

ENEA

Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLA
TRANSIZIONE ECOLOGICA



Ricerca di Sistema elettrico

Power-to-Gas: supporto attività sperimentale presso impianto Power-To- Gas di metanazione c/o Casaccia

G. Vilardi, C. Bassano, P. Deiana, N. Verdone



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Report RdS/PTR(2021)/276

Power-to-Gas: supporto attività sperimentale presso impianto Power-To-Gas di metanazione c/o Casaccia

G. Vilardi (Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente, La Sapienza Università di Roma), C. Bassano (ENEA, Centro Ricerche Casaccia), P. Deiana (ENEA, Centro Ricerche Casaccia), N. Verdone (Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente, La Sapienza Università di Roma)

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Tema 1.2 – Sistemi di accumulo, compresi power to gas, e relative interfacce con le reti

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III Annualità

Work Package 3: “Power to Gas” (P2G)

Linea di attività LA 3.7 “Power-to-Gas: supporto attività sperimentale presso impianto Power-To-Gas di metanazione c/o Casaccia”

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone, ENEA

Responsabile del Work package: Eugenio Giacomazzi, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all’interno dell’Accordo di collaborazione “l’esecuzione, da parte del CO-BENEFICIARIO, delle attività di ricerca previste nell’annesso documento “Allegato Tecnico” dell’Accordo stesso”

Responsabile scientifico ENEA: Ing. Claudia Bassano

Responsabile scientifico Sapienza: Prof. Ing. Nicola Verdone

Si ringrazia il Prof. R. Bubbico e il Prof. Luca di Palma per i loro suggerimenti e per aver contribuito alla parte relativa all’analisi dei dati sperimentali sull’elettrolizzatore.

Indice

1	SOMMARIO	4
1	INTRODUZIONE	5
2	DESCRIZIONE DEL PROCESSO DI ELETTROLISI	5
2.1	PRODUZIONE DI IDROGENO DA ELETTROLISI	5
2.2	ELETTROLIZZATORI ALCALINI	9
3	DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO PILOTA DI ELETTROLISI ALCALINA	18
4	SVILUPPO DI UN MODELLO CFD 2D DI UNA CELLA DI ELETTROLISI ALCALINA	22
5	CONCLUSIONI.....	38
6	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	39
7	APPENDICE.....	41

1 Sommario

Il processo di elettrolisi dell'acqua permette di produrre idrogeno sfruttando energia elettrica generata mediante l'impiego di fonti di energia rinnovabile. Gli elettrolizzatori maggiormente utilizzati a livello industriale sono alcalini (AEL) e in minor parte a membrana di scambio protonico (PEM). Nell'ambito della presente ricerca si è inizialmente supportati i colleghi del centro di ricerca Enea Casaccia per il collaudo e lo start-up di un'unità di elettrolisi alcalina da accoppiare successivamente a un reattore di metanazione per lo sviluppo di un impianto di power to methane. Si è quindi sviluppato un modello fluidodinamico in ambiente Comsol Multiphysics, di cui il DICMA detiene regolare licenza, di una cella elettrolitica di un elettrolizzatore alcalino, partendo dai dati di dell'impianto pilota ubicato presso i laboratori di Enea Casaccia.

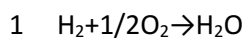
Si ritiene utile suddividere le attività svolte e descrivere gli output ottenuti secondo una breve lista per punti:

- 1) breve introduzione al processo di elettrolisi, con una rassegna dei principali studi riguardanti gli elettrolizzatori di tipo alcalino;
- 2) descrizione dell'impianto pilota di elettrolisi ubicato presso i laboratori di Enea Casaccia;
- 3) sviluppo di un modello multifisico e fluidodinamico 2D di una cella di elettrolisi di un elettrolizzatore alcalino partendo da studi di letteratura e dalle caratteristiche dell'impianto pilota di elettrolisi ubicato presso i laboratori di Enea Casaccia.

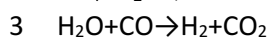
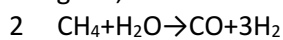
1 Introduzione

La trasformazione del sistema energetico globale è ritenuta fondamentale per ottenere la riduzione del riscaldamento terrestre, i cui principali responsabili sono i combustibili fossili, poiché nel modo in cui sono usati attualmente causano un incremento dei livelli di gas serra emessi in atmosfera. A ciò va aggiunto anche il problema legato all'esaurimento dei combustibili fossili. Gli studi recenti quindi si stanno concentrando sullo sviluppo di una futura società rinnovabile, al centro della quale si colloca l'idrogeno, che può essere usato in diversi settori, come il trasporto, l'edilizia, l'industria chimica, lo stoccaggio di energia, l'alimentazione delle celle a combustibile.

Esso è il più semplice e abbondante elemento presente in natura; tuttavia, non si trova mai nella forma di idrogeno molecolare, bensì combinato con altri elementi come ossigeno e carbonio, per esempio nell'acqua o negli idrocarburi. Queste sostanze devono essere, perciò, decomposte o riformate per liberare l'idrogeno, ovvero l'idrogeno deve essere prodotto, e ciò implica un significativo dispendio di energia. Per questo motivo l'idrogeno è tecnicamente considerato un vettore energetico, al pari dell'energia elettrica, e non una vera e propria fonte energetica primaria. L'idrogeno permette di mitigare il riscaldamento globale, poiché la sua ossidazione avviene in assenza di carbonio, e quindi non si creano ossidi di carbonio, come si può osservare dalla reazione 1:



Lo steam reforming del gas naturale è il metodo più maturo per soddisfare la domanda mondiale di idrogeno, esso avviene secondo i due step di reazione (reazioni 2 e 3):



Nonostante sia un processo ormai giunto al suo asintoto tecnologico, l'inconveniente principale riguarda la generazione di CO₂, che viene emessa nell'atmosfera se non catturata e sequestrata, o riutilizzata. Quindi si potrebbe avere una compensazione dei benefici ambientali ottenuti con l'economia dell'idrogeno a causa dei gas serra emessi durante la produzione dell'idrogeno stesso. Da ciò nascono i recenti studi, incentrati su un altro gruppo di tecnologie, che consistono nel processo di scissione dell'acqua, alle quali appartiene l'elettrolisi dell'acqua, che verrà largamente analizzata in questo elaborato.

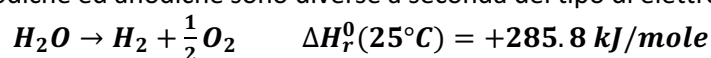
2 Descrizione del processo di elettrolisi

2.1 Produzione di idrogeno da elettrolisi

Il processo di elettrolisi sfrutta l'energia elettrica per scindere le molecole di acqua, e se accoppiato con elettricità proveniente da fonti "carbon-free", può rappresentare un percorso ecosostenibile per produrre idrogeno. Per questo motivo, oltre a quello economico, nel presente lavoro di tesi è stato sviluppato un processo in cui parte dell'energia necessaria per l'elettrolisi è recuperata all'interno dell'impianto stesso, cercando di ridurre al minimo quella occorrente da fonti esterne.

L'apparecchiatura base comune a tutte le tecnologie di elettrolisi che verranno analizzate in questo capitolo, è la cella elettrochimica, costituita essenzialmente da due elettrodi e un elettrolita. Agli elettrodi avvengono reazioni elettrochimiche, mentre gli ioni liberati sono trasferiti attraverso lo strato elettrolitico e gli elettroni lungo i conduttori esterni.

L'elettrolisi dell'H₂O al fine di ottenere H₂ e O₂, è una reazione elettrochimica endotermica che può essere suddivisa in due step. Al catodo carico negativamente avviene la reazione di riduzione, mentre l'ossidazione avviene all'anodo carico positivamente. (Bisogna sottolineare che le specifiche reazioni catodiche ed anodiche sono diverse a seconda del tipo di elettrolizzatore usato)



Per il calcolo dell'equilibrio, l'energia libera di Gibbs ΔG_r^0 è espressa dalla tensione della cella di equilibrio (equazione 3.7), dove n è il numero di elettroni trasferiti (espresso in moli) e F è la costante di Faraday ($F=96485.3365 \text{ C/mol}$).

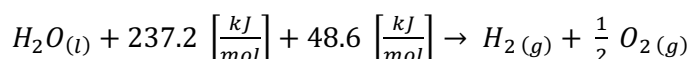
$$\Delta G_r^0 = nFE_v^0 \quad \Delta G_r^0(25^\circ\text{C}) = +237.1 \text{ kJ/mole}$$

Come si nota dal segno positivo del ΔG_r^0 , la reazione non è spontanea, dunque questo processo richiede un grande apporto energetico esterno e l'effettivo consumo di energia dipende dalla temperatura e dalla pressione a cui è realizzato il processo: la temperatura favorisce la reazione di elettrolisi, essendo una reazione endotermica, mentre la pressione ha un'influenza negativa.

Attualmente esistono due principali tecnologie di elettrolisi disponibili a livello commerciale (Figura 3.1): elettrolizzatore alcalino (AEL, Alkaline-electrolysis), che utilizza un elettrolita liquido e lavora a bassa temperatura (20-90 °C) e a membrana elettrolita polimerica (PEM, Proton Exchange Membrane), che sfrutta un elettrolita solido, lavorando a bassa temperatura (20-100 °C). Un'altra promettente tecnologia di elettrolisi, ancora in fase di sviluppo, prevede la produzione di idrogeno utilizzando celle di elettrolisi a ossido solido (SOEC, Solid Oxide Electrolyzer Cell), basate su un elettrolita di ossido solido e funzionanti ad alta temperatura (800-1000 °C).

In generale un impianto che utilizza un elettrolizzatore consuma 4-5 [kWh/m³] idrogeno prodotto, il quale viene ottenuto con una purezza superiore al classico SMR e pari a circa 99,9%. Le condizioni operative generali a cui avviene l'elettrolisi sono 70-90 [°C] (variabile a seconda dell'apparecchio e della pressione), tra i 6 e i 200 [bar] di pressione e un voltaggio della cella di pochi Volt (1-2 [V]) (Bodner et al., 2014). Essendo ancora un processo in fase di ottimizzazione e molto energivoro contribuisce ad appena il 4% della produzione mondiale di idrogeno. Diversi gruppi di ricerca stanno mettendo appunto nuove tecnologie per ridurre i consumi elettrici a parità di idrogeno prodotto. Si è visto infatti che maggiore è la temperatura di esercizio e minori sono i consumi dell'elettrolizzatore (una temperatura di esercizio di 800-900 [°C] genera un consumo pari a 3 [kWh/m³]) questo perché l'energia elettrica richiesta per la decomposizione dell'acqua si riduce all'aumentare della temperatura di esercizio. Se da un lato i consumi energetici sono inferiori, dall'altro i materiali adatti per queste condizioni di processo hanno un costo molto più elevato rispetto ai materiali impiegati in un elettrolizzatore che lavora a basse temperature. Come abbiamo visto nei paragrafi precedenti, l'elettrolisi è considerata il metodo di produzione di idrogeno più "pulito" in termini di emissioni, quando però l'elettricità necessaria al processo proviene da fonti rinnovabili. La sua storia risale al XIX secolo, quando Nicholson e Carlisle furono i primi a scoprire la possibilità di utilizzare la corrente elettrica per scindere la molecola d'acqua in idrogeno e ossigeno. Successivamente, nel 1902, più di 400 unità di elettrolizzatori entrarono in funzione a livello sperimentale e solo nel 1939 entrò in funzione il primo impianto di elettrolisi con una capacità produttiva pari a 10000 [Nm³/h] di idrogeno. Nel 1948 Zdansky e Lonza costruirono il primo impianto elettrolitico in pressione per aumentarne l'efficienza. Trent'anni dopo, esattamente nel 1978, si ebbe il primo elettrolizzatore alcalino tecnologicamente avanzato. La storia dell'elettrolizzatore arriva fino ai giorni nostri con lo sviluppo di elettrolizzatori sempre più avanzati tra cui gli elettrolizzatori a ossido solido e a membrana polimerica.

Termodinamicamente, la scissione della molecola d'acqua non può avvenire poiché risulta essere non spontanea e per questo bisogna fornirle energia per farla avvenire. Di seguito l'equazione corretta con la quantità di energia necessaria:



L'energia di 237.2 [kJ/mol] si riferisce all'elettricità che deve essere fornita al sistema, mentre i 48.6 [kJ/mol] a una fonte di calore esterna. Il consumo di energia totale, però, dipende dalle condizioni operative a cui è effettuato il processo: la temperatura favorisce la reazione di elettrolisi mentre la pressione non influisce in maniera così marcata sul sistema.

Ursua *et al.*, Int. J. Hydr. Ener., april 2013

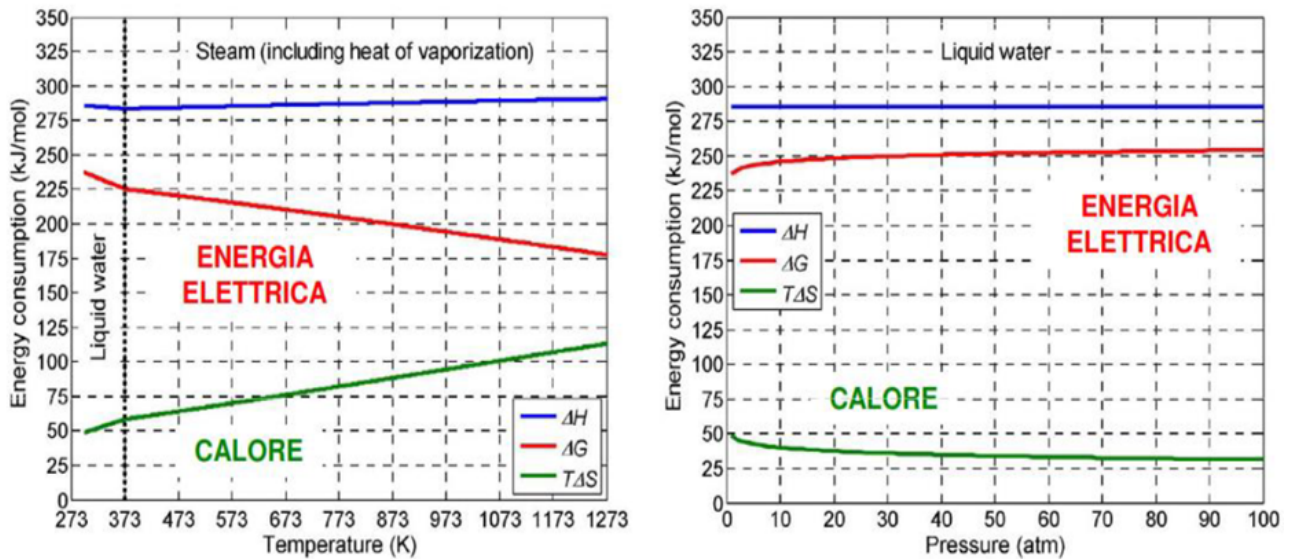


Fig. 1 - Influenza della temperatura e della pressione sul consumo di energia per il processo di elettrolisi dell'acqua.

Il cuore dell'elettrolizzatore è una cella elettrochimica (figura 1), la quale è costituita da due elettrodi che sono il catodo e anodo dove avviene la formazione, rispettivamente dell'idrogeno e dell'ossigeno. A seconda del tipo di elettrolizzatore utilizzato, tra i due elettrodi può essere interposta una soluzione basica oppure una membrana con proprietà elettrochimiche o degli ossidi di metallo. Per evitare la contaminazione tra i gas prodotti e la formazione di miscele esplosive, tra le due camere è interposto un diaframma (o setto) separatore, permeabile però al flusso di specie cariche. Inoltre deve essere stabile dal punto di vista meccanico e essere un buon conduttore di corrente. Il passaggio di corrente elettrica nella cella crea un campo elettrico che sollecita gli ioni negativi (anioni) a muoversi verso l'anodo (polo positivo) e gli ioni positivi (cationi) a muoversi verso il catodo (polo negativo). Gli ioni presenti sul catodo si riducono poiché acquistano elettroni dal metallo, mentre quelli presenti sull'anodo cedono elettroni al metallo ossidandosi. Per far avvenire questa reazione di ossidoriduzione, gli elettrodi metallici devono essere molto resistenti alla corrosione da parte delle specie ossidanti e riducenti a potenziali di cella elevati.

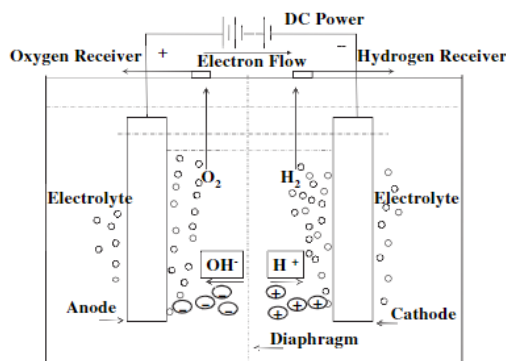


Fig.1.27 - Cella elementare di'elettrolisi dell'acqua.

Dal punto di vista termodinamico, per spiegare il potenziale ideale, facciamo riferimento all'energia libera di Gibbs.

$$\Delta G_R = \Delta H_R - Q = \Delta H_R - T \cdot \Delta S_R$$

Quando una cella elettrolitica opera a temperatura e pressione costanti, l'energia necessaria per la reazione di elettrolisi dell'acqua è determinata dalla variazione di entalpia del processo ΔH_R . Essa varia a seconda della quantità di energia elettrica che viene fornita al sistema. Questa parte corrisponde alla variazione di energia libera molare di Gibbs ΔG_R . La restante parte dell'energia viene fornita dall'energia termica Q che corrisponde al prodotto della temperatura di processo T e della variazione di entropia molare di reazione ΔS_R (vedi figura 1.26).

Dall'equazione precedente e dalla figura 1.26, si può notare che, aumentando l'energia termica fornita al sistema, sarà richiesta una minore quantità di energia elettrica. Il processo di elettrolisi è una reazione chimica endotermica $\Delta H_R > 0$ e non spontanea $\Delta G_R > 0$. Il processo inverso si verifica nelle celle a combustibile ed è esotermico $\Delta H_R < 0$ e spontaneo $\Delta G_R < 0$.

Il lavoro minimo ideale consumato da un elettrolizzatore può essere ricavato quindi dall'equazione precedente e si chiama differenza di potenziale reversibile o potenziale ideale E_{rev} calcolata come:

$$E_{rev} = \frac{\Delta G_R}{n_e \cdot F}$$

Dove n_e è il numero di elettroni che partecipa alla reazione ($n_e=2$) e F è la costante di Faraday (96485 [C/mol]). Di solito si fa riferimento a un potenziale ideale in condizioni standard (298.15 [K] e 1 [atm]), indicandolo con la sigla E_{rev}^0 , poiché in tali condizioni si possono ricavare i valori dalla bibliografia (Carmo, Fritz, Mergel, & Stolten, 2013; Shiva Kumar & Himabindu, 2019):

- $\Delta H_R^0 = 285.84$ [kJ/mol];
- $\Delta S_R^0 = 0.1631$ [kJ/mol];
- $\Delta G_R^0 = 237.21$ [kJ/mol].

Sostituendo i valori, si ottiene: $E_{rev}^0 = 1.229$ [V].

Per far avvenire la reazione di elettrolisi, quindi, bisogna fornire un potenziale elettrico superiore a quello ideale comprendente anche il calore necessario alla reazione. Questo potenziale viene chiamato termoneutrale (E_{th}^0) sempre indicato in condizioni standard:

$$E_{th}^0 = \frac{\Delta H_R^0}{n_e \cdot F} = 1.481$$
 [V]

Si è potuto ricavare sperimentalmente che la differenza di potenziale reversibile E_{rev} è funzione della temperatura. Questo perché il ΔH_R dipende, seppur in maniera debole, dalla temperatura. Invece, il ΔG_R diminuisce drasticamente con la temperatura. Questo ad indicare che l'energia elettrica può essere rimpiazzata in parte dall'energia termica che si fornisce al sistema e questo lo si può fare

fornendo energia sottoforma di calore; ovviamente la proporzione tra energia elettrica ed energia termica fornita al sistema è funzione proprio delle condizioni operative (temperatura e pressione). Proprio per questo, il potenziale di reazione dell'elettrolisi è legato alle condizioni operative, in particolare la temperatura, mediante un'equazione chiamata equazione di Nernst:

$$E_{rev} = E_{rev}^0 + \frac{R \cdot T_{op}}{n_e \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{0.5}}{a_{H_2O}} \right)$$

Come si può vedere dall'equazione sopra riportata, il potenziale per far avvenire la reazione di elettrolisi dipende dal potenziale ideale allo stato standard (E_{rev}^0), dalla temperatura operativa T_{op} , dalla costante universale dei gas ideali R (8.31 [J/(mol·K)]), dalla costante di Faraday F , dal numero di elettroni che partecipa alla reazione n_e e dalle attività del reagente (acqua) e dei prodotti (idrogeno e ossigeno).

Le attività possono essere espresse come pressioni parziali a temperatura standard in riferimento alla pressione di esercizio. L'equazione precedente può essere riscritta come (Colbertaldo et al., 2017):

$$E_{rev} = E_{rev}^0 + \frac{R \cdot T_{op}}{n_e \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{0.5}}{a_{H_2O}} \right)$$

Dove P_{H_2} è la pressione parziale di idrogeno e P_{O_2} la pressione parziale dell'ossigeno. Un'altra importante equazione utilizzata per dimensionare una cella elettrolitica è l'equazione di Faraday:

$$F_i = \frac{i \cdot A_{cell}}{n_e \cdot F}$$

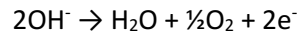
Dove n_e è il numero di elettroni che partecipa alla reazione, i è la densità di corrente [A/m²], F_i [mol/s] è la portata molare della specie considerata e A_{cell} [m²] è l'area della cella.

2.2 Elettrolizzatori alcalini

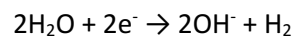
Gli Elettrolizzatori Alcalini (AEL) rappresentano una tecnologia molto matura dal punto di vista costruttivo e rappresentano la prima scelta per l'elettrolisi su larga scala (Brauns & Turek, 2020; Jiang, 2021; David, Ocampo-Martínez, & Sánchez-Peña, 2019; Zeng & Zhang, 2010). Il catodo è generalmente in acciaio, acciaio inossidabile oppure nichel, mentre l'anodo è in nichel. In questi sistemi si utilizza una soluzione acquosa caustica di KOH o NaOH, con una concentrazione in peso che va dal 20 al 40% assicurando un buon compromesso tra una buona conducibilità dell'elettrolita ed effetti limitati di corrosione. La zona catodica è separata dalla zona anodica da un diaframma/setto, il quale ha la proprietà di permettere il passaggio per diffusione degli ioni idrossidi OH⁻ ma non dei gas. La temperatura operativa di un elettrolizzatore alcalino è compresa tra i 40 e 90 [°C]. I vantaggi principali di questa tecnologia includono la sua maturità, la sua durata e il suo basso costo costruttivo. Gli svantaggi principali sono dovuti all'uso di un elettrolita altamente caustico che causa problemi di corrosione, richiedendo una manutenzione più attenta per via delle revisioni generali del sistema. Nel complesso, però, la loro durata di vita prevista è attualmente di circa 10

anni, che è la più elevata rispetto agli altri sistemi di elettrolisi. La pressione di esercizio è relativamente bassa, in media il range si aggira tra la pressione atmosferica e 15 [atm], anche se sono presenti sul mercato sistemi con pressioni che arrivano fino a 30 [atm]. Per lo stoccaggio del prodotto finale è comunque richiesto un compressore che aggiunge un costo non indifferente a tutto il sistema. Le reazioni che si verificano in un AEL sono:

- reazione di ossidazione dell'ossigeno (anodo)



- reazione di riduzione dell'idrogeno (catodo)



Le reazioni degli elettrodi e la struttura schematica di una cella di un AEL può essere vista in figura 2.

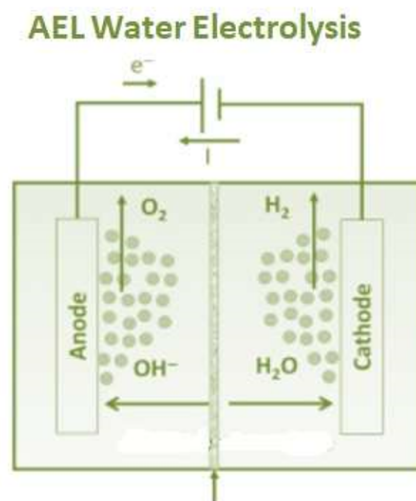


Fig. 2 - Rappresentazione schematica di una cella elettrolitica di un elettrolizzatore alcalino.

Un tipico schema comprendenti i flussi in entrata e in uscita di un elettrolizzatore alcalino è mostrato in figura 3 (Brauns & Turek,2020).

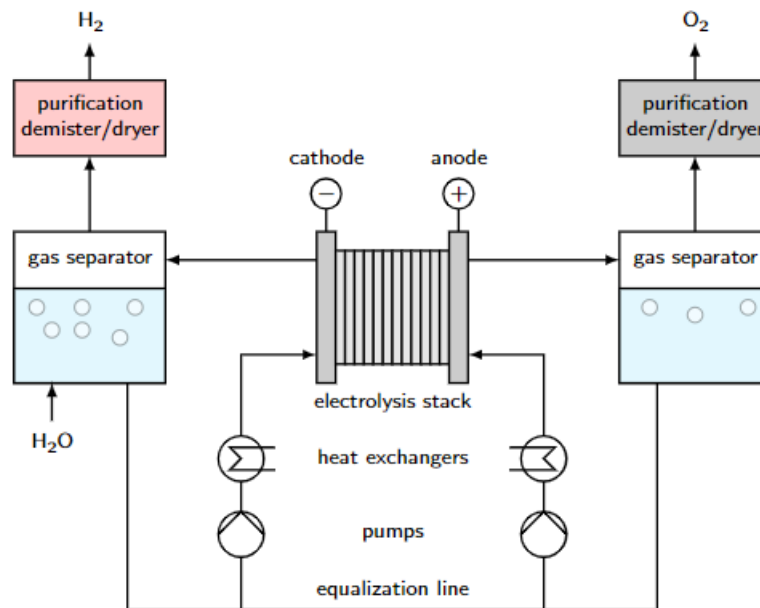


Fig.3 - Rappresentazione schematica di un elettrolizzatore alcalino.

La soluzione elettrolitica è immessa all'interno dello stack dell'elettrolizzatore, dove avviene la produzione di gas. Questi ultimi si possono formare sugli elettrodi attraverso due principali metodi: convezione naturale o ricoprimento superficiale dell'elettrodo. Quest'ultimo metodo però ha lo svantaggio principale di aumentare il voltaggio richiesto dalla cella e aumentare di più i costi operativi. Tutti gli elettrolizzatori sono forniti di un sistema di controllo di temperatura, di ricircolo dell'acqua e scambio termico. La soluzione viene pompata, fatta passare attraverso degli scambiatori di calore, i quali permettono il mantenimento della temperatura ottimale all'interno dell'elettrolizzatore, fatta reagire e i gas prodotti vengono successivamente separati dall'acqua non reagita all'interno di due separatori di gas. La soluzione elettrolitica separata dai gas viene fatta ricircolare nel sistema. Il separatore di gas è realizzato affinché il prodotto abbia un tempo di residenza elevato in grandi serbatoi di accumulo.

Poiché i gas prodotti sono solubili all'interno della soluzione elettrolitica, la quale viene ricircolata nel sistema, si avrà una possibile contaminazione e quindi una maggiore impurezza. Per ovviare a ciò, una soluzione possibile è quella di utilizzare cicli elettrolitici parzialmente separati e un controllo di livello del liquido in entrambi i serbatoi. Questo schema alternativo permette di avere un incremento di concentrazione della soluzione elettrolitica nella parte catodica, dovuta a un consumo di acqua, e un decremento nella parte anodica, conseguente a una produzione di acqua. Inoltre, la soluzione elettrolitica richiede di essere, di tanto in tanto, mescolata per mantenere una conduttività elettrolitica ottimale.

Le caratteristiche e la progettazione dell'elettrolizzatore dipendono dalla casa costruttrice ma sono molte quelle principali che li accomunano. Una prima differenziazione è quella relativa al design della cella. I primi modelli usavano un tipo di cella convenzionale con una certa distanza tra gli elettrodi dal setto separatore, il quale di solito ha uno spessore compreso tra gli 0.05 e 0.5 mm. Invece, i più recenti modelli presentano un design della cella che permette una distanza nulla (zero-gap, b) figura 4) tra gli elettrodi e il separatore, infatti, sono pressati su di esso per minimizzare le perdite ohmiche dovute agli elettroliti. I più comuni materiali utilizzati come separatore sono: lo Zirfon™ PerI UTP 500 (AGFA), il quale è un materiale composito fatto da zirconia e polisulfone, il Ryton (Polifenilensolfuro) o membrane a scambio anionico con elevata densità.

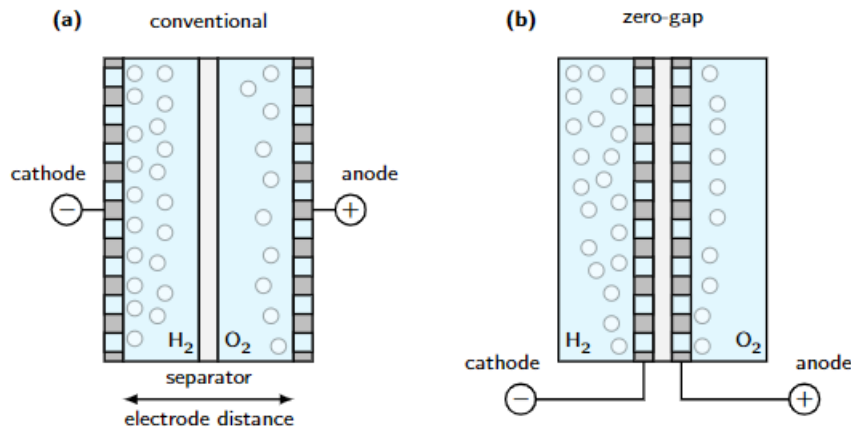


Fig.4 - Principali design delle celle elettrolitiche: a) convenzionale, b) zero-gap.

Un'altra caratteristica riguardante la configurazione della cella è la disposizione degli elettrodi all'interno della cella, se sono accoppiati in parallelo è una cella con disposizione unipolare mentre se gli elettrodi sono disposti in serie allora è una configurazione bipolare (vedi figura 5)

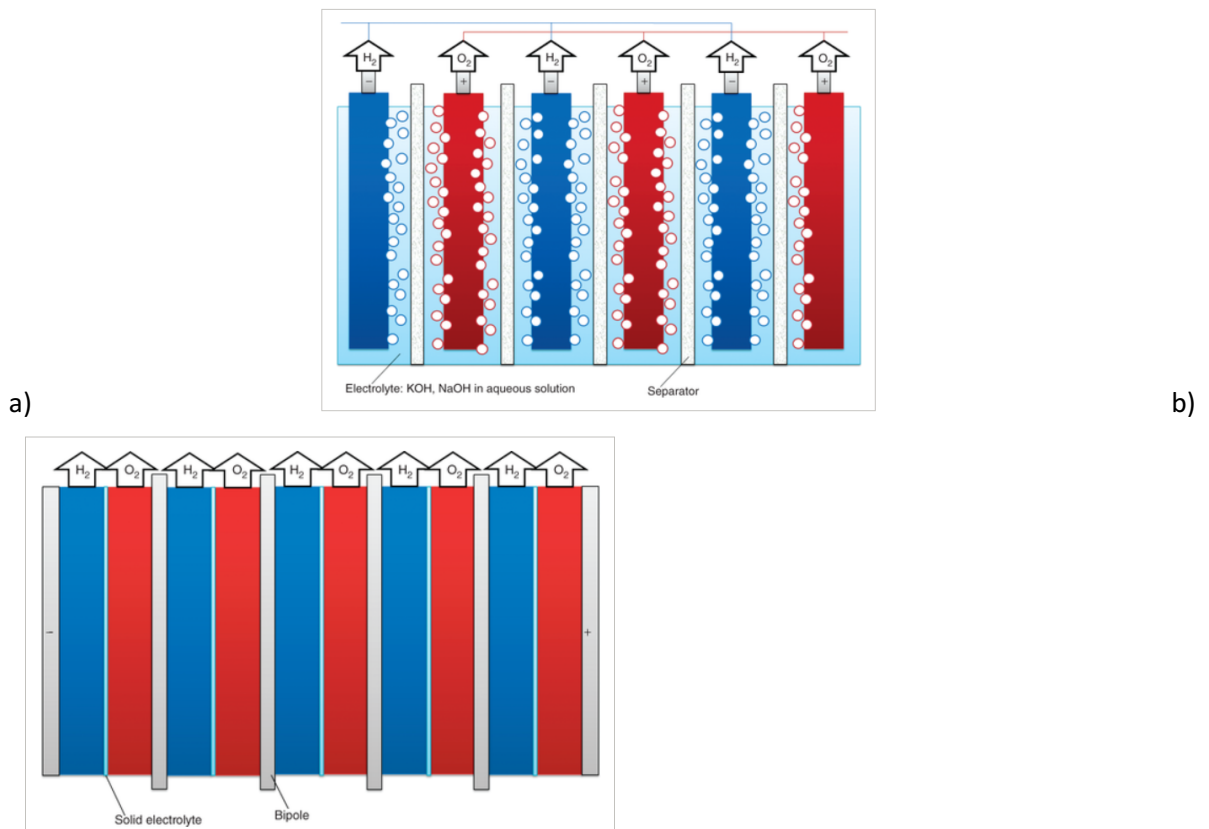


Fig.5 - Possibili configurazioni dell'elettrodo all'interno della cella: a) unipolare b) bipolare.

Una cella con disposizione unipolare prevede l'immersione di tutti gli elettrodi nello stesso bagno elettrolitico. Il voltaggio totale applicato è lo stesso di quello applicato alla singola cella. Questa configurazione è di semplice fabbricazione, ma genera forti perdite ohmiche. Invece, la disposizione bipolare prevede di solito uno spazio tra gli elettrodi del tipo zero-gap e ciascun elettrodo è usato sia come anodo che come catodo eccetto le piastre terminali. Gli elettrodi sono accoppiati in serie e il voltaggio totale è la somma dei voltaggi delle singole celle. Questo tipo di configurazione però opera ad alti voltaggi e a basse densità di corrente, caratteristiche non desiderate per un elettrolizzatore in

quanto bassi valori della densità di corrente corrispondono bassi valori di conversione dell'acqua. Per incrementare la densità di corrente per questa configurazione, si adoperano allora più unità elettrolitiche in parallelo. Questo tipo di sistema però presenta minori perdite ohmiche rispetto alla configurazione unipolare mentre un altro dei problemi principali che si presenta è la perdita di reagenti e prodotti tra gli elettrodi dovuta a una maggiore complessità del design.

I materiali utilizzati per fabbricare gli elettrodi sono stati studiati per far avvenire le reazioni di formazione di ossigeno e idrogeno il più efficientemente possibile e ridurre al minimo i costi operativi dell'elettrolizzatore. Il materiale che si utilizza per fabbricare l'anodo e il catodo è diverso in quanto le reazioni che avvengono sono diverse. Poiché la reazione di formazione avverrà sul catodo, i materiali utilizzati dovranno favorire la reazione di riduzione dell'idrogeno. La ricerca è ancora attiva in questo campo poiché le possibilità e i miglioramenti sono ancora attuabili. Per il catodo i catalizzatori possono essere divisi in tre gruppi:

- Gruppo (I): metalli con microstruttura complessa e area superficiale elevata
- Gruppo (II): leghe metalliche
- Gruppo (III): leghe per lo stoccaggio di idrogeno

Il materiale più utilizzato e appartenente al primo gruppo è il Nickel. Su di esso si sono compiuti molti studi per capire come aumentarne la stabilità e l'attività e si è visto che questo era possibile co-depositando sul catodo oltre che al nichel, cobalto, alluminio e ferro. Il secondo gruppo di catalizzatori invece include catalizzatori che creano un forte legame con l'idrogeno. Basandosi sulla curva a vulcano, si è visto che, per avere questo forte legame, le leghe migliori sono quelle tra Nickel e Molibdeno, Cobalto e Molibdeno, nichel cromo. Per quanto riguarda l'impiego dei materiali dell'ultimo gruppo invece, si ha il vantaggio di avere minore corrosione dell'elettrodo e stabilità durante i cicli elettrolitici non continui. I principali materiali utilizzati sono il nickel in combinazione con il Ti_2Ni . Sull'anodo invece, poiché avviene la reazione di ossidazione dell'ossigeno con conseguente formazione di uno strato di ossido, si utilizzano materiali differenti come l'Iridio, il Platino e il Rutenio.

La purezza del gas prodotto è un importante criterio nella progettazione di un AEL. L'idrogeno prodotto con questo metodo raggiunge purezze molto elevate, maggiori del 99,9%, mentre l'ossigeno prodotto presenta una purezza compresa tra il 99% e il 99,5%. Poiché entrambi i gas possono formare miscele esplosive in un range tra i 4 e i 96 vol.% a causa di contaminazioni di altri gas, i limiti di sicurezza tecnici prevedono uno spegnimento d'emergenza dell'elettrolizzatore quando le impurezze in uno dei due gas raggiunge il 2 vol.%. Inoltre, le impurezze devono rimanere al di sotto di questo limite per garantire una produzione continua. Le impurezze dei gas prodotti sono funzioni principalmente del tipo di ciclo elettrolitico adottato (separato o mescolato), della densità di corrente e della pressione utilizzata. In figura 6 possiamo vedere infatti che un aumento della densità di corrente determina una contaminazione dei gas prodotti minore, mentre andando a guardare il tipo di ciclo elettrolitico adottato, se si opta per il mescolato si avrà una significativa riduzione della purezza, con conseguente possibilità di formazione di miscele esplosive.

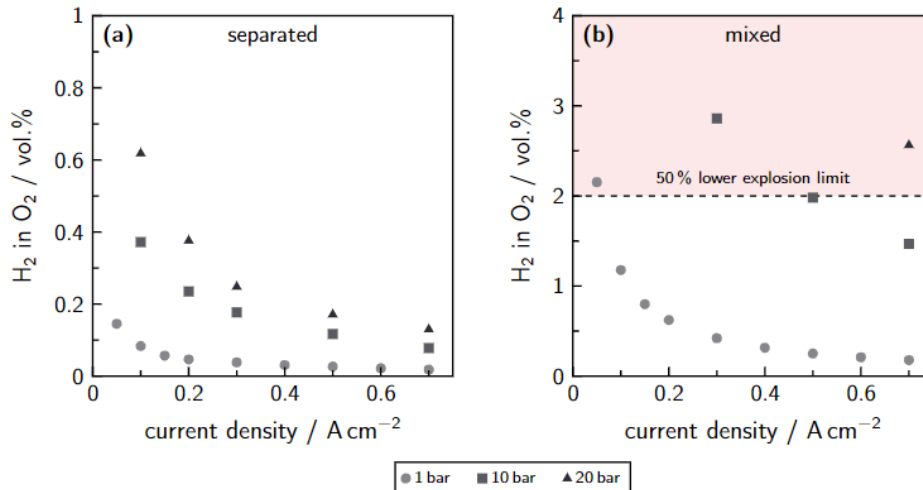


Fig.6 - Impurezze nei gas prodotti in funzione della densità di corrente, pressione e ciclo elettrolitico utilizzato (a) separato e b) mescolato).

Il ciclo elettrolitico separato garantisce, per un ampio range di pressione e di densità di corrente, una purezza dei gas prodotti assolutamente più elevata rispetto all'altro tipo di ciclo. In figura sottostante, si può vedere una schematizzazione di un impianto di produzione di idrogeno che utilizza un elettrolizzatore AEL:

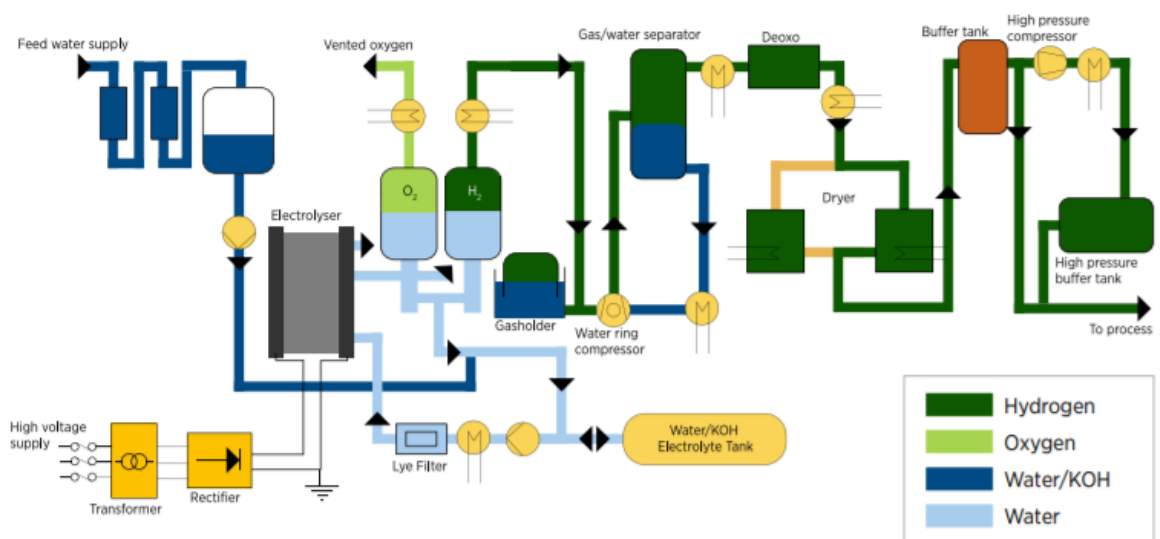


Fig.7 - Impianto di elettrolisi dell'acqua con elettrolizzatore AEL.

Per quanto riguarda la vita di un AEL, l'elettrolizzatore alcalino è quello più robusto e con un tempo di vita di oltre 30 anni, Questa caratteristica è funzione della corrente attraverso lo stack e dal tempo operativo in cui l'elettrolizzatore è in funzione. I principali fattori che influiscono su questo aspetto sono:

- Permeabilità dei gas

Il setto è esposto a un flusso continuo di soluzione basica, gas e impurità che si depositano sugli elettrodi. Questo evento causa spesso piccolissimi buchi che, con il passare del tempo, si allargano sempre più portando a una contaminazione non trascurabile dei gas. Poiché gli stack di solito hanno un'ampia area superficiale (anche 3 metri in larghezza), il controllo della superficie per verificare la presenza di rotture non è un'opzione facilmente praticabile. Per questo, una volta che l'impurezza

nella carica di ossigeno prodotto supera il 2% di idrogeno, lo stack è mandato in manutenzione. Una possibile soluzione è l'uso di solfuro di polifenilene come materiale per la costruzione del setto, il quale ha una resistenza all'usura di gran lunga maggiore aumentando così la durata di vita dell'elettrolizzatore ma, di rimando, ne diminuisce l'efficienza poiché limita maggiormente la permeabilità del gas. Questi aspetti negativi, comunque, per quanto riguarda i setti separatori, sono stati risolti da molte case costruttrici.

- Disattivazione degli elettrodi

La disattivazione degli elettrodi è un evento comune, sia sul lato anodico che catodico. Questa problematica è stata risolta facendo passare all'interno degli elettrodi una corrente protettiva di pochi microampere per evitare la disattivazione di quest'ultimi.

- Utilizzo di leghe di Nickel

L'uso di soda caustica ad alte concentrazioni richiede materiali a base di Nickel oltre che a base di Zirconio e di Zinco. Le leghe di Nickel devono essere prive di Cromo e di Ferro, i quali porterebbero al fenomeno del leaching e alla contaminazione degli elettrodi, con conseguente diminuzione dell'efficienza e del tempo di vita.

- Impurezze presenti nell'acqua di alimentazione

La durata di vita è influenzata notevolmente dall'acqua di alimentazione utilizzata: più è alta la concentrazione di impurezze, più il tempo di vita dell'elettrolizzatore si riduce. Elementi presenti nell'acqua come il Ferro, il Cromo e il Rame possono interagire negativamente con il setto e con il catalizzatore presente sugli elettrodi.

Per quanto riguarda l'efficienza, l'efficienza di un elettrolizzatore si misura in kWh di corrente consumata su kg di H₂ prodotto ed è il risultato di un insieme di efficienze, tra cui principalmente quelle della cella, dello stack e di tutto l'impianto. Per quanto riguarda l'efficienza della cella e dello stack, più l'intensità di corrente fornita è alta, minore sarà l'efficienza dello stack. Ovviamente anche le ore di lavoro influiscono sull'efficienza del complesso cella/stack in quanto più l'elettrolizzatore lavora e più i componenti principali tendono a degradarsi. A livello operativo, il voltaggio della cella è l'elemento misurato per dedurre le performance del sistema, in quanto maggiore è il voltaggio della cella e minore è l'efficienza dello stack. I due elettrolizzatori considerati lavorano a densità di corrente diverse, con un impatto diverso sulla loro tecnologia costruttiva:

- L'elettrolizzatore AEL tipicamente opera in un range di densità di corrente tra 0.2-0,8 A/cm² poiché il setto separatore e gli elettrodi non sono costruiti per operare a una temperatura maggiore.

L'efficienza di tutto l'impianto invece considera non solo l'efficienza dell'elettrolizzatore ma di tutto il sistema, comprendendo quindi scambiatori di calore, purificatori, trattamenti acque che consumano energia per il buon funzionamento dell'impianto. Le perdite di efficienza di impianto possono essere minimizzate: considerando l'insieme elettrolizzatore-componenti ausiliari come un unico componente e utilizzando componenti commercialmente disponibili e non fabbricati da sé. Un componente chiave per aumentare l'efficienza dell'impianto sono i raddrizzatori. Il raddrizzatore è un dispositivo elettronico in grado di trasformare la corrente elettrica da alternata in continua. Questo dispositivo migliora le prestazioni dello stack e applicato a ciascun elettrolizzatore in tutto l'impianto migliora l'efficienza globale di tutto il processo. In generale l'efficienza dei due tipi di elettrolizzatori si aggira tra il 50-70% a seconda del tipo di taglia, tecnologia adottata e costruttore (Bertuccioli et al., 2014; Speckmann et al,2019; Mazloomi & Sulaiman,2012).

Come già accennato, i componenti chiave per ridurre il Capex di un AEL sono gli elettrodi e il setto, il resto dei componenti come i PTL e i piatti hanno una priorità inferiore dovuta al loro basso costo. Le

strategie proposte sono: integrare i PTL negli elettrodi e anche i diaframmi per ridurre i costi operativi, incrementare la densità di corrente all'elettrolizzatore aumentando la produttività ma diminuendo l'efficienza, diminuire lo spessore del setto così da migliorare l'efficienza e ridurre i consumi elettrici a discapito di una più bassa durata di vita o riformulare completamente la composizione catalitica all'interno della cella e aumentare l'area superficiale degli elettrodi così da migliorare l'efficienza del processo. In tabella sono riassunte le principali proposte per migliorare le performance dell'elettrolizzatore AEL, classificate in base alla facilità di applicazione e al livello di beneficio ottenuto.

Miglioramento proposto	Difficoltà di applicazione	Livello di beneficio ottenuto
Alta area superficiale di catalizzatore (>50 m ² /g)	Facile	Medio
Maggior utilizzo di catalizzatore (>80%)	Media	Medio
Migliorare la cinetica di reazione con nuove leghe a base di Nickel	Media	Alto
Diminuire la disattivazione/avvelenamento del catalizzatore utilizzando elementi particolari disciolti nella soluzione elettrolitica	Media	Basso
Sviluppare e creare un catalizzatore in grado di diminuire la permeazione indesiderata dei gas	Media	Medio
Diminuire la degradazione critica del catalizzatore sul lato anodico per evitare perdita di area attiva	Difficile	Alto
Eliminare la degradazione meccanica degli strati catalitici (per delaminazione e dissoluzione)	Difficile	Alto
Diminuire la formazione di idruro di Nickel sul lato catodico	Difficile	Basso
Identificare un polimero stabile utilizzabile come trasportatore di ioni OH ⁻ da utilizzare come componente degli elettrodi	Difficile	Alto
Identificare e ridurre le resistenze interfacciali tra lo strato catalitico e lo strato formato dai PTL	Difficile	Alto

Tab. 1 - Miglioramenti tecnologici proposti in un elettrolizzatore AEL classificati in base alla difficoltà di applicazione e al beneficio conseguito.

Inoltre, in tabella, è stato considerato un possibile scenario futuro sulle caratteristiche dei modelli di elettrolizzatore AEL del 2050 in seguito alle migliorie tecnologiche adottate.

	Alkaline electrolyzers		
Nominal current density	0.2-0.8 A/cm ²	> 2 A/cm ²	Diaphragm
Voltage range (limits)	1.4-3 V	< 1.7 V	Catalysts
Operating temperature	70-90°C	> 90°C	Diaphragm, frames, balance of plant components
Cell pressure	< 30 bar	> 70 bar	Diaphragm, cell, frames
Load range	15%-100%	5%-300%	Diaphragm
H ₂ purity	99.9%-99.9998%	> 99.9999%	Diaphragm
Voltage efficiency (LHV)	50%-68%	> 70%	Catalysts, temperature
Electrical efficiency (stack)	47-66 kWh/Kg H ₂	< 42 kWh/Kg H ₂	Diaphragm, catalysts
Electrical efficiency (system)	50-78 kWh/Kg H ₂	< 45 kWh/Kg H ₂	Balance of plant
Lifetime (stack)	60 000 hours	100 000 hours	Electrodes
Stack unit size	1 MW	10 MW	Electrodes
Electrode area	10 000-30 000 cm ²	30 000 cm ²	Electrodes
Cold start (to nominal load)	< 50 minutes	< 30 minutes	Insulation (design)
Capital costs (stack) minimum 1 MW	USD 270/kW	< USD 100/kW	Electrodes
Capital costs (system) minimum 10 MW	USD 500-1 000/kW	< USD 200/kW	Balance of plant

Tab. 2 - Confronto tra stato dell'arte attuale e futuro dell'elettrolizzatore AEL.

3 Descrizione dell'impianto pilota di elettrolisi alcalina

L'impianto pilota reale è costituito da varie parti, tutte indispensabili al buon funzionamento dell'elettrolizzatore AEL, il 'cuore' del processo di produzione dell'idrogeno. Come visto in precedenza, la reazione di elettrolisi in un elettrolizzatore AEL avviene in soluzione acquosa contenente una base forte come KOH o NaOH. Nel caso in esame si utilizza una soluzione acquosa fortemente basica contenente NaOH fino al 20% in peso. L'elettrolizzatore in questione si può schematizzare considerando i fluidi circolanti all'interno che sono idrogeno, ossigeno e la soluzione acquosa contenente la base forte e rappresentarlo come in figura 8.

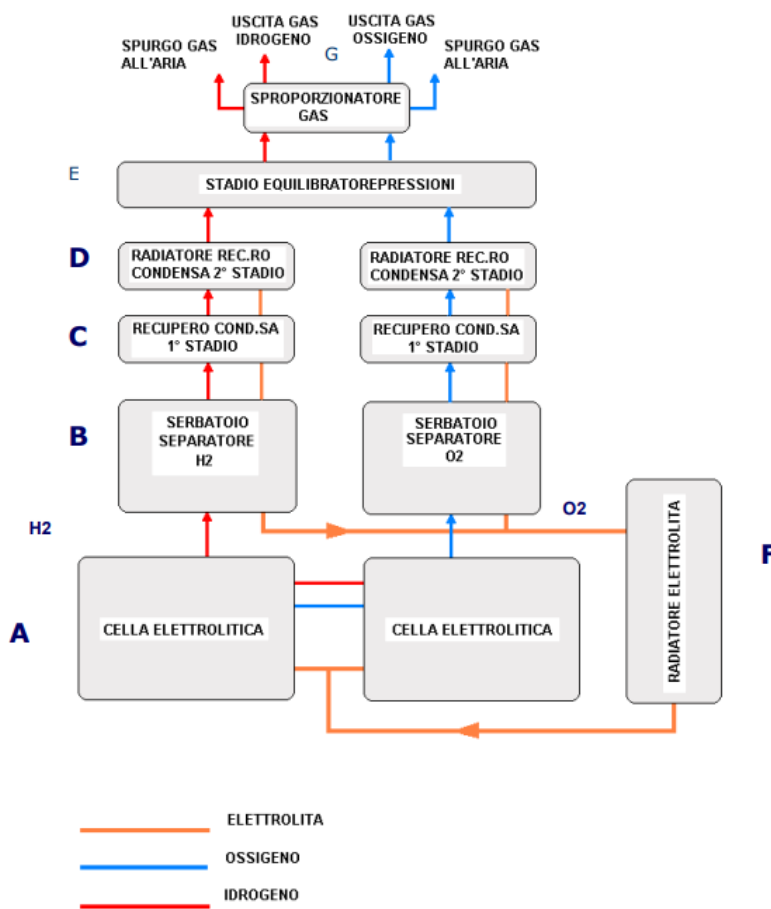


Fig. 8 - Schema a blocchi relativo al circuito fluidi dell'elettrolizzatore AEL.

Dalla figura 8 possiamo vedere che sono presenti due celle elettrolitiche (sezione 'A') dove è alimentata la soluzione acquosa, la quale viene convertita in idrogeno e ossigeno in due sezioni separate dell'elettrolizzatore AEL. Caratteristica saliente del processo realizzato con questo generatore è la produzione di due gas perfettamente separati, per un utilizzo sicuro (non si creano miscele esplosive) e nella percentuale voluta. I gas così prodotti entrano in dei serbatoi di separazione (sezione 'B') che separano l'acqua non reagita dal gas prodotto. Il circuito del processo continua in altri serbatoi (sezione 'C') per un'ulteriore separazione dei fluidi e per essiccare al meglio il gas prodotto, viene fatto passare in uno scambiatore di calore (sezione 'D') che lo raffredda facendo condensare altra umidità contenuta e rendendo così il gas più secco. Dopo questa fase di separazione, troviamo dei sistemi di bilanciamento delle pressioni interne 'E', necessari in quanto, essendo i due gas prodotti in volumi diversi, avremmo immediatamente uno squilibrio di pressioni

nei serbatoi dei due lati gas. Uno scambiatore di calore è necessario per raffreddare la soluzione elettrolitica ricircolante (sezione 'F') in quanto il processo di elettrolisi sprigiona calore che dovrà essere dissipato per mantenere la temperatura della cella al di sotto di determinati valori di costruzione. Altri dispositivi a valle (sezione 'G') realizzano una sorta di sproporzionatore automatico di gas che permette l'utilizzo anche parziale o nullo di uno dei due gas prodotti, convogliandone la parte non utilizzata in atmosfera. Il processo è totalmente controllato da un controllore 'PLC' (controllore logico programmabile), che ne rende il funzionamento automatico. L'impianto pilota considerato è alloggiato all'interno di un locale chiuso (container navale) tenendo conto di diversi accorgimenti quali la temperatura dell'ambiente compresa tra 5 e 35 [°C], un'umidità relativa compresa tra il 20% e il 90% e un'altitudine massima di 1000 [m]. In più essendo al chiuso, bisogna provvedere a fornire sufficienti aperture all'aria per poter disperdere eventuali perdite di gas senza creare atmosfere potenzialmente esplosive: le aperture devono essere praticate in alto, vicino al soffitto quali vie di fuga, ed in basso per l'ingresso dell'aria di ricambio. È molto importante evitare la creazione di possibili sacche in alto al soffitto, dove potrebbe accumularsi dell'idrogeno in concentrazione pericolose e ciò è possibile attraverso l'utilizzo di strumenti di rilevamento di idrogeno (esplosivometro) in grado di segnalare comunque un allarme in caso di fughe consistenti, prima di raggiungere il limite di miscelazione potenzialmente esplosiva (L.E.L). Lo strumento deve essere posto in alto vicino al soffitto e in posizione centrale o convogliata rispetto alle zone ipotizzabili a rischio di fughe (bisogna tenere sempre presente che il gas idrogeno, essendo molto leggero, va rapidamente verso l'alto). Nel posizionamento dell'impianto all'interno del container (misure 5.8 [m] x 2.3 [m] x 2.1 [m]) bisogna tener conto di uno spazio libero richiesto dall'elettrolizzatore AEL e pari a 80 [cm] sul davanti e 60 [cm] sui lati pannellati per permettere l'accesso al pannello di controllo, ai connettori di uscita del gas, dello spurgo, alle varie valvole di sicurezza e al raccordo delle tubazioni del sistema di raffreddamento. All'interno del container saranno presenti anche un trasformatore che permette la conversione del voltaggio della linea al voltaggio richiesto dall'elettrolizzatore (400 [V] e 50 [Hz] con neutro e cavo di terra). Un Lay-out classico di posizionamento del generatore all'interno di un luogo chiuso per mantenere le distanze dai lati richieste è rappresentato in figura 9.

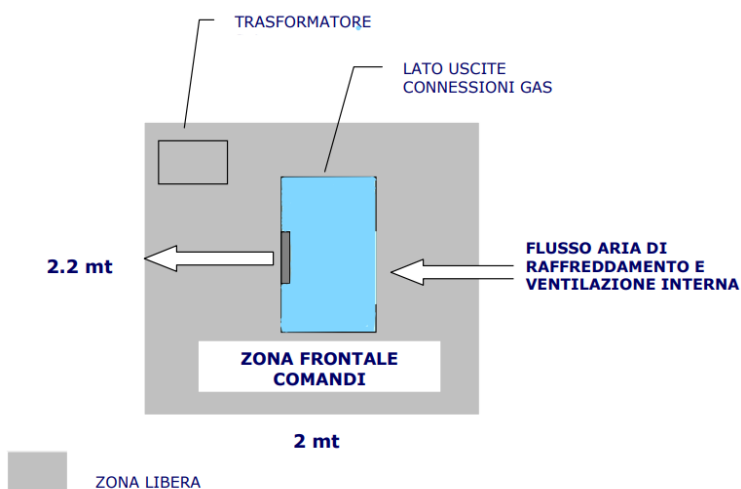


Fig. 9 - Lay-out classico di posizionamento dell'elettrolizzatore AEL in ambiente chiuso.

Necessitando di un'alimentazione continua, l'acqua demineralizzata è prodotta in loco attraverso l'utilizzo di due piccole colonne a scambio ionico succedute da una sezione di osmosi inversa. L'acqua demineralizzata così prodotta ha una conduttività pari a 0.055 [$\mu\text{S}/\text{cm}$] (e quindi un ridotto contenuto in termini di sali) e viene accumulata in un serbatoio (figura 10) di volume pari a 50 [L] che alimenta direttamente l'elettrolizzatore AEL. È presente anche un sensore di livello all'interno del serbatoio che monitora il livello minimo e, nel caso dovesse scendere al di sotto del set point, interrompe il funzionamento dell'impianto.

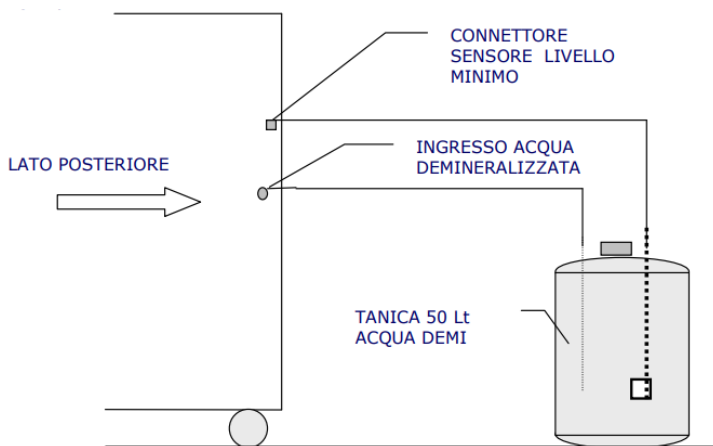


Fig. 10 - Serbatoio di alimentazione di acqua demineralizzata.

All'interno dell'impianto pilota è presente anche un'alimentazione di azoto richiesta per un lavaggio dei circuiti idraulici al primo avviamento dell'impianto e nel caso di interventi di manutenzione sull'elettrolizzatore AEL con apertura all'aria dei circuiti e serbatoi contenenti idrogeno. Essendo pochissima la quantità di azoto richiesta, è possibile non avere per questo tipo di servizio un punto presa fisso, ma averlo disponibile al momento d'uso. Le caratteristiche tecniche principali dell'elettrolizzatore sono riassunte nella tabella sottostante.

ALIMENTAZIONE ELETTRICA		
1	Tensione Elettrica	3 x 400 Vac + Neutral
2	Frequenza	50 Hz
3	Potenza	20 kW
4	Corrente Nominale per cella	30 A
5	Protezione di Linea	40 A
6	Sezione minima cavi di linea	13 mm ³

PRODUZIONE DI GAS			
1	Idrogeno	Portata massima	2,66 – 4 Nmc/h
		Pressione STD	4 bar
		Purezza	99,3 - 99,8%
2	Ossigeno	Portata massima	1,33 – 2 Nmc/h
		Pressione STD	4 bar
		Purezza	98,5% -99,5%

CONDIZIONI AMBIENTALI		
1	Temperatura	5 – 35 °C
2	Umidità relativa	20 – 80%
3	Altitudine massima	1000 m.s.m
4	Rumorosità	<72 dBa

DIMENSIONE E PESI		
1	Dimensione unità principale L x H x P (cm)	85 x 165 x 105
2	Peso (kg)	250
3	Dimensione box-trasformatore (cm)	60 x 60 x 40
4	Peso (kg)	100

ALIMENTAZIONI			
1	Acqua demineralizzata	Conducibilità max.	5 μ S/cm
		Consumo max.	2,3 – 3,4 Lt/h
2	Acqua di raffreddamento	Temperatura max.	30°C
		Portata min.	1,5 – 2 mc/h
		Pressione	2 bar
3	Azoto N2	Portata minima	1 Nmc/h
		Pressione	1 bar

FLUIDI CONTENUTI			
1	Soluzione elettrolitica, Soda caustica (NaOH)	Densità a 25°C	1,2 g/ml
		Quantità	45 Lt

Tab. 3 - Caratteristiche tecniche dell'elettrolizzatore AEL dell'impianto pilota.

L'impianto pilota così descritto è stato collaudato ed è stato effettuato lo start up in ENEA. Le caratteristiche tecniche riportate sopra sono state utilizzate per modellare una cella elettrolitica di un elettrolizzatore AEL in ambiente COMSOL.

4 Sviluppo di un modello CFD 2D di una cella di elettrolisi alcalina

Il modello considerato è semplificato in 2D e il processo è rappresentato come un sistema bifasico composto da un liquido e da un gas (rispettivamente acqua e i gas prodotti) per avere una simulazione più realistica possibile. Inoltre, poiché si considerano due fasi, si modellerà la cella considerando l'influenza delle bolle gassose prodotte sull'efficienza del processo di elettrolisi.

Come modello fluidodinamico, si è utilizzato il modello Eulero-Eulero considerando un'equazione che rappresenta la dispersione delle bolle di gas all'interno della fase liquida. Le interazioni tra le bolle sono state trascurate poiché la simulazione riguarda un periodo di tempo limitato (pochi minuti) e le forze agenti tra le poche bolle di gas prodotte possono essere considerate nulle. Prima di entrare nel vivo del modello, si farà un breve excursus sul software COMSOL Multiphysics® e sulle sue funzionalità.

Per simulare l'elettrolizzatore reale, essendo in possesso di più dati e caratteristiche tecniche ed essendo una tecnologia molto più matura rispetto al PEM, è stato scelto come ambiente di simulazione COMSOL Multiphysics® (CM), che permette un'analisi più accurata della reazione di elettrolisi all'interno della cella elettrolitica. Prima di entrare nel vivo del modello basato sui dati reali, è doveroso descrivere di che cosa si tratta il software COMSOL Multiphysics®.

Esso è un ambiente di modellazione e simulazione che comprende tutti i passaggi del flusso di lavoro di modellazione: dalla definizione di geometrie, proprietà dei materiali, della fisica per la descrizione di fenomeni specifici per produrre risultati accurati e affidabili. Di seguito è riportata l'interfaccia grafica di COMSOL Multiphysics® (figura 11).

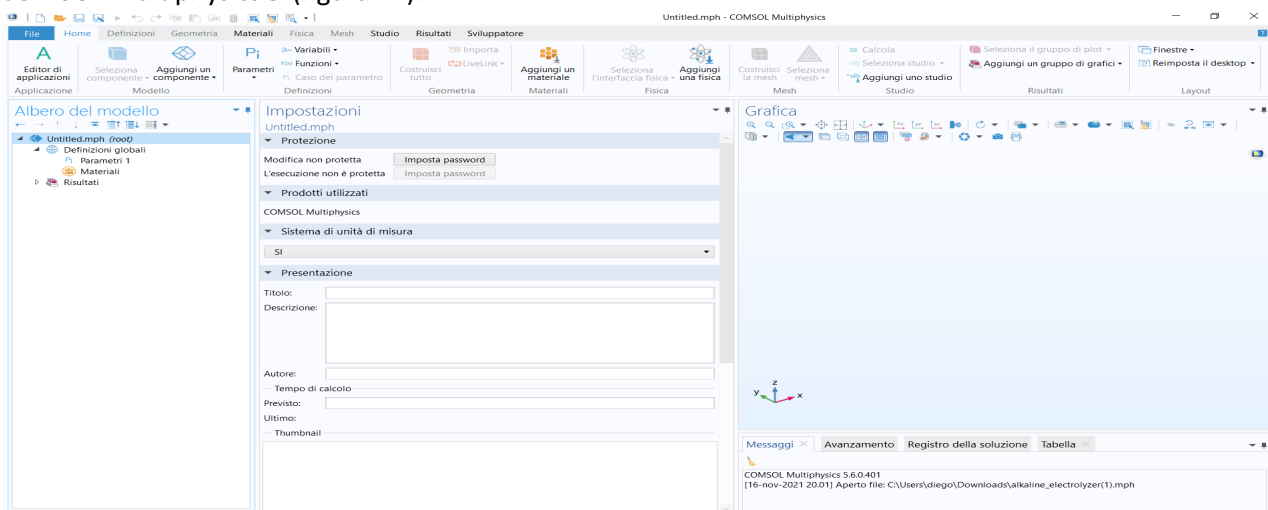


Fig. 11 - Interfaccia grafica di CM.

Gli elementi principali sono:

- La barra di creazione del modello
- La finestra grafica
- La finestra delle informazioni

La barra di creazione del modello, attraverso l'albero del modello, permette una panoramica generale su tutte le funzionalità e operazioni necessarie alla costruzione e risoluzione del modello e l'analisi dei risultati ottenuti.

La finestra grafica mostra grafici interattivi per la geometria e relativi risultati del modello

La finestra delle informazioni mostra informazioni importanti relative al modello durante la sua simulazione, come l'avanzamento nel tempo della soluzione del modello e quando possibile la tabulazione delle soluzioni ottenute.

Il modello considerato si basa sulle seguenti ipotesi:

- Il flusso è Newtoniano, viscoso e incomprimibile;

- Il flusso è considerato isotermo (piccoli volumi in gioco e nessuna resistenza al trasferimento di calore);
- Mescolamento perfetto della soluzione;
- Ossigeno, idrogeno e la soluzione elettrolitica sono tre mezzi continui;
- Per le basse portate in gioco, il flusso è considerato laminare;
- L'effetto della tensione superficiale delle bolle è trascurato;
- Diametro delle bolle costante per una determinata densità di corrente;
- Densità di corrente uniforme all'interno della cella;

L'accuratezza delle ipotesi per questo modello 2D sarà discussa alla fine del capitolo in base ai risultati ottenuti. In questo modello semplificato, la soluzione elettrolitica entra dal basso e le due camere sono separate da un setto che conduce gli ioni presenti nella soluzione elettrolitica prodotti in seguito alla reazione di elettrolisi. L'idrogeno e l'ossigeno si producono lungo la superficie del corrispettivo elettrodo e la soluzione, contenente acqua non convertita e gas prodotto, esce dai due compartimenti separati in modo da poter calcolare il quantitativo di gas prodotto per ciascuna camera. Nella figura sottostante possiamo vedere la cella elettrolitica così descritta.

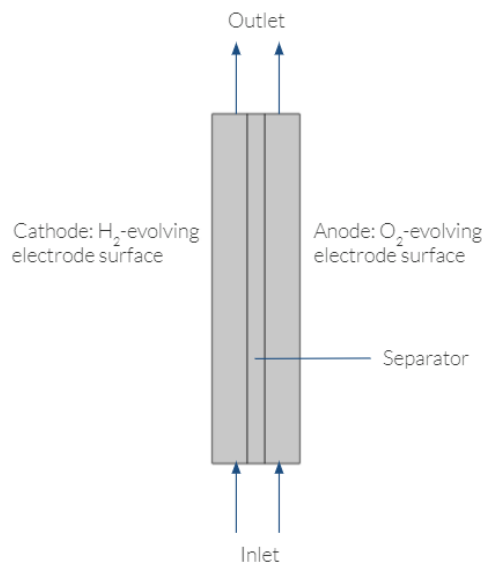


Fig. 12 - Rappresentazione schematica della cella elettrolitica dell'AEL.

Il modello termodinamico adottato per rappresentare il sistema è quello di Peng-Robinson. Una volta definite le proprietà chimico-fisiche (densità, viscosità etc.), bisogna definire il set di equazioni che descrivono il sistema dal punto di vista sia fluidodinamico che di reazione elettrochimica e di materia.

Per quanto riguarda quest'ultime, si sono considerate le equazioni di bilancio riportate di seguito.

Il bilancio di materia è stato fatto considerando la singola cella elettrolitica come volume di reazione e non l'intero elettrolizzatore. Partiremo considerando prima il lato anodico.

- **Lato anodico Ossigeno**

Per l'ossigeno prodotto nel lato anodico della cella, l'equazione di bilancio di materia è:

$$F_{\text{out}}^{\text{O}_2} = F_{\text{in}}^{\text{O}_2} + F_{\text{gen}}^{\text{O}_2} - F_{\text{perm}}^{\text{O}_2}$$

Dove $F_{\text{in}}^{\text{O}_2}$ è la portata molare di ossigeno in entrata all'anodo [mol/s]. Essa ha un valore nullo in quanto non entra ossigeno nel lato anodico ma viene solamente prodotto. Infatti, $F_{\text{gen}}^{\text{O}_2}$ è la portata molare di ossigeno

prodotta per effetto della reazione elettrochimica [mol/s]. L'equazione che descrive la portata di ossigeno è la seguente:

$$F_{gen}^{O_2} = \frac{0.5 \cdot i \cdot A_{cell}}{n_e \cdot F}$$

Dove A_{cell} è l'area della cella [m^2], i è l'intensità di corrente [A], n_e è il numero di elettroni e F il numero di Faraday. Per quanto riguarda la portata di ossigeno che permea attraverso la membrana, per semplicità è stato considerato nullo poiché la molecola di ossigeno, essendo molto più grande di quella di idrogeno ha difficoltà a permeare attraverso la membrana, ma per completezza viene riportata l'equazione ricavata dalla bibliografia per una membrana composta da Nafion® (Ito et al.,2011):

$$F_{perm}^{O_2} = \frac{K_{p,O_2} \cdot A_{cell} \cdot (Y_{O_2}^{mean,an} \cdot P_{mean}^{an} - Y_{O_2}^{out,c} \cdot P_C)}{t_{mem} + t_{el}^{an} + t_{el}^c}$$

Dove K_{p,O_2} [mol/(m·s·Pa)] è il coefficiente di permeabilità dell'O₂ pari a $1.62 \cdot 10^{-16}$ [mol/(m·s·Pa)]. Infine, il termine $F_{out}^{O_2}$ rappresenta la portata molare di ossigeno in uscita dall'anodo [mol/s] che può essere calcolata dal bilancio di materia dell'acqua, ossigeno e idrogeno permeato attraverso la membrana.

- **Lato anodico Acqua**

Il bilancio di materia dell'acqua invece è dato dalla seguente equazione:

$$F_{out}^{H_2O} = F_{in}^{H_2O} - F_{cons}^{H_2O} - F_{mem}^{H_2O}$$

Dove $F_{in}^{H_2O}$ è la portata molare dell'acqua in ingresso all'anodo presa pari a 0.55 [kmol/s] (10 kg/h) (Colbertaldo et al.,2017, Olivier et al.,2016). Si deve ovviamente considerare il consumo di acqua dovuto alla reazione di elettrolisi mediante l'equazione:

$$F_{cons}^{H_2O} = \frac{i \cdot A_{cell}}{n_e \cdot F}$$

Il termine $F_{mem}^{H_2O}$ rappresenta la portata molare dell'acqua permeata attraverso la membrana [mol/s] ed è stata calcolata nel lato catodico.

- **Lato anodico Idrogeno**

Infine, il bilancio di materia per l'idrogeno nel lato anodico si può scrivere come:

$$F_{out}^{H_2} = F_{perm}^{H_2}$$

Dove $F_{perm}^{H_2}$ è la portata molare di idrogeno permeata attraverso la membrana calcolata mediante l'equazione di seguito riportata:

$$F_{perm}^{H_2} = \frac{K_{p,H_2} \cdot A_{cell} \cdot (Y_{H_2}^{out,cat} \cdot P_C - Y_{H_2}^{media,an} \cdot P_{media}^{an})}{t_{mem} + t_{el}^{an} + t_{el}^{cat}}$$

Il K_{p,H_2} è il coefficiente di permeabilità dell'idrogeno [mol/(m·s·Pa)] e risulta un valore pari al doppio rispetto a quello dell'ossigeno (Ito et al.,2011). Questo termine risulterà trascurato in quanto, come nel caso

dell'ossigeno ha un contributo veramente insignificante. Le pressioni parziali sono calcolate conoscendo la pressione nella cella e la frazione molare Y delle specie che si consumano e che vengono prodotte mediante le seguenti equazioni:

$$\text{Idrogeno} \quad P_{H_2} = P_{media}^{an} \cdot Y_{H_2}$$

$$\text{Ossigeno} \quad P_{O_2} = P_{media}^{an} \cdot Y_{O_2}$$

Dove P_{media}^{an} è la pressione media al lato anodico [Pa]. Le perdite di carico all'interno della cella sono considerate trascurabili.

Infine, la composizione della corrente all'ingresso dell'elettrolizzatore è costituita da acqua pura, mentre per la composizione della corrente in uscita dall'anodo si è ipotizzata l'uguaglianza:

$$Z_{out}^{an} = Z_{media}^{an}$$

La Z_{out}^{an} è la composizione in uscita dall'anodo mentre la Z_{media}^{an} è la composizione molare all'anodo calcolata mediante una funzione di ACM che eseguendo un calcolo sul flash liquido-vapore restituisce i seguenti valori:

- la frazione molare del vapore (Y);
- la frazione molare del liquido (X_i);
- la composizione delle fasi;
- entalpia ed entropia molare globale delle fasi (rispettivamente H e S) [J/mol];
- densità molare delle fasi [mol/m³].

- **Lato catodico Idrogeno**

La portata di idrogeno prodotta in uscita dal catodo è data dall'equazione:

$$F_{out}^{H_2} = F_{in}^{H_2} + F_{gen}^{H_2} - F_{perm}^{H_2}$$

La portata di idrogeno prodotta, $F_{gen}^{H_2}$, è calcolata mediante la seguente equazione:

$$F_{gen}^{H_2} = \frac{i \cdot A_{cell}}{n_e \cdot F}$$

- **Lato catodico Acqua**

L'acqua permeata nel lato catodico è considerata nulla.

- **Lato catodico Ossigeno**

L'ossigeno permeato dal lato anodico è considerato nullo.

- **Bilancio di materia nella membrana**

Attraverso la membrana si ha il passaggio di molecole di acqua mediante diversi meccanismi e sono principalmente tre: (1) diffusione, (2) effetto della pressione idraulica e (3) trascinamento elettro-osmotico. Il bilancio di materia per l'acqua è dato dalla seguente equazione:

$$F_{\text{mem}}^{\text{H}_2\text{O}} = F_{\text{diff}}^{\text{H}_2\text{O}} + F_{\text{eo}}^{\text{H}_2\text{O}} - F_{\text{pe}}^{\text{H}_2\text{O}}$$

Dove il termine al primo membro indica la portata di acqua che permea attraverso la membrana, il primo termine al secondo membro indica il passaggio di acqua mediante il meccanismo diffusivo, il secondo termine al secondo membro indica l'acqua trascinata attraverso la membrana per l'effetto elettro-osmotico e l'ultimo termine è la portata di acqua che attraversa la membrana per effetto della pressione idraulica. Per semplicità nel modello sarà considerato il trascinamento elettro-osmotico come fenomeno dominante mentre gli altri termini saranno trascurati.

- **Trascinamento elettro-osmotico**

Questo meccanismo viene descritto in dettaglio negli studi di Springer e Zawodzinski (Springer et al., 1991; Zawodzinski et al.,1993). L'equazione che descrive la portata di acqua dovuta al trascinamento elettro-osmotico è:

$$F_{\text{eo}}^{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{eo}} \cdot i \cdot A_{\text{cell}} \cdot N_{\text{cell}}}{F}$$

Dove n_{eo} è il coefficiente di trascinamento elettro-osmotico [$\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{mol}_{\text{H}_3\text{O}^+}$] e sta ad indicare il numero di molecole di acqua che passano attraverso la membrana insieme agli ioni idrogeno carichi positivamente. Il suo valore viene influenzato dal grado di idratazione della membrana. Per ricavare il valore di questo indice si è fatto ricorso a correlazioni empiriche e in particolare all'equazione di Gorgun. Basandosi sugli studi di Dutta (Dutta et al.,2001) ha ottenuto la seguente equazione:

$$n_{\text{eo}} = 0.0029 \cdot \lambda^2 + 0.05 \cdot \lambda - 3.4 \cdot 10^{-19}$$

Dove λ è il grado di idratazione della membrana [$\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{mol}_{\text{so-3}}$], funzione del valore di attività dell'acqua.

Anche per le relazioni elettrochimiche, si farà riferimento sempre alla singola cella, prendendo in considerazione il potenziale della cella che è funzione di numerosi fattori. Il potenziale totale è la somma del potenziale richiesto dalla cella e delle sovratensioni dovute a perdite o resistenze di varia natura (Colbertaldo et al.,2017; Olivier et al.,2016):

$$V_{\text{cell}} = E_{\text{rev}} + \eta_{\text{act}} + \eta_{\text{ohmic}} + \eta_{\text{diff}}$$

- **Potenziale di cella ideale (E_{rev})**

E_{rev} è il potenziale richiesto dalla cella calcolato mediante l'equazione di Nernst. Il potenziale di riferimento è fornito direttamente dal software CM, l'attività dell'acqua è presa pari a uno, poiché si alimenta acqua pura all'anodo, la temperatura è pari alla temperatura operativa della cella in [K]

- **Sovrapotenziale di attivazione (η_{act})**

Il sovrappotenziale di attivazione (η_{act} [V]) è il termine che contribuisce di più in termini di perdite elettriche della cella. Esso è funzione della cinetica delle reazioni che avvengono nella parte catodica e anodica in corrispondenza di un sottile strato di catalizzatore. In questa parte, a contatto con l'elettrolita (membrana) si verifica la formazione di uno strato chiamato doppio strato elettrico (DL). Nella figura 13 è rappresentato lo schema teorico del DL.

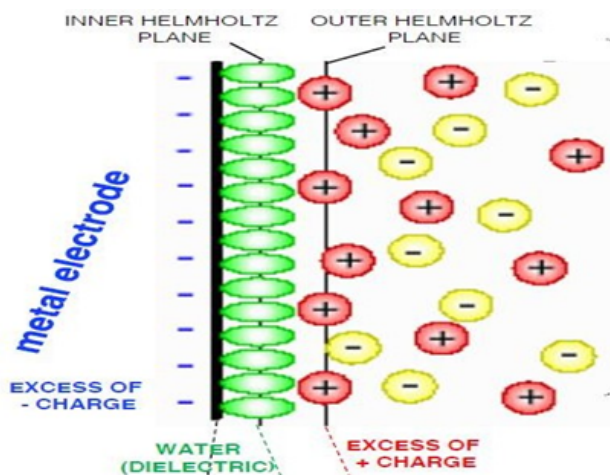


Fig. 13 - Rappresentazione schematica del doppio strato elettrico (DL). La superficie dovuta alla presenza di carica ha un potenziale di riferimento E_0 .

Questo è dovuto al fatto che la corrente che scorre tra i due elettrodi all'interno di un elettrolita crea una separazione di cariche. All'interfaccia elettrodo/elettrolita, gli ioni hanno cariche diverse: quelli di carica opposta rispetto all'elettrodo vengono attratti mentre quelli di carica uguale vengono respinti. Si formano così due strati chiamati strati di Helmholtz. Il potenziale tra l'elettrodo e gli ioni può essere posto in funzione della distanza dalla superficie dell'elettrodo (fig 14).

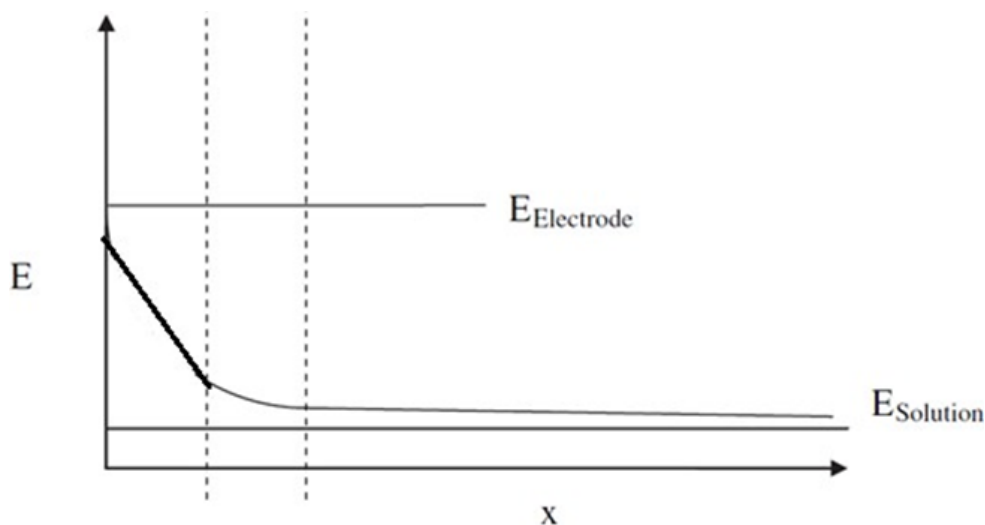


Fig. 14 - Effetto della distanza sul potenziale tra l'elettrodo e gli ioni.

La figura 14 dimostra che si viene a creare una differenza di potenziale tra elettrodo e soluzione elettrolitica a causa proprio del fenomeno del doppio strato elettrico e quindi un elevato campo elettrico. Questo sfavorisce il passaggio degli ioni all'interno della cella elettrolitica generando una perdita che deve essere compensata. L'equazione utilizzata per descrivere questo fenomeno è chiamata equazione di Tafel. L'equazione per l'anodo e per il catodo è (Colbertaldo et al.,2017):

$$\eta_{act}^{an} = \frac{R \cdot T_{op}}{\alpha_{an} \cdot n_e \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{i}{i_{o,an}}\right)$$

$$\eta_{act}^c = \frac{R \cdot T_{op}}{\alpha_c \cdot n_e \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{i}{i_{o,c}}\right)$$

Dove η_{act}^{an} è il sovrapotenziale di attivazione dell'anodo [V] mentre η_{act}^c è il sovrapotenziale di attivazione del catodo [V]. Il valore di α nell'anodo e nel catodo è stato preso uguale e pari a 0.5, il valore della densità di corrente nell'anodo è stato posto pari a $1.0 \cdot 10^{-6}$ [A/m²] e il valore della densità di corrente nel catodo è stato posto pari a 10 [A/m²] (Colbertaldo et al.,2017). Il sovrapotenziale di attivazione (η_{act}) è dato dalla somma di questi due contributi:

$$\eta_{act} = \eta_{act}^{an} + \eta_{act}^c$$

- **Sovrapotenziale ohmico (η_{ohmic})**

Le perdite dovute al sovrapotenziale ohmico (η_{ohmic} [V]) sono date principalmente da due contributi: il movimento degli elettroni tra l'anodo e il catodo e il movimento delle cariche positive attraverso la membrana. Queste perdite si hanno quando la cella lavora a media-alta densità di corrente, range utilizzato prevalentemente nell'elettrolizzatore PEM e per questo il loro contributo è non indifferente. Le perdite ohmiche si verificano in seguito alla non ottimizzata resistenza della cella: più la resistenza al passaggio di corrente più le perdite sono elevate. La resistenza elettrica (R) della cella, quindi, deve essere valutata per quantificare il valore di queste perdite che possono avvenire in numerose zone della cella. Il sovrapotenziale per vincere le perdite ohmiche è dato dalla seguente equazione (Colbertaldo et al.,2017):

$$\eta_{ohmic} = R_{tot} \cdot i \cdot A_{cell}$$

Dove R_{tot} è la resistenza totale misurata in ohm [Ω], i è la densità di corrente che scorre nella cella [A/m²] e A_{cell} è l'area della cella [m²]. La resistenza totale R_{tot} è data dalla somma di due contributi: la resistenza degli elettrodi e la resistenza della membrana. L'equazione che fornisce la resistenza totale è la seguente:

$$R_{tot} = R_{elettrodi} + R_{mem}$$

Dove $R_{elettrodi}$ indica la resistenza elettrica degli elettrodi e R_{mem} la resistenza elettrica della membrana. A sua volta, la resistenza degli elettrodi è funzione di due contributi, rispettivamente la resistenza del catodo R_{catodo} e la resistenza dell'anodo R_{anodo} :

$$R_{elettrodi} = R_{anodo} + R_{catodo}$$

Per il modello zero dimensionale, non considerando le dimensioni principali della cella (larghezza e altezza), si fa riferimento solo alla direzione parallela all'asse delle ascisse. Quindi, per il calcolo della resistenza degli

elettrodi, verrà considerato solo come dimensione lo spessore dell'elettrodo, indicato con la lettera t_{an} nel caso dell'anodo e t_{cat} nel caso del catodo. La resistenza elettrica dell'elettrodo che funge da anodo e da catodo, rispettivamente, è data dalle seguenti equazioni:

$$R_{anodo} = \frac{t_{an} \cdot \rho_{an}}{A_{cell}}$$

$$R_{catodo} = \frac{t_c \cdot \rho_c}{A_{cell}}$$

Lo spessore degli elettrodi è coincidente e pari a $1.3 \cdot 10^{-3}$ [m]; ρ_{an} e ρ_c sono rispettivamente la resistività elettrica dell'anodo e del catodo misurata in [$\Omega \cdot m$].

- **Sovrapotenziale di diffusione (η_{diff})**

Le perdite per diffusione si generano in seguito alla formazione di bolle gassose (principalmente ossigeno) le quali lasciano la superficie dell'elettrodo, andando ad ostacolare il contatto dell'acqua che ancora non ha reagito con la superficie di reazione. Per questo, il potenziale totale della cella, per vincere questa perdita deve essere maggiorato di un termine chiamato sovrapotenziale di diffusione. Esso è funzione di un valore di corrente limite indicato con il simbolo i_L , poiché solo in corrispondenza di un determinato valore della densità di corrente, diventa un termine non trascurabile. L'equazione è del tipo Nernst e dipende dalla temperatura, dalla densità di corrente e dalla corrente limite. Poiché si avrà il contributo a questo termine solo da parte dell'ossigeno, si farà riferimento al solo lato anodico e l'equazione può essere scritta in questo modo:

$$\eta_{diff} = \frac{R \cdot T_{op}}{\alpha_{an} \cdot n_e \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{i_L}{i_L - i} \right)$$

Il contributo del sovrapotenziale di diffusione è spesso trascurabile, in quanto il valore della densità di corrente limite, in letteratura, è preso pari a 6.2 [A/cm^2], valore molto più grande rispetto alla densità di corrente a cui lavora un elettrolizzatore AEL.

Essendo presente una soluzione acquosa di una base forte, si è supposto che l'elettrolita sciolto in soluzione trasporti la carica creata dalla reazione di elettrolisi. Inoltre, si è considerata che l'effettiva conduttività dell'elettrolita dipenda dalla frazione di gas all'interno del liquido mediante la correlazione di Bruggeman (Le Bideau et al., 2020):

$$\sigma_{l,eff} = (1 - \varepsilon_d)^{3/2} * \sigma_l$$

Dove $\sigma_{l,eff}$ è la conduttività effettiva dell'elettrolita, ε_d è la frazione del gas all'interno del liquido e σ_l è la conduttività dell'elettrolita considerando solo la fase acquosa. Si è anche considerata l'effettiva densità di corrente scambiata in funzione sempre della frazione di gas presente all'interno del liquido secondo la relazione:

$$i_{0,eff} = (1 - \varepsilon_d) * i_0$$

Dove ε_d è la frazione di gas presente all'interno della fase liquida e i_0 è la densità di corrente scambiata in presenza della sola fase liquida.

Una volta definiti i bilanci di materia e le relazioni elettrochimiche per quanto riguarda la reazione di elettrolisi, si è passati a descrivere le relazioni fisiche per descrivere il comportamento fluidodinamico dei fluidi all'interno della cella. Si è visto che il modello di Eulero-Eulero è adatto a descrivere un sistema di dimensioni piccole, con portate di fluidi ridotte e a velocità relativamente basse, riuscendo a descrivere in maniera accurata l'evoluzione del gas prodotto all'interno della cella. Infatti, durante l'elettrolisi dell'acqua

all'interno della cella, si viene a creare, sugli elettrodi, un sottile strato di gas che aumenta di spessore con il passare del tempo ed è più grande all'uscita della cella come si può vedere in figura sottostante (Wang et al.,2013).

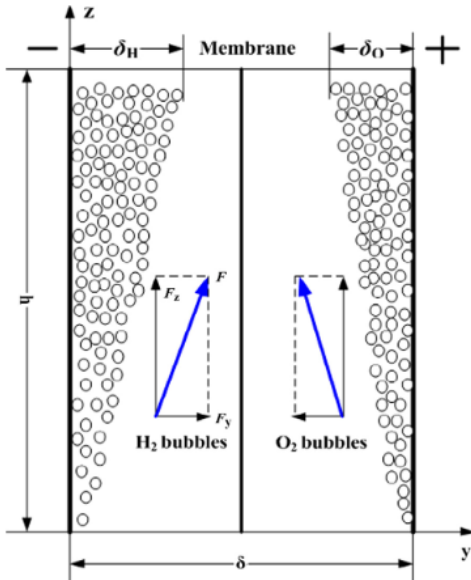


Fig. 15 – Evoluzione del gas all'interno della cella e ricoprimento degli elettrodi da parte delle bolle prodotte.

Per avere un'elettrolisi efficace, questo gas prodotto (rispettivamente idrogeno sul catodo e ossigeno sull'anodo) deve essere rimosso in tempo per aumentare l'area superficiale disponibile alla reazione, in quanto le bolle disturberebbero la distribuzione di corrente e isolerebbero i siti attivi. Questo fenomeno deve essere considerato nel calcolo della densità di corrente, che sarà funzione non solo della corrente e dell'area superficiale ma anche del numero di siti attivi all'interfaccia. La formula della densità di corrente corretta sarà:

$$i_{\theta} = \frac{i}{A \cdot (1-\theta)}$$

Dove θ è l'indice di ricoprimento superficiale da parte delle bolle che varia tra 0 e 1. Una volta considerata l'evoluzione del gas all'interno del modello si procede all'inserimento delle equazioni fluidodinamiche. Infatti, questo modello è utilizzato per risolvere:

- Il vettore velocità sia per il liquido che per il gas
- La frazione di gas all'interno del liquido

Il set di equazioni fluidodinamiche utilizzate per descrivere questo sistema è rappresentato dalle seguenti equazioni per la fase dispersa:

$$\frac{\partial \epsilon_g \rho_g}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_g \cdot \rho_g \vec{V}_g) = S_g$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_g \cdot \rho_g \vec{V}_g) + \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_g \cdot \rho_g \vec{V}_g \vec{V}_g) = -\epsilon_g \vec{\nabla} p + \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_g \tau) + \epsilon_g \rho_g \vec{g} - \vec{F}$$

dove ϵ_g è la frazione della fase gassosa, ρ_g è la densità in $[\text{kg}/\text{m}^3]$, V_g è la velocità della fase dispersa in $[\text{m}/\text{s}]$, S_g è il termine di generazione del gas in prossimità dell'elettrodo considerato espresso in $[\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{s}]$, p è la pressione in $[\text{Pa}]$, τ è il tensore dello stress in $[\text{Pa}]$, g è l'accelerazione di gravità in $[\text{m}/\text{s}^2]$, \vec{F} è il termine di scambio di forze interfacciale espresso in $[\text{N}/\text{m}^3]$. Le equazioni per la fase continua invece sono:

$$\frac{\partial \epsilon_l \rho_l}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_l \cdot \rho_l \vec{V}_l) = S_g$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_l \cdot \rho_l \vec{V}_l) + \vec{\nabla} \cdot (\varepsilon_l \cdot \rho_l \vec{V}_l \vec{V}_l) = -\varepsilon_l \vec{\nabla} p + \vec{\nabla} \cdot (\varepsilon_l \tau) + \varepsilon_l \rho \vec{g} + \vec{F}$$

Il tensore dello stress ha equazione per la fase dispersa e continua rispettivamente:

$$\tau = \mu_g [(\nabla \vec{V}_g + \nabla \vec{V}_g^T) - \frac{2}{3} \vec{\nabla} \cdot \vec{V}_g \mathbf{I}]$$

$$\tau = \mu_l [(\nabla \vec{V}_l + \nabla \vec{V}_l^T) - \frac{2}{3} \vec{\nabla} \cdot \vec{V}_l \mathbf{I}]$$

dove μ_g e μ_l sono la viscosità della fase gassosa e della fase liquida, espresse in [Pa*s] e \mathbf{I} è il tensore unitario.

Il termine di scambio di forze interfacciale \vec{F} è rappresentato dalla somma di tre contributi:

$$\vec{F} = \vec{F}_D + \vec{F}_L + \vec{F}_{BD}$$

\vec{F}_D è la forza di trascinamento verso il basso o 'drag force' rappresentato dall'equazione:

$$\vec{F}_D = -\frac{3}{4} \cdot \varepsilon_g \cdot \rho \cdot \frac{C_D}{d_b} \cdot |U_r| U_r$$

dove C_D è il coefficiente della 'drag force' empirico, d_b è il diametro delle bolle di gas che si formano espresso in [mm], U_r è la differenza di velocità tra la fase dispersa e la fase continua e ρ è la densità della miscela. Il

secondo termine, \vec{F}_L , è la forza di spinta verso l'alto o 'lift force' di equazione:

$$\vec{F}_L = -\varepsilon_g \cdot \rho \cdot C_L \cdot |U_r| \text{rot}(\vec{V}_l)$$

dove C_L è il coefficiente della 'lift force' empirico, e $\text{rot}(\vec{V}_l)$ è il rotore del campo di velocità della fase liquida.

L'ultimo contributo rappresentato dalla forza di dispersione delle bolle, \vec{F}_{BD} , ha la seguente equazione:

$$\vec{F}_{BD} = -\varepsilon_g \cdot \rho \cdot \frac{K_g}{d_b} \cdot |U_r| \vec{\nabla} \varepsilon_g$$

dove K_g è un termine empirico valutato secondo l'equazione:

$$\frac{K_g}{V_G H_{electr}} = 0.197 \text{Re}_G^{0.108} + 0.5 r^{*0.124} + 0.668 h^{*-0.408} + 0.000323 \text{Fr}_g^{0.661} + 0.375$$

$$\text{Re}_G = \frac{\rho_l V_g H_{electr}}{\mu_l}$$

$$\text{Fr}_g = \sqrt{\frac{V_g^2}{g H_{electr}}}$$

$$r^* = \frac{d}{2H}$$

$$h^* = \frac{y}{H_{electr}}$$

dove Re_G è il numero di Reynolds della fase dispersa, Fr_g è il numero di Froude, r^* e h^* sono rispettivamente il raggio delle bolle adimensionale e l'altezza della cella adimensionale. Il termine \vec{F}_{BD} è stato aggiunto per rappresentare al meglio le interazioni tra le bolle, che aumentano all'aumentare della produzione della fase gassosa. Una volta scritte le equazioni bisogna scrivere le condizioni al contorno per il sistema considerato. La coordinata y è compresa tra il valore nullo e l'altezza della cella (che è uguale a quella dell'elettrodo) mentre la coordinata x è compresa tra il valore nullo e la lunghezza della cella e rappresenta la distanza tra gli elettrodi (nei calcoli si è considerata la presenza del setto separatore).

Per definire le condizioni al contorno del sistema, si sono considerati prima gli ingressi dei due compartimenti della cella dove la velocità lungo l'asse X è stata considerata nulla mentre la velocità lungo l'asse Y è stata considerata pari a un valore iniziale per entrambe le fasi. La frazione della fase dispersa all'ingresso è stata considerata ovviamente nulla. Il termine della pressione è stato considerato inizialmente decrescente lungo

la cella e pari a $-\rho \cdot g \cdot (y - H_{electr})$ dove H_{electr} è l'altezza dell'elettrodo misurata in [cm]. Le condizioni al contorno sull'uscita sono sulla pressione che è stata considerata nulla al tempo zero. Per quanto riguarda le condizioni al contorno sugli elettrodi è stato considerato un termine di portata superficiale di liquido e di gas rispettivamente consumati e prodotti in prossimità degli elettrodi espresso dalle seguenti equazioni al contorno:

$$\begin{aligned} (\varepsilon_l \cdot \rho_l) \vec{V}_l &= -\dot{m}_l \vec{n} \\ \rho_g \varepsilon_g \vec{V}_g \cdot \vec{n} &= -\dot{m}_g \end{aligned}$$

dove \dot{m}_l e \dot{m}_g sono rispettivamente il flusso di massa della fase continua verso l'interno e il flusso di massa della fase dispersa verso l'interno espresso in [kg/m²s]. Al tempo zero sono state considerate nulle. Per quanto riguarda il setto separatore, le condizioni al contorno sono il passaggio nullo della dispersa attraverso il setto, mentre la fase continua, rappresentata dagli ioni OH⁻ prodotti in seguito alla reazione di elettrolisi, passa attraverso il setto separatore. Le equazioni al contorno del setto separatore sono rispettivamente:

$$\begin{aligned} (\varepsilon_l \cdot \rho_l) \vec{V}_l &= -\dot{m}_l \vec{n} \\ E_g \vec{V}_g \cdot \vec{n} &= 0 \\ \vec{V}_g &= 0 \end{aligned}$$

Al tempo zero, ovviamente non c'è passaggio degli ioni OH⁻ attraverso il setto e la portata sarà nulla. I parametri della cella dell'impianto ENEA sono riportati nella seguente tabella e implementati all'interno del modello:

Pressione operativa (bar)	12
Temperatura operativa (°C)	60
Potenza alimentata (kW)	20
Numero celle	80
Distanza elettrodo-setto (mm)	1.25
Spessore setto (mm)	0.5
Altezza elettrodo (cm)	20
Area attiva elettrodo della singola cella (m ²)	0.04

Tab. 4 - Principali caratteristiche della cella dell'elettrolizzatore AEL di ENEA.

4.2.3 Risultati ottenuti

Il modello è stato quindi fatto girare considerando due situazioni all'interno della cella: senza e con evoluzione del gas all'interno della cella. Nell'analisi successiva è stato considerato solo il secondo caso, in quanto molto più vicino alla situazione reale. La simulazione è stata portata avanti per un tempo limitato e pari a otto minuti, sia perché è un tempo sufficiente affinché la cella raggiunga le condizioni di densità di corrente e potenziale di cella a cui di solito un elettrolizzatore alcalino lavora, sia perché tempi sempre più lunghi necessitano di un costo computazionale sempre più grande. In figura sottostante sono riportati la densità di corrente in funzione del potenziale della cella nel tempo.

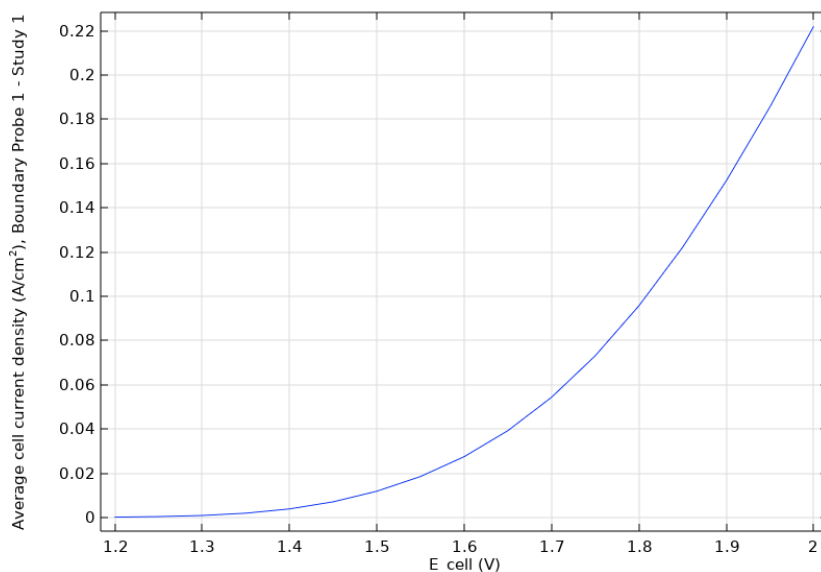


Fig. 16 -Densità di corrente media in funzione del potenziale della cella nell'intervallo di tempo considerato.

Come riferimento iniziale è stato preso un potenziale di 1.2 [V] (Xiang et al.,2016). Come si può vedere dalla figura 16, il potenziale e la densità di corrente media nell'intervallo di tempo considerato rispecchiano gli standard a cui un elettrolizzatore alcalino lavora (Xiang et al.,2016). Successivamente si è passati a valutare la produzione di gas all'interno della cella elettrolitica simulata (figura 17).

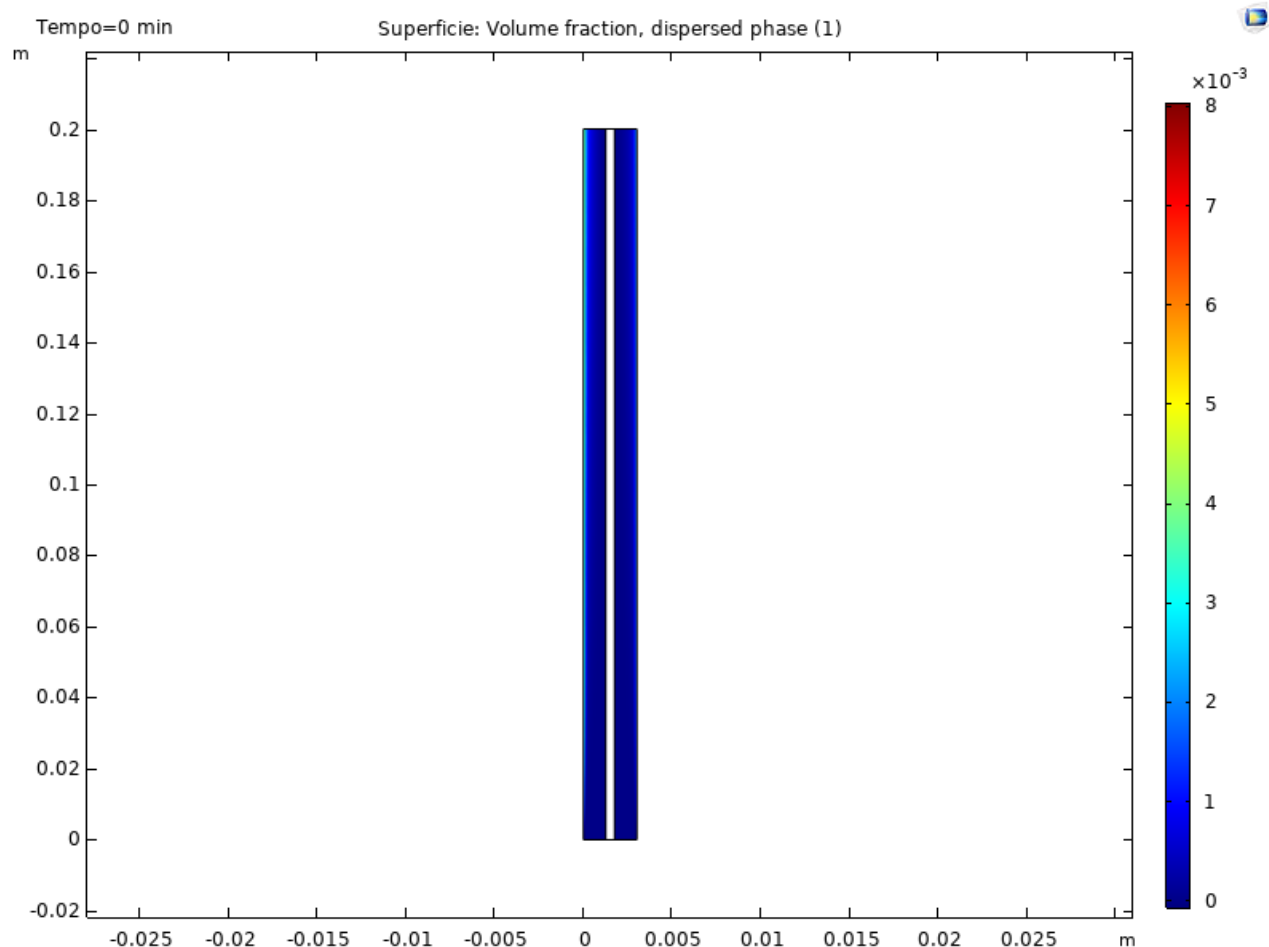


Fig. 17 - Modello 2D della cella elettrolitica AEL considerata al tempo iniziale.

Inizializzando il modello e raccogliendo i dati per l'intervallo di tempo considerato, si ricava l'andamento lungo la cella e nel tempo della fase dispersa sia nel lato catodico che anodico. Per meglio comprendere quello che succede all'interno della cella, sono state riportate in figura 18 una serie di time steps (frazione volumetrica fasi gassose) della cella a intervalli di tempo di 1 minuto ciascuna.

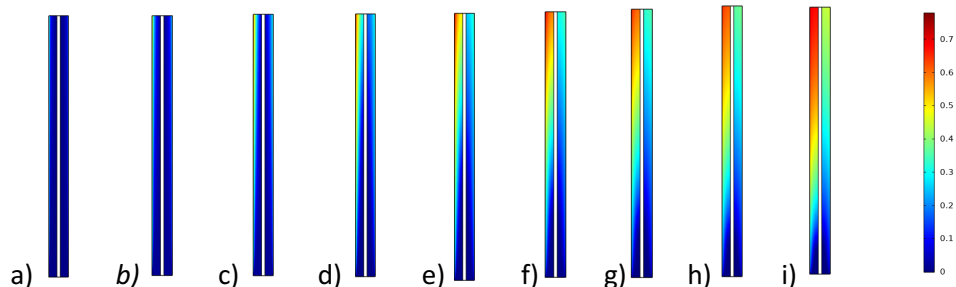


Fig. 18 - Frazione volumetrica della fase dispersa all'interno della cella elettrolitica per diversi tempi con intervallo di tempo pari a un minuto (da 1 a) a 8 minuti i)).

Si può notare dalla simulazione come una parte della cella non sia sfruttata adeguatamente ai fini della reazione di elettrolisi; infatti, quasi tutta la reazione avviene principalmente superata la metà dell'altezza della cella. Inoltre, si produce più idrogeno nel lato catodico che ossigeno nel lato anodico. Si è inoltre valutata come varia la pressione lungo la cella e si è visto che non ci sono significativi cambiamenti, affermando così che la pressione all'interno della cella rimane costante. Per valutare la conversione dell'acqua in idrogeno e successivamente poterla confrontare con il rendimento dell'impianto pilota reale, si è presa in considerazione la situazione della cella elettrolitica al tempo finale. Poiché la conversione varia sia lungo l'altezza che lungo la larghezza della cella, si è deciso di suddividere il solo lato catodico in parti uguali e pari a un decimo dell'altezza totale di e trascurare la variazione lungo l'asse delle ascisse, considerando solo il valore nel punto medio del lato catodico. Sommando il rendimento delle varie sezioni e dividendo il valore ottenuto per il loro numero, si è potuto trovare il rendimento di conversione approssimativo della cella dopo otto minuti e pari a 72.52%, valore al di sotto del rendimento della cella reale dell'impianto pilota pari a 94.71% (figura 19).

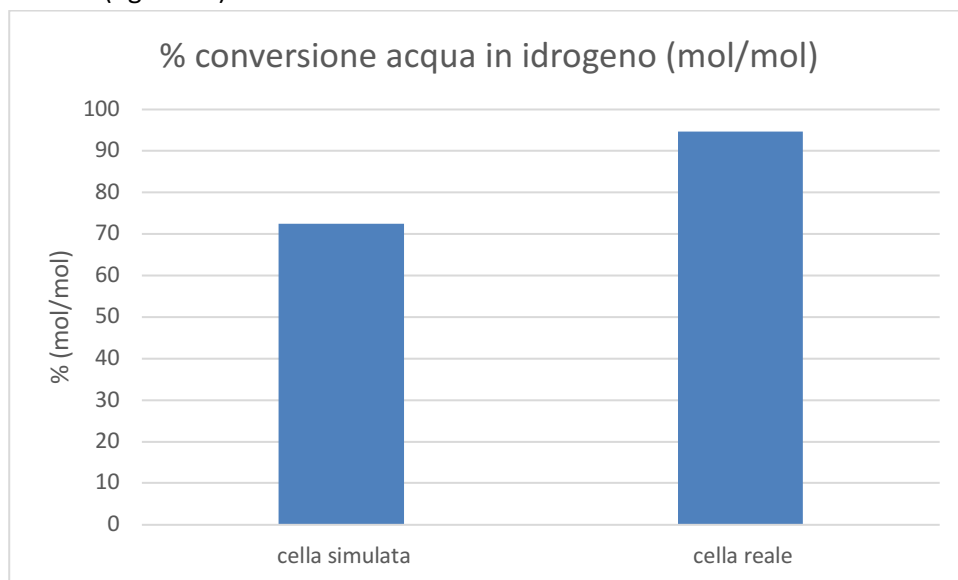


Fig. 19 - Confronto tra la percentuale di conversione dell'acqua in idrogeno tra la cella simulata e quella reale.

Ovviamente non essendo un valore uguale a quello reale, non si può dire che il modello simuli in maniera perfetta il suo corrispettivo reale ma si ottiene lo stesso una buona approssimazione anche con un modello matematico semplificato.

4.2.4 Analisi di sensibilità

Infine, è stata valutata l'influenza della variazione della velocità di ingresso dell'acqua, temperatura e pressione operativa sulla conversione dell'acqua in idrogeno. Si è preso in considerazione solo il tempo finale per confrontare i risultati ottenuti.

- Variazione della velocità in ingresso

I valori della velocità di ingresso dell'acqua sono stati presi pari a 0.05, 0.08, 0.1 e 0.12 [m/s] ed è stata valutata la variazione della frazione molare di idrogeno all'interno della cella. In figura sottostante, sono state riportate le simulazioni a questi diversi valori di velocità per un valore di temperatura e pressione costante e pari a 60 [°C] e 12 [atm].

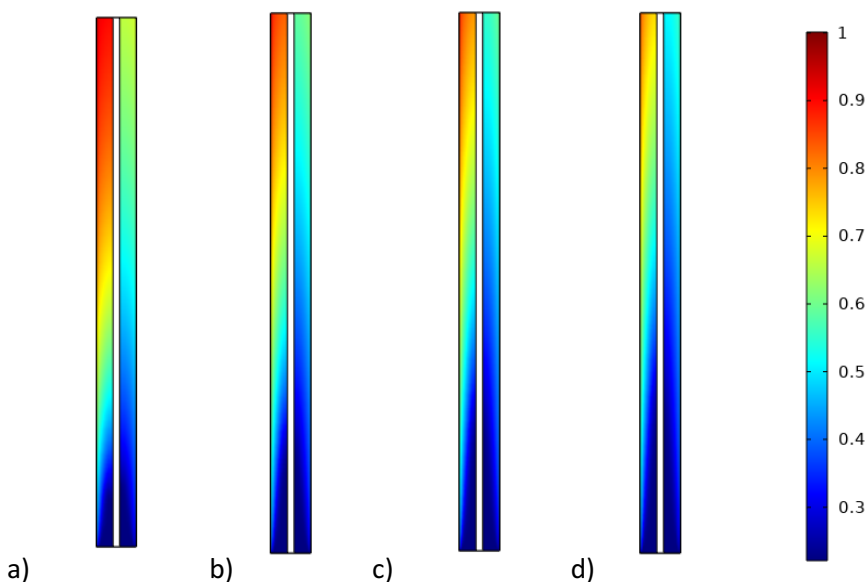


Fig. 20 - Valore della frazione molare dei gas all'interno della cella a diverse velocità di ingresso dell'acqua: a) velocità pari a 0.05 [m/s], b) velocità pari a 0.08 [m/s], c) velocità pari a 0.1 [m/s] e d) velocità pari a 0.12 [m/s]

Dalla figura si può vedere come la velocità dell'acqua in ingresso alla cella, e quindi la portata, influisce notevolmente sulla resa in idrogeno. All'aumentare della portata di acqua, la conversione diminuisce, in quanto, poiché entra molto più reagente all'interno della cella, esso non fa in tempo a reagire in maniera adeguata, abbassando notevolmente la portata di idrogeno uscente e quindi il rendimento complessivo della cella (Lee et al.,2020). Ovviamente, esiste anche un limite inferiore: più la velocità diminuisce più il rendimento diminuisce poiché entra poco reagente, fino a raggiungere lo zero a una velocità nulla. Il modello, infatti, non trova nessuna soluzione per velocità inferiori/uguale a 0.4 [m/s] e per questo l'ottimo di velocità è compreso a una velocità di ingresso del reagente intorno a 0.5 [m/s]. Di seguito, in figura sottostante sono riportati i valori del rendimento di conversione dell'acqua in idrogeno per i casi considerati, calcolati con lo stesso metodo usato nel paragrafo precedente.

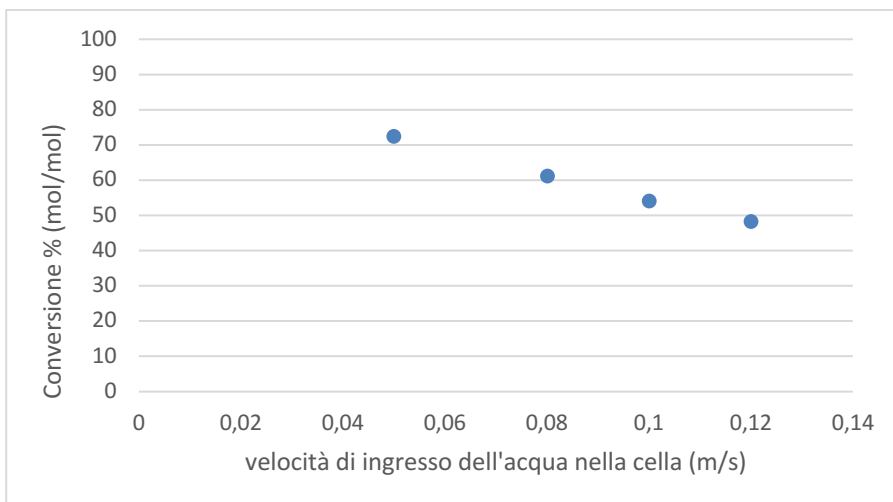


Fig. 21 - Variazione della conversione in funzione della velocità.

- Variazione della temperatura operativa

Si è deciso di effettuare poi uno studio di sensibilità variando la temperatura operativa mantenendo gli altri parametri fissi e pari a quelli scelti inizialmente. Le temperature scelte sono state prese pari a 50, 60 e 70 [°C]. In figura sottostante sono stati riportati i risultati delle simulazioni al tempo finale.

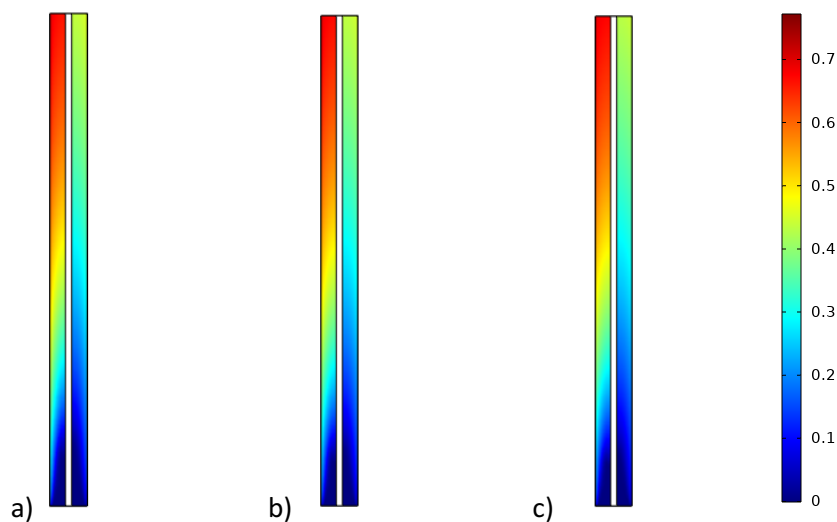


Fig. 22 - Variazione della frazione molare dell'idrogeno e dell'ossigeno all'interno della cella a diverse temperature operative: a) 50 [°C], b) 60 [°C] e c) 70 [°C].

È stato poi calcolata la conversione media lungo la cella alle diverse temperature e i valori sono stati graficati in figura 23.

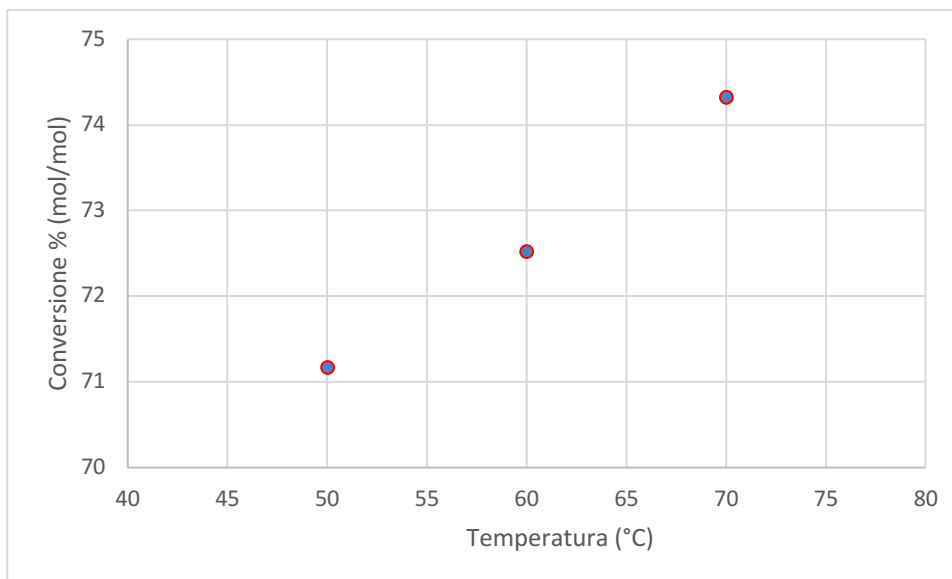


Fig. 23 - Conversione percentuale in funzione della temperatura all'interno della cella.

La conversione percentuale aumenta, seppur non di molto, all'aumentare della temperatura. Questo risultato è spiegato dal fatto che la reazione è favorita termodinamicamente da una temperatura più alta, il voltaggio richiesto alla cella per produrre lo stesso quantitativo di idrogeno si riduce e la conduttività della soluzione alcalina aumenta (Licona Buelvas et al.,2014). L'aumento della temperatura all'interno della cella però, come abbiamo visto in precedenza nel capitolo precedente, influisce negativamente sulla durata di vita dell'elettrolizzatore.

- Variazione della pressione operativa

Infine, si è valutata l'influenza della pressione sulla conversione lasciando invariati gli altri parametri operativi. Le pressioni scelte sono pari a 10, 12 e 15 [atm]. In figura sottostante sono riportate le simulazioni al tempo finale.

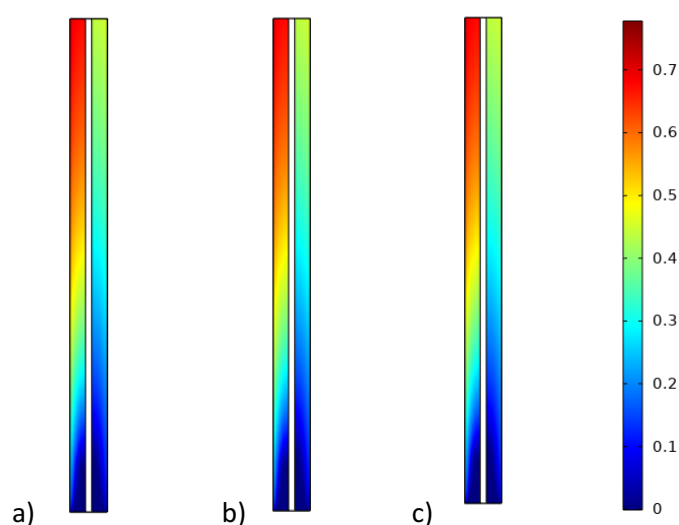


Fig. 24 - Variazione della frazione molare di gas all'interno della cella a diverse pressioni operative: a) 10 [atm], b) 12 [atm] e c) 15 [atm].

È stata poi calcolata la conversione media lungo la cella alle diverse pressioni e i valori sono stati graficati in figura 25.

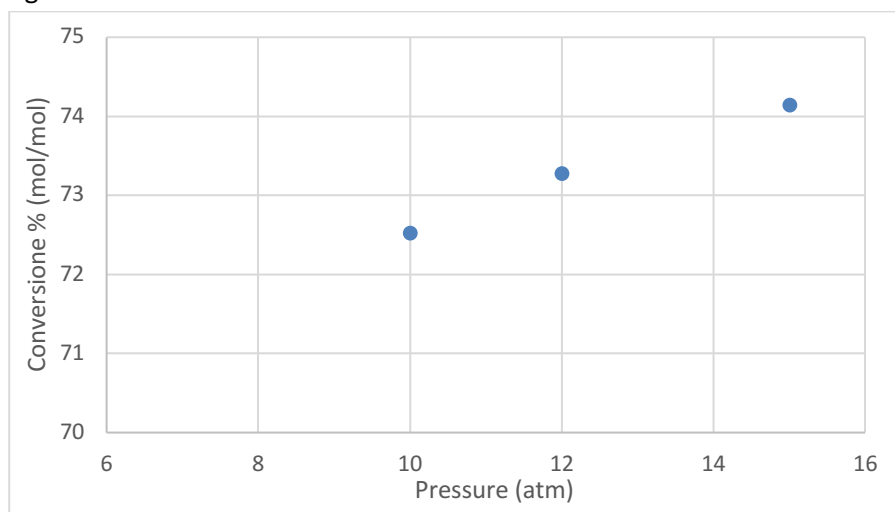


Fig. 25 - Conversione percentuale in funzione della pressione all'interno della cella.

Anche in questo caso, la conversione percentuale aumenta di poco all'aumentare della pressione in cella, in questo range considerato. Questo risultato è spiegato dal fatto che all'aumentare della pressione, aumenta la frazione di idrogeno in cella poiché l'acqua presente come vapore saturo diminuisce all'aumentare della pressione (Jang et al.,2021). L'analisi di sensibilità ci porta a dire che i parametri operativi ottimali delle condizioni operative devono essere scelti in base ai materiali e al tipo di elettrolizzatore utilizzato, portando ad avere un giusto compromesso tra rendimento in idrogeno e durata di vita dell'apparecchio.

5 Conclusioni

Lo studio della produzione di idrogeno verde mediante elettrolisi dell'acqua e l'ottimizzazione di processo è una delle azioni necessarie per la riduzione delle emissioni di gas serra nel settore energetico. Si conferma l'importanza e la necessità di investire su fonti alternative per la produzione di idrogeno al fine di raggiungere l'obiettivo Europeo della decarbonizzazione industriale e delle 'zero emissioni di CO2' entro il 2050. Si è visto come i software utilizzati aiutino in maniera efficace e il più verosimilmente possibile a simulare e studiare in dettaglio i processi considerati, aiutando soprattutto il lavoro di R&D sugli elettrolizzatori esistenti a livello di impianto pilota, con la possibilità, in futuro, di estenderli anche agli impianti reali di grandi dimensioni. Si è potuto analizzare, attraverso un modello matematico e i dati tecnici della cella, la variazione della conversione dell'idrogeno nel tempo a diverse temperature, pressioni e velocità di ingresso dell'acqua nella cella. Il modello utilizzato è stato confrontato in termini di rendimento di conversione dell'acqua in idrogeno con quello dell'elettrolizzatore reale dell'impianto pilota ottenendo dei valori simili, così da confermare la sua validità.

In sintesi, l'analisi di sensibilità del modello ha mostrato come la velocità dell'acqua in ingresso alla cella, e quindi la portata, influisce notevolmente sulla resa in idrogeno. All'aumentare della portata di acqua, la conversione diminuisce, in quanto, poiché entra molto più reagente all'interno della cella, esso non fa in tempo a reagire in maniera adeguata, abbassando notevolmente la portata di idrogeno uscente e quindi il rendimento complessivo della cella. Lo studio ha permesso di individuare un limite inferiore per questo parametro (0.4 m/s). Si è visto poi come la conversione percentuale aumenta, seppur non di molto, all'aumentare della temperatura. Questo risultato è spiegato dal fatto che la reazione è favorita termodinamicamente da una temperatura più alta, il voltaggio richiesto alla cella per produrre lo stesso

quantitativo di idrogeno si riduce e la conduttività della soluzione alcalina aumenta. La pressione operativa infine ha mostrato una influenza minore rispetto a quella degli altri parametri operativi analizzati.

6 Riferimenti bibliografici

- Abdin, Z., Webb, C. J., & Gray, E. M. A. (2017). Modelling and simulation of an alkaline electrolyser cell. *Energy*, 138, 316–331.
- Adelung et al. (2018). Flexible combined production of power, heat and transport fuels from renewable energy sources
- Albrecht, U., Altmann, M., Zerhusen, J., & Raksha, T. (n.d.). The Impact of the Oil Price on EU Energy Prices Regionalisation of EU energy policies View project. Retrieved from www.greeneconet.eu
- Aquigeh, I. N., Ayissi, M. Z., & Bitondo, D. (2021). Multiphysical Models for Hydrogen Production Using NaOH and Stainless-Steel Electrodes in Alkaline Electrolysis Cell. *Journal of Combustion*, 2021.
- Aryandi Gunawan, T., Singlitico, A., Blount, P., Carton, J. G., & Monaghan, R. F. (2012). Towards techno-economic evaluation of renewable hydrogen production from wind curtailment and injection into the Irish gas network. POLAND.
- Bertuccioli et al. (2014). Study on development of water electrolysis in the EU Final Report. Retrieved from www.e4tech.com
- Bessarabov et al. (2016). PEM Electrolysis for Hydrogen Production Principles and Applications.
- Bodner, M., Hofer, A., & Hacker, V. (2015). H2 generation from alkaline electrolyzer. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 4.
- Bogdanov, D., Ram, M., Aghahosseini, A., Gulagi, A., Oyewo, A. S., Child, M., ... Breyer, C. (2021a). Low-cost renewable electricity as the key driver of the global energy transition towards sustainability. *Energy*, 227.
- Botsis V. (2019). Development of a Stationary and a Preliminary Dynamic Model for Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolyzer.
- Brauns, J., & Turek, T. (2020). Alkaline water electrolysis powered by renewable energy: A review. *Processes*, Vol. 8. MDPI AG.
- Broom D. (2020). The rapid fall in costs of renewable energy.
- Carlos Navas. (2017). Development of Business Cases for Fuel Cells and Hydrogen Applications for Regions and Cities.
- Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J., & Stolten, D. (2013, April 22). A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, pp. 4901–4934.
- Christensen, A., & Co, A. (2020). Assessment of Hydrogen Production Costs from Electrolysis: United States and Europe.
- Cihlar et al. (2020). Hydrogen generation in Europe.
- Colbertaldo P, Aláez S L G, Campanari S. (2017). Zero-dimensional dynamic modeling of PEM electrolyzers. *Energy Procedia*; 1468–1473.
- David, M., Ocampo-Martínez, C., & Sánchez-Peña, R. (2019, June 1). Advances in alkaline water electrolyzers: A review. *Journal of Energy Storage*, Vol. 23, pp. 392–403. Elsevier Ltd.
- Degiorgis, L., Santarelli, M., & Calì, M. (2007). Hydrogen from renewable energy: A pilot plant for thermal production and mobility. *Journal of Power Sources*, 171, 237–246.
- GSE (2021). Rapporto statistico del 2019 sull'energia da fonti rinnovabili in Italia nei settori: elettrico, termico e trasporti
- Hernández, C., Barraza, R., Saez, A., Ibarra, M., & Estay, D. (2020). Potential map for the installation of concentrated solar power towers in Chile. *Energies*, 13.
- International Renewable Energy Agency, T. (2020). GREEN HYDROGEN COST REDUCTION SCALING UP ELECTROLYSERS TO MEET THE 1.5°C CLIMATE GOAL.
- Irena. (2021). Renewable Power Generation Costs 2020.

- Ito H, Maeda T, Nakano A and Takenaka H. (2011). Properties of Nafion membranes under PEM water electrolysis conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, (17),;10527-10540.
- James et al., (2014). *Techno-economic Analysis of PEM Electrolysis for Hydrogen Production*. NREL, Golden, Colorado.
- Jang, D., Cho, H. S., & Kang, S. (2021). Numerical modeling and analysis of the effect of pressure on the performance of an alkaline water electrolysis system. *Applied Energy*, 287.
- Jiang, T. (n.d.). *Development of Alkaline Electrolyzer Electrodes and Their Characterization in Overall Water Splitting*. Retrieved from <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03270903>
- Jovan, D. J., & Dolanc, G. (2020). Can green hydrogen production be economically viable under current market conditions. *Energies*, 13.
- Kakoulaki et al. (2021). Green hydrogen in Europe – A regional assessment: Substituting existing production with electrolysis powered by renewables. *Energy Conversion and Management*, 228.
- Lamy, C., & Millet, P. (2020). A critical review on the definitions used to calculate the energy efficiency coefficients of water electrolysis cells working under near ambient temperature conditions. *Journal of Power Sources*, Vol. 447. Elsevier B.V.
- Lazard Financial Advisory and Asset Management. (2021). *Lazard’s Levelized Cost of Hydrogen Analysis- Executive Summary Overview of Analysis*.
- Le Bideau, D., Mandin, P., Benbouzid, M., Kim, M., Sellier, M., Ganci, F., & Inguanta, R. (2020). Eulerian two-fluid model of alkaline water electrolysis for hydrogen production. *Energies*, 13.
- Lee, Jaeseung, Alam, A., & Ju, H. (2021). Multidimensional and transient modeling of an alkaline water electrolysis cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 13678–13690.
- Mathiesen, B. V., Ridjan, I., Connolly, D., Nielsen, M. P., Vang, P., Mogens, H., ... Publisher, E. (2013). *Technology data for high temperature solid oxide electrolyser cells, alkali and PEM electrolyzers*.
- Mazloomi, S. K., & Sulaiman, N. (2012, August). Influencing factors of water electrolysis electrical efficiency. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 16, pp. 4257–4263.
- Noussan, M., Raimondi, P. P., Scita, R., & Hafner, M. (2021, January 1). The role of green and blue hydrogen in the energy transition—a technological and geopolitical perspective. *Sustainability (Switzerland)*, Vol. 13, pp. 1–26. MDPI AG.
- Office of Energy Efficiency & Renewable Energy. (2020). *Today’s Topic: Analysis of Advanced H2 Production & Delivery Pathways*.
- Olivier et al. (2016). *Modelling, simulation and analysis of a PEM electrolysis system*.
- Osman, A. I., Mehta, N., Elgarahy, A. M., Hefny, M., Al-Hinai, A., Al-Muhtaseb, A. H., & Rooney, D. W. (2021). Hydrogen production, storage, utilisation and environmental impacts: a review. *Environmental Chemistry Letters*. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH.
- Renewable Energy Agency, I. (2012). *RENEWABLE ENERGY TECHNOLOGIES: COST ANALYSIS SERIES Concentrating Solar Power Volume 1: Power Sector Issue 2/5 Acknowledgement*. Retrieved from www.irena.org/Publications
- Rodríguez, J., & Amores, E. (2020). Cfd modeling and experimental validation of an alkaline water electrolysis cell for hydrogen production. *Processes*, 8, 1–17.
- Ruth, M., Mayyas, A., & Mann, M. (2017). *CEMAC-Clean Energy Manufacturing Analysis Center Manufacturing Competitiveness Analysis for PEM and Alkaline Water Electrolysis Systems Fuel Cell Seminar and Energy Expo CEMAC-Clean Energy Manufacturing Analysis Center 2*.
- Schnuelle, C., Wassermann, T., Fuhlaender, D., & Zondervan, E. (2020). Dynamic hydrogen production from PV & wind direct electricity supply – Modeling and techno-economic assessment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 29938–29952.
- Shiva Kumar, S., & Himabindu, V. (2019). Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. *Materials Science for Energy Technologies*, 2, 442–454.
- Speckmann, F. W., Bintz, S., & Birke, K. P. (2019). Influence of rectifiers on the energy demand and gas quality of alkaline electrolysis systems in dynamic operation. *Applied Energy*, 250, 855–863.

- Vickers, J., Peterson, D., Randolph, K., Irwin, L., Desantis, D., Hamdan, M., ... Satyapal, S. (2000). DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record Title: Cost of Electrolytic Hydrogen Production with Existing Technology.
- Wang, M., Wang, Z., Gong, X., & Guo, Z. (2014). The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 29, pp. 573–588. Elsevier Ltd.
- Xiang, C., Papadantonakis, K. M., & Lewis, N. S. (2016). Principles and implementations of electrolysis systems for water splitting. *Materials Horizons*, 3, 169–173.
- Zeng, K., & Zhang, D. (2010, June). Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 36, pp. 307–326.

7 Appendice

CV gruppo di ricerca Prof. ing. Nicola Verdone e Dr. ing. Giorgio Vilardi

Il Prof. ing. Nicola Verdone (Professore Ordinario) si è laureato con lode in Ingegneria Chimica presso l'Università di Roma "La Sapienza" nel 1984. Dal 1985 al 1992 ha prestato servizio presso diverse aziende attive nel campo dell'industria della raffinazione e della produzione di energia, con responsabilità di controllo e ottimizzazione delle unità di processo di raffineria (Raffineria di Roma SpA), di definizione delle specifiche tecniche degli impianti di trattamento dei fumi di combustione (Enel) e di gestione e controllo strategico del settore energia (ENI).

Nel 1992 è entrato nel ruolo dei ricercatori universitari presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Roma "La Sapienza" afferendo al dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente. Dal 2019 ricopre il ruolo di Direttore del Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente.

È titolare del corso di Sistemi di controllo degli Impianti Chimici (9CFU), del corso di Progettazione degli Impianti Chimici II (6CFU) e del corso di Impianti di Trattamento degli Effluenti Gassosi (6CFU). È autore di oltre 80 pubblicazioni e brevetti nei settori della ricerca riguardanti principalmente la termovalorizzazione dei rifiuti solidi (meccanismi cinetici di formazione di diossine e furani, ottimizzazione del recupero di energia e sviluppo di processi innovativi per il trattamento degli effluenti gassosi) e la produzione di idrogeno e syngas mediante processi di pirolisi, gassificazione e reforming. Attualmente si occupa di intensificazione di processo mediante tecniche e modelli di fluidodinamica computazionale, analisi exergetica di impianti di potenza, di incenerimento e ossi-combustione e di cicli produttivi dell'industria chimica.

Il Dott. Ing. Giorgio Vilardi (Assegnista di ricerca) è dottore di ricerca in Ingegneria Chimica e Doctor Europaeus (titolo conseguito con Lode nel 2019), membro del Consiglio d'Area del corso di laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali presso l'Università di Roma La Sapienza dal 2020 in qualità di docente a contratto del corso Computer Aided Process Control (3 CFU) nel SSD ING-IND/25. Relatore e co-relatore di oltre 40 tesi di laurea magistrale in ingegneria Chimica, è inoltre cultore della materia in Progettazione degli Impianti Chimici II e Sistemi di Controllo degli Impianti Chimici. È abilitato a Professore Associato nel settore 09/D3 (Impianti e Processi Industriali Chimici) dal 2020. Ha lavorato presso l'Università di Granada nel 2018 e 2019 per circa 5 mesi nell'ambito del recupero di composti ad alto valore aggiunto da reflui, sviluppo di processi di trattamento rifiuti solidi e reflui industriali liquidi e intensificazione di processi di produzione di nano-catalizzatori, nel gruppo di ricerca del Prof. Antonio Martinez-Ferez. Ha collaborazioni scientifiche con l'Università di Marsiglia

(AIX), Granada (UGR), VietNam institute of Technology, Università Tecnica di Atene e Gdansk (Polonia).

Prima dell'inizio della carriera accademica ha lavorato per piccole società di ingegneria occupandosi della progettazione preliminare, controllo e manutenzione di macchine a fluido, principalmente compressori volumetrici e pompe centrifughi per diversi impianti meccanici e civili.

Autore di oltre 50 pubblicazioni scientifiche su rivista peer-review, con indice di Hirsch complessivo pari a 26 e oltre 1400 citazioni. Ha partecipato come relatore e invited speaker a oltre 10 congressi internazionali in tematiche appartenenti al settore dell'industria chimica di processo e trattamento reflui. Autore del testo per studenti "Macchine a fluido per l'industria di processo", disponibile gratuitamente online. Inoltre, è autore di 4 brevetti industriali, di cui 1 al 50% con UGR e 2 estesi in EU.

Membro del Comitato Editoriale delle riviste *Nanomaterials* (Sezione Nanofabrication and Nanomanufacturing) *Molecules* (Sezione Green Chemistry) ed *Energies* (Sezione Energy & Environment e Thermal Management), collabora con altre riviste nel settore del recupero di materia ed energia da rifiuti e scarti agro-alimentari, oltre che sul riutilizzo di energia per la produzione di idrogeno per elettrolisi nell'ambito del Power-to-Gas.

La sua tematica di ricerca principale è l'analisi exergo-economica di impianti di termovalorizzazione (ossi-combustione) di rifiuti solidi urbani e industriali (Waste to Energy e Waste to Gas) accoppiati a elettrolizzatori PEM e SOEC e della progettazione di processi e impianti di produzione a zero emissioni di gas serra e impianti evaporativi di recupero ZLD (Zero-Liquid-Discharge) con ricompressione meccanica dei vapori. Si occupa inoltre di intensificazione di processo per la produzione di nanoparticelle metalliche da impiegare come catalizzatori eterogenei in reattori catalitici a letto fisso per processi di trattamento effluenti liquidi e gassosi, nonché per la produzione di vettori energetici.