell'idrogeno, date le presunte qualità energetiche. Presenta efficienze di conversione decisamente elevate, ma l'elevato regime termico di esercizio ne mina ancora la vita utile, decisamente inferiore alle precedenti tecnologie.

### Le celle a combustibile

La tecnologia delle celle a combustibile riscuote discreto interesse negli ultimi anni. Molti sono i punti di forza a sostegno: semplicità d'uso, modularità, alta efficienza e basse/zero emissioni. Inoltre, i sistemi fuel cell forniscono una soluzione migliore per il bilanciamento della potenza e la regolazione dei parametri elettrici rispetto all'intermittenza dei sistemi a diretto utilizzo di energia naturale come le turbine eoliche e i sistemi fotovoltaici. Negli ultimi anni, le applicazioni basate sulle celle a combustibile hanno iniziato ad aumentare nei settori stazionari, in particolare nell'energia distribuita in connessione alla rete, nel settore residenziale (stand-

alone) e nel settore automobilistico (per tale ambito i powertrain fuel cell based sono la naturale evoluzione degli attuali elettrici).

Le applicazioni delle celle a combustibile connesse alla rete sono classificate in base alle classi di potenza: bassa potenza (inferiore a 10 kW), media potenza (tra 10 kW e 100 kW) e alta potenza (superiore a 100 kW).

Le celle a combustibile sono anche adattabili con altri sistemi di generazione di energia rinnovabile sia sul carico locale che sul lato rete per costruire costruzioni energetiche ibride ottimali (Ang et al., 2011; Wee et al., 2011). I sistemi energetici ibridi, comprese le celle a combustibile e altre fonti energetiche, hanno ottenuto maggiore attenzione in materia di lunga durata, manutenzione, riduzione dei costi e minimizzazione delle emissioni (Grot, 2011; Soares, 2015). Tuttavia, l'ibridazione dei sistemi energetici è essenziale per ottenere il massimo profitto dalle fonti di energia rinnovabile al fine di utilizzare in modo efficiente le fonti di energia esistenti

Nella Tabella 2 <sup>[xiii]</sup> e 3 <sup>[xiv]</sup> sono sintetizzate le caratteristiche peculiari delle varie filiere. Attualmente i settori di ricerca e sviluppo sono concentrati alle tecnologie a basse temperature PEM e a quella ad alta temperatura SOFC. La tecnologia PEM ha raggiunto la maturità commerciale ed è fortemente indicata nel campo della bassa potenza, e per applicazioni finalizzate alla propulsione, grazie alla rapidità di inseguimento del carico ed elevata densità energetica. La tecnologia SOFC ha un taglio maggiormente industriale, e non richiede idrogeno puro. Tale caratteristica la rende estremamente versatile, complementare con forte vocazione alla combinazione in sistemi ibridi in connessione con turbogas che incrementano ulteriormente il rendimento. Rispetto alla tecnologia PEM, la SOFC ha una risposta più lenta alle variazioni di carico. L'allungamento della vita utile è oggetto di forti sforzi di ricerca, che sono attualmente indirizzati all'abbassamento delle temperature di esercizio, in combinazione all'adozione di nuovi materiali che mantengono inalterate le prestazioni dei processi elettrici interni.

**Tabella 2 Proprietà delle filiere di fuel cell**

	PEMFC (Wang et al., 2006)	SOFC (Silva et al., 2015)	AFC (Cox and Treyer, 2015)	DMFC (Sonnde and Gruber, 2005)	PAFC (Ro and Rahman, 1998)	MCFC (Hatziaioniu et al., 2002)
Electrolyte	Proton Exchange Membrane (solid)	Ceramic (solid)	KOH (liquid)	Proton Exchange Membrane (solid)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (liquid)	Molten Carbonates (liquids)
Temperature	50–100 °C	600–1000 °C	90–100 °C	60–200 °C	150–200 °C	600–700 °C
Fuel	Pure H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , other hydrocarbons	Purest H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> , little CO CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , other hydrocarbons
Efficiency with cogeneration	70–90%	<90%	>80%	80%	>85%	>80%
Power range	1 W-100 kW	1 kW - 2 MW	1kW-100kW	1 W-100 kW	200kW-10MW	500kW-10MW

Tabella 3 Applicazione delle filiere fuel cell suddivise per campi di potenza

Rated Power (kW)	Applications	Technologies
1–10	Utilised in individual households, recreational vehicles and trailers, and for portable power [36,111].	Direct Methanol, Alkaline, Polymeric Electrolyte Membrane FCs [21,36,80,113]
10–50	As a distributed generation (DG) used in larger households, a group of individual households, hall or mansion, and small business premises such as shops, and eatery etc. [36,111].	Alkaline FCs [21,36,80], Polymeric Electrolyte Membrane FCs [21,36,80,113], Phosphoric Acid FCs [80]
50–250	Employed to power small communities, hospitals, office building premises, military camps/yards or stations, base load generation and back-up power [36,111].	Alkaline, Phosphoric Acid, Solid Oxide, Polymeric Electrolyte Membrane FCs [21,36,80,113] Molten Carbonate FCs [21,80]
>250	As a DG used for powering a larger group of houses or a local community, baseload generation. The proton exchange membrane FCs may not be able to compete with other high-temperature technologies [36,111].	Molten Carbonate, Phosphoric Acid FCs [21,36,80,113], Solid Oxide FCs [21,36,113]

## ATTIVITÀ DI RICERCA PROPEDEUTICA

Nell’ambito dell’AR 3.1 presso le strutture del DIATIC, in collaborazione con il Dipartimento di Fisica, il DIMEG ed il Dipartimento CTC, sono state studiate e definite le specifiche tecniche per il sistema di stoccaggio di idrogeno a servizio dei sistemi di generazione basati su celle a combustibile (SOFC e PEM). Tale compito si articola in tre fasi: l’analisi delle tecnologie oggi disponibili per l’accumulo di idrogeno; la sperimentazione in scala di laboratorio delle tecnologie adatte a raggiungere i target minimi [1 kW; 1.6 Nm<sup>3</sup> di idrogeno; tempi di risposta di 1 s (PEM) e 1 h (SOFC)]; la scelta della configurazione ottimale.

### Strategie per lo stoccaggio.

È stata avviata l’identificazione delle soluzioni di letteratura per lo stoccaggio di idrogeno destinato a celle a combustibile di tipo SOFC e PEM. Le specifiche del dispositivo per lo stoccaggio di idrogeno sono influenzate dalle caratteristiche delle celle a combustibile per la generazione di energia elettrica, ma devono considerare anche i vincoli imposti dai sistemi di generazione di idrogeno che saranno prescelti.

La liquefazione dell’idrogeno e l’adsorbimento a 77 K sono stati scartati a causa del notevole dispendio di energia richiesto.

Lo stoccaggio a temperatura ambiente può essere realizzato in serbatoi a pressione, contenenti materiali microporosi o metalli che formano reversibilmente idruri, in grado di aumentare la capacità volumetrica del dispositivo di stoccaggio e ridurre la pressione del gas nel serbatoio.

Nel prosieguo delle attività saranno ulteriormente approfonditi gli aspetti che riguardano le tecnologie per lo stoccaggio di idrogeno a temperatura ambiente, mediante la sperimentazione dei migliori materiali oggi a disposizione.

Si è quindi proceduto all'identificazione delle soluzioni di letteratura per lo stoccaggio di idrogeno destinato a celle a combustibile di tipo SOFC e PEM.

Il gruppo DIATIC ha sperimentato la possibilità di incrementare la quantità di idrogeno stoccabile a bassa pressione in nitruro di carbonio grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) dopo adsorbimento di modeste quantità di vapori condensabili (acqua e toluene). Le isoterme di adsorbimento di azoto, idrogeno, acqua, toluene, argon e CO<sub>2</sub>, misurate su g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, evidenziano un ruolo positivo di tracce di toluene e acqua sulla quantità di idrogeno adsorbito a 77 K e 1 atm.

Infine, sono stati ulteriormente approfonditi gli aspetti che riguardano le tecnologie per lo stoccaggio di idrogeno a temperatura ambiente, mediante la sperimentazione dei migliori materiali oggi a disposizione.

#### **Modelli teorici applicati ai sistemi di produzione idrogeno**

L'attività è stata principalmente rivolta allo studio teorico di membrane a scambio protonico nelle celle a combustibile di tipo PEM, come sistemi adatti alla conversione di idrogeno in energia elettrica, e di catalizzatori contenenti metalli della prima serie di transizione del sistema periodico in grado di favorire reversibilmente la idrogenazione/deidrogenazione della CO<sub>2</sub>/HCOOH, una reazione chimica che può essere ampiamente sfruttata nella progettazione di FC sempre più performanti.

Sia la fase iniziale di funzionamento di una PEM-FC, ossia 1) di generazione del combustibile, sia la fase intermedia, 2) durante la quale gli ioni H<sup>+</sup> si muovono attraverso una membrana polimerica mediante meccanismi diffusivi o di tipo Grotthuss, sono state oggetto di studio.

Una approfondita conoscenza a livello atomistico e molecolare delle componenti chimiche che caratterizzano le fasi di una PEM-FC può aiutare ad individuare aspetti sfavorevoli o favorevoli della loro azione, permettendone così di comprendere e progettare modifiche funzionali. Un notevole supporto per raggiungere tali scopi è fornito dalle investigazioni teoriche.

Per il raggiungimento di questo obiettivo sono state selezionate due principali metodologie teoriche:

- a) Metodiche di Dinamica Molecolare (DM), in grado di individuare aspetti conformazionali predominanti;
- b) Metodiche quanto-meccaniche (QM) ed ibride quanto-meccaniche/meccanica molecolare (QM/MM), basate sulla Teoria del Funzionale della Densità, utili per una accurata descrizione termodinamica e cinetica dei meccanismi di reazione. Queste ultime evidenze, accoppiate a metodi avanzati di cinetica quantistica, permettono l'ottenimento di costanti cinetiche da confrontare con le evidenze sperimentali.

Per quanto riguarda la fase 1), è stato studiato un complesso metallico di ultima generazione, contenente Fe<sup>2+</sup>, avente formula [(<sup>i</sup>Pr)PN<sup>CH<sub>3</sub></sup>P(<sup>i</sup>Pr)Fe<sup>II</sup>(H)<sub>2</sub>CO], che ha una mostrato interessante attività catalitica per la produzione e accumulo di H<sub>2</sub>, attraverso la idrogenazione e la deidrogenazione reversibile della CO<sub>2</sub> e HCOOH, rispettivamente, come mostrato nello **Schema 1**.

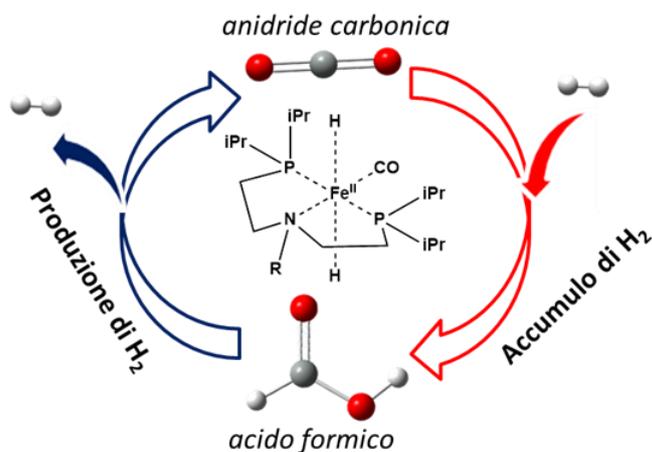


Figura 3 Schema 1. Rappresentazione della idrogenazione/deidrogenazione di CO<sub>2</sub>/HCOOH catalizzata dal complesso [(iPr)PNCH<sub>3</sub>PiPr]FeII(H)<sub>2</sub>CO].

L'idrogenazione/deidrogenazione ciclica e reversibile di CO<sub>2</sub>/HCOOH offre soluzioni ecologiche e sostenibili ai problemi odierni, come l'aumento delle emissioni di CO<sub>2</sub> e la necessità di energia rinnovabile. Nel ciclo, la CO<sub>2</sub>, una specie abbondante che presenta una bassa tossicità, a causa della presenza di H<sub>2</sub> viene convertita in HCOOH, il principale prodotto di riduzione che rappresenta ulteriormente un potenziale candidato come materiale per lo stoccaggio dell'idrogeno chimico. Poiché la reazione è generalmente catalizzata da metalli preziosi (Ru, Rh, Ir e Pt con TON > 10<sup>6</sup>), l'obiettivo è quello di sintetizzare complessi contenenti metalli altrettanto efficienti con cationi appartenenti alla prima fila dei metalli di transizione (Fe, Mn e Co), notoriamente più economici e più abbondanti di quelli precedentemente menzionati. L'utilizzo di un complesso del genere comporterebbe, quindi, vantaggi in una FC sia da un punto di vista energetico, poiché risulterebbe in grado di accumulare e rilasciare H<sub>2</sub>/H<sup>+</sup> facilmente e, in linea teorica, permanentemente, sia da un punto di vista economico, poiché i costosi catalizzatori presenti agli elettrodi della PEM-FC sarebbero sostituiti da alternative altrettanto performanti, ma meno costose. Anche se il complesso di Fe in questione ha fatto registrare migliori numeri di turnover in presenza di acidi di Lewis, come Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> ed K<sup>+</sup>, questi risultati sono ancora lontani da quelli ottimali registrati per complessi contenenti metalli di transizione più rari e costosi. La predizione, comprensione e spiegazione dei fattori che inficiano/aumentano l'efficacia dei catalizzatori omogenei è notoriamente uno dei più grandi successi delle moderne metodologie computazionali quantistiche e per questo motivo si è scelto di portare avanti un dettagliato studio teorico, applicando metodi basati sulla Teoria del Funzionale della Densità, al fine di fornire chiarimenti sul meccanismo catalitico mediato dal complesso, isolando e caratterizzando i punti stazionari lungo i cammini del ciclo stesso. Inoltre, si è cercato di razionalizzare da un punto di vista energetico cosa comporta la presenza di un acido di Lewis come co-catalizzatore.

Per il complesso studiato di Fe(II), il meccanismo catalitico, gli intermedi e gli stati di transizione, sono stati esclusivamente suggeriti sulla base di poche evidenze sperimentali (si veda *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4291-4299), come la risonanza magnetica nucleare e la cristallografia ai raggi X. Questo ha portato a proporre ed investigare un meccanismo catalitico *ex novo*, che tenesse in considerazione le evidenze sperimentali suggerite e la chimica delle componenti atomiche del complesso, dei substrati e del solvente, e che è riportato nella **Figura 4**, assieme alla superficie di energia potenziale ad esso associato. I risultati ottenuti mostrano chiaramente come il rilascio di HCOOH sia termodinamicamente favorito ( $\Delta G_{\text{reazione}} = -11.8$  kcal/mol) rispetto ai reagenti iniziali (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>). La cinetica della reazione è inficiata, invece, dalla presenza dell'intermedio stabilizzato **3**, punto stazionario in cui il legame O<sub>HCOO</sub>-Fe<sup>2+</sup> è formatosi, che comporta una barriera di attivazione  $\Delta G^\ddagger = 33.3$  kcal/mol per la formazione dell'addotto Fe-H<sub>2</sub> attraverso lo stato di transizione **TS3**, tendenzialmente più alta rispetto ad altri standard catalitici (<25 kcal/mol). L'intermedio **3** inoltre è stato l'unico punto stazionario sperimentalmente rilevabile, avente quindi un tempo di vita medio abbastanza lungo tale da verificarne l'esistenza, e la sua stabilità termodinamica ne conferma il suo isolamento (-24.2 kcal/mol).

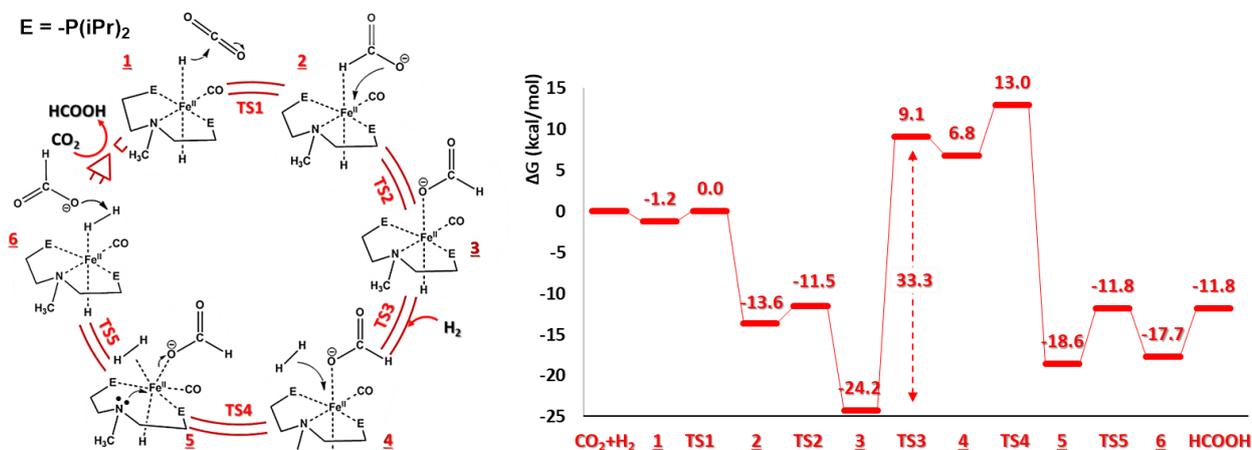


Figura 4 A sinistra è riportato il meccanismo catalitico proposto per la idrogenazione/deidrogenazione di CO<sub>2</sub>/HCOOH catalizzata dal complesso [(iPrPNCH<sub>3</sub>PiPr)FeII(H)<sub>2</sub>CO], mentre, a destra, è riportata la superficie di energia potenziale calcolata al livello di t

L'ipotesi, ancora sotto indagine, è che il ciclo catalitico proceda in maniera alternativa, con la formazione dell'addotto Fe-H<sub>2</sub> già dall'intermedio **2**, senza passare dall'intermedio **3**, disattivante il ciclo catalitico.

Sul meccanismo sino ad ora considerato è stato preliminarmente verificato l'effetto della presenza di acido di Lewis Li<sup>+</sup>. Anche in questo caso, l'assenza di informazioni meccanicistiche ha imposto la necessità di effettuare diverse prove iniziali, come ad esempio l'effetto della presenza di molecole esplicite di THF, a completamento della sfera di solvatazione del catione Li<sup>+</sup>.

Le due alternative meccanicistiche che sono state ipotizzate sono riportate in **Figura 5**.

In entrambi i casi, la presenza del catione favorisce sensibilmente la formazione dell'addotto Fe-H<sub>2</sub>, presentando barriere più basse (8.3 kcal/mol per il **TS3a**, 22.7 kcal/mol per il **TS3b**) e favorevoli di quella calcolata in assenza dell'acido di Lewis e mostrata in **Figura 4**.

Questa evidenza è in buon accordo con quanto sperimentalmente osservato e la barriera più bassa è quella calcolata per il meccanismo di tipo **b**, in cui il rilascio del Li<sup>+</sup>HCOO<sup>-</sup> (e rottura del legame Fe-O) avviene in maniera concertata con l'arrivo di una molecola di H<sub>2</sub> (formazione del legame Fe-H<sub>2</sub>), attraverso un meccanismo di tipo associativo. Ulteriori indagini sono oggetto di analisi, al fine di verificare le ipotesi qui confermate.

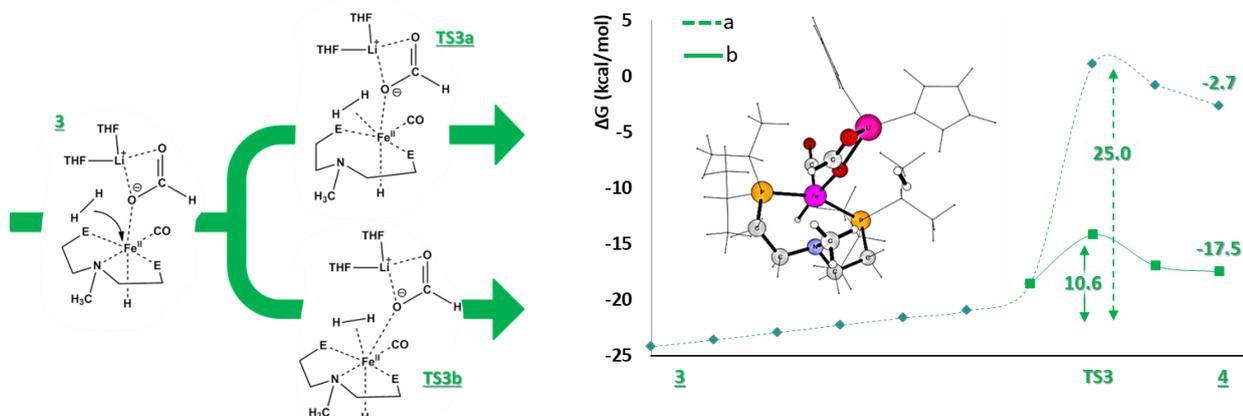


Figura 5 A sinistra, sono riportati i meccanismi catalitici che sono stati proposti al fine di valutare l'effetto dello ione Li<sup>+</sup> sul ciclo catalitico mentre a destra sono illustrati i relativi profili energetici.

I risultati di questo studio sono stati presentati, su invito, nel corso degli Avogadro Colloquia 2019, tenutisi a Roma in data 17-18/12/2019, tramite una presentazione e-poster dal titolo *“Iron catalyzed reversible hydrogenation/dehydrogenation between CO<sub>2</sub> and formic acid. Insights from computations”*.

Per quanto riguarda la fase 2) di un ciclo di funzionamento di una FC, è stata effettuata una dettagliata analisi dei meccanismi che governano e favoriscono lo scambio protonico in una PEM-FC.

Le membrane polimeriche, che sono necessarie per garantire l'efficienza degli strati catalitici sugli elettrodi, devono provvedere a favorire il trasporto, formalmente, di protoni dall'anodo al catodo ad alte temperature (>100 °C), in accordo con le richieste del dispositivo elettronico. A queste temperature le molecole d'acqua evaporano e il trasferimento del protone ne risulta notevolmente influenzata.

Le membrane a scambio protonico che garantiscono una conduttività accettabile nelle condizioni operative sono le efficienti, ma molto costose, membrane a base di NAFION®. Lo scopo delle indagini condotte computazionalmente è stato quello di studiare a livello molecolare alternative egualmente efficaci, ma meno costose. In particolare, una possibile soluzione è stata individuata nell'utilizzo di polimeri polisulfonati (sPSf), basati sulla unità monomerica funzionale riportata nella Figura 6 **Schema 2**.

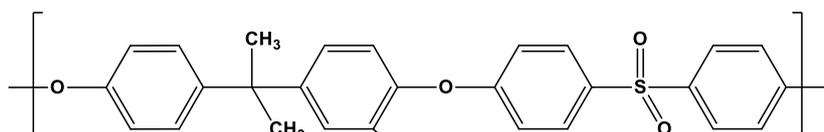


Figura 6 Schema 2. Unità monomerica di una membrana a base di polimeri polisulfonati.

L'unità del sPSf presenta alternanza di zone idrofobiche, caratterizzate dalla presenza degli anelli aromatici, e di zone fortemente idrofile, caratterizzata dal gruppo SO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Questo ultimo è il gruppo funzionale che è in grado di trattenere molecole d'acqua interagendo direttamente (prima sfera di idratazione) o indirettamente (seconda, terza etc... sfera di idratazione) con esse. In generale, la comunità scientifica è d'accordo con il riconoscere che il trasporto del protone in queste tipologie di membrane avviene con un meccanismo di tipo Grotthuss, in prossimità delle molecole d'acqua direttamente interagenti con i gruppi funzionali, o attraverso un meccanismo diffusivo, quando lo ione H<sup>+</sup> interagisce con le molecole di acqua più lontane dal gruppo polarizzante. A partire da iniziali evidenze sperimentali, fornite dal gruppo della Prof.ssa Isabella Nicotera del Dipartimento di Chimica e Tecnologie Chimiche–CTC, è stato osservato che la membrana a base di sPSf presenta un'attività ottimale, e paragonabile a NAFION®, nell'intervallo di temperature di 80 °C < T (°C) < 100 °C.

Le misure di conducibilità protonica, altresì, hanno mostrato una considerevole diminuzione nel trasporto mediato dalla membrana in un intervallo di temperature 100 °C < T(°C) < 120 °C, probabilmente causato dalla diminuzione di concentrazione delle molecole di H<sub>2</sub>O nella seconda sfera di coordinazione e con conseguente perdita di vettori in grado di favorire il meccanismo diffusivo. La membrana, inoltre, potrebbe danneggiarsi lavorando a queste temperature, inficiando così il trasporto dei protoni stesso. L'obiettivo dello studio è stato, dunque, quello di fornire informazioni a livello atomistico e i dettagli meccanicistici sul trasferimento di protoni mediato dalla PEM polisulfonata, per aumentarne in seguito la sua efficienza in un intervallo di temperatura più ampio, abbinando i risultati computazionali ai risultati sperimentali sulla base delle proprietà chimico-fisiche della membrana stessa.

Il protocollo computazionale adoperato è stato quello basato sulla dinamica molecolare classica (DM), a temperature diverse, spaziando da 80 °C a 120 °C, per studiare le distribuzioni delle superficie e dei pori caratterizzanti le membrane sPSf e la stabilità termica del polimero.

Calcoli quantomeccanici sono stati anche effettuati al fine di verificare la stabilità delle strutture campionate nel corso delle simulazioni di dinamica molecolare. I risultati hanno fornito chiare indicazioni sulla efficienza di questo polimero che sarà ulteriormente studiato, al fine di migliorarne la sua performance, risultando così una valida ed economica alternativa al NAFION®, favorendo notevolmente l'abbassamento dei costi di produzione per una PEM-FC.

Data la novità dei sistemi analizzati, un'ampia parte dell'attività di ricerca è stata dedicata alla scelta e alla calibrazione dei modelli su cui lavorare. In seguito a una attenta analisi bibliografica, infatti, le informazioni utili al *setup* del modello iniziale sono risultate essere poche o nulle. Per questo motivo, prima di iniziare lo studio delle proprietà dei sistemi, sono state effettuate diverse prove che non saranno oggetto di discussione nel paragrafo successivo. È noto che, per quanto le metodologie computazionali e la potenza hardware siano cresciute esponenzialmente negli ultimi trenta anni, è praticamente impossibile trattenere tutti gli atomi che caratterizzano la specie chimica oggetto dello studio nel proprio modello.

Per questo motivo, sulla base della proprietà da investigare e sulla base del livello di teoria scelto, vengono solitamente considerati tutti gli atomi che sono, o che si pensa possano essere, caratterizzanti del comportamento chimico della specie.

Generalmente, si possono adottare modelli contenenti centinaia di migliaia di atomi, applicando metodiche "classiche" come la dinamica molecolare, soffermandosi all'analisi strutturale dei sistemi, o con centinaia di atomi, adoperando metodiche quantistiche, che invece permettono di studiare meccanismi di reazione e tutto quanto quello che può dipendere dagli elettroni e dalle proprietà ad essi connesse.

Per lo studio computazionale delle proprietà strutturali di una membrana basata su sPSf, è stato selezionato un modello contenente 10 unità monomeriche e con un grado di solfonazione dell'80%.

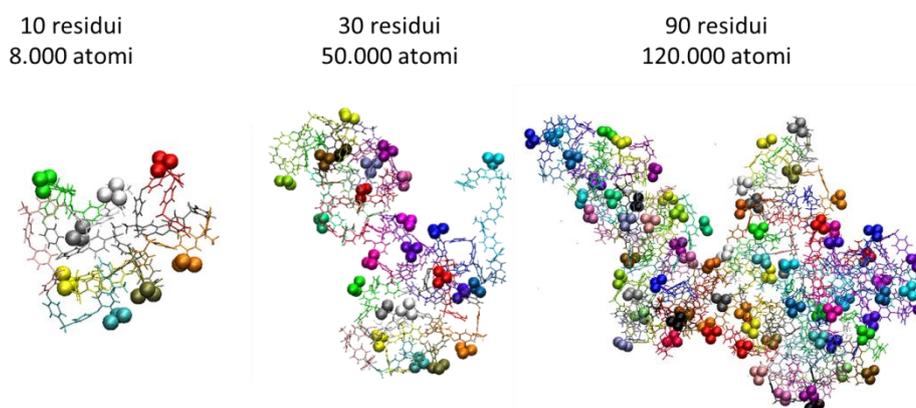
Il sistema è stato studiato in diverse condizioni di temperatura,  $T=80, 100$  e  $120$  °C, esattamente quelle in cui, dalle misure sperimentali, è risultata la massima, intermedia e minima conducibilità elettronica.

In aggiunta, per comprendere il comportamento intrinseco del modello del polimero, si è scelto di effettuare simulazioni su una singola catena, tre catene e nove catene da dieci monomeri ciascuna, come rappresentato in **Figura 7**, a diretto contatto con un box di solvente ( $H_2O$ ) di dimensione proporzionale al numero di catene.

Le simulazioni, effettuate mediante il software AMBER16, sono state effettuate per studiare intervalli di tempo da  $0.1$  ps a  $0.5$   $\mu$ s, assicurandosi così di poter osservare variazioni conformazionali nel corso della dinamica molecolare.

In seguito ad un *setting randomizzato* di coordinate e velocità iniziali, il sistema, a tutte le temperature studiate, ha mostrato la tendenza ad equilibrarsi in due distinte zone a polarità opposta: una zona fortemente idrofobica, in cui sono state instaurate interazione tra gli anelli aromatici delle catene, ed una zona idrofila totalmente esposta al solvente, come riportato in **Figura 8A**, in cui i gruppi  $SO_3$  sono coinvolti direttamente in interazioni a ponte idrogeno con le molecole di  $H_2O$ . Da una analisi statistica delle traiettorie è risultato che il numero medio delle molecole di  $H_2O$  nella prima e nella seconda sfera di idratazione del gruppo  $SO_3$  decresce al variare della temperatura (**Figura 8B**). Questo dato è in ottimo accordo con il trend osservato sperimentalmente, in cui la conducibilità protonica e i numeri di idratazione diminuiscono sensibilmente sotto sollecitazione termica.

La maggiore energia cinetica che viene fornita al sistema, dunque, aumenta la mobilità delle molecole di  $H_2O$ , ed in particolare la loro energia traslazionale e vibrazionale, anche in prossimità dei gruppi sulfonati.



**Figura 7** Rappresentazione dei modelli utilizzati per il presente studio e relative dimensione. Per chiarezza, le molecole di  $H_2O$  sono state escluse dalla rappresentazione.

La variazione di temperatura, ad ogni modo, non inficia la stabilità strutturale della membrana, come evidenziato dal calcolo delle distribuzioni radiali in **Figura 4C** e **Figura 4D**.

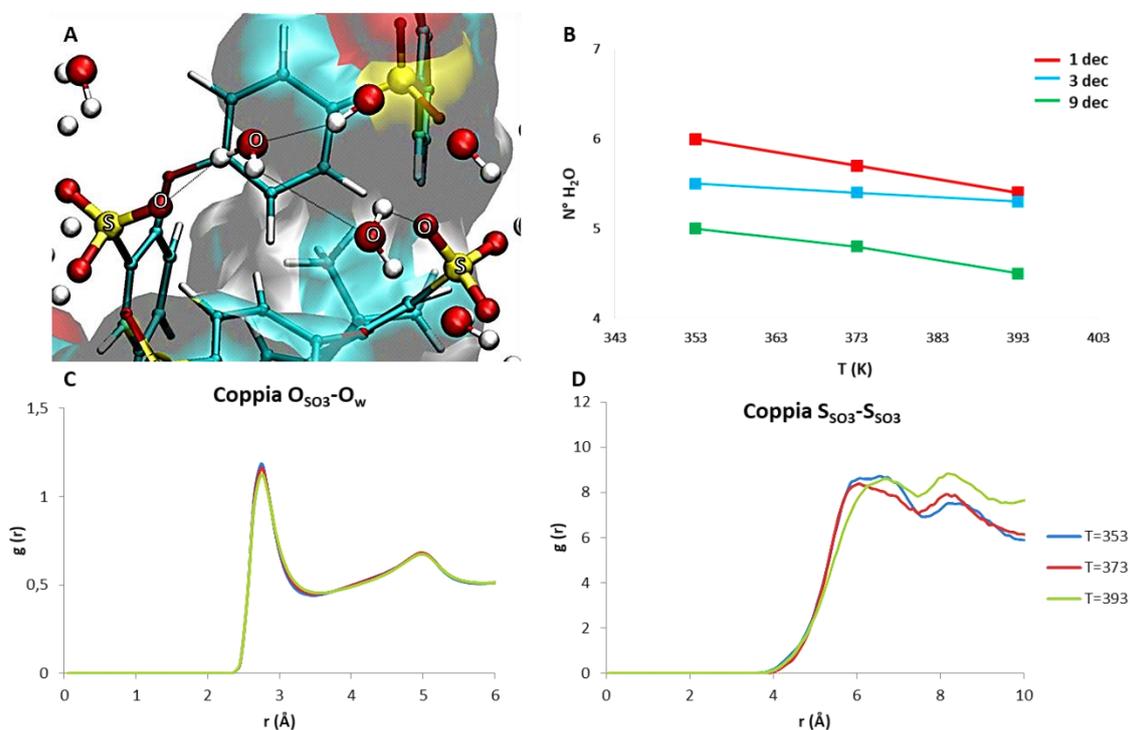
Per la coppia  $O_{SO_3}-O_w$ , il calcolo ha restituito due picchi distinti centrati ad 2.8 Å e 4.9 Å, attribuibili alla prima ed alla seconda sfera di idratazione del gruppo  $SO_3$  (**Figura 4C**).

È interessante notare come l'aumento di temperatura abbassi l'intensità dei picchi stessi, a conferma di quanto riportato precedentemente.

La presenza di questi picchi a  $T > 100$  °C, inoltre, dimostra come per il sistema sia possibile favorire il trasporto protonico, anche in assenza di molecole di solvente eventualmente evaporate.

Quest'ultima osservazione è supportata dal grafico in **Figura 4D**, inerente la distribuzione radiale calcolata per la coppia  $S_{SO_3}-S_{SO_3}$ . Questo parametro è stato analizzato al fine di comprendere la distribuzione dei gruppi funzionali tra loro. I picchi più intensi sono stati registrati in prossimità dei 6.0 Å ed 8.4 Å. In questi intervalli di distanza, tra i vari  $SO_3$  che si "affacciano" tra loro, possono essere contenute dalle due alle tre molecole di  $H_2O$  coinvolte in una efficace interazione a ponte idrogeno per il trasporto protonico.

È interessante osservare come la distribuzione dei gruppi funzionali non venga sostanzialmente alterata dal variare della temperatura, a conferma della stabilità termica del polimero stesso. Questi risultati, sono molto promettenti e permetteranno in futuro specifici interventi per migliorare la performance di questa membrana; nel dettaglio, dal momento che la struttura ha mostrato una buona stabilità termica, si cercherà di studiare come l'effetto di una differente funzionalizzazione a catena alifatica più lunga  $(-CX_n)_nSO_3^-$  può favorire il trattenimento di un numero maggiore di molecole di  $H_2O$  nella sfera di seconda e terza idratazione.



**Figura 8** A) Rappresentazione del network di atomi di idrogeno osservato nel corso delle simulazioni. B) Numero medio di molecole di  $H_2O$  osservato per gruppo  $SO_3^-$ , nel corso della dinamica molecolare, al variare della temperatura. \*

\* Funzione di distribuzione radiale calcolate per le coppie  $O_{SO_3}-O_w$  (C)  $S_{SO_3}-S_{SO_3}$  (D) nel corso della simulazione di dinamica molecolare del sistema contenente 9 decameri.

Per queste simulazioni, è stato utilizzato tempo di calcolo rilasciato dal consorzio ISCRA, in seguito all'accettazione del progetto di tipo C (codice: HP0CJ9469) dal titolo "Improving performance in Fuel Cell Proton-Exchange-Membranes through multi-scale modeling (IPeFCPEM)".

### Studio sistemi PEMFC

L'uso delle PEMFC trarrebbe vantaggio da un aumento della temperatura di esercizio sopra i 100 °C. L'incremento della temperatura si tradurrebbe in migliori prestazioni grazie ad una gestione dell'acqua più efficiente, cinetiche di reazione più veloci, tolleranza al CO dell'elettrocatalizzatore anodico migliorata, raffreddamento rapido e una migliore integrazione dei sistemi. È stato esplorato l'uso di polimeri diversi dai PFSA, mettendo a punto la sintesi di nuovi copolimeri, miscele di polimeri ionici e non-ionici e valutando polimeri con reticolazioni covalenti. Materiali polimerici aromatici a basso costo sono stati studiati per rimpiazzare le membrane Nafion in quanto possiedono una buona stabilità termica e meccanica e possono essere facilmente funzionalizzate con l'aggiunta di unità protogeniche attraverso la solfonazione diretta.

L'attività di ricerca rivolta allo studio delle celle a combustibile di tipo PEM è stata, quindi, rivolta alla definizione delle specifiche tecnologiche più appropriate per la progettazione di un sistema di generazione di corrente da 1 KW. A questo si è affiancata un'attività di ricerca di progettazione, sviluppo e caratterizzazione di nuovi ionomeri e nanomateriali per la preparazione di membrane a scambio protonico (PEM) in grado di lavorare a temperature superiori ai 100 °C e in condizioni di ridotta umidità (target definiti dal DOE) al fine di migliorare le performance di cella e superare lo stato dell'arte.

Per lo studio di materiali nanostrutturati per l'ottimizzazione delle performances delle celle a combustibile di tipo PEM ha preso in considerazione un materiale ibrido costituito da nanoparticelle di TiO<sub>2</sub> cresciute e stabilizzate su fogli di ossido di grafene (GO) sintetizzato e testato come nanofiller in una matrice polimerica di polisolfone solfonato (sPSU) per la preparazione di elettroliti economici. Il materiale ibrido GO-TiO<sub>2</sub> è in grado di mantenere un'adeguata idratazione della membrana in condizioni operative difficili della cella a combustibile. L'aggiunta di GO-TiO<sub>2</sub> alla sPSU ha prodotto un network altamente stabile, con un aumento della capacità di assorbimento tre volte superiore alla membrana sPSU senza filler. Inoltre, la membrana composita con il 3 wt.% di contenuto di filler ha dimostrato una capacità di ritenzione molto elevata di acqua ad alte temperature così come una notevole mobilità protonica, soprattutto in condizioni di umidità relativa molto bassa, segnando un passo avanti rispetto allo stato dell'arte in PEMs. Questo suggerisce che l'architettura tra polimero e filler permette percorsi interconnessi per un efficiente trasporto dei protoni.

### Sistemi e materiali per lo stoccaggio

È stata condotta l'identificazione delle soluzioni di letteratura per lo stoccaggio di idrogeno destinato a celle a combustibile di tipo SOFC e PEM. Le specifiche del dispositivo per lo stoccaggio di idrogeno sono influenzate dalle caratteristiche delle celle a combustibile per la generazione di energia elettrica, ma devono considerare anche i vincoli imposti dai sistemi di generazione di idrogeno che saranno prescelti. Nel prosieguo delle attività sono state ulteriormente approfonditi gli aspetti che riguardano le tecnologie per lo stoccaggio di idrogeno a temperatura ambiente, mediante la sperimentazione dei migliori materiali oggi a disposizione (materiali microporosi o metalli che formano reversibilmente idruri).

Si è, inoltre, proceduto all'identificazione delle soluzioni di letteratura per lo stoccaggio di idrogeno destinato a celle a combustibile di tipo SOFC e PEM ad una valutazione comparata, anche in riferimento ai dati degli studi eseguiti in laboratorio, e sono stati identificati i parametri operativi per un sistema misto di accumulo gas compresso associato con un accumulo ad idruri metallici con l'obiettivo di una verifica comparata e lo studio di un accumulo ibrido. In laboratorio si è proceduto alla valutazione di sistemi di stoccaggio innovativi basati sull'adozione di materiali ultra-microporosi con risultati di interesse per una futura implementazione di sistemi di stoccaggio ad adsorbimento operanti a bassa temperatura. I risultati delle varie attività sono stati implementati nel progetto del dimostratore di accumulo idrogeno con celle a combustibile PEM. I risultati degli studi sono stati pubblicati in diversi lavori su riviste del settore.

Infine, nel processo di sviluppo di materiali per lo stoccaggio di idrogeno, sono state studiate le proprietà di assorbimento dell'H<sub>2</sub> di silice mesoporosa ordinata sintetizzata con il metodo sol-gel. La porosità e la microstruttura dei materiali sono state valutate utilizzando la porosimetria e la diffrazione dei raggi X e hanno mostrato che i campioni contenevano domini porosi amorfi e ordinati. È stata ottenuta una struttura porosa stabile in grado di adsorbire la molecola H<sub>2</sub> in modo reversibile. L'aumento della capacità di adsorbimento già al di sotto dei 20 bar, osservato per tutti i campioni, potrebbe essere un vantaggio per l'applicazione pratica.

Questa attività di ricerca fa riferimento alla produzione scientifica di cui alle note bibliografiche xxiii – xxxii.

## **Il sistema energetico ad accumulo di idrogeno H<sub>2</sub>-PEM**

L'obiettivo del progetto è incentrato nella progettazione e realizzazione di un Sistema Energetico ad accumulo di Idrogeno, finalizzato alla progettazione di un successivo dimostratore, necessario al bilanciamento di una Power Grid più complessa, in compartecipazione ad altri sistemi di generazione ed utilizzo di energia elettrica.

Il presente deliverable (di AR3.1) ha lo scopo di presentare i risultati della Ricerca Industriale in ordine alla soluzione di massima del Sistema Energetico H<sub>2</sub>PEM, individuata a seguito di uno scrupoloso studio, a partire dall'indagine della letteratura corrente fino allo sviluppo ad hoc di modelli numerici per la simulazione statica e dinamica di componenti e sistemi, passando per una ricerca di mercato finalizzata all'individuazione di soluzioni presenti in commercio.

Le fasi relative ai test sperimentali e alla progettazione quasi definitiva del sistema saranno oggetto di relazione nel deliverable della AR3.2, e saranno finalizzate alla progettazione del dimostratore, la cui messa in funzione sarà oggetto di relazione nel deliverable della relativa attività all'OR7.

In ordine agli obiettivi del Progetto ComESTo per la Gestione Aggregata di Sistemi d'Accumulo dell'Energia in PowerCloud, finalizzati alla realizzazione di una grid energetica, per la compartecipazione e gestione intelligente dei flussi energetici provenienti e indirizzati ai sottosistemi ed in particolare all'accumulo dell'energia, è effettuata la definizione di un sistema energetico ad alto grado di innovazione con Elettrolizzatore – Sistemi di Stoccaggio dell'Idrogeno – Celle a Combustibile.

Il sistema energetico è stato pensato dell'ordine del kW, per cui, con un elettrolizzatore ed una cella a combustibile dell'ordine del kW, e chiaramente un sistema di storage dell'idrogeno contestualizzato ad un tempo di servizio compatibile con le esigenze della power grid globale, in linea di massima dell'ordine delle 10 ore di servizio.

## **Modellazione numerica dell'Elettrolizzatore e della Fuel Cell**

L'attività di studio, analisi e progettazione di una soluzione efficiente di sistema non può che passare attraverso la formulazione dei processi energetici nel sistema ad accumulo e delle equazioni che li governano.

Nel corso delle attività sono stati quindi sviluppati i modelli numerici dei sistemi Elettrolizzatore e Fuel Cell. I modelli tengono conto dei processi termo-elettrochimici occorrenti, degli scambi di massa e di energia.

La tabella 4 riporta le espressioni analitiche utilizzate. Nella fattispecie, a partire dal bilancio di energia e di massa sono ricavate le principali equazioni, che sono customizzate per la cella a combustibile e per

l'elettrolizzatore. Sono riportate quindi le reazioni elettrochimiche, l'equazione per il calcolo della tensione operativa necessarie a quantificare le performance energetiche dei sistemi.

Tabella 4 Modelli della cella a combustibile e dell'elettrolizzatore

	Cella a Combustibile PEM	Elettrolizzatore PEM
Equazione dell'energia	$P_{in} - P_{out} = C \cdot \frac{dT}{dt}$	
Equazione della continuità	$\dot{m}_{in} - \dot{m}_{out} = \frac{dm}{dt}$	
Reazioni	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ anodo $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ catodo $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ glob	$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$ catodo $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ anodo $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ glob
Equazioni Elettriche	$V_c^{fc} = E_{N_{fc}} - \sum \Delta V_{pol}$	$V_c^{el} = E_{N_{el}} + \sum \Delta V_{pol}$

## Circuiti elettrici equivalenti degli stack per l'Elettrolizzatore e la Fuel Cell

### Circuito Elettrico Equivalente PEM Cella a Combustibile

La modellazione a carattere dinamico in questa trattazione è stata impostata sulla costruzione dei circuiti elettrici equivalenti dei sistemi Fuel Cell ed Elettrolizzatore.

In letteratura sono presenti diversi modelli di circuiti equivalenti di celle a combustibile che aiutano a comprendere e valutare le prestazioni. La maggior parte di questi modelli di circuiti sono composti da combinazioni in serie e in parallelo di resistori e condensatori. Questi vengono utilizzati anche per prevedere il comportamento transitorio della cella a combustibile e le prestazioni in tensione nell'intervallo di corrente studiato e nelle condizioni operative. Il modello include l'effetto di tutti e tre i principali processi elettrochimici delle celle a combustibile: ohmico, attivazione e trasporto di massa. Lo sviluppo di un modello di circuito elettrico equivalente può essere integrato in modelli più complessi di sistemi energetici basati su energia rinnovabile, al fine di prevedere il comportamento accurato delle celle a combustibile nelle varie condizioni di carico.

Nella presente attività è stato ritenuto opportuno sia per validità che semplicità di applicazione fare riferimento al modello di Larminie – Dicks [xv].

Il circuito di Larminie – Dicks considera il fenomeno del charge double layer agli elettrodi per mezzo di due capacitori.

In Figura 9 è riportato il circuito elettrico equivalente.

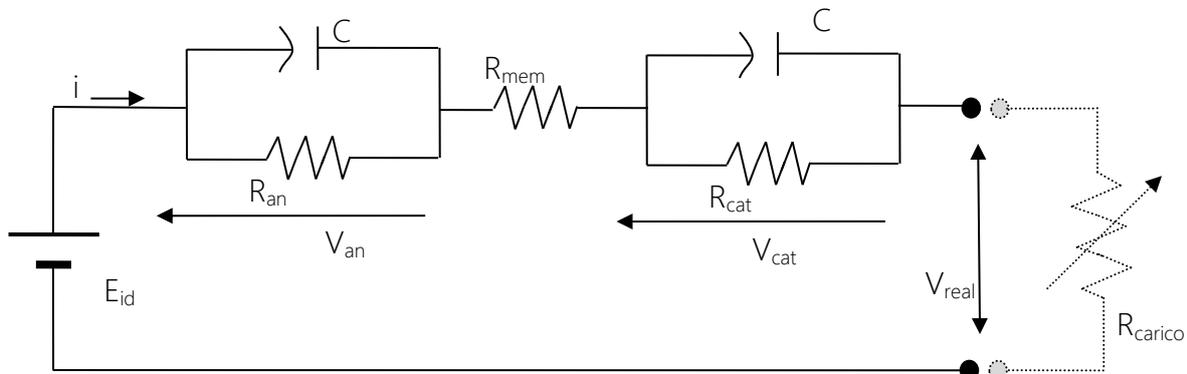


Figura 9 Circuito Elettrico Equivalente della PEM Fuel Cell

$E_{id}$ : Tensione ideale di cella;

$R_{an}$ : Resistenza anodo;

$R_{cat}$ : Resistenza catodo;

$R_{mem}$ : Resistenza membrana;

C: Condensatore associato al Double Layer charging durante la fase di variazione di carico;

i: corrente;

$V_c$ : tensione al condensatore;

$V_{real}$ : tensione ai morsetti;

$R_{carico}$ : Resistenza associata al carico.

Di conseguenza, il modello elettrico dinamico della fuel cell è rappresentato dall'equazione differenziale, in espressione (1).

$$(R_{act} + R_{conc}) \cdot C \cdot \frac{dV_c(t)}{dt} = E_{id} - (R_{act} + R_{conc} + R_{ohm} + R_c) \cdot i \quad (1)$$

## Circuito Elettrico Equivalente PEM Elettrolizzatore

L'obiettivo è di costruire un emulatore dinamico basato su uno schema elettrico equivalente che tiene conto del comportamento dinamico dell'elettrolizzatore in caso di variazione improvvisa della corrente di alimentazione. I parametri del modello sono identificati tramite valutazione comparativa con dati di letteratura, costruiti a loro volta tramite dati sperimentali. I risultati che l'emulatore dinamico permetterà di ottenere sono finalizzati a replicare accuratamente il comportamento dinamico di un elettrolizzatore PEM.

Lo studio del circuito elettrico equivalente è fondamentale in ottica di applicazioni di elettronica di potenza ed integrazioni in sistemi energetici complessi.

In questa sezione è quindi sviluppato il circuito elettrico equivalente, quindi il modello dinamico di un elettrolizzatore PEM sottoposto a variazioni di corrente. L'identificazione dei parametri considera il contributo delle capacità relative al charge double layer elettronico [xvi].

In Figura 10 è riportato il circuito elettrico equivalente.

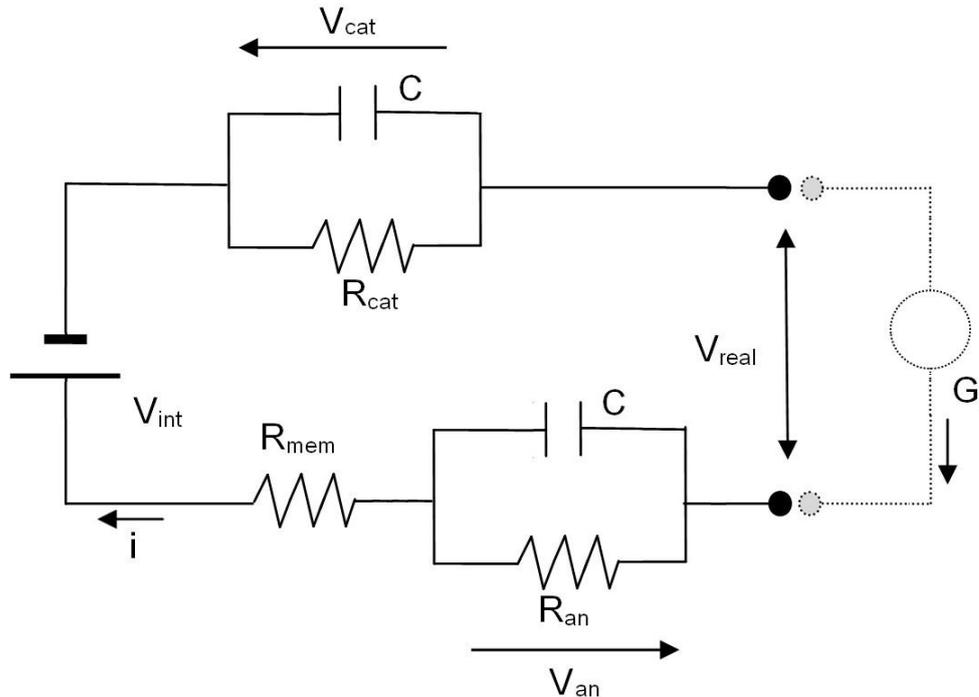


Figura 10 Circuito Elettrico Equivalente Elettrolizzatore PEM

$V_{real}$ : Tensione ai morsetti;

$V_{int}$ : Tensione interna

$R_{an}$ : Resistenza anodo

$R_{cat}$ : Resistenza catodo;

$R_{memb}$ : Resistenza membrana;

$C_{an}$ : Condensatore anodo;

$C_{cat}$ : Condensatore catodo;

$G_i$ : Generatore di corrente;

$V_c$ : Tensione al condensatore;

Il modello elettrico dinamico dell'elettrolizzatore è rappresentato dall'equazione differenziale, in espressione (2).

$$V_{real} - R_{an} \cdot \left( i - C \cdot \frac{dV_{an}}{dt} \right) - R_{mem} \cdot i - V_{int} - R_{cat} \cdot \left( i - C \cdot \frac{dV_{cat}}{dt} \right) = 0 \quad (2)$$

### Circuito elettrico equivalente del Sistema Energetico complessivo H2PEM

La costruzione dei circuiti elettrici equivalenti dei dispositivi fuel cell ed elettrolizzatore permette di comprendere la connessione degli stessi alla grid esterna a cui dovranno partecipare in ottica di grid balancing.

In Figura 11 sono riportate le connessioni alla Grid del sistema elettrolizzatore (a), e del sistema fuel cell (b).

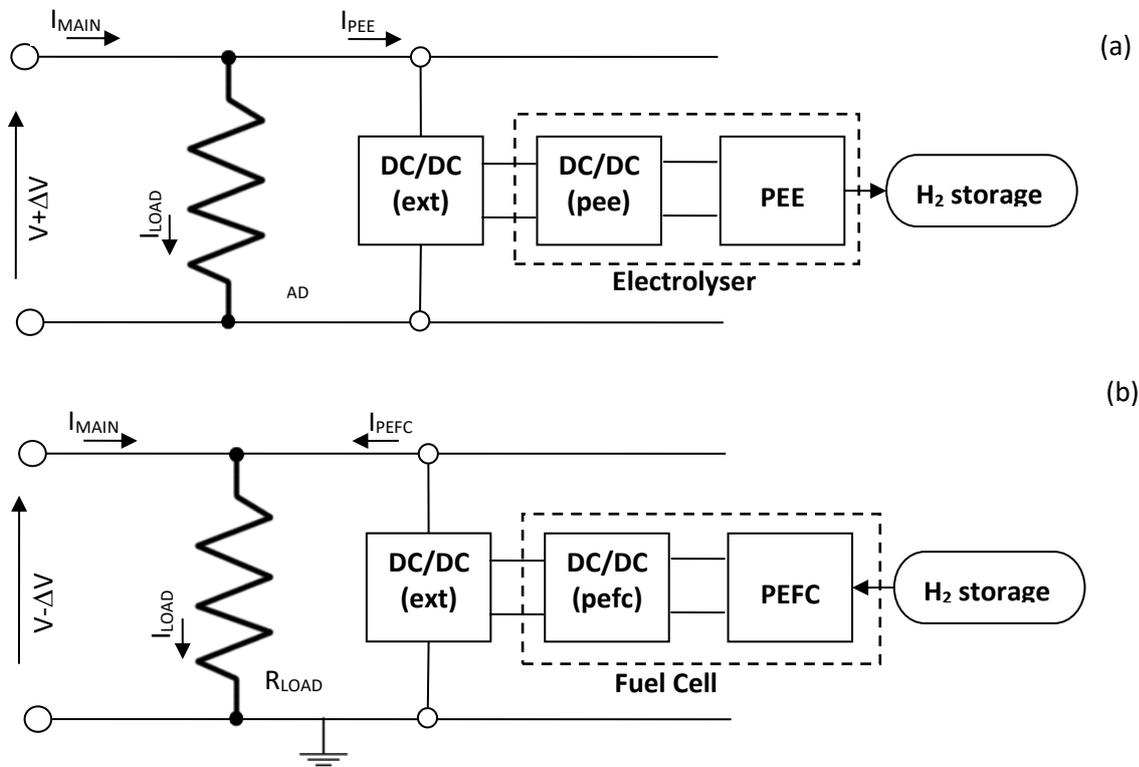


Figura 11 Connessioni dei sistemi Elettrolizzatore e Fuel Cell alla grid

Le variazioni di potenza elettrica della grid sono associate a variazione di tensione sulla grid. Quindi, per sopperire a tali variazioni è necessario un allineamento delle tensioni dei sistemi tramite adeguati convertitori esterni (DC/DC (ext)). Elettrolizzatore e Fuel Cell sono comunque dotati di convertitori interni DC/DC che adeguano la tensione entrante e/o uscente a quella di stack.

Come si può osservare dalla Figura 11, e come ampiamente presentato, uno sbilanciamento della tensione  $+\Delta V$  chiama in causa l'elettrolizzatore che "assorbe" l'eccesso di corrente circolante ( $I_{PEE}$ ) ed accumula la relativa energia elettrica in surplus sotto forma di idrogeno nell'opportuno sistema di storage ( $H_2$  Storage). Viceversa è demandato alla fuel cell, che sopperisce allo sbilanciamento di tensione  $-\Delta V$ , iniettando corrente ( $I_{PEFC}$ ) e restituendo così energia elettrica precedentemente accumulata dall'idrogeno.

### Schema di flusso del Sistema Energetico H2PEM

Nel presente paragrafo è riportato lo schema di flusso del Sistema Energetico H2PEM e le principali equazioni di gestione. Nella figura 12 è riportato lo schema del circuito elettrico equivalente del sistema di accumulo energetico.

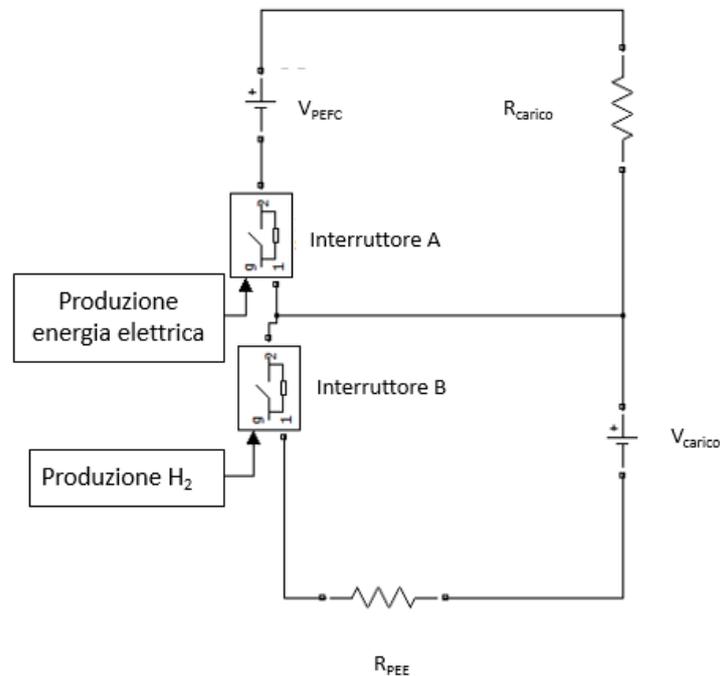


Figura 12 Circuito elettrico equivalente del sistema di accumulo energetico

Nella fase di produzione di H<sub>2</sub> (carica del sistema di accumulo di H<sub>2</sub>) l'interruttore B è chiuso e l'interruttore A è aperto e la rete impone la tensione  $V_{carico}$  sull'elettrolizzatore (PEE), che è rappresentato dalla resistenza elettrica  $R_{PEE}$ . La potenza assorbita dalla rete in questa fase è costante e pari a  $P_{el,PEE}$ .

Nella fase di produzione di energia elettrica (scarica del sistema di accumulo di H<sub>2</sub>) l'interruttore A è chiuso e l'interruttore B è aperto ed il generatore PEFC impone la tensione  $V_{PEFC}$  sul carico  $R_{carico}$ . La potenza fornita alla rete in questa fase sarà costante e pari a  $P_{el,PEFC}$ .

Nella Figura 13 è riportato lo schema di flusso della funzione "Produzione di H<sub>2</sub>", che, noti lo stato di carica iniziale del sistema di accumulo,  $SOC_i$ , e l'energia elettrica da assorbire,  $E_{el,in}$ , calcola lo stato di carica finale del sistema di accumulo,  $SOC_f$ , l'energia effettivamente assorbita,  $E_{el,in,eff}$ , ed aziona opportunamente

l'interruttore B, mentre l'interruttore A è aperto. Alla fine la funzione "Produzione di H<sub>2</sub>" aggiorna il valore del  $SOC_i$  per la successiva fase di produzione di H<sub>2</sub> o di energia elettrica.

Lo stato di carica iniziale equivalente del sistema di accumulo di H<sub>2</sub>,  $SOC_i$ , è definito come il rapporto tra la pressione iniziale e la pressione massima di H<sub>2</sub> nel sistema di accumulo.

Nel caso di primo riempimento del sistema di accumulo di H<sub>2</sub> lo stato di carica minimo equivalente,  $SOC_{min}$ , deve essere imposto pari a 0, mentre nelle successive fasi di riempimento del sistema di accumulo di H<sub>2</sub> il  $SOC_{min}$  deve essere imposto pari a 0.375.

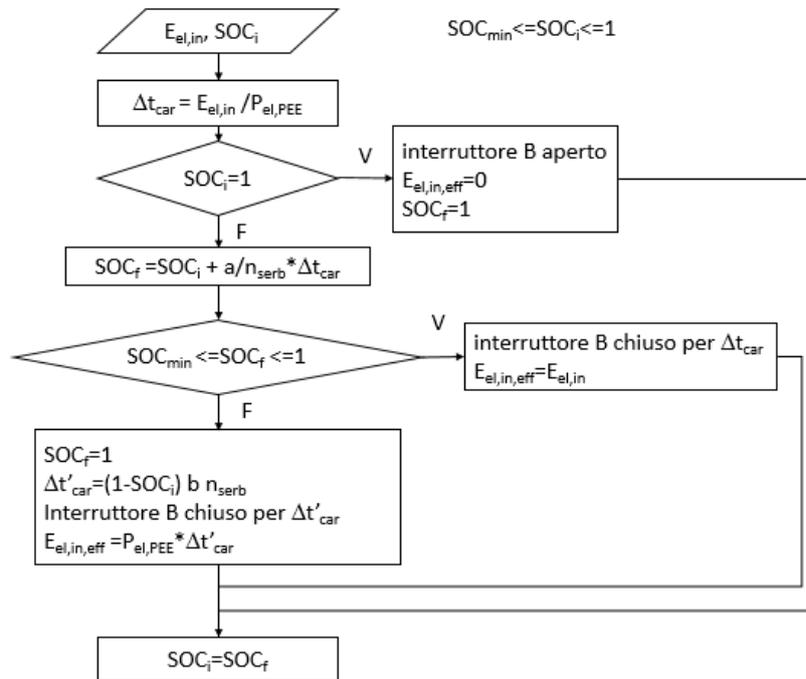


Figura 13 Schema di flusso della funzione “Produzione di H2”

Il sistema di accumulo è costituito da 2 serbatoi di H<sub>2</sub>: uno in pressione ed uno ad idruri. Nella fase preliminare del progetto COMESTO si ipotizza che il serbatoio ad idruri si carichi con la stessa dinamica del serbatoio in pressione.

Nella Figura 14 è riportato lo schema di flusso della funzione “Produzione di energia elettrica”, che, noti lo stato di carica iniziale del sistema di accumulo, SOC<sub>i</sub>, e l’energia elettrica da erogare, E<sub>el,out</sub>, calcola lo stato di carica finale del sistema di accumulo, SOC<sub>f</sub>, l’energia effettivamente erogata, E<sub>el,out,eff</sub>, ed aziona opportunamente l’interruttore A, mentre l’interruttore B è aperto.

Nella fase di produzione di energia elettrica lo stato di carica minimo equivalente, SOC<sub>min</sub>, è imposto pari a 0.375.

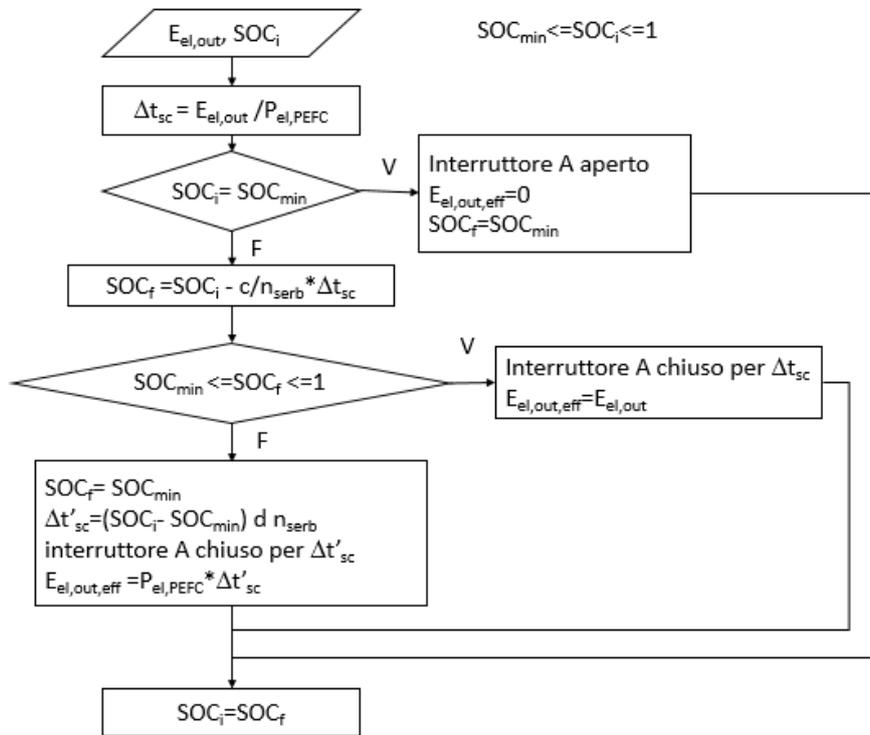


Figura 14 Schema di flusso della funzione “Produzione di energia elettrica”

$SOC$  è lo stato di carica del sistema di accumulo variabile nel tempo  $t$  tra un valore minimo,  $SOC_{min}$ , ed un valore massimo,  $SOC_{max}$ ;

$\dot{n}_{H_2,in}(t)$  è la portata molare di  $H_2$  in ingresso al sistema di accumulo o in uscita dall'elettrolizzatore (PEE) espressa in mol/s e variabile nel tempo  $t$ ;

$\dot{n}_{H_2,out}(t)$  è la portata molare di  $H_2$  in uscita dal sistema di accumulo o in ingresso al generatore (PEFC) espressa in mol/s e variabile nel tempo  $t$ ;

$n_{serb}$  è il numero di serbatoi di  $H_2$ ;

$I_{out,PEFC}(t)$  è la corrente in uscita dal generatore (PEFC) espressa in A e variabile nel tempo  $t$  tra un valore minimo,  $I_{out,PEFC,min}$ , ed un valore massimo,  $I_{out,PEFC,max}$ ;

$P_{el,out,PEFC}(t)$  è la potenza elettrica in uscita dal generatore (PEFC) espressa in W e variabile nel tempo  $t$  tra un valore minimo,  $P_{el,out,PEFC,min}$ , ed un valore massimo,  $P_{el,out,PEFC,max}$ ;

$I_{in,PEE}(t)$  è la corrente in ingresso all'elettrolizzatore (PEE) espressa in A e variabile nel tempo  $t$  tra un valore minimo,  $I_{in,PEE,min}$ , ed un valore massimo,  $I_{in,PEE,max}$ ;

$P_{el,in,PEE}(t)$  è la potenza elettrica in ingresso all'elettrolizzatore (PEE) espressa in W e variabile nel tempo  $t$  tra un valore minimo,  $P_{el,in,PEE,min}$ , ed un valore massimo,  $P_{el,out,PEE,max}$ ;

Lo studio dello schema di flusso è necessario alla progettazione del sistema energetico.

## Simulazioni numeriche di Fuel Cell ed Elettrolizzatore

Questa sezione riporta le simulazioni numeriche riguardanti la singola cella a combustibile PEM e la singola cella elettrolitica PEM.

Queste sono effettuate al variare della densità di corrente elettrica ed in funzione della pressione di esercizio, e sono importanti al fine di costruire la mappatura statica dei dispositivi e la ricerca delle condizioni di funzionamento che massimizzano le prestazioni energetiche. Nella fattispecie è stato considerato un range di densità di corrente elettrica fino a  $900 \text{ mA/cm}^2$ , ed un range di pressione  $1 - 60 \text{ bar}$ .

I grafici sono organizzati per curva di polarizzazione, densità di potenza elettrica e termica, efficienze elettriche e termiche. Per la fuel cell viene considerato anche il fattore di utilizzazione dell'idrogeno.

La Figura 15 riporta le simulazioni per la cella a combustibile.

La tipica curva a forma di "s" di polarizzazione ben evidenzia i fenomeni dovuti all'attivazione (basse correnti) e alle concentrazioni (alte correnti); mentre la pendenza è dettata dalle perdite ohmiche. In queste simulazioni per la fuel cell sono stati utilizzati i seguenti parametri:  $A = 0.03 \text{ V}$ ,  $r = 2.45 \times 10^{-4} \text{ kohm/cm}^2$ ,  $i_L = 900 \text{ mA/cm}^2$ ,  $i_0 = 40 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ . La pressione di esercizio comporta benefici alle prestazioni dal momento che crea un offset verso tensioni maggiori. Quanto alla densità di potenza elettrica, essa si verifica negli intorno di una densità di corrente elettrica di  $850 \text{ A/cm}^2$ , e si attesta su valori di  $550 - 650 \text{ W/cm}^2$ . La densità di potenza termica denota un andamento sempre crescente, e non beneficia della pressione. Il quarto grafico riporta l'andamento del fattore di utilizzazione dell'idrogeno, ossia il fattore che tiene conto dell'idrogeno reagito rispetto a quello entrante. Il coefficiente raggiunge il valore massimo alla corrente limite. I parametri prestazionali sono testimoniati dai grafici di efficienza elettrica e termica. Gli andamenti di efficienza elettrica e termica seguono quelli delle densità di potenza associate. L'efficienza elettrica massima si attesta su valori di  $53 - 62.5 \%$ , con valori crescenti con la pressione. L'efficienza termica (disponibile) si alimenta grazie ai fenomeni di irreversibilità, alla regione di corrente dove si localizzano i fenomeni concentrativi tende a valori massimi.

Simulazioni analoghe sono state condotte per quanto riguarda l'elettrolizzatore (Figura 16). Il campo di densità di corrente elettrica è però esteso a  $2000 \text{ mA/cm}^2$ . La cella elettrolitica, al contrario della cella a combustibile, ha una curva di polarizzazione crescente con la corrente elettrica. La pressione di esercizio agisce positivamente, in quanto attenua i fenomeni di polarizzazione. A circa  $2 \text{ A/cm}^2$ , la tensione di cella elettrolitica si attesta nel range  $1.8 - 1.9 \text{ V}$ . A seguire il grafico relativo all'efficienza elettrica denota come la stessa raggiunge valori nominali intorno densità di corrente di  $0.7 \text{ A/cm}^2$ , per poi mantenersi sostanzialmente su valori prossimi a quello massimi ( $60 \%$  ca.). Tale evidenza mette in relazione la potenza elettrica da impegnare rispetto alla quantità di idrogeno da produrre. L'analisi è quindi completata attraverso la visualizzazione delle densità di potenza elettrica e termica, che sono sempre crescenti con la densità di corrente elettrica.

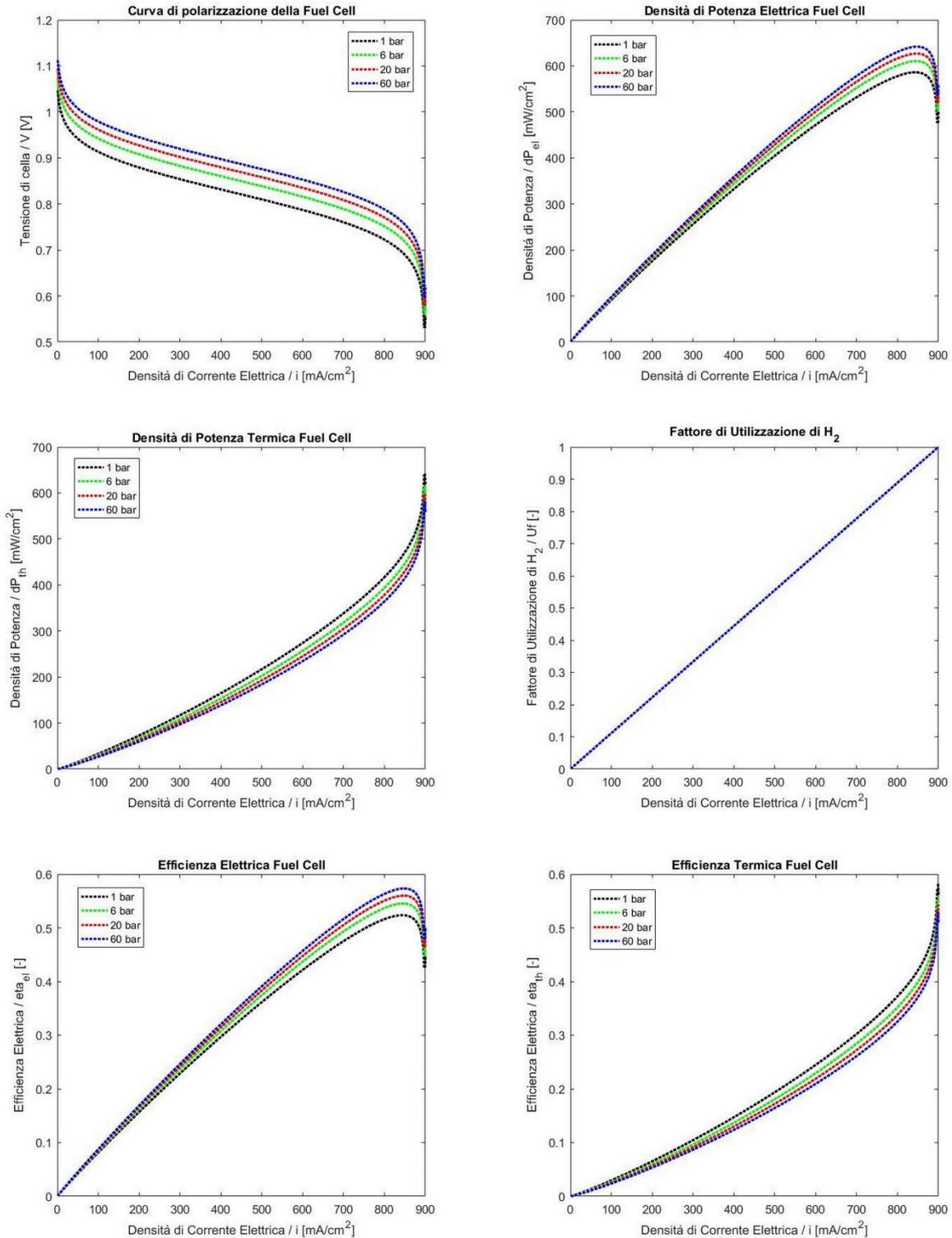


Figura 15 Simulazioni della cella a combustibile

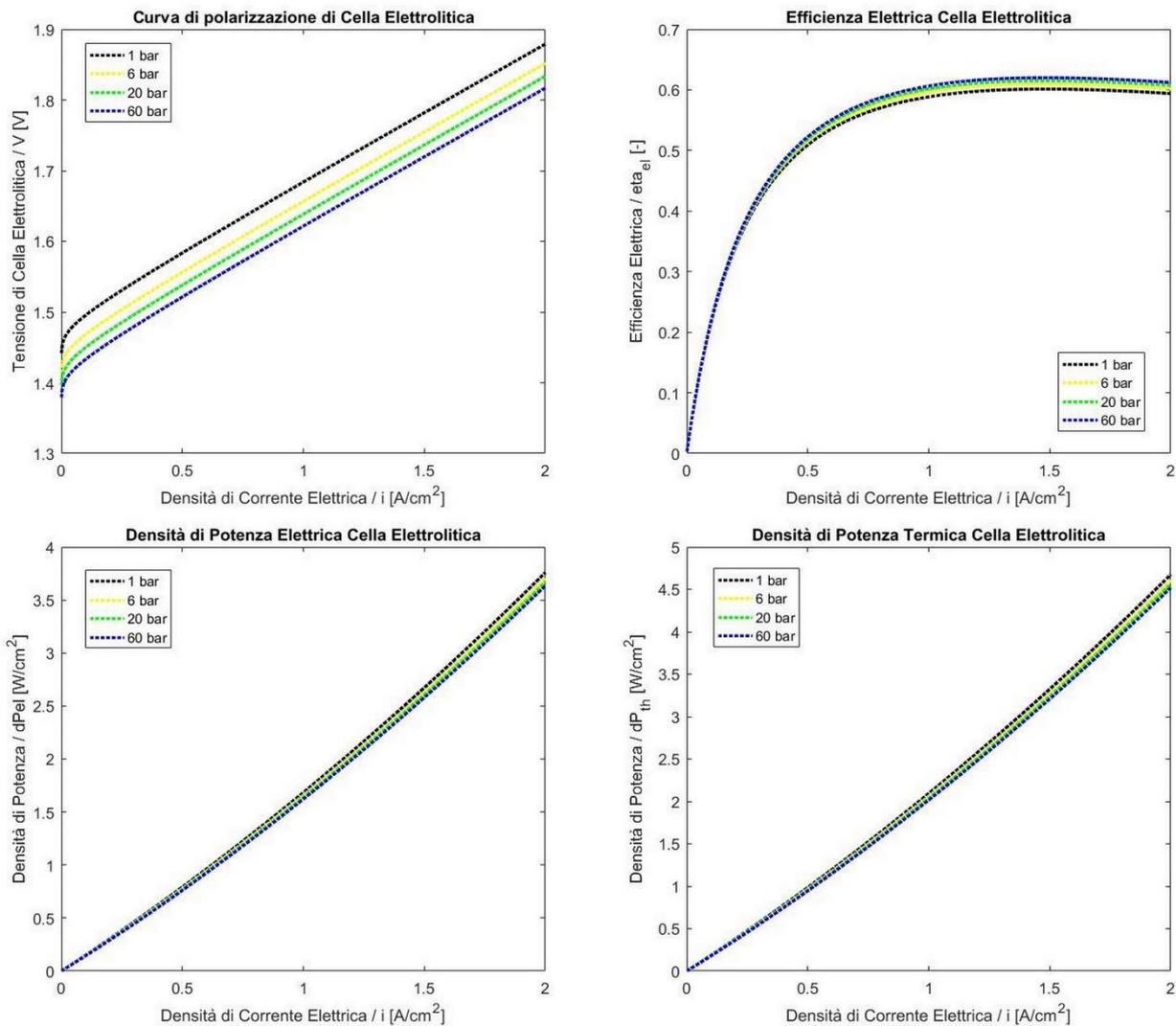


Figura 16 Simulazioni della cella elettrolitica

### Ricerca del punto di funzionamento di massimo

L'analisi conseguente riguarda la ricerca del punto di funzionamento di massimo, che permette di esercire le celle (a combustibile ed elettrolitiche) a valori nominali. La presente analisi pone al centro dell'attenzione i parametri prestazionali in funzione della pressione di esercizio. Si può immediatamente osservare che sebbene la pressione abbia un indubbio beneficio sulle prestazioni elettriche, quest'ultimo non cresce proporzionalmente come cresce la pressione. A tal proposito va ribadito che la presente analisi riguarda la singola cella, ma va sottolineato che in ottica di sistema energetico la pressurizzazione è demandata a compressori che comportano inevitabilmente la spesa energetica associata. Allora, in tal caso è necessario effettuare una valutazione al margine, finalizzata a raccogliere il massimo delle prestazioni fintanto che il guadagno sia maggiore della spesa.

La Figura 17 illustra i risultati sulla singola cella a combustibile.

Dalla presente analisi, si evidenzia che l'efficienza elettrica ha un'impennata a pressioni basse, dopodiché la derivata tende a diminuire. Inoltre, da 20 bar a 60 bar il guadagno prestazionale è pressoché ininfluente, tale

da non suggerire il superamento del limite di 20 bar. Il secondo grafico riporta il fattore di utilizzo di idrogeno ed il valore di densità di corrente elettrica che massimizzano l'efficienza elettrica. Questi si attestano rispettivamente attorno ai valori di 0.94 e di 0.84 A/cm<sup>2</sup>. Sul fattore di utilizzazione dell'idrogeno va comunque fatta una precisazione. Nella letteratura scientifica il warrant è fissato sempre intorno al valore di circa 0.8, affinché la cella non resti nell'eventualità di rimanere senza idrogeno, evitando così inutili rischi e probabili danneggiamenti irreversibili.

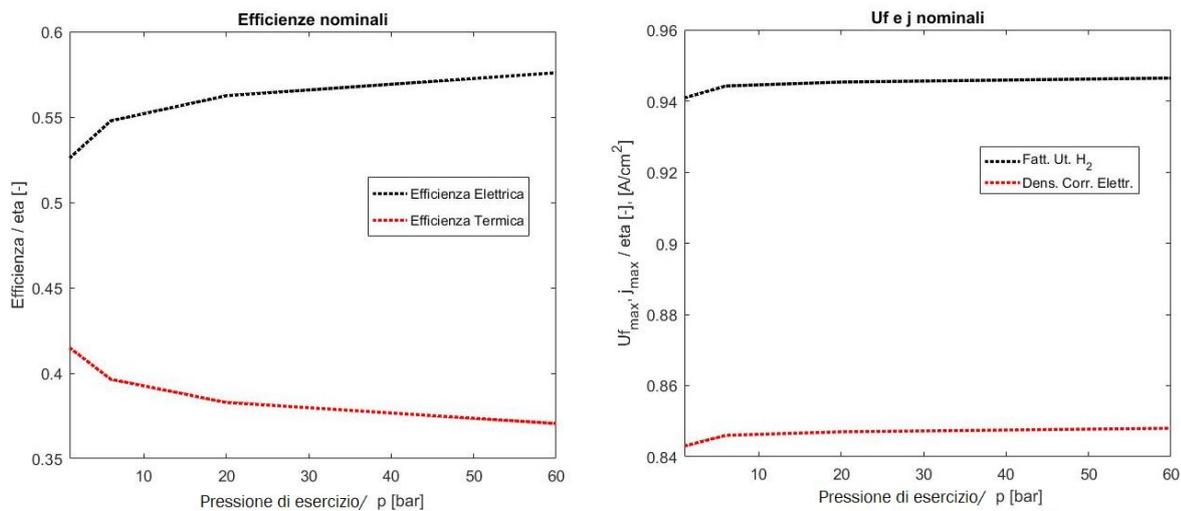


Figura 17 Condizioni di funzionamento nominali per la cella a combustibile

La Figura 18 illustra i risultati sulla singola cella elettrolitica. La curva di efficienza elettrica ha un andamento analogo a quella della cella a combustibile, pertanto anche in questo caso si può affermare che grandi incrementi di pressione non apportano un guadagno proporzionale sulle prestazioni elettriche. Il grafico di destra riporta la densità di corrente e potenza elettrica a cui si verifica l'efficienza massima, in funzione della pressione. La Densità di potenza elettrica nominale si attesta intorno a 2.6 W/cm<sup>2</sup>, mentre la densità di corrente elettrica intorno a 1.5 A/cm<sup>2</sup>.

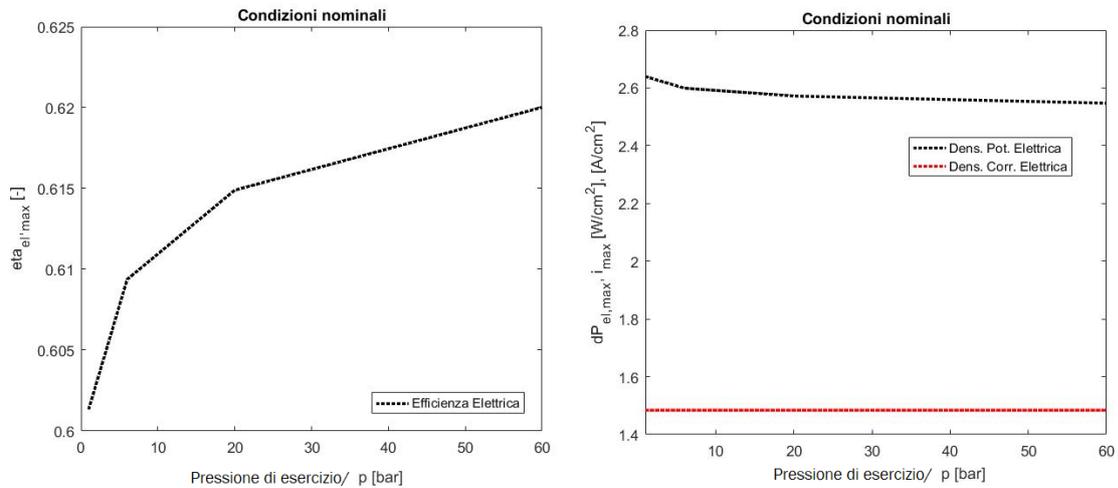


Figura 18 Condizioni di funzionamento nominali per la cella elettrolitica

## Validazione numerica dei modelli

I modelli numerici sono validati, calibrando opportunamente i parametri sulla base di dati numerici reperiti dalla letteratura di riferimento. Per la Fuel Cell si prende in considerazione lo stack commerciale della Ballard FC 1200, formato da 47 celle, con MEA di dimensioni 11·11,7 e spessore 0.5 mm <sup>[xvii]</sup>, ed un consumo nominale di idrogeno di 18 NI/min. Lo stack è dimensionato per 1.2 kW di targa. I dati di targa riportano una potenza al massimo che si ha quando la tensione è negli introni di 26 V.

Come si può osservare, dalla Figura 19, i dati sperimentali sono perfettamente sovrapposti sulla curva del modello, che inoltre ne approssima anche l'andamento.

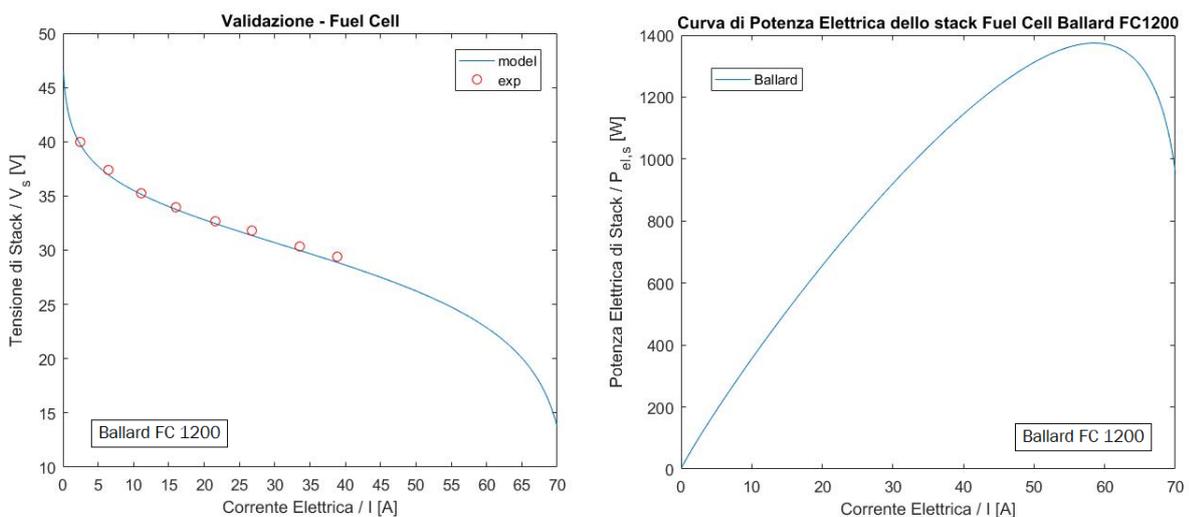
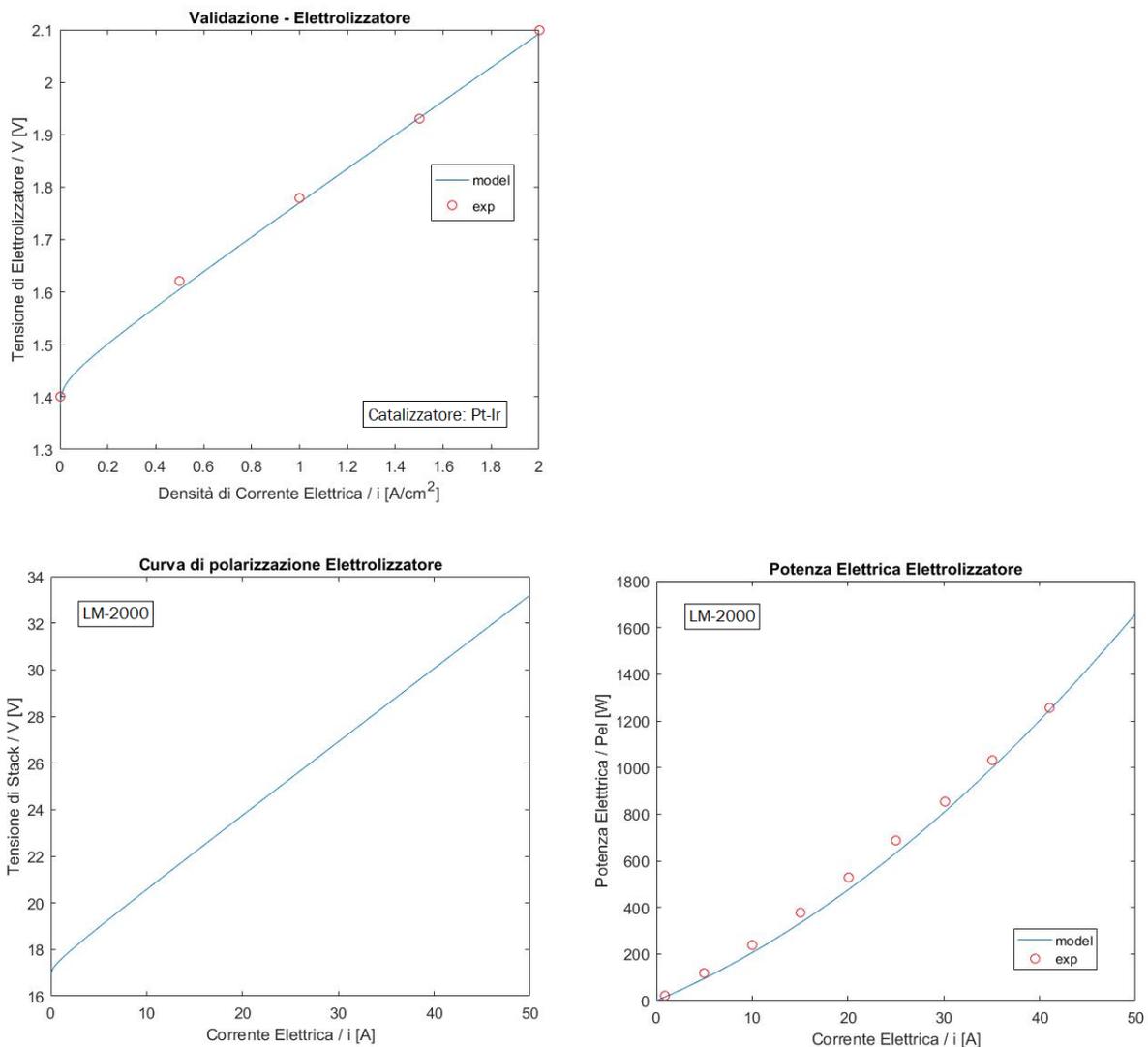


Figura 19 Validazione del modello per la fuel cell

Quanto all'elettrolizzatore, la validazione è riportata in Figura 20. Essa è effettuata sempre per mezzo di analisi comparativa, dapprima su una cella elettrolitica i cui dati sperimentali sono riportati in [xviii, xix], e poi su un elettrolizzatore commerciale i cui dati sono riportati in [xx, xxi]. La prima analisi comparativa per quanto riguarda una cella elettrolitica che presenta un catalizzatore al Pt/Ir. Mentre, l'elettrolizzatore commerciale preso a riferimento è LM-2000 della HGenerator da 1 kW, con una superficie utile di cella di 50 cm<sup>2</sup>, 12 celle connesse in serie, membrana di Nafion 117, e con una produzione di idrogeno di 0.12 m<sup>3</sup>/h. In entrambe le analisi i punti sperimentali sono perfettamente adagiati sulle curve numeriche.



**Figura 20 Validazione del modello per l'elettrolizzatore**

## Scaling: Sistema Energetico da 1 kW

Ai fini del progetto, l'obiettivo è quello di considerare un sistema da 1 kW, sia per la fuel cell che per l'elettrolizzatore. A tal proposito i modelli numerici sono organizzati in modo da presentare parametri prestazionali attesi per la taglia in considerazione.

Per la fuel cell da 1 kW sono organizzate 38 celle in serie per un consumo massimo di idrogeno di 13 -14 NI/min. La Figura 21 ne riporta le variabili prestazionali in termini di tensione di stack, potenza elettrica di stack, fattore di utilizzazione di H<sub>2</sub>, ed efficienza di stack, a pressione operativa prossima a quella atmosferica. Lo stack di fuel cell presenta un'efficienza elettrica di circa il 50 % ad una potenza di circa 1 kW, ad una corrente elettrica prossima ai 40 A.

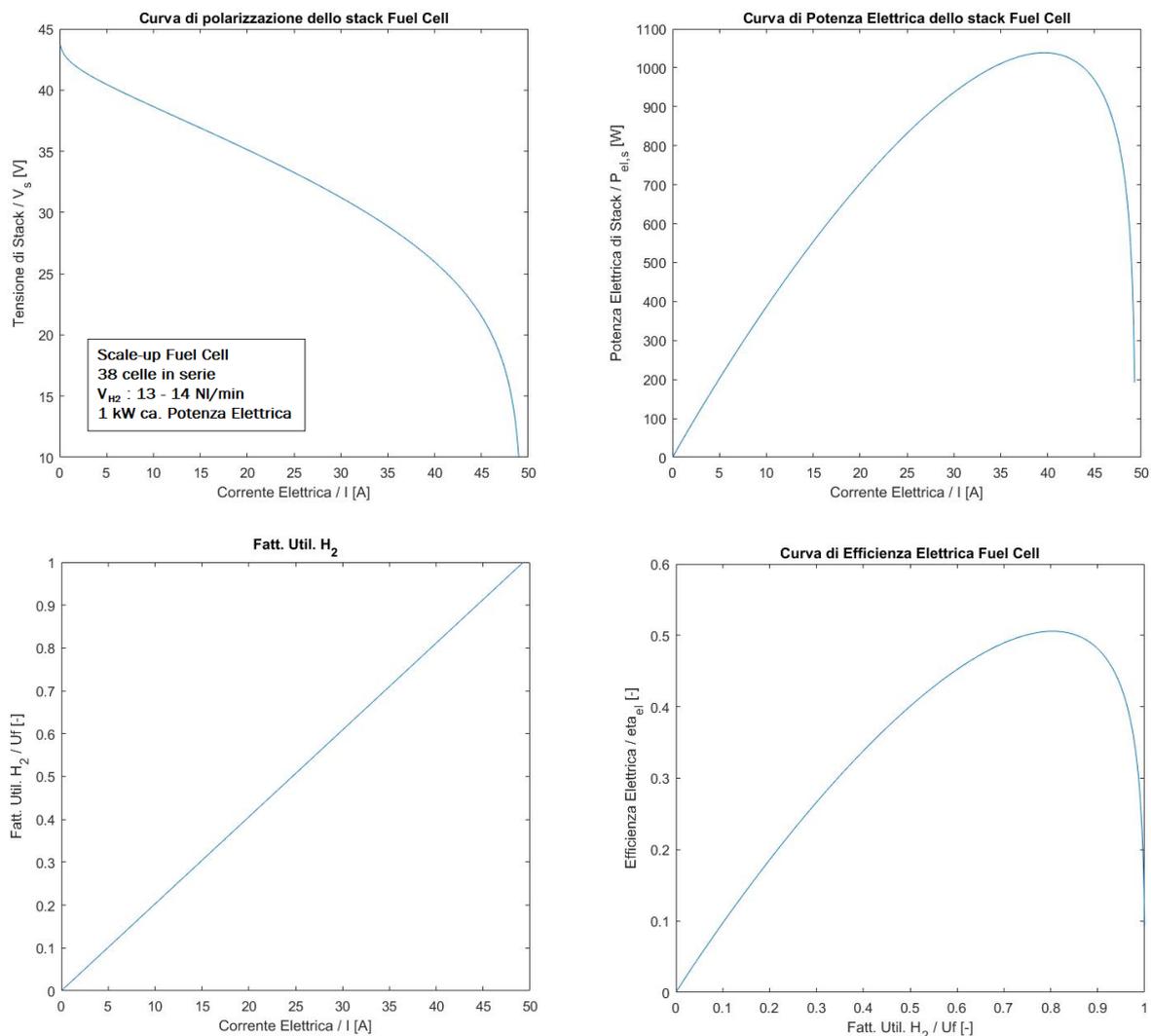


Figura 21 Scale up della fuel cell

Analoga operazione è effettuata per l'elettrolizzatore, per cui è stato valutato opportuno operare con una pressione di 16 bar. L'elettrolizzatore è stato organizzato il 6 celle elettrolitiche in serie per una produzione

nominale di idrogeno di 3 NI/min. Dalla curva di tensione e di potenza elettrica si valuta una corrente elettrica di fornitura intorno a 73.6 A, che visualizza una tensione di 11.35 V ed una potenza elettrica di

In Figura 22 sono presentati i grafici, organizzati per tensione e potenza elettrica in funzione di corrente elettrica, condizioni di massimo in funzione della pressione di produzione di idrogeno, efficienza elettrica in funzione del carico. Dal grafico delle condizioni nominali si osservano i benefici derivanti dalla pressione, come noto: in cui si valuta la corrente che permette di conseguire le condizioni nominali, a 67.5 A. Fatte le opportune considerazioni al netto degli auto-assorbimenti interni per il sostentamento dei componenti ausiliari, si valuta una efficienza elettrica di elettrolizzatore che si attesta intorno al 55 – 56 % , per valori di carico già del 40 %.

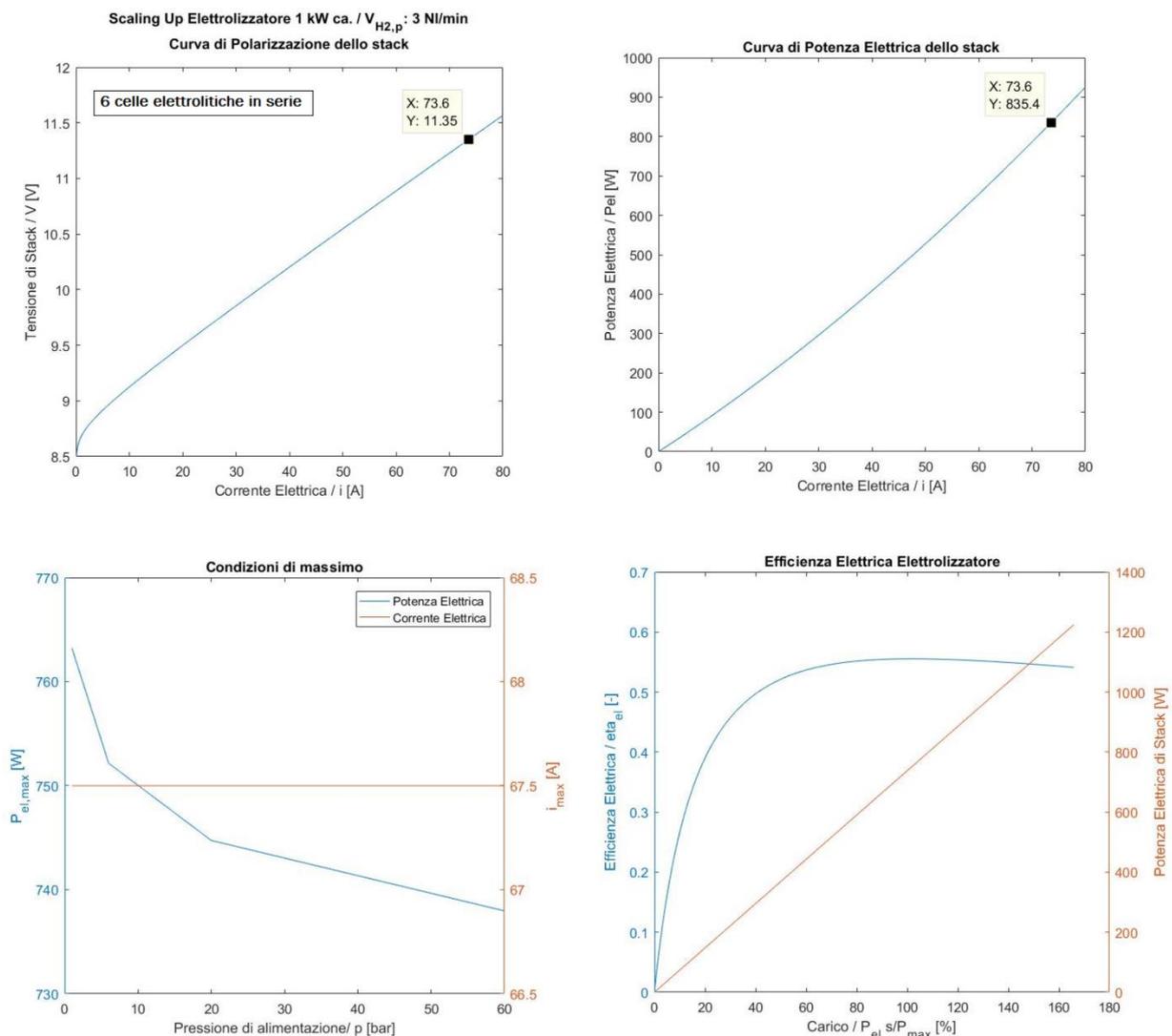


Figura 22 Scale up dell'elettrolizzatore

Tutte le precedenti analisi e simulazioni sono finalizzate all'effettuazione della caratterizzazione dinamica, sempre da un punto di vista numerico. Per cui, i parametri di scale-up per componenti fuel cell ed elettrolizzatore da 1 kW sono integrati nella modellazione dinamica finalizzata alla conoscenza dei transistori.

## Modelli dei serbatoi

I modelli dei serbatoi sono inerenti principalmente alla carica e la scarica, quindi allo state of charge (SOC), fondamentale per il servizio del sistema. Le equazioni sono riportate in appendice.

## Progettazione di massima del sistema

A valle dello studio di letteratura, e dell'intensa attività mirata allo sviluppo di modelli numerici ad hoc per lo studio statico e dinamico dei singoli componenti, nonché dell'intero sistema energetico H2PEM, è stata avviata una progettazione di massima per l'individuazione della soluzione più pronta commercialmente da organizzare in sistema.

## Individuazione del sistema di produzione di idrogeno

### Elettrolizzatore

Il generatore di idrogeno, per le conclusioni a cui si è addivenuto nello studio bibliografico preliminare, è del tipo a membrana polimerica (Elettrolizzatore PEM – PEE nello schema) e può essere suddiviso in più unità modulari. A valle di una prima analisi di mercato, si è ravvisato che gli apparati commercialmente disponibili che incrociano i desiderata hanno le seguenti caratteristiche:

Alimentazione DC: 56V DC

Capacità produttiva: 3.3 NI/min

Pressione massima: 15 – 20 bar

Purezza del gas: fino a 6.0 (99,9999%)

Potenza: 700 - 1000 W DC

Considerando l'energia potenziale chimica dell'idrogeno prodotto (potere calorifico superiore 141,8 MJ/kg), questi sistemi hanno un'efficienza mediamente del 65 - 70 % (5,5+/-0,5 kWh/Nm<sup>3</sup> di H<sub>2</sub>). Sistemi commerciali di circa 1 kW in corrente continua possono produrre con parametro di conversione pari a 4,1 kWh/Nm<sup>3</sup> e quindi con efficienza maggiore.

Nella Tabella 5 sono riportati alcuni modelli di elettrolizzatori commerciali.

L'idrogeno prodotto può essere rilasciato a pressioni fino a 80 bar con una media di 25 bar. Nei sistemi commerciali di piccola taglia tale valore è limitato nell'intervallo di 15-20 bar.

Il costo dei generatori di idrogeno a membrana permane molto elevato raggiungendo 30 k€/kW per sistemi di piccola taglia. A tale costo si deve aggiungere la manutenzione standard che consiste nella sostituzione dello stack PEM ogni 40000 ore di funzionamento con un costo di circa 6k€/kW.

Le specifiche di progetto prevedono che il sistema complessivo abbia una taglia di potenza dell'ordine del kW. Adottando la soluzione descritta, con una produzione di circa 200 NI ca. di idrogeno per ora, si ottiene un tempo di carica del reservoir (circa 2000 NI) in 10 ore. Si possono ridurre i tempi necessari a riempire il reservoir aumentando i moduli di generazione idrogeno.

Tabella 5 Alcuni modelli di elettrolizzatori commerciali [xxii]

Manufacturers	System model	H2 production rate, Nm <sup>3</sup> /hr	H2 purity (after purification)	Installed power, MW	System consumption, kWh/Nm <sup>3</sup> of H <sub>2</sub>	Delivery pressure, bar
Hydrogenics	HyLYZER-3000	3000	99.998%	15	5.0–5.4	30
Proton Onsite	M400	400	>99.9995%	2	5	30
Siemens	Silyzer 200	225	99.9%	1.25	5.1–5.4	35
ITM power	HGas1000	215	99.999%	1.03	5.5	20–80
Giner	200S	200	99.999%	1	5	40
AREVA H2Gen	E120	120	99.999%	0.96	4.8	30
H-TEC	ME100/350	66	99.999%	0.225	4.9	20
Kobelco-eco solutions	SH60D	60	99.9999%	0.2	5.5–6.5	8.2
Treadwell Corp.	NA	10.2	NA	NA	NA	75.8
Angstrom Advanced	HGH170000	10	99.9999%	0.058	5.5	4
SylaTech	HE32	2	99.999%	0.01	4.9	30
GreenHydrogen	HyProvide P1	1	99.995%	0.01	5.5	50

### Individuazione del sistema di utilizzazione di idrogeno

Il generatore di energia elettrica che risponde alle caratteristiche individuate per congegnare l'unità di generazione di energia elettrica del sistema è una cella a combustibile del tipo a membrana polimerica (PEM Fuel Cell nello schema) con le seguenti caratteristiche:

Tensione di uscita DC: 56V DC

Potenza nominale netta in uscita: 800-1000 W

Purezza del gas (H<sub>2</sub>) idrogeno di alimentazione: min. 4.5 (99,995%)

Pressione di alimentazione: 6-25 bar

Consumo massimo di H<sub>2</sub>: 14 NI/min

L'efficienza elettrica di uno stack di celle a combustibile del tipo PEM, che eroga una potenza elettriche da 1 a 5 kW ed opera in condizioni nominali, è generalmente compresa fra il 40 ed il 50 %, quando è riferita al potere calorifico inferiore dell'idrogeno. Tale valore si riduce nel caso di stack, che forniscono potenze elettriche più basse.

Il tempo tipico di avvio di una cella di questo tipo può essere di alcuni minuti.

DC/DC converter.

Convertitore DC/DC è uno strumento essenziale per la massima efficienza in impianti con celle a combustibile. Per ottenere il massimo rendimento sono necessari prodotti innovativi e una gestione efficiente dell'intero sistema. Infatti, le celle a combustibile generano tensioni affette da un rumore intrinseco, che deve essere compensato in modo efficiente dalla tecnologia di controllo.

#### Individuazione della soluzione di storage di idrogeno

Sulla scorta dell'indagine bibliografica effettuata (per cui un approfondimento è riportato nella prima Appendice), si è scelto quindi di destinare l'attenzione sui sistemi di storage physical-based a compressione di gas, e sui sistemi material-based ad assorbimento agli idruri metallici.

#### Stoccaggio in reservoir in media pressione

L'idrogeno erogato dal generatore di idrogeno può essere stoccato fino alla pressione massima di produzione senza ulteriore compressione. La quantità di idrogeno stoccato sarà quindi proporzionale alla pressione ed al volume del serbatoio secondo la relazione (1).

$$Q_{H_2}[Nm^3] = 0.0224 \cdot \frac{MW \cdot P_s \cdot V_s}{Z(P_s, T_s) \cdot R \cdot T_s} \quad (1)$$

La quantità utile di idrogeno stoccata sarà quindi determinata dalla differenza fra quella presente a pressione massima  $P_{max}$  (determinata dalla pressione di erogazione da parte del generatore) e quella minima  $P_{min}$  (determinata dalla pressione di alimentazione della fuel cell), come nella relazione (2).

$$Q_{H_2}[Nm^3] = 0.0224 \cdot \frac{(P_{max} - P_{min}) \cdot MW \cdot V_s}{Z(P_s, T_s) \cdot R \cdot T_s} \quad (2)$$

#### Stoccaggio in idruri metallici

L'assorbimento di idrogeno in materiali solidi, i cosiddetti idruri metallici, permette di stoccare idrogeno con elevata densità volumica. Si ha la possibilità di stoccare fino a 2 Nm<sup>3</sup> in soli 2 litri di serbatoio riempito di idruri metallici. La quantità stoccata di idrogeno è anche in questo caso determinata dalla differenza fra quella immessa alla massima pressione e quella residua alla pressione di alimentazione della Cella a combustibile. La curva caratteristica Pressione-Concentrazione-Temperatura per tipologia di idruro determina le caratteristiche di stoccaggio (di cui in Figura 23 un esempio). In generale esse sono determinate dall'intervallo di pressione di equilibrio alla quale l'idrogeno è adsorbito e da parametri di isteresi, che descrivono il diverso comportamento nel processo di adsorbimento (corrispondente al riempimento del reservoir) e desorbimento (rilascio dell'idrogeno). La scelta dell'idruro metallico per un serbatoio efficiente e sicuro è quindi quella di avere un idruro che alle temperature di normale utilizzo [0°C - 35°C] abbia un intervallo di pressione di adsorbimento/rilascio compreso fra  $p_{max}$  e  $p_{min}$  per come definite precedentemente.

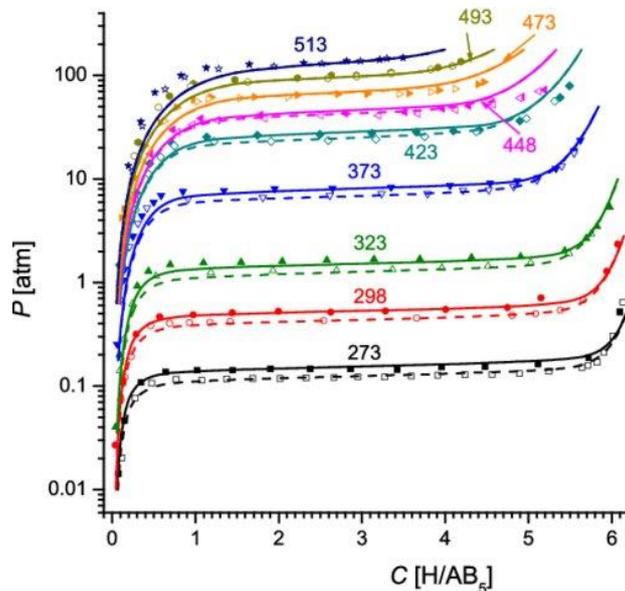


Figura 23 Curva di assorbimento (marker pieni)/desorbimento (marker vuoti)

In Figura 23 è riportata una tipica curva di assorbimento (marker pieni)/desorbimento (marker vuoti) di idrogeno da una lega metallica ( $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,2}$ ) utilizzata per lo stoccaggio di idrogeno. La massima concentrazione di idrogeno è di 6 atomi per base della lega che corrisponde ad una densità gravimetrica del 1,4 % ed una densità volumetrica (V/V) di  $500 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ .

In Tabella 6 sono riportati i fattori pro e contro delle due potenziali soluzioni di stoccaggio.

Tabella 6 Confronto tra Reservoir in pressione e reservoir ad idruri

Fattore	Tecnologia ottimale
Costo	Reservoir in pressione
Sicurezza	Reservoir utilizzanti idruri
Affidabilità	Reservoir in pressione
Densità volumica	Reservoir utilizzanti idruri
Densità gravimetrica	Reservoir utilizzanti idruri
Ciclabilità	Reservoir in pressione
Sensibilità ad impurezze	Reservoir in pressione

Come si può osservare esiste una sorta di parità, tale per cui nel sistema la scelta è conversa su entrambe le soluzioni in modo da verificare anche la loro intercambiabilità e fornire elementi utili ad ampliare la flessibilità delle soluzioni adottate nelle scelte operative previste nel progetto ComEstO.

Sono scartate le ipotesi di stoccaggio ad alta pressione a causa dei costi di compressione dell'idrogeno, all'aumento dei costi di sicurezza e, soprattutto alla maggiore complessità impiantistica.

In Appendice è riportata la trattazione sullo state of charge dei sistemi di storage.

## Layout del Sistema Energetico H2PEM ad accumulo di idrogeno

Il Sistema Energetico ad accumulo di idrogeno ha assunto la forma proposta in Figura 24. Sono descritte in linea di massima le principali caratteristiche tecniche dei componenti del sistema ad accumulo di idrogeno.

Dopo una prima valutazione in cui si era optato per un elettrolizzatore da circa 1 kW, si è poi optato per un generatore di idrogeno da 350 W ca. Il generatore di idrogeno è alimentato alla tensione di 56 V e produce circa  $1 \text{ NI}\cdot\text{min}^{-1}$  di idrogeno. L'idrogeno prodotto è stoccato in due differenti sistemi di stoccaggio: il primo ad idruri metallici con una capacità di stoccaggio di circa  $3 \text{ Nm}^3$  ed il secondo a compressione con una capacità di stoccaggio di circa  $2 \text{ Nm}^3$ . L'idrogeno stoccato è poi utilizzato all'occorrenza dal generatore PEM Fuel Cell, per la produzione di energia elettrica. Il generatore Fuel Cell eroga una potenza elettrica nominale di circa 850 W, è progettato per operare sempre alla tensione di 56 V, e consuma una portata volumetrica massima di idrogeno di  $14 \text{ NI}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Per ragioni di semplicità impiantistica è adottato un convertitore DC/DC bidirezionale per il controllo dei dispositivi in tensione e per la successiva trasformazione della stessa tensione a quella di rete.

Il sistema può essere esercito in modalità *TEST*, per effettuare i test in isola, ed in modalità *nGRID*, connesso alla rete a 400 V, in compartecipazione agli altri sistemi energetici.

La modalità *TEST* prevede l'adozione di un Power Supply per l'alimentazione del generatore di idrogeno, e di un Carico Elettronico per la simulazione del carico elettrico, che deve soddisfare il generatore PEM Fuel Cell.

Il sistema di accumulo, oggetto di studio nella AR3.1 è un elemento di un successivo Dimostratore, che dovrà interfacciarsi con una apposita nanogrid, rappresentata con un bus DC a 400 V, attraverso un apposito convertitore DC/DC esterno.

Il Dimostratore serve a validare la gestione aggregata in power cloud di sistemi di accumulo basati su tecnologie differenti e distribuiti, connessi ad una stessa nanogrid o ad altre nanogrid ubicate in siti geograficamente differenti.

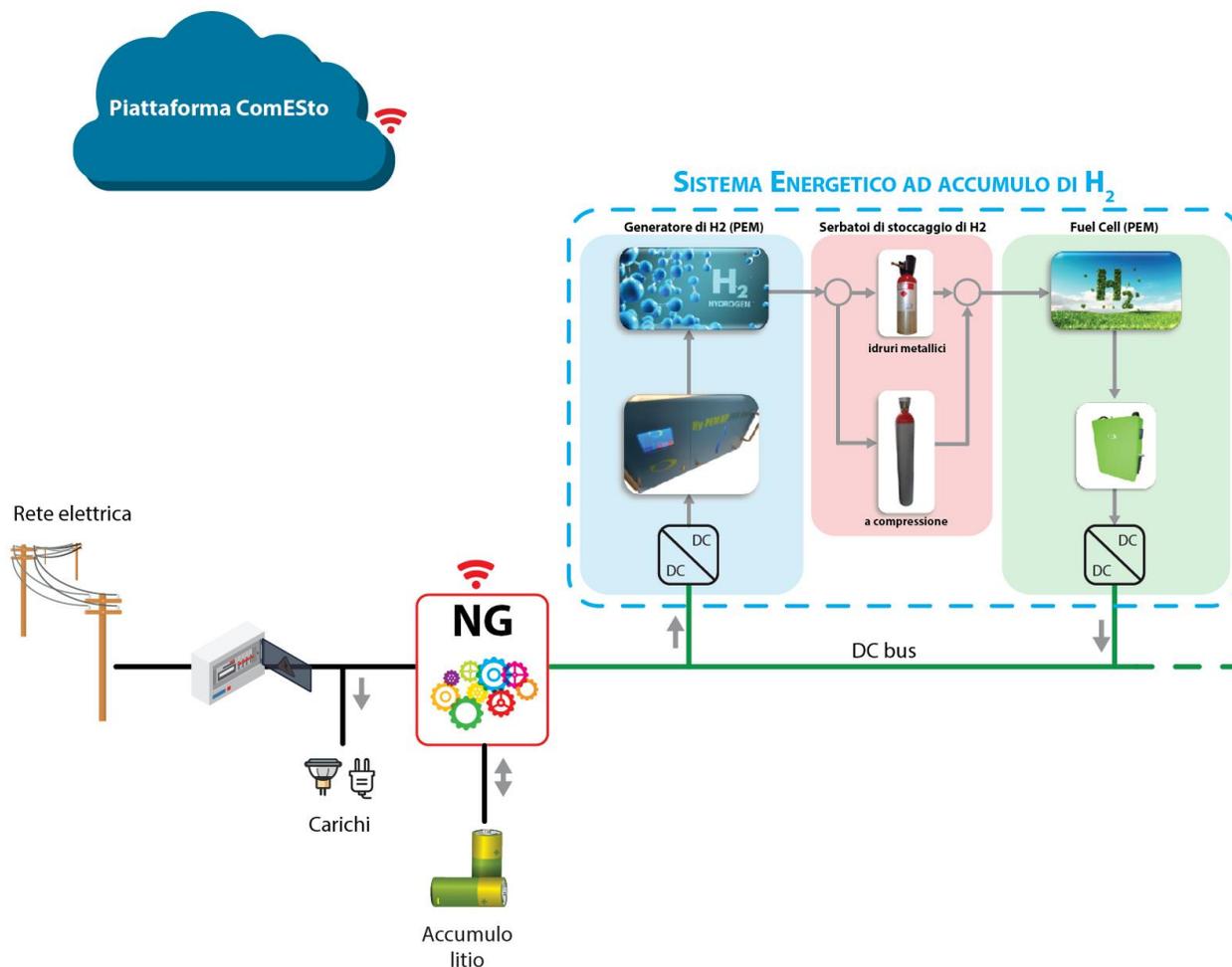


Figura 24 Schema a blocchi del Sistema Energetico ad accumulo di Idrogeno di tipo PEM

## Algoritmo di gestione e controllo

Successivamente all'individuazione della soluzione efficiente individuata per la concezione del sistema energetico ad accumulo di idrogeno sono state quindi studiate e messe a punto tutte le possibili istruzioni da eseguire durante i vari scenari di funzionamento dell'impianto.

La costruzione dell'algoritmo di istruzioni ha tenuto conto di un funzionamento in regime *ordinario*, secondo cui i monitoraggi e controlli sono effettuati per il settaggio dei parametri, e di un regime di *emergenza*, in cui i controlli devono essere istantaneamente attuati per la protezione della componentistica.

Nella fattispecie, è stato necessario prevedere letture di pressione, temperatura ed energia (stoccata) tramite la definizione di sensori associati, ed è stato necessario prevedere un numero adeguato di elettrovalvole, flussimetri e mass flow controller per il flussaggio dell'idrogeno in ingresso ed in uscita.

In aggiunta, i monitoraggi e i controlli sono stati considerati in applicazione al sistema energetico in modalità *test*, inserito in un contesto di testing, in isola ed allacciato all'opportuno carico elettronico e power supply, ed in modalità allaccio ad una nanogrid (*nGRID*), per l'erogazione e/o la richiesta di potenza nell'azione di bilanciamento della rete.

### Gestione ordinaria

La gestione ordinaria prevede:

1. Gestione sistema con solo funzionamento/utilizzo del serbatoio H<sub>2</sub> in pressione;
2. Gestione sistema con solo funzionamento/utilizzo del serbatoio H<sub>2</sub> ad idruri;
3. Gestione sistema con funzionamento/utilizzo di entrambi i serbatoi H<sub>2</sub>.

Come da elenco, la gestione ordinaria prevede la scelta votata all'esercizio di una determinata tipologia di serbatoio di stoccaggio di idrogeno, per la valutazione della convenienza tecnica di uno sull'altro, ed anche, eventualmente, di entrambe le tipologie.

### Gestione con anomalie

Per entrambe le modalità, *test* e *nGRID*, è stato necessario valutare preventivamente la gestione del sistema durante le fasi di anomalia. Tali fasi di anomalia che possono verificarsi durante avarie e/o disservizi veri e propri sono valutate tramite dei *check*, che sono, anch'essi, preventivamente previsti prima dell'avviamento e durante le fasi di funzionamento. Check negativi sono espressione di disservizio di uno specifico componente, più o meno importante, che può compromettere l'intero funzionamento.

Anomalie importanti che possono compromettere il danneggiamento dei dispositivi devono essere immediatamente controllate, in extrema ratio, tramite lo spegnimento dei dispositivi stessi.

I check dei componenti, delle linee elettriche e delle linee dei flussi sono direttamente effettuati tramite le letture sensoristiche che danno il segnale di allarme in caso di superamento della soglia di normalità.

A titolo di esempio si riporta un eventuale check al generatore di idrogeno.

Anomalie imputabili direttamente al generatore di idrogeno sono direttamente segnalate dalla lettura del sensore associato. Il check è Ok se il sensore genera il segnale associato al corretto funzionamento.

Ma disservizi possono essere dovuti a:

- mancanza di acqua nell'H<sub>2</sub>O tank - ciò determina la non produzione di idrogeno; quindi, un ulteriore parametro di valutazione è dato dal sensore di pressione sul generatore di idrogeno.
- al non flussaggio di acqua o disservizio nel flussaggio di acqua (ciò determina la non produzione di idrogeno o uno squilibrio nella produzione di idrogeno);
- sovra o sottoriscaldamento del dispositivo – la lettura avviene attraverso la termocoppia sul dispositivo;
- problemi sulla produzione di idrogeno, tramite valutazione del flusso che si rileva dalla lettura al sensore sul flussimetro sulla linea di caricamento serbatoi;
- fughe di idrogeno direttamente sul generatore di idrogeno, ciò è valutabile tramite lettura lettura direttamente sul dispositivo, che possono essere confermate dalla lettura sul sensore fughe.
- Disservizi sulla ricezione della corrente / in questo caso il confronto si fa tramite la lettura al sensore di ingresso che permette di determinare la potenza elettrica effettivamente utilizzata dall'elettrolizzatore e la lettura al Power Supply tramite cui si sa la potenza elettrica che si vuole inviare.

Effettuato il check della componentistica, l'impianto ha l'ok tecnico per poter essere esercito secondo le modalità *testing* ed *nGRID*.

A titolo di esempio si riporta descrittivamente la gestione di un'emergenza rilevata sulla Fuel Cell.

*Problema sulla Fuel Cell (lettura allarme da sensore sulla Fuel Cell).*

- a. *Anomalia direttamente segnalata dalla lettura*
  - i. *Sovra/sotto riscaldamento / lettura sensore associato;*
    - a. *spegnimento device PEFC;*
    - b. *chiusura elettrovalvole per l'erogazione di idrogeno alla fuel cell dai serbatoi di idrogeno.*
    - a. *Spegnimento del Carico Elettronico.*

Il check della componentistica, oltre all'avviamento, comporta un controllo continuo e costante dei parametri. La Tabella 7 riporta in dettaglio gli scenari di funzionamento, la Figura 25 riporta il diagramma di flusso dell'algoritmo di gestione, monitoraggio e controllo del sistema energetico ad accumulo di idrogeno.

**Tabella 7 Scenari di funzionamento del Sistema Energetico ad accumulo di idrogeno**

Check dei componenti, delle linee elettriche e delle linee dei flussi			
Modalità Test		Modalità nGRID	
Funzionamento lato Generatore di Idrogeno, dedicato all'accumulo di idrogeno nei serbatoi ad idruri e a compressione.		Funzionamento lato Generatore di Idrogeno, dedicato all'utilizzo dell'idrogeno accumulato nei serbatoi idruri e a compressione.	
Funzionamento lato Fuel Cell, dedicato all'utilizzo dell'idrogeno accumulato nei serbatoi ad idruri e a compressione.		Funzionamento lato Fuel Cell, dedicato all'utilizzo dell'idrogeno accumulato nei serbatoi idruri e a compressione.	
Modalità Test / Funzionamento		Modalità nGRID / Funzionamento	
Gestione sistema lato elettrolizzatore.	Gestione sistema lato Fuel Cell.	Gestione sistema lato elettrolizzatore.	Gestione sistema lato Fuel Cell.
Caricamento del serbatoio in pressione.	Scarica del serbatoio in pressione.	Caricamento del serbatoio in pressione.	Scarica del serbatoio in pressione.
Caricamento del serbatoio ad idruri.	Scarica del serbatoio ad idruri.	Caricamento del serbatoio ad idruri.	Scarica del serbatoio ad idruri.
Caricamento contemporaneo del serbatoio in pressione e del serbatoio a idruri.	Scarica contemporanea del serbatoio in pressione e del serbatoio a idruri.	Caricamento contemporaneo del serbatoio in pressione e del serbatoio a idruri.	Scarica contemporanea del serbatoio in pressione e del serbatoio a idruri.

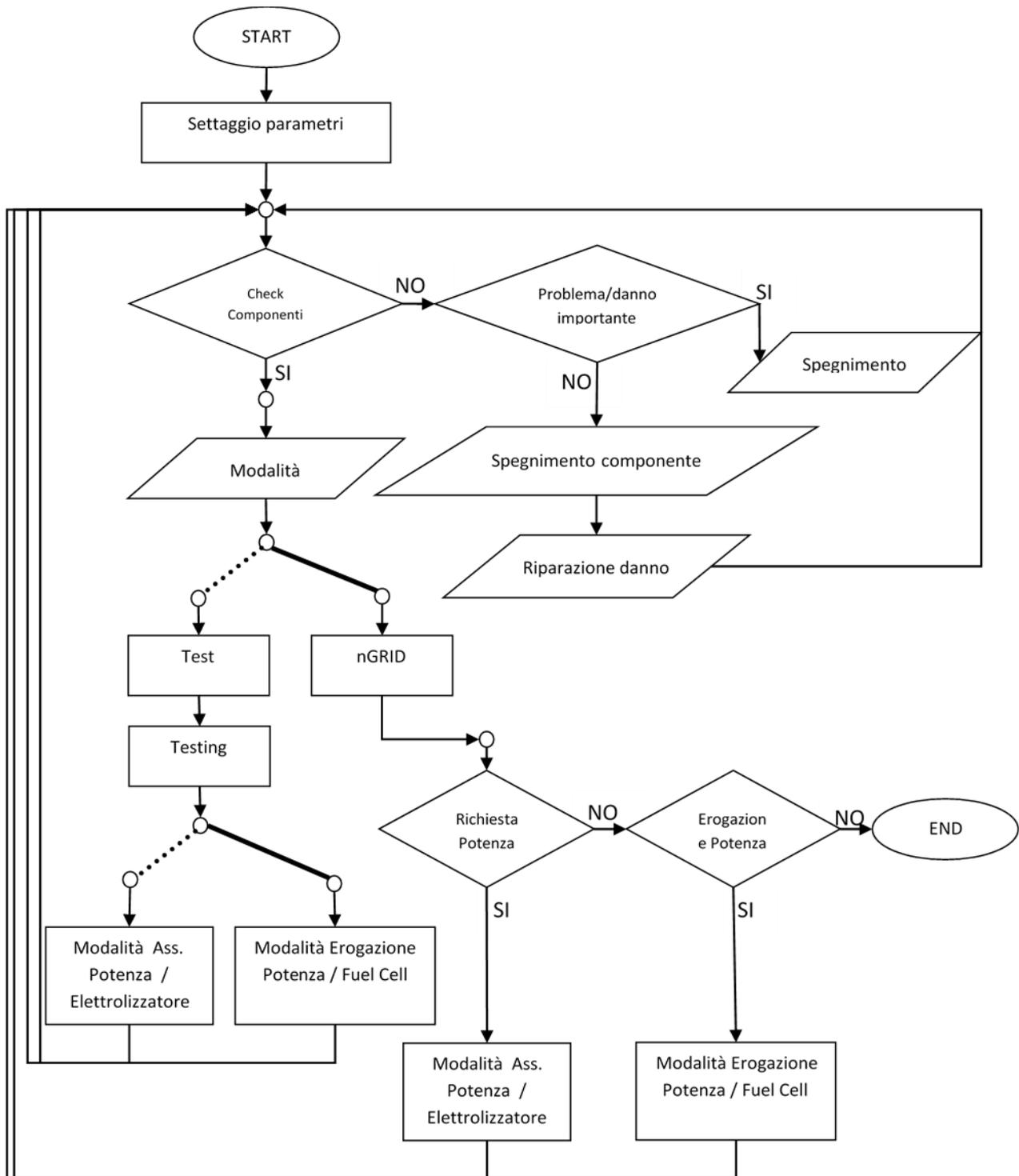


Figura 25 Algoritmo di gestione, monitoraggio e controllo del sistema energetico ad accumulo di idrogeno

Nella relazione al deliverable di AR3.2, in cui sarà adottata la soluzione definitiva, saranno finalizzate le letture, quindi il sistema di attuazione, e sarà completata la progettazione dell'algoritmo di gestione e controllo.

## Criticità sulla sicurezza

In funzione anche dell'accettabilità sociale oltre che tecnica, è stata scrupolosamente condotta un'analisi sulle criticità relative alla sicurezza.

Le criticità sulla sicurezza nell'uso di questa nuova tecnologia (celle a combustibile ed elettrolizzatori) sono fortemente correlate alla circolazione dell'idrogeno, dalla produzione allo stoccaggio e alla sua conversione in energia (serbatoi, condotti, connessioni, elettrolizzatori e celle a combustibile).

Nell'Appendice è riportata la trattazione sull'argomento.

## Il sistema di accumulo H2-SOFC

### Definizione delle specifiche tecniche del prototipo H2-SOFC

Il prototipo H2-SOFC ComESto realizzato da FBK, è stato sviluppato al fine di rispondere ad una serie di specifiche tecniche dettate dal progetto, e che sono riportate qui di seguito.

Tabella 8 Lista delle principali specifiche del sistema H2-SOFC ComESto.

<i>Specifiche tecnologiche</i>	
1.001	<i>Il sistema è basato su cella reversibile SOFC/SOE</i>
1.002	<i>I principali Input di sistema sono H2, Acqua, Forming gas di protezione (miscela H2/N2) e potenza elettrica (bidirezionale)</i>
1.003	<i>La qualità dell'acqua fornita al sistema deve essere adeguata alla produzione di vapore (Qualità 2)</i>
<i>Specifiche di cogenerazione e gestione termica</i>	
2.001	<i>L'estrazione di calore al fine di cogenerazione deve essere svolta a valle del sistema di recupero termico dello stack.</i>
2.002	<i>Il recupero termico dello stack SOFC/SOE viene effettuato da opportuno HEN (Heat Exchanger Network).</i>
2.003	<i>Due riscaldatori elettrici per la linea catodica e anodica devono essere inseriti per i transienti e l'accensione del sistema.</i>
2.004	<i>Un opportuno steamer elettrico è applicato al sistema. Il consumo elettrico viene monitorato per la stima dell'efficienza di sistema.</i>
<i>Produzione e uso H2</i>	
3.001	<i>L'idrogeno prodotto viene raffreddato al fine di ottenere un idrogeno saturo a 15°C.</i>
3.002	<i>L'idrogeno non reagito in modalità SOFC viene bruciato nel bruciatore per supportare l'equilibrio termico del sistema.</i>
3.003	<i>L'idrogeno usato in modalità SOFC deve avere purezza elevata (3.5N) e possedere come unico contaminante H2O.</i>
3.004	<i>L'idrogeno combusto e prodotto viene misurato (in modo diretto e indiretto).</i>
3.005	<i>La produzione ed il consumo elettrico devono essere simulati (installazione PU ed EL)</i>
<i>Sicurezza</i>	
4.001	<i>Il sistema, come prototipo non rientra nella Direttiva Macchine, tuttavia, viene applicata e svolta un'analisi dei rischi per identificare barriere e mitigazioni essenziali e non derogabili</i>
4.002	<i>Le perdite d'idrogeno vanno attentamente monitorate.</i>
4.003	<i>Adeguati sistemi di sicurezza passiva and fail safe, vanno applicati al prototipo.</i>

La cella impiegata come cuore del sistema H2-rSOFC è la cella SOC, capace di lavorare in modalità reversibile. Il sistema usato è uno stack di SolidPower composto da 70 celle come riportato nella seguente figura.

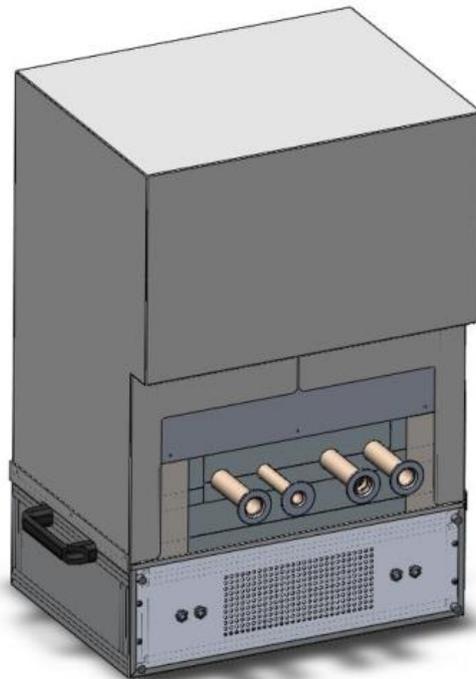


Figura 26 Stack Box

Tabella 9 Principali caratteristiche del sistema rSOFC usato nel prototipo H2-SOFC ComESto

Superficie attiva	80 cm <sup>2</sup>
Numero di celle	70 cells
Massima potenza in Fuel Cell	0-1.7 kW
Range di Tensione elettrica SOFC	85-50 V
Range di Corrente elettrica SOFC	0-35 A
Massima potenza in Elettrolisi	6.5 kW
Range di Tensione elettrica SOEL	60-100 V
Range di Corrente elettrica SOEL	0-64 A

Per la gestione del recupero termico nel prototipo sono stati installati 3 scambiatori di calore in ASI 316, 2 da 40 piastre per la linea dell'aria ed uno da 20 per quella fuel. Avendo una superficie di contatto importante, è stato deciso di effettuare un trattamento di alluminizzazione ai due dell'aria in modo da evitare che, durante il funzionamento ad alta temperatura l'acciaio rilasci cromo. Infatti, una delle problematiche dei sistemi SOFC è l'intossicazione delle membrane da parte del cromo che, sopra i 600°C è rilasciato dall'acciaio INOX. Le caratteristiche di scambio termico sono riportate in seguito. La modalità SOE richiede dell'acqua per la reazione elettrochimica di elettrolisi. Per permettere al sistema di funzionare correttamente è necessario vaporizzarla prima dell'ingresso all'interno dello scambiatore di calore. Infatti, il sistema di recupero termico non ha la potenza necessaria per permettere il passaggio di stato. Nel prototipo H2-SOFC è stato installato un evaporatore elettrico da 2.4kW. Nella tabella sottostante è possibile vedere i dati di targa del dispositivo.

Parametro	Valore
Flusso massimo	1800 g/h
Range di modulazione	1:50
Temperatura massima	500 °C
Pressione massima	4.0 bar(g)
Caduta di pressione	100 mbar
Temperatura massima di uscita	350 °C
Misura di temperatura	4 x termocoppie type K
Elementi riscaldanti	3 x 800 W

Tabella 10 Dati di targa dell'evaporatore

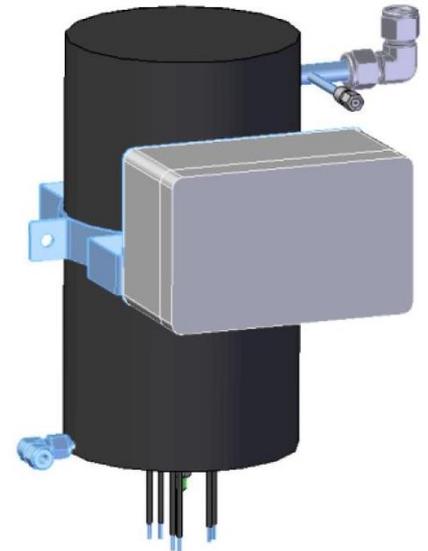


Figura 27 Evaporatore

L'uscita della linea fuel presenta una considerevole quantità di umidità in entrambe le modalità di funzionamento. In SOFC all'interno dell'anodo vi è la formazione di vapore, residuo della reazione di combustione, mentre per quanto riguarda la modalità SOE, il gas prodotto risulta saturo. Per evitare un accumulo di acqua nelle tubazioni sono stati installati due sistemi di condensazione. Il primo, più complesso, è installato prima dell'uscita dell'idrogeno prodotto, utilizzato in modalità SOE. Questo dispositivo viene raffreddato da una diramazione della linea chiller e permette oltre alla rimozione del vapore anche di raffreddare il fluido in modo che possa essere essiccato ulteriormente o gestito con più facilità.

Il secondo è stato pensato come primo punto di condensazione ed è posizionato appena dopo lo scambiatore di calore. Su questo dispositivo non è stato predisposto un sistema raffreddamento con un chiller in modo da non raffreddare troppo il gas in quanto in modalità SOFC l'uscita anodica viene convogliata al bruciatore.

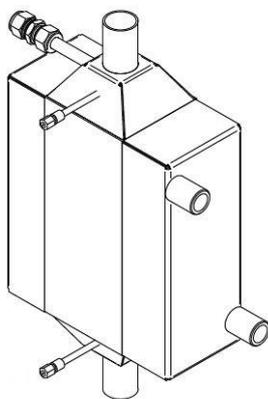


Figura 28 Condensatore raffreddato



Figura 29 Condensatore non raffreddato

Il sistema SOFC lavorando ad alta temperatura deve essere provvisto di riscaldatori elettrici in grado di lavorare in serie al sistema di scambio termico per garantire il riscaldamento del prototipo.

È stato deciso di realizzare due dispositivi custom che rispettassero le richieste del sistema ed ottimizzassero il dispendio energetico. Sono composti da un cilindro di ASI 316 (DN 100 per il fuel e 140 per l'aria) al cui interno sono stati realizzati dei fori longitudinali da 6 mm per il passaggio del gas, 120 per quello dell'aria mentre 40 per quello della linea fuel.

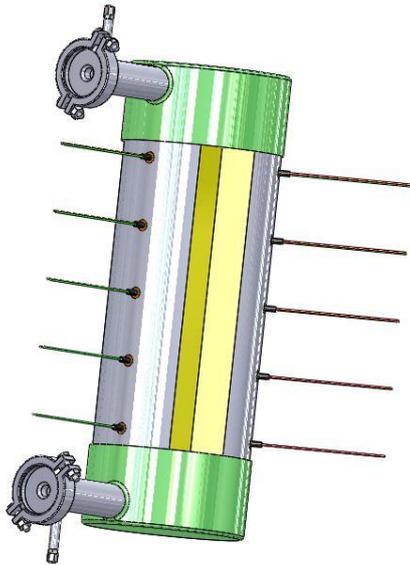


Figura 30 Riscaldatore Aria

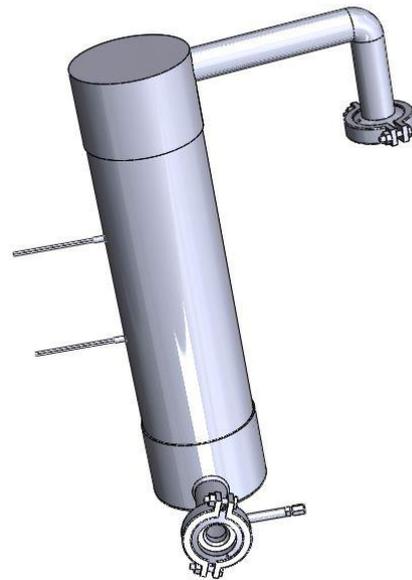


Figura 31 Riscaldatore Fuel

Sul fianco del cilindro sono stati realizzati i fori in cui inserire le cartucce riscaldanti: 15 per un totale di 3kW per il riscaldatore dell'aria e 5 per un totale di 1kW per il lato anodico. Alle due estremità sono stati saldati dei cappucci composti dal tubo di ingresso con il pozzetto per la termocoppia e la flangia di collegamento. Il riscaldatore del lato aria ha subito il medesimo trattamento di alluminizzazione degli scambiatori di calore. Sulla base delle specifiche tecniche riportate in **Tabella 9**, il lavoro di design si è dovuto interfacciare con le limitazioni ed i contorni del laboratorio e del progetto stesso. Alcune assunzioni sono state inserite nel design al fine di poter realizzare il prototipo, approcciando allo stesso tempo gli obiettivi di progetto:

- Nessun accumulo integrato di Idrogeno è stato preso in considerazione. Il prototipo utilizza H<sub>2</sub> da linea di rete del laboratorio in modalità SOFC, e rilascia in atmosfera quello prodotto durante la modalità SOE. L'accumulo viene simulato mediante la misura temporale dei profili di uso e produzione dell'aH<sub>2</sub>.
- Il prototipo sarà alimentato da una Power Unit e Carico Elettronico (PU ed EL), che simuleranno delle richieste o surplus di potenza elettrica. Non si prevede la connessione diretta ad una grid.
- La cogenerazione sebbene possa essere più spinta andando a prelevare il calore in punti multipli del sistema, al fine di mantenere un approccio conservativo, viene prodotta dal solo flusso d'aria in uscita dal sistema.

## Modellazione del sistema H<sub>2</sub>-SOFC a supporto della progettazione

Al fine di definire il layout di sistema finale, un modello stazionario è stato sviluppato per supportare la scelta ingegneristica del prototipo ComESTo basato su tecnologia rSOFC H<sub>2</sub>. Il modello stazionario ha permesso di scegliere un layout specifico per il prototipo ComESTo, principalmente legato al network di scambiatori che vanno a recuperare il calore del sistema.

Lo strumento modellistico usato include l'insieme dei singoli modelli matematici per ogni sub component (Scambiatori, rSOFC, etc..), realizzati con un approccio di simulazione stazionario e zero-dimensionali. Tale approccio permette di definire lo stato del sistema in condizioni stazionarie e quindi per alcuni aspetti conservativi, mentre per altri più lontani dalla realtà (pseudo-equilibrio termico). Per far fronte a ciò, e dare ulteriore completezza e robustezza allo strumento, adeguate stime di perdite termiche sono state inserite al fine di sovradimensionare l'impianto e centrare gli obiettivi prestazionali.

Di seguito si riportano per i principali sottosistemi, i modelli adottati.

Per quanto riguarda il modello dello Scambiatori calore, questo è modellizzato sulla base delle prestazioni condivise dal produttore, per la serie di scambiatori a piastre piane proposti nel progetto.

Il modello include perciò:

- Prestazioni di scambio termico

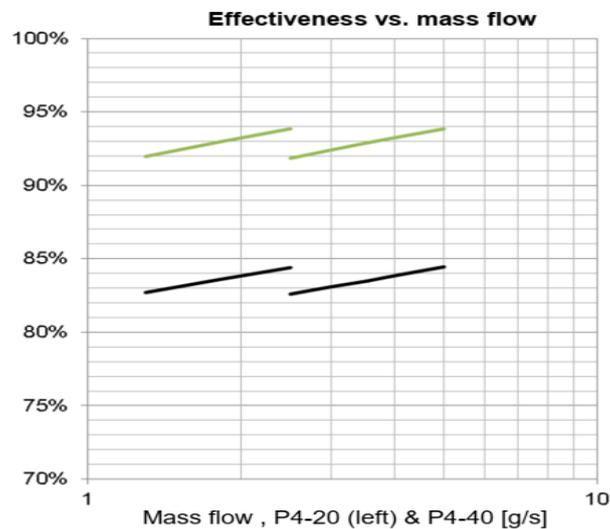


Figura 32 Efficienza di scambio termico fra lato caldo e freddo di un generico scambiatore a piastre piane in funzione delle portate. Stimato come quantità di calore scambiato sul totale possibile. La curva nera rappresenta le prestazioni dello scambio termico con flussi in rapporto 1:1, mentre la curva verde un rapporto di flussi pari a 1:2. Le due serie di curve rappresentano un modello a 20 piastre (SX) e 40 piastre (DX).

Sulla base dei dati empirici, forniti dal produttore, è stato estrapolato mediante fitting non lineare il comportamento del sistema-scambiatore, in funzione del rapporto di portata delle due linee (Hot e Cold) e le portate assolute.

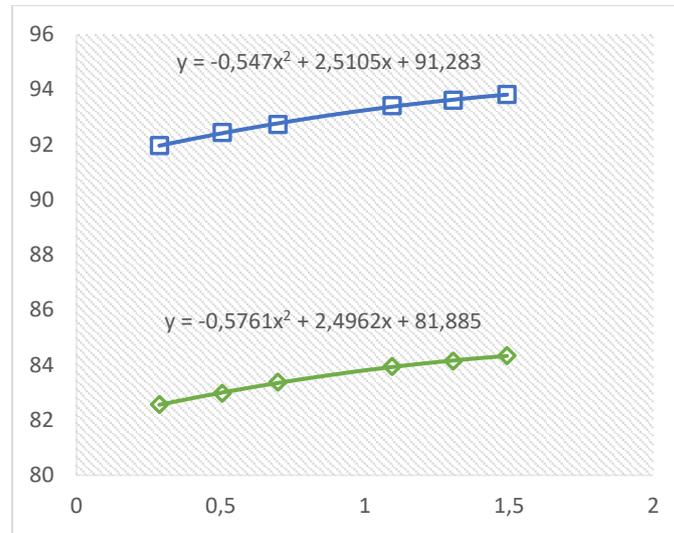


Figura 32 Fitting polinomiale delle prestazioni dello scambiatore di calore a 20 piastre per rapporti di flusso pari a 1:1 (verde) e 1:2 (blue).

Il fitting polinomiale viene usato per valutare in modalità stazionaria, le prestazioni dello scambiatore per diversi flussi o variazioni di esso e quindi per valutare le temperature in entrata e uscita dallo scambiatore.

○ Prestazioni fluidodinamiche

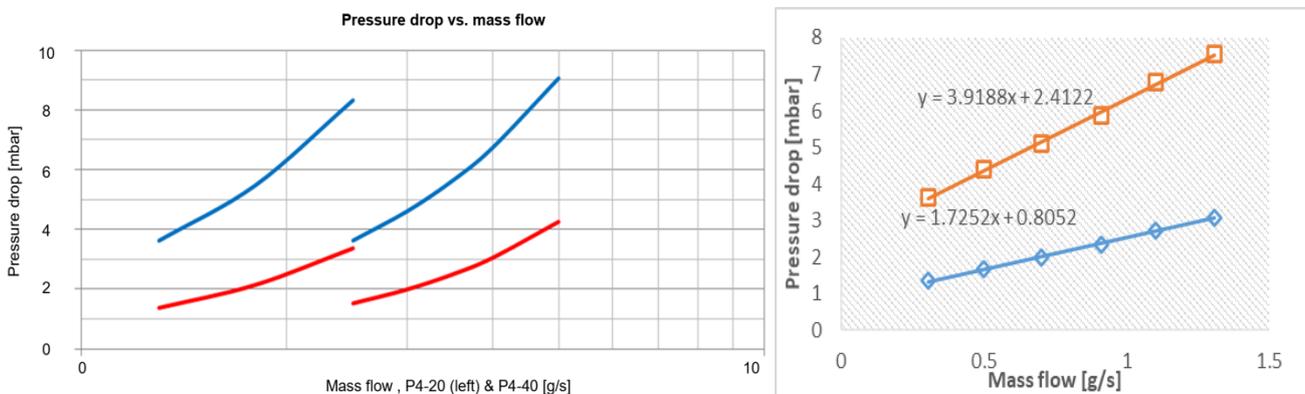


Figura 33 Caduta di pressione del lato caldo (blu) e freddo (rosso) di un generico scambiatore a piastre piane in funzione delle portate. Le due serie di curve rappresentano un modello a 20 piastre (figura, SX, sx) e 40 piastre (figura DX, dx) con equi flussi. La figura di DX rappresenta il fitting lineare delle prestazioni, per i due lati caldo e freddo per la soluzione con 20 piastre.

Analogo approccio viene applicato su ogni variante degli scambiatori, in particolare sui modelli con diverso numero di piastre e dimensioni.

Il modello dello stack SOFC viene sviluppato sulla base di un approccio adimensionale, dove non viene considerata l'inerzia termica, la dinamica ed i transienti del sistema. L'assunzione risulta abbastanza forte, mancando la dipendenza dalla temperatura, essenziale per i sistemi SOFC/SOE. Tale approccio è giustificato dal fatto che la modellazione serve all'obiettivo di definire il layout d'impianto ad una temperatura operativa costante e ragionevolmente definita come ottima al fine della produzione di idrogeno o la produzione di energia elettrica.

La tensione di equilibrio del sistema viene ricavata dall'equazione di Nernst, considerando la temperatura di lavoro oltre che il quoziente di reazione (Q).

Tabella 11 Principale stima per OCV cella nelle condizioni di SOFC e SOE.

	Unit	H2	O2	H2O
$\Delta H$ (25°C)	kJ/mol	0	0	-241.81
$\Delta S$ (25°C)	kJ/mol/K	0.130	0.205	0.189
$\Delta G$ (25°C)	kJ/mol	-228.56		
$E_{th}$ (25°C)	V	1.25		
$E_o$ (25°C)		1.18		
$P_x$ (SOFC)	[Bar]	1.0235276	0.210878	0.01
$P_x$ (SOEC)		(25°C)	(25°C)	(25°C)
Enerst (SOFC)	V	1.34 (650°C)		
Enerst (SOE)		1.05 (750°C)		

La caratteristica VI del processo elettrochimico viene approssimata con un fitting polinomiale per l'operazione SOFC, ed un fitting lineare (approssimazione Ohmica) per l'operazione SOE.

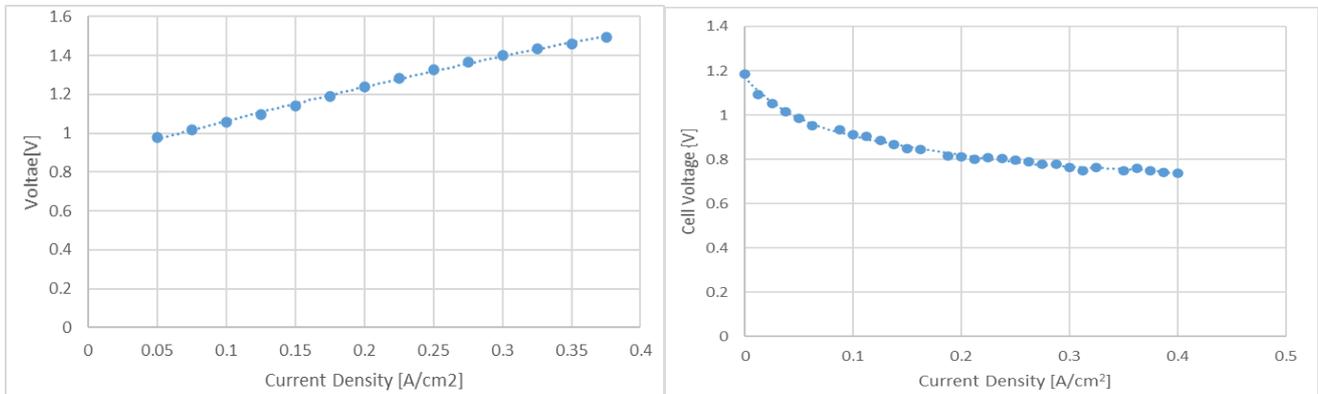


Figura 35 Fitting lineare (SOE, SX) e polinomiale (SOFC, DX) per la definizione della caratteristica VI dello stack.

Al fine di modellare dei componenti il più vicini possibile alla situazione reale, un adeguato modello di dissipazione termico è stato sviluppato, considerando i risultati empirici di precedenti prove ottenute valutando la differenza di temperatura dell'alto catodico (Aria) tra l'entrata e l'uscita dello stack a diverse temperature.

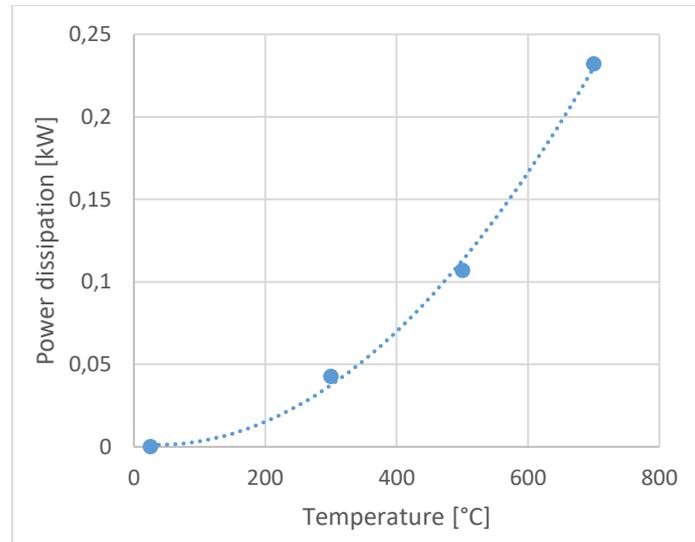


Figura 34 Modellazione steady state, della dissipazione termica del sistema SOFC/SOE a diverse temperature. Il fitting polinomiale è stato usato per valutare la dissipazione puntuale a diversi punti di funzionamento. I dati di riferimento sono stati estratti da un sistema con rapporto Volume/superficie circa 8 volte maggiore.

Il possibile bruciatore considerato per il sistema ComESto, al fine di eliminare le tracce di H<sub>2</sub> non reagite nella modalità SOFC, viene assunto come di tipo catalitico (come infatti verrà poi applicato ed usato all'interno del sistema) al fine di assumere una completa combustione del H<sub>2</sub>, nel flusso di aria usato anche in bassa concentrazione. Sia assume che tutto il calore rilasciato dalla combustione venga convertito in calore sensibile del flusso d'aria. Anche al bruciatore si applica un modello di dissipazione termica legato al tipo di isolamento (spessore e convezione aria su parete verticale ed orizzontale).

## Progettazione del sistema e definizione PFD e P&ID

Una volta definita la miglior configurazione per scambiatori di calore in grado di ottenere la migliore resa termica, si è calcolata l'area di scambio necessaria per garantire il recupero con i flussi previsti. Queste informazioni sono fondamentali per iniziare il design del prototipo.

La prima fase è stata la realizzazione del PFD. Questo schema di flusso viene utilizzato per definire i componenti funzionali del prototipo e le interconnessioni tra le varie linee. Da questa analisi si è deciso di inserire un bruciatore per smaltire il gas inutilizzato dalla reazione elettrochimica e recuperarne la potenza termica. Come si può vedere dalla Figura 37 non vi è la presenza né di sensistica di controllo né di dispositivi di sicurezza.

Il design del sistema è stato realizzato testando lato simulativo, diverse configurazioni dell'HEN, Heat Exchanger Network, al fine di identificare il numero di scambiatori minimo e la loro posizione più adatta per le specifiche del prototipo.

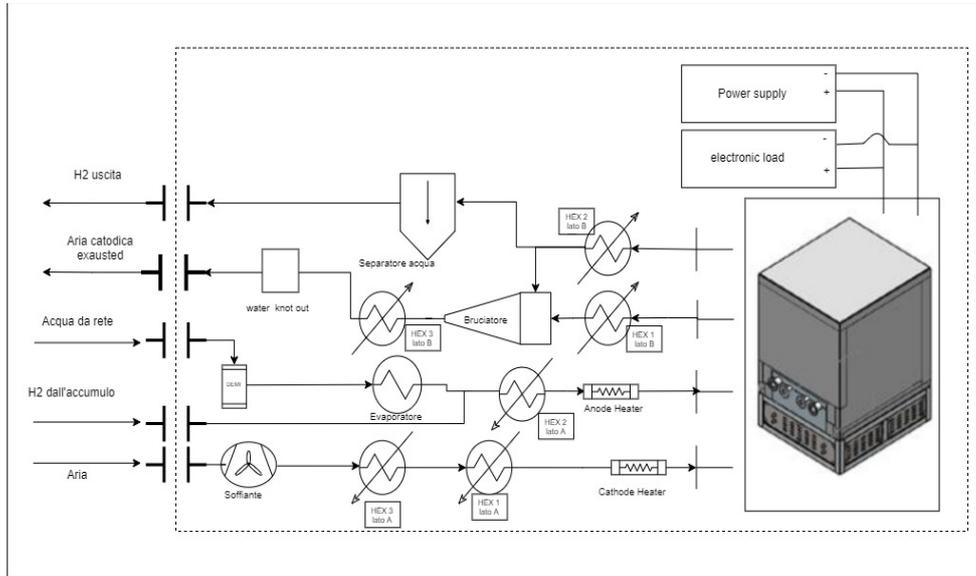


Figura 37 PFD definitivo

Quando tutte le revisioni a questo primo schema sono approvate, si è iniziato a realizzare il P&ID aggiungendo tutte le apparecchiature di controllo necessarie per il funzionamento (misuratori di portata, valvole di intercetto, termocoppie, ecc....). In questo modo si può avere un'idea di massima della conformazione del sistema e permette di individuare i nodi necessari per la realizzazione dell'analisi dei rischi.

Come modello di analisi del rischio si è deciso di utilizzare l'HAZOP, una tecnica che utilizza la suddivisione del sistema in nodi in modo da individuare le criticità in ogni singolo punto dell'impianto. Nella Figura 35 possiamo vedere la variazione di flusso, assente o basso, e i motivi che lo causano. Una volta identificate le conseguenze di tale variazione, sono stati attribuiti dei valori ai parametri di rischio in modo da trovare la pericolosità di un evento in assenza di una mitigazione. Si definiscono quindi gli accorgimenti, a livello software (allarmi) o a livello hardware (dispositivi di sicurezza) che permettano di abbassare il pericolo ad uno accettabile sia per le persone che per il dispositivo.

Node	Parameter	Deviation	Cause	Consequences	Risk assessment				Allarmi	Componenti	Procedura	Estimation residual risk				
					Impatto (rispetto a sistema)	Esposizione (rispetto alle persone)	Probabilità	Risk				Impatto (rispetto a sistema)	Esposizione (rispetto alle persone)	Probabilità	Risk	
			Rottura allaccio alla rete idrica		7	10	1	70			Connessione resistente a 3 bar, adeguato sigil Tubatura resistente a 3 bar, teflon nei raccordi, programma di ispezioni visive	7	10	0.1	7	
			Rottura della tubatura	Mancanza di alimentazione dello steamer, allagamento del locale, aumento di T nello steamer	7	10	1	70								
			Guasto E1	Mancanza di alimentazione dello steamer, aumento di T su steamer, allagamento del locale, aumento di pressione fino a pressione di rete	15	10	1	150	S01/ S02/ S03/ S05	PE01/ M01/ W/ P001	Acquisto di componenti in grado di resistere a P di rete (3 bar), programma di ispezione visive, controllo circuito aria valvole pneumatiche	15	10	0.1	15	
			Guasto Vm01													
			Guasto R01													
			Guasto Vm02													
			Guasto Vm03													
			Guasto V01													
			Intasatura della condotta													
			intasamento steamer	aumento di pressione danneggiamento dei componenti, possibilità di esplosione dello steamer	40	10	1	400			Controllo dei parametri p, T a monte e valle dallo steamer per identificare eventuali anomalie ad ogni avviamento. Configurazione di allarmi a determinate soglie di p, T	40	10	0.1	40	
			Rottura EH1	Aumento di pressione, fuoriuscita di vapore	7	10	1	70			Componente in grado di resistere alla P di rete, controllo aria per alimentazione pneumatica	7	10	0.1	7	
	Flow		Malfunctionamento di E1	minori flusso di acqua, leggero aumento della temperatura nello steamer	3	10	1	30			manutenzione (taratura della valvola di laminazione, pulizia filtri, sostituzione resina demineralizzatore)	1	10	0.5	5	
			Vm01 aperta solo in parte													
			Abbassamento eccessivo di P01													
			Vm02 aperta solo in parte													
			Intasamento del dente													
			Vm03 aperta solo in parte													
	Lower/Less		Intasamento P01													
			Intasamento V01													
			Intasamento steamer													
			Malfunctionamento EH1	Aumento pressione del vapore	7	10	1	70.00			manutenzione, controllo dell'aria per alimentazione pneumatica	7	10	0.1	7	

Figura 35 Esempio dello studio HAZOP sulla linea dell'acqua

Una volta terminato questo studio su tutti i rami, nel prototipo H2-SOFC ComESto sono 8, viene terminato il P&ID aggiungendo tutti i dispositivi di sicurezza individuati in modo da ottenere lo schema definitivo e poter procedere con l'acquisto dei componenti.

L'attività svolta nell'HAZOP, ha permesso di identificare i maggiori rischi d'impianto e sviluppare barriere ed opportune azioni di mitigazione per la preservazione della sicurezza dell'utente. L'intero sistema è stato sviluppato con il paradigma del fail safe (in case di mancanza di input elettrico l'intero sistema va in uno stato di sicurezza automatico). Infine, i rischi residui vengono risolti mediante allarmi meccanici (concetto di hardwired) oppure mediante procedure e personale formato.

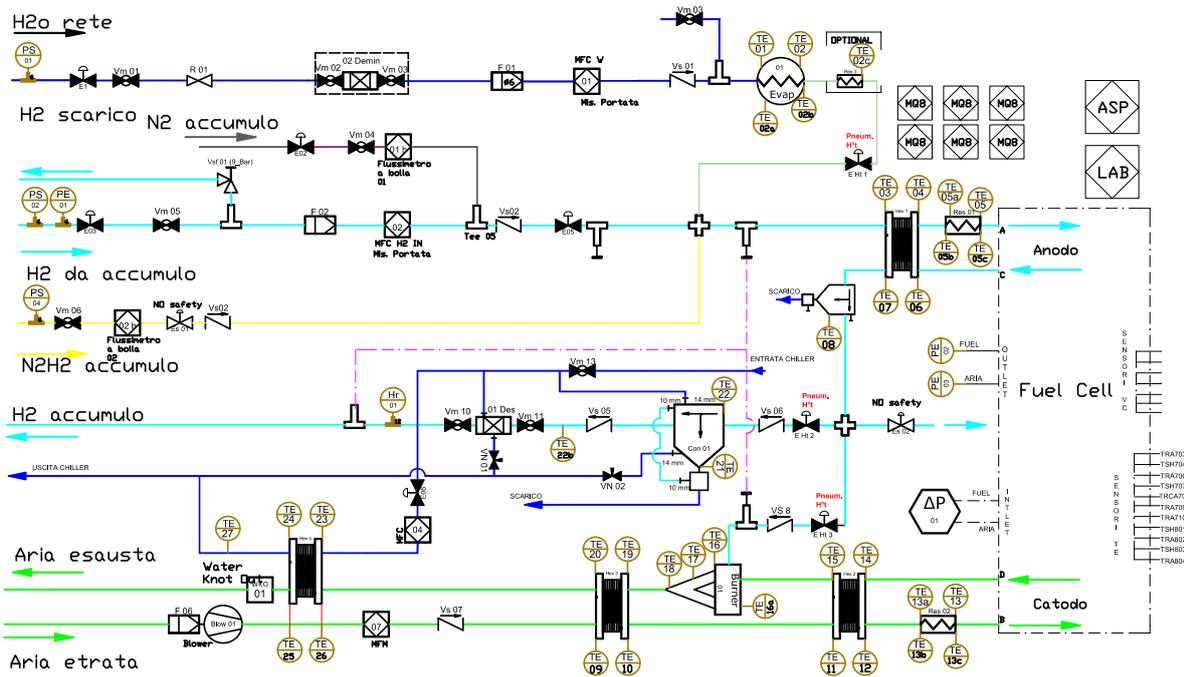


Figura 36 P&ID definitivo

## Sviluppo del sistema di controllo del prototipo H2-SOFC

Al fine di un controllo ottimale del prototipo è stato realizzato un sistema di controllo basato su architettura BeckHoff. Il controllo prevede:

- Un sinottico generale per il monitoraggio del sistema complessivo
- Sezione di grafici per una visione temporale dei profili e delle variazioni del sistema
- Sezione allarmi
- Sezione di processo con listato processi per automazione del processo di caratterizzazione.

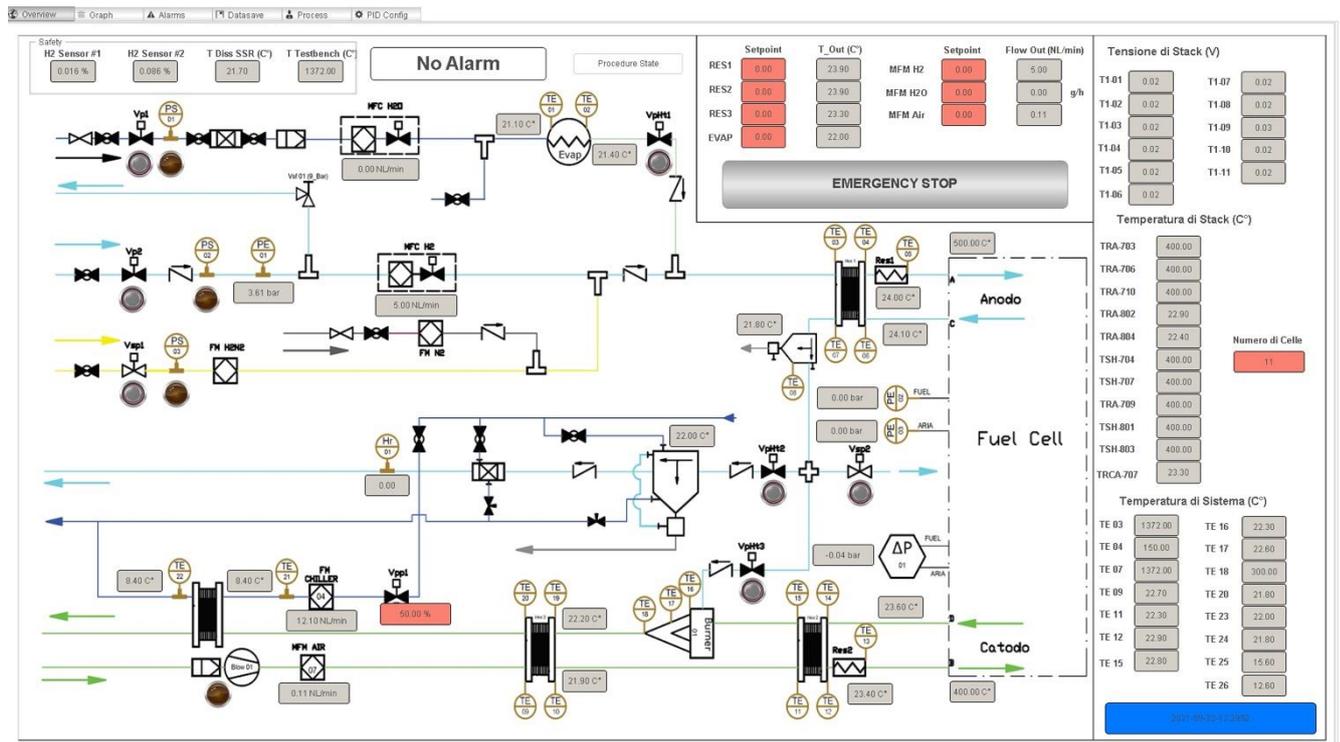


Figura 40 Sinottico del controllo sviluppato per il prototipo H2-SOFC

La pagina del sinottico mostra una rappresentazione generale dello stato del sistema e permette un monitoraggio costante dei parametri fondamentali del sistema quali temperatura, pressione, flusso, valori di tensione, valori di concentrazione di H2. Sono presenti dei controlli manuali per le valvole, i setpoint dei flussimetri e i riscaldatori elettrici.

La sezione allarmi include la macchina a stati dell'intero sistema, programmata per essere fail safe. In altre parole, l'intera macchina a stati prevede una prioritizzazione degli stati dall'allarme a seconda della loro gravita. Sono così identificati una serie di stati via via meno rilevanti:

- IS 100: allarme critico, necessità di Emergency Shutdown
- IS 200: allarme critico, necessità di messa in sicurezza del sistema
- IS 400: allarme di cold state, necessità di evitare uso di gas combustibili e produzione vapore per bassa temperatura e formazione di condensa
- IS 500: stato di standby, non critico ma

Ogni stato d'allarme è avviato da una serie di condizioni riportate graficamente nel software, e nel prossimo grafico.

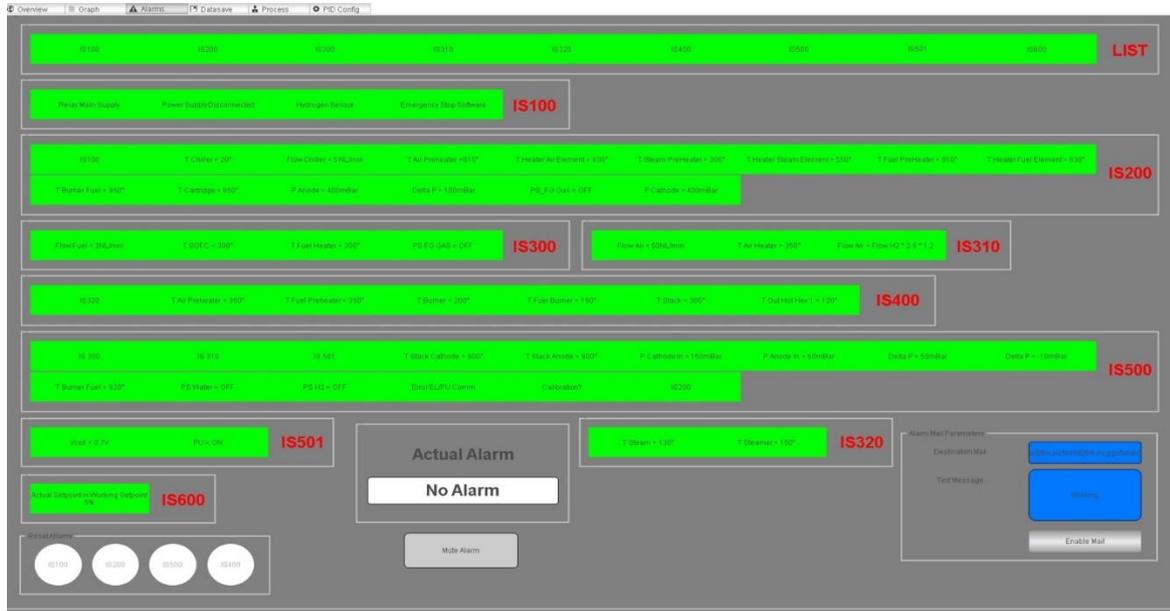


Figura 41 Schermata allarmi del controllo sviluppato per il prototipo H2-SOFC

La sezione allarmi permette una facile interpretazione dei parametri necessari al corretto funzionamento del prototipo H2-SOFC. Ci sono una serie di interlock che non permettono l'esecuzione di determinate operazioni finchè la macchina non ha raggiunto lo stato operativo attraverso una corretta fase di accensione. E' presente un server di posta che invia un'email ogni volta che la macchina passa da uno stato di allarme ad un altro. Ogni allarme ha un certo livello di gravità e, in base al livello, inibisce più o meno funzioni del controllo.



Figura 42 Schermata allarmi del controllo sviluppato per il prototipo H2-SOFC

La macchina a stati permette l'esecuzione di procedure specifiche salvate sul PLC per eseguire determinate operazioni (riscaldamento, accensione, carica/scarica, spegnimento). Da questa interfaccia è possibile modificare dei valori di soglia per il passaggio da un livello all'altro di una procedura e il monitoraggio della parte elettrica di potenza del prototipo.

All'esecuzione delle procedure, il controllo effettua il log di tutti i parametri in diversi file csv per una successiva elaborazione.

## Conclusione

Sulla base delle indagini bibliografiche in ordine allo stato corrente della tecnologia, unitamente allo stato commerciale della stessa, oltre che per le valutazioni legate alla sicurezza dei dispositivi, è stata progettata e individuata una soluzione del Sistema Energetico ad accumulo di idrogeno basato su celle PEM, finalizzato alla definizione di un sistema prototipale da testare, sperimentare e ottimizzare per la successiva fase di definizione di un sistema energetico da adottare come dimostratore nel Progetto ComESTo.

Per il sistema di storage di Idrogeno è stata opportunamente valutata la combinazione in parallelo di due differenti sistemi di stoccaggio: il primo ad idruri metallici con una capacità di stoccaggio di circa 3 Nm<sup>3</sup> ed il secondo a compressione con una capacità di stoccaggio di circa 2 Nm<sup>3</sup>.

Tale sistema di stoccaggio riceverà in ingresso la carica di idrogeno alla portata di circa 1 NI·min<sup>-1</sup>, prodotto da elettrolizzatore da 300 W; e sarà demandato alla fornitura (scarica) di una portata volumetrica massima di idrogeno di 14 NI·min<sup>-1</sup> per l'alimentazione di una cella a combustibile da 850 W. Lo storage system può essere esercito a diverse pressioni, fino a 200 bar per la tecnologia a compressione e centinaia di bar per la tecnologia agli idruri metallici.

Tuttavia, il punto di forza del sistema è l'esercizio a pressioni medio-basse. L'effettuazione dello stoccaggio a basse pressioni, max 20 bar, strettamente correlate alla pressione di alimento dell'idrogeno proveniente dall'elettrolizzatore rafforza ulteriormente la scelta dell'utilizzo dei sistemi ad accumulo agli idruri metallici e alla loro capacità di stoccare notevoli quantità di idrogeno anche a pressioni modeste.

Lo stato corrente della tecnologia dichiara che serbatoi agli idruri metallici (attualmente maggiormente ricercati e su cui c'è accordo generalizzato sono quelli a base di magnesio) possono stoccare fino al 5 – 6 % di idrogeno in peso. Tale scelta ha un indubbio riscontro energetico ed economico. Tende una minore complessità impiantistica, evitando l'adozione di specifici, energivori e costosi sistemi di compressione di idrogeno. Inoltre, nell'ambito della sicurezza la possibilità di operazioni a pressioni relativamente basse rende al minimo il rischio di eventuali incidenti.

Per quanto concerne i convenzionali serbatoi a compressione, la capacità di stoccaggio è fortemente connessa alla pressione di alimento. Per maggiori capacità di stoccaggio è necessario intervenire con pressioni di alimento superiori.

Tuttavia, la scelta di utilizzare entrambe le tecnologie rende l'intero sistema energetico fortemente elastico e flessibile. Questa ha un importante riscontro nelle fasi di avaria e manutenzione di uno dei due serbatoi, oltre che un indubbio ed eventuale upgrading impiantistico concernente l'aumento delle pressioni.

Quanto al sistema di produzione dell'idrogeno, dalle indagini approfondite sia in riferimento allo stato dell'arte (sulla letteratura scientifica di settore), sia in ordine alle ricerche di mercato, è stato scelto un dispositivo di elettrolisi basato su tecnologia PEM, data la sua maturità tecnologica e commerciale. Analoghe considerazioni sono state fatte nella scelta della cella a combustibile, anch'essa della filiera PEM.

La tecnologia PEM, sia per l'elettrolizzatore, sia per la cella a combustibile, presenta degli indubbi punti di forza nelle power grid, per i punti di forza analizzati di rapidità di risposta, compattezza, efficienza e sicurezza.

In conclusione, nell'ambito dell'attività 3.1 è stata condotta un'attività inerente allo sviluppo di modelli numerici finalizzata ad una progettazione preliminare del sistema energetico ad accumulo di idrogeno a tecnologia PEM, che sarà installato presso l'Università della Calabria.

Nell'ambito dell'attività 3.1 è stato inoltre realizzata la progettazione del sistema di accumulo H<sub>2</sub>-SOFC basato su cella a combustibile reversibile ad ossidi solidi (rSOFC). La progettazione del sistema è stata supportata da simulazioni numeriche stazionarie del sistema. Le principali difficoltà emerse durante l'attività sono legate all'elevata temperatura del sistema (800°C). Ciò richiede particolare attenzione nella selezione dei materiali e dei componenti nonché nell'isolamento termico del sistema.

A valle della definizione delle specifiche del sistema basato su tecnologia ad ossidi solidi e delle specifiche dei singoli componenti del sistema (scambiatori di calore, preriscaldatori, burner, soffianti, etc) è stata realizzata una modellazione steady state dell'intero sistema per il dimensionamento degli ausiliari e la definizione del HEX (Heat Exchange Network) ottimale.

E' stata inoltre realizzata un'analisi HAZOP per la definizione della sensoristica e degli allarmi necessari per il sistema H<sub>2</sub>-SOFC. Gli esiti dell'analisi HAZOP sono stati utilizzati per lo sviluppo del sistema di controllo del prototipo, in particolare procedure e allarmi. Il sistema di controllo del prototipo H<sub>2</sub>-SOFC è stato programmato per consentire la massima flessibilità del sistema e un'agevole parametrizzazione della fase di sperimentazione del dispositivo.

## Bibliografia

---

- <sup>i</sup> Breeze P. Power system energy storage technologies. Academic Press; 2018.
- <sup>ii</sup> Funabashi T. Integration of distributed energy resources in power systems: implementation, operation and control. Academic Press; 2016.
- <sup>iii</sup> Tomazic G, Skyllas-Kazacos M. Redox flow batteries. In: Electrochemical energy storage for renewable sources and grid balancing. Elsevier; 2015. p. 309–36.
- <sup>iv</sup> Jafari M, Armaghan D, Mahmoudi SMS, Chitsaz A. Thermo-economic analysis of a standalone solar hydrogen system with hybrid energy storage. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44(36):19614–27.
- <sup>v</sup> Dawood F, Shafiullah GM, Anda M. Stand-alone microgrid with 100% renewable energy: a case study with hybrid solar PV-battery-hydrogen. *Sustainability* 2020; 12(5):2047.
- <sup>vi</sup> Colbertaldo P, Agustin SB, Campanari S, Brouwer J. Impact of hydrogen energy storage on California electric power system: towards 100% renewable electricity. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44(19):9558–76.
- <sup>vii</sup> Groppi D, Garcia DA, Lo Basso G, Cumo F, De Santoli L. Analysing economic and environmental sustainability related to the use of battery and hydrogen energy storages for increasing the energy independence of small islands. *Energy Convers Manag* 2018;177:64–76.
- <sup>viii</sup> Andersson J, Gronkvist S. Large-scale storage of hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44(23):11901–19.
- <sup>ix</sup> Demirocak DE. Hydrogen storage technologies. In: Nanostructured materials for next-generation energy storage and conversion. Springer; 2017. p. 117–42.
- <sup>x</sup> S.A. Grigoriev, V.N. Fateev, D.G. Bessarabov, P. Millet, Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 45, Issue 49, 2020, pp. 26036-26058
- <sup>xi</sup> *Chemical Engineering Journal Advances* 8 (2021) 100172
- <sup>xii</sup> <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>.
- <sup>xiii</sup> Mustafa İnci, Ömer Türksoy, Review of fuel cells to grid interface: Configurations, technical challenges and trends, *Journal of Cleaner Production*, Volume 213, 2019, pp. 1353-1370,
- <sup>xiv</sup> D. Akinyele, E. Olabode, A. Amole, Review of Fuel Cell Technologies and Applications for Sustainable Microgrid Systems, *Inventions* 2020, 5, 42
- <sup>xv</sup> Aparna M. Dhirde, Nilesh V. Dale, Hossein Salehfar, Michael D. Mann, Tae-Hee Han, Equivalent Electric Circuit Modeling and Performance Analysis of a PEM Fuel Cell Stack Using Impedance Spectroscopy, *IEEE TRANSACTIONS ON ENERGY CONVERSION*, VOL. 25, NO. 3, SEPTEMBER 2010
- <sup>xvi</sup> D. Guilbert, G. Vitale, Dynamic Emulation of a PEM Electrolyzer by Time Constant Based Exponential Model, *energies*, 2019, 12, 750
- <sup>xvii</sup> S. Ferrarese (Tesi di Laurea Magistrale), Upgrade e commissioning di un sistema di test ad alte prestazioni per celle a combustibile di tipo pem, Università degli studi di Padova, A.A. 2012/2013
- <sup>xviii</sup> Millet P, Ngameni R, Grigoriev SA, Mbemba N, Brisset F, Ranjbari A, et al. PEM water electrolyzers: from electrocatalysis to stack development. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:5043.

- <sup>xxix</sup> M. Shen, N. Bennett, Y. Ding, K. Scott, A concise model for evaluating water electrolysis, *Int J Hydrogen Energy*, 36 (2011) 14335-14341
- <sup>xx</sup> E. Malagoli (Tesi di Laurea), *Analisi di sistemi di produzione dell'idrogeno mediante elettrolisi*, Università di Bologna A.A. 2015/2016
- <sup>xxi</sup> <http://www.hgenerators.com/>
- <sup>xxii</sup> Radenka Maric and Haoran Yu, Proton Exchange Membrane Water Electrolysis as a Promising Technology for Hydrogen Production and Energy Storage, Chap 6 in *Nanostructures in Energy Generation, Transmission and Storage*, IntechOpen, <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.78339>
- <sup>xxiii</sup> C. Simari, A. Enotiadis, C. Lo Vecchio, V. Baglio, L. Coppola, I. Nicotera "Advances in hybrid composite membranes engineering for high-performance direct methanol fuel cells by alignment of 2D nanostructures and a dual-layer approach", *J. Membrane Science* 2020, 599, pag. 117858.
- <sup>xxiv</sup> C. Simari, C. Lo Vecchio, A. Enotiadis, M. Davoli, V. Baglio, I. Nicotera, Toward optimization of a robust low-cost sulfonated-polyethersulfone containing layered double hydroxide for PEM fuel cells, *Journal of Applied Polymer Science*. 47884 (2019) 1–10.
- <sup>xxv</sup> Lufrano, E., C. Simari, C. Lo Vecchio, A. S. Aricò, V. Baglio, and I. Nicotera. "Barrier properties of sulfonated polysulfone/layered double hydroxides nanocomposite membrane for direct methanol fuel cell operating at high methanol concentrations." *International Journal of Hydrogen Energy* 45, no. 40 (2020): 20647-20658.
- <sup>xxvi</sup> Simari, Cataldo, Ernestino Lufrano, Adele Brunetti, Giuseppe Barbieri, and Isabella Nicotera. "Highly-performing and low-cost nanostructured membranes based on Polysulfone and layered doubled hydroxide for high-temperature proton exchange membrane fuel cells." *Journal of Power Sources* 471 (2020): 228440.
- <sup>xxvii</sup> Stelitano, Sara, Giuseppe Conte, Alfonso Policicchio, Alfredo Aloise, Giovanni Desiderio, and Raffaele G. Agostino. "Pinecone-Derived Activated Carbons as an Effective Medium for Hydrogen Storage." *Energies* 13, no. 9 (2020): 2237.
- <sup>xxviii</sup> Pedicini, Rolando, Susanna Maisano, Vitaliano Chiodo, Giuseppe Conte, Alfonso Policicchio, and Raffaele G. Agostino. "Posidonia Oceanica and Wood chips activated carbon as interesting materials for hydrogen storage." *International Journal of Hydrogen Energy* 45, no. 27 (2020): 14038-14047.
- <sup>xxix</sup> Transport Properties and Mechanical Features of Sulfonated Polyether Ether Ketone/Organosilica Layered Materials Nanocomposite Membranes for Fuel Cell Applications, *membranes*, 29 April 2020, doi:10.3390/membranes10050087
- <sup>xxx</sup> Highly-performing and low-cost nanostructured membranes based on Polysulfone and layered doubled hydroxide for high-temperature proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 1 June 2020, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228440>
- <sup>xxxi</sup> Titanium Dioxide Grafted on Graphene Oxide: Hybrid Nanofiller for Effective and Low-Cost Proton Exchange Membranes, *nanomaterials*, 10 August 2020, doi:10.3390/nano10081572
- <sup>xxxii</sup> Hydrogen storage performances for mesoporous silica synthesized with T mixed tetraethoxysilane and methyltriethoxysilane precursors in acidic condition, A. Policicchio, G. Conte, S. Stelitano, C. Poselle Bonaventura, A.M. Putz, C. Ianăşid, L. Almásy, Z.E. Horváth, R. G. Agostino, *Colloids and Surfaces A* 601 (2020) 125040