

UNIVERSITÀ della CALABRIA
Facoltà di Ingegneria
Dipartimento di Meccanica

Scuola di Dottorato “Pitagora” in Scienze Ingegneristiche
Dottorato di Ricerca in Ingegneria Meccanica XX Ciclo
Settore scientifico disciplinare: ING-IND/09

Tesi di Dottorato

Modellazione ed Analisi
Energetico - Ambientale di
Impianti Ibridi con
Celle a Combustibile a Carbonati Fusi

Coordinatore
Prof. Sergio Rizzuti

Supervisore
Prof.ssa Petronilla Fragiaco

Candidato
Ing. Giuseppe De Lorenzo

Dissertazione finale sottomessa per ottenere il titolo di Dottore di Ricerca in Ingegneria Meccanica
Anno Accademico 2007/2008

UNIVERSITÀ della CALABRIA
Facoltà di Ingegneria
Dipartimento di Meccanica

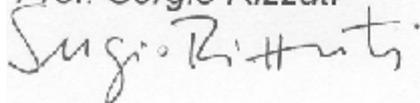
Scuola di Dottorato "Pitagora" in Scienze Ingegneristiche
Dottorato di Ricerca in Ingegneria Meccanica XX Ciclo
Settore scientifico disciplinare: ING-IND/09

Tesi di Dottorato

Modellazione ed Analisi
Energetico - Ambientale di
Impianti Ibridi con
Celle a Combustibile a Carbonati Fusi

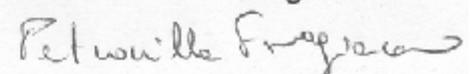
Coordinatore

Prof. Sergio Rizzuti



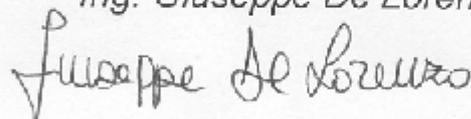
Supervisore

Prof.ssa Petronilla Fragiaco



Candidato

Ing. Giuseppe De Lorenzo



Dissertazione finale sottomessa per ottenere il titolo di Dottore di Ricerca in Ingegneria Meccanica

Anno Accademico 2007/2008

*Ma guardate l'idrogeno tacere nel mare
guardate l'ossigeno al suo fianco dormire:
soltanto una legge che io riesco a capire
ha potuto sposarli senza farli scoppiare.*

Un Chimico - Fabrizio De Andrè - 1971

*Ai miei cari genitori per avermi
sostenuto anche durante
quest'altro percorso*

PREFAZIONE

Il continuo aumento della popolazione mondiale, la progressiva industrializzazione e la naturale tendenza a raggiungere la stessa qualità di vita dei paesi industrializzati da parte di quelli in via di sviluppo sono le principali cause della crescita inarrestabile della domanda di energia e del contemporaneo aumento di emissioni di gas serra, prima fra tutte l'anidride carbonica. Il crescente interesse verso queste problematiche è testimoniato dalle diverse conferenze mondiali sui cambiamenti climatici e dalla effettiva entrata in vigore nel Febbraio 2005 del Protocollo di Kyoto.

Nella *Conferenza di Kyoto* del dicembre 1997 è stato definito il protocollo, che impegna i paesi firmatari¹ a ridurre complessivamente entro il 2012 le principali emissioni di gas climalteranti del 5,2% rispetto ai livelli del 1990, valore che è stato diversamente ripartito fra i vari paesi firmatari; in particolare l'Europa deve ridurre le emissioni dell'8%, l'Italia del 6,5%.

Soddisfare le esigenze energetiche dell'intera popolazione mondiale e al contempo cercare di ridurre il più possibile il livello di inquinamento ambientale, evitando così il rischio di disastrosi cambiamenti climatici, rappresentano la sfida tecnologica del nostro secolo. Alla ricerca applicata nel settore energetico viene quindi affidato il compito di rendere operativi e competitivi sistemi energetici a ciclo combinato, sistemi di cogenerazione e tecnologie che sfruttano le fonti rinnovabili; in altre parole bisogna perseguire l'aumento dell'efficienza e la diversificazione delle fonti.

L'attenzione sempre più elevata verso sistemi di produzione di energia da fonti rinnovabili e la riduzione della disponibilità di combustibili fossili, spingono la ricerca scientifica verso

¹ Antigua e Barbuda, Argentina, Armenia, Austria, Azerbaijan, Bahamas, Bangladesh, Barbados, Belgio, Benin, Bhutan, Bolivia, Botswana, Brasile, Bulgaria, Burundi, Cambogia, Camerun, Canada, Rep. Ceca, Cile, Cina, Cipro, Colombia, Cook, Corea del Sud, Costa Rica, Croazia, Cuba, Danimarca, Rep. Dominicana, Ecuador, Egitto, El Salvador, Estonia, Figi, Filippine, Finlandia, Francia, Gambia, Georgia, Germania, Ghana, Giamaica, Giappone, Gibuti, Giordania, Gran Bretagna, Grecia, Grenada, Guatemala, Guinea, Guinea Equatoriale, Guyana, Honduras, India, Indonesia, Irlanda, Islanda, Israele, Italia, Kazakistan, Kiribati, Kirghizistan, Laos, Lesotho, Lettonia, Liberia, Liechtenstein, Lituania, Lussemburgo, Malawi, Malaysia, Maldive, Mali, Malta, Marocco, Marshall, Mauritius, Messico, Micronesia, Moldavia, Monaco, Mongolia, Myanmar, Namibia, Nauru, Nicaragua, Niger, Niue, Norvegia.

sistemi sempre più efficienti; tra essi, stanno raccogliendo ampi consensi quelli con Celle a Combustibile.

Il lavoro di tesi di dottorato ha per oggetto le Celle a Combustibile a Carbonati Fusi (MCFC) ed inizia con una descrizione di tale tipologia di Celle a Combustibile e dei problemi ad esse connesse.

Le MCFC sono Celle a Combustibile ad alta temperatura e rispetto alle Celle a Combustibile a bassa temperatura esse presentano alcuni vantaggi:

- ♦ cinetiche di reazione più veloci che eliminano il bisogno di metalli preziosi come catalizzatori;
- ♦ maggiore flessibilità nell'uso dei combustibili, con possibilità di essere alimentate direttamente con metano o gas prodotti dalla gassificazione di carbone (syngas) e biomasse (biogas) o distillati leggeri senza stadio di riforma esterna del combustibile;
- ♦ possibilità di cogenerare a temperature di interesse industriale.

Questo lavoro di tesi di dottorato si incentra sulla formulazione di un modello a parametri concentrati e stazionario di una MCFC alimentata con tutte le tipologie di gas di alimentazione: metano, biogas e syngas. Il modello di simulazione della MCFC alimentata a metano è stato implementato in linguaggio Matlab ed è stato utilizzato per simulare il comportamento delle MCFC in impianti ibridi più complessi. In tali impianti le MCFC sono state accoppiate a turbogas o microturbine a gas (MTG) per la produzione di sola energia elettrica ed i gas di scarico di entrambe le tipologie di sistemi (MCFC e Turbogas o MTG) sono stati inviati ad un sistema di recupero del calore per la produzione di energia elettrica e/o per la produzione di vapore.

Nello studio di tali impianti ibridi sono state valutate le emissioni di anidride carbonica (CO_2) quale principale gas ad effetto serra e di gas inquinanti quali il monossido di carbonio (CO) e gli ossidi di azoto (NO_x).

Infine questo lavoro di tesi dottorato tratta l'approccio alla formulazione di un modello monodimensionale e stazionario per lo studio di una MCFC con configurazione parallela dei flussi (equicorrente e controcorrente).

INTRODUZIONE

I combustibili fossili: petrolio, carbone e gas naturale sono fonti non rinnovabili di energia in progressivo esaurimento.

Per valutare la durata delle riserve si può considerare il rapporto tra riserve accertate (quantità di combustibile contenuta nelle riserve esplorate e riconosciute come produttive) e il tasso di estrazione, che fornisce la durata in anni di tali riserve, se il tasso di utilizzo rimane invariato. A livello mondiale tale rapporto è, con i tassi di utilizzo attuali, di circa 42 anni per il petrolio, 66 anni per il gas naturale ed oltre 250 anni per il carbone [I.1-I.6]. Le stime sono relative alla disponibilità di risorse attualmente scoperte ed economicamente convenienti da estrarre. Nel momento in cui tali riserve saranno prossime all'esaurimento, il prezzo dell'energia aumenterà, e quindi verranno considerate anche altre riserve, come scisti bituminosi o giacimenti sottomarini a profondità elevate. Di contro però bisogna considerare che le stime mostrate non tengono conto del crescente fabbisogno energetico legato alla crescita demografica e all'evoluzione tecnologica dei paesi in via di sviluppo, perciò la durata effettiva delle riserve attuali potrebbe essere anche più basso.

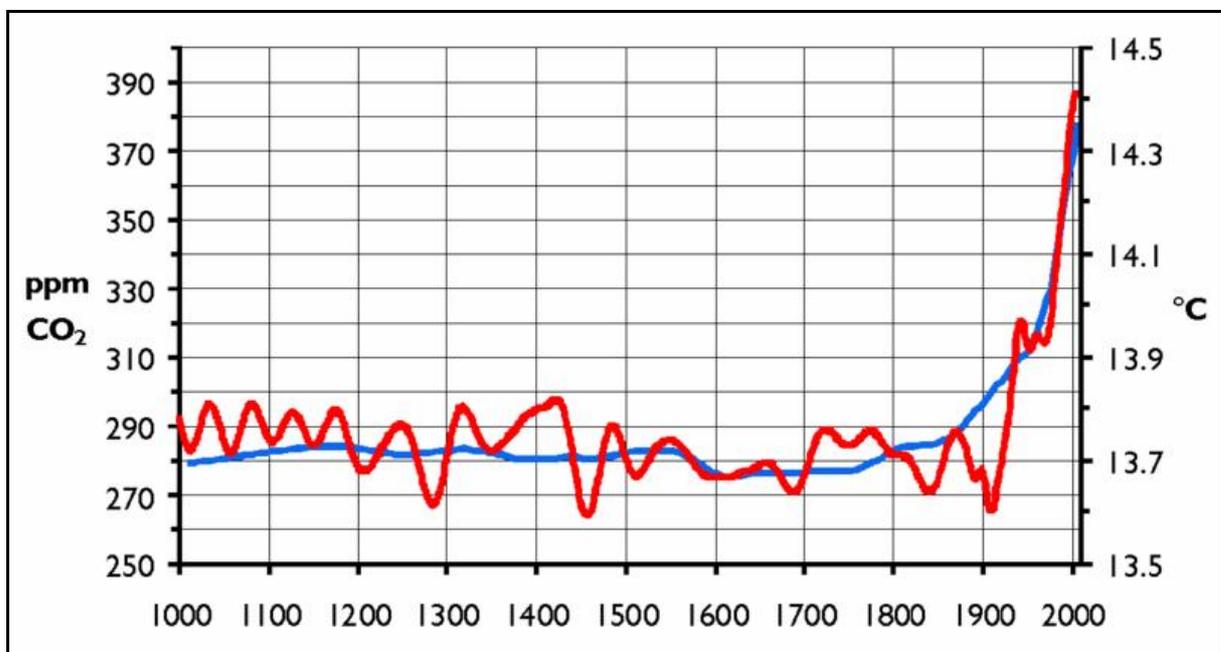


Figura 1: Concentrazioni atmosferiche di CO₂ e temperatura media globale della superficie terrestre, 1000 – 2000 [I.6]

La combustione delle fonti fossili per la produzione di energia ha prodotto un incremento della concentrazione del maggiore gas ad effetto serra, l'anidride carbonica (CO₂) nell'atmosfera terrestre correlabile con l'aumento della temperatura media globale della superficie terrestre, come si evince dalla Fig. 1 e quindi con effetti quali la desertificazione, lo scioglimento dei ghiacciai e l'aumento del livello del mare.

Il Comitato Intergovernativo sui Cambiamenti Climatici (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) ritiene che la temperatura media del pianeta sia aumentata di circa 0,6 °C dal 1861. Inoltre, sulla base delle tendenze attuali di emissione dei gas serra, vi è la stima di un ulteriore aumento della temperatura terrestre tra 1,4 °C e 5,8 °C nel periodo fra il 1990 e il 2100 [I.6]. Il conseguente cambiamento climatico comporterà delle implicazioni estremamente significative a carico della salute dell'uomo e dell'integrità dell'ambiente. Il clima infatti influenza fortemente l'agricoltura, la disponibilità delle acque, la biodiversità, la richiesta dell'energia (ad esempio per il riscaldamento o il raffreddamento) e la stessa economia.

Nel breve periodo la riduzione delle emissioni di CO₂ si può ottenere, riducendo il consumo di combustibili fossili a pari energia elettrica prodotta, e, quindi, ricorrendo a sistemi energetici con una maggiore efficienza elettrica.

L'uso di sistemi energetici più efficienti consente di ottenere un aumento della durata delle riserve attuali di combustibili fossili e quindi di guadagnare il tempo necessario per lo sviluppo di tecnologie alternative per la produzione di energia elettrica

Una ulteriore riduzione delle emissioni di CO₂ si può ottenere progettando soluzioni impiantistiche, che prevedano la separazione della CO₂, il suo immagazzinamento ed il suo stoccaggio, prima che sia scaricata in atmosfera. In questo caso la CO₂ prodotta dall'impianto non è scaricata in atmosfera e può essere utilizzata in altri processi produttivi.

Le energie alternative a quella prodotta da fonti fossili, sono l'energia nucleare e l'energia solare. Di queste l'energia nucleare convenzionale, la fissione, non sembra essere la migliore, almeno nel lungo periodo [I.7]. A parte i problemi tecnici legati allo smaltimento di scorie radioattive, porterebbe pochi vantaggi sostituire la dipendenza da una risorsa non rinnovabile e localizzata, il petrolio, con un'altra risorsa non rinnovabile e localizzata, l'uranio. Sarebbe pertanto solo una soluzione temporanea. Altri tipi di energia nucleare, quali la fusione, sarebbero molto interessanti, ma attualmente la tecnologia è ancora lontana dalla sua applicabilità. Potrebbe invece risultare una ottima soluzione nel lungo periodo, dopo una

corretta maturazione tecnologica, in quanto riporterebbe nella condizione della scoperta del petrolio, cioè di disponibilità di energia abbondante ed economica. I combustibili della fusione, il deuterio ed il trizio (due isotopi dell'idrogeno), sono relativamente abbondanti ed omogeneamente distribuiti; la reazione è caratterizzata da un'elevata densità di energia e da una ridotta quantità di scorie residue a bassa radioattività.

Nel medio e nel lungo periodo una valida soluzione sono le fonti rinnovabili [I.5], definite come le fonti il cui tempo necessario per la formazione è dello stesso ordine di grandezza del tempo di utilizzo. Pertanto, a differenza dei combustibili fossili e nucleari destinati ad esaurirsi in un tempo finito, possono essere considerate virtualmente inesauribili. Esse comprendono l'energia solare che investe la terra e quelle che da essa derivano: l'energia idraulica, del vento e delle biomasse. Sono inoltre considerate come tali l'energia geotermica, presente in modo concentrato in alcuni sistemi profondi nella crosta terrestre e l'energia delle maree, dovute all'influenza gravitazionale della luna.

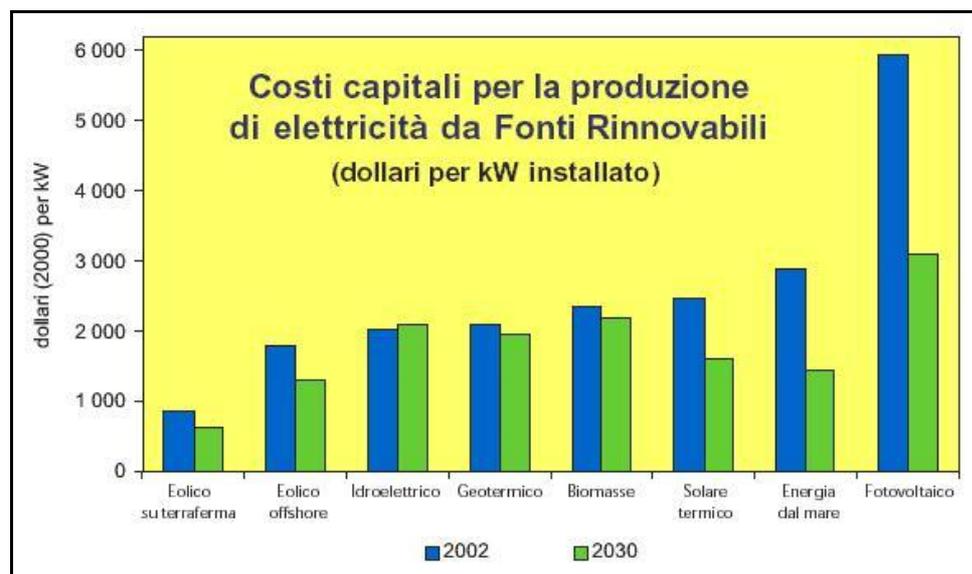


Figura 2: Costi capitali per la produzione di elettricità da fonti rinnovabili, valori al 2002 e proiezioni al 2030 [I.5]

Opportune tecnologie consentono di convertire la fonte rinnovabile di energia in energia secondaria utile, che può essere termica, elettrica, meccanica o chimica. L'impatto sull'ambiente durante la fase di produzione di energia varia significativamente a seconda della fonte e della tecnologia, ma in ogni caso è inferiore a quello delle fonti fossili. Lo

sfruttamento di fonti come la radiazione solare o il vento, non comporta alcun tipo di emissione e pertanto esse sono ad impatto ambientale molto basso.

Le tecnologie per la produzione di energia da fonti rinnovabili hanno un basso impatto ambientale se si considera solo la fase di produzione di energia, mentre, se si considera anche la fase di fabbricazione delle apparecchiature necessarie per la captazione e la conversione opportuna di queste fonti, e, quindi, l'inquinamento ad essa correlato, l'impatto ambientale è tutt'altro che basso.

Il principale ostacolo alla diffusione delle tecnologie dedicate allo sfruttamento delle fonti rinnovabili è l'elevato costo capitale (Fig. 2).

Inoltre le fonti rinnovabili sono caratterizzate da aleatorietà, bassa densità energetica e discontinuità; tutto ciò comporta una incertezza della produttività e una non corrispondenza spazio temporale tra domanda ed offerta.

Nel contesto fino ad ora descritto, risulta fondamentale nel breve periodo la definizione di sistemi energetici ad elevata efficienza in grado di utilizzare i combustibili fossili, ma che consentano di ridurre le emissioni in atmosfera non solo di gas ad effetto serra qual è la CO_2 ma anche di gas inquinanti come gli ossidi di azoto (NO_x) ed il monossido di carbonio (CO). Questi stessi sistemi devono essere in grado di utilizzare in una proiezione di medio lungo periodo anche fonti rinnovabili di energia come le biomasse.

Tali sistemi energetici possono essere le Celle a Combustibile. Le Celle a Combustibile a Carbonati Fusi (MCFC) in particolare possono essere alimentate oltre che da combustibili fossili: idrocarburi riformati e gas prodotti dalla gassificazione di carbone o biomasse (syngas) anche da combustibili gassosi prodotti dalla digestione anaerobica di sostanze organiche (biogas).

In questo lavoro di tesi di dottorato sono stati formulati dei modelli di simulazione a parametri concentrati e stazionari per una Cella a Combustibile a Carbonati Fusi alimentata a metano o biogas o syngas. Sono stati successivamente implementati in linguaggio Matlab soltanto i modelli di simulazione della MCFC alimentata a syngas e metano.

Le MCFC possono integrarsi perfettamente con i sistemi tradizionali per la produzione di energia elettrica e/o termica quali i Turbogas.

Se si integra un sistema MCFC con un Turbogas, i loro gas di scarico hanno un'energia termica sufficiente per produrre non solo il vapore necessario alle celle, ma anche altro vapore, che può essere utilizzato tal quale da una generica utenza (soluzione cogenerativa) o

può essere inviato ad un impianto sottoposto a vapore per la produzione di altra energia elettrica (soluzione per la produzione di sola energia elettrica).

Gli impianti ibridi ottenuti hanno un'efficienza elettrica più elevata rispetto a quella degli impianti tradizionali e questo consente di per sé una riduzione delle emissioni specifiche (riferite alla potenza elettrica complessivamente prodotta) di CO₂.

In virtù del principio di sviluppo sostenibile, sancito nel summit mondiale a Johannesburg del 2002, nella progettazione degli impianti ibridi è stata posta particolare attenzione non solo alle emissioni di CO₂, ma anche alle emissioni di altri gas inquinanti, il monossido di carbonio (CO) e gli ossidi di azoto (NO_x).

Per l'analisi dei due impianti ibridi insieme al modello di simulazione della MCFC alimentata a metano sono stati formulati ed implementati, sempre in ambiente Matlab, i modelli di simulazione a parametri concentrati e stazionari per tutti gli altri componenti degli impianti.

L'analisi di questi impianti ha consentito di scegliere tra alcune configurazioni del sistema MCFC, quella per la quale si ottengono le migliori prestazioni dell'impianto ibrido complessivo.

Una MCFC è alimentata con una miscela di gas combustibile (metano o syngas o biogas) e vapore ed una miscela di gas ossidante (aria o aria ricca di ossigeno o ossigeno puro) e gas contenente CO₂.

A seconda di come tali miscele percorrono la cella si possono avere vari tipi di configurazioni dei flussi:

- ♦ parallela quando le traiettorie delle miscele hanno la stessa direzione e lo stesso verso (equicorrente) o verso opposto (controcorrente);
- ♦ incrociata quando le traiettorie delle due miscele hanno direzioni differenti ed in particolare direzioni ortogonali tra loro.

La geometria ed, in particolare, la tipologia di configurazione dei flussi influenza le prestazioni termiche ed elettriche della cella ed un modello zero dimensionale ed i modelli zero dimensionali non ne tengono conto, perciò è stato trattato l'approccio alla formulazione di un modello monodimensionale e stazionario per lo studio di una MCFC alimentata a syngas con configurazione parallela dei flussi.

Nella figura 3 è rappresentato lo schema a blocchi, che sintetizza gli argomenti trattati in questo lavoro di tesi di dottorato.

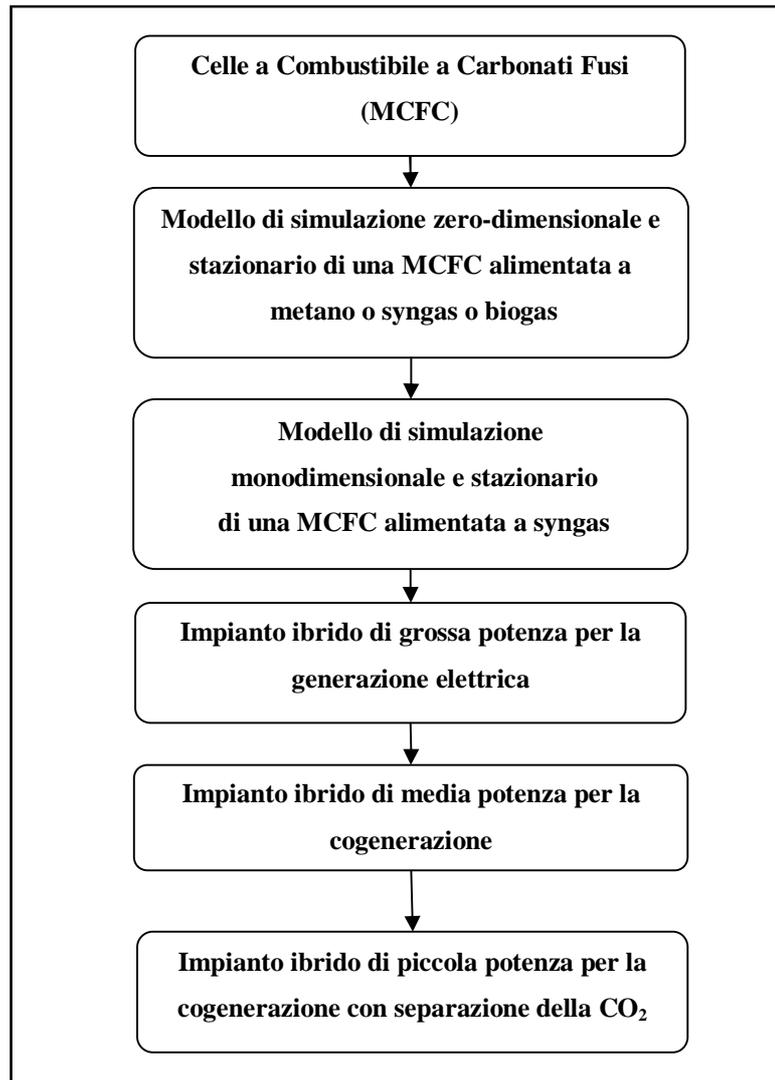


Figura 3: Struttura del lavoro di tesi di dottorato

Nel primo capitolo sono descritte le Celle a Combustibile a Carbonati Fusi (MCFC) e le problematiche ad esse connesse.

Nel secondo capitolo è descritta la formulazione dei modelli di simulazione delle MCFC alimentate con vari gas combustibili, metano, biogas e syngas ed il modello di simulazione di una MCFC alimentata a metano è implementato in linguaggio Matlab.

Nel terzo capitolo è trattata la formulazione del modello monodimensionale di una MCFC alimentata a syngas con configurazione parallela dei flussi.

Nel quarto capitolo è descritto e analizzato un impianto ibrido di grossa taglia per la generazione di sola energia elettrica, costituito da un sistema MCFC, da un impianto

Turbogas, da un sistema di recupero termico, che produce oltre al vapore per il sistema MCFC anche il vapore che alimenta un impianto sottoposto.

Nel quinto capitolo è descritto e analizzato un impianto ibrido di media taglia per la cogenerazione, costituito da un sistema MCFC, da un impianto Turbogas e da un sistema di recupero termico.

Nel sesto ed ultimo capitolo è descritto e analizzato un impianto ibrido di piccola taglia per la produzione di energia elettrica con separazione della CO₂ prodotta, costituito da un sistema MCFC, da un impianto con microturbina a gas e da un sistema di recupero termico, che prevede la separazione della CO₂ prodotta.

BIBLIOGRAFIA

- [I.1] International Energy Agency, World Energy Outlook, 2006.
- [I.2] International Energy Agency, Key World Energy Statistics, 2008.
- [I.3] British Petroleum, Statistical review of world energy, full report, 2006.
- [I.4] Rapporto Energia e Ambiente 2007, ENEA.
- [I.5] Le fonti rinnovabili 2005: lo sviluppo delle rinnovabili in Italia tra necessità ed opportunità, ENEA.
- [I.6] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Climate Change 2007.
- [I.7] U. Bardi, La fine del petrolio: combustibili fossili e prospettive energetiche per il ventunesimo secolo, Editori Riuniti, 2003.

CAPITOLO 1: CELLE A COMBUSTIBILE A CARBONATI FUSI (MCFC)

1 Premessa

Le celle a combustibile a bassa temperatura, richiedono idrogeno puro all'alimentazione.

Se tali celle non sono alimentate con idrogeno puro, il gas combustibile necessita di processi di steam reforming e/o water gas shift seguiti da un processo di clean - up spinto onde evitare l'avvelenamento del catalizzatore, a base di metalli nobili, disperso sulle superfici elettrodiche. I processi di steam reforming e/o water gas shift convertono una miscela, costituita dal gas combustibile e da vapore, in idrogeno, mentre il processo di clean - up elimina dal gas combustibile sostanze nocive alla cella, prima che esso entri nella cella.

Il vantaggio delle celle ad alta temperatura sta proprio nella possibilità di una ampia scelta di combustibili oltre all'idrogeno, da quelli tradizionali (idrocarburi, syngas) ai biogas, senza processi di depurazione così spinti e senza l'impiego di catalizzatori a base di metalli preziosi, poiché l'elevata temperatura funge essa stessa da catalizzatore. Inoltre, offrono la possibilità di una loro integrazione in impianti ibridi.

Nella Fig. 4 è riportato lo schema a blocchi, che sintetizza gli argomenti trattati in questo capitolo.

Il capitolo inizia con una descrizione delle caratteristiche generali delle Celle a Combustibile a Carbonati Fusi (MCFC).

Uno dei vantaggi delle MCFC è che possono essere alimentate con vari gas combustibili ed un paragrafo di questo capitolo è dedicato al trattamento dei vari tipi di gas di alimentazione.

Il capitolo prosegue con la descrizione dettagliata degli aspetti tecnologici per ogni componente della MCFC e l'analisi dell'influenza delle condizioni operative sulla tensione di cella.

Più celle MCFC sono assemblate per formare uno stack che fornisce l'energia elettrica richiesta alla tensione desiderata.

Il capitolo si conclude con la descrizione di un particolare aspetto della geometria dello stack di MCFC, ossia del sistema di alimentazione.

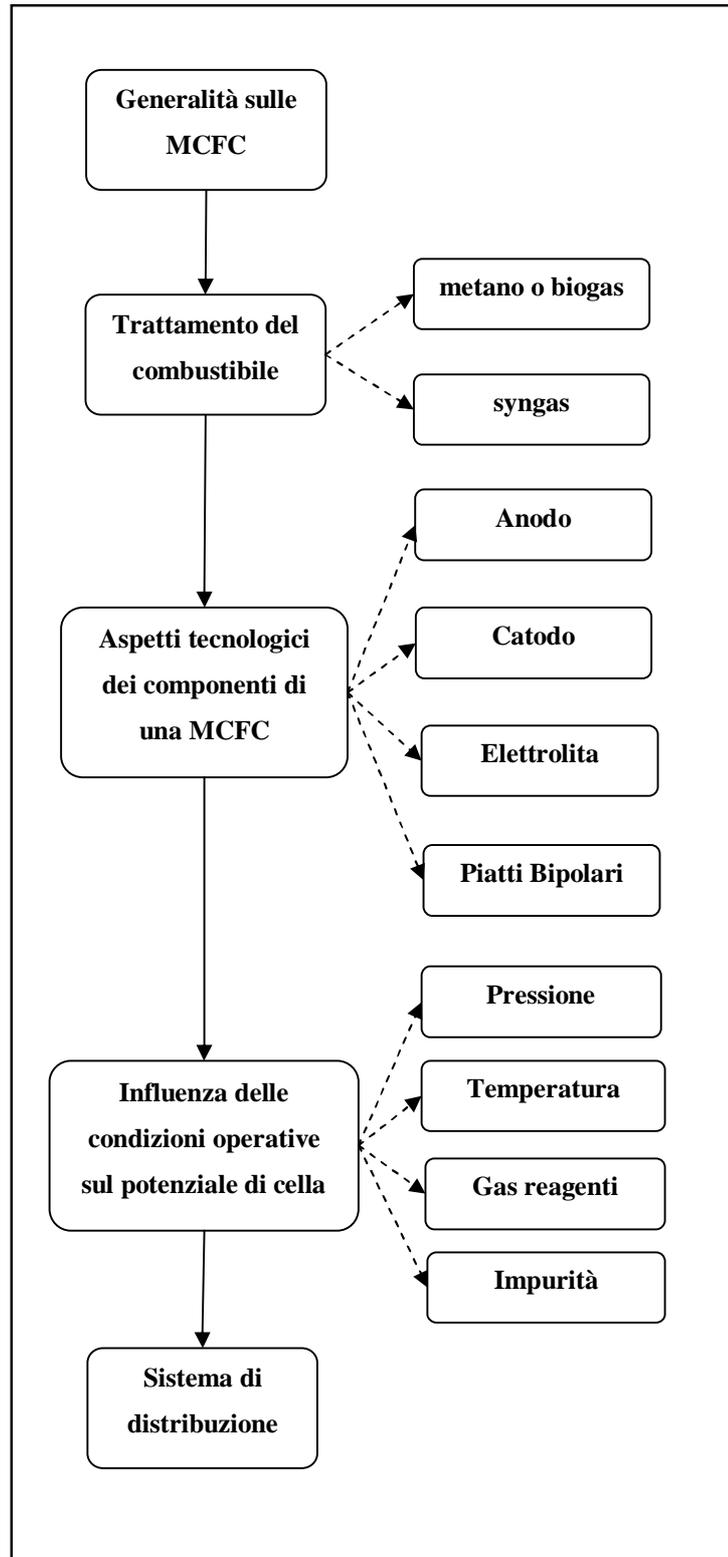


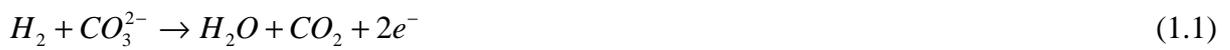
Figura 4: Struttura del capitolo 1

2 Caratteristiche generali

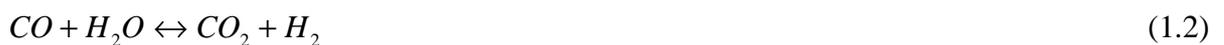
Le Celle a Combustibile a Carbonati Fusi (MCFC, *Molten Carbonate Fuel Cells*) impiegano come elettrolita una soluzione di carbonati alcalini principalmente di litio e potassio, fusa alla temperatura di funzionamento (dai 600 ai 700°C), trattenuta da una matrice ceramica costituita da alluminato di litio (LiAlO₂) ed elettrodi in nichel (all'anodo nichel con piccole percentuali di cromo o alluminio, al catodo ossido di nichel con l'aggiunta dell'1 o 2% di litio e ossido di magnesio) [1.1]. Questi ultimi, data l'alta temperatura di esercizio, non richiedono la presenza di metalli nobili come catalizzatori, perciò i costi della cella non si innalzano ancora.

Il funzionamento delle MCFC richiede la continua formazione al catodo di ioni carbonato (CO₃²⁻), ottenuti facendo entrare nel comparto catodico, insieme all'aria, un congruo quantitativo di anidride carbonica (Fig. 5). Il meccanismo risulta chiaro se si considerano le reazioni chimiche anodiche e catodiche di cella.

La reazione chimica anodica nel caso di una cella alimentata ad idrogeno è riportata in (1.1):



nel caso di una cella alimentata a syngas a questa reazione chimica si aggiunge anche la reazione di water gas shift riportata in (1.2):



la reazione chimica catodica è riportata in (1.3):



L'anidride carbonica (CO₂) necessaria al catodo può essere fornita ricircolando tutti o parte dei gas di scarico anodici, precedentemente ossidati in un combustore e raffreddati (approvvigionamento interno di CO₂ al catodo), oppure da un gas contenente CO₂ prodotto esternamente alla cella (approvvigionamento esterno di CO₂ al catodo).

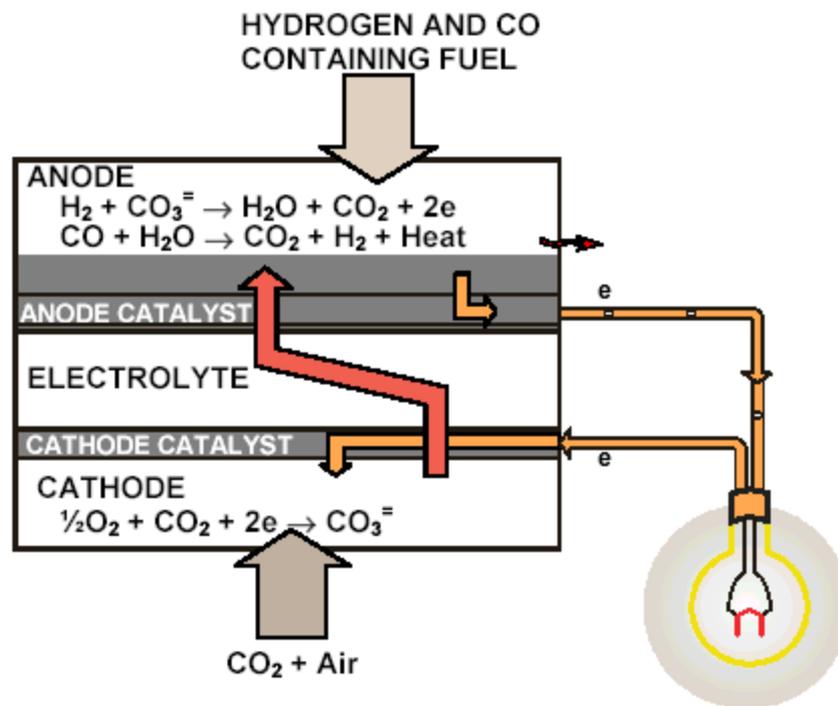


Figura 5: Schema di funzionamento di una generica cella a carbonati fusi [1.2]

I gas di scarico anodici, prima di essere riciclati al catodo devono essere precedentemente ossidati e raffreddati, poiché contengono gas combustibili, che potrebbero bruciare completamente all'ingresso del catodo con l'ossigeno fornito allo stesso catodo, surriscaldando la cella.

Supponendo che le reazioni chimiche (1.1) ed (1.3) siano complete e istantanee, si possono fare le seguenti considerazioni:

1. se la miscela combustibile anodica è idrogeno puro la sola CO₂ nei gas di scarico anodici è in grado di rigenerare gli ioni CO₃²⁻ strettamente necessari alla cella. Il risultato è una cella a zero emissioni di anidride carbonica;
2. se la miscela di combustibile anodica fosse costituita da una miscela di monossido di carbonio ed idrogeno come il syngas, la CO₂ prodotta dalla reazione di water gas shift in (1.2) non è consumata dalla reazione catodica. Se i gas di scarico anodici sono bruciati completamente in un combustore, il monossido di carbonio, non convertito in CO₂ mediante la reazione di water gas shift, si converte in altra CO₂, che non è consumata dalla reazione catodica. Ne consegue che la CO₂, contenuta complessivamente nei gas di scarico anodici combustibili è in eccesso rispetto a quella

strettamente necessaria a rigenerare gli ioni CO_3^{2-} necessari alla cella (la portata molare di CO_2 in eccesso è proprio pari alla portata molare di CO nel combustibile); per questo è necessario ricircolare al catodo solo una parte dei gas di scarico anodici combusti.

Maggiore è la quantità di idrogeno nella miscela di alimentazione anodica minori saranno le emissioni di CO_2 della cella.

Se i gas di scarico anodici sono molto più concentrati in CO_2 rispetto ai gas prodotti esternamente alla cella, la tipologia di approvvigionamento interno è preferibile rispetto alla tipologia di approvvigionamento esterno.

L'approvvigionamento interno di CO_2 consente alla cella a carbonati fusi il notevole vantaggio di poter controllare e gestire le emissioni di CO_2 .

La stabilità dell'interfaccia elettrolita/gas negli elettrodi è basata sul bilancio della pressione capillare [1.2, 1.3]. All'equilibrio termodinamico, il diametro massimo dei pori, che sono riempiti, è calcolato con l'equazione (1.4):

$$\frac{g_c \cdot \cos J_c}{D_c} = \frac{g_a \cdot \cos J_a}{D_a} = \frac{g_e \cdot \cos J_e}{D_e} \quad (1.4)$$

dove g è la tensione superficiale all'interfaccia, J è l'angolo di contatto dell'elettrolita e D è il diametro dei pori. I pedici c , a ed e si riferiscono rispettivamente al catodo, all'anodo e alla matrice elettrolitica. Tutto i pori con diametro più piccolo di D sono riempiti mentre quelli con diametro più grande rimangono vuoti.

I pori della matrice hanno i diametri più piccoli e sono tutti riempiti con elettrolita, mentre gli elettrodi sono solo parzialmente riempiti con elettrolita, secondo la distribuzione dei diametri per i loro pori.

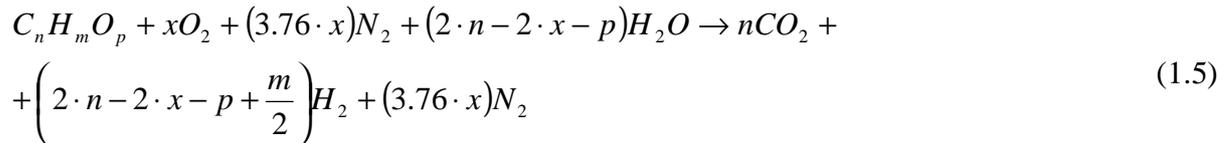
3 Trattamento del combustibile

Se la fonte di energia per la MCFC è rappresentata da un generico gas combustibile è richiesta una reazione che lo trasformi in una miscela ricca di idrogeno.

Fondamentalmente ci sono quattro reazioni che compiono questa trasformazione:

- Steam Reforming (SR);
- Partial Oxidation (POX);
- Auto-thermal Reforming (ATR);
- Water Gas Shift (WGS)

La generica reazione di conversione di un idrocarburo può essere espressa dalla (1.5) [1.2]:



Le moli di aria usata nella reazione, indicate con x , influenzano il numero minimo di moli di acqua richieste $2 \cdot n - 2 \cdot x - p$. In pratica la reazione è condotta con eccesso di acqua per evitare il fenomeno del deposito di carbonio all'anodo descritto nel paragrafo successivo 4.1.

Quando nella conversione non è usata aria ($x = 0$), il processo è lo Steam Reforming (SR) ed è fortemente endotermico.

Incrementando il valore di x la reazione diventa meno endotermica e, definito il combustibile di partenza, esiste un valore di x per la quale la reazione è termicamente neutra.

In questo caso il processo di conversione è l'Auto-thermal Reforming (ATR). Quando $x = 1$ e non è necessaria acqua per il processo, il processo è l'ossidazione parziale (POX).

Se il combustibile è monossido di carbonio (CO), non contiene idrogeno ($m = 0$) e non è usata aria per il processo ($x = 0$), il processo è la reazione di Water Gas Shift (WGS).

Considerazioni termodinamiche consentono di valutare quale dei quattro processi porti ad una maggiore efficienza del sistema.

Secondo la prima legge della termodinamica (principio di conservazione dell'energia) ed ignorando le perdite termiche (reattore adiabatico), se è disponibile una potenza termica, il gas combustibile prodotto dalle reazioni di SR presenta un contenuto energetico che è più alto rispetto a quello del combustibile di partenza, mentre gli altri tre processi (WGS, POX, ATR) riducono il contenuto energetico del combustibile di partenza.

Il trattamento del combustibile si differenzia a seconda del gas combustibile utilizzato dalla MCFC.

3.1 Metano o Biogas

La composizione tipica del gas prodotto dalla digestione anaerobica di sostanze organiche (acque reflue e frazione organica dei rifiuti solidi urbani) è riportata in tabella 1 [1.4, 1.5]:

Tabella 1: Composizione tipica di un biogas

Componente	Unità di misura	Biogas da Digestione Anaerobica
CH ₄	%	55-70
Composti Sulfurei	ppm	<200
H ₂	%	0-1
O ₂	%	<0.5
CO ₂	%	30-40
N ₂	%	1-10

Questo gas è molto ricco di CH₄ e CO₂ con piccole quantità di H₂, O₂ e N₂ e piccolissime quantità di composti sulfurei (H₂S, COS, SO₂).

Il reforming del metano o del biogas può avvenire nella MCFC secondo tre modalità:

- **Diretta Interna:** il comparto anodico e la zona di reforming coincidono e non esiste una superficie materiale che li separa. L'energia termica necessaria alla reazione è fornita direttamente dalle reazioni di cella. L'idrogeno prodotto è immediatamente bruciato all'anodo. Si parla in questo caso di Direct Internal Reforming (DIR). Il consumo di idrogeno sposta la reazione di reforming verso destra e migliora la conversione del metano, che si spinge oltre le condizioni di equilibrio.
- **Indiretta Interna:** il comparto anodico e la zona di reforming sono separati da una superficie materiale. L'energia termica necessaria alla reazione continua ad essere fornita direttamente dalle reazioni di cella. La conversione del metano al limite raggiunge la condizione di equilibrio. Si parla in questo caso di Indirect Internal Reforming (IIR).
- **Esterna:** il comparto anodico e la zona di reforming sono completamente distinti. L'energia termica necessaria alla reazione può essere fornita dalla cella mediante uno scambiatore o da un bruciatore indipendente. Le temperature della zona di reforming

e della cella possono anche essere distinte. Si parla in questo caso di External Reforming (ER).

Le tre modalità di reforming sono rappresentate in Fig. 6.

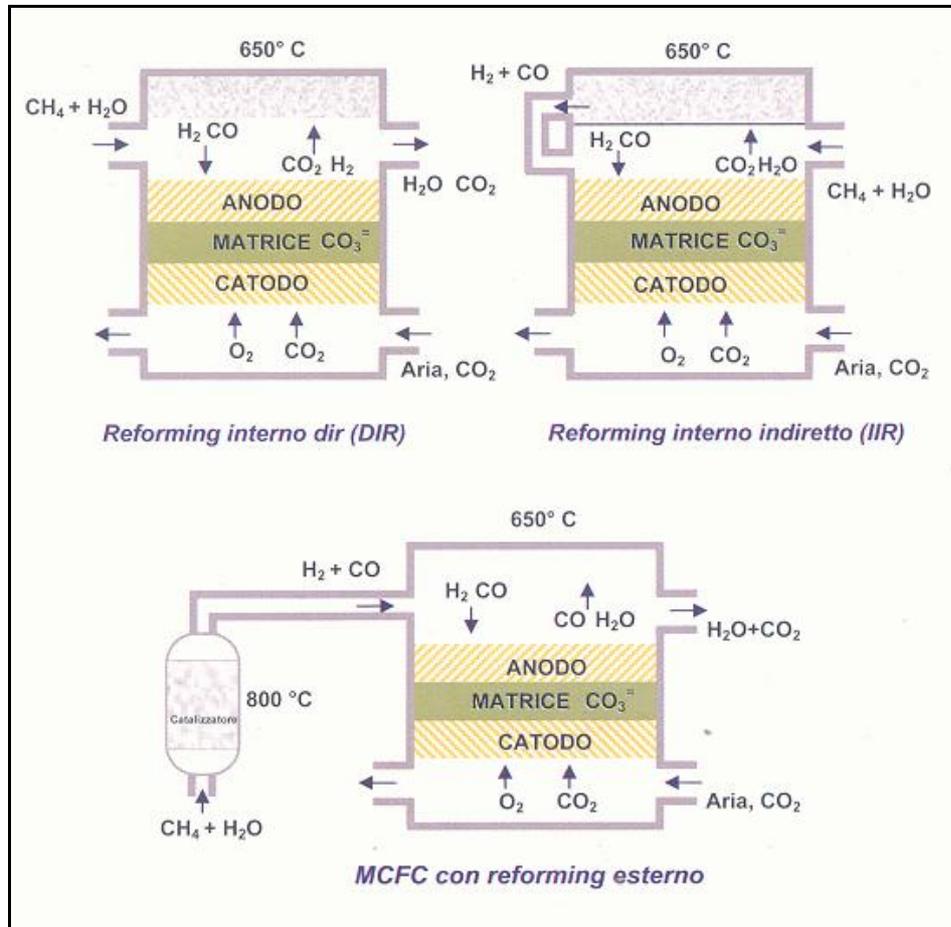


Figura 6: Modalità di reforming del metano nelle MCFC [1.1]

3.2 Syngas

La composizione dei gas prodotti dalla gassificazione di biomasse o carbone variano a seconda della composizione della sostanza utilizzata, dell'agente ossidante (aria, ossigeno tecnico o vapore) e del tipo di gassificazione utilizzata.

Nella tabella 2 sono riportate le composizioni tipiche di alcuni gas prodotti dalla gassificazione di biomasse utilizzando differenti agenti ossidanti [1.6, 1.7]:

Tabella 2: Composizione tipica (%) di un gas prodotto dalla gassificazione da biomassa a seconda dell'agente ossidante

Sostanza	Aria	Ossigeno	Vapore
CO	12-15	30-37	32-41
CO ₂	14-17	25-29	17-19
H ₂	9-10	30-34	24-26
CH ₄	2-4	4-6	12.4
N ₂	56-59	2-5	2.5

Oltre a questi composti, il gas prodotto dalla gassificazione da biomassa contiene contaminanti, la cui concentrazione, deve essere ridotta al minimo per non danneggiare o influenzare il successivo trattamento e/o utilizzo e per limitare la loro emissione in atmosfera.

I principali sono:

- contaminanti gassosi (principalmente COS, H₂S, SO₂, NO_x, HCl ed altri composti clorati);
- composti carboniosi condensabili (tar);
- metalli pesanti (Hg, ecc.);
- alcali e polveri.

Il livello di depurazione che è necessario raggiungere dipende dall'utilizzazione finale a cui tale gas è destinato. Se è esso alimenta una MCFC è necessario un processo di depurazione spinto che consta di vari processi: depolverazione, rimozione delle specie solforate ed alcaline.

Come si nota il gas prodotto dalla gassificazione di biomassa con più alto contenuto di gas combustibili (CO, H₂, CH₄) e, quindi, con più elevato potere calorifico sono quelli ottenuti con ossigeno tecnico e vapore, ma il gas con più alto contenuto di idrogeno è quello ottenuto con ossigeno tecnico.

Quando si parlerà di gas prodotto dalla gassificazione di biomassa ci si riferirà proprio a quello ottenuto con ossigeno tecnico.

Esso è costituito principalmente da CO, H₂ e CO₂ con piccole quantità di CH₄ e piccolissime quantità di altri gas (COS, H₂S, SO₂, NO_x, HCl).

Nella tabella 3 è riportata la composizione tipica di un gas prodotto dalla gassificazione del carbone con ossigeno tecnico [1.8].

Tabella 3: Composizione tipica di un gas prodotto dalla gassificazione del carbone con ossigeno tecnico

Componente	Unità di misura	Gas prodotto dalla gassificazione di carbone o gas misto
CH₄	-	0.001
CO	-	0.64
H₂		0.27
CO₂	-	0.03
NH₃	mg/Nm ³	0.4
H₂S	-	0.0046
COS	-	0.0004
N₂	-	0.054
HCN	mg/Nm ³	1

Come si nota anche questo gas è molto ricco di CO ed H₂ con meno CO₂, rispetto al gas prodotto dalla gassificazione di biomassa sempre con ossigeno tecnico, con piccole quantità di CH₄ e piccolissime quantità di altri gas (COS, H₂S, HCN, NH₃).

Se la MCFC è alimentata con gas prodotto dalla gassificazione del carbone o biomasse con ossigeno tecnico (syngas) e vapore acqueo, poiché il syngas è costituito principalmente da monossido di carbonio, idrogeno ed anidride carbonica con una piccola quantità di metano ed altre sostanze, la reazione che porta alla produzione di altro idrogeno è principalmente la reazione di water gas shift, che converte il CO ed il vapore acqueo in altro idrogeno ed anidride carbonica. La reazione di water gas shift è esotermica ed è favorita dalle basse temperature.

La reazione di water gas shift del gas prodotto dalla gassificazione di carbone o biomasse (syngas) può avvenire secondo due sole modalità:

- **Diretta Interna:** il comparto anodico e la zona di water gas shift coincidono e non esiste una superficie materiale che li separa. La reazione di water gas shift è sfavorita dall'alta temperatura di esercizio della cella, ma l'idrogeno prodotto è immediatamente bruciato all'anodo. Si parla in questo caso di Direct Internal Water Gas Shift (DIWGS). Il consumo di idrogeno sposta la reazione di water gas shift verso destra e migliora la conversione del CO, che si spinge oltre le condizione di equilibrio.

- Esterna: il comparto anodico e la zona di water gas shift sono completamente distinti. Se il reattore di shift opera a bassa temperatura la reazione di water gas shift è favorita, ma bisogna poi riscaldare i gas di scarico del reattore di shift fino alla temperatura di esercizio della cella. Si parla in questo caso di External Water Gas Shift (EWGS).

4 Principali problemi tecnologici dei componenti della cella

L'anodo, l'elettrolita ed il catodo [1.2] sono fogli sottili (anodo 0.2-0.5 mm, catodo 0.5-1 mm, matrice elettrolitica 0.5-1 mm), come si evince dalla Fig. 7, assemblati mediante azione di presso-torsione nel modo indicato in Fig. 8.

Questo modo di disporre gli elementi della cella assicura basse resistenze di contatto.

Ognuno dei componenti deve possedere delle caratteristiche particolari per il buon funzionamento della cella ed i problemi ad essi connessi saranno esaminati in dettaglio nei prossimi paragrafi.

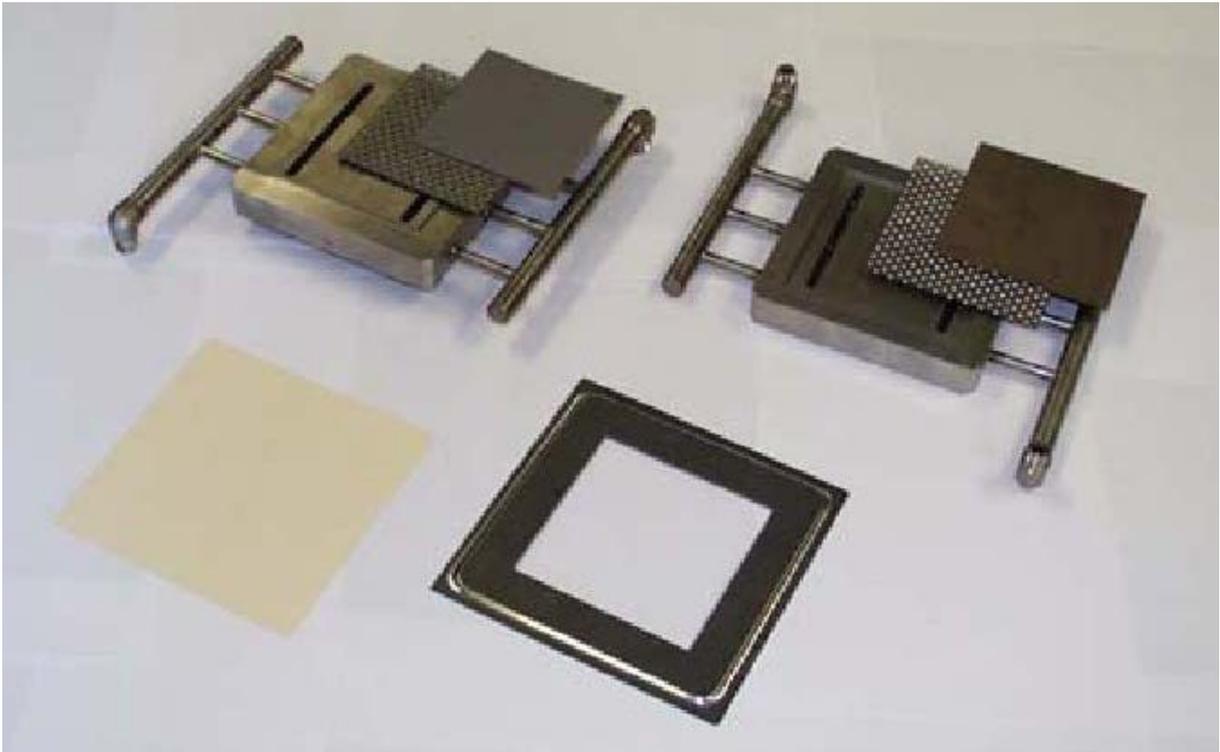


Figura 7: Componenti elementari di una singola cella a combustibile a carbonati fusi [1.9]

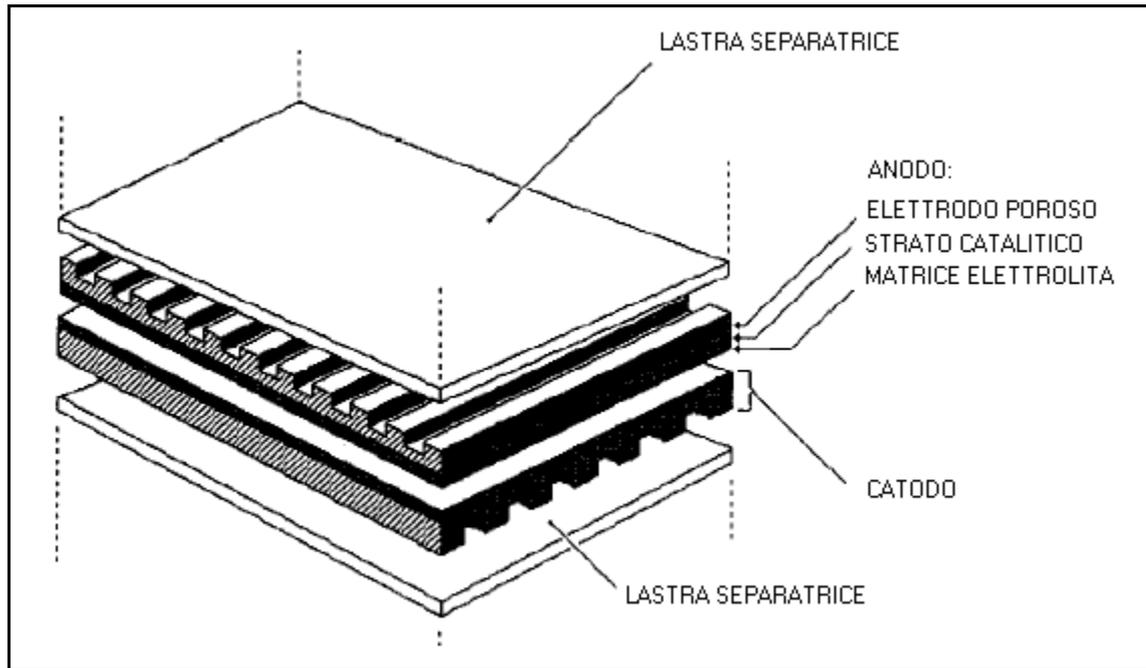


Figura 8: Posizionamento dei componenti elementari di una cella a carbonati fusi [1.9]

4.1 Anodo

L'anodo è una struttura porosa in lega Ni - Cr o in lega Ni - Al con una bassa resistenza meccanica, infatti uno degli inconvenienti dell'anodo è che si deforma durante la fase di assemblaggio della cella, quando la sua pressione di esercizio è elevata (creep) [1.2].

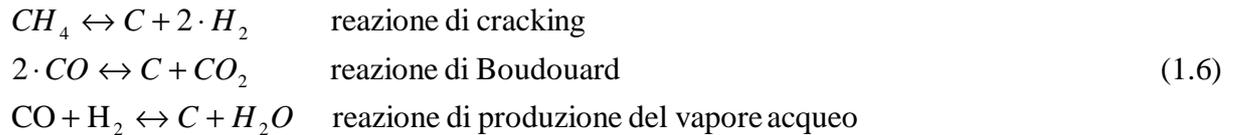
Il cromo è stato introdotto per eliminare il problema della sinterizzazione per l'elettrodo, ma è stato verificato che esso si combina con il litio presente nell'elettrolita, perciò lo ione carbonato si lega al Ni ed è sottratto alle reazioni di cella. Una miglioria è, in tal senso, l'utilizzo di leghe con minori quantità di cromo.

Test su anodi in lega Ni - Al hanno dimostrato la loro buona resistenza allo scorrimento viscoso, dovuta probabilmente alla formazione di alluminato di litio disperso nel nichel [1.2], con conseguenti minimi consumi di elettrolita.

Sono in corso studi per la ricerca di materiali economici da sostituire al nichel ed uno dei materiali candidati è il rame (Cu). La completa sostituzione del Ni col rame non è però possibile, in quanto esso ha rispetto al nichel resistenza al creep inferiore. A tal proposito, sono stati testati anche anodi costituiti in lega Cu - Ni - Al che presentano una buona resistenza meccanica.

Un altro problema delle celle a carbonati fusi è la deposizione del carbonio sulla matrice solida del comparto anodico che riduce la superficie di reazione e quindi la potenza elettrica prodotta [1.10].

La deposizione del carbonio è prodotta dalle reazioni di cracking del metano, di Boudouard e di produzione di vapore del monossido di carbonio. Le tre reazioni sono riportate in (1.6):



Il vapore acqueo in eccesso rispetto a quello stechiometrico favorisce la reazione di reforming del metano rispetto a quella di cracking ed ostacola la reazione di produzione di nuovo vapore.

La presenza di anidride carbonica (in piccola percentuale) nella miscela di alimentazione all'anodo riduce la produzione di carbonio poiché sposta l'equilibrio verso sinistra.

Se la MCFC è alimentata con gas naturale l'anidride carbonica è prodotta:

- dalla reazione di shift ed aumenta se il reforming del gas naturale è diretto interno, poiché l'idrogeno prodotto dalle reazioni di shift e di reforming è consumato direttamente all'anodo e l'equilibrio delle due reazioni è spostato verso destra;
- dalle reazioni anodiche ed aumenta se si sposta il punto di funzionamento della cella verso correnti di cella maggiori.

Se la MCFC è alimentata con gas prodotto dalla gassificazione di carbone:

- il gas di alimentazione contiene meno anidride carbonica, ma contiene molto monossido di carbonio per cui la reazione di Boudouard può produrre molto più carbonio;
- se si aggiunge molto vapore acqueo la reazione di produzione del vapore è sfavorita;
- il gas di alimentazione contiene poco metano nel per cui la reazione di cracking è trascurabile.

Se la MCFC è alimentata con gas prodotto dalla gassificazione di biomasse:

- il gas di alimentazione contiene meno anidride carbonica, ma contiene ancora molto monossido di carbonio per cui la reazione di Boudouard può produrre molto più carbonio;
- anche in questo caso se si aggiunge molto vapore acqueo la reazione di produzione del vapore è sfavorita;
- il gas di alimentazione può contenere molto metano per cui la reazione di cracking è non è più trascurabile.

4.2 Elettrolita

L'elettrolita è una miscela di carbonati alcalini fusi di litio (Li_2CO_3) e sodio (Na_2CO_3) (62-38%) o litio (Li_2CO_3) e potassio (K_2CO_3) (60-40%).

E' stato verificato sperimentalmente che le cadute di tensione sulla struttura elettrolitica contribuiscono nella misura del 70% circa delle perdite ohmiche complessive (65 mV e 145 mV, rispettivamente all'inizio ed alla fine della vita utile della cella) e che, incrementandone la porosità del 5%, si riduce la resistenza elettrica del 15%, mentre cambiandone la composizione, ad esempio passando da carbonati di litio e potassio a carbonati di litio e sodio, essa decresce del 40% [1.2].

Con elettrolita ricco di litio si ha una più elevata conduttività ionica e una minore polarizzazione ohmica, perché la conduttività del carbonato di litio è maggiore di quella dei carbonati di sodio o potassio, ma aumentano i problemi dovuti alla corrosione.

Uno dei problemi fondamentali della cella è la migrazione dell'elettrolita dal polo positivo dello stack a quello negativo, attraverso le guarnizioni usate per accoppiare la pila ai collettori del gas. Queste ultime hanno il difetto di avere una spiccata porosità, consentendo all'elettrolita il rapido passaggio.

4.3 Catodo

Per incrementare le prestazioni della cella e la sua vita utile nonché il suo grado di tollerabilità per alcune sostanze chimiche, presenti in molti combustibili, si possono utilizzare materiali alternativi o particolari trattamenti per il catodo.

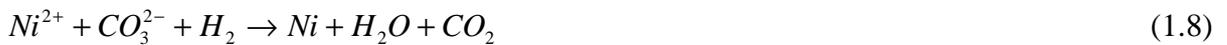
Ad esempio, $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ o Ni rivestito possono essere considerati materiali alternativi al tipico NiO litiato [1.11, 1.12].

Uno dei maggiori problemi che riduce la vita utile di una MCFC è la dissoluzione del catodo nell'elettrolita [1.3].

L'ossido di Nickel reagisce con l'anidride carbonica al catodo secondo la reazione in (1.7):



Gli ioni nickel migrano attraverso la matrice verso l'anodo dove reagiscono con l'idrogeno entrante secondo la reazione (1.8):



Alla dissoluzione del catodo si aggiunge il fatto che il Ni metallico precipita nella matrice, formando un ponte metallico tra anodo e catodo, attraverso la quale fluisce una corrente di corto circuito [1.11].

Come si nota dalla reazione (1.7) un modo per ridurre la dissoluzione del catodo è ridurre la pressione parziale della CO₂ nella miscela gassosa di alimentazione catodica.

La pressione parziale di CO₂ nella miscela gassosa di alimentazione catodica dipende dalla pressione di esercizio del catodo e dalla frazione molare di CO₂ nella stessa miscela gassosa secondo l'equazione (1.9):

$$P_{CO_2} = P_{cat} \cdot x_{CO_2,cat} \quad (1.9)$$

quindi, quando lo stack opera a pressioni maggiori della pressione atmosferica, si ha una minore vita utile del catodo [1.13].

Molti studi [1.14-1.17] sono stati condotti per ridurre la solubilità del NiO, considerando vari elettroliti e gas di alimentazione catodici.

La solubilità dell'ossido di nichel non dipende solo dalla pressione parziale dell'anidride carbonica ma anche dalla composizione dei carbonati, dalla temperatura di esercizio, dalla pressione parziale del vapore prodotto dalla cella.

Ad esempio, minore dissoluzione si ottiene quando l'elettrolita contiene prevalentemente potassio (38% Li₂CO₃-62% K₂CO₃ in moli) [1.2]. La solubilità dell'ossido di nichel

nell'elettrolita aumenta quando la temperatura decresce, mentre il contrario si verifica quando l'elettrolita è composto prevalentemente da carbonati di litio.

Anche per il catodo sono in atto sperimentazioni in laboratorio, alla ricerca di nuovi materiali: al Centro Ricerche "Casaccia" dell'ENEA si stanno effettuando delle prove su una cella elementare, nella quale il catodo è in nichel rivestito di cobaltite di litio.

Sono stati considerati molti materiali in sostituzione dell'ossido di nickel per il catodo. Alcuni tra questi materiali: LiFeO_2 , LiMnO_3 e LiCoO_2 [1.18-1.20] sono risultati molto più stabili dell' NiO ma le prestazioni della cella sono notevolmente più basse.

Un'altra soluzione per ridurre il fenomeno della dissoluzione del catodo è ridurre l'acidità dell'elettrolita, usando particolari additivi come il CaCO_3 , il SrCO_3 ed il BaCO_3 [1.2] o sostituendo l'elettrolita a base di Li e K con un elettrolita a base di Li e Na con l'obiettivo di trovare un compromesso tra la bassa solubilità del NiO , conduttività ionica e basso comportamento chimico aggressivo.

4.4 Piatti bipolari

Altri componenti importanti sono i piatti bipolari, che separano le celle le une dalle altre.

Sono costruiti a partire da sottili fogli di lega, Incoloy 825 o acciaio inossidabile 310S o 316L (rispettivamente fortemente legati al Ni - Cr o Ni - Cr - Mo) e sono ricoperti sul lato, esposto al gas combustibile, con un sottile strato di nichel [1.2].

Tale strato assicura buona conducibilità elettrica, basse resistenze di contatto ed è stabile nell'ambiente in cui opera.

5 Influenza delle condizioni operative sul potenziale di cella

Le condizioni di funzionamento della cella a carbonati fusi dipendono dalla pressione e dalla temperatura alla quale essa opera, dalla composizione dei gas reagenti, dalle impurità presenti nei flussi in ingresso e dal degrado fisico dei suoi componenti.

Nell'ottica di una commercializzazione su grande scala la durata operativa di uno stack di celle è uno dei parametri essenziali.

In linea di massima, è stato stabilito che per una durata complessiva di 40000 ore la velocità media di degradazione del potenziale non deve essere superiore a 2 mV per ogni 1000 ore di funzionamento [1.2]. I sistemi di celle devono essere capaci di garantire delle prestazioni

opportune e durature: allo stato attuale la velocità di degrado è intorno ai 5 mV/1000 ore [1.2].

5.1 Effetto della pressione

È noto, dall'equazione di Nernst [1.2], che il potenziale reversibile di cella dipende dal rapporto tra le pressioni parziali delle specie partecipanti alle reazioni elettrochimiche.

Se si agisce sul reattore variandone la pressione di esercizio, dal valore p_1 al valore p_2 , si riscontra una variazione della differenza di potenziale (d.d.p.) presente ai capi degli elettrodi.

Nel caso più generale in cui le pressioni dei due comparti della cella sono differenti, la variazione subita dalla differenza di potenziale vale (1.10):

$$\Delta E_p = \frac{R \cdot T}{2 \cdot Fa} \cdot \ln\left(\frac{p_{1,an}}{p_{2,an}}\right) + \frac{R \cdot T}{2 \cdot Fa} \cdot \ln\left(\frac{p_{2,cat}}{p_{1,cat}}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (1.10)$$

nella quale i pedici *an* e *cat* hanno il significato di anodo e catodo rispettivamente.

Se le pressioni all'anodo ed al catodo sono uguali, la (1.10) si semplifica nella (1.11):

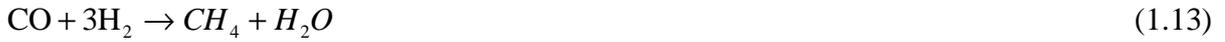
$$\Delta E_p = \frac{R \cdot T}{2 \cdot Fa} \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{R \cdot T}{4 \cdot Fa} \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad (1.11)$$

che alla temperatura di esercizio di 650°C genera una variazione di potenziale pari a (1.12):

$$\Delta E_p = 20 \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = 46 \cdot \log\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad (1.12)$$

Facendo riferimento alla (1.12), si può notare come un incremento di pressione pari a dieci volte la pressione iniziale innalzi il potenziale reversibile di cella di 46 mV. Quindi, incrementi di pressione nelle MCFC si traducono in aumenti di d.d.p. agli elettrodi. Questo è dovuto alla maggiore solubilità dei reagenti nei gas ed all'aumento dei fenomeni di trasporto di massa [1.2].

Per contro, l'aumento della pressione di esercizio favorisce l'instaurarsi di fenomeni secondari, quali ad esempio la reazione di metanazione (formazione di metano all'anodo) in (1.13):



palesemente negativa perchè consuma idrogeno producendo metano, opponendosi in pratica al funzionamento del reformer e rendendo disponibile alla cella una minore quantità di combustibile.

Nella Fig. 9 è mostrato l'effetto della pressione nelle prestazioni di una MCFC, funzionante alla temperatura di 650°C, con superficie attiva degli elettrodi pari a 70.5 cm², al variare della composizione del gas ossidante.

La reazione di water gas shift non è, invece, influenzata dall'incremento di pressione, perchè il numero di moli dei reagenti è uguale al numero di moli dei prodotti.

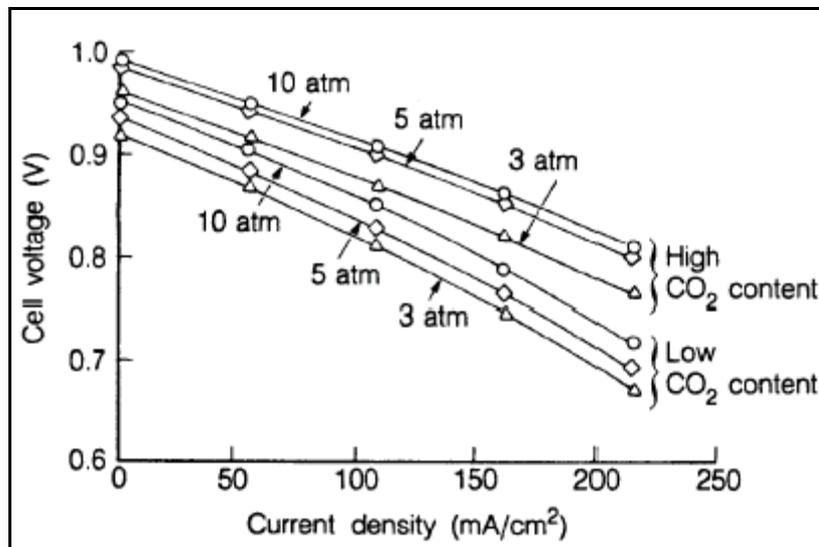


Figura 9: Effetto della variazione della pressione di esercizio in una MCFC al variare della presenza di CO₂ nel gas ossidante [1.2]

5.2 Effetto della temperatura

In generale, si può tener conto dell'effetto della temperatura sulla tensione di Cella con le correlazioni in (1.14) [1.2]:

$$\begin{aligned} \Delta E_t &= 2.16 \cdot (t_2 - t_1) & 575 < t < 600^\circ\text{C} \\ \Delta E_t &= 1.40 \cdot (t_2 - t_1) & 600 < t < 650^\circ\text{C} \\ \Delta E_t &= 0.25 \cdot (t_2 - t_1) & 650 < t < 700^\circ\text{C} \end{aligned} \quad (1.14)$$

Complessivamente, risulta che ad incrementi di temperatura corrispondono incrementi positivi del potenziale di cella.

Le prestazioni della cella crescono all'aumentare della temperatura, sino ai 650°C in maniera consistente. Oltre i 650°C, il guadagno che si ottiene va riducendosi, le perdite di elettrolita per evaporazione diventano significative e la corrosione dei materiali è più rapida.

Non è consentita, in ogni caso, una temperatura inferiore a 560°C, perché si provocherebbe la solidificazione della pasta di carbonati.

5.3 Effetto della composizione dei gas reagenti

La semireazione elettrochimica catodica provoca il consumo di due moli di CO₂ per ogni mole di O₂. Quando il rapporto [p_{CO2}/p_{O2}] è nullo si osserva la maggiore perdita per polarizzazione al catodo e, nel flusso ossidante, si ha la dissociazione degli ioni carbonato (1.15):



causando la variazione della composizione dell'elettrolita.

Aumentando la quantità di CO₂, le prestazioni del catodo iniziano a crescere e quando è in quantità stechiometrica le perdite raggiungono il valore minimo (Fig. 10).

Le correlazioni (16) individuano la variazione di potenziale osservata in funzione delle pressioni parziali di CO₂ ed O₂ [1.2]:

$$\Delta V_{cat} = 250 \cdot \log \frac{(p_{CO_2} \cdot p_{O_2}^{1/2})_2}{(p_{CO_2} \cdot p_{O_2}^{1/2})_1} \quad \text{per } 0.04 \leq p_{CO_2} \cdot p_{O_2}^{1/2} \leq 0.11$$

$$\Delta V_{cat} = 99 \cdot \log \frac{(p_{CO_2} \cdot p_{O_2}^{1/2})_2}{(p_{CO_2} \cdot p_{O_2}^{1/2})_1} \quad \text{per } 0.11 < p_{CO_2} \cdot p_{O_2}^{1/2} \leq 0.38$$
(1.16)

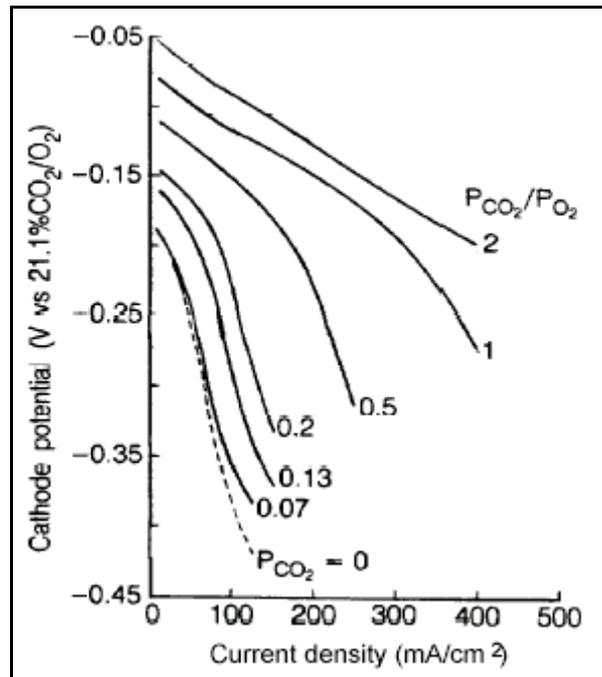


Figura 10: Effetto del rapporto $[p_{CO_2}/p_{O_2}]$ sulle prestazioni del catodo [1.2]

nelle quali le pressioni parziali sono quelle medie tra ingresso e uscita della cella e la tensione è espressa in [mV].

Il potenziale all'anodo varia in funzione del rapporto in (1.17) [1.2]:

$$\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O} \cdot P_{CO_2}} \quad (1.17)$$

ed in particolare più alti potenziali si ottengono al crescere di tale rapporto secondo la correlazione in (1.18) [1.2]:

$$\Delta E_{an} = 173 \cdot \log \frac{(P_{H_2} / (P_{H_2O} \cdot P_{CO_2}))_2}{(P_{H_2} / (P_{H_2O} \cdot P_{CO_2}))_1} \quad (1.18)$$

5.4 Effetto delle impurità

Uno dei vantaggi delle celle a combustibile a carbonati fusi è che esse possono essere alimentate con una grande varietà di combustibili gassosi, come gas prodotti dalla gassificazione di carbone e biomasse (syngas), metano o gas prodotto da digestione anaerobica di sostanze organiche (biogas). Mentre la flessibilità del combustibile è un grande vantaggio per le MCFC, dall'altro lato gli effetti di avvelenamento di alcune specie chimiche contenute in questi combustibili rappresenta un problema importante.

Il gas naturale contiene zolfo (in quantità variabile da pochi ppm ad alcune decine di ppm), derivante sia da composti solforati presenti al momento dell'estrazione ed eliminati solo parzialmente prima dell'immissione nella rete di distribuzione, sia dalla quota di odorizzanti (tiofeni, mercaptani, sulfidi, per un totale di alcuni ppm), introdotti per ragioni di sicurezza nelle fasi finali della distribuzione del gas.

Poiché il combustibile più usato è il gas naturale i primi esperimenti sono stati fatti sugli effetti dei composti a base di zolfo sulle prestazioni della cella.

La concentrazione di idrogeno solforato (H_2S) nel combustibile, che alimenta la MCFC, deve essere inferiore a 5 ppm, poiché lo zolfo non solo danneggia i materiali, di cui è costituita la cella, ma avvelena il catalizzatore a base di nichel di cui sono costituiti gli elettrodi.

Tale limite aumenta con l'aumentare della temperatura di esercizio della cella, mentre diminuisce con l'aumentare della sua pressione di esercizio [1.21].

A tale scopo si impiegano negli impianti di taglia maggiore sistemi di desolforazione altamente efficienti che prevedono l'idrogenazione dei composti solforati con produzione di H_2S , ed il successivo abbattimento di quest'ultimo tramite letti assorbenti ad ossido di zinco, funzionanti a temperature prossime a 300-400°C.

Negli impianti di piccola taglia per ragione di riduzione dei costi di investimento e degli ingombri si ricorre al più semplice assorbimento a bassa temperatura su filtri costituiti da supporti porosi con deposito metallico ad elevata superficie attiva (per esempio carboni attivi, zeoliti), periodicamente rigenerabili.

Il limite di 5 ppm è accettabile per una cella alimentata a metano o gas naturale, mentre deve scendere al di sotto di 1 ppm, se la cella è alimentata con un gas ricco di CO quale può essere

un syngas [1.22]. I composti a base di zolfo maggiormente presenti nel syngas sono H₂S e COS.

Gli effetti dell'H₂S sulle prestazioni della cella sono mostrati in Fig. 11. La tensione di cella sotto carico diminuisce quando si aggiunge una quantità pari a 5 ppm di H₂S al gas di alimentazione a basso potere calorifico inferiore. A basse concentrazioni di H₂S la tensione a circuito aperto della cella non è influenzata, ma la riduzione delle prestazioni sotto carico aumenta con l'aumentare della densità di corrente di esercizio della cella. Se la cella è alimentata con un gas privo di H₂S e ad un certo istante la si alimenta con un gas ad una concentrazione di H₂S sotto un valore soglia (5 ppm), le prestazioni decadono ma basta alimentarla nuovamente con gas privo di H₂S, per riportare le prestazioni di cella a quelle precedenti. In questo caso l'effetto dell'H₂S è reversibile o la cella non ha memoria della presenza di H₂S in un periodo precedente [1.21].

Secondo Remick ed altri [1.23], questa reversibilità può essere spiegata da un meccanismo per il quale l'H₂S a contatto col nickel è prima ossidato chimicamente secondo la (1.19):



e poi elettrochimicamente secondo la (1.20):



La reazione (19) è un equilibrio ed anche la reazione (1.20) è reversibile a basso grado di conversione. L'avvelenamento dell'anodo può essere ridotto semplicemente aprendo il circuito esterno o alimentando la cella con gas privo di H₂S.

Il grado di recupero è determinato dall'equilibrio chimico in (1.21):



Tuttavia il calo delle prestazioni della cella diventa irreversibile ad elevate concentrazioni di H₂S, che a temperatura superiore a 625°C causa la formazione dell'eutettico NiS - Ni e la distruzione virtuale dell'anodo.

L'avvelenamento da zolfo dell'anodo può essere ridotto modificando la struttura della cella o cambiando il materiale di cui è costituito l'anodo.

Nel primo caso è stato introdotto un foglio sottile di metallo (come Ni o leghe Ni-Ti) adiacente alla matrice elettrolitica [1.24], che dovrebbe lasciar passare solo l'idrogeno e trattenere lo zolfo, ma la permeazione dell'idrogeno è rallentata dalla presenza di H₂S nel gas di alimentazione.

Nel secondo caso sono stati testati altri materiali resistenti allo zolfo per l'anodo [1.25] ed l'ossido di litio e ferro (LiFeO₂) ha la migliore tolleranza all'idrogeno solforato con prestazioni inalterate anche a 30 ppm. Tuttavia con il LiFeO₂ le reazioni di produzione dell'idrogeno sono più lente che con il Ni o il Cu [1.26].

L'ammoniaca (NH₃) nel gas di alimentazione anodico non ha effetti sulla curva di polarizzazione [1.27]. Gli ossidi di azoto (NO_x) riducono la tensione di cella perché ne aumentano la resistenza interna ma questo effetto è più evidente nei primi cicli di funzionamento e si riduce man mano che aumenta il tempo di funzionamento della cella [1.27].

L'acido fluoridrico HF non riduce la tensione di cella, ma può ridurne la vita utile, poiché innesca fenomeni di corrosione degli elettrodi [1.28].

Nella tabella 1 sono riepilogati i limiti di tollerabilità per le impurità comunemente presenti nei gas di alimentazione di una MCFC [1.11, 1.29].

Gli alogenuri sono composti capaci di portare alla distruzione fisica i componenti primari della cella, reagendo con i carbonati e formando sali alogenati, anidride carbonica e H₂O.

La presenza degli ioni cloro, nei combustibile prodotti da gassificazione del carbone, varia da 1 a 500 ppm, ma è consigliato tenere questo tenore ad un limite pari a 1 ppm, anche in ragione del fatto che la tolleranza su lunghi periodi non è ancora stata verificata.

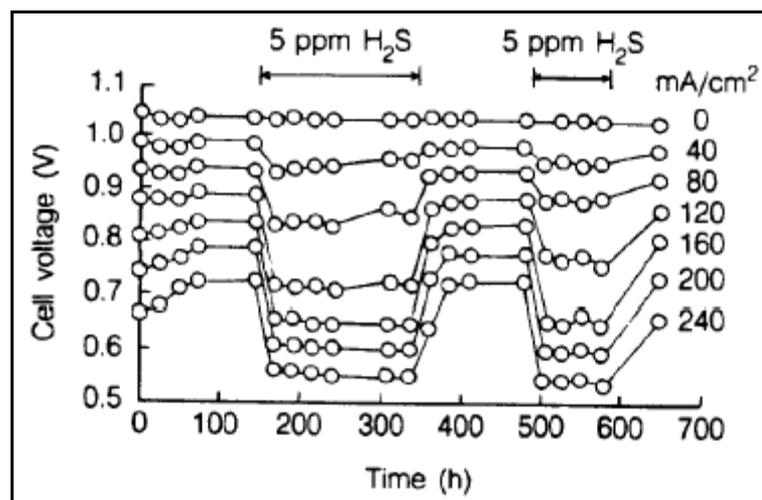
6 Sistemi di distribuzione per uno stack di MCFC

Più MCFC sono assemblate insieme per produrre l'energia elettrica richiesta alla tensione desiderata e formano uno stack. Uno stack di MCFC può avere due tipi di sistemi di distribuzione, con collettore di alimentazione interno ed esterno [1.13].

Nel caso di sistema di distribuzione con collettore di alimentazione esterno i gas anodici e catodici sono forniti ad ogni singola cella per mezzo di due collettori di alimentazione esterni, che sono a contatto con due facce dello stack ortogonali tra loro (Fig. 12).

Tabella 4: Riepilogo dei limiti di tollerabilità per le impurità [1.11, 1.29]

Contaminanti	Limiti tollerabili
Idrogeno Solforato (H ₂ S)	0.1 – 5 ppm
Composti a base di azoto: NH ₃ NO _x	Nessun effetto sotto l'1% 20 ppm
Alogenuri (HCl)	0.1-1 ppm
Metalli alcalini	1-10 ppm
Particolati (>3mm)	100 ppm


Figura 11: Influenza della presenza di idrogeno solforato sul potenziale [1.21]

I collettori di scarico dei gas anodici e catodi sono anch'essi esterni allo stack e sono a contatto con le facce dello stack opposte a quelle con cui sono a contatto i rispettivi collettori di alimentazione.

Nello stack con collettore di alimentazione interno i flussi di alimentazione anodico e catodico possono assumere solo la configurazione incrociata.

I vantaggi di questo sistema di alimentazione sono le ridotte perdite di carico e la più uniforme distribuzione dei gas.

Gli svantaggi sono la perdita dei gas di alimentazione e di elettrolita dalle guarnizioni esterne. Nel caso di sistema di distribuzione con collettore di alimentazione interno i gas anodici e catodici sono forniti ad ogni singola cella per mezzo di fori praticati nei piatti bipolari e condotti interni ricavati nelle stesse celle (Fig. 13).

Nello stack con collettore di alimentazione interno i flussi di alimentazione anodico e catodico possono assumere varie configurazioni: ottagonale, incrociata e parallela [1.13].

La configurazione parallela può essere equi - corrente o controcorrente a seconda del verso di percorrenza dei gas di alimentazione anodici e catodici.

Il vantaggio di questo sistema di distribuzione sono le perdite quasi nulle sia di gas che di elettrolita, mentre gli svantaggi sono i maggiori costi di produzione dello stack e le maggiori perdite di carico.

I vantaggi e gli svantaggi dei due sistemi di distribuzione sono riassunti nella tabella 5.

Tabella 5: Confronto tra i sistemi di distribuzione con collettore interno ed esterno

Collettore di alimentazione	Esterno	Interno
Configurazione dei flussi	Incrociata (Ortagonale)	Qualunque
Distribuzione dei flussi	uniforme	richiede un adeguato disegno dei piatti bipolari
Compressione dello stack	Triassiale	Monoassiale
Fase critica durante l'assemblaggio dello stack	Installazione del collettore	-
Componente critico in fase di fabbricazione	Matrice Elettrolitica	Piatti bipolari
Perdite di carico	basse	elevate
Perdite di elettrolita	dipendono dalla porosità delle guarnizioni del collettore di alimentazione	praticamente nulle
Perdita dei gas di alimentazione	dipende dalla precisione delle misure dei componenti	non è un problema importante

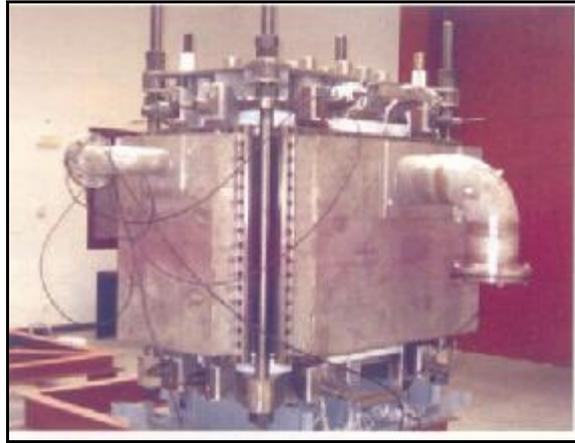


Figura 12: Sistema di distribuzione con collettore di alimentazione esterno (foto cortesemente fornita da AFCo) [1.11]

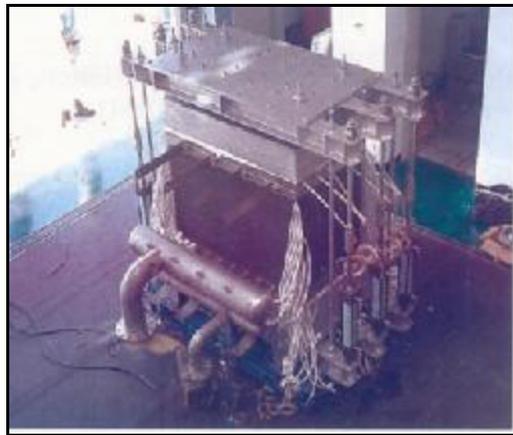


Figura 13: Sistema di distribuzione con collettore di alimentazione interno (foto cortesemente fornita da KEPRI) [1.11]

BIBLIOGRAFIA

- [1.1] Ronchetti M. Celle a combustibile, stato di sviluppo e prospettive della tecnologia. Rapporto ENEA 2008.
- [1.2] Hirschenhofer J. H. et al. Fuel Cell handbook, sixth edition. U.S Department of Energy (DoE), National Energy Technology Laboratory (NETL). Novembre 2002.
- [1.3] Larminie J. and Dicks A. Fuel Cell System Explained, Wiley and Sons Ed. 2002.
- [1.4] Metcalf & Eddie Inc. Wastewater Engineering, treatment, disposal and reuse. International Edition, Third Edition, McGraw-Hill Inc., New York, 1991.
- [1.5] Cigolotti V., Reale F., Moreno A. Celle a Combustibile come risorsa per incentivare la valorizzazione energetica del biogas: Analisi Multicriteria applicata ad un caso reale. Tesi di Laurea. Università degli Studi di Napoli Federico II a. a. 2004-2005.
- [1.6] Manfrida G. Introduzione alla gassificazione e purificazione gas. Università degli Studi di Firenze, 2006.
- [1.7] Galeno G., Spazzafumo G. Modellazione di un micro cogeneratore basato sulla tecnologia MCFC accoppiata ad un gassificatore di biomassa. Tesi di dottorato ciclo XIX. Università di Cassino a. a. 2006-2007.
- [1.8] Watanabe T., Izaki Y., Mugikura Y., Morita H., Yoshikawa M., Kawase M., Yoshida F., Asano Y. Applicability of molten carbonate fuel cells to various fuels. Journal of Power Sources, vol. 160, pp. 868–871, 2006.
- [1.9] Dell’Era A., Giorgi L., Pasquali M. Celle a combustibile a carbonati fusi: caratterizzazione fisico-chimica ed elettrochimica di materiali catodici innovativi e loro sviluppo. Tesi di Laurea AA 1999-2000. ENEA, Università degli Studi di Roma “La Sapienza”.
- [1.10] Bove R., Lunghi P. Experimental comparison of MCFC performance using three different biogas types and methane. Journal of Power Sources, vol. 145, pp.588-593, 2005.
- [1.11] Moreno A., McPhail S., Bove R. International Status of Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) Technology. ENEA 2008.
- [1.12] Colonmer H., Ganesan P. and Subramanian. Optimization of the cathode long-term stability in molten carbonate fuel cells: experimental study and mathematical

- modelling. Final Report submitted to US DOE. DOE Award number DE-AC26-99FT40714. 2002.
- [1.13] Blomen L. J. M. J., Mugerwa M. N., Fuel Cell System, Plenum Publishing Corporation, New York, 1993.
- [1.14] M. S. and Selman J. R. Dissolution of partially immersed nickel during in situ oxidation in molten carbonate: cycling, stripping and square wave voltammetry measurements. *Journal of Electroanalytical Chemistry* vol. 457, pp. 89-97, 1998.
- [1.15] Peelen W. H., Hemmes K. and de Wit J. H. Diffusion constant and solubility value of CO_2^+ and Ni^{2+} in Li/Na and Li/K carbonate melts. *Electrochemical Acta* vol. 42 (15), pp. 2389-2397, 1997.
- [1.16] Ota K., Takeishi Y., Shibata S., Yoshitake H., Kamiya N., Yamazaki N. Solubility of cobalt oxide in molten carbonate. *Journal of Electrochemical Society*, vol. 142 (10), p. 3322, 1995.
- [1.17] Baumgartner C. E. NiO solubility in molten Li/K carbonate under molten carbonate fuel cell cathode environment. *Journal of Electrochemical Society*, vol. 131 (8) p. 1850.
- [1.18] Lundblad A., Schwartz S. and Bergman B. Effects of sintering procedures in development of LiCoO_2 -cathodes for molten carbonate fuel cell. *Journal of Power Sources*, vol. 90, pp.224-230, 2000.
- [1.19] Giorgi L., Carewska M., Patriarca M., Scaccia S., Simonetti E. and Di Bartolomeo A. Development and characterization of novel cathode materials for molten carbonate fuel cell. *Journal of Power Sources* vol. 49 (1-3), pp. 227-243, 1994.
- [1.20] Veldhuis J. B., Eckes F. C. and Plomp L. The dissolution properties of LiCoO_2 in molten 62:38 mole percent Li:K carbonate. *Journal of Electrochemical Society* vol.139 (1), L6.
- [1.21] Remick R. J. Effects of H_2S on Molten Carbonate Fuel Cells. Final Report (Institute of Gas Technology, Chicago, Maggio 1986). DOE/MC/20212-2039.
- [1.22] Desideri U., Lunghi P., Burzacca R. State of the art about the effect of impurities on MCFCs and pointing out of additional research for alternative fuel utilization. *Proceeding of 1st International Conference of Fuel Cell Science, Engineering and – Technology*, 21-23 Aprile 2003, Rochester, NY, USA.

- [1.23] Remick R. J. Effects of H₂S on Molten Carbonate Fuel Cells. Final Report sezione 3 (Institute of Gas Technology, Chicago, Maggio 1986). DOE/MC/20212-2039.
- [1.24] Remick R. J., Jewulski J. R., Osif T. L., Donelsen R. Contaminant Resistant Molten Carbonate Fuel Cell. Final Report (Institute of Gas Technology, Chicago, 1988). Contract DE-AC21-86MC23023.
- [1.25] Remick R. J., Osif T. L., Lawson M. G. Sulphur-Tolerant Anode Materials. Final Report (Institute of Gas Technology, Chicago, 1986). Contract DE-AC21-86MC23267.
- [1.26] Lu S. H., in proceeding of 2nd Symposium Molten Carbonate Fuel Cell Technology (J. R. Selman, H. C. Maru, D. A. Shores and I. Uchida eds.), PV90-16 (The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1990), p. 251.
- [1.27] Watanabe T., Izaki Y., Mugikura Y., Morita H., Yoshikawa M., Kawase M., Yoshida F., Asano K. Applicability of molten carbonate fuel cells to various fuels. Journal of Power Sources, vol. 160, pp. 868–871, 2006.
- [1.28] Kawase M., Mugikura Y., Watanabe T., Iraga Y., Ujihara T. Effects of NH₃ and NO_x on the performance of MCFCs. Journal of Power Sources, vol. 104, pp. 265-271, 2002.
- [1.29] Kawase M., Mugikura Y., Izaki Y., Watanabe T., Ito Y. Effects of fluoride on the performance of MCFCs. Journal of Power Sources, vol. 124, pp. 52–58, 2003.

CAPITOLO 2: MODELLO DI SIMULAZIONE ZERO DIMENSIONALE E STAZIONARIO PER UNA MCFC ALIMENTATA A METANO O SYNGAS O BIOGAS

1 Premessa

La prima fase per lo studio di impianti ibridi con Celle a Combustibile a Carbonati Fusi (MCFC) è la loro modellazione.

In letteratura sono stati formulati alcuni modelli di simulazione di MCFC alimentate a syngas o a metano [2.1-2.6] ed in questo capitolo sarà trattata la formulazione di un modello di simulazione zero-dimensionale e stazionario di una MCFC alimentata con metano o syngas o biogas. Nella formulazione si è tenuto conto di come la MCFC potrebbe essere collocata in un impianto ibrido più complesso, perciò tali modelli sono assai flessibili e tengono conto di varie condizioni di funzionamento della MCFC.

Lo schema a blocchi in figura 14 sintetizza gli argomenti trattati in questo capitolo.

All'inizio si definiscono i sistemi MCFC modellati che si differenziano a seconda del gas di alimentazione.

La formulazione del modello di simulazione inizia con la caratterizzazione dei gas di alimentazione anodico e catodico, e continua con il processo di trattamento del combustibile, che si differenzia a seconda del gas di alimentazione. Essa prosegue con la caratterizzazione dei gas di scarico anodici e catodici e con la determinazione della tensione di Cella.

I bilanci energetici consentono di definire la condizione di equilibrio termico della Cella.

La formulazione si conclude con la definizione dei parametri di efficienza energetica per il sistemi MCFC.

Nella parte finale del capitolo sono descritti i codici di calcolo implementati sulla base dei modelli formulati e la validazione sperimentale dei risultati prodotti dai codici.

2 Simulazione della MCFC alimentata con vari gas

Il modello di simulazione della MCFC, descritto in questo capitolo, è:

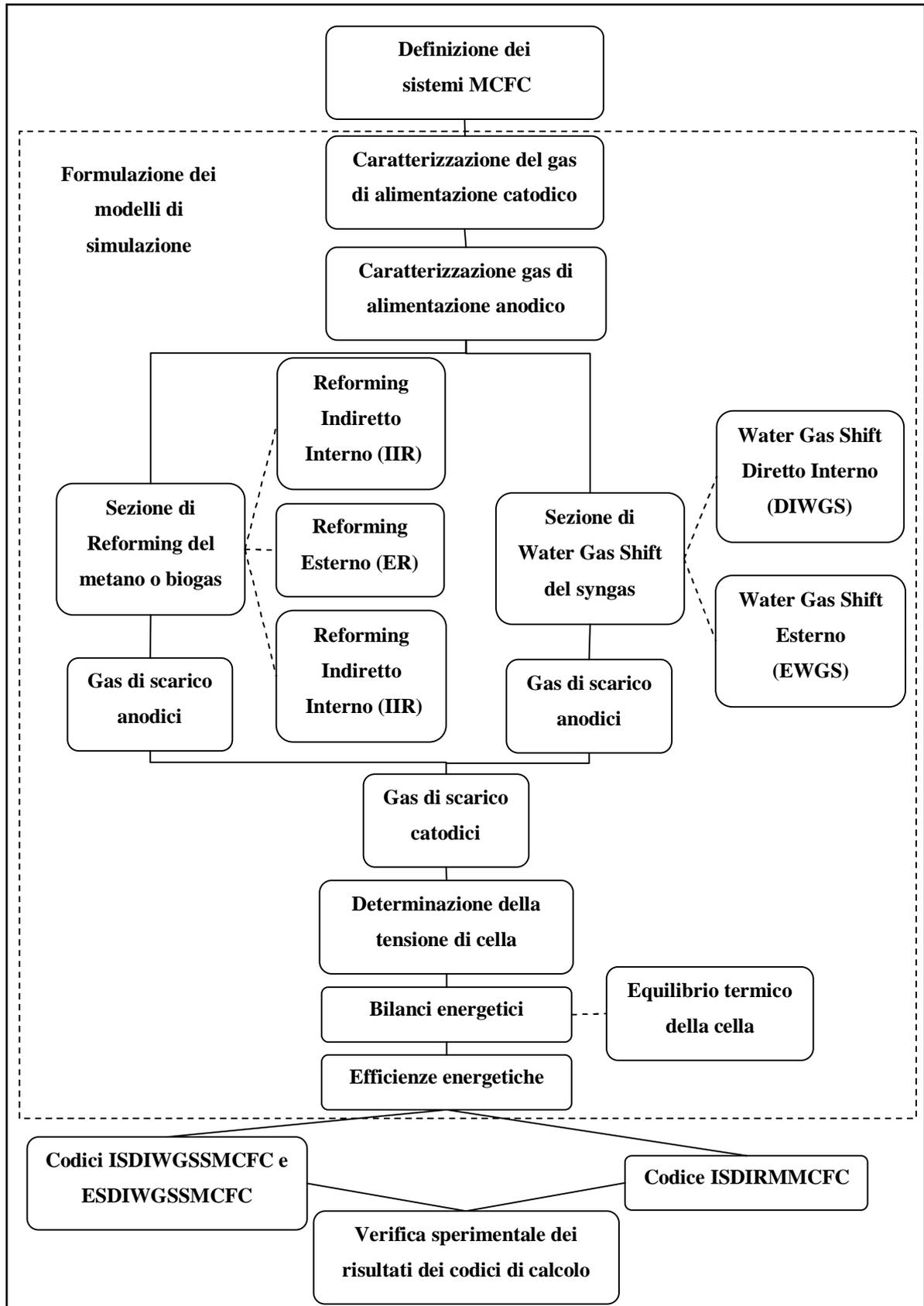


Figura 14: Argomenti trattati nel capitolo 2

- ♦ zero dimensionale o a parametri concentrati quindi non dipende dalla geometria della cella (quadrata, rettangolare) e dall'orientamento dei flussi di alimentazione (parallelo o incrociato) e fornisce una valutazione globale dei parametri;
- ♦ stazionario quindi fornisce il valore dei parametri della cella quando essa ha raggiunto la condizione di regime e si è esaurita la fase transitoria di avviamento;
- ♦ considera varie tipologie di gas di alimentazione: metano, biogas e syngas.

L'obiettivo del modello è quello di determinare:

- ♦ la composizione e le proprietà termodinamiche dei fluidi in uscita dalla cella, note la composizione e le proprietà termodinamiche degli stessi fluidi in ingresso alla cella a vari livelli di dettaglio propri del modello;
- ♦ la curva di polarizzazione della singola cella;
- ♦ la densità di corrente di funzionamento della cella per la quale essa raggiunge l'equilibrio termico alla sua temperatura di esercizio.

Il modello zero dimensionale e stazionario è uno strumento con la quale si riesce ad individuare molto più rapidamente il campo di buon funzionamento della cella, che opera all'interno di un impianto più complesso.

Tra tutti i modelli formulati, il modello della MCFC alimentata a metano con reforming diretto interno (DIR) ed approvvigionamento interno della CO₂ è stato implementato in linguaggio Matlab.

3 Definizione dei sistemi con MCFC

I sistemi con MCFC modellati sono riportati nelle Figg. 15 e 16.

Essi sono costituiti da una Cella a Combustibile a Carbonati Fusi (MCFC), da una sezione di trattamento del combustibile e da due combustore (B1 e B2) e da due scambiatori di calore (HE1 ed HE2).

Nella figura 15 la MCFC è alimentata con una miscela di metano o biogas e vapore acqueo.

Il reforming del combustibile (metano o biogas) può avvenire secondo le tre modalità descritte nel paragrafo 3 del capitolo precedente: Diretta Interna (DIR), Indiretta Interna (IIR) ed Esterna (ER).

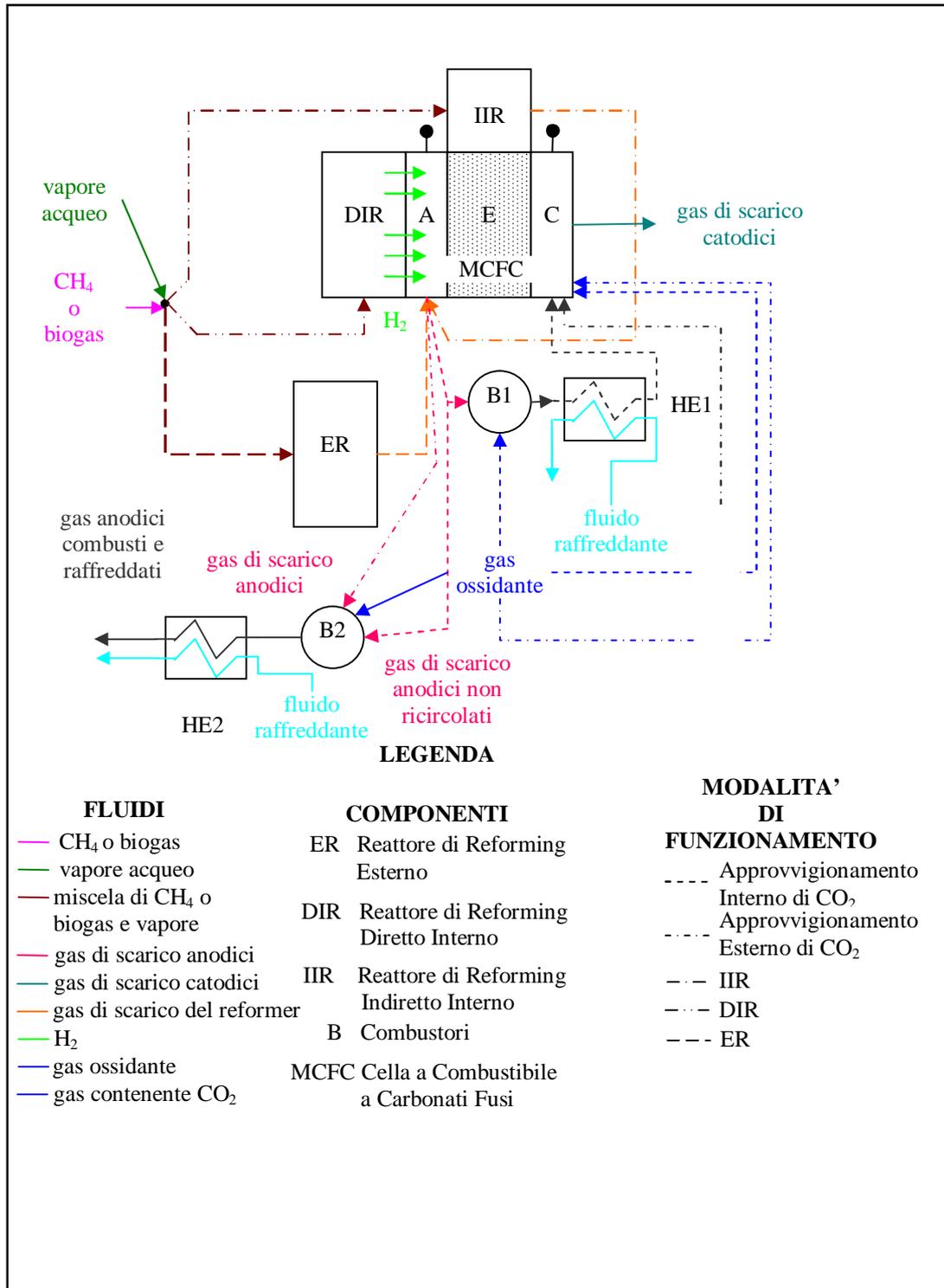


Figura 15: Schema tecnico semplificato del sistema con MCFC alimentata a metano o biogas

I gas di scarico anodici con composizione differente, a seconda della modalità di reforming adottata, in parte sono completamente ossidati nel combustore B1 con eccesso di gas

ossidante (aria, aria ricca di ossigeno od ossigeno puro), raffreddati nello scambiatore di calore HE1 e ricircolati al catodo, per fornire la CO_2 necessaria alla rigenerazione degli ioni CO_3^{2-} consumati all'anodo, ed in parte sono ossidati in un altro combustore (B2) con gas ossidante (aria, aria ricca di ossigeno od ossigeno puro) e raffreddati nello scambiatore di calore HE2 prima di essere scaricati (approvvigionamento interno di CO_2).

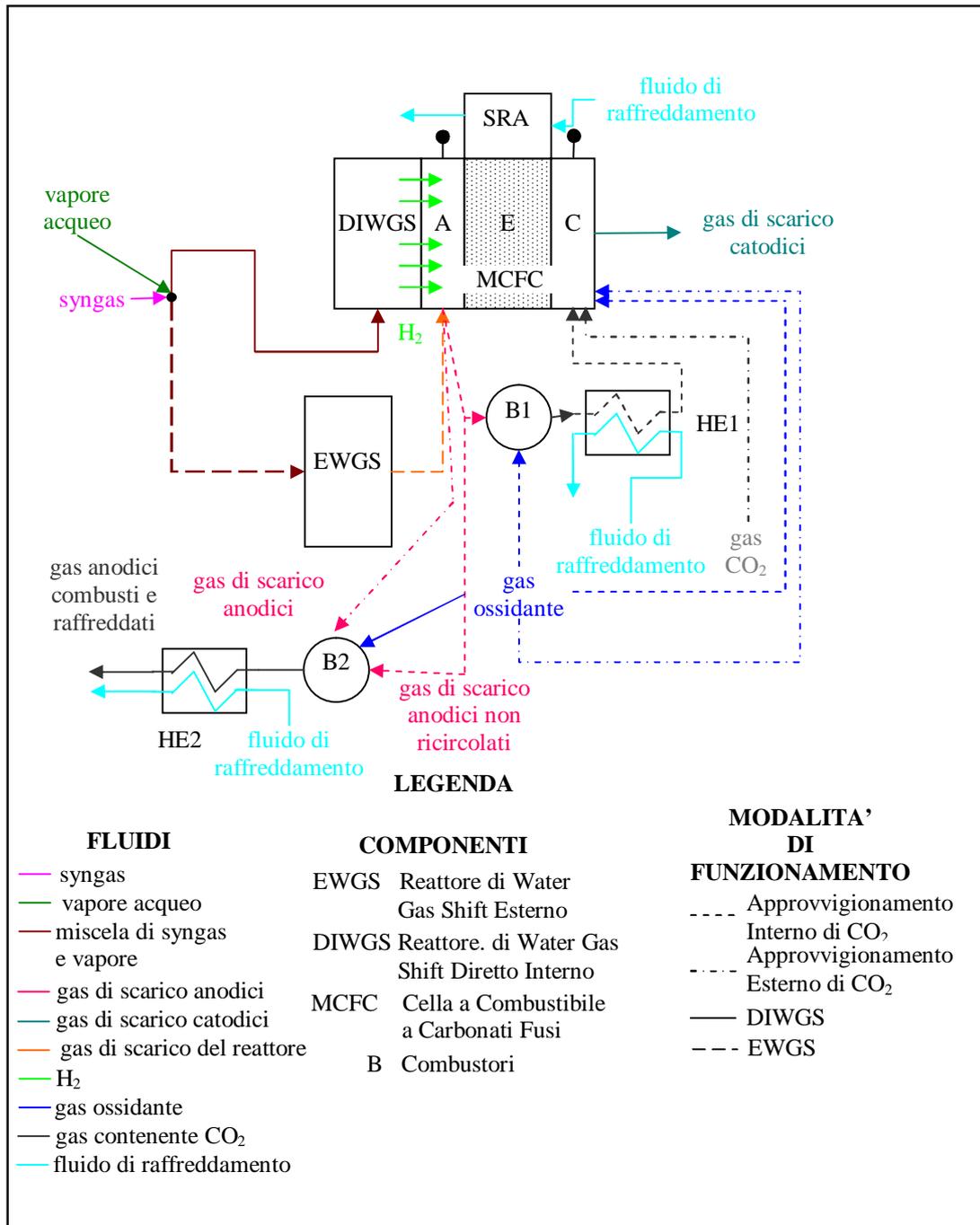


Figura 16: Schema tecnico semplificato del sistema con MCFC alimentata a syngas o biogas

Nel caso di approvvigionamento interno di CO₂, l'ossigeno necessario al catodo è fornito in parte dai gas combustibili allo scarico del combustore B1 ed in parte da altro gas ossidante (aria, aria ricca di ossigeno od ossigeno puro), fornito direttamente al catodo.

Nel caso di approvvigionamento esterno di CO₂, la CO₂ necessaria al catodo è fornita da un gas contenente CO₂ prodotto esternamente alla cella, mentre l'ossigeno necessario al catodo, non contenuto nel gas contenente CO₂, è fornito sempre da un gas ossidante (aria, aria ricca di ossigeno od ossigeno puro).

Nella figura 16 la MCFC è alimentata con una miscela di syngas e vapore acqueo.

Il processo di water gas shift del syngas può avvenire secondo le due modalità descritte nel paragrafo 3 del capitolo precedente: Diretta Interna (DIWGS) ed Esterna (EWGS).

Anche in questo caso potremo avere un approvvigionamento della CO₂ interno o esterno.

In questo caso il surplus di energia termica è tale da richiedere il raffreddamento della cella con un sistema di raffreddamento dedicato (SRA) (sistema di raffreddamento esterno) o regolando opportunamente la portata e la temperatura dei gas di alimentazione della cella (auto-raffreddamento).

4 Caratterizzazione del gas di alimentazione catodica

Il gas di alimentazione catodico è una miscela gassosa che contiene l'anidride carbonica (CO₂) e l'ossigeno, necessari per produrre gli ioni CO_3^{2-} .

Il gas di alimentazione catodico si ottiene dalla miscela di una parte dei gas di scarico anodici combustibili in eccesso d'aria (approvvigionamento interno di CO₂) o dalla miscela di un gas contenente CO₂ gas combustibili di un sistema esterno alla cella (approvvigionamento esterno di CO₂), che forniscono l'anidride carbonica e parte dell'ossigeno necessari alla cella o da un gas esterno, e di un gas ossidante (aria tradizionale o aria ricca di ossigeno), che fornisce la restante parte dell'ossigeno necessaria alla cella.

Il gas contenente l'anidride carbonica è caratterizzato da:

1. una portata massica $G_{in, gas CO_2, cat}$;
2. una temperatura di alimentazione $T_{in, gas CO_2, cat}$;
3. una pressione di alimentazione $p_{in, cat}$;
4. una composizione espressa dalle frazioni molari di tutti i suoi costituenti $f_{i, in, gas CO_2, cat}$.

Il gas ossidante è caratterizzato da:

1. una portata massica $G_{in, oss, cat}$;
2. una temperatura di alimentazione $T_{in, oss, cat}$;
3. una pressione di alimentazione $p_{in, cat}$;
4. una composizione espressa dalle frazioni molari di tutti i sue costituenti $f_{i, in, ox, cat}$.

Si ipotizza che la pressione di alimentazione $p_{in, cat}$ sia uguale a quella della cella p_{cella} .

La miscela di alimentazione catodica è costituita principalmente da: anidride carbonica (CO_2), Argon (Ar), azoto (N_2), ossigeno (O_2) e vapore acqueo (H_2O_v).

Le portate molari minime di CO_2 ed O_2 da fornire al catodo dipendono dalla densità di corrente di cella come è espresso dalla (2.1):

$$(F_{CO_2})_{min} = \frac{DC \cdot A_{cella}}{n \cdot Fa} = 2 \cdot (F_{O_2})_{min} \quad (2.1)$$

I parametri $\frac{(F_{CO_2})}{(F_{CO_2})_{min}}$ ed $\frac{(F_{O_2})}{(F_{O_2})_{min}}$ sono i rapporti tra le portate molari di CO_2 ed O_2 fornite al catodo e quelle minime da fornire al catodo.

5 Caratterizzazione del gas di alimentazione anodica

Le MCFC possono essere alimentate da:

1. metano e vapore acqueo;
2. gas prodotto dalla gassificazione di biomasse o carbone (syngas) e vapore acqueo;
3. gas prodotto dalla digestione anaerobica di sostanze organiche (biogas) e vapore acqueo;

La miscela di alimentazione anodica sarà caratterizzata da:

1. una portata massica totale $G_{in, an}$;
2. una temperatura di alimentazione $T_{in, an}$;
3. una pressione di alimentazione $p_{in, an}$;
4. le frazioni molari dell'i-esimo componente $f_{i, in, an}$;

Dalla conoscenza di questi parametri si possono determinare altri parametri di interesse quali:

1. il rapporto vapore-carbonio S/C , definito come il rapporto tra le moli di acqua nella miscela di alimentazione anodica e le moli di carbonio contenute soltanto nei flussi di metano e monossido di carbonio nella miscela combustibile. I valori di questo parametro consigliati sono tra 1,8 e 2,5. Un rapporto $S/C < 1,8$ causerebbe il deposito di carbonio sull'elettrodo con una riduzione della superficie di reazione mentre valori di $S/C > 2,5$ sarebbero superflui e ridurrebbero la potenza elettrica prodotta dalla cella [2.7, 2.8];
2. il rapporto H_2/CO definito come il rapporto tra le moli di idrogeno e le moli di monossido di carbonio contenute nella miscela di alimentazione anodica. Questo parametro sarà utile nella valutazione delle emissioni di anidride carbonica della cella;
3. le portate molari del generico i -esimo componente $F_{i, in, an}$;

Si ipotizza che la pressione di alimentazione anodica $p_{in, an}$ sia uguale a quella della cella p_{cella} . Il modello zero dimensionale della MCFC si differenzia a seconda del gas che la alimenta.

6 Alimentazione della MCFC con metano o biogas

Nel caso in cui la MCFC è alimentata con metano o biogas, la reazione chimica, che produce l'idrogeno necessario alla cella, è la reazione di steam reforming accompagnata dalla reazione di water gas shift.

Il gas naturale o il biogas è miscelato con vapore prima di entrare nella sezione di reforming. Esiste un legame tra la portata molare di combustibile e la portata molare di vapore acqueo. Esso è costituito dal rapporto S/C definito in (2.2):

$$\frac{S}{C} = \frac{\text{moli di vapore}}{\text{moli di carbonio nelle specie combustibili}} \quad (2.2)$$

Il rapporto $\frac{S}{C}$ è scelto in maniera da scongiurare il fenomeno di deposito di carbonio all'anodo e dipende dal gas combustibile.

Il gas naturale è il gas combustibile con più alto rischio di deposito di carbonio all'anodo, perciò il rapporto $\frac{S}{C}$ deve rimanere elevato.

Il biogas, rispetto al gas naturale, contiene molta anidride carbonica, che riduce il fenomeno del deposito di carbone, perciò il rapporto $\frac{S}{C}$ può essere più basso.

La portata molare di vapore si calcola con l'equazione (2.3):

$$F_{H_2O} = \frac{S}{C} \cdot F_{CH_4,comb} - F_{H_2O,comb} \quad (2.3)$$

dove il pedice *comb* indica il gas combustibile: gas naturale o biogas.

La miscela di gas naturale o biogas entra nella sezione di reforming, analizzata nel prossimo paragrafo.

6.1 Sezione di reforming

La sezione di reforming può:

- coincidere con il comparto anodico nel caso di DIR-MCFC;
- essere accoppiata alla MCFC ma separata da essa tramite una superficie fisica nel caso di IIR-MCFC;
- essere separata dalla MCFC nel caso di ER-MCFC.

I parametri che influenzano la sezione di reforming sono la temperatura e la pressione del reformer p_{ref} e T_{ref} .

Nel modello zero dimensionale stazionario si ipotizza che:

- le reazioni sono istantanee;
- la temperatura di reforming (T_{ref}) coincide con la temperatura di esercizio della MCFC (T_{cella}) nel caso DIR. Nel caso IIR la temperatura di reforming (T_{ref}) a regime eguaglia la temperatura di esercizio della MCFC (T_{cella}). Nel caso ER la temperatura di reforming può essere scelta indipendentemente dalla temperatura di esercizio della MCFC (T_{cella}) ed è preferibile che sia maggiore della T_{cella} ;
- la pressione di reforming p_{ref} coincide con la pressione di esercizio della cella nei casi DIR ed IIR. Nel caso ER la pressione di reforming p_{ref} può essere differente dalla

pressione di esercizio della cella p_{cella} ed è consigliabile sia minore della pressione di esercizio della cella poiché la reazione di steam reforming avviene con aumento del numero di moli. Nel caso in cui $p_{ref} < p_{cella}$, l'incremento di pressione è fornito da un compressore.

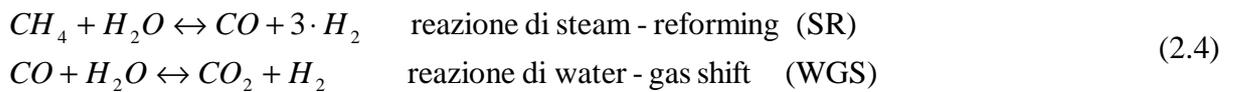
La tabella 6 riassume le ipotesi sui parametri T_{ref} e p_{ref} nei casi di ER, IIR e DIR.

Tabella 6: Ipotesi sui parametri di reforming T_{ref} e p_{ref}

	IIR-DIR	ER
p_{ref}	$p_{ref} = p_{cella}$	$p_{ref} \leq p_{cella}$
T_{ref}	$T_{ref} = T_{cella}$	$T_{ref} > T_{cella}$

6.1.1 Indirect Internal Reforming (IIR) e External Reforming (ER)

Le reazioni chimiche, che avvengono nel reformer, sono quelle riportate in (2.4):



Nelle tabelle 7 ed 8 è sviluppato il doppio equilibrio chimico dato dallo svolgimento delle equazioni di steam reforming e water gas shift del metano o del biogas in caso di IIR o ER

Tabella 7: reazione di steam reforming nel doppio equilibrio per metano o biogas

Composto	F_i	F_c	F_f	F_r
CH_4	F_{CH_4}	$F_{CO, sr}$		$F_{CH_4} - F_{CO, sr}$
H_2O	F_{H_2O}	$F_{CO, sr}$		$F_{H_2O} - F_{CO, sr}$
H_2	F_{H_2}		$3 \cdot F_{CO, sr}$	$3 \cdot F_{CO, sr} + F_{H_2}$
CO			$F_{CO, sr}$	$F_{CO, sr}$
CO_2	F_{CO_2}			F_{CO_2}
<i>inerti</i>	F_{inerti}			F_{inerti}

In cascata alla reazione di steam – reforming (SR), avviene quella di water gas shift (WGS). Le portate molari di partenza sono quelle evidenziate nell’ultima colonna della tabella precedente.

Nelle tabelle 7 ed 8 con F_i , F_c , F_f e F_r si indicano le portate molari iniziali, consumate, formate dalle reazioni e rimaste per i vari composti espresse in mol/sec.

Gli inerti sono l’ossigeno, l’azoto ed i composti sulfurei presenti nel biogas.

Nel caso di alimentazione a metano F_{H_2O} , F_{H_2} , F_{CO_2} e F_{inerti} sono nulle.

Nella tabella 9 sono riportate le portate molari dei costituenti la miscela gassosa allo scarico della sezione di reforming.

Tabella 8: Reazione di water gas shift nel doppio equilibrio per metano o biogas

Composto	F_i	F_c	F_f	F_r
CO	$F_{CO, sr}$	$F_{H_2, wgs}$		$F_{CO, sr} - F_{H_2, wgs}$
H_2O	$F_{H_2O} - F_{CO, sr}$	$F_{H_2, wgs}$		$F_{H_2O} - F_{CO, sr} - F_{H_2, wgs}$
H_2	$3 \cdot F_{CO, sr} + F_{H_2}$		$F_{H_2, wgs}$	$3 \cdot F_{CO, sr} + F_{H_2, wgs} + F_{H_2}$
CO_2	F_{CO_2}		$F_{H_2, wgs}$	$F_{CO_2} + F_{H_2, wgs}$
<i>inerti</i>	F_{inerti}			F_{inerti}

Tabella 9: Gas in uscita dalla sezione di reforming nel caso di ER o IIR per metano o biogas

Composto	F_r
CH_4	$F_{CH_4} - F_{CO, sr}$
CO	$F_{CO, sr} - F_{H_2, wgs}$
H_2O	$F_{H_2O} - F_{CO, sr} - F_{H_2, wgs}$
H_2	$3 \cdot F_{CO, sr} + F_{H_2, wgs} + F_{H_2}$
CO_2	$F_{CO_2} + F_{H_2, wgs}$
<i>inerti</i>	F_{inerti}

La portata molare totale dei gas in uscita dalla sezione di reforming è calcolata con la (2.5):

$$F_{tot} = F_{CH_4} + F_{H_2O} + F_{CO_2} + F_{inerti} + F_{H_2} + 2 \cdot F_{CO,sr} \quad (2.5)$$

$F_{CO,sr}$ ed $F_{H_2,wgs}$ rappresentano le portate molari di metano e monossido di carbonio convertite rispettivamente in monossido di carbonio e idrogeno e si calcolano, risolvendo il sistema di equazioni di equilibrio chimico relative al reforming del metano riportato in (2.6):

$$\begin{aligned} K_{sr} &= \frac{f_{CO} \cdot f_{H_2}^3}{f_{CH_4} \cdot f_{H_2O}} \cdot P_{ref}^2 = \\ &= \frac{(F_{CO,sr} - F_{H_2,wgs}) \cdot (3 \cdot F_{CO,sr} + F_{H_2,wgs} + F_{H_2})^3 \cdot P_{ref}^2}{(F_{CH_4} - F_{CO,sr}) \cdot (F_{H_2O} - F_{CO,sr} - F_{H_2,wgs}) \cdot (F_{CH_4} + F_{H_2O} + F_{CO_2} + F_{inerti} + 2 \cdot F_{CO,sr})^2} \\ K_{wgs} &= \frac{f_{H_2} \cdot f_{CO_2}}{f_{CO} \cdot f_{H_2O}} = \frac{(3 \cdot F_{CO,sr} + F_{H_2,wgs} + F_{H_2}) \cdot (F_{CO_2} + F_{H_2,wgs})}{(F_{CO,sr} - F_{H_2,wgs}) \cdot (F_{H_2O} - F_{CO,sr} - F_{H_2,wgs})} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Esso è un sistema di 2 equazioni non lineari di quarto grado nelle incognite $F_{CO,sr}$ ed $F_{H_2,wgs}$.

Risolto il sistema ed utilizzando la tabella 8, si determinano le portate molari all'equilibrio, in uscita alla sezione di reforming.

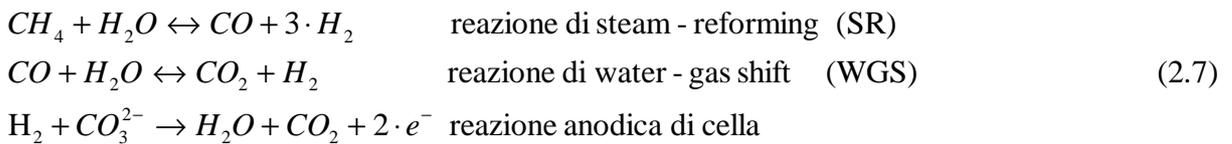
Le portate di tutti i gas in ingresso alla MCFC sono fissate e sono noti anche i valori delle costanti di equilibrio delle reazioni di steam reforming e water gas shift.

Le costanti di equilibrio K_{sr} e K_{wgs} sono calcolate alla temperatura di reforming T_{ref} .

La densità di corrente di cella DC non influenza i valori di $F_{CO,sr}$ ed $F_{H_2,wgs}$.

6.1.2 Direct Internal Reforming (DIR)

Le reazioni chimiche, che avvengono nell'anodo della cella, sono quelle riportate in (2.7):



Affinché la cella fornisca la densità di corrente DC bisogna che si consumi all'anodo la portata molare complessiva di idrogeno F_{H_2b} [mol/sec] espressa nella (2.8):

$$F_{H_2b} = \frac{DC \cdot A_{cella}}{n \cdot Fa} \quad (2.8)$$

Le portate molari dei costituenti in tabella 9 si modificano all'uscita della cella.

La tabella 10 le riassume ed in essa sono evidenziate anche le pressioni parziali degli stessi gas anodici esausti, che saranno utili in seguito per il calcolo della tensione ideale di cella con l'equazione di Nernst.

Il consumo dell'idrogeno all'anodo modifica la portata totale dei gas in uscita dall'anodo della cella, calcolata con l'equazione (2.9):

$$F_{tot} = F_{CH_4} + F_{H_2O} + F_{CO_2} + F_{inerti} + F_{H_2} + F_{H_2b} + 2 \cdot F_{CO,sr} \quad (2.9)$$

Tabella 10: Gas in uscita dall'anodo della cella nei casi ER, IIR e DIR con le relative pressioni parziali per metano e biogas

Composto	F_r	p_i
CH_4	$F_{CH_4} - F_{CO,sr}$	$\frac{F_{CH_4} - F_{CO,sr}}{F_{tot}} \cdot p_{ref}$
CO	$F_{CO,sr} - F_{H_2,wgs}$	$\frac{F_{CO,sr} - F_{H_2,wgs}}{F_{tot}} \cdot p_{ref}$
H_2O	$F_{H_2O} - F_{CO,sr} - F_{H_2,wgs} + F_{H_2b}$	$\frac{F_{H_2O} - F_{CO,sr} - F_{H_2,wgs} + F_{H_2b}}{F_{tot}} \cdot p_{ref}$
H_2	$3 \cdot F_{CO,sr} + F_{H_2,wgs} + F_{H_2} - F_{H_2b}$	$\frac{3 \cdot F_{CO,sr} + F_{H_2,wgs} + F_{H_2} - F_{H_2b}}{F_{tot}} \cdot p_{ref}$
CO_2	$F_{CO_2} + F_{H_2,wgs} + F_{H_2b}$	$\frac{F_{CO_2} + F_{H_2,wgs} + F_{H_2b}}{F_{tot}} \cdot p_{ref}$
<i>inerti</i>	F_{inerti}	$\frac{F_{inerti}}{F_{tot}} \cdot p_{ref}$

La portata molare totale dei gas in uscita dall'anodo per il caso DIR, calcolata con la (2.9), rappresenta anche la stessa portata molare nei casi IIR ed ER.

In caso di DIR, la reazione elettrochimica anodica di cella interviene contemporaneamente alle reazioni di steam reforming e water gas shift, perciò le espressioni (2.6), che sintetizzano l'equilibrio chimico si trasformano nelle espressioni (2.10):

$$\begin{aligned}
 K_{sr} &= \frac{f_{CO} \cdot f_{H_2}^3}{x_{CH_4} \cdot x_{H_2O}} \cdot p_{ref}^2 = \\
 &= \frac{(F_{CO,sr} - F_{H_2,wgs}) \cdot (3 \cdot F_{CO,sr} + F_{H_2,wgs} + F_{H_2} - F_{H_2b})^3 \cdot p_{ref}^2}{(F_{CH_4} - F_{CO,sr}) \cdot (F_{H_2O} - F_{CO,sr} - F_{H_2,wgs} + F_{H_2b}) \cdot (F_{CH_4} + F_{H_2O} + F_{CO_2} + F_{inerti} + 2 \cdot F_{CO,sr} + F_{H_2b})^2} \\
 K_{wgs} &= \frac{f_{H_2} \cdot f_{CO_2}}{f_{CO} \cdot f_{H_2O}} = \frac{(3 \cdot F_{CO,sr} + F_{H_2,wgs} + F_{H_2} - F_{H_2b}) \cdot (F_{CO_2} + F_{H_2,wgs} + F_{H_2b})}{(F_{CO,sr} - F_{H_2,wgs}) \cdot (F_{H_2O} - F_{CO,sr} - F_{H_2,wgs} + F_{H_2b})}
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

Nelle espressioni appare il termine F_{H_2b} , che esprime l'incidenza della reazione elettrochimica anodica sulle reazioni di steam reforming e water gas shift.

Il sistema di equazioni completo da risolvere è espresso in (2.11):

$$\begin{aligned}
 K_{sr} &= \frac{f_{CO} \cdot f_{H_2}^3}{f_{CH_4} \cdot f_{H_2O}} \cdot p_{ref}^2 = \\
 &= \frac{(F_{CO,sr} - F_{H_2,wgs}) \cdot (3 \cdot F_{CO,sr} + F_{H_2,wgs} + F_{H_2} - F_{H_2b})^3 \cdot p_{ref}^2}{(F_{CH_4} - F_{CO,sr}) \cdot (F_{H_2O} - F_{CO,sr} - F_{H_2,wgs} + F_{H_2b}) \cdot (F_{CH_4} + F_{H_2O} + F_{CO_2} + F_{inerti} + 2 \cdot F_{CO,sr} + F_{H_2b})^2} \\
 K_{wgs} &= \frac{f_{H_2} \cdot f_{CO_2}}{f_{CO} \cdot f_{H_2O}} = \frac{(3 \cdot F_{CO,sr} + F_{H_2,wgs} + F_{H_2} - F_{H_2b}) \cdot (F_{CO_2} + F_{H_2,wgs} + F_{H_2b})}{(F_{CO,sr} - F_{H_2,wgs}) \cdot (F_{H_2O} - F_{CO,sr} - F_{H_2,wgs} + F_{H_2b})} \\
 F_{H_2b} &= \frac{DC \cdot A}{n \cdot Fa}
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

Le incognite sono: $F_{CO,sr}, F_{H_2,wgs}, F_{H_2b}$ tante quante sono le equazioni.

Le espressioni, che danno le portate molari in uscita dall'anodo della cella nei casi IIR e ER, assumono la medesima forma di quelle che si sono trovate in caso DIR.

Dunque, nei casi ER e IIR, vale ancora la tabella 10. Mentre nel caso IIR la reazione elettrochimica anodica non influenza l'equilibrio e quindi le due costanti K_{sr} e K_{wgs} insieme ai valori di $F_{CO, sr}$ ed $F_{H_2, wgs}$, nel caso DIR la reazione elettrochimica anodica sposta l'equilibrio delle reazioni di steam reforming e di water gas shift verso la formazione di altro idrogeno e quindi influenza i valori delle costanti K_{sr} e K_{wgs} e di $F_{CO, sr}$ ed $F_{H_2, wgs}$.

La composizione della miscela gassosa allo scarico dell'anodo è influenzata da:

- temperatura della cella (T_{cella}) che influenza i valori di K_{sr} e K_{wgs} ;
- pressione della cella (p_{cella}) che influenza gli equilibri delle due reazioni;
- densità di corrente di cella DC che influenza i valori di $F_{H_2, b}$.

7 Alimentazione della MCFC con gas prodotto dalla gassificazione di biomasse o carbone (syngas)

Il gas prodotto dalla gassificazione del carbone o delle biomasse con ossigeno tecnico è costituito principalmente da CO, H₂ con più o meno CO₂ e piccole quantità di CH₄ e di altri gas (COS, H₂S, SO₂, NO_x, HCl, N₂, HCN, NH₃).

Nel caso in cui la MCFC è alimentata con gas prodotto dalla gassificazione di carbone e biomasse (syngas), la reazione chimica, che produce altro idrogeno necessario alla cella, è la reazione di water gas shift.

Il syngas è miscelato con vapore prima di entrare nella sezione di water gas shift.

Anche in questo caso il rapporto $\frac{S}{C}$ è scelto in maniera da scongiurare il fenomeno di deposito di carbonio all'anodo e dipende dal gas combustibile.

Il gas prodotto dalla gassificazione delle biomasse e del carbone con ossigeno tecnico contengono molta anidride carbonica ed anche idrogeno rispetto al gas naturale, che riducono il fenomeno del deposito di carbone, perciò il rapporto $\frac{S}{C}$ può essere molto più basso.

La portata molare di vapore si calcola con l'equazione (2.12):

$$F_{H_2O} = \frac{S}{C} \cdot (F_{CH_4, comb} + F_{CO, comb}) - F_{H_2O, comb} \quad (2.12)$$

dove il pedice *comb* indica il gas combustibile: syngas.

La miscela di syngas e vapore entra nella sezione di water gas shift esaminata nel prossimo paragrafo.

7.1 Sezione di water gas shift

La sezione di water gas shift può:

- coincidere con il comparto anodico nel caso di DIWGS;
- essere esterna alla MCFC nel caso di EWGS.

Il parametro che influenza la sezione di water gas shift è la temperatura T_{wgs} , mentre la pressione p_{wgs} non la influenza, perché la reazione di water gas shift avviene senza incremento del numero di moli.

Nel modello zero dimensionale si ipotizza che:

- le reazioni sono istantanee;
- la temperatura di water gas shift (T_{wgs}) coincide con la temperatura di esercizio della MCFC (T_{cella}) nel caso DIWGS, mentre nel caso EWGS la temperatura di water gas shift può essere scelta indipendentemente dalla temperatura di esercizio della MCFC (T_{cella}) ed è preferibile che sia minore della T_{cella} , poiché la reazione di water gas shift è esotermica;

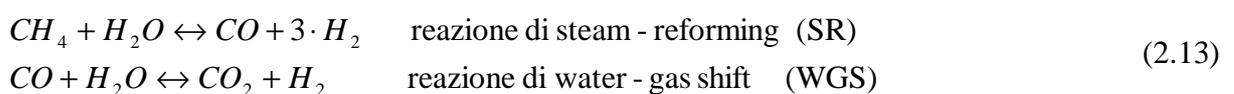
La tabella 11 riassume le ipotesi sul parametro T_{wgs} nei casi di EWGS e DIWGS.

Tabella 11: Ipotesi sulla temperatura di water gas shift T_{wgs}

	DIWGS	EWGS
T_{wgs}	$T_{wgs} = T_{cella}$	$T_{wgs} \neq T_{cella}$

7.1.1 External Water Gas Shift (EWGS)

Le reazioni chimiche, che avvengono nel reattore esterno alla cella, sono quelle riportate in (2.13):



Nella tabella 12 è sviluppato l'equilibrio semplice della reazione di water gas shift (WGS).

Tabella 12: reazione di water gas shift nell'equilibrio semplice

Composto	F_i	F_c	F_f	F_r
CO	F_{CO}	$F_{H_2,wgs}$		$F_{CO} - F_{H_2,wgs}$
H_2O	F_{H_2O}	$F_{H_2,wgs}$		$F_{H_2O} - F_{H_2,wgs}$
H_2	F_{H_2}		$F_{H_2,wgs}$	$F_{H_2} + F_{H_2,wgs}$
CO_2	F_{CO_2}		$F_{H_2,wgs}$	$F_{CO_2} + F_{H_2,wgs}$
<i>inerti</i>	F_{inerti}			F_{inerti}

Nella tabella 12 con F_i , F_c , F_f e F_r si indicano le portate iniziali, consumate, formate dalla reazione e rimaste per i vari composti espresse in mol/sec.

Gli inerti sono i gas che non partecipano alla reazione di water gas shift, come ad esempio i gas a base di zolfo (H_2S , COS , SO_2), l' NH_3 , gli NO_x , N_2 , HCl , HCN ed il CH_4 .

Si ricorda che poiché la concentrazione di metano nella miscela combustibile anodica è piccola si trascura la reazione di reforming ed il metano è considerato un gas inerte.

La portata molare totale dei gas in uscita dalla sezione di water gas shift è pari alla portata molare dei gas in ingresso ed è calcolata con la (2.14):

$$F_{tot} = F_{H_2O} + F_{CO} + F_{H_2} + F_{CO_2} + F_{inerti} \quad (2.14)$$

Il fattore di conversione del monossido di carbonio y rappresenta la portata molare di monossido di carbonio convertita in idrogeno e si calcola risolvendo una equazione polinomiale del secondo ordine relativa all'equilibrio chimico di water gas shift, riportata in (2.15):

$$K_{wgs} = \frac{f_{H_2} \cdot f_{CO_2}}{f_{CO} \cdot f_{H_2O}} = \frac{(F_{H_2} + F_{H_2,wgs}) \cdot (F_{CO_2} + F_{H_2,wgs})}{(F_{CO} - F_{H_2,wgs}) \cdot (F_{H_2O} - F_{H_2,wgs})} =$$

$$(K_{wgs} - 1) \cdot F_{H_2,wgs}^2 - (K_{wgs} \cdot F_{CO} + K_{wgs} \cdot F_{H_2O} + F_{CO_2} + F_{H_2}) \cdot F_{H_2,wgs} +$$

$$+ F_{CO} \cdot F_{H_2O} \cdot K_{wgs} - F_{H_2} \cdot F_{CO_2} = 0 \quad (2.15)$$

Le portate di tutti i gas in ingresso alla MCFC sono fissate ed è noto il valore della costante di equilibrio della reazione di water gas shift.

La costante di equilibrio K_{wgs} è calcolata alla temperatura di water gas shift T_{wgs} .

Nota la costante di equilibrio K_{wgs} alla temperatura di water gas shift T_{wgs} si calcola la portata molare di monossido di carbonio convertita in idrogeno $F_{H_2,wgs}$ e la composizione dei gas in uscita dalla sezione di water gas shift.

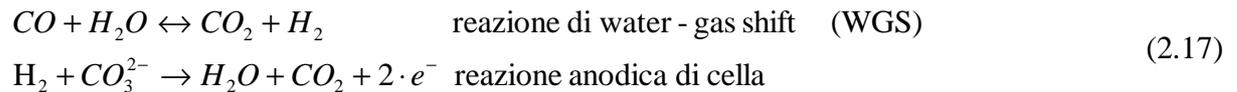
La portata molare $F_{H_2,wgs}$ non dipende dalla pressione del reattore di water gas shift.

La portata molare di idrogeno consumata all'interno dell'anodo si calcola con la (2.16):

$$F_{H_2,b} = \frac{DC \cdot A_{cella}}{n \cdot Fa} \quad (2.16)$$

7.1.2 Direct Internal Water Gas Shift (DIWGS)

Le reazioni chimiche, che avvengono nell'anodo della cella, sono quelle riportate in (2.17):



Affinché la cella fornisca la densità di corrente DC bisogna che si consumi all'anodo la portata molare complessiva di idrogeno $F_{H_2,b}$ è calcolata con la (2.18):

$$F_{H_2,b} = \frac{DC \cdot A_{cella}}{n \cdot Fa} \quad (2.18)$$

Le portate molari dei costituenti in tabella 11 si modificano all'uscita della cella.

La tabella 13 le riassume ed in essa sono evidenziate anche le pressioni parziali degli stessi gas anodici esausti, che saranno utili in seguito per il calcolo della tensione ideale di cella con l'equazione di Nernst.

Il consumo dell'idrogeno all'anodo modifica la portata totale dei gas in uscita dall'anodo della cella, calcolata con l'equazione (2.19):

$$F_{tot} = F_{H_2O} + F_{CO} + F_{H_2} + F_{CO_2} + F_{inerti} + F_{H_2b} \quad (2.19)$$

La portata molare totale dei gas in uscita dall'anodo per il caso DIWGS, calcolata con la (2.19), rappresenta anche la stessa portata molare nel caso EWGS.

Tabella 13: Gas in uscita dall'anodo della cella nei casi EWGS e DIWGS con le relative pressioni parziali per syngas

Composto	F_r	p_i
CO	$F_{CO} - F_{H_2,wgs}$	$\frac{F_{CO} - F_{H_2,wgs}}{F_{tot}} \cdot p_{wgs}$
H_2O	$F_{H_2O} - F_{H_2,wgs} + F_{H_2b}$	$\frac{F_{H_2O} - F_{H_2,wgs} + F_{H_2b}}{F_{tot}} \cdot p_{wgs}$
H_2	$F_{H_2} + F_{H_2,wgs} - F_{H_2b}$	$\frac{F_{H_2,wgs} + F_{H_2} - F_{H_2b}}{F_{tot}} \cdot p_{wgs}$
CO_2	$F_{CO_2} + F_{H_2,wgs} + F_{H_2b}$	$\frac{F_{CO_2} + F_{H_2,wgs} + F_{H_2b}}{F_{tot}} \cdot p_{wgs}$
<i>inerti</i>	F_{inerti}	$\frac{F_{inerti}}{F_{tot}} \cdot p_{wgs}$

In caso di DIWGS, la reazione elettrochimica anodica di cella interviene contemporaneamente alle reazioni di steam reforming e water gas shift, perciò l'espressione (2.15), che sintetizza l'equilibrio chimico si trasforma nell'espressione (2.20):

$$K_{wgs} = \frac{f_{H_2} \cdot f_{CO_2}}{f_{CO} \cdot f_{H_2O}} = \frac{(F_{H_2} + F_{H_2,wgs} - F_{H_2b}) \cdot (F_{CO_2} + F_{H_2,wgs} + F_{H_2b})}{(F_{CO} - F_{H_2,wgs}) \cdot (F_{H_2O} - F_{H_2,wgs} + F_{H_2b})} \quad (2.20)$$

Nelle espressioni appare il termine F_{H_2b} , che esprime l'incidenza della reazione elettrochimica anodica sulla reazione di water gas shift.

Il sistema di equazioni completo da risolvere è espresso in (2.21):

$$K_{wgs} = \frac{f_{H_2} \cdot f_{CO_2}}{f_{CO} \cdot f_{H_2O}} = \frac{(F_{H_2} + F_{H_2,wgs} - F_{H_2b}) \cdot (F_{CO_2} + F_{H_2,wgs} + F_{H_2b})}{(F_{CO} - F_{H_2,wgs}) \cdot (F_{H_2O} - F_{H_2,wgs} + F_{H_2b})} \quad (2.21)$$

$$F_{H_2b} = \frac{DC \cdot A_{cella}}{n \cdot Fa}$$

Le incognite sono: $F_{H_2,wgs}$ e F_{H_2b} tante quante sono le equazioni.

Le espressioni, che danno le portate molari in uscita dall'anodo della cella nel caso EWGS, assumono la medesima forma di quelle che si sono trovate in caso DIWGS.

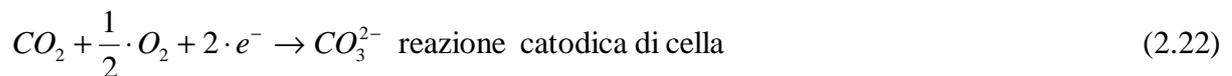
Dunque, nel caso EWGS, vale ancora la tabella 13. Mentre nel caso EWGS la reazione elettrochimica anodica non influenza l'equilibrio e quindi la costante K_{wgs} insieme al valore di $F_{H_2,wgs}$, nel caso DIWGS la reazione elettrochimica anodica sposta l'equilibrio della reazione di water gas shift verso la formazione di altro idrogeno e quindi influenza il valore della costante K_{wgs} e di $F_{H_2,wgs}$.

La composizione della miscela gassosa allo scarico dell'anodo è influenzata da:

- temperatura della cella (T_{cella}) che influenza i valori di K_{wgs} ;
- densità di corrente di cella DC che influenza i valori di F_{H_2b} .

8 Catodo

Il catodo deve essere alimentato con anidride carbonica ed ossigeno per rigenerare gli ioni CO_3^{2-} consumati all'anodo. La reazione catodica di cella è riportata in (2.22):



La pressione al catodo p_{cat} è uguale alla pressione all'anodo p_{an} ed entrambe sono poste pari alla pressione di esercizio della cella p_{cella} .

Per determinare la composizione della miscela gassosa allo scarico del catodo sono fissati:

- la portata molare totale in ingresso al catodo $F_{tot,in,cat}$ espressa in mol/s;
- la frazione molare di anidride carbonica $f_{CO_2,in,cat}$ nella $F_{tot,in,cat}$;
- la frazione molare di ossigeno $f_{O_2,in,cat}$ nella $F_{tot,in,cat}$;

La miscela di alimentazione catodica può essere:

- parte dei gas di scarico anodici combustibili miscelati ad aria secca o ad aria ricca di ossigeno;
- i gas combustibili di un impianto turbogas che contengono anidride carbonica ed un elevato tenore di ossigeno.

Tabella 14: Portate molari e pressioni parziali dei vari gas in uscita dal comparto catodico nei casi ER, IIR e DIR.

Composto	F_i	P_i
CO_2	$F_{tot,in,cat} \cdot f_{CO_2,in,cat} - F_{H_2b}$	$\frac{F_{tot,in,cat} \cdot f_{CO_2,in,cat} - F_{H_2b}}{F_{tot,out,cat}} \cdot P_{cella}$
H_2O	$F_{tot,in,cat} \cdot f_{H_2O,in,cat}$	$\frac{F_{tot,in,cat} \cdot f_{H_2O,in,cat}}{F_{tot,out,cat}} \cdot P_{cella}$
O_2	$F_{tot,in,cat} \cdot f_{O_2,in,cat} - \left(\frac{F_{H_2b}}{2} \right)$	$\frac{F_{tot,in,cat} \cdot f_{O_2,in,cat} - \left(\frac{F_{H_2b}}{2} \right)}{F_{tot,out,cat}} \cdot P_{cella}$
N_2	$F_{tot,in,cat} \cdot f_{N_2,in,cat}$	$\frac{F_{tot,in,cat} \cdot f_{N_2,in,cat}}{F_{tot,out,cat}} \cdot P_{cella}$
Ar	$F_{tot,in,cat} \cdot f_{Ar,in,cat}$	$\frac{F_{tot,in,cat} \cdot f_{Ar,in,cat}}{F_{tot,out,cat}} \cdot P_{cella}$
inerti	$F_{tot,in,cat} \cdot \begin{pmatrix} 1 - f_{CO_2,in,cat} - f_{H_2O,in,cat} + \\ - f_{O_2,in,cat} - f_{N_2,in,cat} + \\ - f_{Ar,in,cat} \end{pmatrix}$	$\frac{F_{tot,in,cat} \cdot \begin{pmatrix} 1 - f_{CO_2,in,cat} - f_{H_2O,in,cat} + \\ - f_{O_2,in,cat} - f_{N_2,in,cat} + \\ - f_{Ar,in,cat} \end{pmatrix}}{F_{tot,out,cat}} \cdot P_{cella}$

La portata molare totale allo scarico del catodo è calcolata con l'equazione (2.23):

$$F_{tot,out,cat} = F_{tot,in,cat} - \frac{3}{2} \cdot F_{H_2,b} \quad (2.23)$$

La tabella 14 riassume le relazioni, che stanno alla base del calcolo. Nella seconda colonna sono espresse le portate molari di anidride carbonica, vapore acqueo, ossigeno, azoto, argon e inerti. Nella terza colonna sono espresse le pressioni parziali degli stessi composti. Con p_{cella} si indica ancora la pressione di esercizio della MCFC.

Nella determinazione delle portate molari compare il termine $F_{H_2,b}$. Considerando la reazione di cella quando una portata molare pari ad $F_{H_2,b}$ è consumata all'anodo una portata molare di anidride carbonica $F_{H_2,b}$ ed una portata molare $\frac{F_{H_2,b}}{2}$ di ossigeno sono consumate al catodo.

9 Determinazione della tensione di cella.

Le reazioni anodica e catodica di cella sono riportate in (2.24):



La reazione complessiva generale di una cella a carbonati fusi alimentata da gas naturale o syngas o biogas è data dalla relazione (2.25):



Per calcolare la tensione di cella a circuito aperto (DC=0), si applica l'equazione di Nernst (2.26):

$$OCV = E_{id} + \frac{R \cdot T_{cella}}{n \cdot Fa} \cdot \ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{CO_2,cat} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O} \cdot P_{CO_2,an}} \right) \quad (2.26)$$

dove :

E_{id} è la tensione ideale di cella calcolata alla sua temperatura di funzionamento T_{cella} ;

p_{H_2} , p_{O_2} , $p_{CO_2,cat}$, $p_{CO_2,an}$ e p_{H_2O} sono le pressioni parziali di idrogeno, ossigeno, anidride carbonica all'anodo ed al catodo e di vapore acqueo.

La composizione delle miscele gassose in ingresso all'anodo ed al catodo varia tra l'ingresso e l'uscita del catodo e dell'anodo.

Sono note le pressioni parziali di H_2 , H_2O e CO_2 all'ingresso ed all'uscita dell'anodo e le pressioni parziali di CO_2 ed O_2 all'ingresso ed all'uscita del catodo.

Ipotizzando un andamento lineare delle pressioni parziali tra ingresso e uscita del catodo e

dell'anodo si calcola un valore medio del termine $\frac{R \cdot T_{cella}}{n \cdot Fa} \cdot \ln \frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2,cat} \cdot p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O} \cdot p_{CO_2,an}}$ tra le sezioni

di ingresso e di uscita del catodo e dell'anodo. Tale valore rappresenta la caduta di tensione media di Nernst rispetto al valore ideale della tensione di cella E_{id} .

Il valore della tensione ideale di cella E_{id} deve essere calcolato alla temperatura di cella come esprime la (2.27):

$$E_{id} = - \frac{\Delta G(T_{cella})}{n \cdot Fa} \quad (2.27)$$

Quando la cella è sotto carico, c'è un allontanamento dalle condizioni di equilibrio per l'insorgere di fenomeni di polarizzazione, che producono una drastica riduzione della tensione e, quindi dell'energia elettrica prodotta dalla cella.

Ai fenomeni di polarizzazione si aggiungono fenomeni di by-pass del combustibile o l'insorgere di correnti interne di corto circuito.

L'elettrolita della cella dovrebbe condurre solo gli ioni CO_3^{2-} , mentre in realtà conduce anche una piccolissima quantità di elettroni, che dall'anodo passano al catodo, senza percorrere il circuito esterno della cella (correnti di corto circuito).

Anche una piccolissima quantità di idrogeno passa attraverso l'elettrolita al catodo dove reagisce con l'ossigeno per produrre acqua senza produrre elettroni che circolano nel circuito esterno (by-pass del combustibile).

Alla quantità di idrogeno che raggiunge il catodo attraverso l'elettrolita si può associare una corrente di corto circuito o corrente interna.

Si definisce una densità di corrente interna o di corto circuito complessiva che tiene conto sia del fenomeno delle correnti di corto circuito che del fenomeno di by-pass del combustibile DC_n ;

Le tipologie di polarizzazione fondamentali sono:

- Polarizzazione per attivazione;
- Polarizzazione per concentrazione;
- Polarizzazione Ohmica.

Le perdite per attivazione nascono a causa di reazioni indesiderate, che avvengono agli elettrodi e che possono provocare variazioni chimiche delle superfici degli stessi (es. deposito di carbonio sull'anodo), per fenomeni di adsorbimento dei reagenti gassosi (es. adsorbimento di CO e H₂ nell'elettrodo anodico) oppure, per il fatto che necessita una certa tensione affinché gli ioni CO₃²⁻, formati al catodo, siano in grado di abbandonarlo.

In quest'ottica il potenziale di attivazione rappresenta quella soglia di potenziale che deve essere superato affinché la reazione possa avvenire.

La perdita di tensione per attivazione ΔE_{att} si calcola con l'equazione di Tafel espressa in (2.28) [1.3]:

$$\Delta E_{att} = M \cdot \ln \left(\frac{DC + DC_n}{DC_0} \right) \quad (2.28)$$

dove:

M è la costante di Tafel della cella. Essa ha un valore elevato quando le reazioni chimiche anodiche e catodiche sono lente;

DC₀ è la densità di corrente per la quale la caduta di tensione per attivazione diventa maggiore di zero. La densità di corrente DC₀ è elevata se la reazione chimica è veloce. L'equazione di Tafel è valida solo per valori della densità di corrente di cella $DC \geq DC_0$;

DC_n è la densità di corrente interna o di cross-over espressa in mA/cm².

Le perdite per concentrazione si manifestano per valori elevati della densità di corrente di cella. Esse sono dovute all'incapacità dei reagenti e/o dei prodotti di lasciar spazio a nuovi

reagenti e/o prodotti con velocità tali da garantire quel determinato livello di corrente: si formano dei gradienti di concentrazione che determinano una caduta di tensione.

La diffusione della specie reagente è governata dalla prima legge di Fick espressa in (2.29):

$$DC = \frac{n \cdot Fa \cdot D \cdot (C_B - C_S)}{d} \quad (2.29)$$

dove:

D è il coefficiente di diffusione delle specie reagenti;

C_B è la loro concentrazione nella massa dell'elettrolita dopo lo strato diffusivo;

C_S è la concentrazione alla superficie dell'elettrodo;

d è lo spessore dello strato diffusivo.

Se $C_S \rightarrow 0$ (la velocità con la quale si consumano CO e H₂ è maggiore della velocità che essi impiegano per raggiungere l'interfaccia tra elettrodo ed elettrolita) allora il gradiente diventa massimo ed $DC \rightarrow DC_l$ dove DC_l è la densità di corrente di limitazione ed è espressione della massima velocità con la quale i reagenti possono essere forniti agli elettrodi, riportata in (2.30):

$$DC_l = \frac{n \cdot Fa \cdot D \cdot C_B}{d} \quad (2.30)$$

La perdita per concentrazione ΔE_{conc} può essere espressa dalla (2.31) [1.3]:

$$\Delta E_{conc} = \frac{R \cdot T}{n \cdot Fa} \ln \left(\frac{(DC + DC_n)}{DC_l} - 1 \right) \quad (2.31)$$

La perdita ohmica è la caduta di tensione sul circuito interno della cella e si calcola con la (2.32):

$$\Delta E_{ohm} = r_{int} \cdot (DC + DC_n) \quad (2.32)$$

dove:

r_{int} è la resistenza interna della cella;

DC è la densità di corrente erogata;

DC_n è la densità di corrente interna o di cross-over;

La perdita più significativa è quella che si verifica nell'elettrolita e può essere ridotta diminuendo la distanza tra gli elettrodi ed utilizzando elettroliti ad elevata conducibilità ionica.

Il valore di ΔE_{ohm} dipende:

- dalla geometria di confinamento e dal tipo di elettrolita utilizzato;
- dalla geometria e dal tipo di catodo e anodo utilizzati.

La tensione reale della cella è calcolata con la (2.33):

$$E_{cella} = OCV - \Delta E_{ohm} - \Delta E_{att,an+cat} - \Delta E_{conc,an+cat} \quad (2.33)$$

10 Collegamento di MCFC.

Le MCFC sono pile alimentate da flussi gassosi continui.

Da un punto di vista elettrico le MCFC, così come pile a corrente continua, possono essere collegate in serie o in parallelo.

Se N_{celle} MCFC si collegano elettricamente in serie la tensione totale E_{tot} è espressa dalla (2.34):

$$E_{tot} = \sum_i^{N_{celle}} E_i \quad (2.34)$$

mentre la corrente totale I_{tot} è quella erogata da una singola cella.

Se due MCFC si collegano elettricamente in parallelo la tensione totale E_{tot} è quella di una singola cella mentre la corrente totale I_{tot} è espressa dalla (2.35):

$$I_{tot} = \sum_i^{N_{celle}} I_i \quad (2.35)$$

Da un punto di vista dei flussi di alimentazione due o più MCFC possono essere anche collegate in serie o in parallelo.

Due MCFC sono collegate in serie quando le miscele gassose allo scarico dell'anodo e del catodo di una cella sono inviate rispettivamente all'anodo e al catodo della cella successiva. Gli incombusti di una cella diventano il combustibile per la cella successiva.

Due MCFC sono collegate in parallelo quando sono alimentate all'anodo e al catodo da miscele gassose della stessa composizione.

Se le MCFC sono alimentate ad idrogeno è stato già dimostrato che collegando due o più MCFC in serie, dal punto di vista dei flussi di alimentazione, la potenza elettrica prodotta aumenta rispetto al caso dello stesso numero di MCFC collegate in parallelo [2.9].

11 Analisi Energetica

Sia i sistemi con MCFC alimentate con metano o biogas in configurazioni IIR, ER, DIR e ancora di più i sistemi con MCFC alimentate a syngas in configurazioni DIWGS e EWGS possono essere provvisti di una sezione di cogenerazione, che utilizza il surplus di energia termica prodotta dalla cella.

La cella fornisce anche energia elettrica a bassa tensione, che può essere opportunamente utilizzata.

L'equazione di bilancio energetico per una MCFC è data dalla (2.36):

$$\sum_i^n G_{f_i} \cdot h_{f_i} + \sum_j^m G_{o_j} \cdot h_{o_j} = P_{el} + Q_u + \sum_w Q_w + \sum_w G_w \cdot h_w \quad (2.36)$$

A sinistra dell'uguaglianza il primo termine rappresenta la potenza termica della miscela gassosa combustibile ($i=1\dots n$ dove n è il numero di costituenti della miscela combustibile anodica), mentre il secondo termine rappresenta l'energia termica della miscela comburente ($j=1\dots m$ dove m è il numero di costituenti della miscela comburente catodica). G_{f_i} e G_{o_j} sono le portate massiche delle specie combustibili e dei gas ossidanti mentre h sono le entalpie specifiche.

A destra dell'uguaglianza:

- P_{el} e Q_u sono la potenza elettrica prodotta e la potenza termica utilizzata per scopi cogenerativi;
- Q_w sono le potenze termiche non recuperabili che non sono trasferite ad un fluido;
- $G_w \cdot h_w$ sono le potenze termiche non recuperabili trasferite a fluidi.

Quando la MCFC lavora in assetto cogenerativo, la potenza termica, che può essere recuperata da un tale dispositivo quando è in funzione, in parte è guadagnata per la cogenerazione ed in parte utilizzata per sostenere il reforming del metano contenuto nella miscela di combustibile.

In questo paragrafo si analizzeranno i vari contributi di densità di potenza che interessano una MCFC. Si parla di densità di potenza in quanto i vari contributi sono rapportati alla superficie della cella.

11.1 Densità di potenza persa dalla cella

La temperatura tipica di esercizio di una MCFC è intorno ai 650°C ed in tale condizione ha luogo la reazione elettrochimica esotermica riportata in (2.25).

Questo comporta che il dispositivo ceda calore all'ambiente esterno.

Quando la cella è attraversata da corrente elettrica, i fenomeni di polarizzazione provocano una caduta del potenziale, calcolato con l'equazione di Nernst.

Il prodotto delle perdite di tensione dovute alle polarizzazioni per la corrente di lavoro costituisce una potenza elettrica persa che si trasforma in potenza termica per effetto Joule.

Questa potenza termica deve essere smaltita se la cella produce solo energia elettrica, mentre può essere recuperata se la cella lavora in assetto cogenerativo.

L'espressione che permette di determinare tale densità di potenza termica persa dalla cella, espressa in mW/cm^2 , è la (2.37):

$$DP_{lost} = \frac{T_{cella} \cdot \Delta \tilde{S}_{cella} \cdot F_{H_2,b}}{A_{cella}} + \left(\sum_i^3 \Delta E_i \right) \cdot DC \quad \begin{array}{l} i = 1 \rightarrow \text{ohm} \\ i = 2 \rightarrow \text{att} \\ i = 3 \rightarrow \text{conc} \end{array} \quad (2.37)$$

dove:

$\Delta\tilde{S}_{cella}$ è la variazione di entropia per mole di idrogeno consumato associata alla reazione complessiva di cella.

T_{cella} è la temperatura di esercizio della cella che è compresa tra 600 e 700 °C (873.15 - 973.15 K).

$F_{H_2,b}$ è la portata molare di idrogeno consumato;

ΔE_i sono le cadute di tensione della cella dovute ai tre fenomeni di polarizzazione;

A_{cella} è la superficie della cella;

DC è la densità di corrente di cella.

La reazione elettrochimica complessiva della MCFC è riportata in (2.38):



allora si ottiene la (2.39):

$$\Delta\tilde{S}_{cella} = \tilde{S}_{prodotti}(T_{cella}) - \tilde{S}_{reagenti}(T_{cella}) = \tilde{S}_{H_2O}(T_{cella}) \quad (2.39)$$

11.2 Densità di potenza consumata dalla reazione di steam reforming

La reazione di steam reforming è riportata in (2.40):



DP_{ref} rappresenta la densità di potenza termica necessaria per la reazione di steam reforming, che è una reazione endotermica.

Alla temperatura di reforming si determina la variazione di entalpia della reazione che rappresenta l'energia termica da fornire ad una mole di metano e vapore d'acqua per convertirle in monossido di carbonio ed idrogeno espressa dalla (2.41):

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{H}_{ref}(T_{ref}) &= H_{prodotti}(T_{ref}) - H_{reagenti}(T_{ref}) = \\ &= \tilde{H}_{CO}(T_{ref}) + 3 \cdot \tilde{H}_{H_2}(T_{ref}) - (\tilde{H}_{CH_4}(T_{ref}) + \tilde{H}_{H_2O}(T_{ref})) \end{aligned} \quad (2.41)$$

Quindi la densità di potenza termica richiesta per lo SR è espressa dalla (2.42):

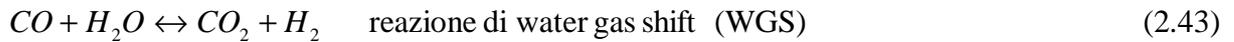
$$DP_{ref} = \frac{\Delta \tilde{H}_{ref} \cdot F_{CO,sr}}{A_{cella}} \quad (2.42)$$

dove $F_{CO,sr}$ è la portata molare di metano convertita in idrogeno.

Nel caso in cui la cella è alimentata a syngas la concentrazione di metano è così piccola da rendere trascurabile la reazione di steam reforming e quindi la densità di potenza DP_{ref} .

11.3 Densità di potenza recuperabile dalla reazione di water gas shift

La reazione di water gas shift è riportata nella (2.43):



DP_{wgs} rappresenta la densità di potenza termica prodotta dalla reazione di water gas shift, che è una reazione esotermica.

Alla temperatura di shift si determina la variazione di entalpia della reazione che rappresenta l'energia termica prodotta da una mole di monossido di carbonio e vapore d'acqua che si convertono in anidride carbonica ed idrogeno, espressa dalla (2.44):

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{H}_{wgs}(T_{wgs}) &= H_{prodotti}(T_{wgs}) - H_{reagenti}(T_{wgs}) = \\ &= \tilde{H}_{CO_2}(T_{wgs}) + \tilde{H}_{H_2}(T_{wgs}) - (\tilde{H}_{CO}(T_{wgs}) + \tilde{H}_{H_2O}(T_{wgs})) \end{aligned} \quad (2.44)$$

Quindi la densità di potenza termica fornita dalla reazione di WGS è espressa dalla (2.45):

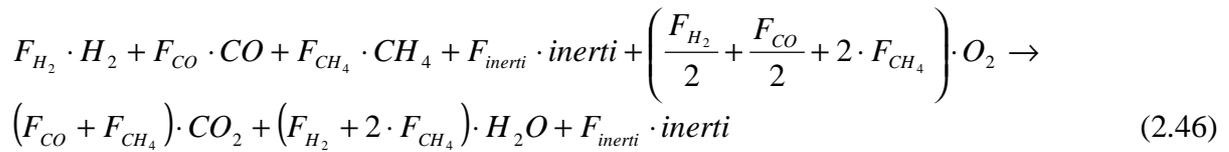
$$DP_{wgs} = \frac{\Delta \tilde{H}_{wgs} \cdot F_{H_2,wgs}}{A_{cella}} \quad (2.45)$$

dove $F_{H_2, wgs}$ è la portata molare di monossido di carbonio convertita in idrogeno.

11.4 Densità di potenza chimica recuperabile dalla combustione dei gas di scarico anodici

La miscela gassosa allo scarico dell' anodo della cella contiene specie combustibili: metano, idrogeno e monossido di carbonio oltre a gas inerti.

La reazione di combustione generica è la (2.46):



dove:

F_{CO} , F_{CH_4} e F_{H_2} rappresentano le portate molari di monossido di carbonio, metano ed idrogeno combuste;

Con *inerti* si indicano le specie chimiche inerti presenti nella miscela gassosa combusta, che dipendono dal tipo di gas di alimentazione della cella.

Nel caso di approvvigionamento interno della CO_2 al catodo, una frazione x_{ric} dei gas di scarico anodici è combusta per produrre la CO_2 necessaria al catodo e raffreddata nello scambiatore di calore (HE) fino alla temperatura di ingresso nel catodo $T_{in, gasCO_2, cat}$, mentre la restante parte $(1 - f_{ric})$ potrebbe essere combusta in un altro combustore esterno è raffreddata fino alla temperatura T_{out} .

La frazione f_{ric} dei gas di scarico anodici si raffredda dalla temperatura adiabatica di fiamma fino alla temperatura $T_{in, gasCO_2, cat}$ a pressione costante, perciò la potenza termica prodotta dal suo raffreddamento, Q_{chl} si calcola con la (2.47):

$$Q_{ch1} = \left(\begin{array}{l} F_{out,H_2,an} \cdot \tilde{H}_{H_2}(T_{cella}) + F_{out,CO,an} \cdot \tilde{H}_{CO}(T_{cella}) + \\ + F_{out,CH_4,an} \cdot \tilde{H}_{CH_4}(T_{cella}) + F_{out,inerti,an} \cdot \tilde{H}_{inerti}(T_{cella}) + \\ - (F_{out,CO,an} + F_{out,CH_4,an}) \cdot \tilde{H}_{CO_2}(T_{in,gasCO_2,cat}) + \\ - (F_{out,H_2,an} + 2 \cdot F_{out,CH_4,an}) \cdot \tilde{H}_{H_2O}(T_{in,gasCO_2,cat}) + \\ - F_{inerti} \cdot \tilde{H}_{inerti}(T_{in,gasCO_2,cat}) \end{array} \right) \cdot h_{t,B1} \cdot h_{t,HE1} \cdot f_{ric} \quad (2.47)$$

dove $h_{t,HE1}$ è l'efficienza termica dello scambiatore di calore HE1 di ricircolo ed $h_{t,B1}$ è l'efficienza termica dello scambiatore di calore di ricircolo B1.

La frazione $(1 - f_{ric})$ dei gas di scarico anodici si raffredda dalla temperatura adiabatica di fiamma fino alla temperatura T_{out} a pressione costante, perciò la potenza termica prodotta dal suo raffreddamento, Q_{ch2} prodotta si calcola con la (2.48):

$$Q_{ch2} = \left(\begin{array}{l} F_{out,H_2,an} \cdot \tilde{H}_{H_2}(T_{cella}) + F_{out,CO,an} \cdot \tilde{H}_{CO}(T_{cella}) + \\ + F_{out,CH_4,an} \cdot \tilde{H}_{CH_4}(T_{cella}) + F_{out,inerti,an} \cdot \tilde{H}_{inerti}(T_{cella}) + \\ - (F_{out,CO,an} + F_{out,CH_4,an}) \cdot \tilde{H}_{CO_2}(T_{out}) + \\ - (F_{out,H_2,an} + 2 \cdot F_{out,CH_4,an}) \cdot \tilde{H}_{H_2O}(T_{out}) + \\ - F_{inerti} \cdot \tilde{H}_{inerti}(T_{out}) \end{array} \right) \cdot h_{t,B2} \cdot h_{t,HE2} \cdot (1 - f_{ric}) \quad (2.48)$$

dove $h_{t,HE2}$ è l'efficienza termica dello scambiatore di calore HE2 ed $h_{t,B2}$ è l'efficienza termica dello scambiatore di calore B2.

La densità di potenza recuperabile dalla combustione dei gas di scarico anodici si calcola con la (2.49):

$$DP_{ch} = \frac{Q_{ch1} + Q_{ch2}}{A_{cella}} \quad (2.49)$$

Nel caso di approvvigionamento esterno della CO₂ al catodo, la CO₂ è fornita da una miscela gassosa contenente CO₂, prodotta esternamente al sistema, e tutti i gas di scarico anodici sono ossidati nel combustore B2.

P_{ch1} è nullo e P_{ch2} può essere calcolato con la (2.48) imponendo $f_{ric} = 0$.

Per il calcolo di DP_{ch} vale la (2.49) nella quale P_{ch1} è nullo.

11.5 Densità di potenza elettrica

La densità di potenza, espressa in mW/cm², prodotta dalla MCFC è espressa con la (2.50):

$$DP_{el,cella} = h_{DC/AC} \cdot E_{cella} \cdot DC \quad (2.50)$$

dove:

E_{cella} è la tensione reale di cella che tiene conto dei fenomeni di polarizzazione;

DC è la densità di corrente di esercizio della cella;

$h_{DC/AC}$ è l'efficienza del sistema di regolazione e conversione dell'energia elettrica prodotta.

11.6 Densità di potenza termica necessaria per la produzione di vapore

Se la cella è alimentata con gas naturale o syngas o biogas, è necessaria una portata molare di vapore $F_{in,H_2O,cella}$ per la reazione di steam reforming e/o water gas shift.

Tale portata molare di acqua o vapore $F_{in,H_2O,cella}$ dalla sua temperatura di ingresso nella cella $T_{in,H_2O,cella}$ sarà riscaldata fino alla temperatura di esercizio della cella T_{cella} a spese della potenza termica prodotta dalla cella stessa.

L'energia termica da fornire ad una mole di acqua o vapore acqueo, per riscaldarla dalla temperatura $T_{in,H_2O,cella}$ alla temperatura di esercizio della cella T_{cella} , è calcolata con la (2.51):

$$\Delta \tilde{H}_{risc,H_2O} = \tilde{H}_{H_2O}(T_{cella}) - \tilde{H}_{H_2O}(T_{in,H_2O,cella}) \quad (2.51)$$

Quindi la densità di potenza termica richiesta per il riscaldamento dell'acqua o del vapore in ingresso alla cella è calcolata con la (2.52):

$$DP_{risc,H_2O} = \frac{F_{in,H_2O,cella} \cdot \Delta\tilde{H}_{risc,H_2O}}{A_{cella}} \quad (2.52)$$

11.7 Densità di potenza termica richiesta per il riscaldamento dei gas di alimentazione

La cella è alimentata con un combustibile gassoso: gas naturale o syngas o biogas, un ossidante: aria secca o ricca di ossigeno ed un gas ricco di CO₂.

Le portate molari di combustibile $F_{in,comb,cella}$, ossidante $F_{in,oss,cella}$ e gas contenente CO₂ $F_{in,gasCO_2,cella}$ sono riscaldate dalle loro temperature di ingresso nella cella $T_{in,comb,cella}$, $T_{in,oss,cella}$, $T_{in,gasCO_2,cella}$ fino alla temperatura di esercizio della cella T_{cella} a spese della potenza termica prodotta dalla cella stessa.

Le energie termiche da fornire ad una mole di combustibile, di ossidante e di gas contenente CO₂, per riscaldarle dalle temperature di ingresso nella cella $T_{in,comb,cella}$, $T_{in,oss,cella}$, $T_{in,gasCO_2,cella}$ alla temperatura di esercizio della cella T_{cella} , sono calcolate con le (2.53):

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{H}_{risc,comb} &= h_{t,PHE1} \cdot (\tilde{H}_{comb}(T_{cella}) - \tilde{H}_{comb}(T_{in,comb,cella})) \\ \Delta\tilde{H}_{risc,oss} &= h_{t,PHE2} \cdot (\tilde{H}_{oss}(T_{cella}) - \tilde{H}_{oss}(T_{in,oss,cella})) \\ \Delta\tilde{H}_{risc,gasCO_2} &= h_{t,PHE3} \cdot (\tilde{H}_{gasCO_2}(T_{cella}) - \tilde{H}_{gasCO_2}(T_{in,gasCO_2,cella})) \end{aligned} \quad (2.53)$$

dove:

$h_{t,PHE1}$, $h_{t,PHE2}$ e $h_{t,PHE3}$ sono le efficienze termiche dei preriscaldatori PHE1, PHE2 e PHE3 rispettivamente del combustibile, del gas ossidante e del gas contenente CO₂.

Quindi le densità di potenza termica richieste per il riscaldamento di combustibile, di ossidante e di gas contenente CO₂ in ingresso alla cella $DP_{risc,comb}$, $DP_{risc,oss}$, $DP_{risc,gasCO_2}$ espresse in mW/cm², sono calcolate con le (2.54):

$$\begin{aligned}
 DP_{risc,comb} &= \frac{F_{in,comb,cella} \cdot \Delta\tilde{H}_{risc,comb}}{A_{cella}} \\
 DP_{risc,oss} &= \frac{F_{in,oss,cella} \cdot \Delta\tilde{H}_{risc,oss}}{A_{cella}} \\
 DP_{risc,gasCO_2} &= \frac{F_{in,gasCO_2,cella} \cdot \Delta\tilde{H}_{risc,gasCO_2}}{A_{cella}}
 \end{aligned} \tag{2.54}$$

11.8 Densità di potenza termica recuperata dal sistema di raffreddamento(SRA)

Quando la cella è alimentata a syngas ed il sistema di raffreddamento è esterno, essa produce un surplus di potenza termica che può essere recuperata dal sistema di raffreddamento (SRA). All'interno del SRA il fluido raffreddante si riscalda dalla sua temperatura di ingresso $T_{in,fr,cella}$ alla sua temperatura di uscita $T_{out,fr,cella}$ inferiore alla temperatura di esercizio della cella T_{cella} .

L'energia termica da fornire ad una mole di fluido raffreddante, per riscaldarlo dalla sua temperatura di ingresso nella cella $T_{in,fr,cella}$ alla sua temperatura di uscita dalla cella $T_{out,fr,cella}$, è calcolata con la (2.55):

$$\Delta\tilde{H}_{risc,fr} = \frac{1}{h_{t,SRA}} \cdot \left(\tilde{H}_{fr}(T_{out,fr,cella}) - \tilde{H}_{fr}(T_{in,fr,cella}) \right) \tag{2.55}$$

dove $h_{t,SRA}$ è l'efficienza termica del sistema di raffreddamento (SRA).

Quindi la densità di potenza termica sottratta alla cella dal fluido di raffreddamento $DP_{risc,fr}$ è calcolata con la (2.56):

$$DP_{risc,fr} = \frac{F_{in,fr,cella} \cdot \Delta\tilde{H}_{risc,fr}}{A_{cella}} \tag{2.56}$$

La densità potenza termica $DP_{risc,fr}$ è consistente soltanto quando il gas di alimentazione della cella è syngas, poiché la reazione principale è quella esotermica di water gas shift e manca la reazione endotermica di steam reforming.

Nel caso in cui la cella è alimentata a metano la densità di potenza $DP_{risc,fr}$ è trascurabile e posta pari a zero.

11.9 Equilibrio termico della cella

Affinché la cella sia in equilibrio termico si deve verificare la condizione (2.57):

$$DP_{tot,cella} = \sum_{i=1}^n (DP_i) = 0 \quad (2.57)$$

n è il numero di densità di potenze termiche che interessano la cella.

Se $DP_{tot,cella} < 0$ la cella si raffredda fino a quando i carbonati si solidificano e si disattiva.

Se $DP_{tot,cella} > 0$ la cella si surriscalda fino a fondere.

Consideriamo il caso riportato in Fig. 12. Una cella con DIR è alimentata con metano, vapore acqueo all'anodo ed un gas ricco di CO_2 e un gas ossidante al catodo.

Possiamo scrivere l'equilibrio termico della cella con l'equazione (2.58):

$$DP_{tot,cella} = DP_{persa} - DP_{risc,CH_4} - DP_{risc,H_2O} - DP_{risc,oss} - DP_{risc,gasCO_2} = 0 \quad (2.58)$$

Fissate le temperatura di cella T_{cella} , le temperature, le portate massiche del metano, del vapore, del gas contenente CO_2 e del gas ossidante in ingresso alla cella: $T_{in,CH_4,cella}$, $T_{in,H_2O,cella}$, $T_{in,oss,cella}$ e $T_{in,gasCO_2,cella}$, le composizioni del gas contenente CO_2 e del gas ossidante, si può regolare la densità di corrente di cella in maniera tale che la condizione (2.55) sia verificata e tale densità di corrente di funzionamento è detta densità di corrente di equilibrio termico della cella DC_{eq} .

La densità di corrente di equilibrio dipende da come la cella o il sistema di celle è inserito all'interno di un impianto ibrido.

11.10 Densità di potenza totale recuperabile dalla cella

La densità di potenza al netto della potenza termica necessaria per sostenere la reazione di reforming DP_{ref} è espressa dalla (2.59):

$$DP_{rec} = DP_{persa} + DP_{shift} + DP_{ch} - DP_{ref.} - DP_{risc,H_2O} - DP_{risc,comb} - DP_{risc,comb} + DP_{risc,oss} - DP_{risc,gasCO_2} - DP_{risc,fr} \quad (2.59)$$

Questa densità di potenza termica deve essere valutata alla densità di corrente di equilibrio di cella DC_{eq} .

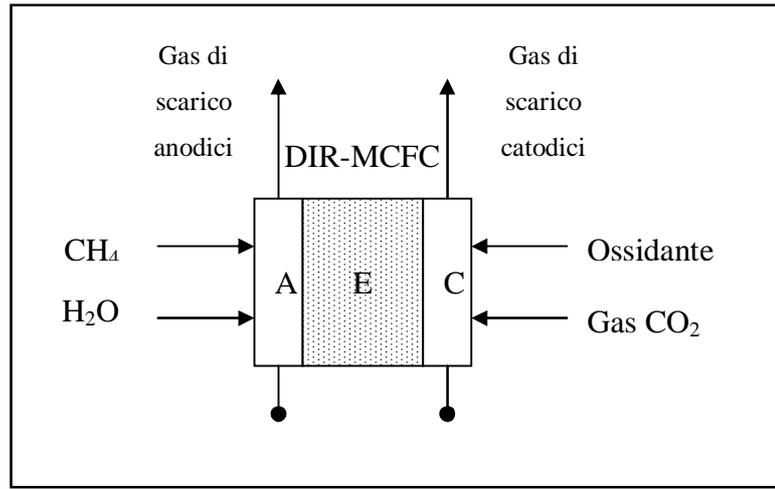


Figura 17: Equilibrio termico di una DIR-MCFC alimentata a metano

11.11 Densità di potenza totale termica

La densità di potenza termica emessa dalla cella al netto della potenza termica prodotta dall'ossidazione dei combustibili contenuti nella miscela gassosa allo scarico del comparto anodico DP_{ch} , DP_t , espressa in mW/cm^2 , è calcolata con la (2.60):

$$DP_t = DP_{persa} + DP_{shift} - DP_{ref} - DP_{risc,H_2O} - DP_{risc,comb} - DP_{risc,comb} - DP_{risc,oss} + DP_{risc,gasCO_2} - DP_{risc,fr} \quad (2.60)$$

11.12 Densità di potenza totale

La densità di potenza totale comprende la somma delle densità di potenza termica, elettrica e chimica ed è calcolata con la (2.61):

$$DP_{tot} = DP_t + DP_{ch} + DP_{el} \quad (2.61)$$

12 Efficienze energetiche

La cella produce energia elettrica ed energia termica. Tali contributi sono forniti a spese dell'ossidazione di un combustibile.

Si può definire un rendimento elettrico per la cella espresso dalla (2.62):

$$h_{el,cella} = \frac{DP_{el,cella}}{DP_{comb,cella}} \quad (2.62)$$

ed un rendimento di primo principio per la cella espresso dalla (2.63):

$$h_{I,cella} = \frac{DP_{el,cella} + m \cdot DP_{rec,cella}}{DP_{comb,cella}} \quad (2.63)$$

dove:

$DP_{el,cella}$ è la densità di potenza elettrica prodotta dalla cella riferita alla sua superficie;

$DP_{rec,cella}$ è la densità di potenza termica recuperabile dalla cella quando essa è usata in assetto cogenerativo;

m è il rapporto tra l'efficienza elettrica di riferimento ($\eta_{el, rif}=0.38$) e l'efficienza termica di riferimento ($\eta_{t, rif}=0.9$).

$DP_{comb,cella}$ è la densità di potenza iniziale del combustibile utilizzato dalla cella espressa e riportata in (2.64):

$$DP_{comb} = \frac{\sum_i^f (F_{comb,i} \cdot \Delta H_{comb,i})}{A_{cella}} \quad (2.64)$$

f è il numero di specie combustibili nel gas combustibile;

$F_{comb,i}$ è la portata molare delle singole specie combustibili nella miscela combustibile;

$\Delta H_{comb,i}$ è il calore di reazione del singolo combustibile;

A_{cella} è la superficie della cella.

13 Codice di una MCFC alimentata a metano con approvvigionamento interno della CO₂

Il modello zero-dimensionale e stazionario di una MCFC alimentata a metano con reforming diretto interno (DIR) ed approvvigionamento interno della CO₂ è stato implementato in linguaggio Matlab.

Il diagramma di flusso del codice denominato ISDIRMMCFC (Internal CO₂ Supply Direct Internal Reforming Methane Molten Carbonate Fuel Cell) è riportato in Fig.18.

13.1 Validazione sperimentale dei risultati prodotti col codice ISDIRMMCFC

Per testare il modello di simulazione per il sistema con cella a combustibile a carbonati fusi con reforming diretto interno alimentata a metano è stato eseguito un confronto dei risultati prodotti col codice di calcolo ISDIRMMCFC, i dati sperimentali reperiti in letteratura [2.10-2.11] ed i risultati ottenuti con un codice di calcolo implementato sulla base di un modello bidimensionale e stazionario [2.10-2.11]. In particolare i dati di input al codice di calcolo ISDIRMMCFC sono quelli della prova sperimentale condotta su tale cella e sono riportati in tabella 15.

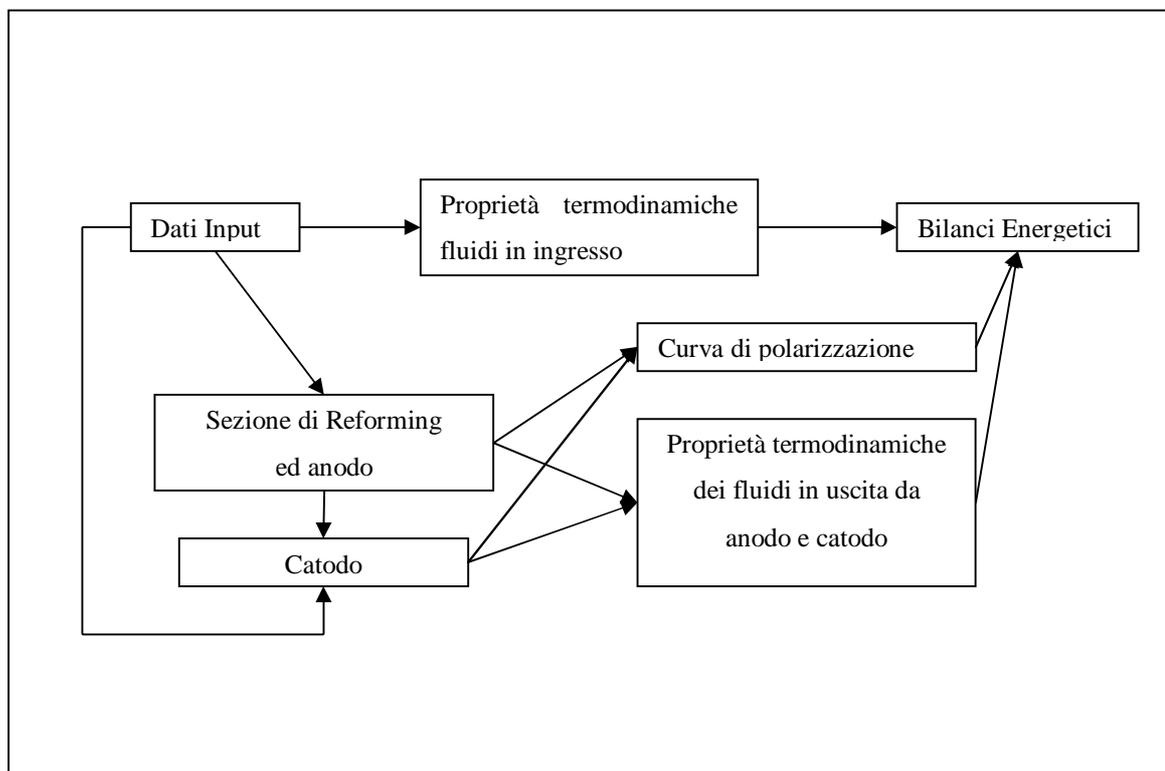


Figura 18: Schema a blocchi del codice ISDIRMMCFC

Nella figura 19 sono riportati la curva di polarizzazione prodotta dal modello ed i punti tensione – densità di corrente misurati per la cella sperimentale. Come si vede c'è un buon accordo tra i valori teorici e quelli sperimentali.

Nella tabella 16 sono confrontate la composizione sperimentale dei gas di scarico anodici con le composizioni dei gas di scarico anodici della cella prodotte col codice di calcolo ISDIRMMCFC e col codice di calcolo implementato sulla base di un modello bidimensionale e stazionario [2.10-2.11].

Si rileva un migliore accordo tra i risultati ottenuti col codice di calcolo ISDIRMMCFC ed i dati sperimentali rispetto a quello tra i risultati ottenuti col codice di calcolo implementato sulla base del modello più dettagliato e gli stessi dati sperimentali.

Tabella 15: Dati di Input al codice ISDIRMMCFC per il confronto con i dati sperimentali

	Unità di misura	Valore
$G_{CH_4,1, MCFC}$	kg/s	1.7915E-7
$T_{in, CH_4, an, MCFC}$	K	923.15
$T_{in, vapore, an, MCFC}$	K	923.15
S/C	-	2.5
A_{cella}	cm ²	25
P_{cella}	atm	1
T_{cella}	K	923.15
r_{cella}	Ω cm ²	1.2
A	mV	5
B	mV	70
CD_n	mA/cm ²	2
CD_1	mA/cm ²	275
CD_0	mA/cm ²	2
$\mathbf{x}_{in,aria,cat} = [x_{CO_2}, x_{H_2O}, x_{O_2}, x_{N_2}, x_{Ar}]$	-	[0.0003,0,0.2095, 0.7809,0.0093]

La composizione dei gas di scarico catodici non può essere confrontata in quanto il catodo della cella sperimentale è alimentato con una miscela di solo ossigeno ed anidride carbonica, mentre nel modello il catodo della cella è alimentato con aria e parte dei gas anodici combustibili.

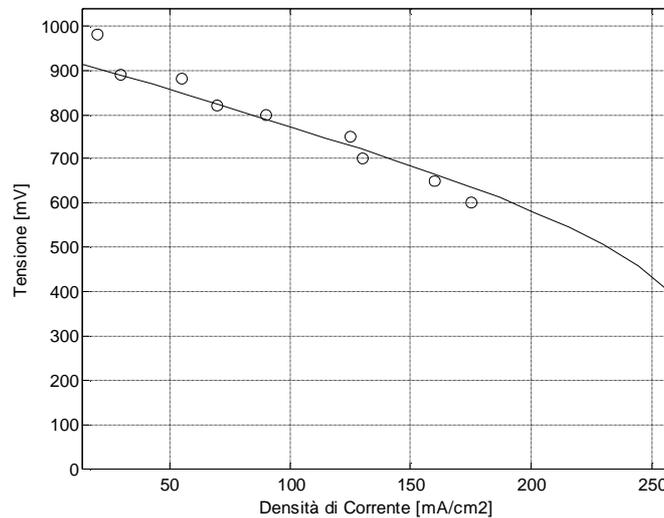


Figura 19: Confronto tra la curva di polarizzazione teorica ed i punti (V, DC) misurati per la cella sperimentale

Tabella 16: Confronto tra le composizioni teorica e sperimentale dei gas di scarico anodici per una DIR-MCFC

Composizione dei gas di scarico anodici	Unità di misura	H ₂	CH ₄	H ₂ O	CO ₂	CO
Modello formulato	(%) _{mol}	23.67	0.11	39.04	28.65	8.53
Modello in letteratura [2.10-2.11]	(%) _{mol}	24.18	0.03	61.46	14.34	0
Dati sperimentali [2.10-2.11]	(%) _{mol}	26.1	0.64	42.71	21.87	8.68

13.2 Simulazioni del sistema MCFC alimentato a metano

Dopo la verifica sperimentale del codice, esso è stato utilizzato per simulare il comportamento del sistema descritto in Fig. 15 per una MCFC alimentata a metano con reforming diretto interno ed approvvigionamento interno di CO₂.

Tabella 17: Dati di Input al codice ISDIRMMCFC

	Unità di misura	Valore
$G_{CH4,1, MCFC}$	kg/s	1.7915E-7
$G_{CH4,2, B2}$	kg/s	7.675E-8
$T_{in, CH4,1, an, MCFC}$	K	923.15
$T_{in, CH4, 2,B2}$	K	534.22
$T_{in, vapore, an, MCFC}$	K	923.15
$T_{out, gas, B2}$	K	
S/C	-	2.5
A_{cella}	cm ²	25
p_{cella}	atm	1
T_{cella}	K	923.15
r_{cella}	Ω cm ²	1.2
M	mV	5
B	mV	70
CD_n	mA/cm ²	2
CD_1	mA/cm ²	275
CD_0	mA/cm ²	2
$(F_{CO2})/(F_{CO2})_{min} = (F_{O2})/(F_{O2})_{min}$	-	1.2
$f_{in,aria,cat} = f_{in,aria,B1} = f_{in,aria,B2} = [f_{CO_2}, f_{H_2O}, f_{O_2}, f_{N_2}, f_{Ar}]$	-	[0.0003,0,0.2095, 0.7809,0.0093]
$h_{t, B1, MCFC} = h_{t, B2, MCFC}$	-	0.98
$l_{B1, MCFC}$	-	3.5
$T_{out, gas ,B1}$	K	1573.15
$T_{in, aria, cat}$	K	517.88
$T_{in, aria, B1}$	K	517.88
$T_{in, aria, B2}$	K	517.88
$T_{in, gasCO2, cat}$	K	720
$h_{DC/AC}$	-	0.98

Nella tabella 18 sono indicati i dati di input al codice ISDIRMMCFC.

Nella figura 20 è riportata la curva di potenza termica della cella in funzione della sua densità di corrente di funzionamento.

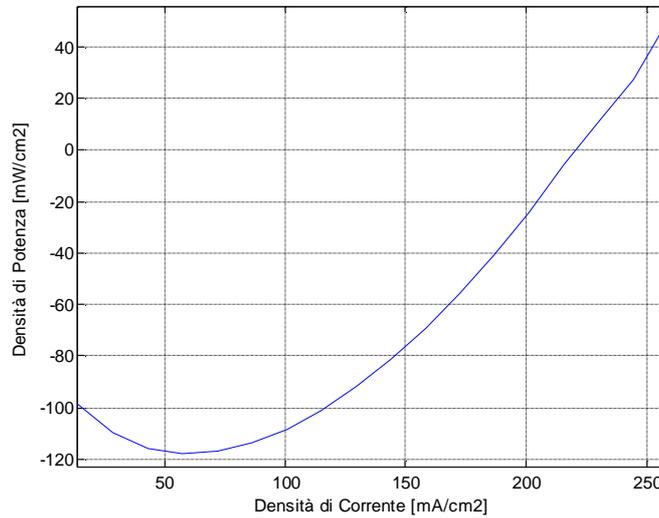


Figura 20: Densità di potenza termica della DIR-MCFC

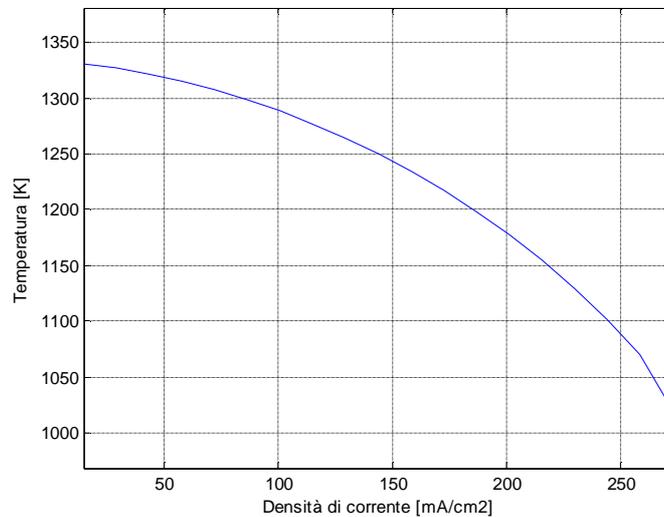


Figura 21: Temperatura dei gas di scarico del combustore B1 al variare della densità di corrente della DIR-MCFC

La densità di corrente di equilibrio è circa 220 mA/cm².

Nella figura 10 è riportata la temperatura dei gas di scarico del combustore B1 al variare della densità di corrente di cella che, per la corrente di equilibrio termico, è pari a circa 1150 K valore accettabile per via del fatto che il combustore lavora con elevato eccesso d'aria.

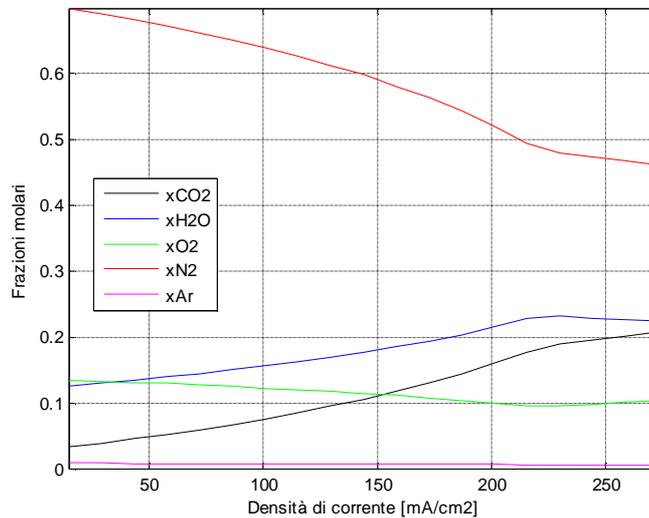


Figura 22: Composizione della miscela gassosa in ingresso al catodo

Nella figura 22 è riportata la composizione dei gas di ingresso al catodo. Il modello di simulazione ha consentito di bilanciare termicamente il sistema, in maniera tale che le concentrazioni di ossigeno ed anidride carbonica rimanessero entro valori accettabili, salvaguardando le prestazioni elettriche della cella [1.3, 2.12].

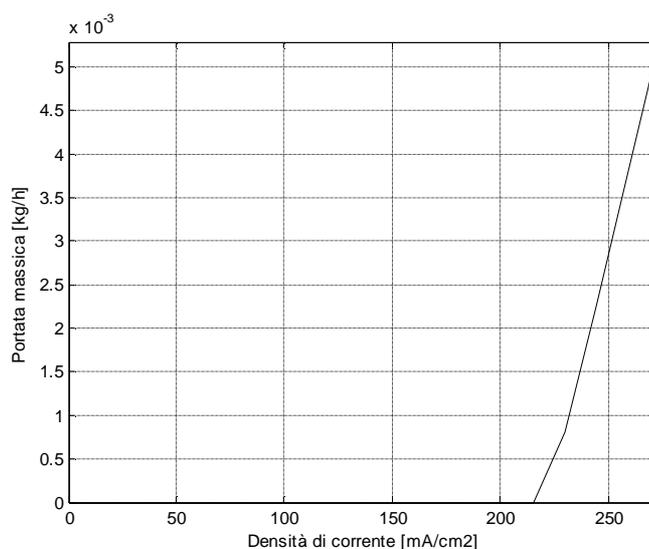


Figura 23: Portata massica di aria in ingresso al catodo della DIR-MCFC

Le concentrazioni percentuali di ossigeno ed anidride carbonica alla densità di corrente di equilibrio sono rispettivamente circa del 10% e del 19.9%.

Nella figura 23 è riportata la portata massica di aria ausiliaria da inviare al catodo in funzione della densità di corrente della DIR-MCFC.

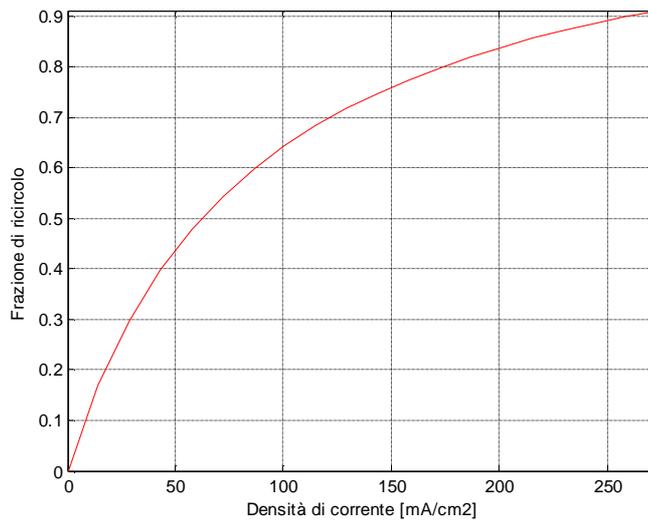


Figura 24: Frazione di ricircolo in funzione della densità di corrente della DIR-MCFC

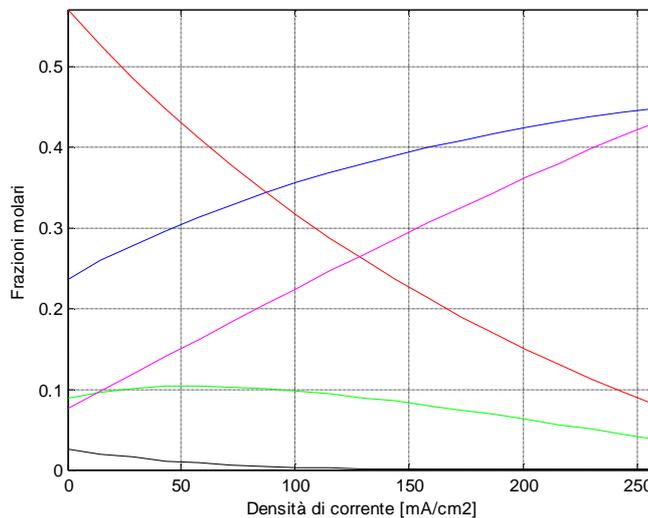


Figura 25: Composizione dei gas di scarico anodici in funzione della densità di corrente della DIR-MCFC

Nella figura 24 è riportata la frazione molare o massica di ricircolo dei gas anodici al combustore in funzione della densità di corrente della DIR-MCFC.

Si può notare come non sia necessario bruciare tutti i gas di scarico anodici per produrre la CO_2 necessaria al catodo. Questa frazione aumenta con la densità di corrente ed alla densità di corrente di equilibrio termico la frazione di ricircolo è pari circa a 0.87.

Nella figura 25 è riportata la composizione dei gas di scarico anodici in funzione della densità di corrente della DIR-MCFC.

Nella figura 26 è riportata la composizione dei gas di scarico catodici della cella al variare della densità di corrente della DIR-MCFC. Per valori di densità di corrente inferiori a circa 215 mA/cm^2 il gas di scarico del combustore contengono l'ossigeno necessario al catodo della cella per cui non è necessario alimentarlo con aria esterna, mentre per valori al di sopra di tale valore è necessario alimentare il catodo con aria esterna. E' questo il motivo del brusco cambio di tendenza delle curve delle frazioni molari.

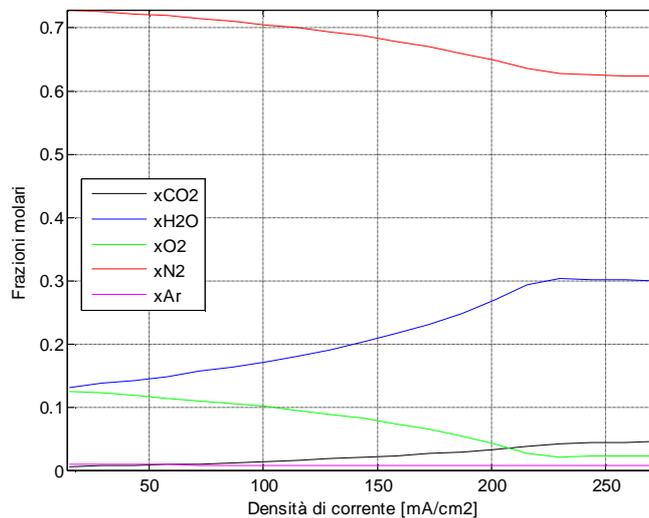


Figura 26: Composizione dei gas di scarico catodici

14 Codici di una MCFC alimentata a syngas con vari tipi di approvvigionamento

Sulla base della formulazione del modello di simulazione per una sistema MCFC alimentato a syngas con approvvigionamento interno ed esterno di CO_2 sono stati implementati in linguaggio Matlab due codici: ISDIWGSSMCFC (Internal CO_2 Supply Direct Internal Water Gas Shift Syngas Molten Carbonate Fuel Cell) e ESDIWGSSMCFC (External CO_2 Supply Direct Internal Water Gas Shift Syngas Molten Carbonate Fuel Cell).

Il diagramma di flusso dei due codici è riportato in figura 27.

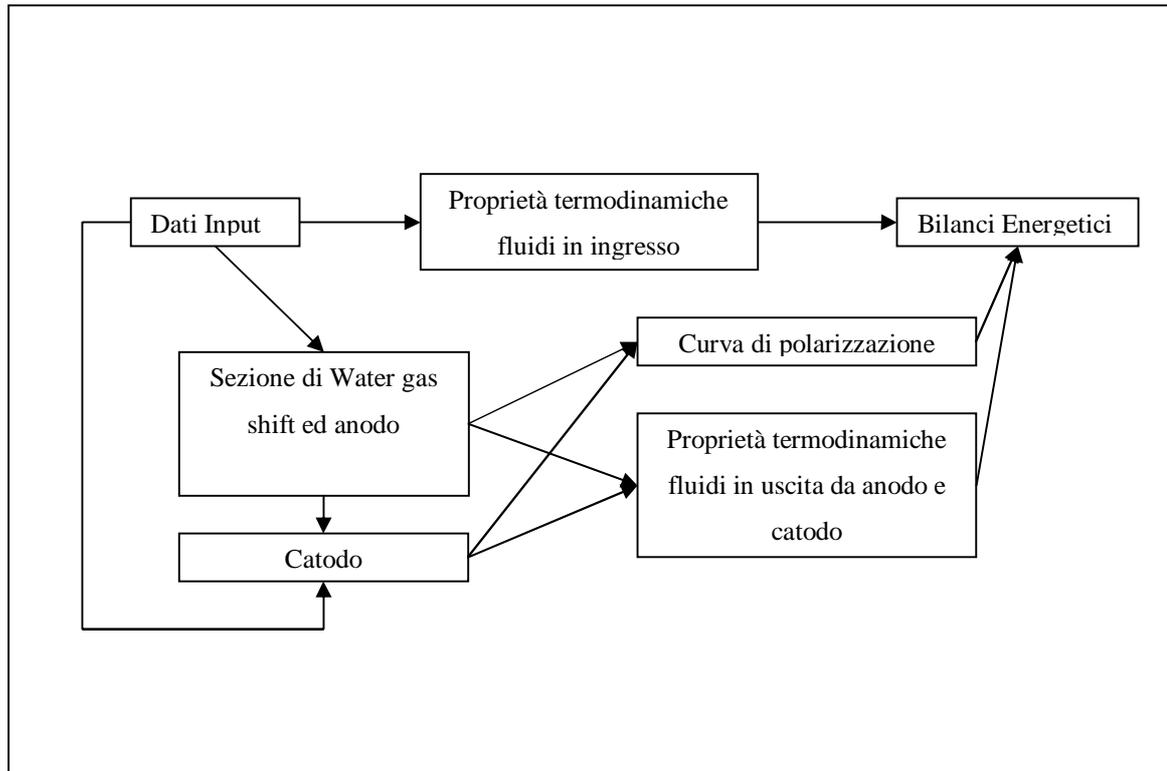


Figura 27: Schema a blocchi dei codici ISDIWGSSMCFC e ESDIWGSSMCFC

14.1 Deposito di carbonio

Un aspetto importante da trattare per una MCFC alimentata a syngas è la stima della quantità di carbonio che potrebbe formarsi nel comparto anodico della cella.

La formazione del carbonio all'anodo avviene secondo le reazioni chimiche descritte nel cap. 1 al par. 4.1 in (1.6).

Queste reazioni sono lente, perciò la quantità di carbonio prodotta in condizioni di equilibrio chimico è sicuramente maggiore della quantità di carbonio prodotta effettivamente nel comparto anodico della cella. Il valore calcolato in condizioni di equilibrio è dunque cautelativo.

Per il calcolo della quantità di carbonio prodotta si fa riferimento alla composizione della miscela syngas - vapore in ingresso all'anodo.

Il triplo equilibrio sopra descritto è schematizzato dal sistema di tre equazioni non lineari (2.65):

$$\begin{aligned}
 K_C &= \frac{p_{an} \cdot (F_{H_2} + 2 \cdot g - w)^2}{(F_{CH_4} - g) \cdot (F_{CH_4} + F_{H_2} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{H_2O} + F_{inerti} + 2 \cdot g)} \\
 K_B &= \frac{\left(F_{CO_2} + \frac{z}{2}\right) \cdot (F_{CH_4} + F_{H_2} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{H_2O} + F_{inerti} + 2 \cdot g)}{p_{an} \cdot (F_{CO} - g - z)^2} \\
 K_V &= \frac{(F_{H_2O} + w) \cdot (F_{CH_4} + F_{H_2} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{H_2O} + F_{inerti} + 2 \cdot g)}{p_{an} \cdot (F_{CO} - z - w) \cdot (F_{H_2} + 2 \cdot g - w)}.
 \end{aligned} \tag{2.65}$$

g , w , z rappresentano le portate molari di carbonio formate all'equilibrio chimico attraverso le tre reazioni chimiche descritte nel cap. 1 al par. 4.1 in (1.6).

Si definisce con c_{mc} la massa di carbonio prodotta nel comparto anodico in condizioni di equilibrio chimico per unità di massa di syngas. Esso dipende dalla composizione iniziale del syngas, dal rapporto S/C, dalla pressione e dalla temperatura del comparto anodico.

Si possono presentare tre possibili casi riportati in (2.66):

$$\begin{aligned}
 c_{mc} = 0 & \quad \text{non si forma carbonio} \\
 c_{mc} \neq 0 & \quad \text{si forma carbonio} \\
 c_{mc} > 0 & \quad \text{non si può formare carbonio}
 \end{aligned} \tag{2.66}$$

Con questa formulazione non è solo possibile sapere se si formerà o meno carbonio ma anche avere una stima di quanto carbonio potrebbe formarsi.

14.2 Simulazioni del sistema MCFC alimentato a syngas

L'analisi del fenomeno di deposito di carbonio ha prodotto i grafici riportati nelle figure 28 e 29. Per rapporti S/C > 1.2, come si evince dalla Figura 28, e alla pressione di 1 atm all'anodo non si forma carbonio qualunque sia la temperatura dell'anodo.

L'aumento della pressione anodica determina un aumento della massa di carbonio prodotta, ma per una miscela syngas - vapore con S/C > 1.2 non si ha formazione di carbonio nonostante la pressione del comparto anodico raggiunga 5 atm (Figura 29).

Nella tabella 18 sono riportati alcuni dati di input ai codici ISDIWGSSMCFC e ESDIWGSSMCFC.

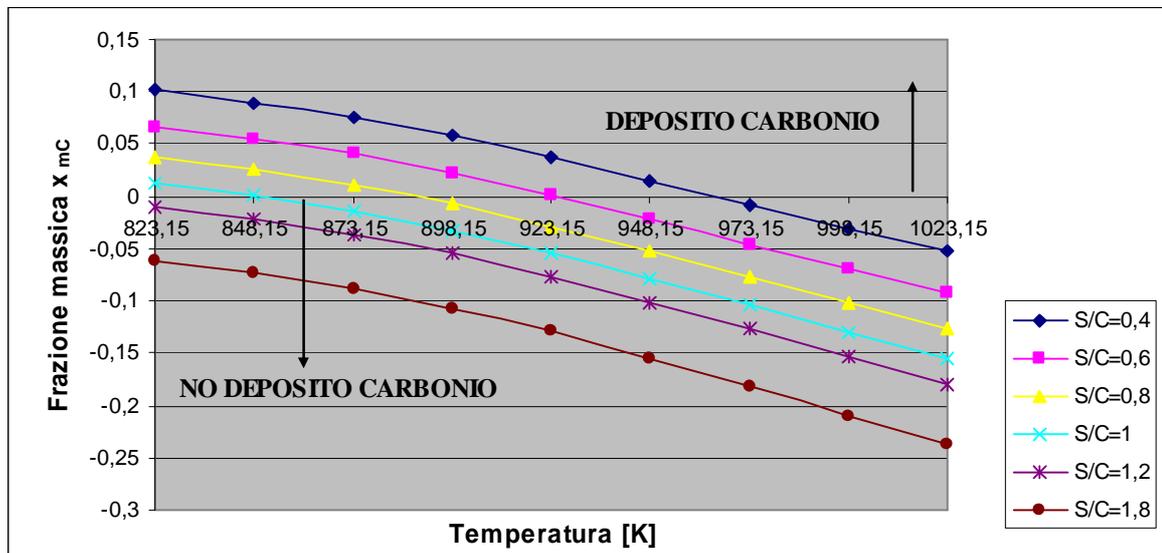


Figura 28: Massa di carbonio per unità di massa di syngas prodotta nel comparto anodico in condizioni di equilibrio alla pressione di 1 atm

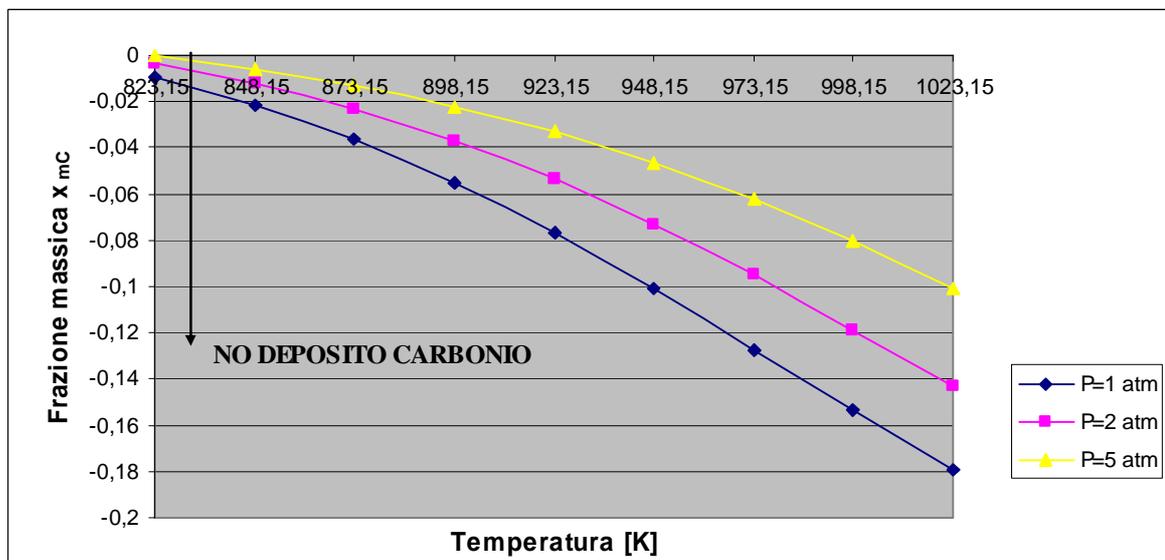


Figura 29: Massa di carbonio per unità di massa di syngas prodotta nell'anodo in condizioni di equilibrio per una miscela syngas vapore con S/C=1,2

Nella figura 30 è riportata la composizione dei gas di scarico anodici per entrambi i tipi di approvvigionamento di CO₂.

Tabella 18: Dati di input ai codici ISDIWGSSMCFC ed ESDIWGSSMCFC

	Unità di misura	Valore
$G_{\text{syngas, MCFC}}$	kg/s	1.033 E-4
S/C	-	1.6
A_{cella}	cm ²	5016
P_{cella}	atm	1
T_{cella}	K	900
$(F_{\text{CO}_2})/(F_{\text{CO}_2})_{\text{min}} =$ $(F_{\text{O}_2})/(F_{\text{O}_2})_{\text{min}}$	-	1.2
$f_{\text{in,aria,cat}} =$ $f_{\text{in,aria,B1}} =$ $f_{\text{in,aria,B2}} =$ $[f_{\text{CO}_2}, f_{\text{H}_2\text{O}},$ $f_{\text{O}_2}, f_{\text{N}_2}, f_{\text{Ar}}]$	-	[0.0003,0,0.2095, 0.7809,0.0093]

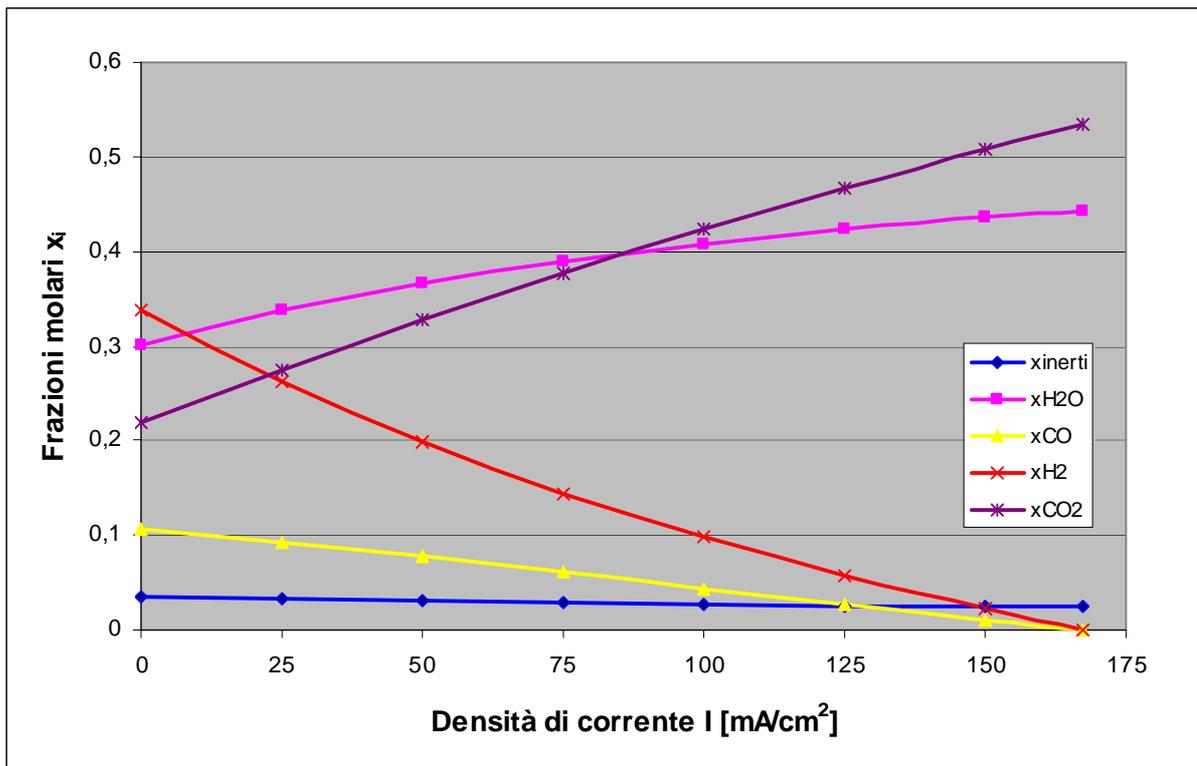


Figura 30: Composizione dei gas di scarico all'anodo per una temperatura di cella pari a 900 K ed un rapporto S/C pari a 1.6

BIBLIOGRAFIA

- [1.3] Larminie J. and Dicks A. Fuel Cell System Explained, Wiley and Sons Ed. 2002.
- [2.1] Baranak M., Atakül H. A basic model for analysis of molten carbonate fuel cell behaviour, *Journal of Power Sources*, vol. 172 (2), pp. 831-839, 2007.
- [2.2] Hongliang H., Zhang H., Weng S., Su M. Dynamic numerical simulation of a molten carbonate fuel cell, *Journal of Power Sources* vol. 161 (2), 2006.
- [2.3] Brouwer J., Jabbari F., Leal E., Orr T. Analysis of a molten carbonate fuel cell: Numerical modelling and experimental validation *Journal of Power Sources* vol. 158 (1), pp. 213-224, 2006.
- [2.4] Bittanti S., Canevese S., De Marco A., Errigo A., Prandoni V. Molten Carbonate Fuel Cell electrochemistry modelling *Journal of Power Sources*, vol. 160 (2), pp. 846-851, 2006.
- [2.5] Arato E., Bosio B., Costa P., Parodi F. Preliminary experimental and theoretical analysis of limit performance of molten carbonate fuel cells, *Journal of Power Sources*, vol. 102, pp. 74-81, 2001.
- [2.6] Bosio B. , Costamagna P., Parodi F., “Modelling and experimentation of molten carbonate fuel cell reactors in a scale-up process”, *Chemical Engineering Science*, n. 54, pp. 2907-2916, 1999.
- [2.7] Massardo A., Magistri L., DIMSET, Facoltà di Ingegneria, Università degli Studi di Genova. Corso di Perfezionamento Permanente. Tecnologie Avanzate per Cogenerazione Diffusa. Celle a Combustibile a Carbonati Fusi.
- [2.8] Ronchetti M., Jacobazzi A., Divisione Tecnologie Avanzate, unità di progetto: Celle a combustibile a bassa temperatura. Celle a Combustibile - Stato di Sviluppo e Prospettive della Tecnologia.
- [2.9] Hirschenhofler J. H., Stauffer D.B., Engleman R. R., *Fuel Cell Handbook*, Ottobre 2000.
- [2.10] Wee J.-H, Leen K.-Y. Simulation of the performance for the direct internal reforming molten carbonate fuel cell. Part I: Distributions of temperature, energy transfer and current density, *International Journal of Energy Research*, vol. 30, pp. 599-618, 2006.

- [2.11] Wee J.-H, Leen K.-Y. Simulation of the performance for the direct internal reforming molten carbonate fuel cell. Part II: Comparative distributions of reaction rates and gas compositions, *International Journal of Energy Research*, vol. 30, pp. 619-631, 2006.
- [2.12] Bregoli L.J. & Kunz H.R. The effect of thickness on the performance of molten carbonate fuel cell cathodes. *Journal of the Electrochemical Society*. vol. 129 (12), pp. 2711-2715, 2000.

CAPITOLO 3: MODELLO DI SIMULAZIONE MONODIMENSIONALE E STAZIONARIO PER UNA MCFC ALIMENTATA A SYNGAS

1 Premessa

Il gas prodotto dalla gassificazione del carbone con ossigeno tecnico (syngas), opportunamente depurato, può essere miscelato con vapore acqueo ed alimentare il comparto anodico di una cella a combustibile a carbonati fusi (MCFC).

Nel comparto anodico CO e vapore acqueo sono convertiti in CO₂ ed H₂, grazie alla reazione di water gas shift, e l'idrogeno prodotto insieme a quello contenuto nel syngas ed al CO sono direttamente consumati all'anodo per la produzione di energia elettrica.

La configurazione dei flussi influenza la produzione di idrogeno nel comparto anodico della cella, quindi la sua efficienza elettrica, la composizione dei gas di scarico anodici e catodici, quindi il loro contenuto energetico, ed il surplus di potenza termica prodotto dalla cella.

Tale surplus di potenza termica è prodotto dalla reazione di water-gas shift nel comparto anodico e dalle irreversibilità chimiche ed elettriche della cella e deve essere asportato da un adeguato sistema di raffreddamento, affinché la cella non si surriscaldi.

Nella figura 31 sono riassunti gli argomenti del capitolo.

In questo capitolo sarà formulato ed implementato in linguaggio Matlab un modello monodimensionale stazionario di una MCFC, con collettore di alimentazione interno e configurazione dei flussi anodico e catodico parallela, in grado di valutare la composizione dei gas di scarico anodici e catodici, il surplus di potenza termica, la densità di corrente locale lungo la sua direzione principale ed al variare della tensione reale di cella.

In questo modello è possibile variare i parametri operativi della cella quali: pressione e temperatura di esercizio, il rapporto vapore/carbonio (S/C) per la sola miscela gassosa di alimentazione anodica, la composizione e temperatura delle miscele di alimentazione anodica e catodica.

Il modello considera le due modalità di flusso: equi - corrente e controcorrente ed i due tipi di approvvigionamento di CO₂ al catodo: interno ed esterno.

Il modello è in grado di valutare la quantità di carbonio, che può formarsi localmente all'anodo in condizioni di equilibrio lungo la direzione principale della cella.

In questo capitolo il modello tiene conto anche del consumo di CO oltre che di H₂ all’anodo della cella.

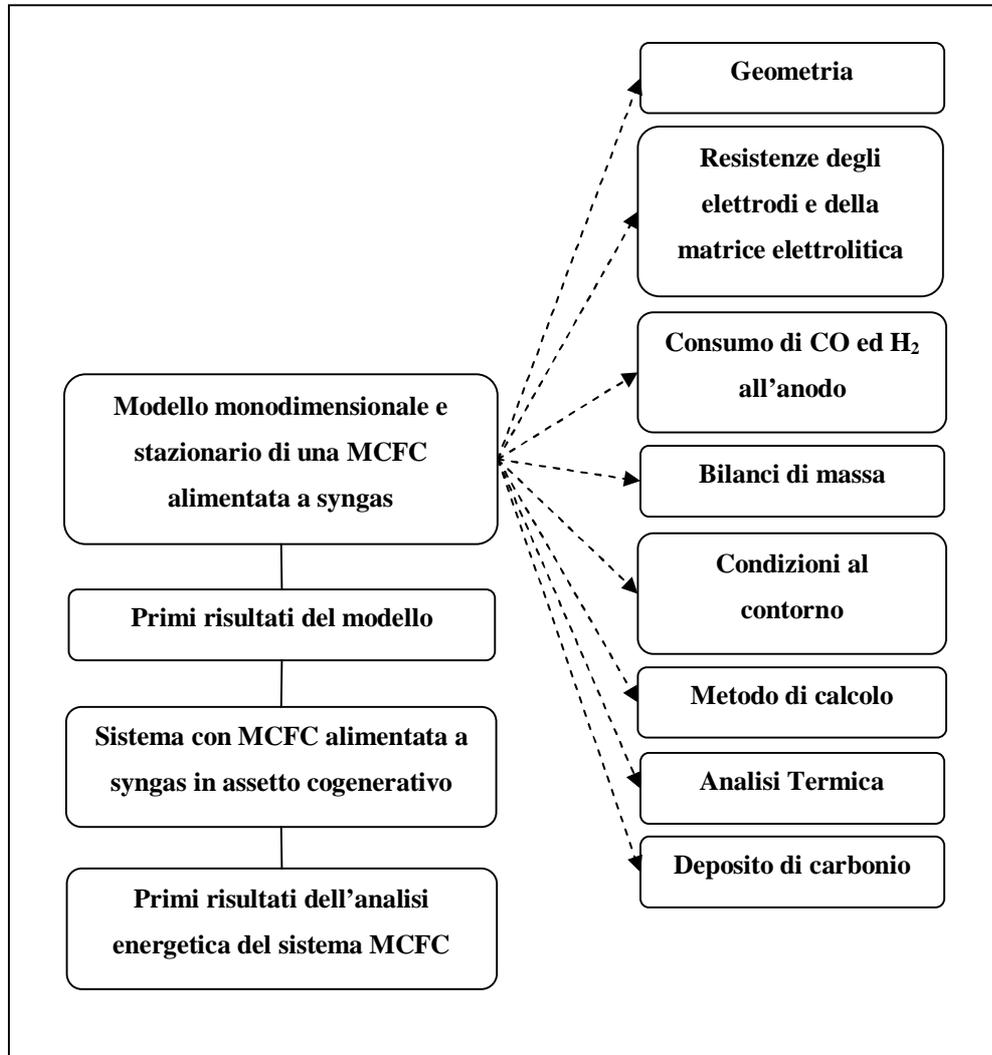


Figura 31: Argomenti trattati nel capitolo 3

2 Modello di simulazione della MCFC

Le Celle a Combustibile a Carbonati Fusi alimentate con syngas sono celle piane formate da una matrice porosa riempita con carbonati ed accoppiata con due elettrodi, dove avvengono le ben note reazioni elettrochimiche anodiche e catodiche e la reazione di water-gas shift [3.1].

In questo capitolo saranno analizzati due stack di MCFC con collettore di alimentazione interno e flussi equicorrente e controcorrente [1.3, 1.13].

Nella figura 32 sono rappresentate queste due modalità di flusso.

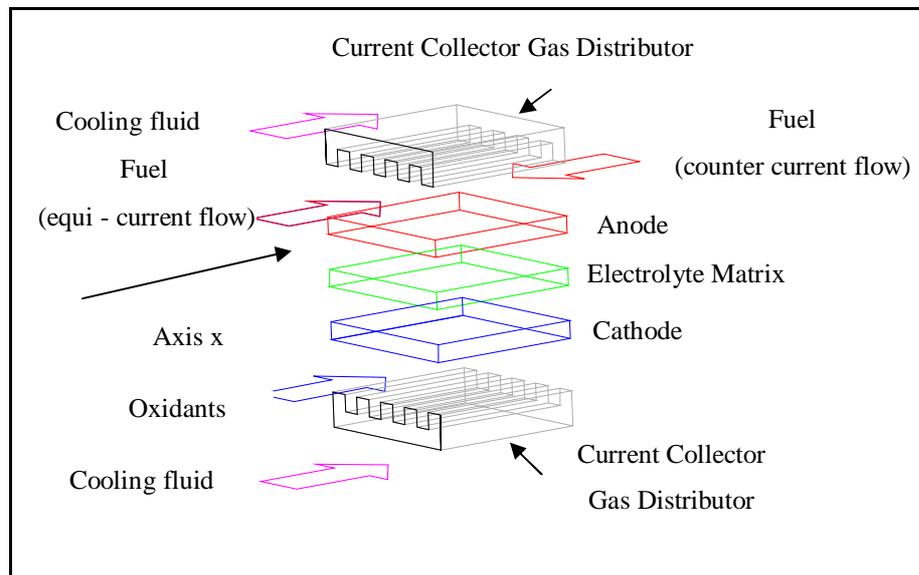


Figura 32: Flussi equi - corrente e controcorrente di una MCFC

Le ipotesi alla base del modello della cella MCFC sono:

- (i) monodimensionalità;
- (ii) condizione di funzionamento stazionaria;
- (iii) tensione uniforme sul piano di cella;
- (iv) temperatura uniforme;
- (v) pressione uniforme;
- (vi) formazione di carbonio all'anodo in condizioni di equilibrio chimico.

Fare l'ipotesi (i) equivale a considerare ogni canale equivalente all'altro dal punto di vista termico ed elettrico.

Per l'ipotesi (ii) si considera il funzionamento a regime del canale e quindi della cella.

Per l'ipotesi (iii) i collettori di corrente e distributori dei gas sono superfici equipotenziali. Questa ipotesi è ragionevole per via del fatto che i collettori di corrente e gli elettrodi sono buoni conduttori di elettroni [3.2].

Per l'ipotesi (iv) il surplus di energia termica prodotto da un canale, e quindi dall'intera cella, è completamente rimosso dal sistema di raffreddamento con un fissato rendimento di scambio termico.

Per l'ipotesi (v) la pressione di esercizio della cella, e quindi di un canale, è costante perciò si trascurano le perdite di carico lungo il canale.

Per l'ipotesi (vi) il carbonio che si forma lungo l'asse del canale è quello che si potrebbe formare nelle condizioni di equilibrio. Poiché questa condizione non si raggiunge per la rapidità delle reazioni le quantità di carbonio che saranno calcolate sono quelle massime formabili.

2.1 Geometria ipotizzata per la simulazione della Fuel Cell

Nella figura 71 è rappresentata lo schema semplificato di un elemento di cella costituito da un canale anodico ed uno catodico con la parte di anodo, catodo e matrice elettrolitica (zone rossa, verde e blu), lungo la direzione x del canale.

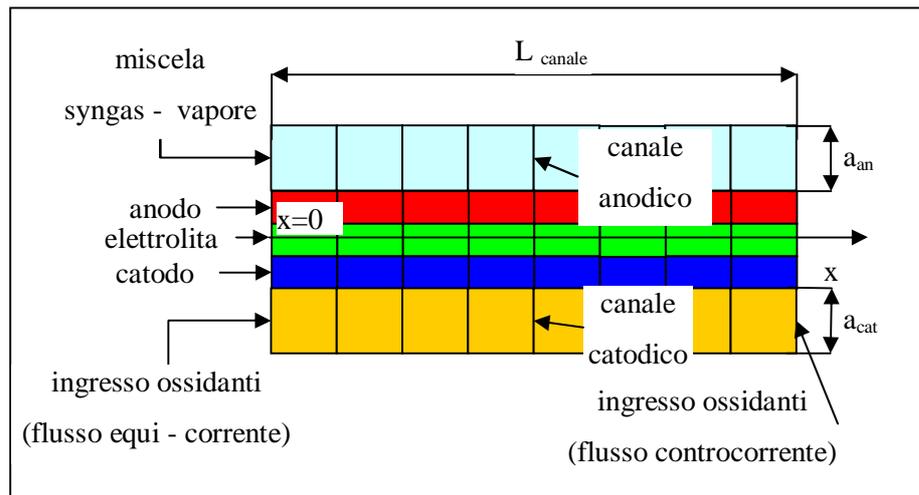


Figura 33: Schema di un elemento di cella

Per l'ipotesi (iii) sulla cella, la tensione istantanea di cella $E_{cell}(x)$ è uguale alla tensione dell'elemento $E_{el}(x)$ ed entrambe sono pari al valore imposto E^* come riportato in (3.1)

$$E_{cella}(x) = E_{elemento}(x) = OCV(x) - Z_{tot}(x) \cdot DC(x) = E^* \quad (3.1)$$

2.2 Resistenze degli elettrodi e della matrice elettrolitica

Per il calcolo della resistenza totale di cella sono state fatte oltre alle ipotesi convenzionali [3.3-3.6] anche l'ipotesi di utilizzo della forma linearizzata dell'equazione di Butler - Volmer per la cinetica elettrochimica.

La resistenza di polarizzazione anodica può essere trascurata [3.7].

La resistenza totale di cella è calcolata con l'espressione (5.2):

$$Z_{tot} = \frac{U \cdot e^{\frac{d}{T}}}{\prod_i p_i^{g_i}} + c_{iR} + g \cdot e^{\frac{h}{T}} \quad (3.2)$$

I valori dei coefficienti U , d e g_i [3.3], validi per il catodo sono dello stesso ordine di grandezza dei parametri analoghi trovati in letteratura [3.8,3.9].

Il coefficiente g è proporzionale al contenuto di elettrolita nella matrice.

I valori dei coefficienti c_{iR} , g ed h sono quelli utilizzati in [3.3].

2.3 Consumo di CO e H₂ all'anodo

All'anodo avviene anche un'altra reazione riportata in (5.3):



Il consumo di CO ed H₂ delle reazioni elettrochimiche anodiche nel volume infinitesimo del canale anodico è governato dall'equazione (5.4):

$$\frac{dF_{CO,b}(x)}{dF_{H_2,b}(x)} = q \quad (3.4)$$

L'equazione (5.3) esprime il rapporto tra le portate molari di CO ed H₂ consumate nel volume infinitesimo del canale anodico ed è costante e pari a q se si fissa la temperatura di esercizio della cella T_{cella} .

Questo rapporto q è stato misurato sperimentalmente per un sistema H₂-H₂O-CO-CO₂ all'interfaccia di due elettrodi di Ni -YSZ Cermet e YSZ per due valori di temperatura: 1023 e 1273 K [3.10].

Il parametro q è stimato con una correlazione lineare tra il rapporto $\frac{dF_{CO,b}(x)}{dF_{H_2,b}(x)}$ e la temperatura dell'elemento di cella, che è costante lungo tutto il canale, per l'ipotesi di canale isoterma, ed è pari a T_{cella} .

2.4 Bilanci di massa

Nel canale anodico circolano CO, H₂O, CO₂, H₂ e gas inerti (NH₃, HCN, N₂, CH₄, COS e H₂S), mentre nel canale catodico circolano O₂, CO₂ e gas inerti (N₂, Ar, H₂O).

Le equazioni di bilancio di massa per i due canali si differenziano nei due casi di flusso equi-corrente e controcorrente.

Nel caso di flusso equi-corrente le equazioni di bilancio di massa per i volumi infinitesimi dei canali anodico e catodico di un elemento di cella sono riportate in (3.5) e (3.6):

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{a \cdot b} \cdot \frac{dF_{CO,an}(x)}{dx} &= -\frac{W}{V} re_{wgs} - \frac{q}{q+1} \cdot \frac{DC(x)}{2 \cdot Fa \cdot a} \\
 \frac{1}{a \cdot b} \cdot \frac{dF_{H_2O,an}(x)}{dx} &= -\frac{W}{V} re_{wgs} + \frac{1}{q+1} \cdot \frac{DC(x)}{2 \cdot Fa \cdot a} \\
 \frac{1}{a \cdot b} \cdot \frac{dF_{CO_2,an}(x)}{dx} &= \frac{W}{V} re_{wgs} + \frac{2 \cdot q + 1}{q+1} \cdot \frac{DC(x)}{2 \cdot Fa \cdot a} \\
 \frac{1}{a \cdot b} \cdot \frac{dF_{H_2,an}(x)}{dx} &= \frac{W}{V} re_{wgs} - \frac{1}{q+1} \cdot \frac{DC(x)}{2 \cdot Fa \cdot a} \\
 \frac{dF_{inerti,an}}{dx} &= 0 \Rightarrow F_{inerti,an} = cost = F_{inerti,an}^*
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

$$\begin{aligned} \frac{dF_{CO_2,cat}(x)}{dx} &= -\frac{DC(x) \cdot b}{2 \cdot Fa} \\ \frac{dF_{O_2,cat}(x)}{dx} &= -\frac{DC(x) \cdot b}{4 \cdot Fa} \\ \frac{dF_{inerti,cat}(x)}{dx} &= 0 \Rightarrow F_{inerti,cat} = cost = F_{inerti,cat}^* \end{aligned} \quad (3.6)$$

Le equazioni per le specie inerti anodiche e catodiche sono delle identità perché si trascurano eventuali reazioni chimiche delle specie inerti.

Molti materiali sono in grado di catalizzare la reazione di water gas shift. Due classi di materiali sono usati soprattutto nell'industria come catalizzatori di questa reazione: i catalizzatori a base di ferro e quelli a base di rame.

I catalizzatori a base di ferro sono catalizzatori della reazione di shift ad alta temperatura, operando tra 320°C e 450°C [3.11]. Il risultato di uno studio particolare ha dimostrato che il modello cinetico Langmuir – Hinshelwood è favorito rispetto ad altri modelli cinetici proposti per i reattori di shift tradizionali [3.12].

Tenendo presente che la temperatura di esercizio di una MCFC ($T_{cella} = 650^\circ C$) è ben al di sopra di quelle indagate nei reattori di shift tradizionali ed a membrana ed ipotizzando che nel canale anodico la reazione di water gas shift è catalizzata dal ferro (Fe) contenuto nel distributore di gas (o collettore di corrente) anodico come nei reattori di shift tradizionali ed a membrana, in questo modello si farà uso del modello cinetico di Langmuir – Hinshelwood.

Si trascura la reazione di steam reforming, poiché il syngas contiene pochissimo metano (CH_4), e tale gas è considerato come un gas inerte.

Le pressioni parziali locali di un generico composto nei canali anodico e catodico $p_{i,an}(x)$, $p_{i,cat}(x)$ possono essere espressa con le equazioni (3.7) e (3.8):

$$\begin{aligned} p_{i,an}(x) &= \frac{F_{i,an}(x)}{F_{tot,an}} \cdot p_{tot,an} = f_{i,an}(x) \cdot p_{tot,an} = \\ & \frac{F_{i,an}(x) \cdot p_{tot,cella}}{\left(F_{H_2O,an}^* + F_{CO,an}^* + F_{H_2,an}^* + F_{CO_2,an}^* + \right.} \\ & \left. + F_{inerti,an}^* + \frac{b}{2 \cdot Fa} \int_0^x DC(x) \cdot dx \right) \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$p_{i,cat}(x) = \frac{F_{i,cat}(x)}{F_{tot,cat}(x)} \cdot p_{tot,cat} = f_{i,cat}(x) \cdot p_{tot,cat} = \frac{F_{i,cat}(x) \cdot p_{tot,cella}}{\left(F_{O_2,cat}^* + F_{CO_2,cat}^* + F_{inerti,cat}^* + \left[-\frac{3 \cdot b}{4 \cdot Fa} \cdot \int_0^x DC(x) \cdot dx \right] \right)} \quad (3.8)$$

Le pressioni totali dei canali anodico e catodico coincidono con la pressione totale di cella.

Le pressioni parziali locali $p_{i,an}(x)$, $p_{i,cat}(x)$ sono funzioni delle portate molari locali $F_{i,an}(x)$, $F_{i,cat}(x)$ e della densità di corrente locale $DC(x)$.

Nel caso di flusso controcorrente nel sistema di equazioni le equazioni (3.6) sono sostituite con le equazioni (3.9):

$$\begin{aligned}
 \frac{dF_{CO_2,cat}(x)}{dx} &= \frac{DC(x) \cdot b}{2 \cdot Fa} \\
 \frac{dF_{O_2,cat}(x)}{dx} &= \frac{DC(x) \cdot b}{4 \cdot Fa} \\
 \frac{dF_{inerti,cat}(x)}{dx} &= 0 \Rightarrow F_{inerti,cat} = \text{cost} = F_{inerti,cat}^*
 \end{aligned} \quad (3.9)$$

L'equazione (3.8) è sostituita con l'equazione (3.10):

$$p_{i,cat}(x) = \frac{F_{i,cat}(x) \cdot p_{tot,cella}}{\left(F_{O_2,cat}^* + F_{CO_2,cat}^* + F_{inerti,cat}^* + \left[-\frac{3 \cdot b}{4 \cdot Fa} \cdot \int_x^{L_{canale}} DC(x) \cdot dx \right] \right)} \quad (3.10)$$

Si ottiene un sistema di 9 equazioni ((3.1), (3.5), (3.6) oppure (3.1), (3.5), (3.9)) costituito da 2 identità e 7 equazioni integro - differenziali in 9 incognite: $F_{CO,an}(x)$, $F_{CO_2,an}(x)$, $F_{H_2O,an}(x)$, $F_{H_2,an}(x)$, $F_{inerti,an}(x)$, $F_{inerti,cat}(x)$, $F_{CO_2,cat}(x)$, $F_{O_2,cat}(x)$, $J(x)$.

Per trasformare le equazioni integro - differenziali in equazioni differenziali ordinarie del primo ordine si definisce una funzione ausiliaria $\Psi(x)$ come si evince in (3.11) :

$$\begin{aligned}
 \Psi(x) &= -DC(x=0) \cdot x + \int_0^x DC(x) \cdot dx \Rightarrow \\
 \int_0^x DC(x) \cdot dx &= \Psi(x) + DC(x=0) \cdot x \\
 \int_x^{L_{canale}} DC(x) \cdot dx &= \Psi(L_{canale}) + DC(x=0) \cdot L_{canale} - \Psi(x) + \\
 -DC(x=0) \cdot x &= \Psi(L_{canale}) - \Psi(x) + DC(x=0) \cdot (L_{canale} - x)
 \end{aligned}
 \tag{3.11}$$

La funzione $DC(x)$ si trova conoscendo la funzione $\Psi(x)$ con la relazione (3.12):

$$DC(x) = \frac{d}{dx} [\Psi(x)] + DC(x=0)
 \tag{3.12}$$

Sostituendo $DC(x)$ con $\Psi(x)$, si ottiene un sistema di 9 equazioni: 2 identità e 7 equazioni differenziali ordinarie non lineari del primo ordine in 9 incognite: $F_{CO,an}(x)$, $F_{CO_2,an}(x)$, $F_{H_2O,an}(x)$, $F_{H_2,an}(x)$, $F_{inerti,an}(x)$, $F_{inerti,cat}(x)$, $F_{CO_2,cat}(x)$, $F_{O_2,cat}(x)$, $\Psi(x)$ per i due tipi di flusso: equi e contro corrente.

Le condizioni al contorno si modificano secondo la modalità di flusso: equicorrente o controcorrente.

2.5 Condizioni al contorno per il caso di flusso equicorrente

Nel caso di flusso equi - corrente le condizioni al contorno sono riportate in (3.13), (3.14):

$$\begin{aligned}
 F_{inerti,cat}(x=0) &= F_{inerti,cat}^* \\
 F_{CO_2,cat}(x=0) &= F_{CO_2,cat}^* \\
 F_{O_2,cat}(x=0) &= F_{O_2,cat}^*
 \end{aligned}
 \tag{3.13}$$

$$\begin{aligned}
 \Psi(x=0) &= 0 \\
 OCV(x=0) - Z_{tot}(x=0) \cdot DC(x=0) &= E^* \Rightarrow \\
 DC(x=0) &= \frac{OCV(x=0) - E^*}{Z_{tot}(x=0)} \\
 F_{CO,an}(x=0) &= F_{CO,an}^* \\
 F_{CO_2,an}(x=0) &= F_{CO_2,an}^* \\
 F_{H_2O,an}(x=0) &= F_{H_2O,an}^* \\
 F_{H_2,an}(x=0) &= F_{H_2,an}^* \\
 F_{inerti,an}(x=0) &= F_{inerti,an}^*
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

2.6 Condizioni al contorno per il caso di flusso controcorrente

Nel caso di flusso controcorrente le condizioni al contorno sono riportate in (3.15), (3.16):

$$\begin{aligned}
 F_{inerti,cat}(x=L_{canale}) &= F_{inerti,cat}^* \\
 F_{CO_2,cat}(x=L_{canale}) &= F_{CO_2,cat}^* \\
 F_{O_2,cat}(x=L_{canale}) &= F_{O_2,cat}^*
 \end{aligned} \tag{3.15}$$

$$\begin{aligned}
 \Psi(x=0) &= 0 \\
 F_{CO,an}(x=0) &= F_{CO,an}^* \\
 F_{CO_2,an}(x=0) &= F_{CO_2,an}^* \\
 F_{H_2O,an}(x=0) &= F_{H_2O,an}^* \\
 F_{H_2,an}(x=0) &= F_{H_2,an}^* \\
 F_{inerti,an}(x=0) &= F_{inerti,an}^*
 \end{aligned} \tag{3.16}$$

2.7 Metodo di calcolo

Risolvendo il sistema di 9 equazioni costituito da due identità e 7 equazioni differenziali ordinarie del primo ordine composto dalle equazioni (3.1), (3.5), (3.6) trasformate per il flusso equi – corrente con le sue condizioni al contorno (3.13) e (3.14) e da (3.1), (3.5), (3.9) trasformate per il flusso controcorrente con le sue condizioni al contorno (3.15) e (3.16) , si calcolano le incognite: $F_{CO,an}(x)$, $F_{CO_2,an}(x)$, $F_{H_2O,an}(x)$, $F_{H_2,an}(x)$, $F_{inerti,an}(x)$, $F_{inerti,cat}(x)$, $F_{CO_2,cat}(x)$, $F_{O_2,cat}(x)$, $\Psi(x)$.

Conoscendo $\Psi(x)$ si può calcolare $DC(x)$, ossia come varia la densità di corrente lungo l'asse x dell'elemento, con l'equazione (3.12).

Le composizioni molari dei gas anodici e catodici lungo l'ascissa x $f_{i,an}(x), f_{i,cat}(x)$ si calcolano con le equazioni (3.7) e (3.8) o (3.7) e (3.10).

La densità di corrente di cella DC_{cella} corrispondente al valore di tensione E^* si calcola con l'equazione (3.17):

$$DC_{cella} = \frac{N_{canali}}{A_{cella}} \int_0^{L_{canale}} DC(x) \cdot b \cdot dx \quad (3.17)$$

2.8 Analisi Termica

La reazione di water gas shift è esotermica, perciò la cella produce un surplus di energia termica, che deve essere asportato da un fluido, affinché la temperatura di cella rimanga costante.

Il fluido di raffreddamento può essere uno dei gas di alimentazione della Fuel Cell (vapore, gas ossidante o syngas), che percorre lo stack (auto-raffreddamento dello stack) o un fluido raffreddante esterno, che attraversa lo stack in appositi condotti, lo raffredda ed è a sua volta raffreddato, prima di rientrare nello stack (impianto esterno a circolazione di un fluido raffreddante).

Il bilancio termico globale di una MCFC [3.13] è riscritto per un elemento di cella per un valore della tensione di cella E ed è riportato nell'equazione (3.18):

$$P_{t,in,el} = P_{persa,el} + P_{wgs,el} \quad (3.18)$$

$P_{t,in,el}$ è la potenza termica prodotta dall'elemento di cella;

$P_{persa,el}$ e $P_{wgs,el}$ sono la potenza termica persa per le irreversibilità chimiche ed elettriche e la potenza termica prodotta dalla reazione di water gas shift nell'elemento di cella;

$P_{persa,el}$ è calcolato con l'equazione (3.19):

$$P_{persa,el} = T_{cella} \cdot \Delta\tilde{S}_{cella} \cdot \frac{1}{q+1} \cdot \frac{b}{2 \cdot Fa} \cdot \int_0^{L_{canale}} DC(x) \cdot dx + b \cdot \int_0^{L_{canale}} Z_{tot}(x) \cdot DC^2(x) \cdot dx \quad (3.19)$$

$P_{wgs,el}$ è calcolato con l'equazione (3.20):

$$P_{wgs,el} = \Delta\tilde{H}_{wgs} \cdot F_{CO,b,wgs} = \Delta\tilde{H}_{wgs} \cdot (F_{CO}^* - F_{CO,an}(L_{canale}) - F_{CO,b}(L_{canale})) = \Delta\tilde{H}_{wgs} \cdot \left(F_{CO}^* - F_{CO,an}(L_{canale}) - \frac{q}{q+1} \cdot \frac{b}{2 \cdot Fa} \cdot \int_0^{L_{canale}} DC(x) \cdot dx \right) \quad (3.20)$$

La densità di potenza termica prodotta dalla cella alla tensione E ed alla densità di corrente di cella corrispondente DC_{cella} è calcolata con la (3.21):

$$DP_{t,in,cella}(DC_{cella}) = \frac{N_{canali} \cdot P_{t,in,el}}{A_{cella}} \quad (3.21)$$

Se il syngas, il vapore, gli ossidanti ed il gas contenente CO_2 entrano nella Fuel Cell rispettivamente alle temperature $T_{in,syngas}$, $T_{in,vapore}$, $T_{in,ossidante}$ e $T_{in,gasCO_2}$ inferiori alla temperatura di cella T_{cella} le densità di potenza termica necessarie per il loro preriscaldamento sono calcolate con le (3.22):

$$DP_{risc,syngas,cella} = \frac{1}{h_{t,PHE,syngas}} \cdot \frac{G_{in,syngas} \cdot (h_{syngas}(T_{cella}) - h_{syngas}(T_{in,syngas}))}{A_{cella}}$$

$$DP_{risc,vapore,cella} = \frac{1}{h_{t,PHE,vapore}} \cdot \frac{G_{in,vapore} \cdot (h_{vapore}(T_{cella}) - h_{vapore}(T_{in,vapore}))}{A_{cella}}$$

$$DP_{risc,oss,cella} = \frac{1}{h_{t,PHE,oss}} \cdot \frac{G_{in,oss} \cdot (h_{oss}(T_{cella}) - h_{oss}(T_{in,oss}))}{A_{cella}}$$

$$DP_{risc,gasCO_2,cella} = \frac{1}{h_{t,PHE,gasCO_2}} \cdot \frac{G_{in,gasCO_2} \cdot (h_{gasCO_2}(T_{cella}) - h_{oss}(T_{in,gasCO_2}))}{A_{cella}} \quad (3.22)$$

Se il fluido di raffreddamento non coincide con uno dei gas di alimentazione (vapore, gas ossidante e gas contenente CO_2) ma è un fluido esterno alla Fuel Cell, la potenza termica asportata dal fluido di raffreddamento è calcolata con la (3.23):

$$DP_{raffr,fr,cella} = \frac{1}{h_{t,SRA}} \cdot \frac{G_{in,fr} \cdot (h_{fr}(T_{out,fr,cella}) - h_{fr}(T_{in,fr,cella}))}{A_{cella}} \quad (3.23)$$

La potenza termica complessivamente entrante ed uscente dalla cella alla tensione E ed alla densità di corrente di cella corrispondente DC_{cella} si calcola con la (3.24):

$$DP_{t,tot,cella}(DC_{cella}) = DP_{t,in,el}(DC_{cella}) - DP_{risc,syngas,cella} - DP_{risc,vapore,cella} + DP_{risc,oss,cella} - DP_{risc,gasCO_2,cella} - DP_{raffr,fr,cella} \quad (3.24)$$

Trascurando gli scambi termici della Fuel Cell con l'ambiente esterno (cella perfettamente coibentata) l'equazione di equilibrio termico della Fuel Cell è la (3.25):

$$DP_{t,tot,cella}(DC_{cella}) = DP_{t,in,el}(DC_{cella}) - DP_{risc,syngas,cella} - DP_{risc,vapore,cella} + DP_{risc,oss,cella} - DP_{risc,gasCO_2,cella} - DP_{raffr,fr,cella} = 0 \quad (3.25)$$

Risolvendo l'equazione (3.25) si determina la densità di corrente di equilibrio termico della Fuel Cell DC_{eq} ossia la densità di corrente per la quale la Fuel Cell è in equilibrio termico con l'ambiente esterno alla temperatura di funzionamento imposta. Tale densità di corrente è ancora la densità di corrente di funzionamento della Fuel Cell.

2.9 Analisi Elettrica

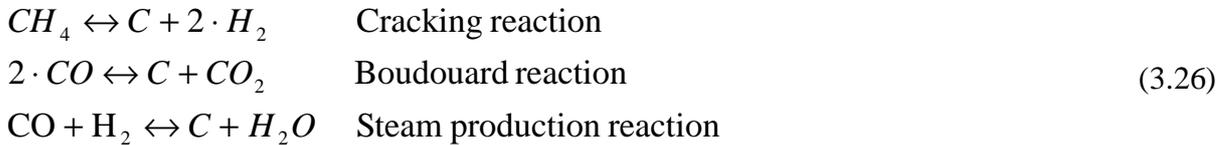
Risolvendo il sistema di 9 equazioni differenziali ordinarie del primo ordine non lineare composto dalle equazioni (3.1), (3.5), (3.6) trasformate con le condizioni al contorno (3.13) e (3.14) per il flusso equicorrente e dalle equazioni (3.1), (3.5), (3.9) trasformate con le condizioni al contorno (3.15) e (3.16) per il flusso controcorrente per n valori della tensione di cella E_1^*, \dots, E_n^* compresi tra un valore minimo E_{min}^* ed un valore massimo E_{max}^* si calcolano n funzioni $\Psi(x)$, poi n funzioni della densità di corrente locale $DC(x)$ con le (3.12) ed infine n valori della densità di corrente di cella $DC_{1,cella}, \dots, DC_{n,cella}$ con le (3.17).

Gli n valori della tensione di cella E_1^*, \dots, E_n^* e gli n valori della densità di corrente corrispondenti definiscono la curva di polarizzazione della Fuel Cell.

La tensione di funzionamento della Fuel Cell $E_{eq,cella}$ è la tensione di cella per la quale la densità di corrente di cella è la densità di corrente di equilibrio termico della cella DC_{eq} .

2.10 Deposito di carbonio

La formazione di carbonio all'interno del canale anodico, come noto, avviene secondo le tre reazioni chimiche, precedentemente descritte (Cap. 1 par. 4.1), e riportate in (3.26):



Queste reazioni sono lente, perciò la quantità di carbonio, prodotta all'interno del canale anodico in condizioni di equilibrio chimico, è sicuramente più grande della quantità di carbonio prodotta effettivamente nello stesso canale. Il valore calcolato in condizioni di equilibrio è quindi cautelativo [3.1].

Il triplo equilibrio descritto sopra è schematizzato dal sistema di tre equazioni non lineari (3.27), (3.28) e (3.29):

$$K_C = \frac{p_{an} \cdot (F_{H_2,an}(x) + 2 \cdot g(x) - w(x))^2}{(F_{CH_4,an}(x) - g(x)) \cdot \left(\begin{array}{l} F_{CH_4,an}(x) + F_{H_2,an}(x) + \\ + F_{CO,an}(x) + F_{CO_2,an}(x) + \\ + F_{H_2O,an}(x) + F_{inerti,an}(x) + \\ + 2 \cdot g(x) \end{array} \right)} \tag{3.27}$$

$$K_B = \frac{\left(F_{CO_2,an}(x) + \frac{z(x)}{2} \right) \cdot \left(\begin{array}{l} F_{CH_4,an}(x) + F_{H_2,an}(x) + \\ + F_{CO,an}(x) + F_{CO_2,an}(x) + \\ + F_{H_2O,an}(x) + F_{inerti,an}(x) + \\ + 2 \cdot g(x) \end{array} \right)}{p_{an} \cdot (F_{CO,an}(x) - g(x) - z(x))^2} \tag{3.28}$$

$$K_V = \frac{(F_{H_2O,an}(x) + w(x)) \cdot \begin{pmatrix} F_{CH_4,an}(x) + F_{H_2,an}(x) + \\ + F_{CO,an}(x) + F_{CO_2,an}(x) + \\ + F_{H_2O,an}(x) + F_{inertian}(x) + \\ + 2 \cdot g(x) \end{pmatrix}}{p_{an} \cdot (F_{CO,an}(x) - z(x) - w(x)) \cdot (F_{H_2,an}(x) + 2 \cdot g(x) - w(x))} \quad (3.29)$$

$g(x)$, $w(x)$, $z(x)$ rappresentano le portate molari di carbonio locali formate all'equilibrio chimico attraverso le tre reazioni chimiche descritte nel cap. 1 al par. 4.1 in (1.6).

$c_{mc}(x)$ definisce la massa di carbonio, prodotta all'ascissa x del canale anodico in condizioni di equilibrio chimico, per unità di massa del syngas entrante nel canale anodico e rappresenta un segnalatore locale della quantità di carbonio formata nel canale anodico.

Esso dipende dalla composizione locale del gas nel canale anodico, dal rapporto S/C, dalla pressione e dalla temperatura del canale anodico.

Fissate la pressione e la temperatura di esercizio della cella, che coincidono con quelle del canale, è possibile tracciare l'andamento del parametro $c_{mc}(x)$.

Ci possono essere tre casi possibili, riportati in (3.30):

$$\begin{aligned} c_{mc}(x) = 0 & \quad \text{non c'è formazione di carbonio} \\ c_{mc}(x) \neq 0 & \quad \text{c'è formazione di carbonio} \\ c_{mc}(x) \leq 0 & \quad \text{la formazione di carbonio non è possibile} \end{aligned} \quad (3.30)$$

3 Prima applicazione del modello di simulazione

In questo lavoro di tesi di dottorato è stato definito il sistema energetico rappresentato in figura 34, che rappresenta un'evoluzione di quello già precedentemente descritto [3.1].

Una miscela costituita da syngas e vapore con un rapporto S/C fissato è inviata ad un sistema di MCFC alimentate a syngas con water gas shift diretto interno.

All'interno dell'anodo il CO ed il vapore acqueo si convertono in anidride carbonica ed idrogeno, mediante la reazione esotermica di water gas shift, e l'idrogeno prodotto è direttamente consumato all'anodo per la produzione di energia elettrica.

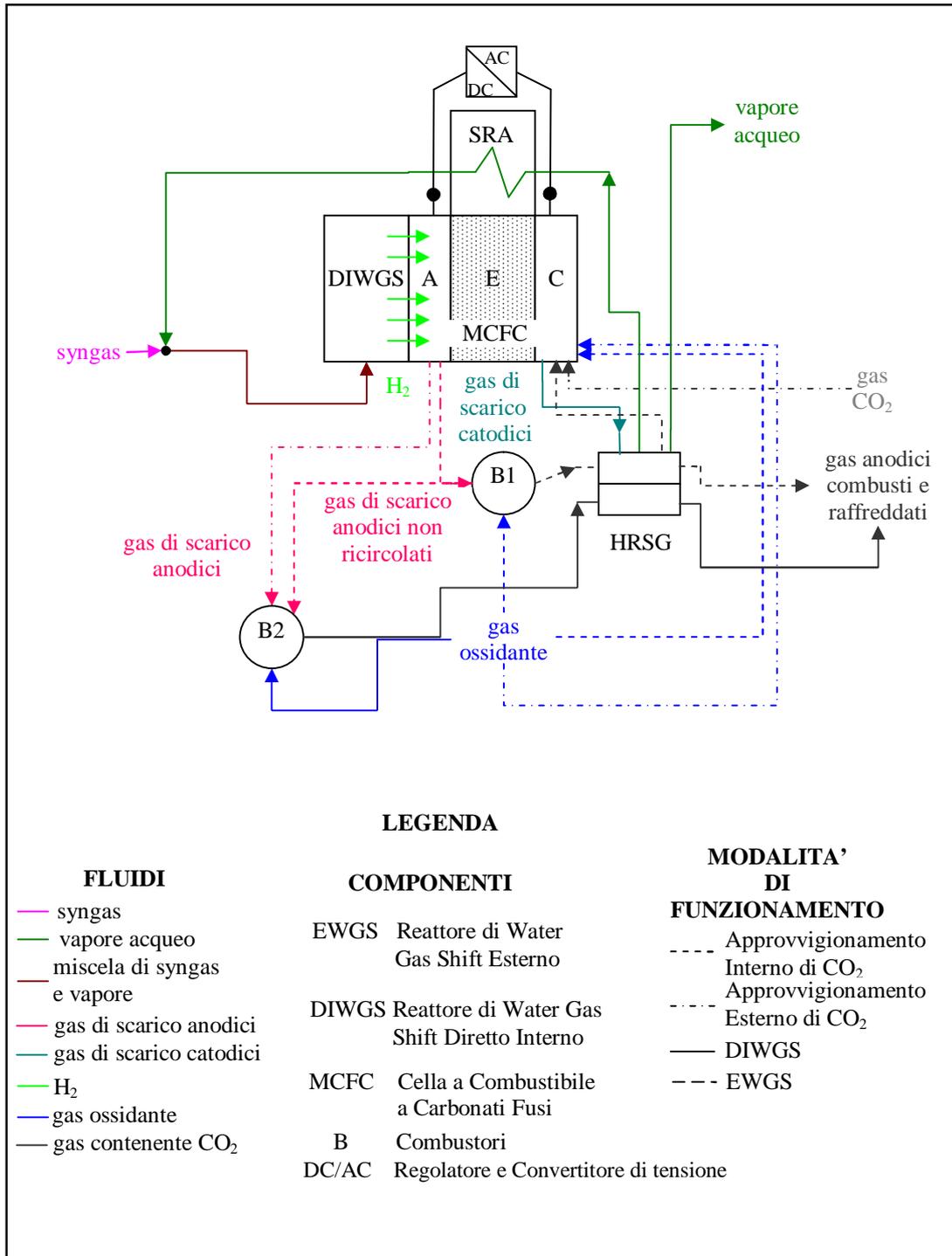


Figure 34: Lay-out del sistema cogenerativo

Nel caso di approvvigionamento interno di CO₂, parte dei gas di scarico anodici, contenenti ancora gas combustibili quali CO ed H₂, sono inviati al combustore B1 per essere

completamente ossidati ed i gas di scarico del combustore B1 sono raffreddati fino alla temperatura $T_{out, gasCO_2, HRSG}$ nella caldaia a recupero (HRSG), prima di essere inviata ai catodi delle MCFC per rigenerare gli ioni CO_3^- consumati all'anodo.

La restante parte dei gas di scarico anodici è ossidata nel combustore B2 ed inviata alla caldaia a recupero (HRSG).

I gas ossidanti ad elevato tenore di ossigeno sono ottenuti da aria secca con sistemi di separazione tradizionali o a membrana.

Il vapore necessario alle MCFC è prodotto a bassa temperatura nella caldaia a recupero (HRSG) e surriscaldato all'interno dello stack (auto-raffreddamento della MCFC).

Nel caso di approvvigionamento esterno di CO_2 , tutti i gas di scarico anodici sono combustibili nel combustore B2 ed i gas combustibili allo scarico di questo combustore sono inviati alla caldaia a recupero (HRSG).

L'anidride carbonica e l'ossigeno necessari ai catodi delle MCFC sono forniti da un gas contenente CO_2 e da un gas ossidante.

L'esubero di energia termica nella caldaia a recupero è utilizzato per produrre vapore ad una temperatura maggiore di quella di esercizio della cella.

La tensione elettrica prodotta dal sistema di celle è inviata ad un sistema di regolazione e conversione della tensione (regolatore e convertitore di tensione DC/AC) prima di essere inviata alla rete elettrica.

3.1 Analisi energetica del sistema cogenerativo

L'analisi energetica del sistema cogenerativo può essere compiuta con l'uso dei parametri di efficienza quali l'efficienza elettrica e l'efficienza di primo principio.

L'analisi energetica del sistema cogenerativo per i due tipi di approvvigionamento di CO_2 è compiuta per mezzo delle equazioni (3.31), (3.32):

$$h_{el, sistema cogenerativo} = \frac{P_{el, sistemaMCFC}}{G_{syngas, sistemaMCFC} \cdot LHV_{syngas}} \quad (3.31)$$

$$h_{I,sistema\ cogenerativo} = \frac{P_{el,sistemaMCFC} + m \cdot P_{t,out,vapore,sistema\ cogenerativo}}{G_{syngas,sistemaMCFC} \cdot LHV_{syngas}} \quad (3.32)$$

La potenza termica $P_{t,out,vapore,sistema\ cogenerativo}$ è la potenza termica ottenibile raffreddando la portata massica

$G_{out,vapore,sistema\ cogenerativo}$ di vapore dalla temperatura di scarico dal sistema $T_{out,vapore,sistema\ cogenerativo}$ alla temperatura di

riferimento $T_{ref} = 398.15 \text{ K}$.

4 Prime simulazioni ed analisi dei risultati

L'anodo della cella a combustibile a carbonati fusi è alimentato con syngas secco, prodotto dalla gassificazione di carbone con ossigeno puro, la cui composizione è stata precedentemente definita (Cap. 1 par. 3.2).

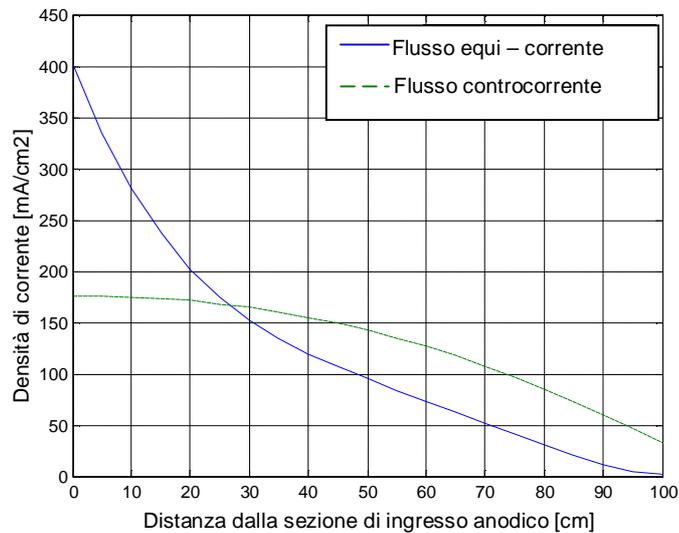


Figura 35: Densità di corrente locale per $E_{cella}=800 \text{ mV}$ per i flussi equi - corrente e controcorrente nel caso di approvvigionamento interno di CO_2

I dati di input al modello di cella sono riportati in tabella 19.

Tabella 19: Dati di input al modello di cella

Input	Unità di misura	Valore
$G_{syngas,cella}$	kg/s	6.86E-6
S/C	-	1.6
$(F_{CO_2})/(F_{CO_2})_{min}$	-	1.2
$(F_{O_2})/(F_{O_2})_{min}$	-	1.2
A_{cella}	m ²	1
v_{an}	m/s	1
N_{canali}	-	100
a_{an}	mm	3.25
$b_{an} = b_{cat}$	mm	7.5
$T_{in,syngas}$	K	800
$T_{in,vapore}$	K	800
$T_{in,gasCO_2}$	K	923
P_{cella}	atm	1
T_{cella}	K	923
q	-	0.518

Nella figura 35 è rappresentato l'andamento della densità di corrente all'interno di un canale per un valore fissato della tensione di cella per i due tipi di flusso: equi - corrente e controcorrente e per l'approvvigionamento interno di CO₂.

Nella figura 36 sono rappresentate le curve di polarizzazione della stessa Cella per i due tipi di flusso: equi - corrente e controcorrente e per l'approvvigionamento interno di CO₂.

Il rapporto S/C è tale per cui non si ha formazione di carbonio lungo tutto il canale anodico.

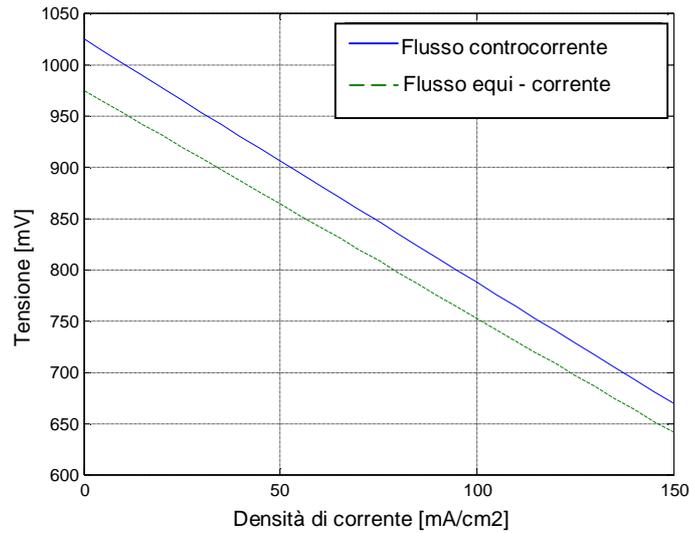


Figura 36: Curva di polarizzazione della cella per i flussi equi - corrente e controcorrente nel caso di approvvigionamento interno di CO₂

5 Validazione del modello

I primi risultati del codice implementato sulla base del modello sono stati confrontati con quelli riportati in letteratura.

Nella figura 37 sono riportati gli andamenti della densità di corrente locale di cella per tre configurazioni di flusso parallele: equicorrente, controcorrente e mista (alternanza di flusso equicorrente e controcorrente).

Tali curve sono state ottenute per una tensione di cella e per parametri geometrici della cella non dichiarati e sicuramente diversi da quelli utilizzati per la simulazione precedente.

Come si può notare le curve ottenute col nostro modello di figura 35 hanno lo stesso andamento di quelle di figura 37.

Nella figura 38 è riportata la curva di polarizzazione teorica calcolata con un modello di simulazione di una MCFC alimentata a syngas con una configurazione dei flussi incrociata ed i dati sperimentali di tensione e corrente per la stessa MCFC reperiti in letteratura [3.3].

Come si nota le curve di polarizzazione calcolate con il nostro modello e mostrate nella figura 36 hanno un buon accordo sia con i dati sperimentali di tensione e corrente che con la curva di polarizzazione prodotta con un altro modello, entrambi reperiti in letteratura e mostrati in figura 38, nonostante le due MCFC abbiano due configurazioni di flusso differenti.

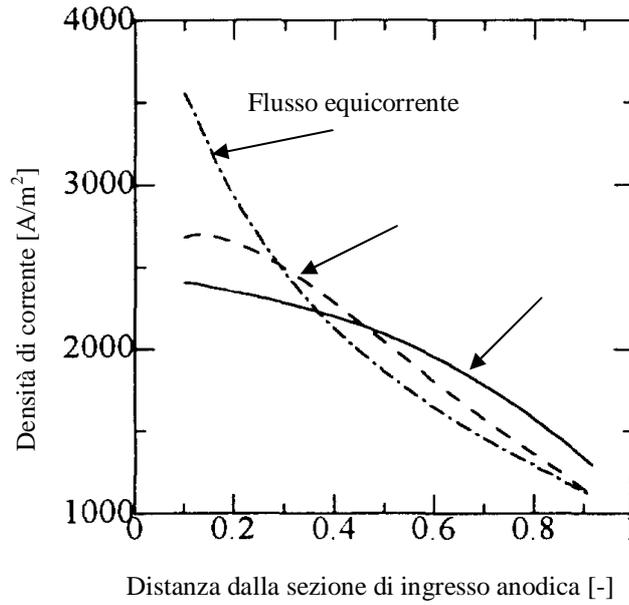


Figura 37: Densità di corrente locale di una MCFC per tre configurazioni parallele dei flussi: equicorrente, controcorrente e mista [3.9]

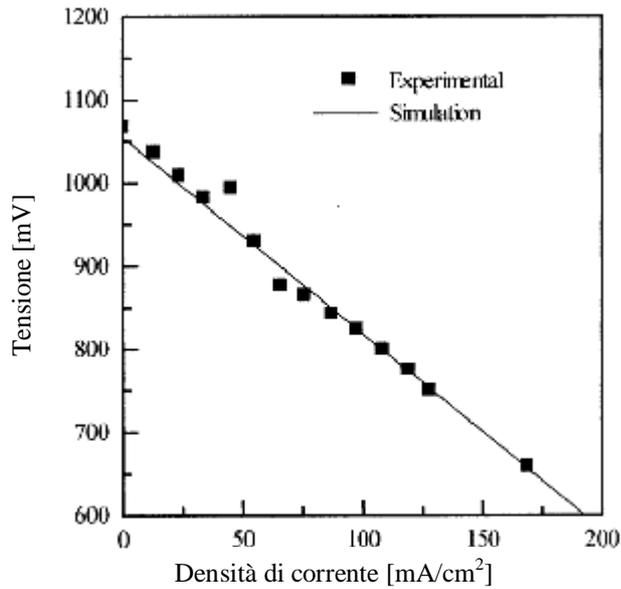


Figura 38: Curva di polarizzazione teorica e sperimentale di una MCFC alimentata a syngas [3.3]

BIBLIOGRAFIA

- [1.3] Larminie J. and Dicks A. Fuel Cell System Explained, Wiley and Sons Ed. 2002.
- [1.13] Blomen L. J. M. J., Mugerwa M. N., Fuel Cell System, Plenum Publishing Corporation, New York, 1993.
- [3.1] De Lorenzo G., Fragiaco P. Simulation Model of a Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) fed by Syngas. *3rd International Conference of Clean Coal Technologies for our future (CCT 2007)* – Cagliari May 15-17, 2007, Italy.
- [3.2] Roberts R.A., Jabbari F., Brouwer J., Samuelsen G.S., Liese E.A., Gemmen R.S. Inter-laboratory dynamic modelling of a carbonate fuel cell for hybrid application. *International Gas Turbine Institute Meeting of the ASME*, Atlanta, Georgia, 16–19 June 2003.
- [3.3] Bosio B., Costamagna P., Parodi F. Modelling and experimentation of molten carbonate fuel cell reactors in a scale-up process. *Chemical Engineering Science*, vol. 54, pp. 2907-2916, 1999.
- [3.4] Wilemski G. Simple porous electrode models for molten carbonate fuel cells. *Journal Electrochemical Society*, vol. 130, pp. 117–121, 1983.
- [3.5] Yuh C.Y., Selman J. R. Porous-electrode modelling of molten-carbonate fuel-cell electrode. *Journal Electrochemical Society*, vol. 143, pp. 1373–1379, 1992.
- [3.6] Christensen P.S., Livbjerg H. A new model for gas diffusion electrodes: application to molten carbonates fuel cells. *Chem. Eng. Sci.*, vol. 47, pp. 2933–2938, 1992.
- [3.7] Morita H., Mugikura Y., Izaki Y., Watanabe T., & Abe T. Analysis of Performance of molten carbonate fuel cell IV. Performance formulation based on cathode reaction mechanisms. *Denki Kagaku*, vol. 63, pp. 1053-1060, 1995.
- [3.8] Brouwer J., Jabbari F., Martins Leal E., Orr T. Analysis of a molten carbonate fuel cell: Numerical modelling and experimental validation. *Journal of Power Sources*, vol. 158, pp. 213–224, 2006.
- [3.9] Yoshida F., Ono N., Izaki Y., Watanabe T. & Abe T. Numerical analyses of the internal conditions of an MCFC stack. Comparison of stack performance about various gas flow types. *Journal of Power Sources*, vol. 71, pp. 328-336, 1998.

- [3.10] Matsuzaki Y., Yasuda I. Electrochemical Oxidation of H₂ and CO in a H₂-H₂O-CO-CO₂ System at the Interface of a Ni-YSZ Cermet Electrode and YSZ Electrolyte. *Journal of Electrochemical Society*, vol. 147(5), pp. 1630-1635, 2000.
- [3.11] Newsome D.S., Kellogg P. The Water-Gas Shift Reaction. *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, vol. 21 (2), pp. 275-318, 1980.
- [3.12] Podolski F., Kim G. Modelling the Water-Gas Shift Reaction. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, vol. 13 (4), pp. 415-421, 1974.
- [3.13] Freni S., Maggio G., Giordano N. Rendimenti di una cella a carbonati fusi con reforming interno. *La Termotecnica*, pp. 77-83, 1995.

CAPITOLO 4: IMPIANTO IBRIDO DI GROSSA TAGLIA PER LA PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA

1 Premessa

In letteratura sono state studiate alcune configurazioni di impianti ibridi con Celle a Combustibile a Carbonati Fusi (MCFC) di piccola, media e grande taglia [4.1-4.10].

In questo lavoro di tesi di dottorato è stata studiata una configurazione di impianto ibrido, che prevede l'integrazione di un sistema con MCFC alimentate a metano ed una turbina a gas presentata in un convegno internazionale [4.11, 4.12].

Nella figura 39 è riportato lo schema a blocchi, che riassume gli argomenti trattati in questo capitolo. In questo capitolo è analizzato un impianto ibrido di grande taglia per la produzione di energia elettrica. L'impianto ibrido è costituito da un sistema con DIR-MCFC alimentate a metano, da un impianto con turbina a gas e da una caldaia a recupero per la produzione del vapore necessario al sistema DIR-MCFC e del vapore, che alimenta un impianto sottoposto a vapore.

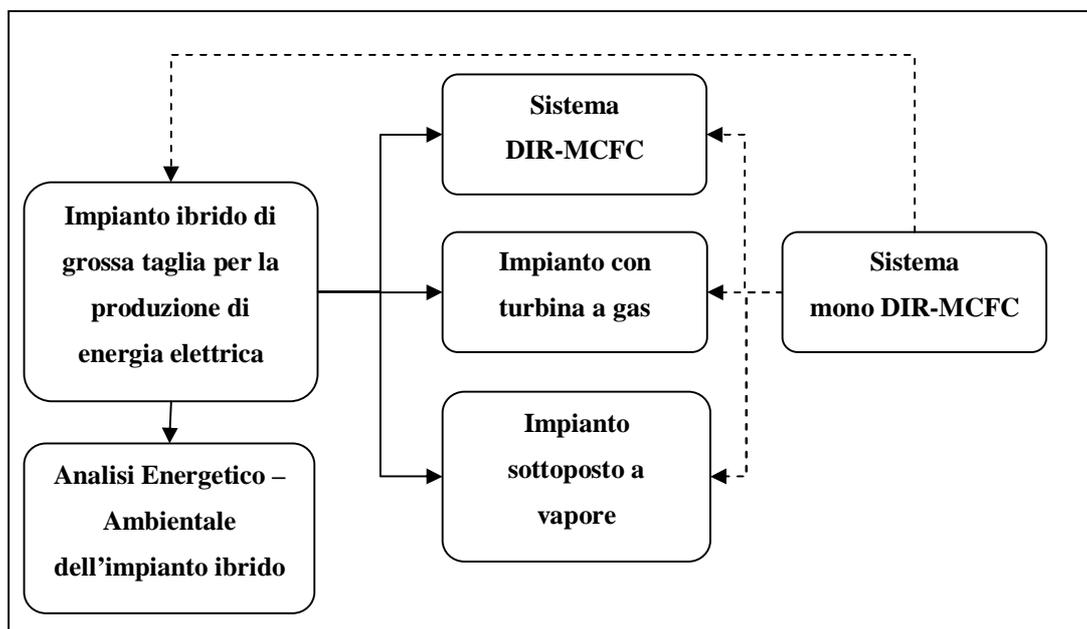


Figura 39: Argomenti trattati nel capitolo 4

A partire dall'impianto ibrido di partenza è stato definito un sistema mono DIR-MCFC con la quale è stata effettuata un'analisi parametrica del sistema al fine di individuare i valori dei parametri selezionati che migliorano le prestazioni dell'impianto ibrido.

Per la simulazione del sistema mono DIR-MCFC è stato utilizzato il modello di simulazione zero dimensionale della DIR-MCFC formulato, implementato in linguaggio Matlab e validato nel capitolo 2.

Per i valori ottimali dei parametri selezionati nel sistema mono DIR-MCFC sono state valutate le prestazioni dell'impianto con turbina a gas e dell'impianto sottoposto a vapore.

Infine è stata effettuata un'analisi energetico – ambientale dell'intero impianto ibrido.

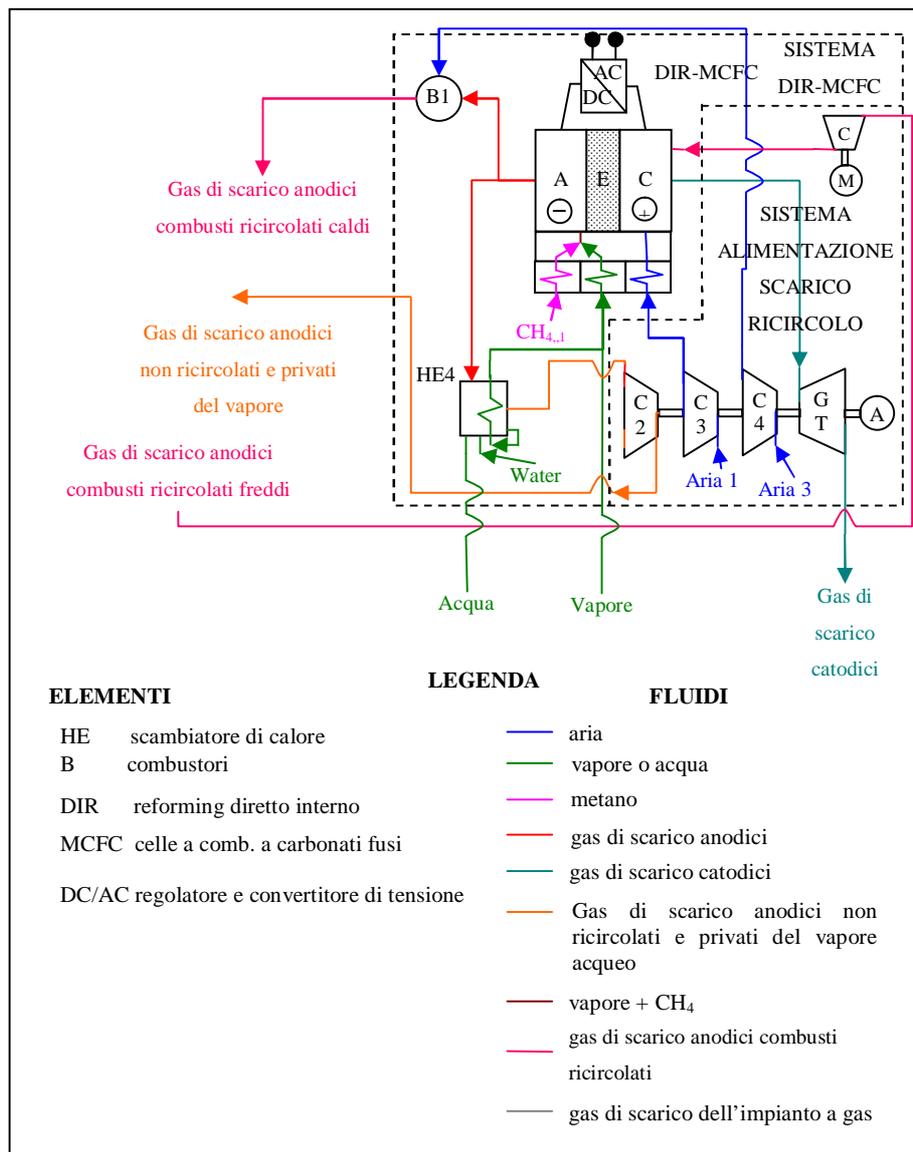


Figura 40: Sistema DIR-MCFC

2 Sistema DIR-MCFC

Il sistema DIR-MCFC è mostrato in figura 40.

Esso è costituito dal gruppo Celle a Combustibile (SISTEMA DIR-MCFC) e dal proprio sistema di ricircolo, alimentazione e scarico (SISTEMA DI RICIRCOLO ALIMENTAZIONE E SCARICO).

Per dimensionare il sistema DIR-MCFC è stato definito un sistema mono DIR-MCFC, che tiene conto del successivo accoppiamento del sistema all'impianto con turbina a gas ed all'impianto sottoposto a vapore nell'impianto ibrido. In tale sistema la DIR-MCFC si comporta in maniera analoga ad una singola DIR-MCFC all'interno dell'impianto ibrido.

E' stata effettuata un'analisi parametrica di tale sistema per determinare i valori di alcuni parametri selezionati che migliorano le prestazioni dell'intero impianto ibrido.

3 Sistema mono DIR-MCFC

Il sistema con una sola DIR-MCFC alimentata a metano ed approvvigionamento interno di CO₂ è mostrato in figura 41.

I preriscaldatori PHE1 e PHE2 servono a preriscaldare il metano e l'acqua o il vapore prima che entrino nell'anodo della cella.

I preriscaldatori PHE3 e PHE4 servono a preriscaldare l'aria ed il gas contenente la CO₂ prima che entrino nel catodo della cella.

Una parte dei gas di scarico anodici, in eccesso rispetto a quella necessaria al catodo, sono ossidati nel combustore B1. La parte dei gas di scarico del combustore B1, che attraversa lo scambiatore di calore HE1, è tale per cui i gas di scarico dello scambiatore HE1 miscelati con la restante parte dei gas di scarico del combustore B1 raggiungono il preriscaldatore PHE3 alla temperatura $T_{in, gas CO_2, PHE3}$, per rigenerare gli ioni CO₃⁼ necessari alla cella.

La restante parte dei gas di scarico anodici è raffreddata in una caldaia a recupero a condensazione HE4, compressa nel compressore C2 fino alla pressione di esercizio del combustore B2, p_{B2} ed ossidata nel combustore B2 insieme alla portata massica di metano $G_{CH_4,2}$.

L'aria necessaria al bruciatore B2 entra nel sistema alla temperatura $T_{out, air, C1}$.

Una parte di questa aria è riscaldata nello scambiatore di calore HE1 a spese dei gas di scarico del bruciatore B1 ed è miscelata con la restante parte dell'aria a temperatura $T_{out, aria, C1}$, prima di essere inviata al bruciatore B2.

I gas combusti allo scarico del bruciatore B2 ed i gas di scarico catodici della cella sono raffreddati fino alle temperature $T_{out, gas, HE2}$ ed $T_{out, gas, HE3}$ negli scambiatori di calore HE2 ed HE3.

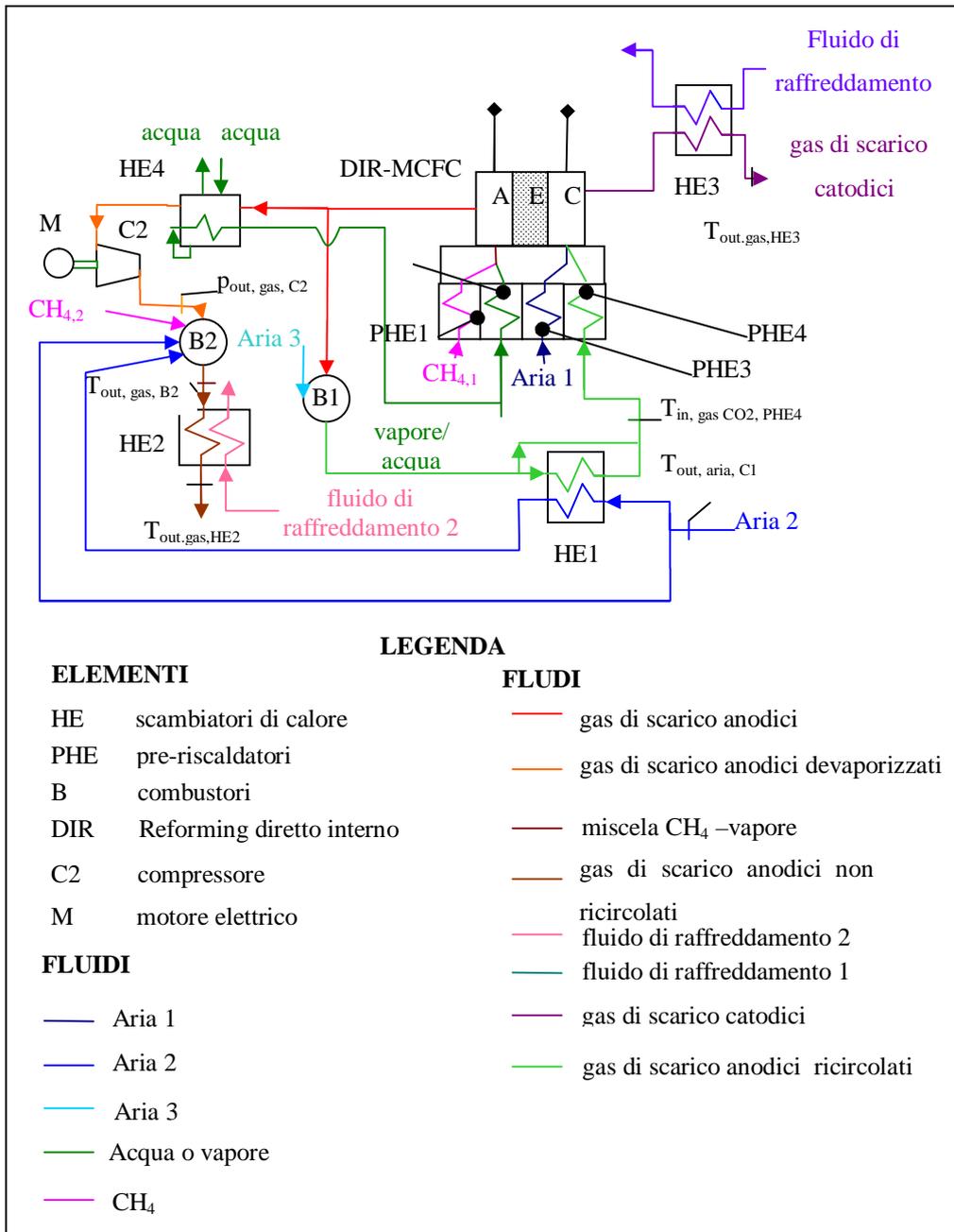


Figura 41: Schema tecnico del sistema mono DIR-MCFC

I gas di scarico anodici non riciccolati al catodo, dopo essere stati trattati nella caldaia a recupero a condensazione, sono compressi alla pressione $p_{out, gas, C2} = p_{B2}$ ed inviati al bruciatore B2.

I gas di scarico anodici da riciclare al catodo sono ossidati nel bruciatore B1, raffreddati fino alla temperatura $T_{in, gas CO2, PHE4}$ e riciccolati al catodo.

Il fattore di eccesso d'aria del bruciatore B2 $\lambda_{B2, MCFC}$ non influenza la condizione di equilibrio termico della cella, mentre quello del bruciatore B1 $\lambda_{B1, MCFC}$ la influenza.

Anche la temperatura di ingresso dei gas anodici combusti riciccolati nel catodo influenza la condizione di equilibrio termico della cella.

Le DIR-MCFC presentano una migliore efficienza di conversione elettrica del metano e per via della migliore conversione del metano in idrogeno possono raggiungere valori massimi più elevati della densità di corrente di esercizio.

Maggiore densità di corrente di esercizio della cella significa maggiore potenza elettrica prodotta per unità di volume occupato. Per questi pregi tale tipologia di celle è molto studiata in letteratura [4.13-4.20].

Per il sistema mono DIR-MCFC di figura 41 si definiscono i parametri di efficienza all'equilibrio termico in (4.1):

$$\begin{aligned}
 h_{el,MCFC} &= \frac{P_{el,MCFC}}{G_{CH_4,1} \cdot LHV_{CH_4}} \\
 h_{I,sistema} &= \frac{P_{el,MCFC} - P_{el,C2} + m \cdot (P_{t,rec,HE2} + P_{t,rec,HE3} + P_{t,rec,HE4})}{(G_{CH_4,1} + G_{CH_4,2}) \cdot LHV_{CH_4}}
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Il primo parametro rappresenta l'efficienza elettrica della sola DIR-MCFC, mentre il secondo parametro rappresenta l'efficienza di primo principio dello stesso sistema.

In questo lavoro di tesi di dottorato è stato formulato ed implementato in linguaggio Matlab un modello zero dimensionale e stazionario del sistema mono DIR-MCFC.

Dopo un'ampia campagna di prove sul sistema mono DIR-MCFC sono stati selezionati due parametri da variare per migliorare le prestazioni dell'impianto ibrido ossia il fattore di eccesso d'aria del bruciatore B1 $\lambda_{B1, MCFC}$ ed la temperatura di ingresso dei gas di scarico anodici combusti nel preriscaldatore PHE4 $T_{in, gasCO_2, PHE4}$.

In questo lavoro di tesi di dottorato è stato formulato ed implementato in ambiente Matlab un modello di simulazione a parametri concentrati e stazionario del sistema in figura 41.

Nei prossimi paragrafi saranno trattati la caldaia a recupero a condensazione ed alcune caratteristiche del modello per tale sistema.

3.1.1 Modello termico ed elettrico della DIR-MCFC

Un parametro importante per il buon funzionamento della cella, definito nel capitolo 2 al paragrafo 11.9, è la corrente di equilibrio termico DC_{eq} . Essa dipende dal sistema all'interno della quale la cella è collocata.

Per il sistema definito la corrente di equilibrio termico è valutata con l'equazione (4.2):

$$DP_{t,cell} = DP_{persa} + DP_{shift} - DP_{ref} - DP_{netta}^{risc} - DP_{risc}^{CH_4} - DP_{risc}^{arial} - DP_{risc}^{gas\ CO_2} = 0 \quad (4.2)$$

I vari termini sono stati definiti nel capitolo 2 al paragrafo 10.

La tensione reale della cella è calcolata con l'equazione (2.33), esplicitata nella (4.3):

$$V = OCV - (DC - DC_n) \cdot r_{cell} - M \cdot \ln\left(\frac{DC + DC_n}{DC_0}\right) + B \cdot \ln\left(1 - \frac{DC + DC_n}{DC_l}\right) \quad (4.3)$$

I parametri dell'equazione sono stati scelti in maniera tale da ottenere una curva di polarizzazione tipica di una MCFC alimentata con gas riformato ed aria [1.3].

Per una miscela di alimentazione catodica né diluita né concentrata in CO_2 , se la frazione molare di idrogeno all'ingresso dell'anodo è superiore a 0.6, la densità di corrente limite si attesta intorno a 275 mA/cm^2 [2.5].

3.1.2 Caldaia a recupero a condensazione

La caldaia a recupero a condensazione (HE4) è stata progettata ad hoc ed in essa i gas di scarico anodici non riciccolati al catodo sono raffreddati ad una temperatura, tale che il vapore in essi contenuto condensa completamente.

Il vapore condensato, dopo essere stato opportunamente trattato, è riutilizzato come acqua di alimentazione della caldaia stessa.

L'energia termica dei gas di scarico anodici non riciccolati è utilizzata in parte per produrre parte del vapore necessario alla cella ad una temperatura di poco inferiore a quella di esercizio della cella stessa ed in parte per produrre acqua calda, che sarà utilizzata nell'impianto sottoposto a vapore.

Tale raffreddamento è necessario per ridurre il lavoro di compressione di tali gas, che devono essere combustibili nel bruciatore di un impianto turbogas.

Questo componente lavora alla pressione di esercizio della cella e deve essere progettato in maniera tale da non avere infiltrazioni di aria all'interno.

Un'infiltrazione di aria causa l'ossidazione non voluta dei combustibili nei gas di scarico anodici non riciccolati nella caldaia a recupero e non nel bruciatore.

Lo schema tecnico della caldaia a recupero a condensazione è mostrato in figura 42.

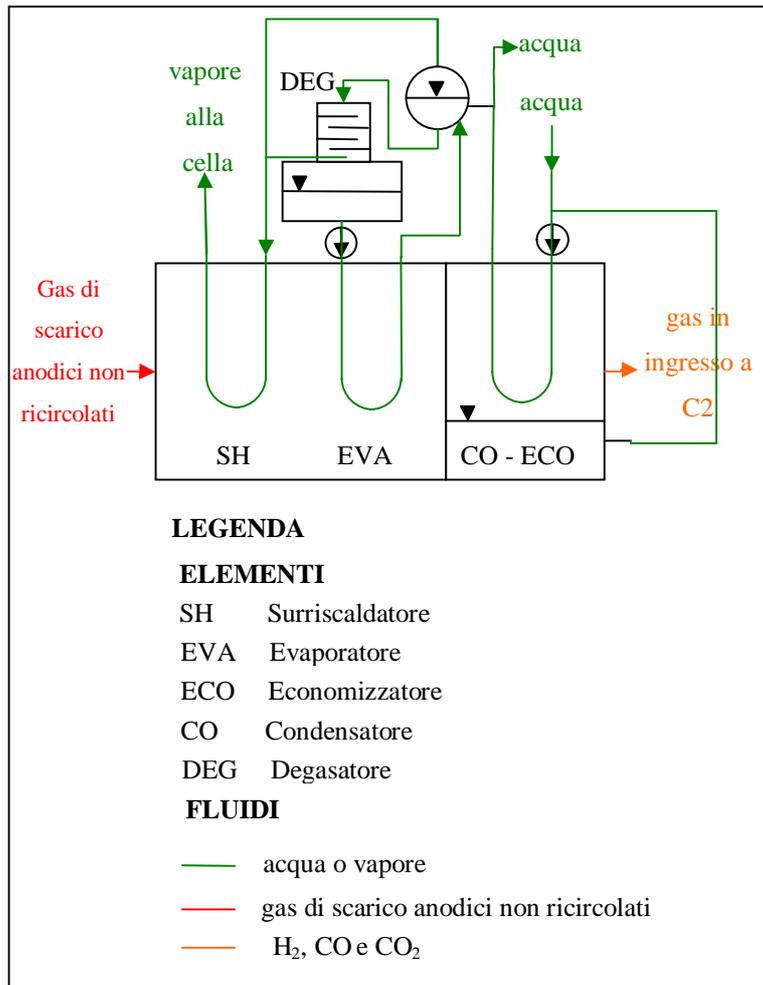


Figura 42: Schema tecnico della caldaia a recupero a condensazione

3.1.3 Analisi energetica del sistema mono DIR-MCFC

Il sistema mono DIR-MCFC alimentata a metano mostrato in figura 41 è stato modellato ed implementato in ambiente Matlab, ottenendo il codice di calcolo denominato Sistema_MCFC.

Nella tabella 20 sono riportati i dati di input al codice Sistema_MCFC per il sistema mono DIR-MCFC. Per il sistema mono DIR-MCFC è stato scelto $G_{CH_4,2B_2}$ uguale a $1.45E-5$.

Se si potesse far lavorare una DIR-MCFC ad una pressione maggiore della pressione atmosferica si potrebbe scegliere la pressione di esercizio della DIR-MCFC leggermente superiore alla pressione di esercizio del degasatore dell'impianto sottoposto a vapore, così come è stato fatto in questo impianto ibrido.

Tabella 20: Dati di Input al codice Sistema_MCFC per il sistema mono DIR-MCFC

	Unità di misura	Valore
$G_{CH4,2, B2}$	kg/s	1.45E-5
$T_{in, CH4, 2, B2}$	K	534.22
$T_{out, gas, B2}$	K	1573.15
$P_{out, gas, C2}$	atm	17
$h_{pol, C2}$	-	0.89
$I_{BI, MCFC}$	-	[5,6,7,8,9] [2.4,2.9,3.4,3.9,4.4] [1.5,2.2,2.5,3,3.5]
$T_{in, Aria1}$	K	517.88
$T_{in, Aria 2}$	K	688.2
$T_{in, Aria 3}$	K	517.88
$G_{CH4,1, MCFC}$	kg/s	3.1896E-5
$T_{in, CH4,1, an, MCFC}$	K	439.12
$T_{in, vapore, an, MCFC}$	K	811.15
$P_{in, gas, C2}$	atm	6.403
S/C	-	2
A_{cella}	cm ²	5016
P_{cella}	atm	6.403
T_{cella}	K	920
$(F_{CO2})/(F_{CO2})_{min}$	-	1.2
$(F_{O2})/(F_{O2})_{min}$	-	1.2
$f_{Aria1} = f_{Aria2} =$ $f_{Aria3} = [f_{CO_2}, f_{H_2O},$ $f_{O_2}, f_{N_2}, f_{Ar}]$	-	[0.0003, 0,0.2095, 0.7809,0.0093]
$h_{t, B1, MCFC}$	-	0.98
$h_{t, B2, MCFC}$	-	0.98
$T_{in, gasCO2, PHE4}$	K	820, 870, 920
$h_{DC/AC}$	-	0.98

Per ogni valore della temperatura di ricircolo del sistema con DIR-MCFC sono stati individuati i valori del fattore di eccesso d'aria del bruciatore di ricircolo (B1) per i quali si massimizza l'efficienza elettrica della cella $\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$ e l'efficienza di primo principio del sistema mono DIR-MCFC $\lambda_{B1,max,eff,pp}$.

Il codice di calcolo Sistema_MCFC è stato utilizzato per simulare il comportamento del sistema con la cella a combustibile a carbonati fusi per $\lambda_{B1, MCFC}$ uguale a $\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$ o a $\lambda_{B1,max,eff,pp}$ e $T_{in, gasCO2, PHE4}$ uguale a 820, 870 e 920 K.

Nel grafico di figura 43 è rappresentato l'andamento della densità di corrente di equilibrio termico del sistema mono DIR-MCFC al variare del fattore di eccesso d'aria del bruciatore di ricircolo (B1) $\lambda_{B1, MCFC}$ per $T_{in, gasCO2, PHE4}$ uguale a 820 K.

Se il fattore di eccesso d'aria $\lambda_{B1, MCFC}$ aumenta si riducono la quantità di aria da riscaldare per fornire l'ossigeno sufficiente al catodo e la potenza termica per il suo preriscaldamento, ma contemporaneamente aumenta la portata massica dei gas di ricircolo e quindi la potenza termica necessaria per il loro preriscaldamento. Quando prevale il primo effetto sul secondo la densità di corrente di equilibrio della cella diminuisce mentre, quando succede il contrario come in figura 35, la densità di corrente di equilibrio termico della DIR-MCFC aumenta.

Nello stesso grafico sono riportati gli andamenti delle densità di corrente, per le quali si realizzano le massime efficienze elettrica e di primo principio del sistema 2 con la DIR-MCFC al variare del fattore di eccesso d'aria del bruciatore di ricircolo (B1) $\lambda_{B1, MCFC}$ per $T_{in, gas CO2, PHE4}$ uguale a 820 K. Come si può notare la densità di corrente, per la quale si realizza la massima efficienza elettrica della MCFC, è poco influenzata dal fattore di eccesso d'aria del bruciatore di ricircolo (B1) $\lambda_{B1, MCFC}$.

Come si può notare la densità di corrente, per la quale si realizza la massima efficienza di primo principio del sistema con la MCFC, aumenta abbastanza sensibilmente per valori elevati del fattore di eccesso d'aria del bruciatore di ricircolo (B1) $\lambda_{B1, MCFC}$, poiché si riduce fortemente la potenza termica recuperata nello scambiatore HE2.

In questo caso la bassa temperatura di ricircolo $T_{in, gas CO2, PHE4}$ penalizza sia il rendimento di primo principio del sistema mono DIR-MCFC che l'efficienza elettrica della stessa DIR-MCFC.

Nel grafico di figura 44 sono riportati gli andamenti dell'efficienza elettrica massima e di equilibrio della MCFC al variare del fattore di eccesso d'aria del bruciatore di ricircolo (B1) $\lambda_{B1, MCFC}$ per $T_{in, gas CO2, PHE4}$ uguale a 820 K.

$T_{in, gasCO_2, PHE4}$ uguale a 820 K, mentre nel grafico di figura 45 sono riportati gli andamenti dell'efficienza di primo principio e di equilibrio del sistema mono DIR-MCFC al variare del fattore di eccesso d'aria del bruciatore di ricircolo (B1) $\lambda_{B1,MCFC}$ per $T_{in, gasCO_2, PHE4}$ uguale a 820 K.

Come si può notare il fattore di eccesso d'aria $\lambda_{B1, MCFC,1}$ che massimizza l'efficienza elettrica della DIR-MCFC ($\lambda_{B1,MCFC} = \lambda_{B1,max,eff,el,cella} = 8$) è diverso dal fattore di eccesso d'aria che massimizza l'efficienza di primo principio del sistema mono DIR-MCFC ($\lambda_{B1,MCFC} = \lambda_{B1,max,eff,pp} = 5.5$). Gli stessi grafici sono stati ottenuti per $T_{in, gasCO_2, PHE4}$ uguale a 870 K e a 920 K.

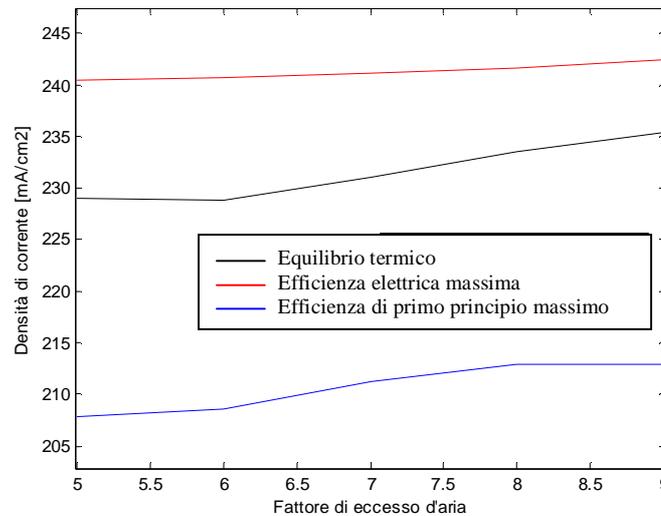


Figura 43: Densità di corrente di equilibrio di massima efficienza elettrica e di massima efficienza di primo principio per il sistema mono DIR-MCFC al variare del fattore di eccesso d'aria del bruciatore di ricircolo per $T_{in, gasCO_2, PHE4} = 820$ K

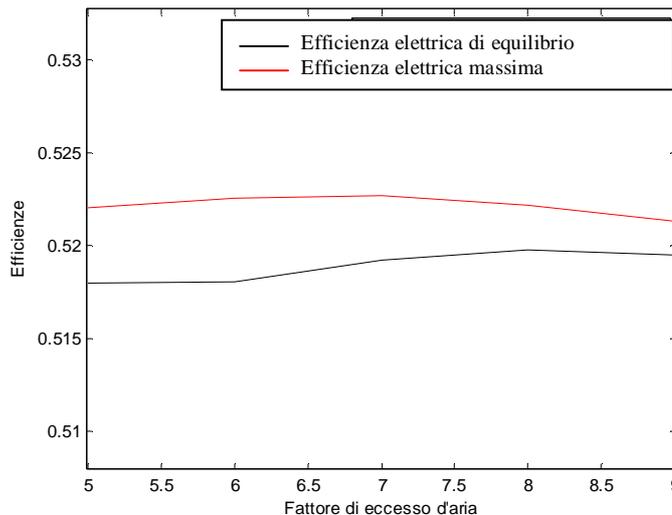


Figura 44: Efficienza elettrica di equilibrio e massima della DIR-MCFC al variare del fattore di eccesso d'aria del bruciatore di ricircolo per $T_{in, gasCO_2, PHE4} = 820$ K

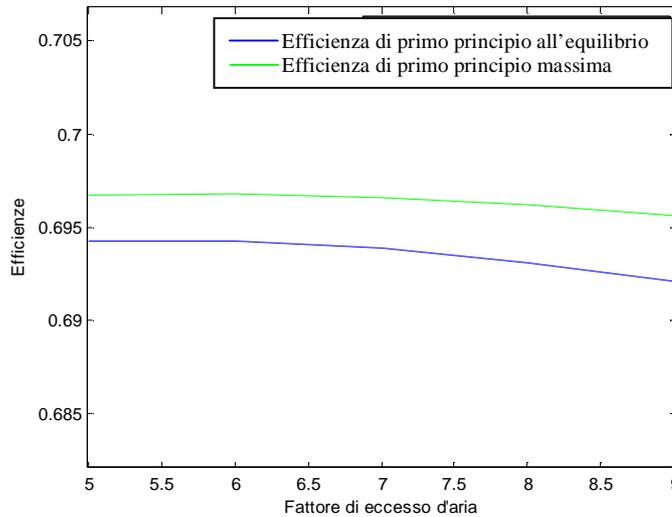


Figura 45: Efficienza di primo principio di equilibrio e massima del sistema mono DIR-MCFC al variare del fattore di eccesso d'aria del bruciatore di ricircolo per $T_{in,gasCO_2,PHE4}=820$ K

Nel grafico di figura 46 è rappresentato l'andamento della densità di corrente di equilibrio termico del sistema mono DIR-MCFC al variare del fattore di eccesso d'aria del bruciatore di ricircolo (B1) $\lambda_{B1,MCFC}$ per $T_{in,gasCO_2,PHE4}=920$ K.

Gli andamenti della densità di corrente di equilibrio e delle densità di corrente per le quali si realizzano la massima efficienza elettrica della DIR-MCFC e di primo principio del sistema mono DIR-MCFC sono simili al caso precedente.

Si possono individuare due valori del fattore di eccesso d'aria $\lambda_{B1,MCFC,1}$ e $\lambda_{B1,MCFC,2}$ ($\lambda_{B1,MCFC,1}$ uguale a 1.6 e $\lambda_{B1,MCFC,2}$ uguale a 2.5) per i quali la densità di corrente di equilibrio del sistema con MCFC eguaglia i valori di densità di corrente, per i quali si realizzano le massime efficienze elettrica e di primo principio del sistema mono DIR-MCFC.

Nei grafici delle figure 47 e 48 si nota come in corrispondenza del valore di $\lambda_{B1,MCFC,1}$ si realizza anche la massima efficienza elettrica di equilibrio della DIR-MCFC ($\lambda_{B1,max,eff,el,cella}=\lambda_{B1,MCFC,1}$), mentre la massima efficienza di primo principio del sistema con la DIR-MCFC si realizza per $\lambda_{B1,MCFC}$ minore di $\lambda_{B1,MCFC,2}$ e precisamente per $\lambda_{B1,MCFC}$ uguale a 2.5 ($\lambda_{B1,max,eff,pp}<\lambda_{B1,MCFC,2}$).

E' preferibile che il sistema lavori con un valore di $\lambda_{B1,MCFC}$ compreso tra $\lambda_{B1,MCFC,1}$ e $\lambda_{B1,MCFC,2}$ che deve essere scelto in base alle esigenze di carico dell'utenza.

All'aumentare della temperatura di ingresso dei gas di ricircolo nel catodo della MCFC si riducono i valori del fattore di eccesso d'aria del bruciatore di ricircolo (B1), per i quali si realizzano le massime efficienze elettrica e di primo principio del sistema con la DIR-MCFC.

Per ogni valore di $\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$ e $\lambda_{B1,max,eff,pp}$ è stato valutato il comportamento dell'impianto con turbina a gas, per scegliere i valori di $\lambda_{B1,MCFC}$ e di $T_{in,gas\ CO_2,PHE4}$ migliori possibili.

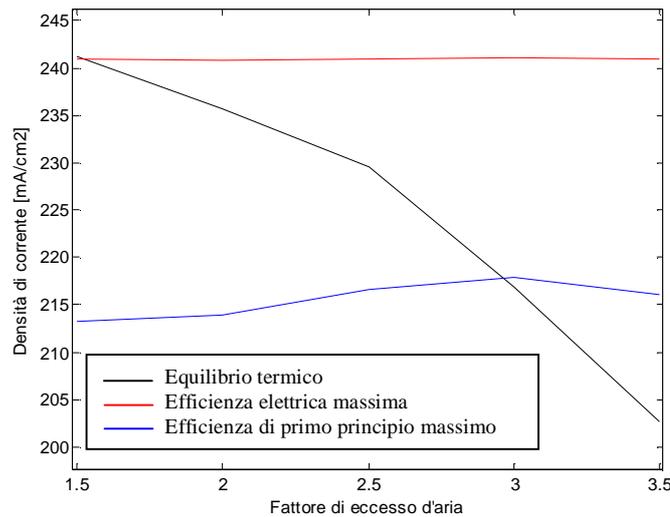


Figura 46: Densità di corrente di equilibrio di massima efficienza elettrica e di massima efficienza di primo principio per il sistema mono DIR-MCFC al variare del fattore di eccesso d'aria del bruciatore di ricircolo per $T_{in,gas\ CO_2,PHE4}=920\ K$

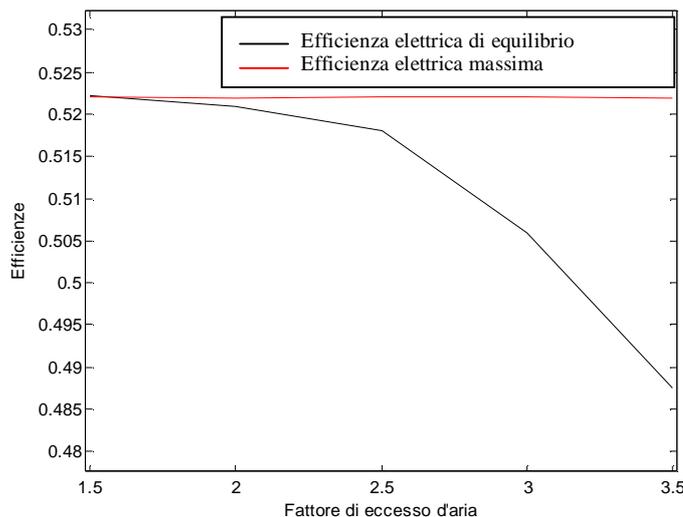


Figura 47: Efficienza elettrica di equilibrio e massima della DIR-MCFC al variare del fattore di eccesso d'aria del bruciatore di ricircolo per $T_{in,gas\ CO_2,PHE4}=920\ K$

Per ogni valore della temperatura di ricircolo sono stati individuati i valori del fattore di eccesso d'aria del bruciatore di ricircolo (B1) per i quali si massimizza l'efficienza elettrica della DIR-MCFC e di primo principio del sistema mono DIR-MCFC.

Tale sistema è stato formulato ad hoc in maniera che questi valori sono anche quelli che migliorano le prestazioni dell'impianto ibrido.

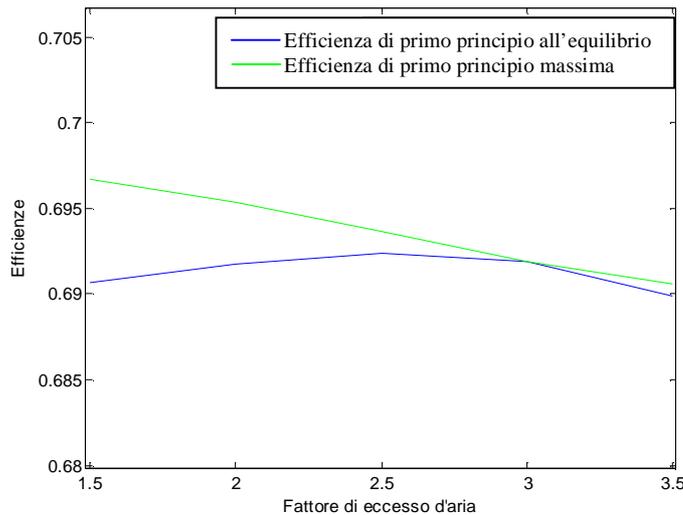


Figura 48: Efficienza di primo principio di equilibrio e massima del sistema mono DIR-MCFC al variare del fattore di eccesso d'aria del bruciatore di ricircolo per $T_{in,gasCO_2,PHE4}=920\text{ K}$

Nella tabella 21 sono riportati solo due dati di input del codice di calcolo, denominato ISDIRMMCFC (Internal CO₂ Supply Direct Internal Reforming Methane Molten Carbonate Fuel Cell) ossia i valori del fattore di eccesso d'aria del bruciatore B1, per i quali si realizza la maggiore efficienza elettrica della DIR-MCFC e di primo principio del sistema mono DIR-MCFC, perché gli altri dati di input sono quelli riportati nella tabella 20.

Tabella 21: Dati di Input al codice ISDIRMMCFC

	Unità di misura	Valore
$I_{B1, MCFC}$	-	[8, 5.5], [2.5, 3.9], [1.6, 2.5]

Con il codice ISDIRMMCFC sono stati valutati tutti i parametri della DIR-MCFC inserita nell'impianto ibrido.

4 Sistema di ricircolo, alimentazione e scarico

Il sistema di ricircolo, alimentazione e scarico comprende:

- l'aria al bruciatore di ricircolo (B1) che lavora alla pressione di esercizio della cella;
- l'aria al catodo alla pressione di esercizio della cella;
- i gas di scarico anodici, che non devono essere riciccolati al catodo, all'uscita della caldaia a recupero a condensazione (HE4) fino alla pressione di esercizio del bruciatore B2;
- i gas anodici combusti riciccolati per vincere le perdite di pressione lungo la linea di ricircolo;

Parte di questa energia meccanica per la compressione è fornita dalla turbina a gas GT, dove espandono i gas di scarico catodici dalla pressione di esercizio della cella fino alla pressione vigente nella caldaia a recupero HRSG, di poco superiore alla pressione atmosferica.

Nella figura 49 è mostrato il sistema di ricircolo, alimentazione e scarico del sistema DIR-MCFC.

Nella tabella 22 sono riportate le caratteristiche tecniche di tale sistema per il sistema DIR-MCFC.

Tabella 22: Sistema di ricircolo/alimentazione/scarico

	Unità di misura	Valore
$h_{el, A}=h_{el, M}$	-	0.98
$h_{pol, C2}=h_{pol, C3}=$ $=h_{pol, C4}=h_{pol, C6}$	-	0.89
$h_{pol, GT}$		0.9
$p_{in, C2}=p_{in, C6}$	-	0.97
$p_{in, C3}=p_{in, C4}$	-	0.99
$p_{out, C3}=p_{out, C4}$	-	0.99
$p_{out, GT}$	-	0.97

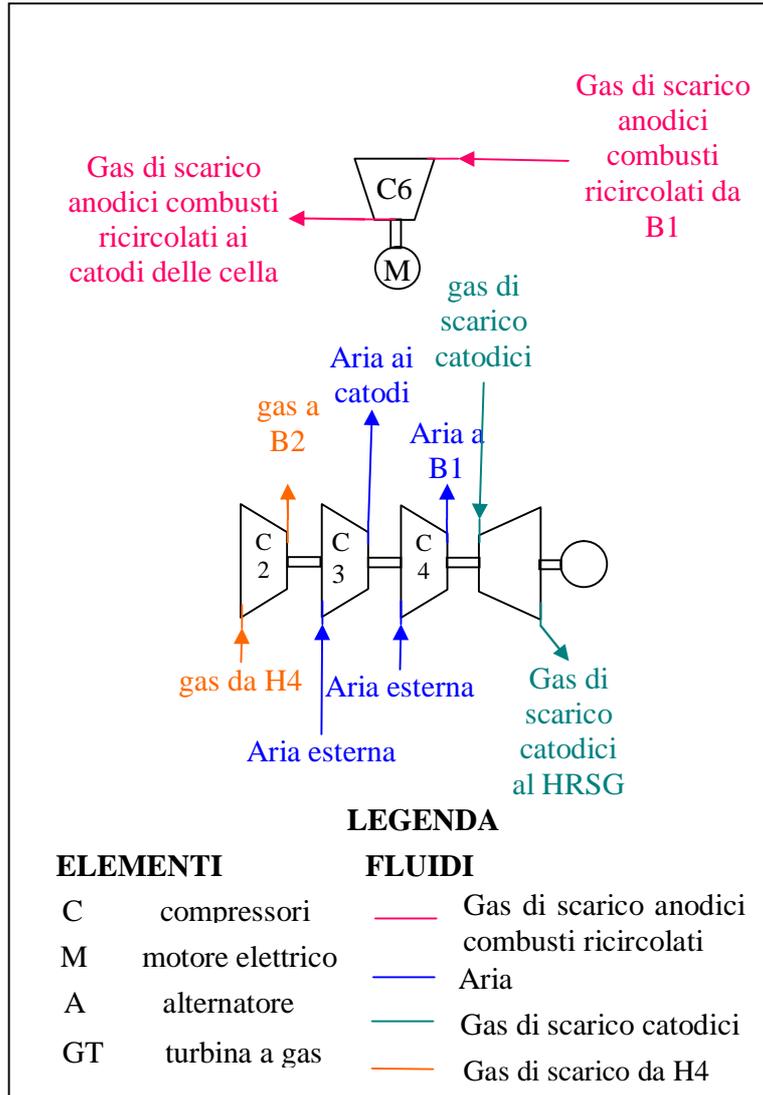


Figura 49: Sistema di ricircolo - alimentazione - scarico

5 Dimensionamento del sistema DIR-MCFC

Nella fase di dimensionamento si determinano il numero di celle per i tre valori di $T_{in, gasCO_2, PHE4}$, per $\lambda_{B1,MCFC}$ uguale a $\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$ e $\lambda_{B1,MCFC}$ uguale a $\lambda_{B1,max,eff,pp}$ riportati nella tabella 23 per il sistema DIR-MCFC.

Nella tabella 23 sono riportate anche le potenze elettriche nette e le efficienze elettriche nette del sistema DIR-MCFC completi del loro sistema di ricircolo, alimentazione e scarico, così come sono mostrati nella figura 40, e le portate massiche di metano e vapore richieste dai due sistemi DIR-MCFC.

Tabella 23: Dimensionamento del sistema DIR-MCFC

	Unità di misura	Valore		Valore		Valore	
$T_{in, gas CO_2, PHE4}$	K	820		870		920	
$\lambda_{B1, MCFC}$		8	5.5	2.5	3.9	1.6	2.5
	Unità di misura	Valore	Valore	Valore	Valore	Valore	Valore
$P_{el, lorda, sistema MCFC}$	MW	25	25	25	25	25	25
$P_{el, lorda, MCFC}$	W	829.1	828.6	833.1	823	833.1	826.3
N_{celle}	-	30154	30249	30009	30726	30010	30256
$P_{el, netta, sistema MCFC}$	MW	27.85	27.39	27.42	27.25	27.44	27.35
$G_{CH4, sistema MCFC}$	kg/s	0.9618	0.9648	0.9572	0.9800	0.9572	0.9650
$h_{el, netta, sistema MCFC}$	-	0.5790	0.5677	0.5729	0.5559	0.5733	0.5667
$G_{in, vapore, sistema MCFC}$	kg/s	1.8703	1.8668	1.8804	1.8767	1.8797	1.8701

Come si nota la potenza elettrica netta del sistema DIR-MCFC alimentato a metano è massima per $T_{in, gas CO_2, PHE4}$ uguale a 820 K e per $\lambda_{B1, MCFC}$ uguale a $\lambda_{B1, max, eff, el, cella}$.

Fissata la potenza elettrica lorda del sistema DIR-MCFC senza sistema di ricircolo-alimentazione e scarico, il numero di celle più basso si ottiene per $\lambda_{B1, MCFC}$ uguale a $\lambda_{B1, max, eff, el, cella}$ e per $T_{in, gas CO_2, PHE4}$ uguale a 870 K.

Per $\lambda_{B1, MCFC}$ uguale a $\lambda_{B1, max, eff, el, cella}$ o per $\lambda_{B1, MCFC}$ uguale a $\lambda_{B1, max, eff, pp}$ e $T_{in, gas CO_2, PHE4}$ uguale a 820 K il sistema DIR-MCFC con il proprio sistema di ricircolo, alimentazione e scarico, produce la maggiore potenza elettrica.

Per $\lambda_{B1, MCFC}$ uguale a $\lambda_{B1, max, eff, el, cella}$ e $T_{in, gas CO_2, PHE4}$ uguale a 820 K il sistema DIR-MCFC completo del suo sistema di ricircolo, alimentazione e scarico ha la maggiore efficienza elettrica.

Per $\lambda_{B1,MCFC}$ uguale a $\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$ e $T_{in, gasCO2, PHE4}$ uguale a 870 K il sistema DIR-MCFC completo del suo sistema di ricircolo, alimentazione e scarico ha la maggiore richiesta di vapore.

6 Impianto con turbina a gas

L'impianto con turbina a gas è mostrato nella figura 50.

Esso è costituito da un turbogas bialbero e da uno scambiatore di calore (HE5) per il recupero dell'energia termica dei gas di scarico dei turbogas.

Nel turbogas bialbero parte dell'aria all'uscita del compressore è riscaldata nello scambiatore di calore HE1 a spese di una parte dei gas di scarico anodici combusti da ricircolare ai catodi delle celle ed il combustore è alimentato con metano ed i gas di scarico dalla caldaia a recupero a condensazione del sistema con celle a combustibile.

La temperatura di ingresso dei gas anodici combusti ai catodi delle celle $T_{in, gasCO2, PHE4}$ può essere superiore alla temperatura di scarico dell'aria dal compressore C1 maggiorata di un ΔT di scambio termico ($\Delta T_{out, hot gases, HE1}$), perciò solo una parte di tali gas attraversa lo scambiatore HE1.

Per avere uno scambio efficace nello scambiatore HE1 e per mantenere elevata la temperatura di ricircolo dei gas ai catodi delle celle è stato introdotto ad hoc il punto di miscelamento 1 (Fig. 50).

I soli gas allo scarico della caldaia a recupero a condensazione del sistema di celle a combustibile insieme all'aria calda prodotta dal rigeneratore HE1 non sono in grado di produrre gas combusti allo scarico del bruciatore B2 alla temperatura di ingresso dei gas combusti nella turbina di alta pressione $T_{in, gas, HPGT}$ imposta, perciò è necessario bruciare nel combustore B2 anche metano.

Se si vuole aumentare la potenzialità elettrica del sistema turbogas rispetto al sistema di celle a combustibile si può bruciare più metano rispetto a quello strettamente sufficiente a garantire la temperatura di ingresso dei gas combusti nella turbina di alta pressione $T_{in, gas, HPGT}$ imposta e l'aria di diluizione necessaria in più è prodotta dallo stesso compressore C1, ma non attraversa lo scambiatore di calore HE1. Per tale motivo è stato introdotto ad hoc il punto di miscelamento 2 (Fig. 50). Tale punto di miscelamento è anche utile nelle fasi di manutenzione del sistema con celle a combustibile, quando bisogna bruciare più combustibile per sopperire alla mancanza dei gas di ricircolo.

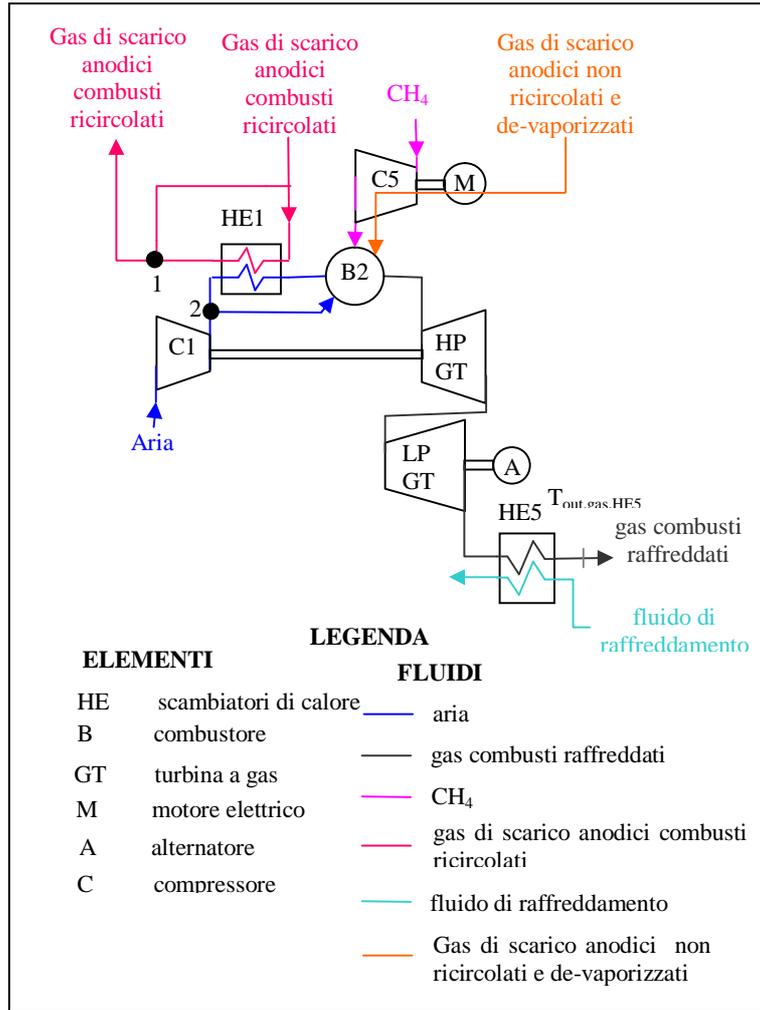


Figura 50: Schema tecnico dell'impianto con turbina a gas

Per l'impianto a gas nella figura 50 si definiscono i parametri di efficienza in (4.4):

$$h_{el, impianto}^{a\ gas} = \frac{P_{el, netta, impianto}^{a\ gas}}{G_{in, CH_4, impianto}^{a\ gas} \cdot LHV_{CH_4} + G_{out, gas, HE4, sistema\ MCFC} \cdot LHV_{gas, H_4}} \quad (4.4)$$

$$h_{I, impianto}^{a\ gas} = \frac{P_{el, netta, impianto}^{a\ gas} + m \cdot P_{t, rec, HE5}}{G_{in, CH_4, impianto}^{a\ gas} \cdot LHV_{CH_4} + G_{out, gas, HE4, sistema\ MCFC} \cdot LHV_{gases, HE4} + P_{t, rec, HE1}}$$

7 Analisi Energetica dell' impianto a gas

In questo lavoro di tesi di dottorato è stato formulato ed implementato in linguaggio Matlab il modello di simulazione per l' impianto con turbina a gas descritto.

Il codice, denominato BSGT (Bi Shaft Gas Turbine) ed implementato sulla base del modello, è stato utilizzato per valutare le prestazioni dell'impianto con turbina a gas e per le sei configurazioni del sistema DIR-MCFC.

Nelle tabelle 24 e 25 sono riportati i valori delle variabili di input al codice BSGT per le sei configurazioni del sistema DIR-MCFC.

Tabella 24: Dati di input al codice BSGT

	Unità di misura	Valore		Valore		Valore	
$T_{in, gas CO_2, PHE4}$	K	820		870		920	
$I_{BI, MCFC}$		8	5.5	2.5	3.9	1.6	2.5
	Unità di misura	Valore	Valore	Valore	Valore	Valore	Valore
$T_{out, gas, C2}$	K	392.44	392.81	391.86	393.50	391.89	392.75
$G_{out, gas, HE4, sistema MCFC}$	kg/s	1.0168	1.0459	0.9554	1.1159	0.9576	1.0371
$G_{in, CH_4, BSGT}$	kg/s	0.4372	0.4386	0.4351	0.4455	0.4351	0.4387
$f_{out, gases, HE4, sistema MCFC}$ [$f_{CH_4}, f_{H_2O}, f_{CO}, f_{H_2}, f_{CO_2}$]	-	0.0012, 0, 0.0690, 0.1298, 0.8000]	[0.0015, 0, 0.0730, 0.1385, 0.7870]	[0.0008, 0, 0.0624, 0.1156, 0.8211]	[0.0023, 0, 0.0801, 0.1548, 0.7628]	[0.0008, 0, 0.0629, 0.1167, 0.8196]	[0.0015, 0, 0.0725, 0.1373, 0.7888]
$G_{out, BI, eq, sistema MCFC}$	kg/s	42.22	33.27	21.09	28.64	18.23	21.91
$f_{out, BI, eq, sistema MCFC}$ [$f_{CO_2}, f_{H_2O}, f_{O_2}, f_{N_2}, f_{Ar}$]	-	[0.1581, 0.1559, 0.1292, 0.5503, 0.0066]	[0.1929, 0.1931, 0.1095, 0.4987, 0.0059]	[0.3245, 0.3126, 0.0498, 0.3094, 0.0037]	[0.2187, 0.2253, 0.0916, 0.4590, 0.0055]	[0.3772, 0.3641, 0.0234, 0.2326, 0.0028]	[0.2972, 0.2971, 0.0557, 0.3459, 0.0041]
$T_{out, BI, eq, sistema MCFC}$	K	878	969	1107	1070	1180	1151

La potenza elettrica dell'impianto con turbina a gas è bassa rispetto alla potenza elettrica del sistema DIR-MCFC.

Le efficienze elettrica e di primo principio dell'impianto con turbina a gas sono elevate, perché nel loro calcolo non si tiene conto della potenza termica ceduta all'aria nello scambiatore HE1.

Tabella 25: Dati di input al codice BSGT per tutte e sei le configurazioni del sistema DIR-MCFC

	Unità di misura	Valore
b_{tot}	-	17
$p_{in, aria, BSGT}$	atm	1
$T_{in, aria, BSGT}$	K	288.15
$T_{in, CH4, BSGT}$	K	288.15
$T_{in, gas, HPGT}$	K	1573.15
$h_{el,A, BSGT}$	-	0.96
$h_{pol, C1}$	-	0.89
$h_{pol, HPGT} =$ $=h_{pol, LPGT}$	-	0.90
$h_t, B2$	-	0.98
$h_t, HE1$	-	0.99
$h_{pol, C5}$	-	0.89
$h_{el, M}$	-	0.98
$p_{in, C5}$	-	0.99
$p_{out, C5}$	-	0.99
p_{B2}	-	0.98
$p_{in, C1}$	-	0.98
$p_{out, LPGT}$	-	0.97
$p_{aria, HE1}$	-	0.98

Le migliori prestazioni dell'impianto con turbina a gas in termini di efficienza elettrica e di primo principio si ottengono per $T_{in, gasCO2, PHE4}$ uguale a 870 K e per $\lambda_{B1, MCFC}$ uguale a $\lambda_{B1, max, eff, pp}$.

La maggiore frazione molare di CO₂ nei gas di scarico dell'impianto con turbina a gas si ottiene per $T_{in, gasCO2, PHE4}$ uguale a 820 K e per $\lambda_{B1, MCFC}$ uguale a $\lambda_{B1, max, eff, el}$ ed è pari a circa 0.0625.

Nelle figure 51-54 sono raffigurate le efficienze elettrica e di primo principio, la potenza elettrica prodotta e la frazione molare di CO₂ dell'impianto con turbina a gas per le sei configurazioni del Sistema DIR-MCFC.

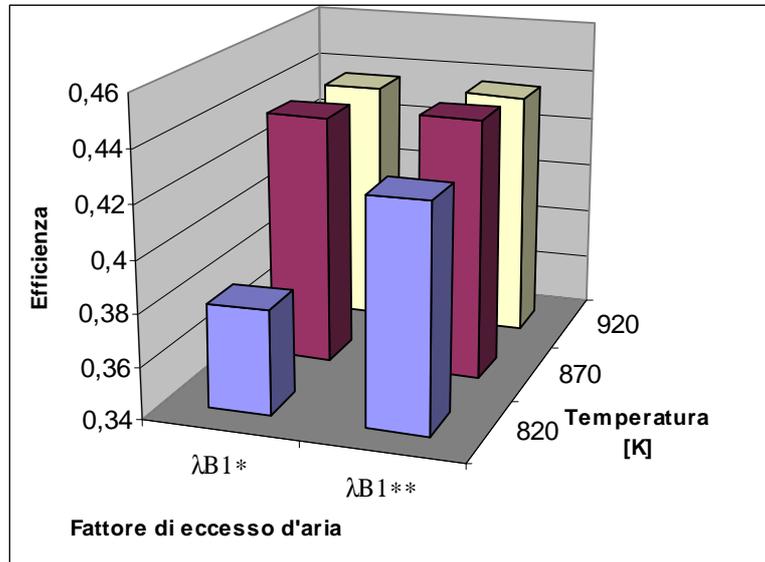


Figura 51: Efficienza elettrica dell'impianto con turbina a gas ($l_{B1^*} = l_{B1,max,eff,el,cella}$; $l_{B1^{**}} = l_{B1,max,eff,pp}$)

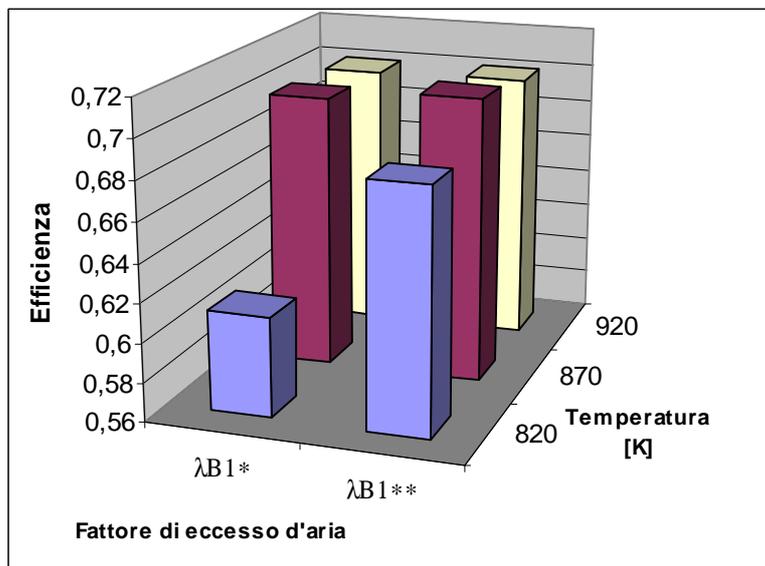


Figura 52: Efficienza di primo principio dell'impianto con turbina a gas ($l_{B1^*} = l_{B1,max,eff,el,cella}$; $l_{B1^{**}} = l_{B1,max,eff,pp}$)

8 Impianto sottoposto a vapore

Una parte consistente dell'energia termica dei gas di scarico dell'impianto con turbina a gas e dei catodi del sistema DIR-MCFC deve essere utilizzata per produrre il vapore necessario al sistema DIR-MCFC, mentre la restante parte può essere utilizzata per produrre vapore a vari livelli di pressione, che è inviato ai rispettivi corpi turbine per la produzione di altra energia elettrica.

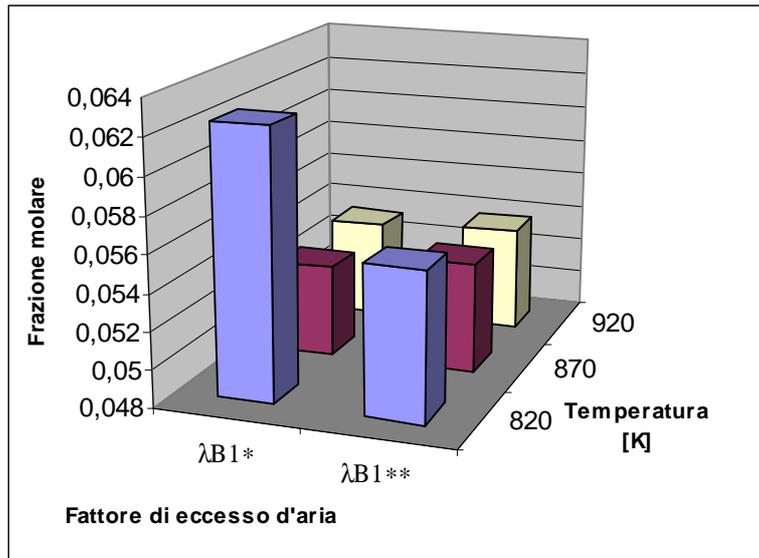


Figura 53: Frazione molare di CO₂ nei gas di scarico dell'impianto con turbina a gas ($\lambda_{B1^*} = \lambda_{B1,max,eff,el,cella}$; $\lambda_{B1^{**}} = \lambda_{B1,max,eff,pp}$)

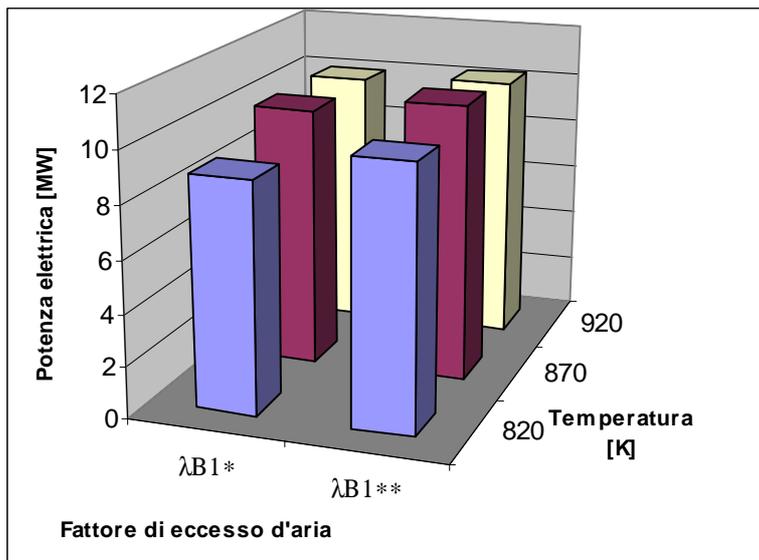


Figura 54: Potenza elettrica netta prodotta dall'impianto con turbina a gas ($\lambda_{B1^*} = \lambda_{B1,max,eff,el,cella}$; $\lambda_{B1^{**}} = \lambda_{B1,max,eff,pp}$)

In questo lavoro di tesi di dottorato è stata studiata una sola configurazione dell'impianto sottoposto a vapore.

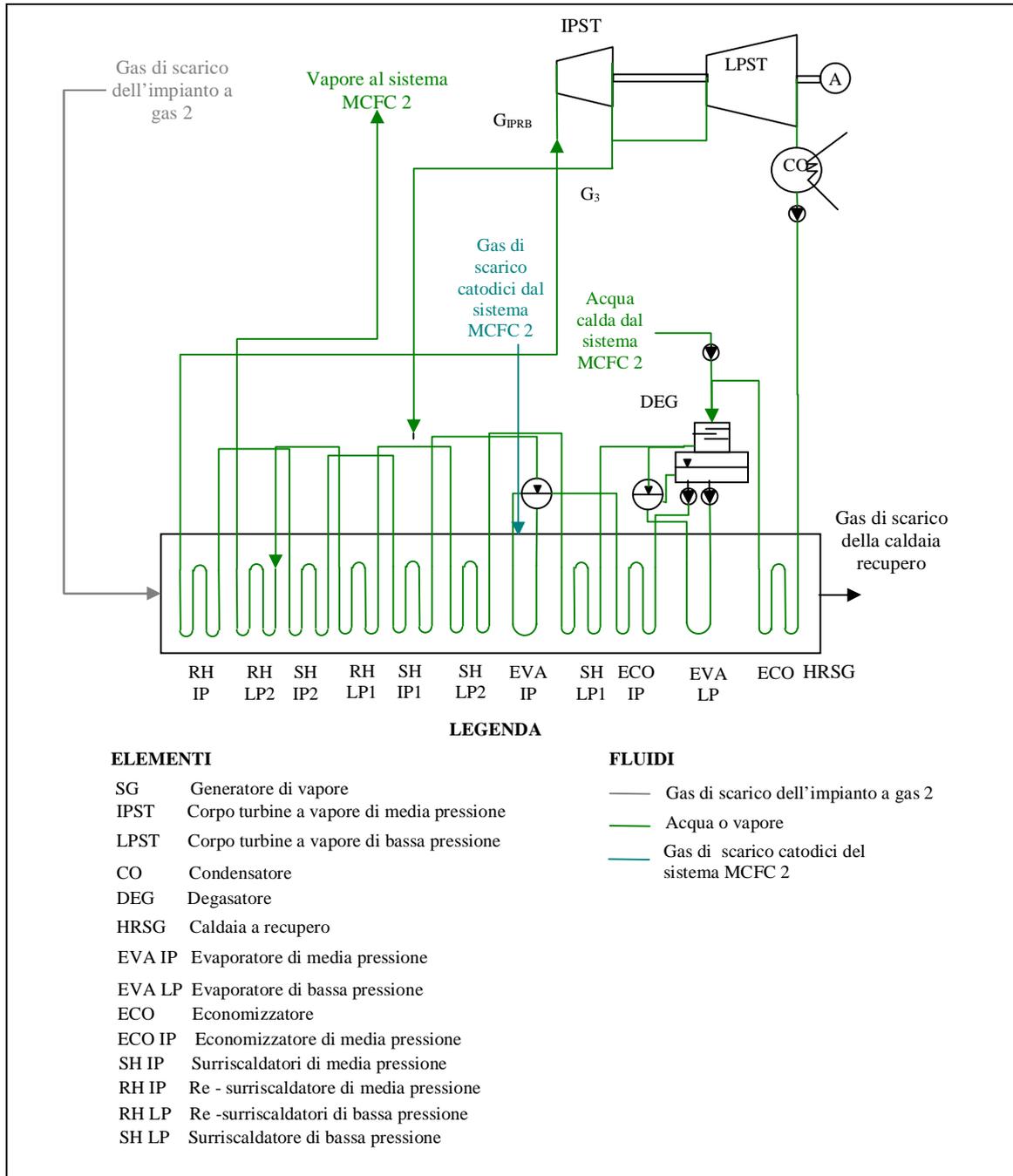


Figura 55: Schema tecnico dell'impianto sottoposto a vapore

Tabella 26: Dati di Input dell'impianto sottoposto a vapore per le sei configurazioni del Sistema DIR-MCFC

	Unità di misura	Valore		Valore		Valore	
$T_{in, gasCO_2, cat}$	K	820		870		920	
$I_{BI, MCFC}$	-	8	5.5	2.5	3.9	1.6	2.5
Inputs	Unità di misura	Valore	Valore	Valore	Valore	Valore	Valore
$G_{out, gases,}$ impianto a gas	kg/s	23.6750	26.9923	27.0988	28.7709	27.0424	27.6735
$f_{out, gas,}$ $impianto a gas$ = [$f_{CO_2}, f_{H_2O},$ f_{O_2}, f_{N_2}, f_{Ar}]	-	[0.0624, 0.0709, 0.1263, 0.7316, 0.0087]	[0.0557, 0.0629, 0.1358, 0.7369, 0.0088]	[0.0528, 0.0610, 0.1381, 0.7393, 0.0088]	[0.0544, 0.0608, 0.1383, 0.7377, 0.0088]	[0.0530, 0.0612, 0.1379, 0.7392, 0.0088]	[0.0541, 0.0613, 0.1377, 0.7381, 0.0088]
$T_{out, gas,}$ impianto a gas	K	885.9692	882.7456	881.5647	882.0793	881.6419	882.0212
$G_{out, cat, eq,}$ sistema MCFC	kg/s	30.1106	22.6710	20.7074	20.5299	20.6505	20.5323
$f_{out, cat,}$ $eq, MCFC$ = [$f_{CO_2}, f_{H_2O},$ f_{O_2}, f_{N_2}, f_{Ar}]	-	[0.0329, 0.1944, 0.0788, 0.6858, 0.0082]	[0.0421, 0.2524, 0.0397, 0.6580, 0.0078]	[0.0477, 0.2749, 0.0249, 0.6448, 0.0077]	[0.0446, 0.2758, 0.0237, 0.6482, 0.0077]	[0.0478, 0.2754, 0.0246, 0.6445, 0.0077]	[0.0462, 0.2759, 0.0239, 0.6463, 0.0077]
$G_{out, acqua, HE4, eq,}$ sistema MCFC	kg/s	1.6486	1.7044	1.5369	1.8362	1.5414	1.6889
$G_{out, vapore,}$ impianto a vapore	kg/s	1.8703	1.8668	1.8804	1.8767	1.8797	1.8701

In questa configurazione la caldaia a recupero provvede:

- alla produzione di parte del vapore per il sistema DIR-MCFC;
- al riscaldamento, vaporizzazione e surriscaldamento del vapore di media pressione G_{IPRB} .

Lo schema tecnico della configurazione di impianto sottoposto a vapore è mostrato in figura 55.

Nelle tabelle 36 e 37 sono riportati i dati di input per la configurazione di impianto sottoposto a vapore per le sei configurazioni del sistema DIR-MCFC.

Tabella 27: Dati di Input dell’impianto sottoposto a vapore per tutte le configurazioni del Sistema DIR-MCFC

Inputs	Unità di misura	Valore
p_{cond}	bar	0.042
$p_{LP} = p_{deg}$	bar	6.62
p_{IP}	bar	40.69
$h_{is\ ipst} = h_{is\ lpst}$	-	0.85
$h_{m\ ipst} = h_{m\ lpst}$	-	0.98
$h_{alt, impianto\ a\ vapore}$	-	0.98
$DT_{pp, impianto\ a\ vapore}$	K	10
$DT_{ap, impianto\ a\ vapore}$	K	25
$DT_{sc, impianto\ a\ vapore}$	K	10
$h_{t, SHIP} = h_{t, RHIP} =$ $h_{t, EVAIP} = h_{t, ECOIP} =$ $h_{t, SHLP} = h_{t, RHL P} =$ $h_{t, EVALP} = h_{t, ECO} =$ $h_{t, CO}$	-	0.99
$h_{t, HEI}$	-	0.99
$p_{vapore, sistema\ MCFC}$	-	0.98
D_{PRB}	kPa	3
$T_{out, vapore,}$ impianto a vapore	K	811.15

9 Impianto Ibrido

Lo schema tecnico dell’impianto ibrido è mostrato in figura 56.

L’impianto ibrido è costituito dal sistema DIR-MCFC (SISTEMA MCFC) con il proprio sistema di ricircolo, alimentazione e scarico (SISTEMA DI RICIRCOLO-ALIMENTAZIONE-SCARICO), dall’impianto con turbina a gas (IMPIANTO A GAS 2) e dall’impianto sottoposto a vapore (IMPIANTO SOTTOPOSTO A VAPORE).

Per l’impianto ibrido per la produzione di sola energia elettrica si definisce un solo parametro di efficienza riportato in (4.5):

$$h_{el, impianto\ ibrido2} = \frac{P_{el, netta, impianto\ ibrido2}}{G_{CH_4, impianto\ gas2} \cdot LHV_{CH_4} + G_{CH_4, sistema\ MCFC2} \cdot LHV_{CH_4}} \quad (4.5)$$

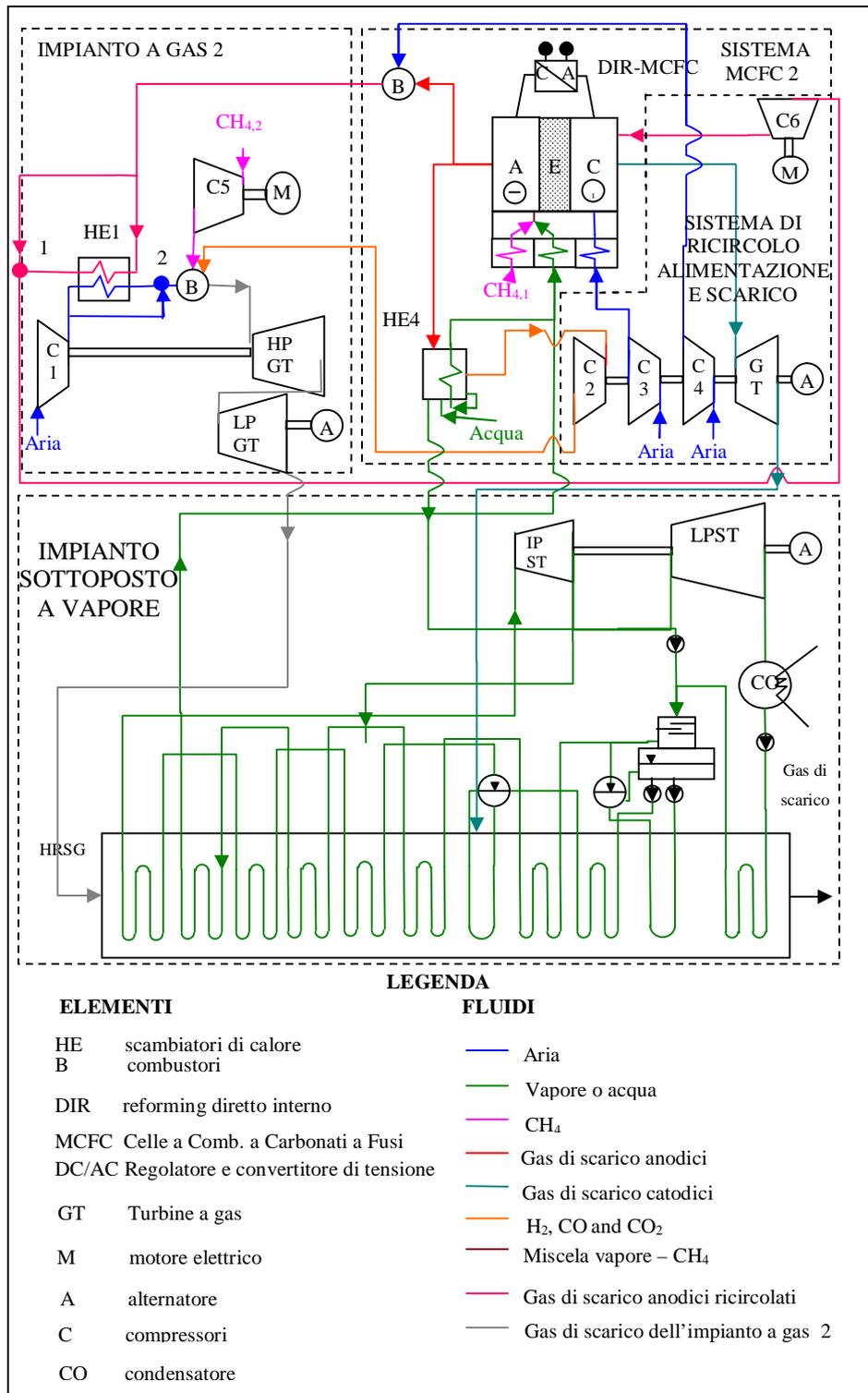


Figura 56: Schema tecnico dell'impianto ibrido di grande taglia

10 Analisi dei risultati

Nella tabella 28 sono riportati i dati di output dell'impianto ibrido di grande taglia per le sei configurazioni del Sistema DIR-MCFC.

Come si nota dalla tabella l'efficienza elettrica globale dell'impianto ibrido è superiore a quella ottenibile con un analogo impianto a ciclo combinato tradizionale con elevata tecnologia.

Ne consegue che le emissioni specifiche di CO₂ sono minori rispetto a quelle di un analogo impianto a ciclo combinato tradizionale.

La massima efficienza elettrica globale si ottiene per $T_{in, gas CO_2, PHE4}$ uguale a 920 K e per $\lambda_{B1,MCFC}$ uguale a $\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$.

Questa configurazione consegue anche le minori emissioni specifiche di CO₂.

La potenza elettrica dell'impianto a gas è circa i 2/5 della potenza elettrica del sistema DIR-MCFC senza il sistema di ricircolo – alimentazione - scarico.

Tabella 28: Dati di output dell'impianto ibrido per le sei configurazioni del Sistema DIR-MCFC

	Unità di misura	Valore		Valore		Valore	
$T_{in, gas CO_2, PHE4}$	K	820		870		920	
$\lambda_{B1, MCFC}$	-	8	7.25	2.5	3.5	1.6	2.5
Output	Unità di misura	Valore	Valore	Valore	Valore	Valore	Valore
$P_{el, impianto ibrido}$	MW	41,27	41,81	41,93	42,86	42,06	42,35
$P_{el, impianto sottoposto a vapore}$	MW	4.57	4.41	4.50	4.95	4.63	4.75
$P_{el, impianto a gas}$	MW	8.85	10.01	10.01	10.66	9.99	10.25
$P_{el, sistema MCFC}$	MW	27.85	27.39	27.42	27.25	27.44	27.35
$h_{el, impianto ibrido}$	-	0,5899	0,5957	0,6022	0,6011	0,6041	0,6032
$G_{CH4, impianto a gas}$	kg/s	0.4372	0.4386	0.4351	0.4455	0.4351	0.4387
$G_{CH4, sistema MCFC}$	kg/s	0.9618	0.9648	0.9572	0.9800	0.9572	0.9650
$G_{CH4, impianto ibrido}$	kg/s	1.3990	1.4034	1.3923	1.4256	1.3923	1.4038
$g_{CH4, impianto ibrido}$	g/kWh	137.241	135.081	133.892	135.375	133.888	134.422
$g_{CO2, impianto ibrido}$	g/kWh	379,113	373,421	369,260	372,675	369,120	370,655
$T_{out, gas, HRSG}$	K	413	409	407	408	415	408

Alcuni dei risultati della tabella sono mostrati nei grafici delle figure 57, 58 e 59.

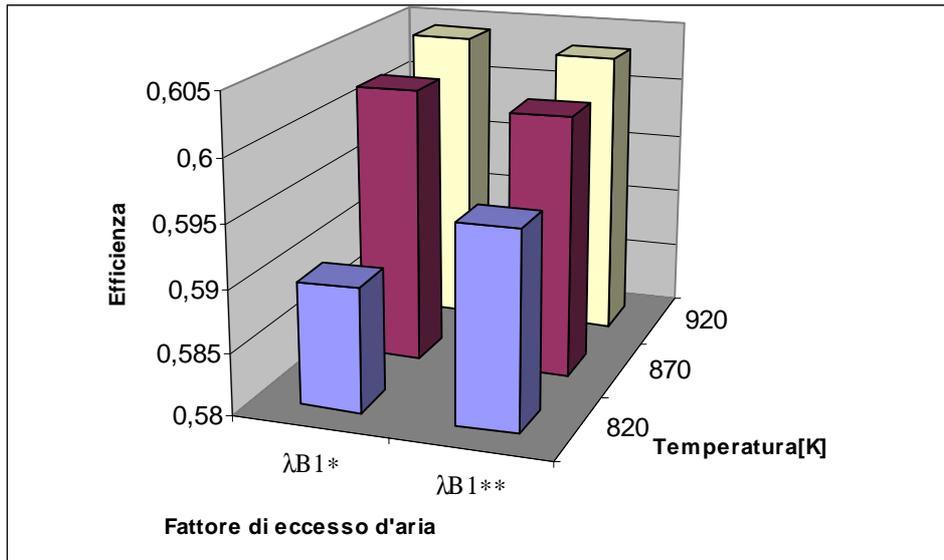


Figura 57: Efficienza elettrica dell'impianto ibrido ($l_{B1^*}=l_{B1,max,eff,el,cella}$; $l_{B1^{**}}=l_{B1,max,eff,pp}$)

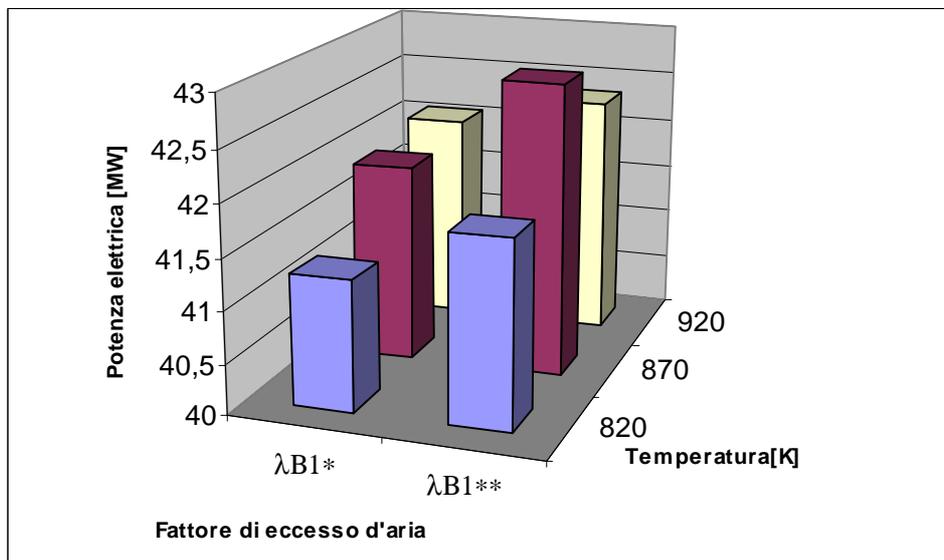


Figura 58: Potenza elettrica dell'impianto ibrido ($l_{B1^*}=l_{B1,max,eff,el,cella}$; $l_{B1^{**}}=l_{B1,max,eff,pp}$)

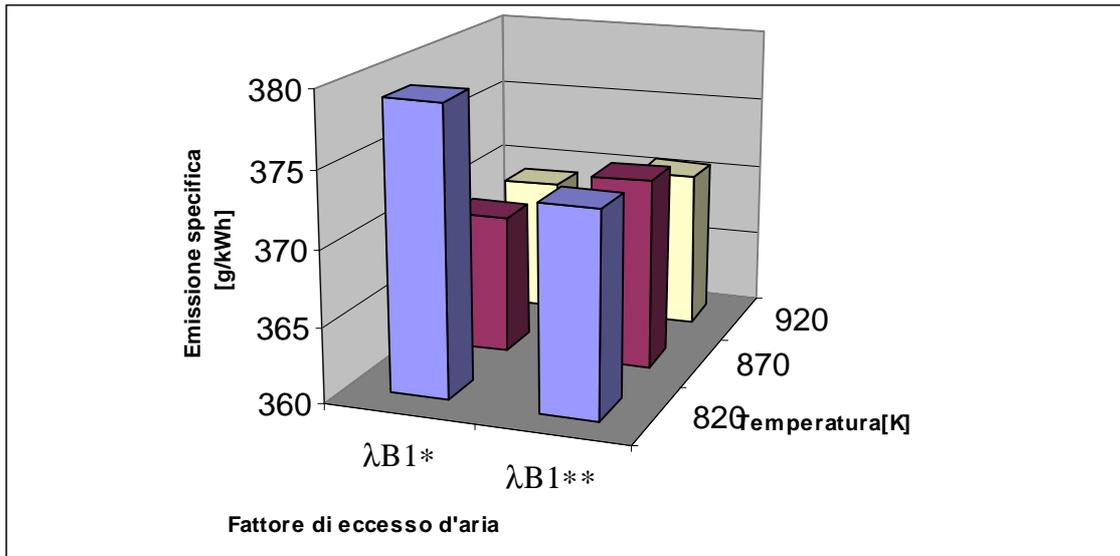


Figura 59: Emissioni specifiche di CO₂ dell'impianto ibrido ($\lambda_{B1}^* = \lambda_{B1,max,eff,el,cella}$; $\lambda_{B1}^{**} = \lambda_{B1,max,eff,pp}$)

BIBLIOGRAFIA

- [1.3] Larminie J., Dicks A. Fuel Cell Systems Explained John Wiley & Sons Editor, 2002.
- [2.5] Arato E., Bosio B., Costa P., Parodi F. Preliminary experimental and theoretical analysis of limit performance of molten carbonate fuel cells, *Journal of Power Sources*, vol. 102, pp. 74-81, 2001.
- [4.1] Orecchini F., Bocci E., Di Carlo A. MCFC and micro-turbine power plant simulation, *Journal of Power Sources*, vol. 160 (2), pp. 835-841, 2006.
- [4.2] Agnew G., Moritz B. Overview of Advanced Hybrid Concepts-Realizing Vision 21 with fuel cell / gas turbine hybrids, in *Proceeding of 2nd DOE/UN International Conference and Workshop on Hybrid Power Systems*, Charlotte, USA, 2002.
- [4.3] Samuelsen S. et al. Vision 21 Hybrid concepts, in *Proceeding of 2nd DOE/UN International Conference and Workshop on Hybrid Power Systems*, Charlotte, USA, 2002.
- [4.4] DOE, Developing Power Systems for the 21st Century-Fuel Cell/ATS Hybrid Systems U.S. Dept. of Energy, National Energy Technology Center & Office of Industrial Technologies, Project facts for Advanced Clean/Efficient Power Systems, PS031.1099, 2002.
- [4.5] Lunghi P., Bove R., Desideri U. Analysis and optimization of hybrid MCFC gas turbines plants, *Journal of Power Sources* vol. 118, pp. 108-117, 2003.

- [4.6] Massardo A., Bosio B. Assessment of a Molten Carbonate Fuel Cell Models and Integration with Gas and Steam Cycles, ASME paper 2000-GT-174, 2000.
- [4.7] Grillo O., Magistri L., Massardo A. Hybrid systems for distributed power generation based on pressurisation and heat recovering of an existing 100 kW molten carbonate fuel cell, *Journal of Power Sources*, vol. 115, pp. 252–267, 2003.
- [4.8] Ghezel-Ayagh H. et al. Status of Direct Fuel Cell / Turbine Systems Development, 2004 Fuel Cell Seminar, San Antonio, TX, USA, November 1-5, 2004.
- [4.9] Ghezel-Ayagh H. et al. Development of hybrid power systems based on direct fuel cell / turbine cycle, ASME Turbo Expo GT2005-69119, Reno-Tahoe, Nevada, USA, June 2005.
- [4.10] Smith D. Turbine Development and Integration Issues, in Proceeding of 2nd DOE/UN International Conference and Workshop on Hybrid Power Systems, Charlotte, USA, 2002.
- [4.11] De Lorenzo G., Fragiaco P. Energy analysis of a hybrid system with a molten carbonate fuel cell (MCFC) fed by methane: Part one, *in proceeding of World Hydrogen Technologies Convention (WHTC 2007)* - Montecatini Terme, November 4-7, 2007, Italy.
- [4.12] De Lorenzo G., Fragiaco P. Energy analysis of a hybrid system with a molten carbonate fuel cell (MCFC) fed by methane: Part two, *World Hydrogen Technologies Convention (WHTC 2007)* - Montecatini Terme, November 4-7, 2007, Italy.
- [4.13] Doyon J., Farooque M., Maru H. The Direct FuelCell stack engineering, *Journal of Power Sources*, vol. 118, pp. 8–13, 2003.
- [4.14] Katikaneni S., Yuh C., Abens S., Farooque M. The direct carbonate fuel cell technology: advances in multi-fuel processing and internal reforming, *Catalysis Today*, vol. 77 pp. 99–106, 2002.
- [4.15] Heidebrecht P., Sundmacher K. Optimization of Reforming Catalyst Distribution in a Cross-Flow Molten Carbonate Fuel Cell with Direct Internal Reforming, *Ind. Eng. Chem. Res.* vol. 44, pp.3522-3528, 2005.
- [4.16] Bischoff M., Huppmann G. Operating experience with 250 kWel Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) power plant, *Journal of Power Sources*, vol. 105, pp. 216-221, 2002.

- [4.17] Bischoff M. Molten carbonate fuel cells: A high temperature fuel cell on the edge to commercialization, *Journal of Power Sources*, vol. 160, pp. 842–845, 2006.
- [4.18] Williams M. C., Maru H. C. Distributed generation—Molten carbonate fuel cells, *Journal of Power Sources*, vol. 160, pp. 863–867, 2006.
- [4.19] Farooque M., Maru H. C. Carbonate fuel cells: Milliwatts to megawatts, *Journal of Power Sources*, vol. 160, pp. 827–834, 2006.
- [4.20] Heidebrecht P., Sundmacher K. Molten carbonate fuel cell (MCFC) with internal reforming: model-based analysis of cell dynamics, *Chemical Engineering Science*, vol. 58, pp.1029-1036, 2003.

CAPITOLO 5: IMPIANTO IBRIDO DI MEDIA TAGLIA PER LA PRODUZIONE CONGIUNTA DI ENERGIA ELETTRICA ED ENERGIA TERMICA

1 Premessa

Nella figura 60 è riportato lo schema a blocchi, che riassume gli argomenti trattati in questo capitolo. In questo capitolo è analizzato un impianto ibrido di media taglia per la produzione congiunta di energia elettrica ed energia termica. L'impianto ibrido è costituito da un sistema con DIR-MCFC alimentate a metano, da un impianto con turbina a gas e da una caldaia a recupero per la produzione del vapore necessario al sistema DIR-MCFC e di altro vapore, che può essere utilizzato da una generica utenza.

E' stata effettuata un'analisi parametrica dello stesso sistema mono DIR-MCFC, definito nel capitolo precedente, al fine di individuare i valori dei parametri selezionati che migliorano le prestazioni dell'impianto ibrido.

Per i valori ottimali dei parametri selezionati nel sistema mono DIR-MCFC sono state valutate le prestazioni dell'impianto con turbina a gas e della caldaia a recupero.

Infine è stata effettuata un'analisi energetico – ambientale dell'intero impianto ibrido.

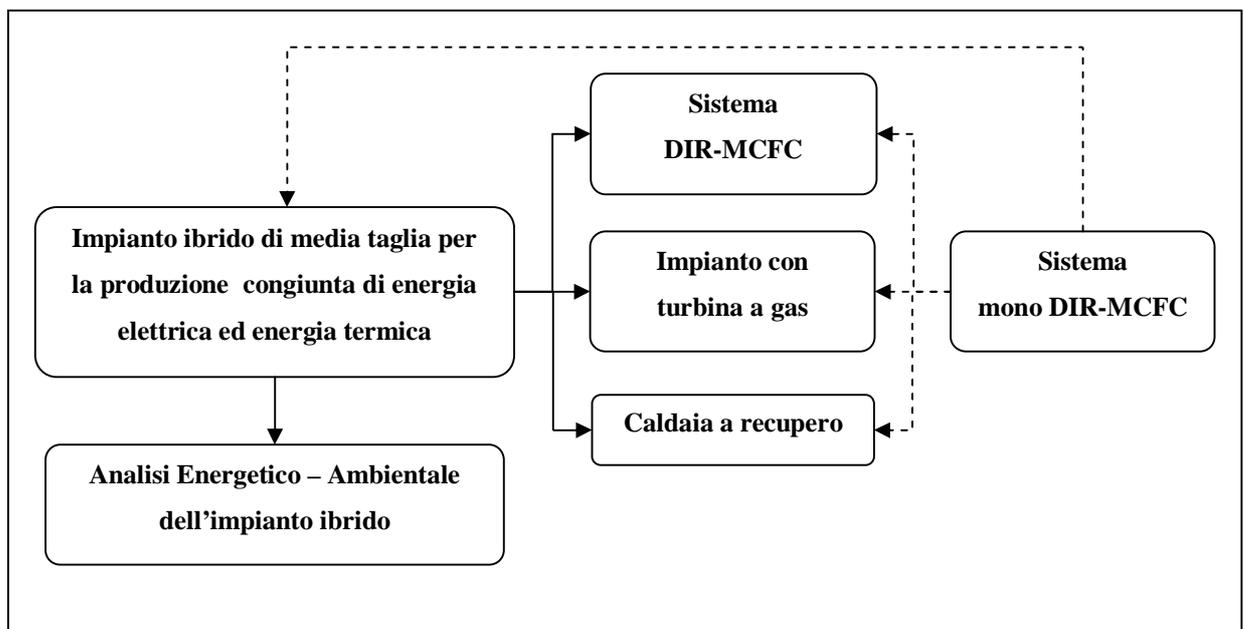


Figura 60: Argomenti trattati nel capitolo 5

2 Sistema DIR-MCFC

Il sistema DIR-MCFC è assume la stessa forma di quello mostrato nella figura 40 del capitolo precedente.

Per dimensionare questo sistema DIR-MCFC è stato utilizzato lo stesso sistema mono DIR-MCFC, definito nel capitolo precedente. Anche in tale sistema la DIR-MCFC si comporta in maniera analoga ad una singola DIR-MCFC all'interno dell'impianto ibrido.

Sono stati selezionati gli stessi parametri dell'impianto di grossa taglia ed è stata effettuata un'altra analisi parametrica di tale sistema mono DIR-MCFC per determinare i valori dei parametri selezionati che migliorano le prestazioni di questo impianto ibrido.

2.1 Analisi energetica del sistema mono DIR-MCFC

Il sistema mono DIR-MCFC alimentata a metano è quello mostrato in figura 41 del capitolo precedente ed è stato analizzato col codice di calcolo denominato Sistema_MCFC.

Nella tabella 29 sono riportati i dati di input al codice Sistema_MCFC per il sistema mono DIR-MCFC. Per il sistema mono DIR-MCFC è stato scelto $G_{CH4,2B2}$ uguale a $1.5E-5$.

Tabella 29: Dati di Input al codice Sistema_MCFC per il sistema mono DIR-MCFC

	Unità di misura	Valore
$G_{CH4,2,B2}$	kg/s	1.5E-5
$T_{in, CH4, 2 ,B2}$	K	456.80
$T_{out, gas, B2}$	K	1273.15
$P_{out, gas, C2}$	atm	7.55
$h_{pol, C2}$	-	0.87
$I_{BI, MCFC}$	-	[5,6,7,8,9] [2.4,2.9,3.4,3.9,4.4] [1.5,2,2.5,3,3.5]
$T_{in, Aria1}$	K	524.69
$T_{in, Aria 2}$	K	558.9
$T_{in, Aria 3}$	K	524.69
$G_{CH4,1, MCFC}$	kg/s	3.1896E-5
$T_{in, CH4,1, an, MCFC}$	K	439.12
$T_{in, vapore, an, MCFC}$	K	811.15
$P_{in, gas, C2}$	atm	6.403

	Unità di misura	Valore
S/C	-	2
A _{cella}	cm ²	5016
P _{cella}	atm	6.403
T _{cella}	K	920
(F _{CO2})/(F _{CO2}) _{min}	-	1.2
(F _{O2})/(F _{O2}) _{min}	-	1.2
$f_{Aria1} = f_{Aria2} =$ $f_{Aria3} =$ [$f_{CO_2}, f_{H_2O},$ f_{O_2}, f_{N_2}, f_{Ar}]	-	[0.0003, 0, 0.2095, 0.7809, 0.0093]
h _{t, B1, MCFC} = h _{t, B2, MCFC}	-	0.98
T _{in, gasCO2, PHE4}	K	820, 870, 920
h _{DC/AC}	-	0.98

Per ogni valore della temperatura di ricircolo del sistema con DIR-MCFC sono stati individuati i valori del fattore di eccesso d'aria del bruciatore di ricircolo (B1) per i quali si massimizza l'efficienza elettrica della cella $\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$ e l'efficienza di primo principio del sistema mono DIR-MCFC $\lambda_{B1,max,eff,pp}$.

Il codice di calcolo Sistema_MCFC è stato utilizzato per simulare il comportamento del sistema con la cella a combustibile a carbonati fusi per $\lambda_{B1, MCFC}$ uguale a $\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$ o a $\lambda_{B1,max,eff,pp}$ e T_{in, gasCO2, PHE4} uguale a 820, 870 e 920 K.

I grafici ottenuti per ogni temperatura T_{in,gasCO2,PHE4} hanno lo stesso andamento di quelli mostrati nel capitolo precedente, perciò si individuano gli stessi valori del fattore di eccesso d'aria che massimizzano l'efficienza elettrica della DIR-MCFC $\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$ e gli stessi valori dello stesso fattore di eccesso d'aria che massimizzano l'efficienza di primo principio del sistema mono DIR-MCFC $\lambda_{B1,max,eff,pp}$.

Per ogni temperatura T_{in, gasCO2, PHE4} variano i valori massimi dell'efficienza elettrica di cella e dell'efficienza di primo principio del sistema mono DIR-MCFC in corrispondenza dei valori del fattore di eccesso d'aria $\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$ e $\lambda_{B1,max,eff,pp}$ rispetto a quelli relativi all'impianto ibrido descritto nel precedente capitolo.

Nella tabella 30 sono riportati solo due dati di input del codice di calcolo, denominato ISDIRMMCFC (Internal CO₂ Supply Direct Internal Reforming Methane Molten Carbonate Fuel Cell) ossia i valori del fattore di eccesso d'aria del bruciatore B1, per i quali si realizza la maggiore efficienza elettrica della DIR-MCFC e di primo principio del sistema mono DIR-MCFC, perché gli altri dati di input sono quelli riportati nella tabella 29.

Tabella 30: Dati di Input al codice ISDIRMMCFC

	Unità di misura	Valore
$I_{B1, MCFC}$	-	[8, 5.5], [2.5, 3.9], [1.6, 2.5]

Con il codice ISDIRMMCFC sono stati valutati tutti i parametri della DIR-MCFC inserita nell'impianto ibrido.

2.2 Sistema di ricircolo, alimentazione e scarico

Il sistema di ricircolo, alimentazione e scarico assume la stessa forma di quello mostrato in figura 49 per l'impianto ibrido di grossa taglia nel capitolo precedente.

Nella tabella 31 sono riportate le caratteristiche tecniche di tale sistema per questo sistema DIR-MCFC.

Tabella 31: Sistema di ricircolo/alimentazione/scarico

	Unità di misura	Valore
$h_{el, A}=h_{el, M}$	-	0.98
$h_{pol, C2}=h_{pol, C3}=$ $=h_{pol, C4}=h_{pol, C6}$	-	0.87
$h_{pol, GT}$		0.88
$p_{in, C2}=p_{in, C6}$	-	0.97
$p_{in, C3}=p_{in, C4}$	-	0.99
$p_{out, C3}=p_{out, C4}$	-	0.99
$p_{out, GT}$	-	0.97

I rendimenti politropici della turbina e dei compressori risentono della riduzione della taglia dell’impianto.

2.3 Dimensionamento del sistema DIR-MCFC

Nella fase di dimensionamento si determinano il numero di celle per i tre valori di $T_{in, gasCO_2, PHE4}$, per $\lambda_{B1,MCFC}$ uguale a $\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$ e $\lambda_{B1,MCFC}$ uguale a $\lambda_{B1,max,eff,pp}$ riportati nella tabella 30 per il sistema DIR-MCFC.

Nella tabella 32 sono riportate anche le potenze elettriche nette e le efficienze elettriche nette del sistema DIR-MCFC completo del suo sistema di ricircolo, alimentazione e scarico, così come è mostrato nella figura 40 del capitolo precedente, e le portate massiche di metano e vapore richieste dal sistema DIR-MCFC.

Tabella 32: Dimensionamento del sistema DIR-MCFC

	Unità di misura	Valore		Valore		Valore	
$T_{in, gas CO_2, PHE4}$	K	820		870		920	
$l_{B1, MCFC}$		8	7.25	2.5	3.5	1.6	2.5
	Unità di misura	Valore	Valore	Valore	Valore	Valore	Valore
$P_{el, lorda, sistema MCFC}$	MW	9	9	9	9	9	9
$P_{el, lorda, MCFC}$	W	829.1	828.6	833.1	823	833.1	826.3
N_{celle}	-	10856	10862	10804	10936	10804	10893
$P_{el, netta, sistema MCFC}$	MW	9.90	9.86	9.796	9.75	9.804	9.772
$G_{CH_4, sistema MCFC}$	kg/s	0.346	0.347	0.345	0.349	0.345	0.347
$h_{el, netta, sistema MCFC}$	-	0.5719	0.5688	0.5684	0.5588	0.5689	0.5624
$G_{in, vapore, sistema MCFC}$	kg/s	0.673	0.672	0.677	0.674	0.677	0.673

Come si nota la potenza elettrica netta del sistema DIR-MCFC alimentato a metano è massima per $T_{in, gas CO_2, PHE4}$ uguale a 820 K e per $\lambda_{B1,MCFC}$ uguale a $\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$.

Fissata la potenza elettrica lorda del sistema DIR-MCFC senza sistema di ricircolo-alimentazione e scarico, il numero di celle più basso si ottiene per $\lambda_{B1,MCFC}$ uguale a $\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$ e per $T_{in, gasCO2, PHE4}$ uguale a 870 K o a 920 K.

Per $\lambda_{B1,MCFC}$ uguale a $\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$ o per $\lambda_{B1,MCFC}$ uguale a $\lambda_{B1,max,eff,pp}$ e $T_{in, gasCO2, PHE4}$ uguale a 820 K il sistema DIR-MCFC con il proprio sistema di ricircolo, alimentazione e scarico, produce la maggiore potenza elettrica.

Per $\lambda_{B1,MCFC}$ uguale a $\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$ e $T_{in, gasCO2, PHE4}$ uguale a 820 K il sistema DIR-MCFC completo del suo sistema di ricircolo, alimentazione e scarico ha la maggiore efficienza elettrica.

Per $\lambda_{B1,MCFC}$ uguale a $\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$ e $T_{in, gasCO2, PHE4}$ uguale a 870 K il sistema DIR-MCFC completo del suo sistema di ricircolo, alimentazione e scarico ha la maggiore richiesta di vapore.

3 Impianto con turbina a gas

L'impianto con turbina a gas è mostrato nella figura 61.

Esso è costituito da un turbogas mono albero e da uno scambiatore di calore (HE5) per il recupero dell'energia termica dei gas di scarico dei turbogas.

Nel turbogas bialbero parte dell'aria all'uscita del compressore è riscaldata nello scambiatore di calore HE1 a spese di una parte dei gas di scarico anodici combusti da ricircolare ai catodi delle celle ed il combustore è alimentato con metano ed i gas di scarico dalla caldaia a recupero a condensazione del sistema con celle a combustibile.

La temperatura di ingresso dei gas anodici combusti ai catodi delle celle $T_{in, gasCO2, PHE4}$ può essere superiore alla temperatura di scarico dell'aria dal compressore C1 maggiorata di un ΔT di scambio termico ($\Delta T_{out, hot\ gases, HE1}$), perciò solo una parte di tali gas attraversa lo scambiatore HE1.

Per avere uno scambio efficace nello scambiatore HE1 e per mantenere elevata la temperatura di ricircolo dei gas ai catodi delle celle anche in questo impianto è stato introdotto ad hoc il punto di miscelamento 1 (Fig. 61).

I soli gas allo scarico della caldaia a recupero a condensazione del sistema di celle a combustibile insieme all'aria calda prodotta dal rigeneratore HE1 non sono in grado di produrre gas combusti allo scarico del bruciatore B2 alla temperatura di ingresso dei gas

combusti nella turbina di alta pressione $T_{in, gas, HPGT}$ imposta, perciò è necessario bruciare nel combustore B2 anche metano.

Se si vuole aumentare la potenzialità elettrica del sistema turbogas rispetto al sistema di celle a combustibile ed aumentare la potenza termica prodotta si può bruciare più metano rispetto a quello strettamente sufficiente a garantire la temperatura di ingresso dei gas combusti nella turbina $T_{in, gas, GT}$ imposta e l'aria di diluizione necessaria in più è prodotta dallo stesso compressore C1, ma non attraversa lo scambiatore di calore HE1. Per tale motivo anche in questo caso è stato introdotto ad hoc il punto di miscelamento 2 (Fig. 61).

Tale punto di miscelamento è anche utile nelle fasi di manutenzione del sistema con celle a combustibile, quando bisogna bruciare più combustibile per sopperire alla mancanza dei gas di ricircolo.

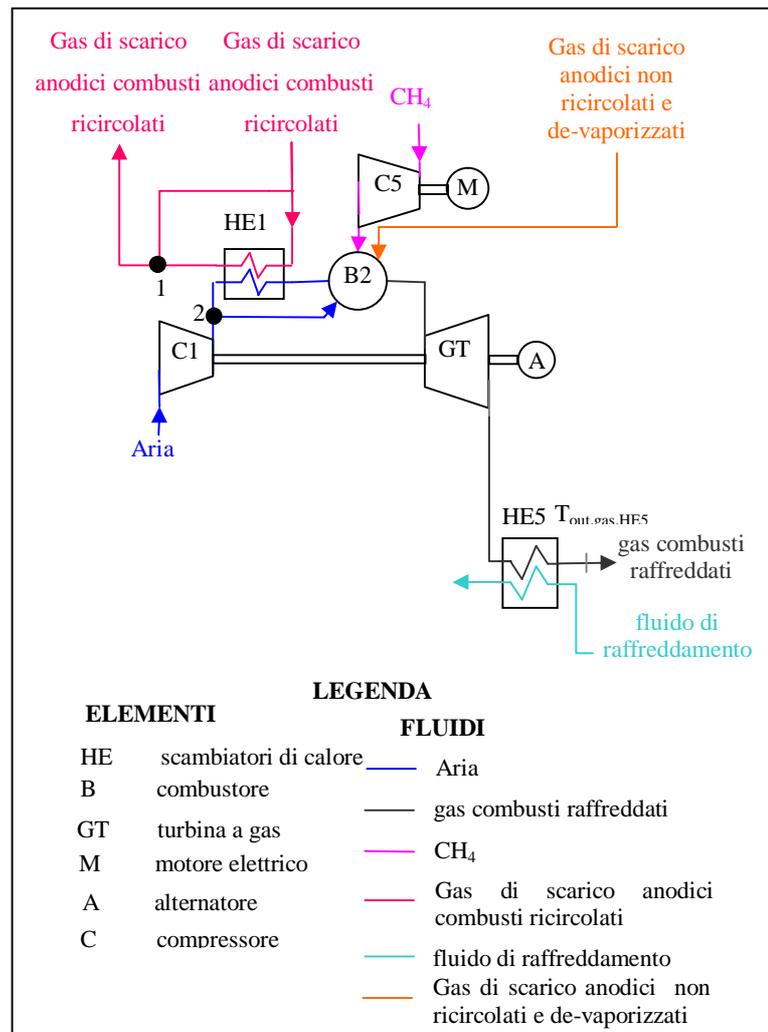


Figura 61: Schema tecnico dell'impianto con turbina a gas

Per l'impianto a gas nella figura 61 si definiscono analoghi parametri di efficienza definiti in (4.4) per l'impianto di grossa taglia nel capitolo precedente.

3.1 Analisi Energetica dell' impianto a gas

In questo lavoro di tesi di dottorato è stato formulato ed implementato in linguaggio Matlab il modello di simulazione per l' impianto con turbina a gas descritto.

Il codice, denominato MSGT (Mono Shaft Gas Turbine) ed implementato sulla base del modello, è stato utilizzato per valutare le prestazioni dell'impianto con turbina a gas e per le sei configurazioni del sistema DIR-MCFC.

Tabella 33: Dati di input al codice MSGT

$T_{in, gas CO_2, PHE4}$	K	820		870		920	
$l_{BI, MCFC}$		8	5.5	2.5	3.9	1.6	2.5
	Unità di misura	Valore	Valore	Valore	Valore	Valore	Valore
$T_{out, gas, C2}$	K	318.89	318.96	318.79	319.07	318.80	318.95
$G_{out, gas, HE4, sistema MCFC}$	kg/s	0.3661	0.3699	0.3440	0.3814	0.3448	0.3734
$G_{in, CH_4, MSGT}$	kg/s	0.1628	0.1629	0.1621	0.1640	0.1621	0.1634
$f_{out, gases, HE4, sistema1 MCFC}$ [$f_{CH_4}, f_{H_2O}, f_{CO}, f_{H_2}, f_{CO_2}$]	-	[0.0012, 0, 0.0690, 0.1298, 0.8000]	[0.0013, 0, 0.0705, 0.1331, 0.7951]	[0.0008, 0, 0.0624, 0.1156, 0.8211]	[0.0017, 0, 0.0746, 0.1421, 0.7816]	[0.0008, 0, 0.0629, 0.1167, 0.8196]	[0.0015, 0, 0.0725, 0.1373, 0.7888]
$G_{out, BI, eq, sistema MCFC}$	kg/s	15.1984	14.1206	7.5931	9.3607	6.5616	7.8888
$f_{out, BI, eq, sistema MCFC}$ [$f_{CO_2}, f_{H_2O}, f_{O_2}, f_{N_2}, f_{Ar}$]	-	[0.1581, 0.1559, 0.1292, 0.5503, 0.0066]	[0.1658, 0.1644, 0.1246, 0.5388, 0.0064]	[0.3245, 0.3126, 0.0498, 0.3094, 0.0037]	[0.2469, 0.2488, 0.0803, 0.4191, 0.0050]	[0.3772, 0.3641, 0.0234, 0.2326, 0.0028]	[0.2972, 0.2971, 0.0557, 0.3459, 0.0041]
$T_{out, BI, eq, sistema MCFC}$	K	878	901	1107	1082	1180	1151

Nelle tabelle 33 e 34 sono riportati i valori delle variabili di input al codice MSGT per le sei configurazioni del sistema DIR-MCFC.

La potenza elettrica dell'impianto con turbina a gas è minore di quella del sistema DIR-MCFC.

Le efficienze elettrica e di primo principio dell'impianto con turbina a gas sono elevate, perché nel loro calcolo non si tiene conto della potenza termica ceduta all'aria nello scambiatore HE1.

Tabella 34: Dati di input al codice MSGT per tutte e sei le configurazioni del sistema DIR-MCFC

	Unità di misura	Valore
b_{tot}	-	7.55
$P_{in, aria, MSGT}$	atm	1
$T_{in, aria, MSGT}$	K	288.15
$T_{in, CH_4, MSGT}$	K	288.15
$T_{in, gas, GT}$	K	1273.15
$h_{el,A, MSGT}$	-	0.96
$h_{pol, C1}$	-	0.87
$h_{pol, GT}$	-	0.88
$h_t, B2$	-	0.98
p_{B2}	-	0.98
$P_{in, C1}$	-	0.98
$P_{out, GT}$	-	0.97
$P_{aria, HE1}$	-	0.98
$h_t, HE1$	-	0.99
$h_{pol, C5}$	-	0.87
$P_{in, C5}$	-	0.99
$P_{out, C5}$	-	0.99

Le migliori prestazioni dell'impianto a gas in termini di efficienza elettrica e di primo principio si ottengono per $T_{in, gas CO_2, PHE4}$ uguale a 820 K e per $\lambda_{B1, MCFC}$ uguale a $\lambda_{B1, max, eff, pp}$.

La maggiore frazione molare di CO₂ nei gas di scarico del Sistema Turbogas si ottiene per $T_{in, gas CO_2, PHE4}$ uguale a 820 K e per $\lambda_{B1, MCFC}$ uguale a $\lambda_{B1, max, eff, el, cella}$ ed è pari a circa 0.048.

Nelle figure 62-65 sono raffigurate le efficienze elettrica e di primo principio, la potenza elettrica prodotta e la frazione molare di CO₂ per le sei configurazioni del Sistema DIR-MCFC.

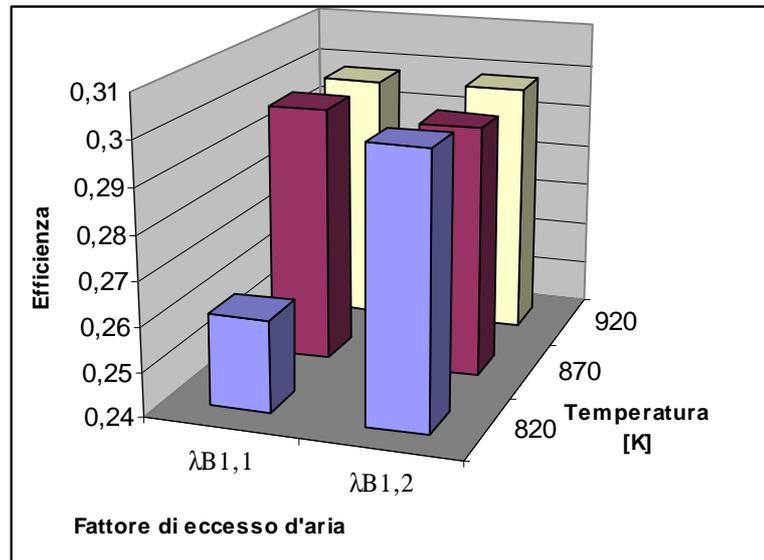


Figura 62: Efficienza elettrica dell'impianto con turbina a gas ($l_{B1*} = l_{B1,max,eff,el,cella}$; $l_{B1**} = l_{B1,max,eff,pp}$)

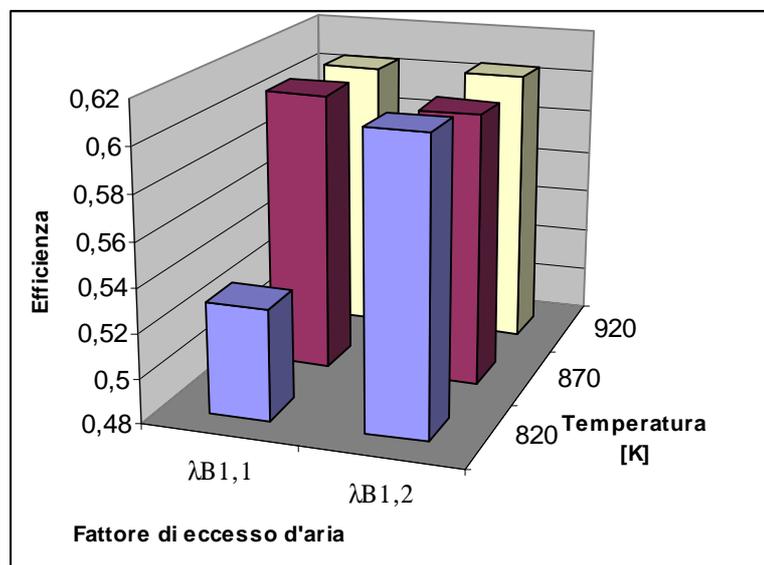


Figura 63: Efficienza di primo principio dell'impianto con turbina a gas ($l_{B1*} = l_{B1,max,eff,el,cella}$; $l_{B1**} = l_{B1,max,eff,pp}$)

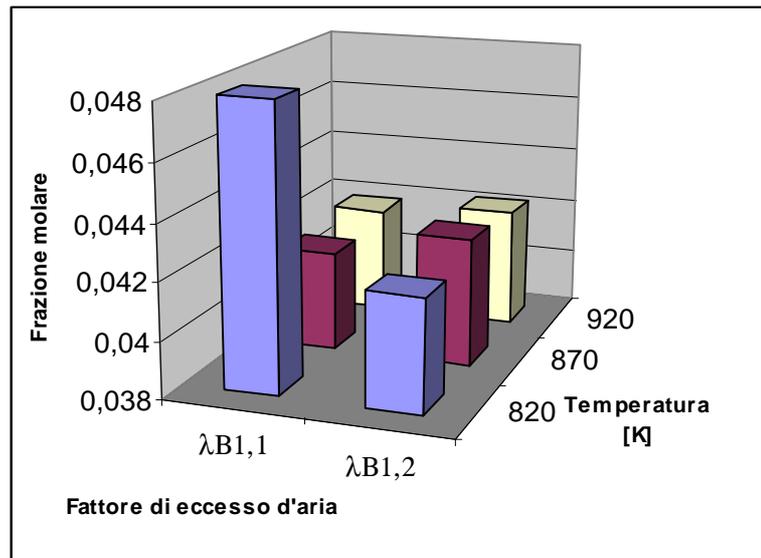


Figura 64: Frazione molare di CO₂ nei gas di scarico dell'impianto con turbina a gas ($l_{B1^*} = l_{B1,max,eff,el,cella}$; $l_{B1^{**}} = l_{B1,max,eff,pp}$)

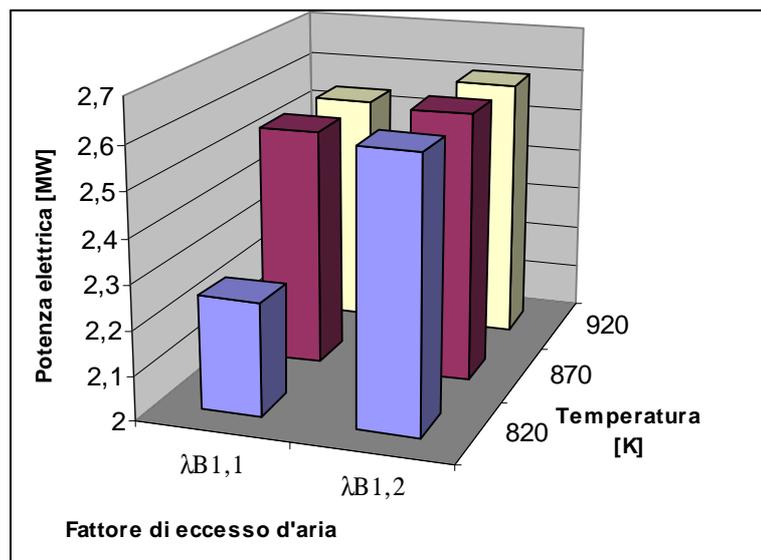


Figura 65: Potenza elettrica netta prodotta dal dell'impianto con turbina a gas ($l_{B1^*} = l_{B1,max,eff,el,cella}$; $l_{B1^{**}} = l_{B1,max,eff,pp}$)

4 Caldaia a recupero

Il primo sistema a recupero analizzato è una semplice caldaia a recupero (HRSG) ad un solo livello di pressione, che produce il vapore necessario al sistema DIR-MCFC ed il vapore di processo utilizzabile da una generica utenza.

Lo schema tecnico della caldaia a recupero (HRSG) è mostrato in figura 66.

Si suppone che l'utenza utilizzi il vapore per processi interni e scarichi acqua calda alla pressione atmosferica ed alla temperatura di circa 80 °C.

Nelle tabelle 35 e 36 sono riportati i dati di input per la caldaia a recupero per le sei configurazioni del sistema DIR-MCFC.

La massima produzione di vapore si ottiene per $T_{in, gas CO_2, PHE4}$ uguale a 820 K e per $\lambda_{B1,MCFC}$ uguale a $\lambda_{B1,max,eff,pp}$, poiché in questo caso la portata massica dei gas di scarico dell'impianto con turbina a gas è molto più grande che negli altri casi.

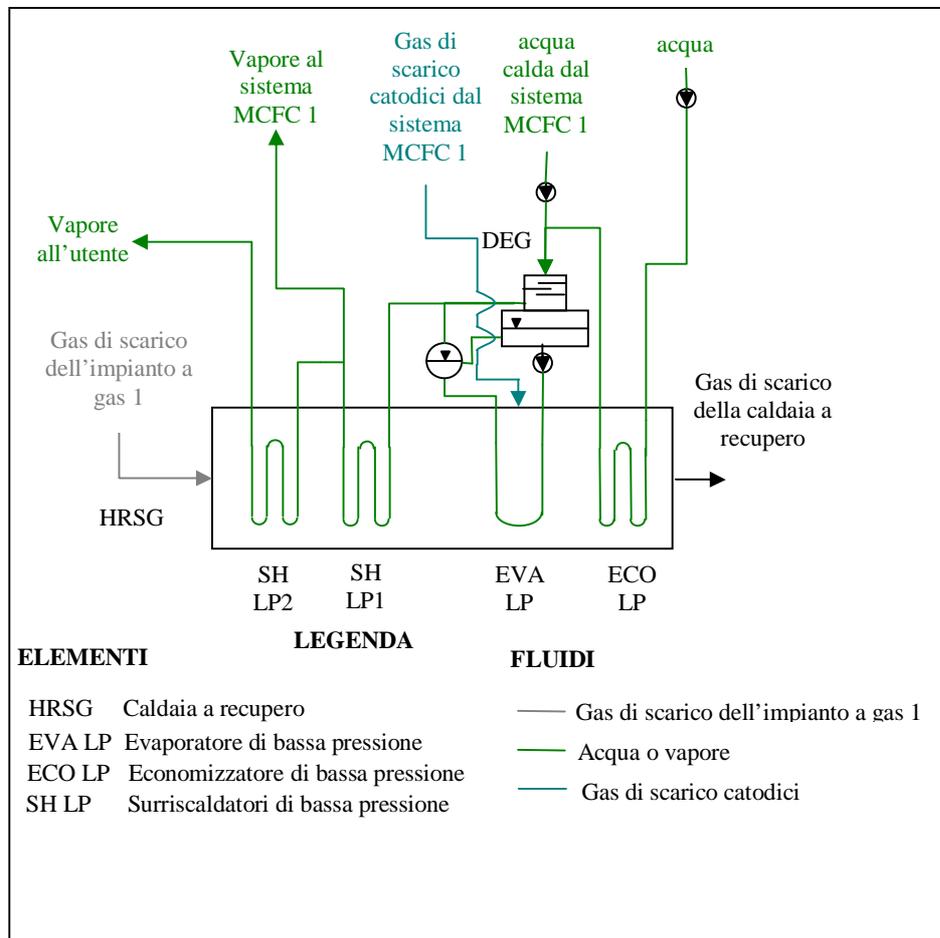


Figura 66: Schema tecnico della caldaia a recupero

Tabella 35: Dati di Input della caldaia a recupero per le sei configurazioni del Sistema DIR-MCFC

	Unità di misura	Valore		Valore		Valore	
$T_{in, gasCO_2, PHE4}$	K	820		870		920	
$I_{BL, MCFC}$	-	8	7.25	2.5	3.5	1.6	2.5
Inputs	Unità di misura	Valore	Valore	Valore	Valore	Valore	Valore
T_{SH2}	K	821.37	819.36	819.27	819.60	819.31	819.49
$G_{out, gas, impianto a gas 1}$	kg/s	11.2938	13.1614	12.8416	13.1411	12.8162	13.1103
$f_{out, gas, impianto a gas} = [f_{CO_2}, f_{H_2O}, f_{O_2}, f_{N_2}, f_{Ar}]$	-	[0.0481, 0.0553, 0.1448, 0.7430, 0.0088]	[0.0415, 0.0476, 0.1538, 0.7482, 0.0089]	[0.0410, 0.0479, 0.1535, 0.7487, 0.0089]	[0.0424, 0.0483, 0.1530, 0.7474, 0.0089]	[0.0411, 0.0480, 0.1534, 0.7486, 0.0089]	[0.0419, 0.0481, 0.1533, 0.7478, 0.0089]
$T_{out, gas, impianto a gas}$	K	846.37	844.36	844.27	844.60	844.31	844.49
$G_{out, cat, eq, sistema MCFC}$	kg/s	10.8404	10.0428	7.4552	7.2722	7.4344	7.3922
$f_{out, cathode, eq, sistema MCFC} = [f_{CO_2}, f_{H_2O}, f_{O_2}, f_{N_2}, f_{Ar}]$	-	[0.0329, 0.1944, 0.0788, 0.6858, 0.0082]	[0.0352, 0.2091, 0.0689, 0.6788, 0.0081]	[0.0477, 0.2749, 0.0249, 0.6448, 0.0077]	[0.0463, 0.2801, 0.0210, 0.6449, 0.0077]	[0.0478, 0.2754, 0.0246, 0.6445, 0.0077]	[0.0462, 0.2759, 0.0239, 0.6463, 0.0077]
$T_{out, gas, GT, sistema MCFC}$	K	586.0735	588.0998	588.9505	588.8577	588.9684	588.9213
$G_{out, acqua, HE4, eq, sistema MCFC}$	kg/s	0.5935	0.6009	0.5533	0.6228	0.5549	0.6080
$G_{in, vapore, sistema MCFC}$	kg/s	0.6734	0.6724	0.6770	0.6737	0.6767	0.6733

Tabella 36: Dati di Input della caldaia a recupero per tutte le configurazioni del Sistema DIR-MCFC

Inputs	Unità di misura	Valore
$P_{LP} = P_{deg}$	bar (10^5 Pa)	6.62
$T_{out, \text{vapore, SH1}}$	K	811.15
$DT_{pp, HRSG}$	K	10
$DT_{ap, HRSG}$	K	25
$DT_{sc, HRSG}$	K	10
$h_t, SHLP = h_t, EVALP = h_t, ECO LP$	-	0.99
$P_{\text{vapore, sistema MCFC 1, HRSG}}$	-	0.98
Dp_{HRSG}	kPa	3
$T_{out, \text{water, HE4, eq, sistema MCFC 1}}$	K	426.65
$T_{in, \text{vapore, sistema MCFC 1}}$	K	811.15
$T_{in, \text{acqua, eco, HRSG}}$	K	288.15

La temperatura di scarico dei gas dalla caldaia a recupero $T_{out, \text{gas, HRSG}}$ è molto maggiore della temperatura di saturazione del vapore negli stessi gas $T_{sat, \text{vapore, gas HRSG}}$, perciò il vapore contenuto in questi gas non può condensare e il pericolo della condensa acida allo scarico della caldaia a recupero è scongiurato.

5 Impianto Ibrido

Lo schema tecnico dell'impianto ibrido è mostrato in figura 67.

Esso è costituito dal sistema DIR-MCFC (SISTEMA MCFC) con il suo sistema di ricircolo, alimentazione e scarico (SISTEMA DI RICIRCOLO-ALIMENTAZIONE E SCARICO), dall'impianto con turbina a gas (IMPIANTO A GAS) e dalla caldaia a recupero (SISTEMA DI RECUPERO TERMICO) per la produzione del vapore necessario al sistema con celle a combustibile e del vapore utilizzabile da una generica utenza.

La potenza termica prodotta dall'impianto ibrido $P_{t, HRSG}$ è calcolata con l'equazione (5.1):

$$P_{t, HRSG} = G_{out, \text{vapore, HRSG}} \cdot (h_{in, \text{vapore, user}} - h_{out, \text{vapore, user}}) \quad (5.1)$$

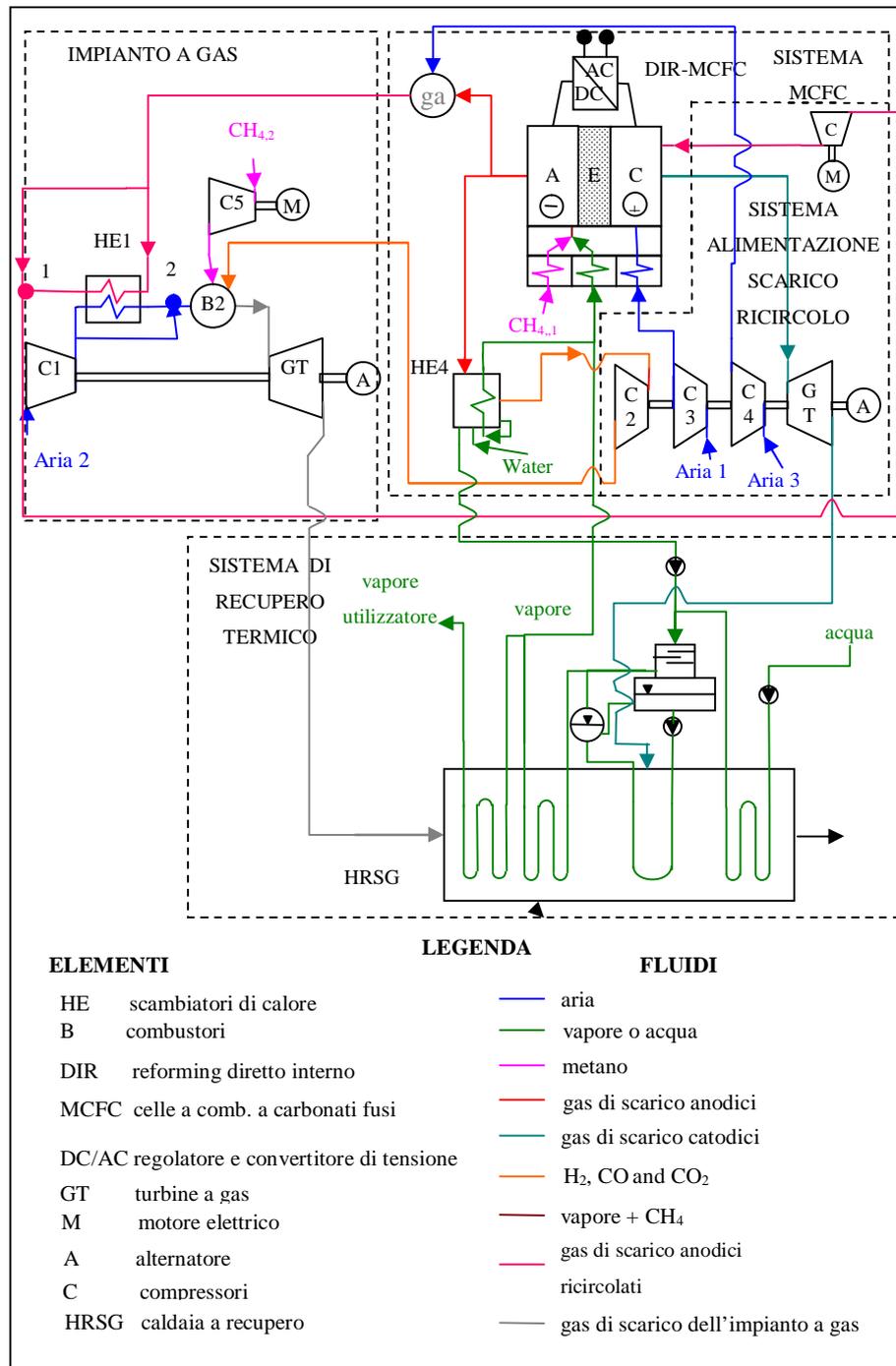


Figura 67: Schema tecnico dell'impianto ibrido

Per l'impianto ibrido si definiscono i parametri di efficienza riportati in (5.2):

$$\begin{aligned}
 h_{el, \text{impianto ibrido}} &= \frac{P_{el, \text{netta, impianto ibrido}}}{G_{CH_4, \text{impianto}} \cdot LHV_{CH_4} + G_{CH_4, \text{sistema}} \cdot LHV_{CH_4}} \\
 h_{t, \text{impianto ibrido}} &= \frac{P_{t, \text{impianto ibrido}}}{G_{CH_4, \text{impianto}} \cdot LHV_{CH_4} + G_{CH_4, \text{sistema}} \cdot LHV_{CH_4}} \\
 h_{I, \text{impianto ibrido}} &= \frac{P_{el, \text{netta, impianto ibrido}} + m \cdot P_{t, \text{HRSG}}}{G_{CH_4, \text{impianto}} \cdot LHV_{CH_4} + G_{CH_4, \text{sistema}} \cdot LHV_{CH_4}}
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

Si suppone che l'utenza utilizzi il vapore alla pressione ed alla temperatura di uscita dalla caldaia a recupero e lo scarichi sottoforma di acqua liquida alla pressione atmosferica ed alla temperatura di 80 °C.

6 Analisi dei risultati

Nella tabella 37 sono riportati i dati di output dell'impianto ibrido per le sei configurazioni del sistema DIR-MCFC.

La massima efficienza elettrica dell'impianto ibrido si realizza per $T_{in, \text{gasCO}_2, \text{PHE4}}$ uguale a 820 K e per $\lambda_{B1, \text{MCFC}}$ uguale a $\lambda_{B1, \text{max, eff, pp}}$, ossia per lo stesso punto in cui si realizza la massima efficienza del sistema DIR-MCFC completo del suo sistema di ricircolo-alimentazione e scarico.

La massima efficienza elettrica di tale impianto ibrido è leggermente inferiore a quella raggiunta da un impianto a ciclo combinato ad un livello di pressione ed è raggiunta senza l'utilizzo di alcuna turbina a vapore.

La massima efficienza di primo principio dell'impianto ibrido si realizza per $T_{in, \text{gasCO}_2, \text{PHE4}}$ uguale a 820 K e per $\lambda_{B1, \text{MCFC}}$ uguale a $\lambda_{B1, \text{max, eff, pp}}$.

Tabella 37: Dati di output per l'impianto ibrido per le sei configurazioni del Sistema DIR-MCFC

	Unità di misura	Valore		Valore		Valore	
$T_{in, gasCO_2, cat}$	K	820		870		920	
$l_{BI, MCFC}$	-	8	7.25	2.5	3.5	1.6	2.5
Output	Unità di misura	Valore	Valore	Valore	Valore	Valore	Valore
$P_{el, impianto ibrido}$	MW	12.15915	12.52835	12.33884	12.35309	12.3425	12.37361
$G_{in, CH_4, impianto a gas}$	kg/s	0.16284	0.16293	0.16206	0.16404	0.16206	0.163395
$G_{CH_4, sistema MCFC}$	kg/s	0.346263	0.346454	0.344604	0.348815	0.344604	0.347443
$G_{CH_4, impianto ibrido}$	kg/s	0.509103	0.509384	0.506664	0.512855	0.506664	0.510838
$h_{el, impianto ibrido}$	-	0.477574	0.491803	0.486964	0.481642	0.487109	0.484346
$G_{out, vapore, HRSG}$	kg/s	1.6473	1.88	1.7008	1.7401	1.6966	1.7415
$P_t, impianto ibrido$	MW	5.355405	6.103725	5.521554	5.65039	5.508066	5.654361
$h_t, impianto ibrido$	-	0.210344	0.239603	0.217913	0.220306	0.217381	0.221332
$h_I, impianto ibrido$	-	0.566339	0.592916	0.578924	0.574612	0.578844	0.577748
$g_{CH_4, impianto ibrido}$	g/kWh	150.7318	146.3708	147.8252	149.4587	147.7814	148.6242
$g_{CO_2, impianto ibrido}$	g/kWh	417.0194	405.7934	407.9703	404.2939	407.8784	410.8099

Alcuni dei risultati della tabella sono mostrati nei grafici delle figure 68, 69 e 70.

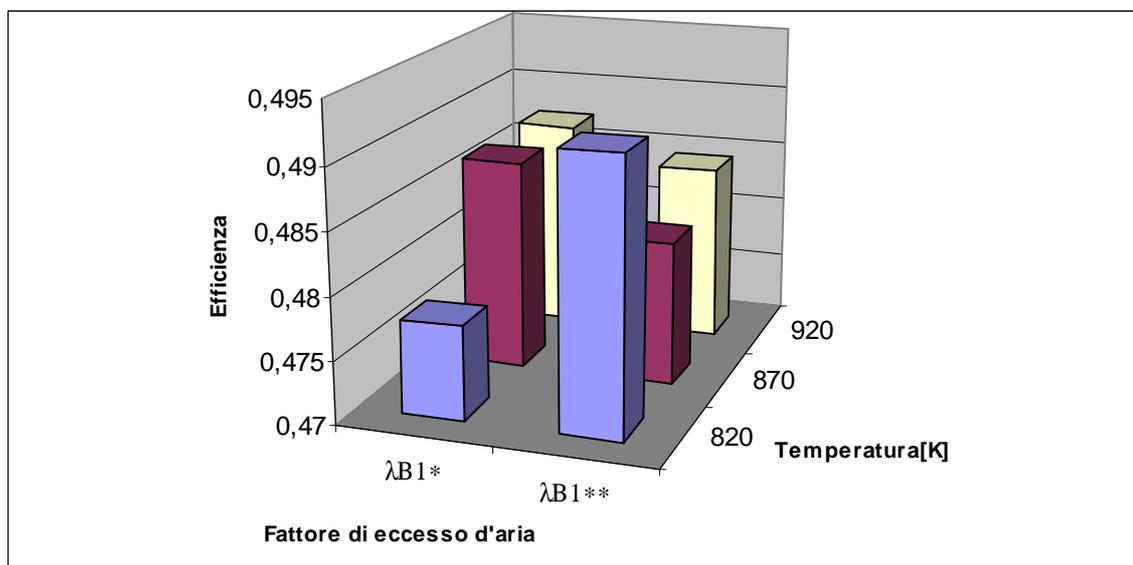


Figura 68: Efficienza elettrica dell'impianto ibrido ($l_{BI^*}=l_{BI,max,eff,el,cella}$; $l_{BI^{}}=l_{BI,max,eff,pp}$)**

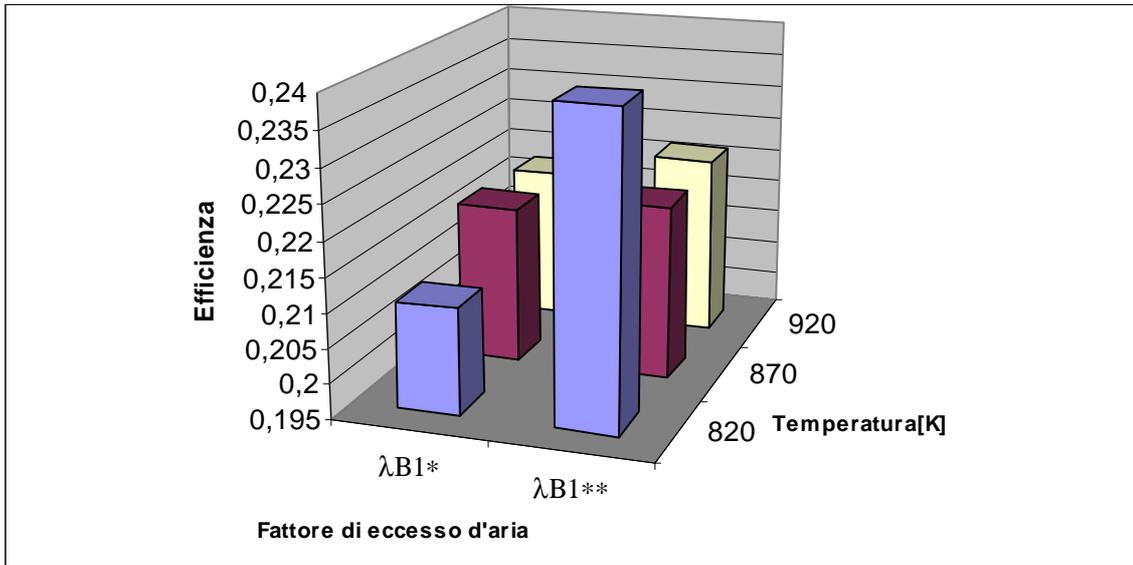


Figura 69: Efficienza termica dell'impianto ibrido ($l_{B1^*} = l_{B1,max,eff,el,cella}$; $l_{B1^{**}} = l_{B1,max,eff,pp}$)

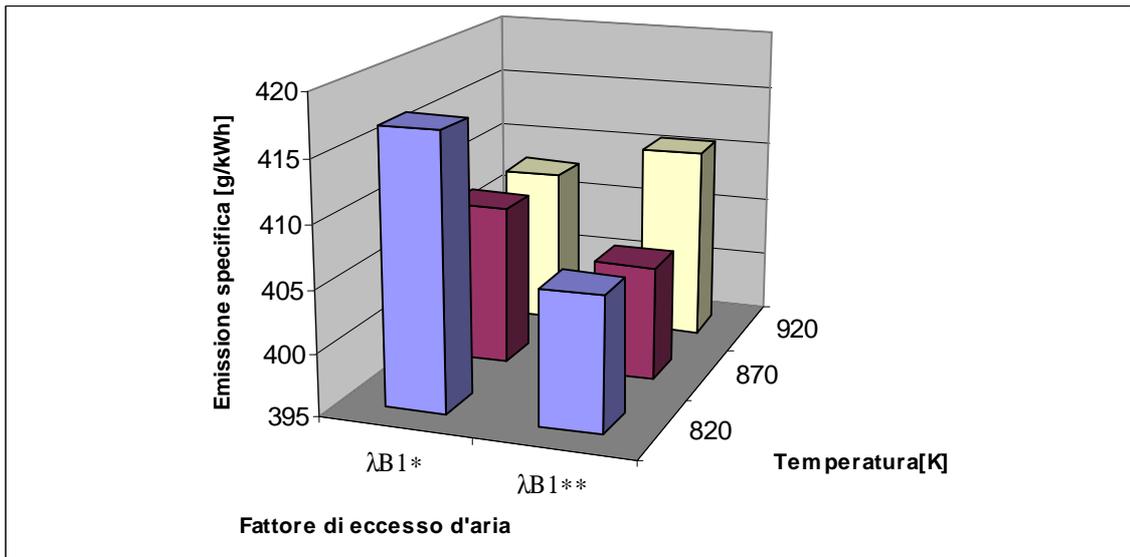


Figura 70: Emissioni specifiche di CO₂ dell'impianto ibrido ($l_{B1^*} = l_{B1,max,eff,el,cella}$; $l_{B1^{**}} = l_{B1,max,eff,pp}$)

CAPITOLO 6: IMPIANTO IBRIDO DI PICCOLA TAGLIA PER LA PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA CON SEPARAZIONE DELLA CO₂

1 Premessa

Nella figura 71 è riportato lo schema a blocchi, che riassume gli argomenti trattati in questo capitolo.

In letteratura sono stati studiati alcuni impianti ibridi con MCFC di piccola, media e grande taglia [6.1-6.5], sono stati studiati alcuni impianti ibridi con microturbine a gas [6.6-6.8] con particolare attenzione ad un suo componente ossia il rigeneratore [6.9-6.11]. Inoltre sono stati prodotti anche altri modelli di simulazione per le MCFC [6.12-6.18].

In questo capitolo è analizzato un impianto ibrido di piccola taglia per la produzione di energia elettrica con separazione della CO₂ prodotta.

L'impianto ibrido è costituito da un sistema DIR-MCFC alimentato a metano, da un impianto con microturbina a gas e da una caldaia a recupero con separazione della CO₂ per la produzione del vapore necessario al sistema DIR-MCFC.

L'impianto ibrido scarica anche una piccola portata di vapore, che può essere utilizzati per servizi interni di centrale.

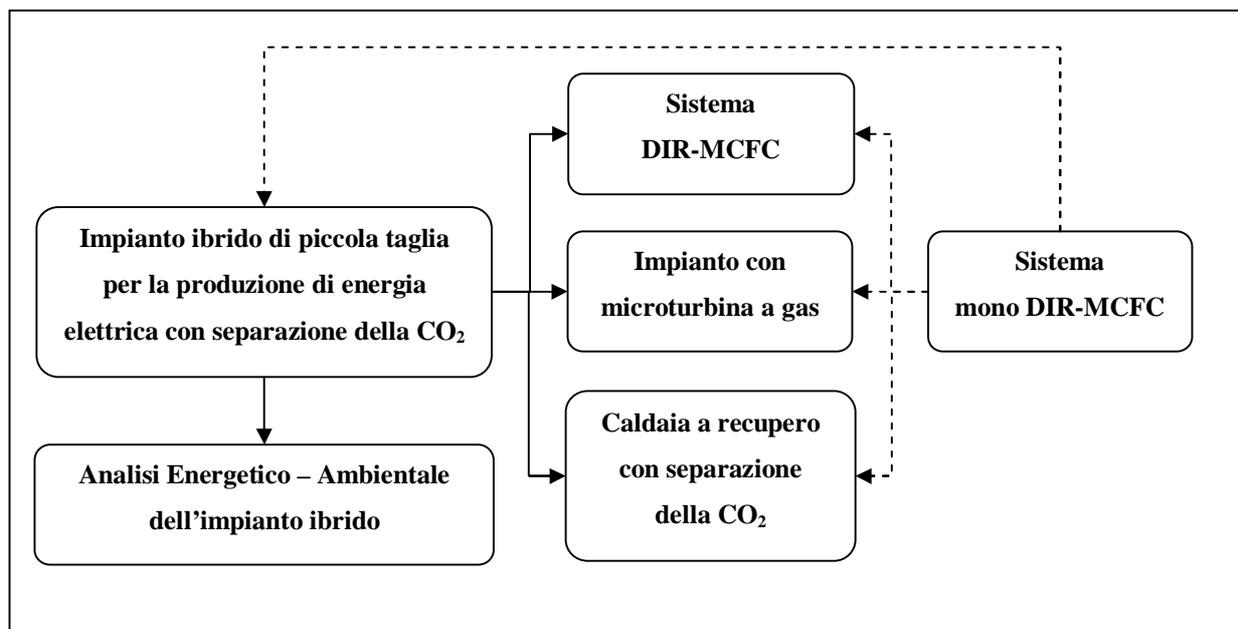


Figura 71: Argomenti trattati nel capitolo 6

A partire dall'impianto ibrido di partenza è stato definito un sistema mono DIR-MCFC con la quale sono stati selezionati e ottimizzati alcuni parametri di funzionamento della DIR-MCFC nell'impianto ibrido.

Per la simulazione del sistema mono DIR-MCFC è stato utilizzato il modello di simulazione zero dimensionale della DIR-MCFC formulato, implementato in linguaggio Matlab e validato nel capitolo 2.

Per i valori dei parametri selezionati ottimali per il sistema mono DIR-MCFC sono state valutate le prestazioni dell'impianto con micro turbina a gas.

Infine è stata effettuata un'analisi energetico – ambientale dell'intero impianto ibrido.

2 Sistema DIR-MCFC

Il sistema DIR-MCFC è costituito solo dal gruppo Celle a Combustibile.

Poiché le celle operano ad una pressione di poco superiore a quella atmosferica è trascurato l'effetto del sistema di ricircolo, alimentazione e scarico.

Anche per dimensionare il sistema DIR-MCFC alimentato a metano è stato definito un sistema mono DIR-MCFC, che tiene conto del successivo accoppiamento del sistema con l'impianto a gas nell'impianto ibrido.

Rispetto ai sistemi DIR-MCFC precedenti, i catodi delle DIR-MCFC sono alimentate con aria in eccesso di ossigeno ed i gas anodici non riciccolati sono ossidati in un combustore (B2) insieme ad aria ricca di ossigeno e non ad aria secca.

I gas di scarico anodici combusti con aria ricca di ossigeno sono molto concentrati in CO₂ ed i gas di scarico catodici contengono una quantità di CO₂, che dipende dal rapporto $(F_{CO_2})/(F_{CO_2})_{min}$.

Questo sistema DIR-MCFC alimentato a metano produce due flussi: uno povero di CO₂ (gas di scarico catodici) ed uno molto concentrato in CO₂ (gas di scarico anodici combusti non riciccolati).

Questa volta il sistema DIR-MCFC alimentato a metano è stato utilizzato per valutare l'effetto del rapporto $(F_{CO_2})/(F_{CO_2})_{min}$ sulle prestazioni del sistema con DIR-MCFC alimentate a metano e sull'impianto a gas 3 ad esso accoppiato nell'impianto ibrido 3 e per dimensionare il sistema stesso.

3 Sistema mono DIR-MCFC

Il sistema mono DIR-MCFC, che simula il comportamento della MCFC nell'impianto ibrido, è mostrato in figura 72.

I preriscaldatori PHE1 e PHE2 servono a preriscaldare il metano e il vapore, prima che entrino nell'anodo della cella. Il vapore necessario alle MCFC è inviato all'anodo ad una temperatura prossima alla temperatura di esercizio delle MCFC scongiurando il fenomeno di solidificazione dei carbonati fusi nella zona di ingresso anodico.

Una parte dei gas di scarico anodici sono ossidati con aria secca e metano ($G_{CH_4,2}$) nel bruciatore B1, innanzitutto per produrre l'aliquota di CO₂ da inviare al catodo, in eccesso rispetto a quella strettamente necessaria, ed inoltre al fine di uniformare le temperature dei gas di scarico di tale bruciatore e del bruciatore B2.

I gas combustibili allo scarico del bruciatore B1 sono raffreddati nello scambiatore di calore HE3 e poi ricircolati al catodo alla temperatura $T_{in,gasCO_2,cat}$ pari alla temperatura di esercizio della cella.

Il preriscaldatore PHE3 serve a preriscaldare l'aria, prima che entri nel catodo della cella.

In questo articolo il catodo della cella è alimentato con aria in eccesso di ossigeno che consente un aumento della concentrazione di CO₂ nei gas in ingresso al catodo e quindi ne migliora le prestazioni.

E' appena il caso di sottolineare che la concentrazione di CO₂ nei gas in ingresso al catodo deve essere tenuta sotto controllo per rallentare il fenomeno di dissoluzione del catodo della Fuel Cell.

In questo articolo la restante parte dei gas di scarico anodici è ossidata nel bruciatore B2 con aria ricca di ossigeno. Con questa combustione si ottengono gas di scarico, costituiti quasi esclusivamente da anidride carbonica e vapore acqueo, ad elevata temperatura.

L'energia termica dei gas combustibili allo scarico del bruciatore B2 è recuperata raffreddando tali gas fino alla temperatura di uscita dal sistema MCFC, nello scambiatori di calore HE4. Anche i gas di scarico catodici sono raffreddati fino alla temperatura di uscita dal sistema MCFC nello scambiatori di calore HE5.

I parametri, del sistema MCFC, analizzati sono i fattori di eccesso d'aria dei due bruciatori, $I_{B1,MCFC}$

e $I_{B2,MCFC}$ ed i rapporti $\frac{(F_{CO_2})}{(F_{CO_2})_{min}}$, $\frac{(F_{O_2})}{(F_{O_2})_{min}}$ tra le portate molari di CO₂ ed O₂ effettivamente inviate

al catodo e quelle strettamente sufficienti a rigenerare nel catodo gli ioni CO₃⁻ necessari alla cella.

Come è possibile notare dalla figura 1, il fattore di eccesso d'aria $I_{B2,MCFC}$ non influenza la condizione di equilibrio termico della Fuel Cell, mentre tale condizione è invece influenzata dal fattore di eccesso d'aria $I_{B1,MCFC}$.

La Fuel Cell è in equilibrio termico con l'ambiente esterno alla sua temperatura di funzionamento quando la densità di potenza termica entrante nella Fuel Cell è uguale a quella uscente dalla Fuel Cell, come esplicitato nel lavoro sottomesso di cui sopra.

Riducendo i rapporti $\frac{(F_{CO_2})}{(F_{CO_2})_{\min}}$, $\frac{(F_{O_2})}{(F_{O_2})_{\min}}$, le quantità di O₂ e di CO₂ nei gas di scarico catodici diminuiscono ed aumenta la concentrazione di CO₂ nei gas di scarico anodici in ingresso al bruciatore B2.

In questo sistema i gas combustibili allo scarico del bruciatore B2 contengono fondamentalmente il surplus della CO₂, prodotta dal sistema MCFC, ed il vapore acqueo.

Il raffreddamento di tale corrente fino alla temperatura di condensazione del vapore acqueo produce una corrente di CO₂ quasi pura, che può essere immagazzinata e stoccata per poi essere utilizzata in eventuali altri processi produttivi.

Nota che sia la temperatura di ingresso dei gas anodici combustibili riciclati al catodo $T_{in,gasCO_2,cat}$ si possono quindi determinare i valori ottimali dei parametri $I_{BI,MCFC}$ e dei rapporti $\frac{(F_{CO_2})}{(F_{CO_2})_{\min}}$ ed

$\frac{(F_{O_2})}{(F_{O_2})_{\min}}$ per il sistema.

A tal proposito sono stati definiti per il sistema MCFC i parametri di efficienza nella condizione di equilibrio termico in Eq. (6.1):

$$h_{el,MCFC} = \frac{P_{el,MCFC}}{G_{CH_{4,1}} \cdot LHV_{CH_4}} \quad (6.1)$$

$$h_{I,MCFC} = \frac{P_{el,MCFC} + m \cdot (P_{th,rec,HE3} + P_{th,rec,HE4} + P_{th,rec,HE5})}{(G_{CH_{4,1}} + G_{CH_{4,2}}) \cdot LHV_{CH_4}}$$

con i quali individuare i parametri ottimali prima definiti.

Il primo rendimento rappresenta l'efficienza elettrica della Fuel Cell, mentre il secondo rappresenta l'efficienza di primo principio del sistema MCFC.

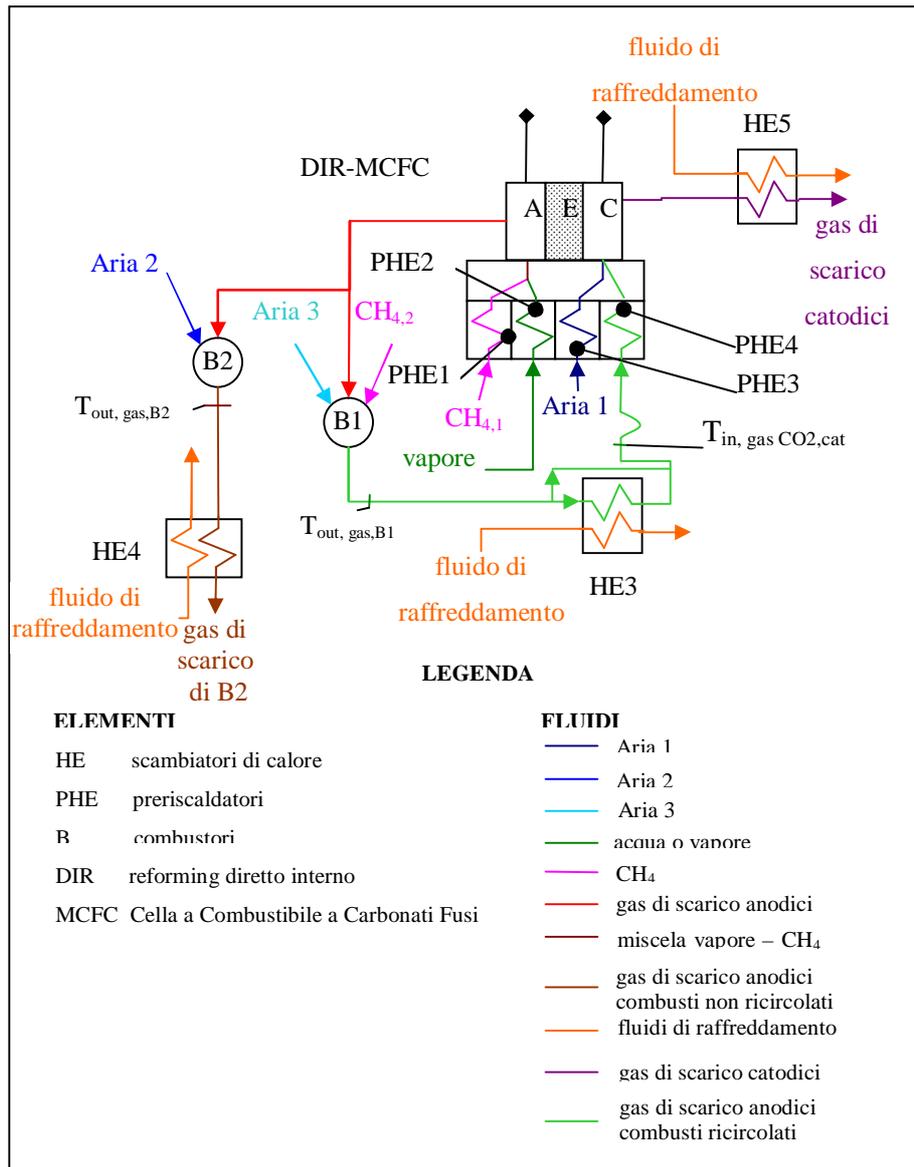


Figura 72: Schema tecnico del sistema mono DIR-MCFC

Il parametro m rappresenta il rapporto tra l'efficienza elettrica e quella termica di riferimento, definite dall'Autorità per l'Energia Elettrica ed il Gas, pari a 0.422.

Nei prossimi paragrafi sarà effettuata l'analisi energetica del sistema mono DIR-MCFC utilizzato per il dimensionamento del sistema DIR-MCFC.

Anche in questo caso il sistema mono DIR-MCFC è stato modellato ed implementato in linguaggio Matlab.

3.1.1 Analisi energetica

Il sistema MCFC, simulato tramite un codice di calcolo ad hoc, è stato utilizzato per determinare le migliori condizioni di funzionamento della cella nello stesso sistema. Nella tabella 38 sono riportati i dati di input al codice di calcolo denominato “Sistema_MCFC” per il set di prove effettuato con una portata massica di metano entrante nel bruciatore B1, $G_{CH_4,2,B1}$ uguale a 0.4E-5 kg/s.

Dopo una significativa campagna di simulazione il campo di indagine è stato ridotto a quattro valori del fattore di eccesso d’aria del bruciatore B1, $I_{BI,MCFC}$, nell’intervallo tra 1.1 e 2.6, per ogni valore dei rapporti $(F_{CO_2})/(F_{CO_2})_{min}$ e $(F_{O_2})/(F_{O_2})_{min}$ uguali ad 1.1 e ad 1.2.

Se i parametri $\frac{(F_{CO_2})}{(F_{CO_2})_{min}}$ ed $\frac{(F_{O_2})}{(F_{O_2})_{min}}$ fossero fissati pari ad 1, i gas di scarico catodici non

conterrebbero né ossigeno né anidride carbonica e tutta l’anidride carbonica, comunque prodotta in più dalla cella, si ritroverebbe nei gas di scarico anodici non riciccolati.

Per il buon funzionamento della cella conviene mantenere questi rapporti di poco sopra il valore unitario.

Se si aumenta il valore di un rapporto conviene aumentare anche quello dell’altro per evitare l’eccesso di un reagente di cella seguito dal difetto di un altro reagente di cella. Si è scelto perciò di mantenere questi due rapporti sopra il valore unitario ed uguali tra di loro.

Nel grafico di figura 73 è rappresentato l’andamento della densità di corrente di equilibrio termico del sistema MCFC al variare di $I_{BI,MCFC}$ per $(F_{CO_2})/(F_{CO_2})_{min}$ e $(F_{O_2})/(F_{O_2})_{min}$ uguali a 1.2.

La densità di corrente di equilibrio, già definita nel lavoro sottomesso di cui sopra, è la densità di corrente per la quale la Fuel Cell è nella condizione di equilibrio termico.

Nello stesso grafico sono riportati gli andamenti delle densità di corrente per le quali si realizzano la massima efficienza elettrica della Fuel Cell e la massima efficienza di primo principio del sistema MCFC al variare del fattore di eccesso d’aria del bruciatore di ricircolo (B1) $I_{BI,MCFC}$.

Come si può notare i valori di $I_{BI,MCFC}$ per i quali la densità di corrente di equilibrio della cella eguaglia la densità di corrente per la quale si realizza la massima efficienza elettrica della Fuel Cell $I_{BI,MCFC,1}$ e la densità di corrente della Fuel Cell per la quale si realizza la massima efficienza di primo principio del sistema $I_{BI,MCFC,1}$ sono molto vicine tra loro e prossime al valore 1.3.

Tabella 38: Inputs al codice di calcolo Sistema_MCFC

	Unità di misura	Valore		Unità di misura	Valore
$G_{CH4,1, MCFC}$	kg s ⁻¹	3.19E-5	T_{cell}	K	920
$G_{CH4,2, B1}$	kg s ⁻¹	0.4E-5	$(F_{CO2})/(F_{CO2})_{min}$	-	1.1,1.2
$T_{in, CH4,1, an, MCFC}$	K	323.15	$(F_{O2})/(F_{O2})_{min}$	-	1.1,1.2
$T_{in, CH4,2, B2}$	K	323.15	$f_{Aria1} =$ [$f_{CO_2}, f_{H_2O},$ f_{O_2}, f_{N_2}, f_{Ar}]	-	[0.0005, 0, 0.3203, 0.6634, 0.0158]
$T_{in, vapore, an, MCFC}$	K	900	$f_{Aria2} =$ [$f_{CO_2}, f_{H_2O},$ f_{O_2}, f_{N_2}, f_{Ar}]	-	[0.0015, 0, 0.9516, 0, 0.0469]
$T_{in, gasCO2, cat}$	K	920	$f_{Aria3} =$ [$f_{CO_2}, f_{H_2O},$ f_{O_2}, f_{N_2}, f_{Ar}]	-	[0.0003, 0, 0.2095, 0.7809, 0.0093]
$I_{B1, MCFC}$	-	1.1,1.6, 2.1,2.6	$h_{t, B1, B2, MCFC}$	-	0.98
$I_{B2, MCFC}$	-	1.1	$h_{t,PHE1, PHE2, PHE3, PHE4, MCFC}$	-	0.99
S/C	-	2	$h_{DC/AC}$	-	0.98
p_{cell}	atm	1.062	T_{cell}	K	920

Nei grafici delle figure 74 e 75 sono rappresentati gli andamenti dell'efficienza elettrica all'equilibrio termico e massima della Fuel Cell e gli andamenti dell'efficienza di primo principio all'equilibrio termico e massima del sistema MCFC al variare del fattore di eccesso d'aria del bruciatore di ricircolo (B1) $I_{B1,MCFC}$.

In corrispondenza del valore di $I_{BI,MCFC}$ uguale ad 1.3 non si realizzano la massima efficienza elettrica all'equilibrio termico della Fuel Cell e di primo principio del sistema MCFC perché entrambe diminuiscono con l'aumentare di $I_{BI,MCFC}$. Il valore di $I_{BI,MCFC}$ per il quale si realizzano la massima efficienza elettrica all'equilibrio termico della Fuel Cell e di primo principio del sistema MCFC è prossimo ad 1 ma per avere una combustione completa è utile scegliere un valore maggiore dell'unità.

Tali grafici sono stati ottenuti anche per $(F_{CO2})/(F_{CO2})_{min}$ e $(F_{O2})/(F_{O2})_{min}$ uguali a 1.1 ed il loro andamento è simile al caso in cui tali rapporti sono uguali ad 1.1.

In questo lavoro $I_{BI,MCFC}$ è stato scelto pari ad 1.2 per ottenere una buona efficienza elettrica e di primo principio all'equilibrio termico e per far in modo che non arrivino incombusti al catodo sia per $(F_{CO2})/(F_{CO2})_{min}$ e $(F_{O2})/(F_{O2})_{min}$ uguale ad 1.1 che per gli stessi rapporti uguali ad 1.2.

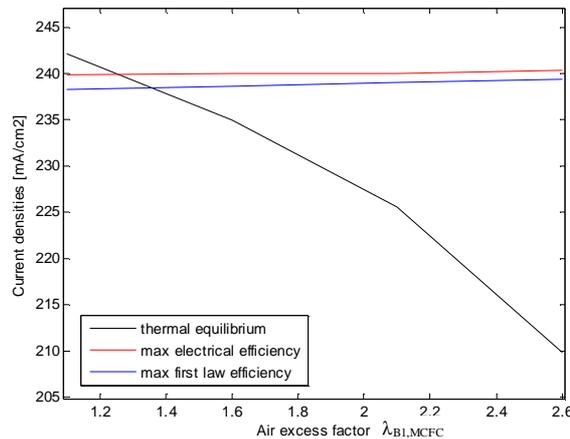


Figura 73: Densità di corrente di equilibrio del sistema MCFC al variare di $I_{BI,MCFC}$ per $(F_{CO2})/(F_{CO2})_{min} = (F_{O2})/(F_{O2})_{min} = 1.2$

Scelto il valore di $I_{BI,MCFC}$ pari ad 1.2 sono state fatte due prove con il codice di calcolo valido per la Fuel Cell per $(F_{CO2})/(F_{CO2})_{min}$ e $(F_{O2})/(F_{O2})_{min}$ uguali ad 1.1 ed 1.2.

Al codice di calcolo valido per la Fuel Cell sono stati forniti i dati di input per la cella, introdotti nel codice di calcolo Sistema MCFC ed in una prova i rapporti $(F_{CO2})/(F_{CO2})_{min}$ e $(F_{O2})/(F_{O2})_{min}$ sono stati posti uguali ad 1.1 mentre nell'altra prova il valore di prova i rapporti $(F_{CO2})/(F_{CO2})_{min}$ e $(F_{O2})/(F_{O2})_{min}$ sono stati posti uguali ad 1.2.

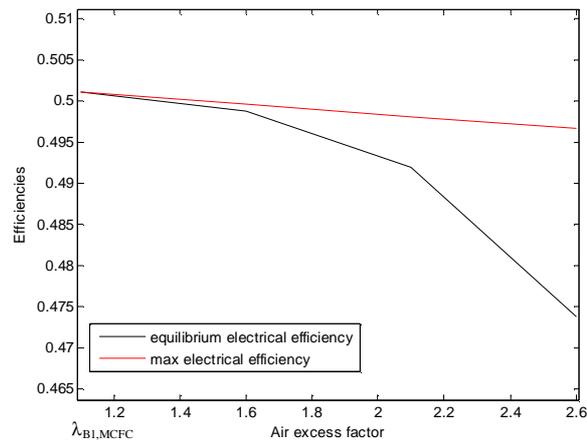


Figura 74: Efficienza elettrica del sistema MCFC al variare di $I_{B1,MCFC}$ per $(F_{CO2})/(F_{CO2})_{min} = (F_{O2})/(F_{O2})_{min} = 1.2$

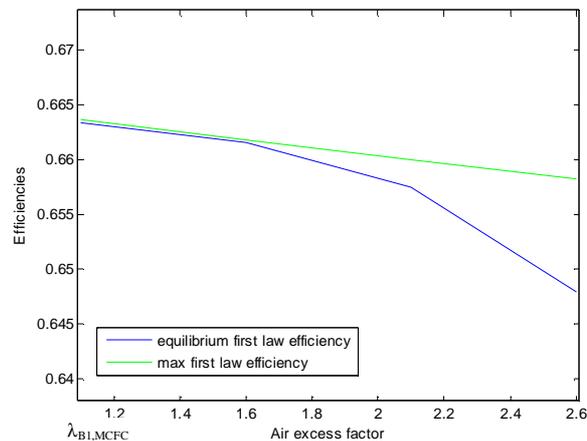


Figura 75: Efficienza di primo principio del sistema MCFC al variare di $I_{B1,MCFC}$ per $(F_{CO2})/(F_{CO2})_{min} = (F_{O2})/(F_{O2})_{min} = 1.2$

Nella figura 76 è riportata la composizione dei gas di scarico anodici della cella al variare della densità di corrente di funzionamento per $(F_{CO2})/(F_{CO2})_{min}$ e $(F_{O2})/(F_{O2})_{min}$ uguali a 1.1. A densità di funzionamento tipiche per una MCFC i gas di scarico anodici sono costituiti essenzialmente da CO₂ e vapore acqueo.

Anche se tali gas sono combusti con aria secca e metano nel bruciatore B1 la concentrazione di CO₂ assume un valore tale da non compromettere le prestazioni elettriche della cella e da rallentare il fenomeno di dissoluzione catodica.

Poiché $I_{B1,MCFC}$ è pari ad 1.2, un valore molto prossimo ad 1, i gas di scarico del bruciatore B1 non contengono abbastanza O₂ per soddisfare la richiesta del catodo della Fuel Cell, perciò è necessario alimentare il catodo con un gas contenente O₂.

Alimentando il catodo con aria ricca di ossigeno e non aria tradizionale si aumenta la concentrazione prima di CO₂ e poi di O₂ nella miscela complessivamente entrante nel catodo e si riduce la potenza termica necessaria al suo preriscaldamento.

Nel grafico di figura 77 è riportata la composizione della miscela gassosa in ingresso al catodo al variare della densità di corrente di funzionamento di cella ed alla densità di corrente di equilibrio termico della Fuel Cell per $(F_{CO2})/(F_{CO2})_{min}$ e $(F_{O2})/(F_{O2})_{min}$ uguali a 1.1.

Come si può notare all'equilibrio termico della Fuel Cell le concentrazioni di CO₂ ed O₂ sono abbastanza elevate, dell'ordine dello 0.2 e 0.1, da non ridurre l'efficienza elettrica della Fuel Cell e non tanto elevate da accelerare il fenomeno di dissoluzione catodica.

I gas di scarico anodici combusti sono una corrente altamente concentrata in CO₂, che è resa disponibile per il catodo della cella senza l'utilizzo di sorgenti esterne di CO₂.

La cella Fuel Cell consuma la CO₂, che gli necessita, ed i gas di scarico catodici sono tanto più poveri di CO₂ quanto minori sono i rapporti $(F_{CO2})/(F_{CO2})_{min}$ ed $(F_{O2})/(F_{O2})_{min}$.

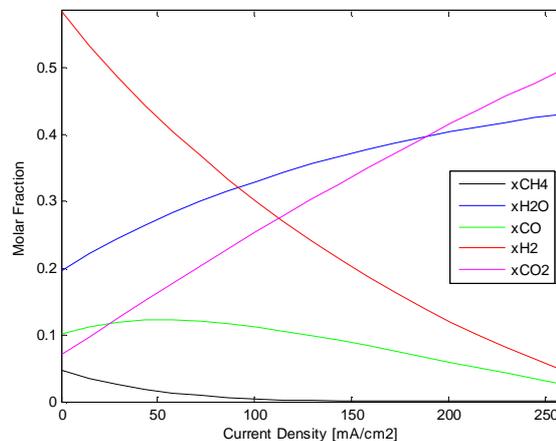


Figura 76: Composizione dei gas di scarico anodici al variare della densità di corrente di cella per $(F_{CO2})/(F_{CO2})_{min}=(F_{O2})/(F_{O2})_{min}=1.1$

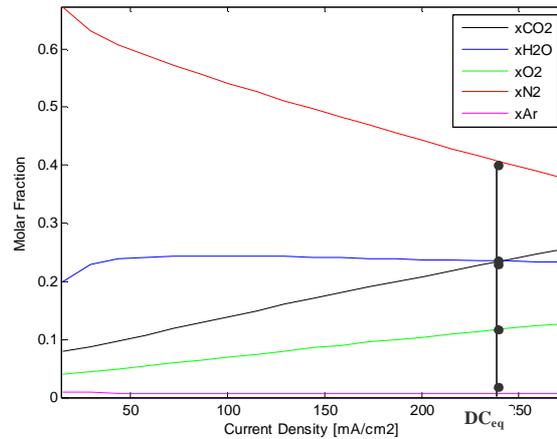


Figura 77: Composizione della miscela di aria e gas contenente CO₂ in ingresso al catodo in funzione della densità di corrente di cella per $(F_{CO_2})/(F_{CO_2})_{min}=(F_{O_2})/(F_{O_2})_{min}=1.1$

Nella figura 78 è riportata la composizione dei gas di scarico anodici della cella al variare della densità di corrente di funzionamento per $(F_{CO_2})/(F_{CO_2})_{min}$ e $(F_{O_2})/(F_{O_2})_{min}$ uguali a 1.1. Alla densità di corrente di equilibrio termico della Fuel Cell di circa 240 mA/cm² i gas di scarico anodici sono costituiti fondamentalmente da CO₂ e vapore acqueo.

Nella figura 8 è riportato l'andamento della temperatura di scarico dei gas dal bruciatore B2 al variare della densità di corrente di funzionamento per $(F_{CO_2})/(F_{CO_2})_{min}$ e $(F_{O_2})/(F_{O_2})_{min}$ uguali a 1.1. Come si nota alla densità di corrente di equilibrio termico del sistema la temperatura di tali gas è già abbastanza elevata (1344 K) da non richiedere la combustione di metano ausiliario.

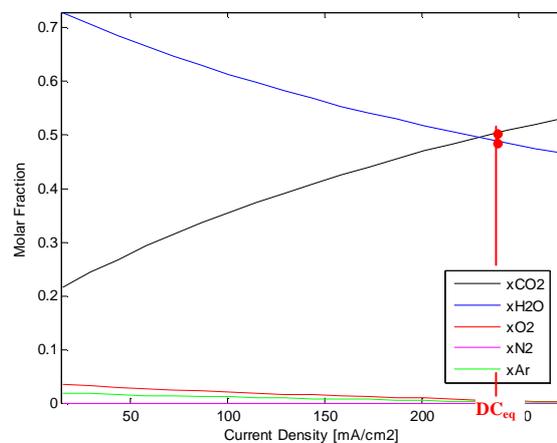


Figura 78: Composizione dei gas di scarico anodici combusto non riciccolati al catodo in funzione della densità di corrente di cella per $T_{in,gasCO_2,cat}=920$ K ed $(F_{CO_2})/(F_{CO_2})_{min}=(F_{O_2})/(F_{O_2})_{min}=1.1$

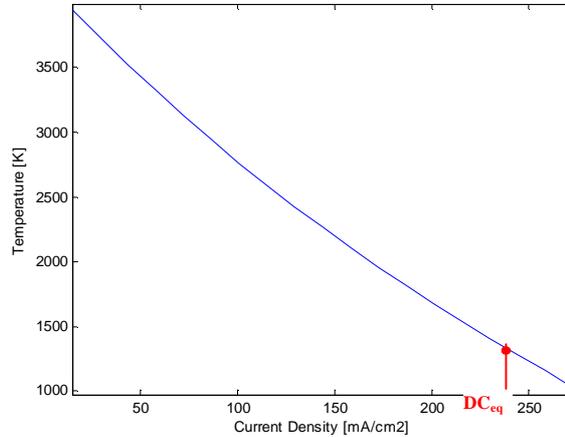


Figura 79: Andamento della temperatura di scarico dei gas anodici non riciccolati dal bruciatore B2 al variare della densità di corrente di cella per $(F_{CO_2})/(F_{CO_2})_{min}=(F_{O_2})/(F_{O_2})_{min}=1.1$

4 Dimensionamento del Sistema MCFC

Nella fase di dimensionamento del sistema MCFC sono stati determinati la potenza elettrica netta del sistema ed il numero di celle di cui è costituito il sistema per i due valori di $(F_{CO_2})/(F_{CO_2})_{min}$ o di $(F_{O_2})/(F_{O_2})_{min}$.

Nella tabella 3 sono riportate le portate massiche fondamentali del sistema con MCFC nei due casi. Come si nota, riducendo i rapporti $(F_{CO_2})/(F_{CO_2})_{min}$ e $(F_{O_2})/(F_{O_2})_{min}$, si riduce la potenzialità del sistema con MCFC.

L'efficienza elettrica netta del sistema MCFC $h_{el, net, MCFC system}$ non coincide con l'efficienza della singola Fuel Cell $h_{el, MCFC}$, poiché l'efficienza elettrica di tale sistema MCFC tiene conto della portata massica di metano $G_{CH_4,2}$ combusta insieme ai gas anodici riciccolati nel bruciatore B1 con aria secca.

Il sistema con MCFC con l'efficienza elettrica netta più elevata è quello per $(F_{CO_2})/(F_{CO_2})_{min}$ ed $(F_{O_2})/(F_{O_2})_{min}$ uguali ad 1.2, però la differenza tra le due efficienze è molto ridotta.

Per produrre l'aria ricca di ossigeno necessaria al bruciatore B2, $G_{Air2, MCFC system}$ per produrre il gas ad elevata concentrazione di CO₂, che contiene il surplus di CO₂ del sistema MCFC, dobbiamo trattare una portata di aria tradizionale $G_{Aria,Aria2}$, che è quasi un ordine di grandezza inferiore alla portata massica di aria secca richiesta dal bruciatore B1, $G_{Air3, MCFC system}$.

Tabella 39: Dimensionamento del sistema DIR-MCFC per $G_{CH_4,2,B2}=0.4E-5$ kg/s

	Unità di misura	Valore	Valore
$F_{CO_2}/F_{CO_{2min}}=$ $F_{O_2}/F_{O_{2min}}$	-	1.2	1.1
$P_{el, net, sistema MCFC}$	kW	620.91	580.43
N_{cell}	-	793	751
$h_{el, net, sistema MCFC}$	-	0.4362	0.4305
$h_{el, MCFC}$	-	0.5009	0.4944
$G_{CH_4, sistema MCFC}$	kg s ⁻¹	0.02846	0.02696
$G_{out,B1, sistema MCFC}$	kg s ⁻¹	0.5015	0.4393
$G_{out,B2 sistema MCFC}$	kg s ⁻¹	0.04816	0.07516
$G_{Air2, sistema MCFC}$	kg s ⁻¹	0.00265	0.00441
$G_{Aria, Aria2}$	kg s ⁻¹	0.0201	0.0335
$G_{Aria3, sistema MCFC}$	kg s ⁻¹	0.1638	0.1510
$G_{Aria1, sistema MCFC}$	kg s ⁻¹	0.2561	0.2181
$G_{out, cat, sistema MCFC}$	kg s ⁻¹	0.4597	0.3791
$G_{in, vapore, sistema MCFC}$	kg s ⁻¹	0.0569	0.0539

5 Impianto con microturbina a gas

L'impianto con microturbina a gas è mostrato in figura 80.

L'aria all'uscita del compressore C1 è riscaldata prima nel rigeneratore HE1 a spese della stessa aria allo scarico della microturbina e dei gas anodici combusti non riciccolati e poi surriscaldata fino alla temperatura di ingresso in microturbina nello scambiatore HE2 a spese dei gas anodici combusti riciccolati e non riciccolati. Sia il rigeneratore HE1 sia lo scambiatore di calore HE2 sono del tipo a superficie ed i gas rimangono fisicamente separati tra loro.

I gas anodici combusti non riciccolati costituiti da CO₂ e vapore cominciano la fase di raffreddamento nello scambiatore HE2 che continua nel rigeneratore HE1.

L'aria allo scarico del rigeneratore HE1 ed i gas anodici combusti non riciccolati escono dall'impianto alla stessa temperatura.

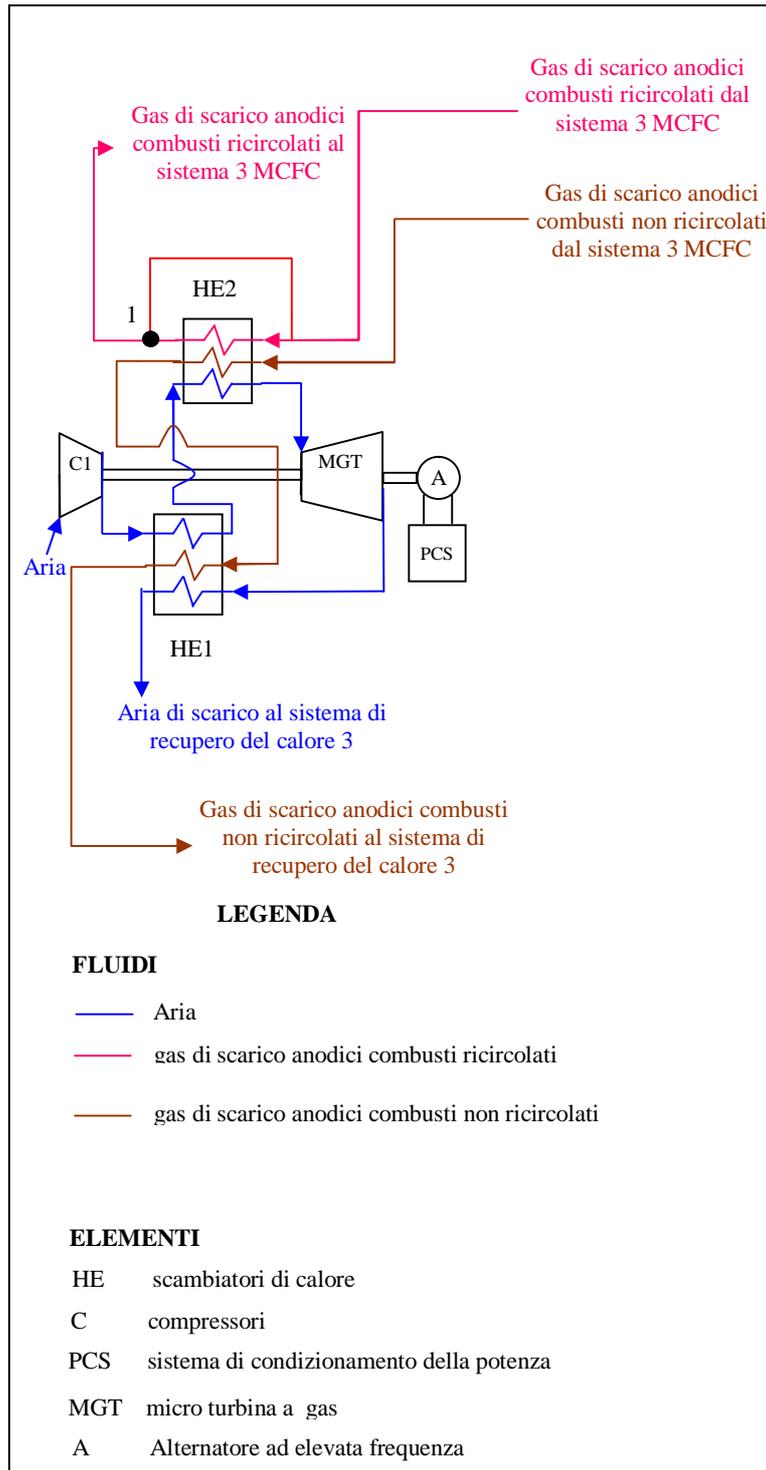


Figura 80: Schema tecnico dell'impianto con microturbina a gas

Per avere uno scambio efficace nello scambiatore HE1 e per mantenere elevata la temperatura di ricircolo dei gas ai catodi delle celle è stato introdotto ad hoc il punto di miscelamento 1 (Fig. 80).

Per l'impianto con turbina a gas 3 descritto si definisce il parametro di efficienza in (6.2):

$$h_{\text{el,impianto}}^{\text{agas}} = \frac{P_{\text{el,netta,impianto}}^{\text{agas}}}{P_{\text{t,aria,HE2}}} \quad (6.2)$$

5.1 Analisi energetica dell'impianto con microturbina a gas

In questo lavoro di tesi di dottorato è stato formulato un modello di simulazione per l'impianto con micro turbina a gas (MTG) e, sulla base del modello di simulazione, è stato implementato in linguaggio Matlab un codice di calcolo denominato MGT (Micro Gas Turbine).

Il codice MGT è stato utilizzato per valutare le prestazioni dell'impianto con micro turbina a gas per le due configurazioni del sistema DIR-MCFC.

Nelle tabelle 40, 41 e 42 sono riportati i parametri di input ed output del codice MGT per l'impianto con MTG.

La potenza elettrica netta dell'impianto con MTG è fissata a 100 kW ed è circa 1/6 delle potenze elettriche delle due configurazioni del sistema DIR-MCFC.

Le migliori prestazioni dell'impianto con MTG in termini di efficienza elettrica si ottengono per $T_{\text{in, gas CO}_2, \text{cat}}$ uguale a 920 K, per $\lambda_{\text{B1,MCFC}}$ uguale a 1.2 e per $(F_{\text{CO}_2})/(F_{\text{CO}_2})_{\text{min}}$ e $(F_{\text{O}_2})/(F_{\text{O}_2})_{\text{min}}$ uguali a 1.2 ma non differiscono molto da quelle della seconda configurazione.

Nella figura 81 è stata valutata la potenza elettrica prodotta dall'impianto con MTG variando il suo rapporto di compressione totale per $T_{\text{in, gas CO}_2, \text{cat}}=920$ K ed $(F_{\text{CO}_2})/(F_{\text{CO}_2})_{\text{min}}$ e $(F_{\text{O}_2})/(F_{\text{O}_2})_{\text{min}}$ uguali ad 1.1.

Come si nota, aumentando il rapporto di compressione oltre quello di progetto, si ottiene una riduzione della potenza elettrica prodotta, poiché a pari energia termica scaricata dal sistema DIR-MCFC, si riduce la temperatura e quindi l'energia termica recuperata dai gas di scarico della microturbina. Questo provoca una riduzione della portata massica di aria circolante nell'impianto con MTG e quindi una riduzione della potenza elettrica prodotta.

Se si riduce il valore del rapporto di compressione sotto a quello di progetto la temperatura di ricircolo supera la temperatura di esercizio delle DIR-MCFC e potrebbe verificarsi un surriscaldamento delle stesse.

Tabella 40: Dati di input al codice MGT per entrambe le configurazioni del sistema DIR-MCFC

	Unità di misura	Valore	Valore
b_{tot}	-	5.43	6.03
$P_{in, aria, impianto a gas}$	atm	1	1
$G_{out, B1, sistema MCFC}$	kg/s	0.5015	0.4393
$f_{out, B1, sistema MCFC} = [f_{CO_2}, f_{H_2O}, f_{O_2}, f_{N_2}, f_{Ar}]$	-	[0.3595, 0.3597, 0.0119, 0.2657, 0.0032]	[0.3503, 0.3551, 0.0125, 0.2788, 0.0033]
$T_{out, B1, sistema MCFC}$	K	1299.1	1324.5
$G_{out, B2, sistema MCFC}$	kg/s	0.04816	0.07516
$f_{out, B2, sistema MCFC} = [f_{CO_2}, f_{H_2O}, f_{O_2}, f_{N_2}, f_{Ar}]$	-	[0.5051, 0.4869, 0.0052, 0, 0.0028]	[0.5023, 0.4893, 0.0055, 0, 0.0030]
$T_{out, B2, sistema MCFC}$	K	1315.6	1344.3

Tabella 41: Dati di input al codice MGT per entrambe le configurazioni del sistema DIR-MCFC

	Unità di misura	Valore
$h_{el, A + PCS}$	-	0.95
$h_{pol, C1}$	-	0.85
$h_{pol, MTG}$	-	0.825
$P_{in, C1}$	-	0.99
$P_{out, aria, MTG}$	atm	1.03
$P_{gas, HE1}$	-	0.985
$P_{aria, HE1}$	-	0.99
$P_{gas, HE2}$	-	0.985
$P_{aria, HE2}$	-	0.99
$h_t, HE1$	-	0.99
$h_t, HE2$	-	0.99
$T_{in, aria, impianto a gas}$	K	288.15

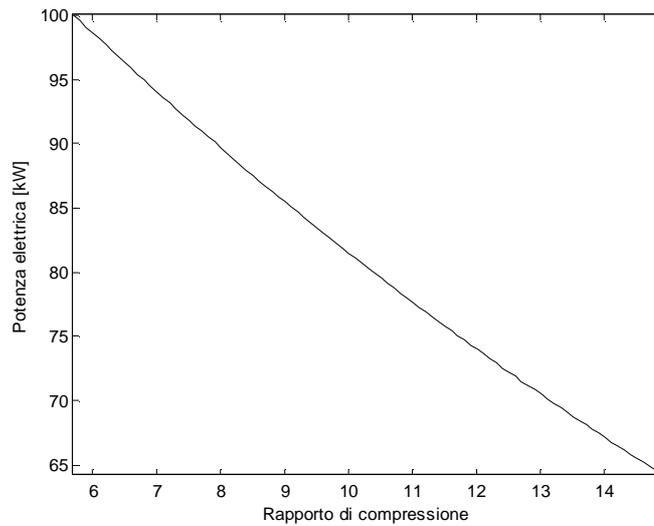


Figura 81: Andamento della potenza elettrica prodotta al variare del rapporto di compressione dell'impianto per $T_{in,gasCO_2,cat}=920\text{ K}$ ed $(F_{CO_2})/(F_{CO_2})_{min}=(F_{O_2})/(F_{O_2})_{min}=1.1$

Tabella 42: Dati di output del codice MGT per entrambe le configurazioni del sistema DIR-MCFC

	Unità di misura	Valore	Valore
$T_{in, aria, MGT}$	K	1280.6	1307.6
$T_{out, aria, MGT}$	K	919.7	919.8
$T_{out, aria, C1}$	K	505.8	523.3
$T_{in, aria, HE2}$	K	899.7	899.8
$T_{out, B2 gas, HE2}$	K	919.7	919.8
$P_{out, B1 gas}$	atm	1.046	1.046
$P_{out, B2 gas}$	atm	1.03	1.03
$G_{in, aria, MGT}$	kg/s	0.6421	0.6007
$T_{out, aria, impianto a gas}$	K	558.6	594.1
$T_{out, B2 gas, HE1}$	K	558.6	594.1
$h_{el, AP}$	-	0.3506	0.3494
$P_{el, AP}$	kW	100.04	100.05
$G_{in, B1 gas, HE1}$	kg/s	0.5012	0.4390
$G_{dp, B1 gas, HE1}$	kg/s	3.4080E-4	2.5918E-4

6 Caldaia a recupero con separazione della CO₂

Lo schema tecnico della caldaia a recupero con separazione della CO₂ è mostrato in figura 82.

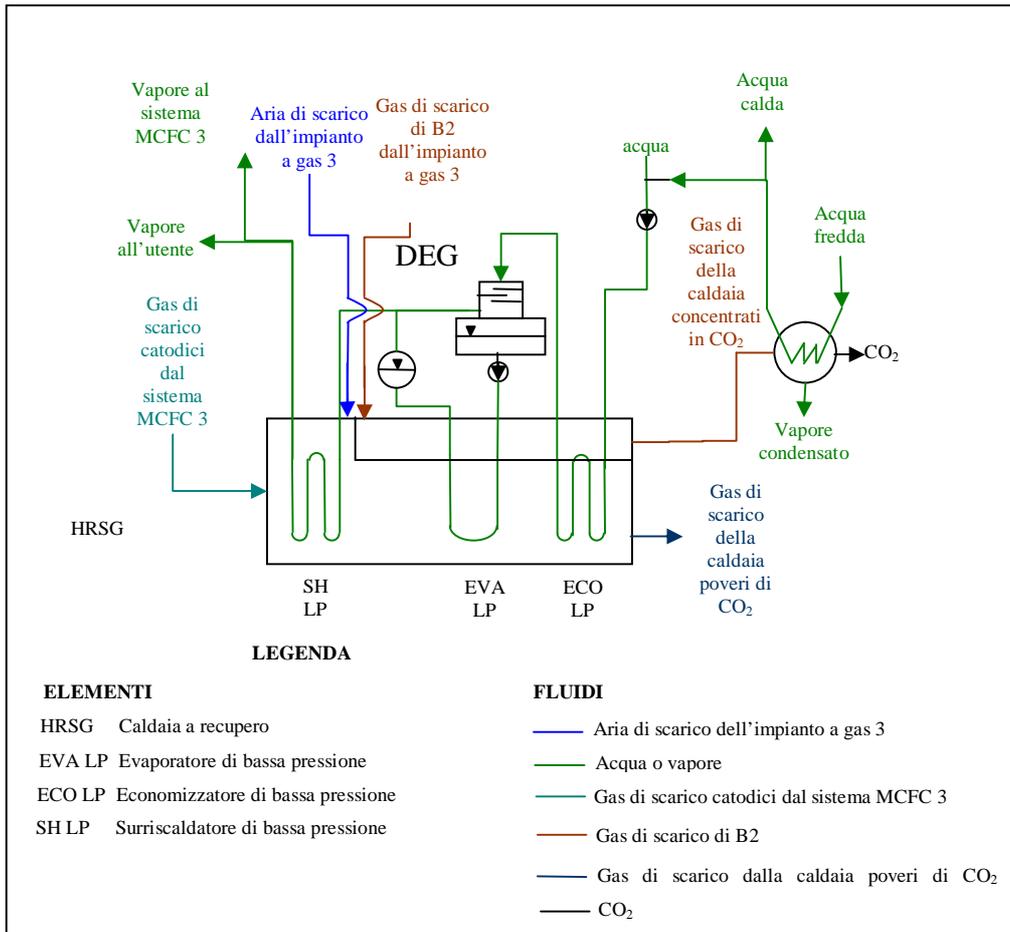


Figura 82: Schema tecnico della caldaia a recupero con separazione della CO₂

Il sistema di recupero del calore è costituito da una caldaia a recupero ad un livello di pressione alimentata dai gas di scarico catodici del sistema DIR-MCFC e dall'aria e dai gas anodici combustibili non riciclati allo scarico dell'impianto a gas.

La caldaia a recupero produce il vapore necessario al sistema DIR-MCFC, vapore per una generica utenza ed anche acqua calda.

I gas anodici combustibili non riciclati sono una miscela gassosa di vapore ed anidride carbonica con piccolissime quantità di altri gas e contengono tutto il surplus di CO₂ prodotto dal sistema DIR-MCFC.

Essi si raffreddano all'interno della caldaia a recupero rimanendo fisicamente separati dagli altri gas.

Allo scarico della caldaia a recupero soltanto questi gas sono inviati in un condensatore ad acqua, dove il vapore acqueo in essi contenuto è condensato e scaricato sottoforma di acqua liquida.

L'anidride carbonica rimasta pura al 98-99% può essere immagazzinata e stoccata.

Tabella 43: Dati di Input della caldaia a recupero con separazione della CO₂ per le due configurazioni del sistema DIR-MCFC

	Unità di misura	Valore	Valore
G_{out} , aria, impianto a gas	kg/s	0.6421	0.6007
T_{out} , aria, impianto a gas	K	558.6	594.1
G_{out} , B2, sistema MCFC	kg/s	0.04816	0.07516
$f_{out,B2, sistema MCFC}$ [$f_{CO_2}, f_{H_2O},$ f_{O_2}, f_{N_2}, f_{Ar}]	-	[0.5051, 0.4869, 0.0052, 0, 0.0028]	[0.5023, 0.4893, 0.0055, 0, 0.0030]
T_{out} , B2 gas, HE1	K	558.6	594.1
G_{out} , cat,sistema MCFC	kg/s	0.4597	0.3791
$f_{out,cathode eq,MCFC}$ [$f_{CO_2}, f_{H_2O},$ f_{O_2}, f_{N_2}, f_{Ar}]	-	[0.0560, 0.3347, 0.0279, 0.5707, 0.0107]	[0.0312, 0.3447, 0.0155, 0.5977, 0.0110]
G_{in} , vapore, sistema MCFC	kg/s	0.0569	0.0539

L'acqua calda allo scarico del condensatore copre in parte o totalmente la richiesta di acqua della caldaia a recupero è l'esubero, se disponibile, può essere utilizzato da una generica utenza.

Nelle tabelle 43, 44 e 45 sono riportati i dati di input ed output della caldaia a recupero con separazione della CO₂.

La presenza della CO₂ nei gas scaricati dalla caldaia a recupero in atmosfera è dovuta al fatto che è stata ricircolata ai catodi più CO₂ di quella necessaria alle celle e questa CO₂ la ritroviamo in questi gas.

Tabella 44: Dati di Input della caldaia a recupero con separazione della CO₂ per tutte e due le configurazioni del Sistema DIR-MCFC

Inputs	Unità di misura	Valore
$P_{LP} = P_{deg}$	atm	1.03
$T_{out, \text{vapore, SH1}}$	K	900
$DT_{pp, \text{ sistema di recupero 3}}$	K	10
$DT_{ap, \text{ sistema di recupero 3}}$	K	20
$DT_{sc, \text{ sistema di recupero 3}}$	K	10
$h_{th, SHLP} =$ $h_{th, EVALP} =$ $h_{th, ECO LP} =$ $h_{th, CO}$	-	0.99
$P_{\text{vapore, sistema MCFC 3}}$	-	0.99
DP_{HRSG}	kPa	3
$T_{out, cat,}$ sistema MCFC 3	K	920
$T_{in, steam,}$ sistema MCFC 3	K	900
$T_{in, H_2O,}$ HRSG	K	288.15
$T_{in, H_2O, CO}$	K	288.15

Come si nota, riducendo i rapporti $(F_{CO_2})/(F_{CO_2})_{min}$ ed $(F_{O_2})/(F_{O_2})_{min}$, la frazione molare di CO₂ in questi gas scende dallo 0.0251 allo 0.0133.

Annullando tali rapporti non si avrebbe alcuna traccia di anidride carbonica nei gas scaricati dall'impianto se non quella presente nell'aria allo scarico dell'impianto con MTG, ma si rischierebbe di compromettere le prestazioni elettriche del sistema con MCFC.

Riducendo i rapporti $(F_{CO_2})/(F_{CO_2})_{min}$ ed $(F_{O_2})/(F_{O_2})_{min}$, l'acqua calda prodotta dal condensatore aumenta e copre non solo la richiesta della caldaia a recupero ma anche l'eventuale richiesta di una generica utenza.

Tabella 45: Dati di output della caldaia a recupero con separazione della CO₂ per le due configurazioni del sistema DIR-MCFC

	Unità di misura	Valore	Valore		Unità di misura	Valore	Valore
G_{in}, vapore, deg	kg/s	0.0025	0.0023	G_{out}, CO₂, CO	kg/s	0.0347	0.0539
G_{out}, vapore, user	kg/s	0.0753	0.0698	I_{x_{out,CO₂, HRSG}} = [x_{CO₂}, x_{H₂O}, x_{O₂}, x_{N₂}, x_{Ar}]	-	[0.9844 , 0, 0.0101, 0, 0.0055]	[0.9834, 0, 0.0108, 0, 0.0059]
G_{vapore}, HRSG	kg/s	0.1322	0.1237	G_{out}, vapore condensato, CO	kg/s	0.0135	0.0212
T_{out}, vapore, HRSG	K	900	900	T_{out}, vapore condensato, CO	K	308.15	308.15
T_{out}, gas CO₂, HRSG	K	387.7	387.7	T_{out}, vapore condensato, CO	K	308.15	308.15
T_{condensazione}, vapore, out, HRSG	K	353.4	353.5	G_{out}, gas no CO₂, HRSG	kg/s	1.1018	0.9798
T_{out}, H₂O, CO	K	367.7	367.7	I_{x_{out,gas no CO₂,HRSG}} = [x_{CO₂}, x_{H₂O}, x_{O₂}, x_{N₂}, x_{Ar}]	-	[0.0251, 0.1491, 0.1286, 0.6872, 0.0099]	[0.0133, 0.1447, 0.1281, 0.7040, 0.0100]
G_{in}, H₂O, HRSG	kg/s	0.0219	0	T_{out}, gas no CO₂, HRSG	K	387.7	387.7
G_{out}, H₂O, HRS	kg/s	0	0.0496	T_{out}, CO₂, CO	K	308.15	308.15
G_{in}, H₂O, CO	kg/s	0.1103	0.1733				

7 Impianto Ibrido

Nella figura 83 è mostrato l'intero impianto ibrido di piccola taglia.

L'impianto ibrido è costituito da tre sistemi: il sistema DIR-MCFC, l'impianto con MTG (IMPIANTO A GAS) ed il sistema di recupero del calore (HRSG).

7.1 Sistemi di separazione

I sistemi di separazione SS1 ed SS2 sono differenti tra loro. Mentre il sistema di separazione SS1 produce ossigeno di elevata purezza per il combustore B2 da aria secca, il sistema di separazione SS2 produce aria con una maggiore concentrazione di ossigeno da aria secca.

Il sistema SS2 è sicuramente meno sofisticato del primo e contribuisce a migliorare lievemente le prestazioni elettriche del sistema con MCFC senza far aumentare eccessivamente i costi di impianto.

L'efficienza di separazione del sistema per un generico gas contenuto nella miscela entrante è definita in (6.3):

$$h_{sep,i} = \frac{G_{out,i}}{G_{in,i}} \quad (6.3)$$

Per i sistemi di separazione SS1 ed SS2 le efficienze di separazione sono riportate nella tabella 46.

Tabella 46: Efficienze di separazione per i due sistemi di separazione SS1 ed SS2

SEPARATION SYSTEM SS1		
Parameter	Unit	Value
hsep, CO ₂ =	-	
hsep, H ₂ O=		
hsep, Ar		1
hsep, O ₂	-	0.9
hsep, N ₂	-	0.5
SEPARATION SYSTEM SS2		
Parameter	Unit	Value
hsep, CO ₂ =	-	
hsep, H ₂ O=		
hsep, Ar		1
hsep, O ₂	-	0.9
hsep, N ₂	-	0

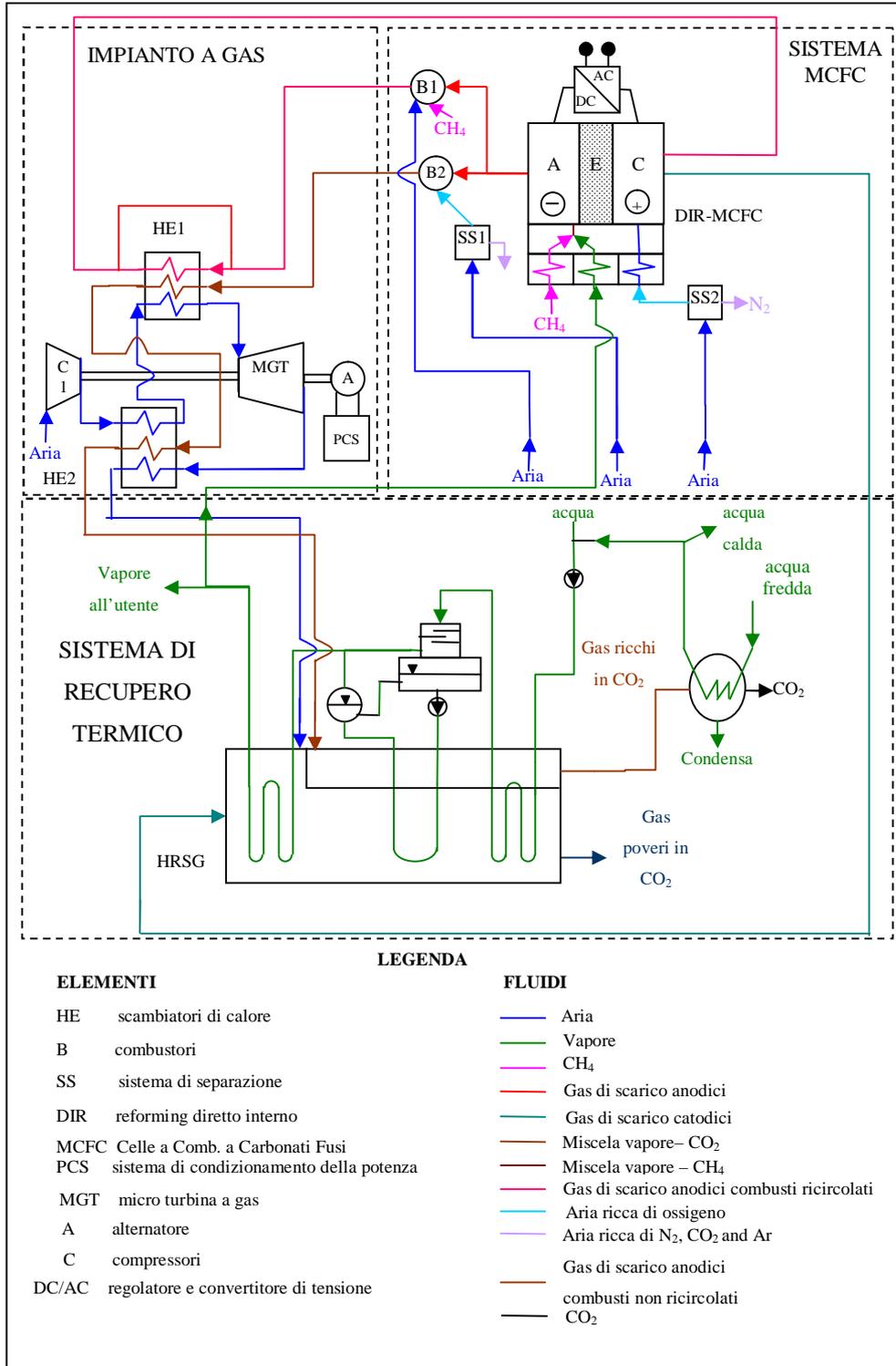


Figura 83: Lay-out dell'impianto ibrido

8 Emissioni inquinanti

In questo paragrafo sono valutate le emissioni di gas inquinanti quali il monossido di carbonio (CO) e gli ossidi di azoto (NO_x).

Il biossido di azoto (NO₂) si forma per ossidazione dell'NO.

L'NO si forma principalmente per ossidazione dell'azoto (N₂) contenuto nell'aria atmosferica.

Tuttavia se il combustibile contiene anche azoto o composti a base di azoto: ammoniaca (NH₃), acido cianidrico (HCN) anche loro diventano fonti di azoto per la formazione dell'NO.

Nel nostro caso supponiamo che l'azoto contenuto nel combustibile (gas di scarico anodici e metano) provenga dal comburente, perciò il solo meccanismo di formazione dell'NO, che si considera è quello termico.

Il meccanismo di formazione dell'NO da azoto atmosferico sono stati studiati abbastanza approfonditamente [69].

La massima velocità di formazione dell'NO è quella iniziale ed è calcolata con la (6.4):

$$\left(\frac{d[NO]}{dt}\right)_{\max} = \frac{d[NO]}{dt}(t=0) = \frac{6 \cdot 10^{16}}{T^{\frac{1}{2}}} \cdot \exp\left(\frac{-69090}{T}\right) \cdot [O_2]_{eq}^{\frac{1}{2}} \cdot [N_2]_{eq} \quad (6.4)$$

Supponendo che la velocità di formazione rimanga massima per tutta la durata della combustione Δt_{comb} si può calcolare una concentrazione massima di NO allo scarico del combustore B1.

Tale concentrazione è sicuramente maggiore di quella che sarà realmente la concentrazione di NO allo scarico del bruciatore.

L'NO formato nel bruciatore B2 rimane congelato nel gas ad elevata concentrazione di CO₂, che è immagazzinato e stoccato e non è scaricato in atmosfera.

L'NO formato nel bruciatore B1 dalla combustione di metano e gas di scarico anodici riciccolati rimane congelato nei gas anodici combusti riciccolati.

L'aria che circola nell'impianto ad aria non è sottoposta ad un vero e proprio processo di combustione ma rimane a contatto con gas caldi per un intervallo di tempo $\Delta t_{\text{risc,aria}}$ e raggiunge la sua temperatura massima di ingresso nella microturbina. In questo intervallo di tempo possono innescarsi reazioni di formazione dell'NO.

I gas anodici combusti ricircolati sono miscelati con l'aria ricca di ossigeno del sistema con MCFC prima di entrare nel catodo e poi sono miscelati con l'aria dell'impianto con MTG nella caldaia a recupero.

L'NO in presenza dell'ossigeno si trasforma in NO₂ ed è scaricato insieme alla miscela gassosa a bassa concentrazione di CO₂.

Tabella 47: Dati di input per il codice Emissioni_ NO_CO per le due configurazioni del sistema DIR-MCFC

Output	Unità di misura	Valore	Valore
G_{out,B1,eq,sistema} MCFC 3	kg/s	6.3239E-4	5.8496E-4
x_{out,B1,eq,sistema} = <i>MCFC3</i> [<i>x_{CO2}</i> , <i>x_{H2O}</i> , <i>x_{O2}</i> , <i>x_{N2}</i> , <i>x_{Ar}</i>]	-	[0.3595, 0.3597, 0.0119, 0.2657, 0.0032]	[0.3503, 0.3551, 0.0125, 0.2788, 0.0033]
T_{out,B1,eq,MCFC}	K	1299.1	1324.5
v_{gas, B1}	m/s	1	1
P_{comb}	atm (101325 Pa)	1.062	1.062
Dt_{comb}	ms	10	10
G_{in, aria, MTG}	kg/s	0.6421	0.6007
x_{out,air,impianto} = <i>gas3</i> [<i>x_{CO2}</i> , <i>x_{H2O}</i> , <i>x_{O2}</i> , <i>x_{N2}</i> , <i>x_{Ar}</i>]	-	[0.0003, 0, 0.2095, 0.7809, 0.0093]	[0.0003, 0, 0.2095, 0.7809, 0.0093]
T_{in, aria, MTG}	K	1280.6	1307.6
v_{gas, HE2}	m/s	1	1
P_{risc aria}	atm (101325 Pa)	5.43	6.03
Dt_{risc aria}	s	10	10

Il CO si forma assai rapidamente nella prima parte della fiamma, dalle numerose possibili reazioni che coinvolgono i radicali e gli aldeidi ricavati dall'idrocarburo di partenza, nella decomposizione dello stesso (e del comburente) alle alte temperature.

Tabella 48: Dati di output del codice NO_CO_emission per le due configurazioni del sistema DIR-MCFC

Output	Unità di misura	Valore	Valore
$f_{out,gas,B1} =$ [$f_{CO_2}, f_{H_2O},$ $f_{O_2}, f_{N_2}, f_{Ar},$ f_{NO}, f_{CO}]	-	[3.5867E-1, 3.5988E-1, 1.1401E-2, 2.6583E-1, 3.2016E-3, 1.2000E-14, 1.0107E-3]	[3.4947E-1, 3.5528E-1, 1.2001E-2, 2.7894E-1, 3.3017E-3, 3.5098E-14, 1.0107E-3]
$f_{out,gasnoCO_2,HRSG} =$ [$f_{CO_2}, f_{H_2O},$ $f_{O_2}, f_{N_2}, f_{Ar},$ f_{NO}, f_{CO}]	-	[2.5102E-2, 1.4911E-1, 1.2861E-1, 6.8727E-1, 9.9010E-3, 8.8586E-11, 5.2810E-7]	[1.3299E-2, 1.4468E-1, 1.2809E-1, 7.0393E-1, 9.9990E-3, 2.9147E-10, 5.4819E-7]
$f_{out,dry,gasnoCO_2,HRSG} =$ [$f_{CO_2}, f_{H_2O},$ $f_{O_2}, f_{N_2}, f_{Ar},$ f_{NO}, f_{CO}]	-	[2.9502E-2, 0, 1.5115E-1, 8.0771E-1, 1.1636E-2, 1.0411E-10, 6.2065E-7]	[1.5548E-2, 0, 1.4975E-1, 8.2301E-1, 1.1690E-2, 3.4077E-10, 6.4092E-7]
g1CO, impianto ibrido 3	ppmvd (15% O ₂)	6.2065E-13	6.4092E-13
g1NO, impianto ibrido 3	ppmvd (15% O ₂)	1.0411E-16	3.4077E-16
g1CO,limite	ppmvd (15% O ₂)	40	40
g1NO,limite	ppmvd (15% O ₂)	25	25

Anche il meccanismo di distruzione del CO è stato studiato approfonditamente [6.19].

Per il calcolo delle emissioni di NO e CO è stato formulato ed implementato in linguaggio Matlab il codice Emissioni_NO_CO, che calcola la frazione molare di NO e CO allo scarico del bruciatore B1.

La frazione molare di CO nei gas a bassa concentrazione di CO₂, scaricati in atmosfera, è ancora più bassa di quella calcolata allo scarico del bruciatore B1, poiché i gas anodici combusti ricircolati allo scarico del bruciatore B1 sono miscelati con aria ricca di ossigeno entrante nel sistema con MCFC, prima di entrare nei catodi delle celle, e poi ancora con l'aria allo scarico dell'impianto con MGT nella caldaia a recupero, mentre la frazione molare di NO può aumentare perché all'NO che si forma allo scarico del bruciatore B1 si somma quello che si forma nell'aria dell'impianto con MGT. Nella tabella 47 sono riportati i dati di input al codice Emissioni_NO_CO.

Nella tabella 48 sono riportate le composizioni dei gas allo scarico del bruciatore B1, dei gas poveri di CO₂ umidi e secchi, scaricati in atmosfera, le emissioni specifiche di CO ed NO espresse in ppmvd e le emissioni limite di CO ed NO (secondo la direttiva UE 2001/80/CE) per le due configurazioni.

Come si può notare le emissioni di entrambe le configurazioni stanno molto ben sotto ai limiti imposti.

9 Analisi dei risultati

Nella tabella 49 sono riportati i risultati dell'analisi dell'intero impianto ibrido per le due configurazioni del sistema DIR-MCFC.

L'efficienza elettrica netta dell'impianto ibrido è circa del 51% in entrambi i casi confrontabile con quella di un impianto a ciclo combinato con la stessa tipologia di caldaia a recupero, ma in questo impianto manca totalmente l'impianto a vapore per la produzione di energia elettrica.

Le emissioni specifiche di anidride carbonica per la configurazione con $(F_{CO_2})/(F_{CO_2})_{min}$ e $(F_{O_2})/(F_{O_2})_{min}$ uguale a 1.1 sono meno di 1/3 di quelle di un impianto a ciclo combinato con impianto sottoposto a vapore a tre livelli di pressione con tecnologia avanzata (3LRA).

Anche le emissioni dei gas inquinanti: CO ed NO_x sono ben al di sotto dei limiti imposti.

Tabella 49: Dati di output per l'impianto ibrido per le due configurazioni del sistema DIR-MCFC

Output	Unità di misura	Valore	Valore
P_{el}, impianto ibrido	kW	720.95	680.48
G_{out}, vapore, HRSG	kg/s	0.0753	0.0698
Dh_{vapore}	kJ/kg	3425.1	3425.1
P_t, impianto ibrido	kW	257.91	239.07
G_{CH4}, impianto ibrido	kg/s	0.02846	0.02696
G_{in}, H₂O, HRSG	kg/s	0.0219	0
G_{in}, H₂O, CO	kg/s	0.1103	0.1773
G_{out}, H₂O, sistema di recupero	kg/s	0	0.0496
h_{el}, impianto ibrido	-	0.51	0.505
h_t, impianto ibrido	-	0.181	0.178
h_I, impianto ibrido	-	0.586	0.580
g_{CH4}, impianto ibrido 3	g/kWh	142.11	142.63
g_{CO2}, impianto ibrido 3	g/kWh	220.71	110.57
g_{H2O,CO}	g/kWh	550.773	937.985
g_{H2O,HRSG}	g/kWh	109.355	0
g_{out}, H₂O, HRS	g/kWh	0	262.4
g_{H2O}, impianto ibrido 3	g/kWh	660.128	675.585

BIBLIOGRAFIA

- [6.1] Yoshiba F., “Kawagoe 300 kW Class MCFC/TCG Compact System: Thermal Efficiency and Endurance Test Results”, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 5, 021010, pp. 1-16, 2008.
- [6.2] Orecchini F., Bocci E., Di Carlo A., “Process Simulation of a Neutral Emission Plant Using Chestnut’s Coppice Gasification and Molten Carbonate Fuel Cells”, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 5, 021015, pp.1-9, 2008.
- [6.3] Yoshiba F., “Test Results and Efficiency Estimation of 1.2 MPa Pressurized MCFC Module” *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 5, 021011, pp. 1-12, 2008.
- [6.4] Chen Q., Weng Y., Zhu X., Weng S., “Design and Partial Load Performance of a Hybrid System Based on a Molten Carbonate Fuel Cell and a Gas Turbine”, *Fuel Cells*, 6, pp. 460-465, 2006.
- [6.5] Fermeglia M., Cudicio A., Longo G., Princel S., De Simon G. “Process Simulation for Molten Carbonate Fuel Cells”, *Fuel Cells*, 5, pp. 66-79, 2005.
- [6.6] Traverso A., Massardo A.F., Scarpellini R., “Externally Fired micro-Gas Turbine: Modeling and experimental performance”, *Applied Thermal Engineering*, 26, pp. 1935–1941, 2006.
- [6.7] Colombo L. P. M., Armanasco F., Perego O., “Experimentation on a cogenerative system based on a micro turbine”, *Applied Thermal Engineering*, 27, pp. 705–711, 2007.
- [6.8] Wang W., Cai R. , Zhang N., “General characteristics of single shaft micro turbine set at variable speed operation and its optimization”, *Applied Thermal Engineering*, 24, pp. 1851–1863, 2004.
- [6.9] Colin F., Colin R., “Small recuperated ceramic micro turbine demonstrator concept”, *Applied Thermal Engineering*, 28, pp. 60–74, 2008.

- [6.10] Zhenyu L., Huier C., “Multi - objective optimization design analysis of primary surface recuperator for microturbines”, *Applied Thermal Engineering*, 28, pp. 601–610, 2008.
- [6.11] Traverso A., Massardo A. F., “Optimal design of compact recuperators for micro turbine application” *Applied Thermal Engineering*, 25, pp. 2054–2071, 2005.
- [6.12] Baranak M., Atakül H., “A basic model for analysis of molten carbonate fuel cell behaviour”, *Journal of Power Sources*, 172 (2), pp. 831-839, 2007.
- [6.13] Hongliang H., Zhang H., Weng S., Su M., “Dynamic numerical simulation of a molten carbonate fuel cell”, *Journal of Power Sources*, 161 (2), 2006.
- [6.14] Brouwer J., Jabbari F., Leal E., Orr T., “Analysis of a molten carbonate fuel cell: Numerical modelling and experimental validation”, *Journal of Power Sources*, 158 (1), pp. 213-224, 2006.
- [6.15] Bittanti S., Canevese S., De Marco A., Errigo A., Prandoni V., “Molten Carbonate Fuel Cell electrochemistry modelling”, *Journal of Power Sources*, 160 (2), pp. 846-851, 2006.
- [6.16] Weng S., Weng Y., Su M., Zhang H., “A Study of Thermal Transient Performances of Molten Carbonate Fuel Cells”, *Fuel Cells*, 4(1-2), pp. 62-67, 2004.
- [6.17] Lukas M. D., Lee K. Y., “Model-Based Analysis for the Control of Molten Carbonate Fuel Cell Systems”, *Fuel Cells*, 1, pp. 115-125, 2005.
- [6.18] Gundermann M., Heidebrecht P., Sundmacher K., “Physically Motivated Reduction of a 2D Dynamic Model for Molten Carbonate Fuel Cells (MCFC)”, *Fuel Cells*, 2, pp. 96-110, 2008.
- [6.19] Bowman C. T., “Kinetic of Pollutant Formation and Destruction in Combustion”. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 1, pp. 35-45, 1975.

CONCLUSIONI

Il lavoro di tesi di dottorato è cominciato con un'indagine bibliografica approfondita sulle celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) e sugli impianti ibridi con tali tipologie di Fuel Cell.

Il primo passo verso l'analisi di impianti ibridi con MCFC è la loro modellazione.

Sono stati formulati due modelli di simulazione: uno zero dimensionale e stazionario per una MCFC alimentata a metano o syngas o biogas per entrambe le modalità di approvvigionamento della CO₂: interna ed esterna e per varie modalità di trattamento del combustibile e l'altro monodimensionale e stazionario per una MCFC alimentata a syngas con water gas shift diretto interno (DIWGS) per entrambe le modalità di approvvigionamento della CO₂.

Il modello di simulazione zero-dimensionale della MCFC alimentata a metano con reforming diretto interno (DIR) ed approvvigionamento interno di CO₂ è stato implementato in linguaggio Matlab e validato con dati sperimentali e con dati prodotti con modelli più accurati reperiti in letteratura.

Il risolutore del modello monodimensionale è stato implementato in linguaggio Matlab ed ha prodotto i primi risultati, che sono stati validati con risultati teorici prodotti con un modello analogo.

A partire dal modello di simulazione zero-dimensionale della MCFC alimentata a metano con reforming diretto interno (DIR) ed approvvigionamento interno di CO₂ sono stati formulati ed implementati modelli zero-dimensionali di sistemi con DIR-MCFC e di impianti ibridi complessi.

Sono stati modellati tre impianti ibridi: uno di grossa taglia per la produzione di energia elettrica, uno di media taglia per la produzione di energia elettrica e anche energia termica ed uno di piccola taglia con separazione della CO₂.

Per i tre impianti è stato ideato un sistema mono DIR-MCFC con la quale è stata condotta un'analisi parametrica al fine di selezionare e determinare i valori di alcuni parametri del sistema mono DIR-MCFC che migliorano le prestazioni degli impianti stessi.

L'impianto di grossa taglia presenta un'efficienza elettrica superiore a quella raggiunta da un impianto a ciclo combinato tradizionale ad elevata tecnologia.

L'impianto di media taglia presenta una elevata efficienza elettrica comparabile con quella di un impianto a ciclo combinato con analoga tecnologia pur non essendo dotato di un impianto sottoposto a vapore. Esso produce anche una certa quantità di vapore utilizzabile da una generica utenza.

L'impianto di piccola taglia presenta una elevata efficienza elettrica e scarica in atmosfera circa un terzo dell'anidride carbonica scaricata da un impianto a ciclo combinato ad elevata tecnologia.

Le emissioni di CO ed NO_x sono ben al di sotto dei limiti imposti dalle recenti normative in materia.

PUBBLICAZIONI SCIENTIFICHE

Durante il corso di Dottorato sono state prodotte le seguenti pubblicazioni scientifiche:

- M. Amelio, M. A. Cucumo and G. De Lorenzo, “Modello termofluidodinamico per lo studio delle prestazioni di un Ossidatore Termico Rigenerativo (O.T.R.) a tre torri” in Proc. of 3rd International Symposium Energy and Environment 2004 – Sorrento September 29-October 2, 2004 – Ed. Megalia, Napoli, Italy.
- G. De Lorenzo, P. Fragiaco, “Modello di Simulazione di una Cella a Combustibile a Carbonati Fusi (MCFC) alimentata a syngas” in Proc. of 3rd International Conference of Clean Coal Technologies for our future (CCT 2007) – Cagliari, May 15-17, 2007, Italy.
- G. De Lorenzo, P. Fragiaco, “Energy analysis of a hybrid system with a molten carbonate fuel cell (MCFC) fed by methane: part one” in Proc. of World Hydrogen Technologies Convention (WHTC 2007) - Montecatini Terme, November 4 – 7, 2007, Italy.
- G. De Lorenzo, P. Fragiaco, “Energy analysis of a hybrid system with a molten carbonate fuel cell (MCFC) fed by methane: part two” in Proc. of World Hydrogen Technologies Convention (WHTC 2007) - Montecatini Terme, November 4 – 7, 2007, Italy.
- P. Fragiaco, G. De Lorenzo, “Thermo-electrical characterization of a molten carbonate fuel cell in cogenerative arrangement” in Proc. of European Fuel Cell Technology and Applications Conference (EFC 2007) – Roma, December 11-14, 2007, Italy.
- G. De Lorenzo, P. Fragiaco, “An eco-friendly hybrid plant with molten carbonate fuel cell and micro-gas turbine”, Fuel Cells.

CAPITOLO 1: CELLE A COMBUSTIBILE A CARBONATI FUSI (MCFC).....	9
1 Premessa.....	9
2 Caratteristiche generali.....	11
3 Trattamento del combustibile.....	13
3.1 Metano o Biogas.....	15
3.2 Syngas.....	16
4 Principali problemi tecnologici dei componenti della cella.....	19
4.1 Anodo.....	20
4.2 Elettrolita.....	22
4.3 Catodo.....	22
4.4 Piatti bipolari.....	24
5 Influenza delle condizioni operative sul potenziale di cella.....	24
5.1 Effetto della pressione.....	25
5.2 Effetto della temperatura.....	27
5.3 Effetto della composizione dei gas reagenti.....	27
5.4 Effetto delle impurità.....	29
6 Sistemi di distribuzione per uno stack di MCFC.....	31
CAPITOLO 2: MODELLO DI SIMULAZIONE ZERO DIMENSIONALE E	
STAZIONARIO PER UNA MCFC ALIMENTATA A METANO O SYNGAS O BIOGAS .	38
1 Premessa.....	38
2 Simulazione della MCFC alimentata con vari gas.....	38
3 Definizione dei sistemi con MCFC.....	40
4 Caratterizzazione del gas di alimentazione catodica.....	43
5 Caratterizzazione del gas di alimentazione anodica.....	44
6 Alimentazione della MCFC con metano o biogas.....	45
6.1 Sezione di reforming.....	46
7 Alimentazione della MCFC con gas prodotto dalla gassificazione di biomasse o carbone (syngas).....	52
7.1 Sezione di water gas shift.....	53
8 Catodo.....	57

9 Determinazione della tensione di cella.....	59
10 Collegamento di MCFC.	63
11 Analisi Energetica	64
11.1 Densità di potenza persa dalla cella	65
11.2 Densità di potenza consumata dalla reazione di steam reforming	66
11.3 Densità di potenza recuperabile dalla reazione di water gas shift	67
11.4 Densità di potenza chimica recuperabile dalla combustione dei gas di scarico anodici ...	68
11.5 Densità di potenza elettrica.....	70
11.6 Densità di potenza termica necessaria per la produzione di vapore.....	70
11.7 Densità di potenza termica richiesta per il riscaldamento dei gas di alimentazione	71
11.8 Densità di potenza termica recuperata dal sistema di raffreddamento(SRA).....	72
11.9 Equilibrio termico della cella.....	73
11.10 Densità di potenza totale recuperabile dalla cella	73
11.11 Densità di potenza totale termica	74
11.12 Densità di potenza totale.....	74
12 Efficienze energetiche	75
13 Codice di una MCFC alimentata a metano con approvvigionamento interno della CO ₂	76
13.1 Validazione sperimentale dei risultati prodotti col codice ISDIRMMCFC	76
13.2 Simulazioni del sistema MCFC alimentato a metano	78
14 Codici di una MCFC alimentata a syngas con vari tipi di approvvigionamento.....	83
14.1 Deposito di carbonio.....	84
14.2 Simulazioni del sistema MCFC alimentato a syngas	85
CAPITOLO 3: MODELLO DI SIMULAZIONE MONODIMENSIONALE E STAZIONARIO PER UNA MCFC ALIMENTATA A SYNGAS.....	90
1 Premessa	90
2 Modello di simulazione della MCFC	91
2.1 Geometria ipotizzata per la simulazione della Fuel Cell.....	93
2.2 Resistenze degli elettrodi e della matrice elettrolitica.....	94
2.3 Consumo di CO e H ₂ all'anodo.....	94
2.4 Bilanci di massa	95
2.5 Condizioni al contorno per il caso di flusso equicorrente	98
2.6 Condizioni al contorno per il caso di flusso controcorrente.....	99

2.7 Metodo di calcolo.....	99
2.8 Analisi Termica.....	100
2.9 Analisi Elettrica.....	102
2.10 Deposito di carbonio.....	103
3 Prima applicazione del modello di simulazione	104
3.1 Analisi energetica del sistema cogenerativo.....	106
4 Prime simulazioni ed analisi dei risultati	107
5 Validazione del modello.....	109
CAPITOLO 4: IMPIANTO IBRIDO DI GROSSA TAGLIA PER LA PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA.....	113
1 Premessa.....	113
2 Sistema DIR-MCFC.....	114
3 Sistema mono DIR-MCFC.....	115
4 Sistema di ricircolo, alimentazione e scarico	126
5 Dimensionamento del sistema DIR-MCFC.....	127
6 Impianto con turbina a gas	129
7 Analisi Energetica dell' impianto a gas.....	131
8 Impianto sottoposto a vapore.....	134
9 Impianto Ibrido	137
10 Analisi dei risultati	139
CAPITOLO 5: IMPIANTO IBRIDO DI MEDIA TAGLIA PER LA PRODUZIONE CONGIUNTA DI ENERGIA ELETTRICA ED ENERGIA TERMICA.....	144
1 Premessa.....	144
2 Sistema DIR-MCFC.....	145
2.1 Analisi energetica del sistema mono DIR-MCFC	145
2.2 Sistema di ricircolo, alimentazione e scarico.....	147
2.3 Dimensionamento del sistema DIR-MCFC.....	148
3 Impianto con turbina a gas	149
3.1 Analisi Energetica dell' impianto a gas.....	151
4 Caldaia a recupero.....	154
5 Impianto Ibrido	157
6 Analisi dei risultati.....	159

CAPITOLO 6: IMPIANTO IBRIDO DI PICCOLA TAGLIA PER LA PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA CON SEPARAZIONE DELLA CO₂	162
1 Premessa	162
2 Sistema DIR-MCFC	163
3 Sistema mono DIR-MCFC	163
4 Dimensionamento del Sistema MCFC	173
5 Impianto con microturbina a gas	174
5.1 Analisi energetica dell'impianto con microturbina a gas	176
6 Caldaia a recupero con separazione della CO ₂	178
7 Impianto Ibrido	182
7.1 Sistemi di separazione	183
8 Emissioni inquinanti	185
9 Analisi dei risultati	188

Figura 1: Concentrazioni atmosferiche di CO ₂ e temperatura media globale della superficie terrestre, 1000 – 2000 [I.6].....	1
Figura 2: Costi capitali per la produzione di elettricità da fonti rinnovabili, valori al 2002 e proiezioni al 2030 [I.5]	3
Figura 3: Struttura del lavoro di tesi di dottorato	6
Figura 4: Struttura del capitolo 1	10
Figura 5: Schema di funzionamento di una generica cella a carbonati fusi [1.2]	12
Figura 6: Modalità di reforming del metano nelle MCFC [1.1].....	16
Figura 7: Componenti elementari di una singola cella a combustibile a carbonati fusi [1.9].....	19
Figura 8: Posizionamento dei componenti elementari di una cella a carbonati fusi [1.9].....	20
Figura 9: Effetto della variazione della pressione di esercizio in una MCFC al variare della presenza di CO ₂ nel gas ossidante [1.2]	26
Figura 10: Effetto del rapporto $[p_{CO_2}/ p_{O_2}]$ sulle prestazioni del catodo [1.2]	28
Figura 11: Influenza della presenza di idrogeno solforato sul potenziale [1.21]	32
Figura 12: Sistema di distribuzione con collettore di alimentazione esterno (foto cortesemente fornita da AFCo) [1.11]	34
Figura 13: Sistema di distribuzione con collettore di alimentazione interno (foto cortesemente fornita da KEPRI) [1.11].....	34
Figura 14: Argomenti trattati nel capitolo 2.....	39
Figura 15: Schema tecnico semplificato del sistema con MCFC alimentata a metano o biogas.....	41
Figura 16: Schema tecnico semplificato del sistema con MCFC alimentata a syngas o biogas.....	42
Figura 17: Equilibrio termico di una DIR-MCFC alimentata a metano	74
Figura 18: Schema a blocchi del codice ISDIRMMCFC	76
Figura 19: Confronto tra la curva di polarizzazione teorica ed i punti (V, DC) misurati per la cella sperimentale.....	78
Figura 20: Densità di potenza termica della DIR-MCFC	80
Figura 21: Temperatura dei gas di scarico del combustore B1 al variare della densità di corrente della DIR-MCFC	80
Figura 22: Composizione della miscela gassosa in ingresso al catodo.....	81
Figura 23: Portata massica di aria in ingresso al catodo della DIR-MCFC	81
Figura 24: Frazione di ricircolo in funzione della densità di corrente della DIR-MCFC.....	82

Figura 25: Composizione dei gas di scarico anodici in funzione della densità di corrente della DIR-MCFC	82
Figura 26: Composizione dei gas di scarico catodici	83
Figura 27: Schema a blocchi dei codici ISDIWGSSMCFC e ESDIWGSSMCFC.....	84
Figura 28: Massa di carbonio per unità di massa di syngas prodotta nel comparto anodico in condizioni di equilibrio alla pressione di 1 atm	86
Figura 29: Massa di carbonio per unità di massa di syngas prodotta nell'anodo in condizioni di equilibrio per una miscela syngas vapore con S/C=1.2.....	86
Figura 30: Composizione dei gas di scarico all'anodo per una temperatura di cella pari a 900 K ed un rapporto S/C pari a 1.6	87
Figura 31: Argomenti trattati nel capitolo 3.....	91
Figura 32: Flussi equi - corrente e controcorrente di una MCFC.....	92
Figura 33: Schema di un elemento di cella	93
Figure 34: Lay-out del sistema cogenerativo	105
Figura 35: Densità di corrente locale per $E_{cella}=800$ mV per i flussi equi - corrente e controcorrente nel caso di approvvigionamento interno di CO_2	107
Figura 36: Curva di polarizzazione della cella per i flussi equi - corrente e controcorrente nel caso di approvvigionamento interno di CO_2	109
Figura 37: Densità di corrente locale di una MCFC per tre configurazioni parallele dei flussi: equicorrente, controcorrente e mista [3.9]	110
Figura 38: Curva di polarizzazione teorica e sperimentale di una MCFC alimentata a syngas [3.3]	110
Figura 39: Argomenti trattati nel capitolo 4.....	113
Figura 40: Sistema DIR-MCFC.....	114
Figura 41: Schema tecnico del sistema mono DIR-MCFC.....	116
Figura 42: Schema tecnico della caldaia a recupero a condensazione	119
Figura 43: Densità di corrente di equilibrio di massima efficienza elettrica e di massima efficienza di primo principio per il sistema mono DIR-MCFC al variare del fattore di eccesso d'aria del bruciatore di ricircolo per $T_{in,gasCO_2,PHE4}=820$ K.....	122
Figura 44: Efficienza elettrica di equilibrio e massima della DIR-MCFC al variare del fattore di eccesso d'aria del bruciatore di ricircolo per $T_{in,gasCO_2,PHE4}=820$ K	122

Figura 45: Efficienza di primo principio di equilibrio e massima del sistema mono DIR-MCFC al variare del fattore di eccesso d'aria del bruciatore di ricircolo per $T_{in,gasCO_2,PHE4}=820$ K	123
Figura 46: Densità di corrente di equilibrio di massima efficienza elettrica e di massima efficienza di primo principio per il sistema mono DIR-MCFC al variare del fattore di eccesso d'aria del bruciatore di ricircolo per $T_{in,gasCO_2,PHE4}=920$ K	124
Figura 47: Efficienza elettrica di equilibrio e massima della DIR-MCFC al variare del fattore di eccesso d'aria del bruciatore di ricircolo per $T_{in,gasCO_2,PHE4}=920$ K	124
Figura 48: Efficienza di primo principio di equilibrio e massima del sistema mono DIR-MCFC al variare del fattore di eccesso d'aria del bruciatore di ricircolo per $T_{in,gasCO_2,PHE4}=920$ K	125
Figura 49: Sistema di ricircolo - alimentazione - scarico	127
Figura 50: Schema tecnico dell'impianto con turbina a gas	130
Figura 51: Efficienza elettrica dell'impianto con turbina a gas ($\lambda_{B1*}=\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$; $\lambda_{B1**}=\lambda_{B1,max,eff,pp}$)	133
Figura 52: Efficienza di primo principio dell'impianto con turbina a gas ($\lambda_{B1*}=\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$; $\lambda_{B1**}=\lambda_{B1,max,eff,pp}$)	133
Figura 53: Frazione molare di CO_2 nei gas di scarico dell'impianto con turbina a gas ($\lambda_{B1*}=\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$; $\lambda_{B1**}=\lambda_{B1,max,eff,pp}$)	134
Figura 54: Potenza elettrica netta prodotta dall'impianto con turbina a gas ($\lambda_{B1*}=\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$; $\lambda_{B1**}=\lambda_{B1,max,eff,pp}$)	134
Figura 55: Schema tecnico dell'impianto sottoposto a vapore.....	135
Figura 56: Schema tecnico dell'impianto ibrido di grande taglia	138
Figura 57: Efficienza elettrica dell'impianto ibrido ($\lambda_{B1*}=\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$; $\lambda_{B1**}=\lambda_{B1,max,eff,pp}$).....	140
Figura 58: Potenza elettrica dell'impianto ibrido ($\lambda_{B1*}=\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$; $\lambda_{B1**}=\lambda_{B1,max,eff,pp}$).....	140
Figura 59: Emissioni specifiche di CO_2 dell'impianto ibrido ($\lambda_{B1*}=\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$; $\lambda_{B1**}=\lambda_{B1,max,eff,pp}$)	141
Figura 60: Argomenti trattati nel capitolo 5.....	144
Figura 61: Schema tecnico dell'impianto con turbina a gas	150
Figura 62: Efficienza elettrica dell'impianto con turbina a gas ($\lambda_{B1*}=\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$; $\lambda_{B1**}=\lambda_{B1,max,eff,pp}$)	153
Figura 63: Efficienza di primo principio dell'impianto con turbina a gas ($\lambda_{B1*}=\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$; $\lambda_{B1**}=\lambda_{B1,max,eff,pp}$)	153

Figura 64: Frazione molare di CO ₂ nei gas di scarico dell'impianto con turbina a gas ($\lambda_{B1*}=\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$; $\lambda_{B1**}=\lambda_{B1,max,eff,pp}$).....	154
Figura 65: Potenza elettrica netta prodotta dal dell'impianto con turbina a gas ($\lambda_{B1*}=\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$; $\lambda_{B1**}=\lambda_{B1,max,eff,pp}$)	154
Figura 66: Schema tecnico della caldaia a recupero.....	155
Figura 67: Schema tecnico dell'impianto ibrido.....	158
Figura 68: Efficienza elettrica dell'impianto ibrido ($\lambda_{B1*}=\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$; $\lambda_{B1**}=\lambda_{B1,max,eff,pp}$).....	160
Figura 69: Efficienza termica dell'impianto ibrido ($\lambda_{B1*}=\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$; $\lambda_{B1**}=\lambda_{B1,max,eff,pp}$).....	161
Figura 70: Emissioni specifiche di CO ₂ dell'impianto ibrido ($\lambda_{B1*}=\lambda_{B1,max,eff,el,cella}$; $\lambda_{B1**}=\lambda_{B1,max,eff,pp}$)	161
Figura 71: Argomenti trattati nel capitolo 6.....	162
Figura 72: Schema tecnico del sistema mono DIR-MCFC.....	166
Figura 73: Densità di corrente di equilibrio del sistema MCFC al variare di $I_{BI,MCFC}$ per $(F_{CO2})/(F_{CO2})_{min}=(F_{O2})/(F_{O2})_{min}=1.2$	169
Figura 74: Efficienza elettrica del sistema MCFC al variare di $I_{BI,MCFC}$ per $(F_{CO2})/(F_{CO2})_{min}=(F_{O2})/(F_{O2})_{min}=1.2$	170
Figura 75: Efficienza di primo principio del sistema MCFC al variare di $I_{BI,MCFC}$ per $(F_{CO2})/(F_{CO2})_{min}=(F_{O2})/(F_{O2})_{min}=1.2$	170
Figura 76: Composizione dei gas di scarico anodici al variare della densità di corrente di cella per $(F_{CO2})/(F_{CO2})_{min}=(F_{O2})/(F_{O2})_{min}=1.1$	171
Figura 77: Composizione della miscela di aria e gas contenente CO ₂ in ingresso al catodo in funzione della densità di corrente di cella per $(F_{CO2})/(F_{CO2})_{min}=(F_{O2})/(F_{O2})_{min}=1.1$	172
Figura 78: Composizione dei gas di scarico anodici combusti non riciccolati al catodo in funzione della densità di corrente di cella per $T_{in,gasCO2,cat}=920$ K ed $(F_{CO2})/(F_{CO2})_{min}=(F_{O2})/(F_{O2})_{min}=1.1$..	173
Figura 79: Andamento della temperatura di scarico dei gas anodici non riciccolati dal bruciatore B2 al variare della densità di corrente di cella per $(F_{CO2})/(F_{CO2})_{min}=(F_{O2})/(F_{O2})_{min}=1.1$	173
Figura 80: Schema tecnico dell'impianto con microturbina a gas	175
Figura 81: Andamento della potenza elettrica prodotta al variare del rapporto di compressione dell'impianto per $T_{in,gasCO2,cat}=920$ K ed $(F_{CO2})/(F_{CO2})_{min}=(F_{O2})/(F_{O2})_{min}=1.1$	178
Figura 82: Schema tecnico della caldaia a recupero con separazione della CO ₂	179
Figura 83: Lay-out dell'impianto ibrido	184

Tabella 1: Composizione tipica di un biogas	15
Tabella 2: Composizione tipica (%) di un gas prodotto dalla gassificazione da biomassa a seconda dell'agente ossidante	17
Tabella 3: Composizione tipica di un gas prodotto dalla gassificazione del carbone con ossigeno tecnico	18
Tabella 4: Riepilogo dei limiti di tollerabilità per le impurità [1.11, 1.29]	32
Tabella 5: Confronto tra i sistemi di distribuzione con collettore interno ed esterno.....	33
Tabella 6: Ipotesi sui parametri di reforming T_{ref} e p_{ref}	47
Tabella 7: reazione di steam reforming nel doppio equilibrio per metano o biogas	47
Tabella 8: Reazione di water gas shift nel doppio equilibrio per metano o biogas.....	48
Tabella 9: Gas in uscita dalla sezione di reforming nel caso di ER o IIR per metano o biogas	48
Tabella 10: Gas in uscita dall'anodo della cella nei casi ER, IIR e DIR con le relative pressioni parziali per metano e biogas.....	50
Tabella 11: Ipotesi sulla temperatura di water gas shift T_{wgs}	53
Tabella 12: reazione di water gas shift nell'equilibrio semplice.....	54
Tabella 13: Gas in uscita dall'anodo della cella nei casi EWGS e DIWGS con le relative pressioni parziali per syngas	56
Tabella 14: Portate molari e pressioni parziali dei vari gas in uscita dal comparto catodico nei casi ER, IIR e DIR.....	58
Tabella 15: Dati di Input al codice ISDIRMMCFC per il confronto con i dati sperimentali	77
Tabella 16: Confronto tra le composizioni teorica e sperimentale dei gas di scarico anodici per una DIR-MCFC.....	78
Tabella 17: Dati di Input al codice ISDIRMMCFC	79
Tabella 18: Dati di input ai codici ISDIWGSSMCFC ed ESDIWGSSMCFC	87
Tabella 19: Dati di input al modello di cella.....	108
Tabella 20: Dati di Input al codice Sistema_MCFC per il sistema mono DIR-MCFC	120
Tabella 21: Dati di Input al codice ISDIRMMCFC	125
Tabella 22: Sistema di ricircolo/alimentazione/scarico	126
Tabella 23: Dimensionamento del sistema DIR-MCFC	128
Tabella 24: Dati di input al codice BSGT	131
Tabella 25: Dati di input al codice BSGT per tutte e sei le configurazioni del sistema DIR-MCFC	132

Tabella 26: Dati di Input dell'impianto sottoposto a vapore per le sei configurazioni del Sistema DIR-MCFC.....	136
Tabella 27: Dati di Input dell'impianto sottoposto a vapore per tutte le configurazioni del Sistema DIR-MCFC.....	137
Tabella 28: Dati di output dell'impianto ibrido per le sei configurazioni del Sistema DIR-MCFC	139
Tabella 29: Dati di Input al codice Sistema_MCFC per il sistema mono DIR-MCFC.....	145
Tabella 30: Dati di Input al codice ISDIRMMCFC	147
Tabella 31: Sistema di ricircolo/alimentazione/scarico	147
Tabella 32: Dimensionamento del sistema DIR-MCFC	148
Tabella 33: Dati di input al codice MSGT	151
Tabella 34: Dati di input al codice MSGT per tutte e sei le configurazioni del sistema DIR-MCFC	152
Tabella 35: Dati di Input della caldaia a recupero per le sei configurazioni del Sistema DIR-MCFC	156
Tabella 36: Dati di Input della caldaia a recupero per tutte le configurazioni del Sistema DIR-MCFC	157
Tabella 37: Dati di output per l'impianto ibrido per le sei configurazioni del Sistema DIR-MCFC	160
Tabella 38: Inputs al codice di calcolo Sistema_MCFC.....	168
Tabella 39: Dimensionamento del sistema DIR-MCFC per $G_{CH_4,2,B2}=0.4E-5$ kg/s	174
Tabella 40: Dati di input al codice MGT per entrambe le configurazioni del sistema DIR-MCFC	177
Tabella 41: Dati di input al codice MGT per entrambe le configurazioni del sistema DIR-MCFC	177
Tabella 42: Dati di output del codice MGT per entrambe le configurazioni del sistema DIR-MCFC	178
Tabella 43: Dati di Input della caldaia a recupero con separazione della CO ₂ per le due configurazioni del sistema DIR-MCFC	180
Tabella 44: Dati di Input della caldaia a recupero con separazione della CO ₂ per tutte e due le configurazioni del Sistema DIR-MCFC	181
Tabella 45: Dati di output della caldaia a recupero con separazione della CO ₂ per le due configurazioni del sistema DIR-MCFC	182
Tabella 46: Efficienze di separazione per i due sistemi di separazione SS1 ed SS2.....	183

Tabella 47: Dati di input per il codice Emissioni_ NO_CO per le due configurazioni del sistema DIR-MCFC.....	186
Tabella 48: Dati di output del codice NO_CO_emission per le due configurazioni del sistema DIR-MCFC	187
Tabella 49: Dati di output per l'impianto ibrido per le due configurazioni del sistema DIR-MCFC	189

SIMBOLOGIA

SIMBOLI		UNITA' DI MISURA
p	Pressione	atm
E	Tensione	mV
T	temperatura	K
t	temperatura	°C
R	Costante dei gas ideali	J/(mol K)
Fa	Costante di Faraday	C/eq
G	Portata massica	kg/s
f	Frazione molare	-
F	Portata molare	mol/s
DC	Densità di corrente	mA/cm ²
A	Superficie	cm ²
n	Numero di elettroni reagenti per mole d'idrogeno consumato all'anodo dalle reazioni di cella	eq/mol
S/C	Rapporto tra la portata molare di vapore e la portata molare di carbonio nelle specie combustibili	-
K	Costante di Equilibrio	-
OCV	Tensione a circuito aperto	mV
G	Energia libera o di Gibbs	J/mol
M	Costante di Tafel	mV
C	Concentrazione delle specie reagenti	mol/m ³
D	Coefficiente di diffusione delle specie reagenti	m ² /s
δ	Spessore dello strato diffusivo	m
r	Resistenza interna della cella	Ω cm ²
I	Corrente erogata dalla cella	A
h	Entalpia specifica	J/kg
Q	Potenza termica	W
P	Potenza	W
DP	Densità di potenza	mW/cm ²
S	Entropia molare	J/(mol K)
H	Entalpia molare	J/mol
η	Efficienza	-
LHV	Potere calorifico inferiore	MJ/kg
χ	Massa di carbonio formata all'anodo per unità di massa di syngas in ingresso all'anodo stesso	-
g	Portata molare di metano convertita in carbonio nella reazione di cracking	mol/s
w	Portata molare di monossido di carbonio convertita in carbonio nella reazione di Boudouard	mol/s
z	Portata molare di monossido di carbonio convertita in carbonio nella reazione di formazione del vapore	mol/s
L	Lunghezza	m
Z	Resistenza totale della cella	Ω cm ²
x	Coordinata spaziale	m
U	Parametro per il calcolo della resistenza totale di cella	Ω · cm ² · (atm) ^{Σ_iβ_i}
d	Parametro per il calcolo della resistenza totale di cella	K
c	Valore costante della resistenza totale di cella	Ω cm ²
g	Parametro per il calcolo della resistenza totale di cella	Ω cm ²
h	Parametro per il calcolo della resistenza totale di cella	K
q	Rapporto tra la portata molare di CO e la portata molare di H ₂ consumate all'anodo	-
a	Altezza del canale	mm
b	Larghezza del canale	mm
W	Peso del catalizzatore nel semielemento anodico	kg
V	Volume del semielemento anodico	m ³

re	Equazione della velocità della reazione chimica	mol/(kg _{cat} s)
ψ	Funzione ausiliaria	mA/cm
N	Numero	-
λ	Rapporto tra la portata massica di aria stechiometrica e la portata massica di aria comburente	-
$\frac{(F_{CO_2})}{(F_{CO_2})_{min}}$	Rapporto tra la portata molare di CO ₂ e la portata molare di CO ₂ strettamente necessaria al/i catodo/i delle Celle	-
$\frac{(F_{O_2})}{(F_{O_2})_{min}}$	Rapporto tra la portata molare di O ₂ e la portata molare di O ₂ strettamente necessaria al/i catodo/i delle Celle	-
m	Rapporto tra l'efficienza elettrica di riferimento e l'efficienza termica di riferimento	-
B	Concentration lost constant	mV
π	Coefficiente manometrico	-
β	Rapporto di compressione	-
g	Emissioni specifiche	g/kWh
v	Velocità	m/s
PEDICI		
cat	catodo	
an	anodo	
O ₂	Ossigeno	
CO ₂	Anidride Carbonica	
CO	Monossido di Carbonio	
H ₂	Idrogeno	
Ar	Argon	
N ₂	Azoto	
CH ₄	Metano	
inerti	Gas che non partecipano alle reazioni	
min	Valore minimo	
in	All'ingresso	
out	Allo scarico	
comb	Gas combustibile	
ref	reforming	
cella	Riferito alla cella	
sr	Steam reforming	
wgs	Water gas shift	
tot	Totale	
b	Consumato nelle reazioni elettrochimiche anodiche	
id	ideale	
ohm	Ohmiche	
att	di attivazione	
conc	di concentrazione	
0	Per la quale la caduta di tensione per attivazione diventa maggiore di zero	
n	Interna o di cross-over	
l	limite	
int	interna	
f	Specie combustibili	

o	Specie ossidanti
w	Non recuperabili
persa	Persa per irreversibilità elettriche e chimiche
gasCO2	Gas contenente CO ₂
ch1	Recuperata dal raffreddamento dei gas di scarico anodi ci combust ricircolati al catodo
ch2	Recuperata dal raffreddamento dei gas di scarico anodici combust non ricircolati
ch	Recuperata dal raffreddamento dei gas di scarico anodi ci combust ricircolati e non ricircolati
DC/AC	Riferita al sistema di regolazione e conversione della tensione
ric	di ricircolo
el	Elettrica
risc	riscaldamento
oss	ossidanti
fr	Fluido di raffreddamento
t	termica
H2O, vapore	Acqua o vapore
eq	di equilibrio termico
canali	Riferito ai canali anodici o catodici
Aria	Aria
max	massima
I	di primo principio
eff	efficienza
B1, B2	combustori
HE1, HE2, HE3, HE4, HE5	Scambiatori di calore
C	Riferito alla reazione di cracking del metano per il deposito di carbonio
B	Riferito alla reazione di Boudouard per il deposito di carbonio
V	Riferito alla reazione di produzione di vapore per il deposito di carbonio
C1, C2, C3, C4, C5, C6	compressori
MCFC	Riferito alla MCFC
SRA	Sistema di raffreddamento
PHE1, PHE2, PHE3, PHE4, PHE5	Preriscaldatori
rec	recuperabile
m	massica
sistema	sistema
pol	politropico
BSGT	Riferito alla turbina bialbero
MSGT	Riferito alla turbina monoalbero
GT	Riferito alla turbine a gas
m	meccanico
gas	gas
A	Alternator
M	Electric Motor
HPGT	Turbina a gas di alta pressione

LPGT	Turbina a gas di bassa pressione
Impianto ibrido	Riferito all'impianto ibrido
SBP	Impianto sottoposto a vapore
HRS	Sistema di recupero termico
deg	degasatore
ap	di approach point
pp	di pinch point
sc	di sottoraffreddamento
RH	ri-surriscaldatore
SH	surriscaldatore
ECO	Economizzatore
EVA	Evaporatore
CO	Condensatore
PCS	Sistema di condizionamento della potenza
MTG o MGT	Microturbina a gas
HRSG o RB	Caldia a recupero
cond	condensazione
IP	Livello di pressione intermedia
LP	Livello di bassa pressione
is	isentropico
ipst	Turbina a vapore di media pressione
lpst	Turbina a vapore di bassa pressione
alt	alternatore
user	utilizzatore
sep	separazione
comb	combustione
dry	secco
limite	Valore limite
APICI	
—	medio
~	molare
*	Valore noto del parametro