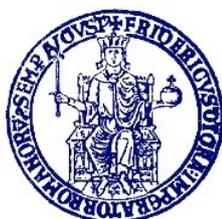


Università Degli Studi di Napoli Federico II

Scuola di Dottorato in Ingegneria Industriale



Dottorato di Ricerca in
Ingegneria dei Sistemi Meccanici

XXXIII Ciclo

ANALISI SPERIMENTALE E NUMERICA DI SISTEMI DI CONVERSIONE DELL'ENERGIA BASATI SU CELLE A COMBUSTIBILE

Relatori

Prof. Massimo DENTICE d'ACCADIA
Prof.ssa Rita MASTRULLO

Dottorando

Ing. Gabriele FERRUZZI

Co- Tutor

Ing. Francesco CALISE
Prof. Adolfo PALOMBO
Prof. Laura VANOLI

Coordinatore del Dottorato

Prof. Fabio BOZZA

Indice

1	Introduzione	1
1.1	Introduzione alle Celle a Combustibile	3
1.1.1	<i>Singola Cella</i>	3
1.1.2	<i>Stack</i>	5
1.1.3	<i>Balance of System</i>	6
1.2	Tipologie di Celle a Combustibile	7
1.3	Molten Carbonate Fuel Cell	9
1.3.1	<i>Funzionamento</i>	9
1.3.2	<i>Composizione</i>	11
1.3.3	<i>Prestazioni</i>	14
1.4	Soli Oxide Fuel Cell	17
1.4.1	<i>Composizione</i>	18
1.4.2	<i>SOFC tubolari</i>	22
1.4.3	<i>SOFC Planari</i>	29
1.5	Polymer Electrolyte Membrane	34
1.5.1	<i>Componenti di una PEM</i>	34
1.5.2	<i>Prestazioni</i>	40
1.6	Bibliografia	42
2	Sperimentazione di una cella a combustibile a carbonati fusi da 1 kW	44
2.1	Descrizione della Cella a Combustibile	45
2.1.1	<i>Elettrolita</i>	46
2.1.2	<i>Anodo</i>	48
2.1.3	<i>Catodo</i>	49
2.1.4	<i>Componenti non porosi</i>	50
2.2	Sistema sperimentale	51

2.3	Tecnologia sperimentale.....	51
2.4	Descrizione del sistema sperimentale.....	58
2.4.1	<i>Panoramica del Sistema</i>	58
2.4.2	<i>Reformer esterno</i>	58
2.4.3	<i>Sistema clean up del biogas</i>	64
2.4.4	<i>Sistema di Controllo e monitoraggio</i>	67
2.4.5	<i>Software per il monitoraggio e controllo</i>	69
2.5	Campagna sperimentale.....	71
2.5.1	<i>Fase di condizionamento</i>	71
2.5.2	<i>Sperimentazione ad idrogeno</i>	74
2.5.3	<i>Sperimentazione a BioGas</i>	78
2.6	Conclusioni.....	84
2.7	Bibliografia.....	85
3	Sperimentazione di una cella a combustibile ad ossidi solidi da 5 kW	86
3.1	Introduzione.....	87
3.2	Descrizione del sistema sperimentale.....	87
3.3	Il modulo CP-SOFC-5000.....	89
3.4	Distribuzione dei gas nel modulo cogenerativo	96
3.5	Gli Stack	100
3.6	Processo di fabbricazione delle celle microtubolari.....	101
3.7	Strumentazione a bordo macchina.....	104
3.8	Termocoppie.....	107
3.9	Fase di Start – up del modulo CP – SOFC – 5000.....	110
3.9.1	<i>Analisi Temperature</i>	110
3.9.2	<i>Analisi tensioni</i>	114
3.9.3	<i>Analisi portate volumetriche</i>	114
3.10	Analisi sperimentale delle prestazioni del modulo SOFC.....	115

3.10.1	<i>Analisi temperature</i>	116
3.10.2	<i>Analisi tensioni</i>	118
3.10.3	<i>Analisi portate volumetriche</i>	120
3.11	Fase di shut-down modulo CP – SOFC – 5000.....	126
3.11.1	<i>Analisi temperature</i>	127
3.11.2	<i>Analisi tensioni</i>	128
3.11.3	<i>Analisi portate volumetriche</i>	129
3.12	Analisi delle prestazioni del modulo CP – SOFC – 5000	130
3.13	Conclusioni.....	137
3.14	Bibliografia.....	139
4	Analisi numeriche di sistemi poligenerativi con celle a combustibile	140
4.1	Poligenerazione.....	141
4.2	Layout del sistema.....	143
4.3	Descrizione del modello	149
4.3.1	<i>Componenti TRNSYS built-in</i>	149
4.3.2	<i>Componenti creati ad hoc</i>	151
4.4	Risultati.....	158
4.5	Conclusioni.....	165
4.6	Bibliografia.....	167
5	Conclusioni	169

1 Introduzione

L'elaborato di tesi ha come obiettivo l'analisi sperimentale e numerica di sistemi di conversione dell'energia basati su celle a combustibile.

In particolare, sono state effettuate in parallelo sperimentazioni su celle a combustibile ad ossidi solidi e a carbonati fusi, e sono stati realizzati modelli numerici di simulazione di sistemi di poligenerazione basati sull'impiego di celle a combustibile a membrana polimerica.

La cella a combustibile a carbonati fusi, realizzata dalla IPASS Scarl, presenta alcune particolarità costruttive, che analizzeremo in seguito, rispetto alle tradizionali celle, in particolare la sua geometria cilindrica. La potenza elettrica nominale della cella è di circa 1 kW. Il target principale della sperimentazione consiste nella valutazione del funzionamento della cella con alimentazione a biogas da discarica.

La cella ad ossidi solidi, fornita dalla ACUMENTRICS, è caratterizzata da una potenza nominale di 5 kW elettrici. Tale cella è stata equipaggiata di un modulo cogenerativo, che consente di poter recuperare dalla stessa energia termica. L'obiettivo dell'analisi è stato quello di valutare le prestazioni generali della cella, e in particolare nel funzionamento in assetto cogenerativo, simulando l'utilizzo dell'energia termica per il riscaldamento di una piccola utenza.

Per quanto riguarda le analisi di tipo numerico-simulativo, è stato sviluppato in ambiente TRNSYS un modello dinamico completo di un impianto di condizionamento a servizio di un edificio, basato sull'utilizzo di più fonti energetiche e di diverse tecnologie ad alta efficienza. In particolare, il sistema poligenerativo proposto è caratterizzato dalla presenza di celle a combustibile a membrana polimerica e pannelli solari termici ad alto rendimento. L'edificio considerato è un'utenza tipo universistario.

Nella tesi verranno innanzitutto descritte le tecnologie oggetto delle attività sperimentali e numerico-simulative, e successivamente si presenteranno i principali risultati delle attività stesse.

1.1 Introduzione alle Celle a Combustibile

Le celle a combustibile sono dispositivi elettrochimici che convertono energia chimica in energia elettrica, e presenta come prodotti solo CO e H₂O. inoltre le celle a combustibile non sono sottoposte ai vicoli termodinamici, come l'efficienza di Carnot, tipici delle macchine tradizionale per la produzione di energia

Alla base del funzionamento delle celle non c'è la combustione, ma solo reazioni chimiche. Tale differenza comporta anche che le celle producano energia con la minima emissione di sostanze inquinanti, rispetto ai motori a combustione. Tuttavia, a differenza delle batterie, anche esse basate solo su reazioni chimiche, il riducente e l'ossidante devono essere continuamente riforniti nelle celle a combustibile, per poterne permettere il funzionamento.

Le celle a combustibile utilizzano combustibili comuni, e loro derivati, e idrogeno come riducente, e l'aria ambiente come ossidante.

La maggior parte dei sistemi a celle a combustibile presenta i seguenti componenti:

- *Singola cella*, in cui avvengono le reazioni elettrochimiche;
- *Stack*, in cui le singole celle sono modulate e collegate elettricamente a formare una unità con la capacità di output elettrico desiderato;
- *Balance of System (BOS)*, ovvero la componentistica che consente il funzionamento (mass flow, DSP, termocoppie, etc.), l'alimentazione (reformer) e la gestione termica del sistema (scambiatori di calore).

Di seguito verranno descritti nel dettaglio tutte le caratteristiche dei suddetti componenti.

1.1.1 Singola Cella

Le singole celle formano il nucleo del sistema. Questi dispositivi convertono l'energia chimica contenuta nel combustibile in energia elettrica per via elettrochimica. La struttura di base di una cella a combustibile è costituita da uno strato di elettrolita in contatto con un anodo e un catodo.

In una tipica cella a combustibile, l'alimentazione avviene in maniera continua verso l'anodo (elettrodo negativo) e un ossidante (ossigeno dall'aria spesso) viene inviato con continuità al catodo (elettrodo positivo). Le reazioni elettrochimiche avvengono agli elettrodi, e realizzano un passaggio di ioni attraverso l'elettrolita, mentre una corrente elettrica complementare alimenta il carico.

Anche se una cella a combustibile può sembrare simile ad una batteria, si differenzia sotto vari aspetti. La batteria è un dispositivo di accumulo dell'energia, in cui sono registrate tutte le energie disponibili all'interno della batteria stessa (almeno il riducente). La batteria smette di produrre energia elettrica quando sono consumati i reagenti chimici. Una cella a combustibile invece è un dispositivo di conversione energetica alla quale viene inviato combustibile ed ossidante in modo continuativo. In linea di principio, la cella a combustibile produce energia finché viene flussato il combustibile.

Le celle a combustibile sono classificate in base alla scelta dell'elettrolita e del combustibile, che a loro volta determinano le reazioni all'elettrodo e il tipo di ioni che consentono lo sviluppo della corrente. Come combustibile può essere usato qualsiasi fluido che riduce ad una velocità sufficiente. Ciò comporta che possono essere potenzialmente utilizzati anche combustibili di uso tradizionale, ma ad oggi tutte le celle vengono alimentate ad idrogeno gassoso, o gas di sintesi ricchi di idrogeno.

L'idrogeno ha una alta riducibilità, e può essere prodotto chimicamente da una vasta gamma di combustibili fossili, nonché tramite elettrolisi. Mentre per ragioni pratiche, l'agente ossidante più comune è l'ossigeno gassoso, che è facilmente, e illimitatamente, disponibile nell'aria.

Una criticità della maggior parte delle singole celle è spesso determinata dalla "triple phase boundary" (TPF), ovvero le zone di contatto tra i flussi necessari alle reazioni elettrochimiche agli elettrodi: il flusso di ioni, il flusso di elettroni di conduzione, e il flusso di gas. Queste zone, per lo più microscopiche, in cui le reazioni elettrochimiche si verificano, si presentano nelle zone di contatto tra elettrodo ed l'elettrolita. La densità di queste regioni e la natura di queste, sono una criticità nelle prestazioni di tutte le celle a combustibile, siano esse ad elettrolita liquido o solido.

In particolare nelle celle a combustibile ad elettrolita liquido, la diffusione dei gas reagenti avviene attraverso un elettrolita che bagna porzioni di elettrodo poroso e sviluppando così reazioni elettrochimiche sulla loro superficie. Se l'elettrodo poroso contiene una quantità eccessiva di elettroliti, viene limitato lo svolgimento delle reazioni. La conseguenza è una riduzione delle prestazioni elettrochimiche dell'elettrodo poroso. È necessario quindi mantenere un equilibrio tra l'elettrolita ed elettrodo, e soprattutto tra le fasi gassose nella struttura porosa degli elettrodi.

Nelle celle a combustibile ad elettrolita solido, bisogna creare una struttura con una elevata superficie catalizzatrice nell'interfaccia che connette elettricamente l'elettrodo e l'elettrolita, che permetta una efficace esposizione ai gas reagenti.

Negli ultimi anni, la prestazioni di alcune delle tecnologie delle celle a combustibile sono notevolmente migliorate. Questo è dovuto a miglioramenti tecnologici nella gestione del TPF. L'utilizzo di nuovi materiali che ha consentito di avere elettroliti meno spessi, ha consentito di ampliare la gamma di temperature di funzionamento delle celle, migliorandone l'efficienza.

Anche se sono state realizzate una vasta gamma di geometrie di celle a combustibile, la maggior parte delle celle in fase di sviluppo sono planari o tubolari.

1.1.2 Stack

Per la maggior parte delle applicazioni pratiche delle celle a combustibile, le singole celle devono essere combinate in maniera modulare in una stack per raggiungere il livello di tensione e potenza necessaria. In generale, la sovrapposizione comporta la connessione di più celle in serie tramite interconnessioni elettriche.

La cella a combustibile più comune prevede la realizzazione di un piatto bipolare, laddove l'interconnessione nella cella è affidata ad un piatto separatore, vedi Figura 1, che svolge una duplice funzione:

1. fornire una connessione elettrica in serie tra celle adiacenti;
2. fornire una barriera che separa il gas combustibile ed l'ossidante tra celle adiacenti.

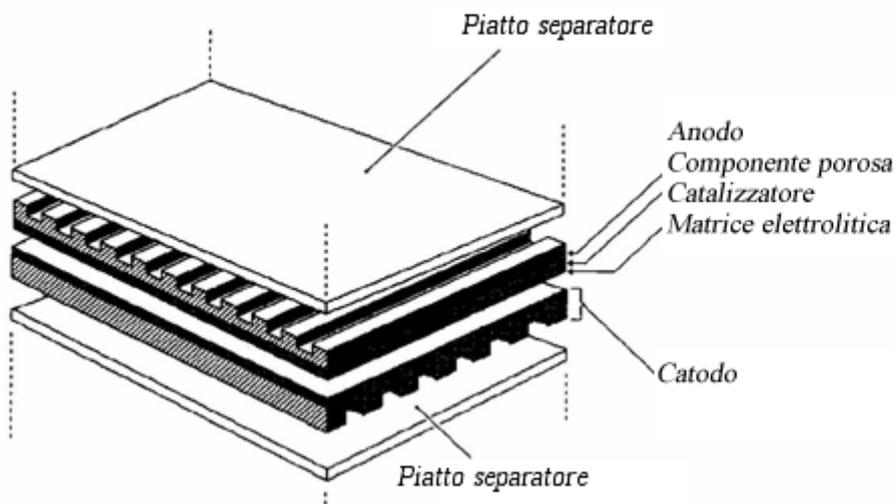


Figura 1 - Schematizzazione piatto bipolare

In molti piatti bipolari, l'interconnessione comprende anche i canali di distribuzione del flusso di gas nelle celle. L'utilizzo di sezioni piane consente di avere brevi percorsi elettrici, che aiutano a minimizzare le perdite per resistenze ohmiche.

I piatti bipolari sono differenziati in base al regime del flusso di gas:

- *Cross-flow*. Aria e combustibile corrono perpendicolari tra loro;
- *Co-flow*. Aria e combustibile corrono parallelamente nella stessa direzione. Nel caso di celle circolari, questo significa che il flusso è diretto radialmente verso l'esterno;
- *Counter-flow*. Aria e combustibile corrono parallelamente ma in direzioni opposte. Ancora una volta, nel caso delle celle circolari questo significa flusso radiale;
- *Serpentine di flusso*. Aria e combustibile seguono un percorso a zig-zag.

La scelta del regime del flusso di gas dipende dal tipo di applicazione a cui è destinata la cella a combustibile. Infine, i flussi del gas possono essere canalizzati nei seguenti modi:

- Collettori attraverso le singole celle;
- Collettori integrati nell'interconnessione;
- Collettori completamente esterni alla cella

Nel caso di celle ad alta temperatura è risultato più conveniente realizzare celle tubolari. Tale struttura presenta significativi vantaggi per la tenuta e per l'integrità strutturale delle celle. Tuttavia, esse presentano difficoltà nella disposizione geometrica di più celle in uno stack, al fine di avere buone densità di potenza e brevi percorsi di corrente.

Il flusso viene inviato o tangenzialmente al tubo oppure lungo l'asse del tubo. Per ridurre al minimo la lunghezza dei percorsi di conduzione elettrica per le singole celle, esse vengono collegate in serie già in fase di sviluppo. Le stringhe di più celle possono essere collegate a loro volta poi sia in serie che in parallelo.

1.1.3 Balance of System

Oltre allo stack, i sistemi di celle a combustibile richiedono diversi altri sottosistemi e componenti; il cosiddetto Balance of System. La tipologia e quantità di componenti installati dipende fortemente dal tipo di cella a combustibile, dalla scelta del

combustibile, e dall'applicazione. In generale, la maggior parte dei sistemi di celle a combustibile contengono:

- *Reformer*. Tranne nel caso si utilizzino i carburanti puri (come l'idrogeno puro), è sempre richiesto, di solito comporta l'introduzioni di ulteriori componenti che consentono la rimozione di impurità e il condizionamento termico del combustibile;
- *Aria di alimentazione*. Nella maggior parte dei sistemi a celle a combustibile sono compressori o ventilatori e filtri per l'aria;
- *Gestione termica*. Tutti i sistemi a celle a combustibile richiedono una gestione attenta delle temperature;
- *Gestione dell'acqua*. L'acqua oltre ad essere è necessaria in alcune parti della cella a combustibile, essa è anche uno dei prodotti di reazione. Per evitare di dover fornire acqua al sistema sono presenti anche sistemi di gestione delle risorse idriche;
- *Inverter*. Dal momento che gli stack di celle a combustibile forniscono una corrente continua in uscita, sono necessari i sistemi di conversione in corrente alternata.

1.2 Tipologie di Celle a Combustibile

Esistono diverse tecnologie di celle a combustibile. La classificazione più comune di celle a combustibile è in base all'elettrolita utilizzato, ovvero è possibile suddividere le celle nel seguente modo:

1. Celle a combustibile a membrana polimerica (PEMFC);
2. Celle a combustibile alcaline (AFC);
3. Celle a combustibile ad acido fosforico (PAFC);
4. Celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC);
5. Celle a combustibile ad ossidi solidi (SOFC).

In linea di massima, la scelta dell'elettrolita determina la temperatura di funzionamento della cella a combustibile. La temperatura di funzionamento e la vita utile di una cella a combustibile è dettata dalle proprietà fisico-termomeccaniche dei materiali utilizzati nei componenti delle celle (cioè, elettrodi, elettrolita, l'interconnessione, etc.)

Elettroliti liquidi sono limitati a temperature di circa 200°C a causa della loro elevata tensione di vapore e rapida degradazione a temperature più elevate. La temperatura di funzionamento svolge anche un ruolo importante nel dettare il grado di trattamento del combustibile richiesto. Nelle celle a combustibile a bassa temperatura, tutto il combustibile deve essere convertito in idrogeno prima di entrare nella cella a combustibile. Inoltre, il catalizzatore anodico nelle celle bassa temperatura (soprattutto platino) è fortemente avvelenato da CO.

Invece nelle celle a combustibile ad alta temperatura, il CH₄ può anche essere convertito internamente in idrogeno o addirittura direttamente ossidato elettrochimicamente. La Tabella 1 fornisce una panoramica delle principali caratteristiche delle principali tipologie di celle a combustibile.

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elettrolita	Membrana polimerica	Idrossido di potassio	Acido fosforico	Carbonati fusi con in LiAlO ₂	Perovskiti
Elettrodo	Carbone	Metalli di transizione	Carbone	Nichel e Ossido di Nichel	Materiali Ceramici
Catalizzatore	Platino	Platino	Platino	Materiale dell'elettrodo	Materiale dell'elettrodo
Interconnessione	Carbone o Metallo	Metallo	Grafite	Acciaio inossidabile o nichel	Nichel, ceramica, o di acciaio
Temperature Operative	40 – 80 °C	65°C – 220 °C	205 °C	650 °C	600-1.000 °C
Ione	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ⁼	O ⁼
Reformer esterno	Si	Si	Si	Non Sempre	Non Sempre
Componente Singola Cella	A base di carbonio	A base di carbonio	A base di grafite	A base di acciaio inossidabile	Ceramico
Gestione dell'acqua	Evaporazione	Evaporazione	Evaporazione	Prodotti Gassosi	Prodotti Gassosi
Gestione del Termico	Gas di processo e fluido di raffreddamento	Gas di processo e circolazione elettrolitica	Gas di processo e liquido di raffreddamento o vapore	Reforming interno e gas di processo	Reforming interno e gas di processo

Tabella 1 - Tabella panoramica tipologie celle

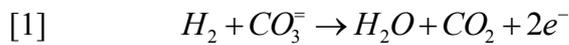
Di seguito verranno approfonditi gli aspetti delle sole celle MCFC, SOFC e PEM, ovvero quelle affrontate nel seguente elaborato di tesi.

1.3 Molten Carbonate Fuel Cell

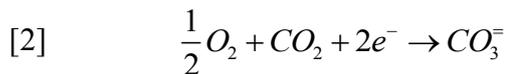
1.3.1 Funzionamento

La cella a combustibile a carbonati fusi presenta una temperatura operativa di circa 650°C. L'elevata temperatura operativa è necessaria al raggiungimento di un corretto valore di conducibilità dell'elettrolita. Un vantaggio associato a questa elevata temperatura è che non sono richiesti catalizzatori realizzati con metalli nobili per l'ossidazione elettrochimica delle celle e nei processi di riduzione. Le MCFC sono state sviluppate per alimentazioni con gas naturale.

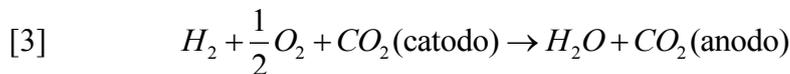
Le reazioni caratteristiche di semi cella delle Molten Carbonate Fuel Cells sono le seguenti:



Per il comparto anodico, mentre per il comparto catodico abbiamo la seguente reazione:



Per una reazione totale:



In Figura 2 sono state riportate schematicamente le suddette reazioni.

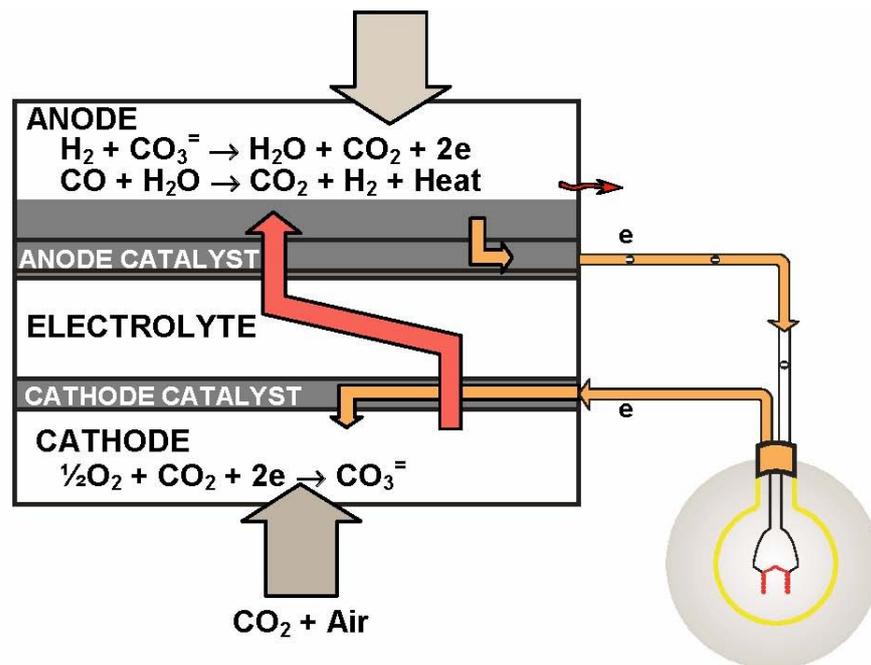


Figura 2 - Reazioni caratteristiche di una MCFC

Oltre alle reazioni che coinvolgono H_2 e O_2 per la produzione di H_2O , l'equazione [3] mostra un trasferimento di CO_2 dal flusso di gas catodico al flusso di gas anodico, attraverso lo ione CO_3^- , che con una mole di CO_2 trasferisce due moli di cariche elettriche. Il potenziale reversibile per una MCFC, tenuto conto del trasferimento di CO_2 , è dato dalla equazione

$$[4] \quad E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{CO_2,c}}{P_{CO_2,a}}$$

dove gli indici A e C si riferiscono alla anodo e al catodo, rispettivamente. Quando le pressioni parziali di CO_2 sono identiche all'anodo e al catodo, il potenziale delle celle dipende solo dalla pressione parziale di H_2 , O_2 e H_2O . In genere, le pressioni parziali di CO_2 sono diverse nei due compartimenti e il potenziale delle celle varia di conseguenza.

La necessità di CO_2 al catodo richiede la realizzazione di alcuni accorgimenti tecnici, quali:

- Un circuito per trasferire la CO_2 dall'uscita dell'anodo all'ingresso del catodo, realizzando quindi un dispositivo di trasferimento CO_2 ;
- Produrre CO_2 da combustione del gas di scarico all'anodo, da miscelare direttamente con il gas in ingresso al catodo;
- Fornire una fonte alternativa di CO_2 , come ad esempio pacchi bombola connessi alla cella.

È prassi usuale in un sistema MCFC che la CO_2 generata all'anodo venga indirizzata, esternamente alla cella, al catodo.

La elevata temperatura di funzionamento di una MCFC offre l'opportunità di ottenere una maggiore efficienza del sistema globale e una maggiore flessibilità nell'uso dei combustibili. D'altra parte, la temperatura di esercizio più elevata presenta maggiori problemi di resistenza alla corrosione e di durata dei componenti della cella, soprattutto per l'ambiente aggressivo che si sviluppa con la fusione dei carbonati.

In Figura 3 è mostrato una possibile sezione, tale da consentire di avere un elettrolita stabile al contatto con gli elettrodi porosi. Nelle MCFC si cerca quindi di ottenere un equilibrio delle pressioni capillari per stabilire i confini di interfaccia tra l'elettrolita e gli elettrodi porosi. In equilibrio termodinamico, i diametri dei pori nei componenti di sono legati dall'equazione:

$$[5] \quad \frac{\gamma_c \cos \phi_c}{D_c} = \frac{\gamma_e \cos \phi_e}{D_e} = \frac{\gamma_a \cos \phi_a}{D_a}$$

Laddove γ è la tensione di superficie all'interfaccia, ϕ è l'angolo di contatto dell'elettrolita, D è il diametro dei pori, e gli indici A, C ed E si riferiscono all'anodo, al catodo e all'elettrolita, rispettivamente.

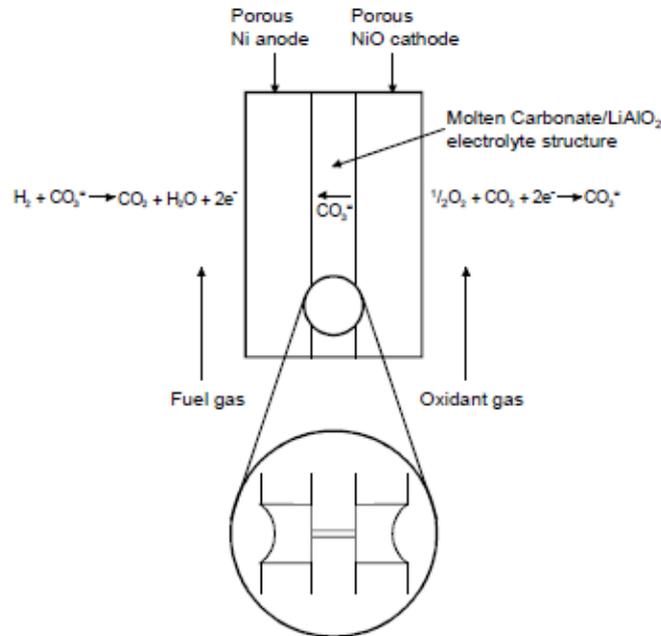


Figura 3 - Esempio connessione anodo-catodo-elettrolita

Dimensionando i diametri dei pori negli elettrodi in base a quelli della matrice elettrolitica, di dimensione più piccola, si cerca di ottenere una distribuzione dei pori come indicata in Figura 3. Questa configurazione permette all'elettrolita di assorbire molti carbonati, mentre gli elettrodi saranno parzialmente riempiti, a seconda delle loro distribuzione e dimensione dei pori.

La gestione degli elettroliti, cioè il controllo della distribuzione ottimale dei carbonati fusi, è un importante fattore di criticità nel migliorare la resa di una MCFC. Si possono verificare vari processi, come ad esempio possono generarsi reazioni di corrosione delle componenti all'interno della cella, il che contribuisce ad una pessima ridistribuzione del carbonato fuso in MCFC, inficiandone il rendimento se non addirittura il funzionamento.

1.3.2 Composizione

Di seguito verranno descritti i materiali e le tecniche costruttive dei diversi componenti di una cella a combustibile a carbonati fusi, soprattutto riguardo i nuovi sviluppi che si possono trovare in letteratura, riguardo gli elettrodi, le matrici di elettroliti.

Anodo: Allo stato dell'arte sono principalmente realizzati in una lega Ni-Cr/Ni-Al. Il cromo è stato aggiunto per eliminare il problema della sinterizzazione all'anodo. Tuttavia, anodi Ni-Cr sono sensibili al fenomeno di creep, ma consentono di minimizzare la resistenza di contatto tra i componenti. Il cromo nel anodo reagisce con il litio dall'elettrolita, ed inoltre consuma il carbonato presente.

Si stanno ricercando componenti con una minore quantità di Cr (circa 8%) per ridurre la perdita di elettroliti, e il verificarsi di fenomeni di creep. Sono stati testati anodi di lega Ni-Al che offrono una buona resistenza al creep e una perdita minima di elettroliti. La riduzione del fenomeno di creep di questa lega è attribuibile alla formazione di LiAlO_2 dispersi in Ni.

Anche se le leghe di nichel e alluminio forniscono un anodo più stabile e meno sensibile a fenomeni degenerativi, i costi sono ancora molto elevati. Altre leghe, come Cu-Al e LiFeO_2 , non hanno dimostrato sufficiente resistenza al creep e buone prestazioni. I filoni di ricerca attuali sono legati alla riduzione dei costi di sistemi tradizionali, ovvero leghe cromo nichel, più che sullo sviluppo di nuove leghe.

Inoltre, nella progettazione dell'anodo, vi è la necessità di una migliore tolleranza allo zolfo. Al tale scopo si sono testati materiali ceramici. Sono stati testati anodi con LiFeO_2 non drogato e LiFeO_2 drogati con Mn e Nb. Tali elettrodi però presentano una bassa intensità di corrente, pari a circa 80 mA/cm^2 .

Catodo: il materiale che deve comporre il catodo deve avere un'adeguata conducibilità elettrica, resistenza, bassa velocità di soluzione negli alcalini, ed evitare la precipitazione dei metalli nella struttura elettrolitica. Allo stato dell'arte i catodi sono realizzati con NiO e litio, che presentano una conducibilità accettabile e una buona resistenza strutturale. La dissoluzione del catodo è risultata essere la criticità principale per le MCFC, in particolare nel funzionamento in pressione.

La ricerca si sta orientando allo sviluppo di nuove tecniche che permettano di aumentare la basicità dell'elettrolita (utilizzando una fusione di più di basi come Li/NaCO_3).

Alcuni test su catodi di LiFeO_2 hanno mostrato che gli elettrodi realizzati con questo materiale sono molto stabili chimicamente, e non si sono verificati fenomeni di dissoluzione. Tuttavia, questi elettrodi presentano uno scarso rendimento rispetto a catodi tradizionali, a causa di una cinetica di reazione molto più lenta.

Alcuni test per risolvere il problema della dissoluzione del catodo è quello di ottenere un ambiente nella cella più mite. Questo porta ad utilizzare additivi nel elettrolita per aumentare la sua basicità. La presenza di additivi in grosse quantità inficia però le prestazioni della cella.

Matrice Elettrolitica: La matrice deve avere una buona resistenza alle sollecitazioni meccaniche, e deve presentare una buona tenuta ai gas operativi, ovvero non devono presentarsi fenomeni di precipitazione tali da inficiare il funzionamento della cella.

In particolare la matrice deve resistere a intensi cicli termici, che possono provocare rottura da stress termico. Al fine di migliorare la resistenza termica è utile inserire materiali ceramici nella struttura della matrice, anche se è doveroso precisare che la presenza di componenti ceramiche fa aumentare il costo di produzione delle matrici.

Il problema del fenomeno della precipitazione viene affrontato durante la realizzazione delle matrici, ovvero dimensionando in maniera adeguata la grandezza dei pori, tali da contrastare i fenomeni di precipitazione. Il materiale che maggiormente viene usato per fare la matrice è il α -LiAlO₂, che presenta una buona stabilità chimica a lungo termine.

Elettrolita: l'elettrolita può presentare tale composizione chimica:

- Li₂CO₃/K₂CO₃ (62/38 mol per cento) per il funzionamento a pressione atmosferica;
- LiCO₃/NaCO₃ (52/48 o 60/40 mol per cento) per avere una maggiore stabilità sotto pressioni maggiori.

La composizione degli elettroliti influenza l'attività elettrochimica. L'evaporazione dell'elettrolita è una criticità per le celle a combustibile a carbonati fusi. Il funzionamento ad alte pressioni presenta migliori prestazioni. O meglio a parità di prestazioni è possibile avere spessori di elettrolita maggiori con l'alta pressione, il che consente di mitigare i problemi legati alla precipitazioni dell'elettrolita e fenomeni di corrosione, dunque aumentando la vita utile della cella, tuttavia l'accoppiamento di LiCO₃/NaCO₃ presenta una maggiore sensibilità alla temperatura.

Struttura dell'elettrolita: La maggior parte delle perdite di tensione sono nell'elettrolita e nelle componenti del catodo. È possibile, modificando la struttura

dell'elettrolita, ridurre notevolmente tali perdite, essendo l'elettrolita responsabile di circa il 70% delle perdite ohmiche.

Ad esempio aumentando la porosità dell'elettrolita del 5% si riduce la resistenza ohmica del 15%, ed inoltre passando da un componente Li/K ad uno L/Na si riduce di circa il 40%.

Un'altra criticità della struttura è la possibilità di verificarsi di fenomeni di cross over tra gasi anodi e catodici.

Piatto Bipolare: la piastra bipolare è composta da un separatore, da un collettore per il passaggio corrente, e da componenti per la tenuta idraulica. Il separatore e collettore sono rivestite con Ni, mentre la tenuta idraulica è assicurata da un rivestimento di alluminio.

Il piatto è esposto da un lato verso l'anodo, e dall'altro verso il catodo, ed essendo ad una bassa pressione parziale dell'ossigeno al lato anodico, non si realizza il rivestimento di ossido protettivo che proteggerebbe dal calore il piatto bipolare e proteggendolo anche da fenomeni di corrosione. Perdite di elettroliti dovute allo scorrimento a corrosione e del componente, contribuisce al decadimento della potenza.

Attualmente l'acciaio inossidabile è il materiale con il quale vengono realizzati principalmente i piatti bipolari. Leghe a base di nichel sono più costosi ma resistono meglio alla corrosione, in quanto il rivestimento di nichel protegge il lato anodico, ma questo rivestimento si realizza con fenomeni di elettrolisi molto costosi.

1.3.3 Prestazioni

Le curve di rendimento sono solitamente espresse in funzione della pressione in cella, della temperatura, della composizione del gas, e dell'utilizzo. Valori tipici di funzionamento di una MCFC, presentano densità di potenza compresa tra 100 e 200 mA/cm² con valori di 750-900 mV per singola cella.

Nel Grafico 1 sono indicate le prestazioni ottenute a 650°C, con una composizione dell'ossidante (Curva 1) del 12,6% di O₂, del 18,4% di CO₂ e restante 69% di N₂, e con una composizione (Curva 2) del 33% di O₂ e del 67% di CO₂. La composizione relativa alla Curva 2, contiene O₂ e CO₂ nella quantità dettata dal rapporto stechiometrico che è necessario nella reazione elettrochimica al catodo, come indicata nella equazione [2].

Di seguito verrà descritta l'influenza dei diversi parametri sulle prestazioni globali della cella a combustibile.

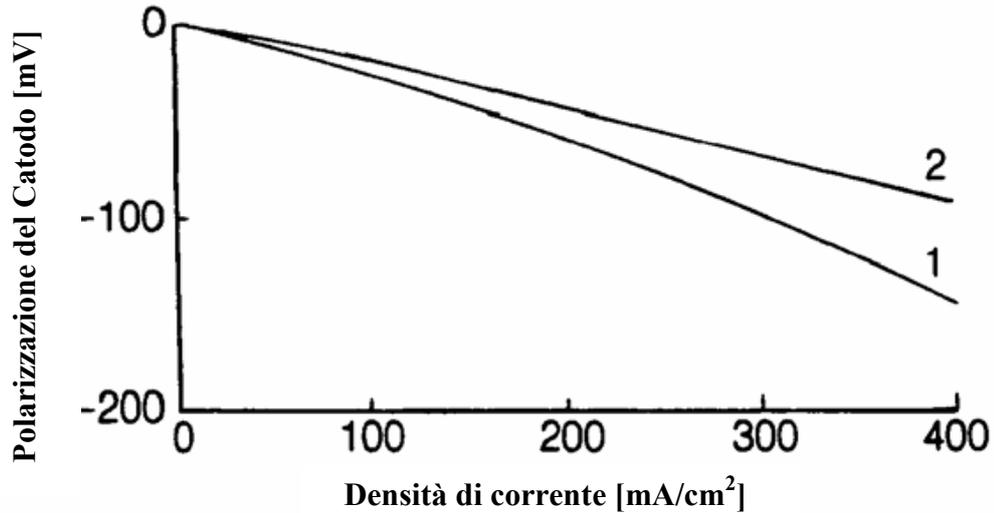


Grafico 1 - Prestazioni tipiche di una MCFC

1.3.3.1 Dipendenza dalla pressione

La dipendenza del potenziale di cella dalla pressione è evidente dalla equazione di Nernst. Per un cambiamento nella pressione da P_1 a P_2 , la variazione del potenziale reversibile (ΔV_p) è data da:

$$[6] \quad \Delta V_p = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{1,a}}{P_{2,a}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{2,c}^{3/2}}{P_{1,c}^{3/2}}$$

dove gli indici A e C si riferiscono rispettivamente alla anodo e catodo. In un MCFC con pressioni all'anodo e al catodo uguali (cioè, $P_1 = P_{1,a} = P_{1,c}$ e $P_2 = P_{2,a} = P_{2,c}$):

$$[7] \quad \Delta V_p = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_1}{P_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_2^{3/2}}{P_1^{3/2}} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Che a 650°C:

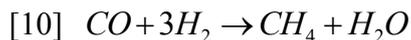
$$[8] \quad \Delta V_p (mV) = 20 \ln \frac{P_2}{P_1} = 46 \log \frac{P_2}{P_1}$$

Dalla quale si evince, un aumento di dieci volte della pressione di cella, corrisponde ad un aumento di 46 mV del potenziale di cella reversibile a 650 ° C.

Aumentando la pressione di esercizio si hanno valori di tensioni delle celle maggiori a causa dell'aumento della pressione parziale dei reagenti, aumentando la solubilità del gas, e aumentando il trasporto di massa. Lo svantaggio di una aumento di pressione è legata al presentarsi di fenomeni di deposizione carbonosa:



oppure formazione di metano:



La deposizione del carbonio in una MCFC può portare all'ostruzione dei passaggi di gas all'anodo. Mentre la formazione del metano è dannosa, perché ad ogni mole che si sviluppa, vengono sottratte al sistema moli di H₂, che rappresenta una notevole perdita di reagente e ridurrebbe l'efficienza dell'impianto di alimentazione. L'aggiunta di H₂O e CO₂ al gas combustibile consente di limitare la formazione di metano. Inoltre l'aumento della pressione parziale di H₂O può ridurre la deposizione di carbonio.

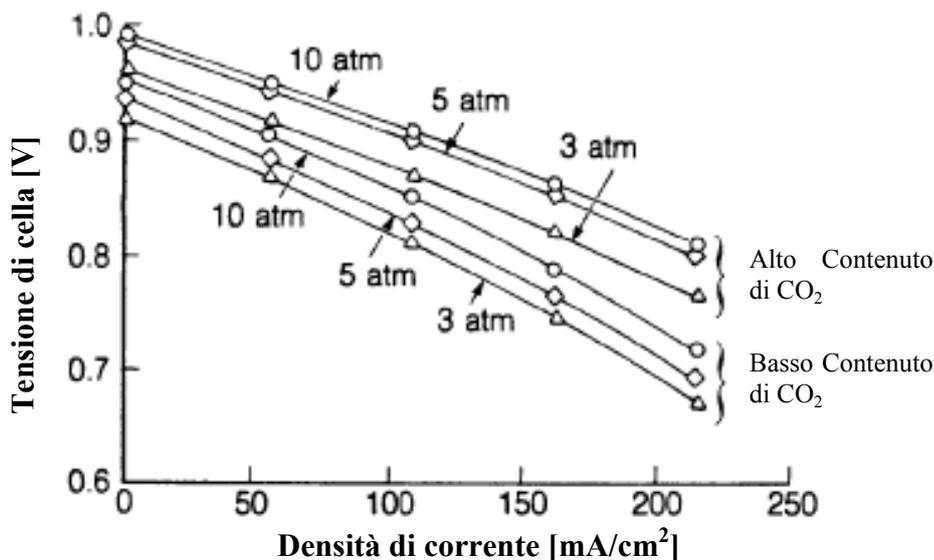


Grafico 2 - Prestazioni MCFC al variare della pressione

Il Grafico 2 mostra l'effetto, su una cella da 70,5 cm² a 650°C, della pressione (3, 5 e 10 atmosfere), per diverse composizioni di ossidante con basso contenuto di CO₂ (3,2% di CO₂, 23,2% di O₂ e 66,3% di N₂ e 7,3% di H₂O) ed alto contenuto di CO₂ (18,2% di CO₂, 9,2% di O₂, 65,3% di N₂, 7,3% di H₂O).

È possibile notare come le prestazioni aumentano all'aumentare della pressione e del contenuto di CO₂, e che dunque tale grafico conforta quanto visto nelle equazioni precedenti.

1.3.3.2 Dipendenza dalla temperatura

L'influenza della temperatura sul potenziale di cella, dipende da diversi fattori, uno dei quali è relativo alla composizione del combustibile. L'influenza della temperatura sulla tensione di cella è illustrato nel seguente esempio. Si consideri una cella con una miscela di gas ossidante del 30% di N₂, 60% di O₂ e 10% di CO₂, e una miscela di gas combustibile del 80% CO₂ e 20% di H₂. Quando il gas combustibile è saturo di vapori di H₂O a 25°C, la sua composizione diventa 77,5% di H₂, 19,4% di CO e 3,1% di H₂O.

Dopo aver raggiunto l'equilibrio possiamo calcolare le concentrazioni, essendo noto per ogni condizione di equilibrio il valore del parametro K, calcolato nel seguente modo:

$$[11] \quad K = \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{CO_2}}$$

Nella Tabella 2 sono state sostituite le concentrazioni all'equilibrio nella equazione [4] per determinare E in funzione di T.

Parametri ¹	Temperatura [K]		
	800	900	1.000
P _{H₂}	0,669	0,649	0,643
P _{CO₂}	0,088	0,068	0,053
P _{CO}	0,106	0,126	0,141
P _{H₂O}	0,137	0,157	0,172
E [V]	1,155	1,143	1,133
K	0,2474	0,4538	0,7273

Tabella 2 – Influenza della temperatura sulle prestazioni

Un'analisi dei risultati riportati in Tabella 2 mostra una variazione nella composizione di equilibrio del gas con la temperatura. All'aumentare di quest'ultima la E prodotta diminuisce. Le due cause maggiori di questo andamento sono le resistenze ohmiche e la polarizzazione degli elettrodi.

Generalmente i carbonati non fondono al di sotto 520°C, mentre la maggior parte delle celle MCFC operano attualmente a una temperatura di 650°C. Temperature inferiori presentano prestazioni inferiori, mentre per valori superiori a 650°C, diventano preponderanti fenomeni corrosivi che inficiano la stabilità e la vita utile della cella.

1.4 Soli Oxide Fuel Cell

Queste celle a combustibile presentano un elettrolita allo stato solido, un ossido metallico non poroso, di solito ZrO₂ stabilizzato con Y₂O₃. Le temperature operative della cella vanno dai 600 ai 1.000°C. In genere, l'anodo è un materiale ceramico di Ni-ZrO₂ e il catodo è composto da LaMnO₃ drogato con Sr. Non essendovi un elettrolita liquido non sono presenti problemi di corrosione o gestione dell'elettrolita. L'alta temperatura nelle SOFC, tuttavia, pone come maggiore criticità, la resistenza dei

¹ Dove P è la pressione parziale calcolata l'equilibrio con gas in ingresso avente composizione del 77,5% di H₂, 19,4% di CO₂ e 3,1% di H₂O ad 1 atmosfera.

materiali. Lo sviluppo e la fabbricazione di materiali a basso sono attualmente le sfide tecniche più importanti.

La cella è composta da due elettrodi porosi, aventi tra di loro l'elettrolita. L'aria scorre lungo il catodo. Quando una molecola di ossigeno viene a contatto con l'interfaccia tra catodo ed elettrolita, acquisisce elettroni dal catodo. Gli ioni di ossigeno si diffondono nell'elettrolita e migrano verso l'altro lato della cella in cui entrano in contatto con l'anodo. Gli ioni di ossigeno entrano in contatto poi con il combustibile presente all'interfaccia tra all'anodo e l'elettrolita, dove avviene una reazione chimica che presenta come prodotto acqua, anidride carbonica, calore ed elettroni. Infine il trasporto di elettroni attraverso il circuito esterno, genera energia elettrica.

Le celle a combustibile ad ossido solido (SOFC) consentono la conversione di una vasta gamma di combustibili, compresi gli idrocarburi più comuni. La elevata temperatura di esercizio permette la conversione ad alta efficienza, attraverso il reforming interno, ed inoltre è possibile realizzare il recupero del calore prodotto per la cogenerazione. Proprio la possibilità di utilizzare una vasta gamma di combustibili, ha reso la tecnologia SOFC molto interessante.

In questo paragrafo fornisce una panoramica delle principali funzionalità e caratteristiche delle SOFC, insieme alla descrizione delle principali tipologie di SOFC e le loro prestazioni.

1.4.1 Composizione

I principali componenti di una singola cella SOFC sono l'elettrolita, il catodo e l'anodo. Le celle a combustibile contengono una interconnessione elettrica, che collega le singole celle in serie o in parallelo. L'elettrolita è costituito da un materiale ceramico, quali ossido di YSZ e funziona come un conduttore di ioni. Atomi di ossigeno sono ridotti in ioni di ossido sulla superficie porosa del catodo, e quindi il flusso di ioni attraversa l'elettrolita di ceramica per arrivare all'anodo poroso dove questi vengono in contatto con il combustibile, cedendo elettroni. L'interconnessione serve per condurre gli elettroni attraverso un circuito esterno.

Elettrolita: Solitamente è composta da materiali ceramico, del tipo perovskiti. Attualmente sono in yttria-stabilized zirconia (3, 8, o 10% di ossido di ittrio, abbreviato in YSZ) ed è l'elettrolita più comunemente utilizzati per le SOFC. L'YSZ fornisce alta

conducibilità a temperature superiori ai 700°C, mentre presenta una bassa conduttività elettronica a queste temperature (oltre 1.500 ° C, diventa un conduttore).

Teoricamente per avere una densità di corrente di 250 mA/cm² a 1.000°C è necessario un elettrolita con uno spessore di 200 micron, di modo che la perdita per resistenza nell'elettrolita sia di 50 mV. Tuttavia, per motivi meccanici, è opportuno far lavorare una SOFC a temperature più basse. Per temperature di 800°C, lo spessore dell'elettrolita dovrebbe essere ridotta di circa un ordine di grandezza per mantenere la perdita ohmica di 50 mV.

Processi di co-sinterizzazione consentono di realizzare membrane YSZ con spessori di circa 10 micron. Queste membrane a film sottile migliorano le prestazioni e riducono le temperature di funzionamento delle SOFC. Per realizzare questi processi sono necessari polveri più fini di YSZ. Queste applicazioni richiedono polveri in nano-scala con superfici BET da 100 a 120 m²/g e grado di sospensione compreso tra il 10% e il 40% del contenuto solido.

Anodo: Anche se una vasta gamma di materiali sono stata utilizzati per le SOFC, molti sviluppatori si avvalgono attualmente di cermet di nichel e YSZ. Nella fase iniziale dello sviluppo delle SOFC, sono stati utilizzati metalli preziosi come il platino e l'oro, così come altri metalli come il nichel e il ferro. A causa della instabilità fisica e chimica di questi materiali, sono stati testati altri materiali come il nichel e alluminio.

La composizione del anodo, le dimensioni delle particelle che compongono le polveri, e il metodo di produzione sono aspetti fondamentali per avere una buona conducibilità elettrica, una sufficiente conduttività ionica, ad alta capacità di sviluppare le reazioni elettrochimiche. Inoltre l'anodo deve assicurare anche una buona resistenza meccanica.

L'attuale configurazione dell'anodo, realizzato con un cermet di Ni-YSZ, è, come detto, la più usata, ma essa presenta alcuni svantaggi:

- Presenta una elevata sensibilità allo zolfo, anche per basse concentrazioni, che vanno da circa 1 ppm durante il funzionamento a 1.000°C fino a meno di 50 ppm durante il funzionamento a 750°C. Tali concentrazioni richiedono una fase di desolforazione, anche se è alimentata da combustibili a basso tenore di zolfo come il gas naturale o gasolio.
- Anodi Ni-YSZ sono ottenuti da una miscela di NiO con YSZ, tramite una riduzione in Ni della parte NiO. Tuttavia, se l'anodo è successivamente esposto all'aria, soprattutto a temperature elevate, il Ni ossida facilmente. A causa della

variazione di volume durante la riduzione/ossidazione dell'anodo, la struttura dell'anodo potrebbe essere compromessa da questo fenomeno.

- Il coefficiente di dilatazione termica l'anodo è sostanzialmente più elevato dell'elettrolita e catodo. Questo può portare a problemi di stabilità meccanica e dimensionale, specialmente durante i cicli termici.

Catodo: La maggior parte dei materiali utilizzati nelle SOFC sono materiali a base di perovskite e lantanio. Inizialmente venivano usati il platino e altri metalli nobili, essi però presentavano una instabilità chimica e fisica, un'incompatibilità con la maggior parte degli elettroliti, e, nel caso di platino, un costo elevato. Attualmente la maggior parte dei catodi sono basati su manganiti di lantanio drogato. Per funzionamenti ad alta temperatura (~1.000°C), viene usato LaMnO_3 drogato con stronzio (LSM). La scelta di questo materiale è un compromesso tra una serie di fattori:

- stabilità chimica e le basse interazioni con elettrolita. Con elettrodi YSZ, molti composti a base di La formano il $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ che è isolante.
- Adeguata conducibilità elettronica e ionica. Anche se la conducibilità è sufficiente, la conducibilità ionica dell'LSM è notevolmente inferiore a quella dell'YSZ. Di conseguenza la resistenza, ionica ed elettronica può diventare un fattore significativo, soprattutto nelle celle che presentano lunghi percorsi di corrente. Per le celle a più bassa temperatura, la conducibilità dell'LSM è inadeguata, e sono considerati altri materiali, come la ferrite di lantanio drogato con stronzio (LSF).
- Coefficienti di espansione termica che molto vicini a quelli dell'YSZ.

Di conseguenza, la buona compatibilità con YSZ e l'alta attività elettro-catalitica fanno dell'LSM un buon materiale per il catodo di una SOFC operante a circa 1.000°C.

Per il funzionamento a temperatura intermedia (da 700 a 800°C), è spesso usato uno strato di composito (tipicamente 20-40 micron di spessore) di YSZ e LSM, per superare la modesta conducibilità ionica a temperature più basse indicata in precedenza.

Una criticità nell'uso dell'LSM è portata dai cavi di collegamento elettrici, in quanto tali cavi contengono tracce di cromo, che può portare alla formazione di cromia, un ossido molto stabile. I vapori di cromia possono portare ad un avvelenamento del catodo.

Per il funzionamento a bassa temperatura (inferiore a 700°C), l'uso di LSM come materiale catodico presenta significative perdite di potenziale.

Interconnessione: In linea di massima, l'interconnessione dei materiali si divide due categorie: conduttori di ceramica (perovskite) per il funzionamento ad alta temperatura (da 900 a 1.000°C) e le leghe metalliche per il funzionamento a temperatura più bassa. Anche se la tipologia delle interconnessioni dipende fortemente dalla forma della cella e dalla disposizione negli stacks, la scelta dei materiali è quasi interamente orientata ad ottenere la migliore fisica e chimica in condizioni di funzionamento.

La ceramica di interconnessione utilizzata nelle SOFC a temperatura più alta sono principalmente lantanio e ittrio drogati (tra droganti si includono tipicamente Mg, Sr, Ca, Ca/Co). Questi perovskiti presentano un'alta conducibilità elettronica e bassa capacità di riduzione. La conducibilità elettronica di questi materiali aumenta con la temperatura, il che li rende comunque idonei ad essere utilizzati anche a basse temperature. A 1.000°C la conducibilità di questi materiali varia da 1 a circa 30 S/cm, con una energia di attivazione di 12-19 kJ/mol, a seconda del livello di drogaggio e drogante. I livelli di drogante influenzano anche le proprietà termo-meccaniche e la compatibilità con i materiali degli elettrodi e dell'elettrolita.

Questi materiali di interconnessione hanno dimostrato di essere stabili per circa 60.000 ore. Tuttavia, un problema legato all'utilizzo di ceramica per le interconnessioni è rigidità e debolezza meccanica di tali componenti.

Lo sviluppo di elettroliti sottili, che portano a temperature operative di una SOFC a circa 800°C, ha consentito l'introduzione di materiale di collegamento metallico. Tuttavia è opportuno evidenziare alcune criticità:

- Nel caso di elevate temperatura di esercizio, è possibile che si verifichino fenomeni di scorrimento per molti metalli comuni. A tale scopo, l'interconnessione deve mantenere il contatto uniforme (che di solito richiede una certa pressione) con gli elettrodi.
- Le leghe metalliche sono protette dalla corrosione ad alta temperatura da alcuni ossidi, ma che spesso rendono isolante l'interconnessione. L'ossido più affidabile è quello a base di cromia, i cui vapori, come detto in precedenza, possono causare un avvelenamento del catodo.

Temperature operative più basse consentirebbero l'uso di acciai ferritici, che potrebbero ridurre i costi materiali e sono in genere più facili da lavorare con tecniche di

lavorazione a basso costo. La resistenza alla corrosione dell'acciaio dipende dalla formazione di strati di ossido stabile sulla superficie. Dopo un'ampia sperimentazione di composizioni commerciali, si è concluso che nessuno possiede la resistenza alla corrosione richiesta, in particolare per sostenere i requisiti di numerosi cicli termici, pur comunque fornendo adeguata resistenza di contatto.

Per garantire una buona resistenza di contatto (in primo luogo con il catodo) e di ridurre al minimo l'evaporazione di croma, molti produttori utilizzano rivestimenti di interconnessione di cobaltite lantanio stronzio-drogati o manganite, che si sono dimostrati efficaci. Ulteriori miglioramenti possono essere realizzati, e devono presentare determinate caratteristiche:

- Ulteriore miglioramento della resistenza di contatto;
- Ulteriori miglioramenti nella resistenza alla corrosione;
- Migliori prestazioni e stabilità meccanica dei rivestimenti;
- Metodi di produzione a basso costo per materiali, forme e rivestimenti;
- Migliorare la resistenza allo scorrimento per aumentare la flessibilità di progettazione per le celle.

Gli anodi delle SOFC sono fabbricati in compositi di miscele in polvere di materiali elettroliti (YSZ, GDC, o DSC) e di ossidi di nichel. L'ossido di nichel è successivamente ridotto a nichel metallico prima della produzione dell'anodo. In base all'applicazione, le polveri hanno superfici da 15 a 20 m²/g per la serigrafia e da 5 a 10 m²/g per il collaggio su nastro.

1.4.2 SOFC tubolari

Generalmente le celle di tipo SOFC si differenziano in base alla geometria, suddividendole in celle tubolari e celle planari. Le altre celle a combustibile si tipicamente a geometria planare, mentre per le celle SOFC è possibile introdurre anche la geometria tubolare. Per le SOFC, il beneficio di una disposizione geometrica semplice che comporta la geometria tubolare, supera l'eventuale rischio di una bassa densità di potenza che quest'ultima comporta

Sebbene lo schema a sezione tubolare della Siemens Westinghouse è di gran lunga il più noto e il più sviluppato, esistono anche altri due tipi di SOFC tubolari. I tre progetti sono visibili in Figura 4, in particolare questi tre modelli si differenziano per le modalità

di interconnessione tra gli elettrodi, e quindi il modo in cui si diffondono le correnti all'interno dei tubi. In particolare:

- Nella tecnologia Siemens Westinghouse, la corrente è condotta tangenzialmente al tubo. Ogni tubo contiene una cella. I tubi sono collegati in serie o in parallelo;
- Nella tecnologia micro-tubolare SOFC (ad esempio Acumentrics), la corrente è condotta lungo l'asse del tubo. Le interconnessioni sono realizzate alla estremità del tubo utilizzando diversi sistemi di interconnessione che collegano le celle all'interno dello stack. Per ridurre al minimo la resistenza nel piano sul lato catodo, è applicato un collettore metallico (in genere argento). Acumentrics ha dimostrato che la tecnologia è in grado di sostenere ripetuti cicli termici;
- Nella SOFC tubolare segmentata in serie, si verifica una conduzione planare e può essere controllata attraverso la segmentazione delle celle. Un'altra conseguenza della segmentazione in serie è che la tensione nel tubo è più alta, e quindi la corrente totale è inferiore, il che richiede meno interconnessioni tra i tubi. La Mitsubishi Heavy Industries ha sviluppato questo approccio con tubi cilindrici, e funzionando a pressione atmosferica si ottengono valori di densità di potenza di circa 140 mW/cm^2 .

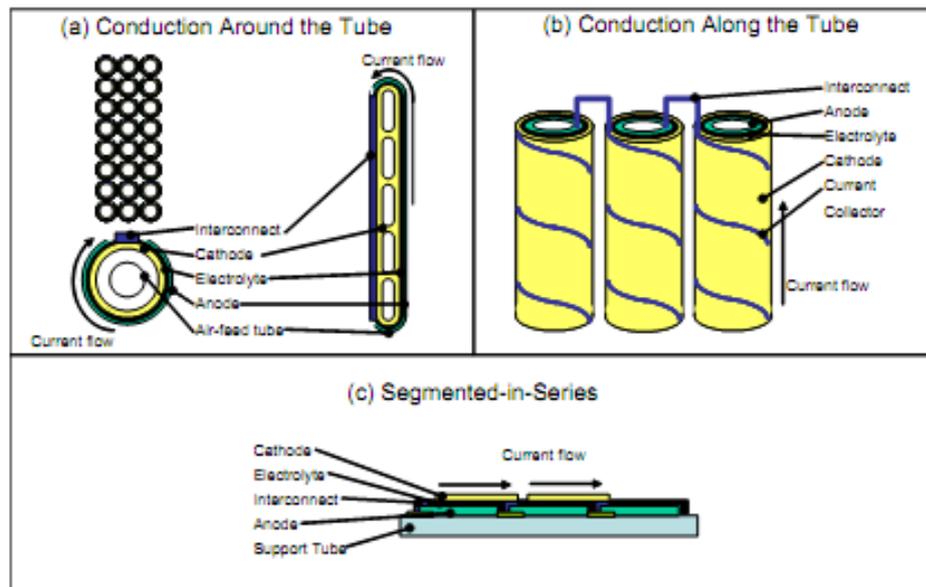


Figura 4 - Tipologie di celle tubolari

1.4.2.1 Realizzazione delle singole celle

Verrà di seguito presa in considerazione lo schema della Siemens Westinghouse. Uno schema della sezione trasversale della cella è mostrato nella Figura 5.

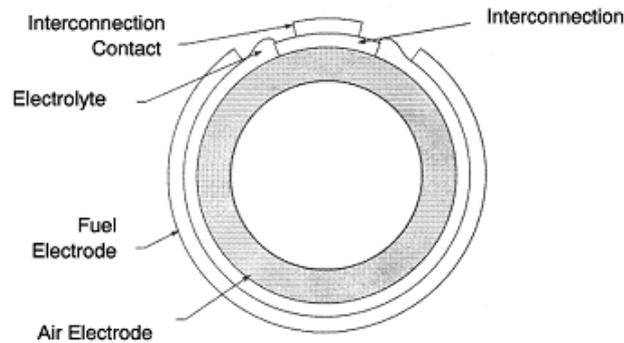


Figura 5 - Sezione di una SOFC tubolare

L'aria è fornita attraverso un tubo di alimentazione di allumina, mentre il combustibile viene fornito esternamente. La lunghezza della cella varia da 30 cm a circa 150 cm. La cella ha un diametro di 1,27 cm.

La Figura 6 mostra uno stack ottenuto disponendo 3 celle in serie con 6 celle in parallelo.

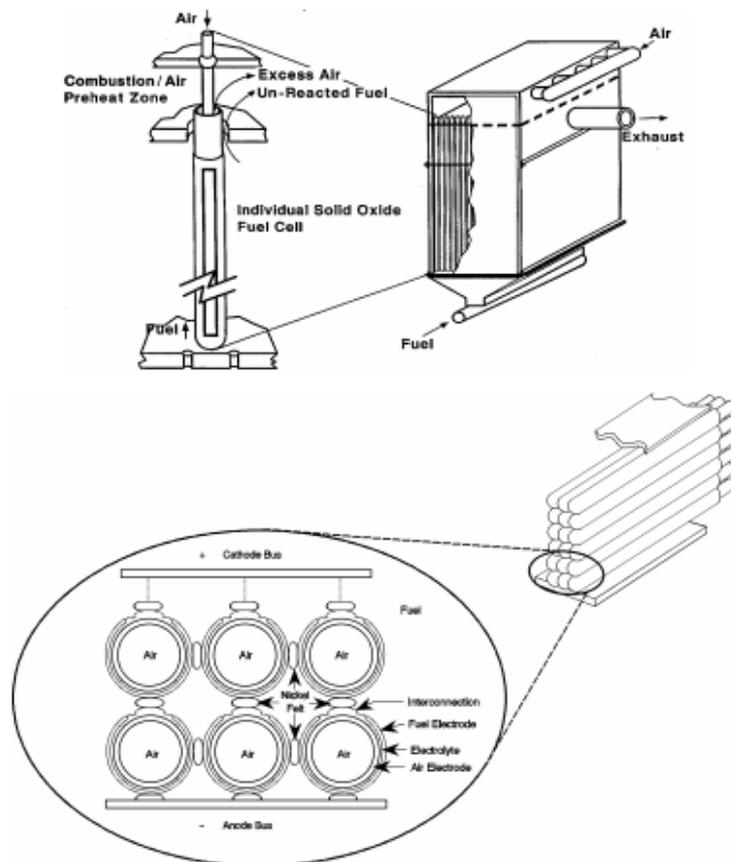
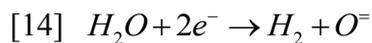
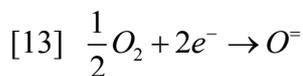
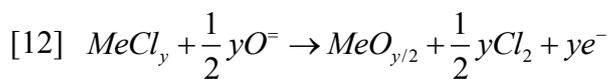


Figura 6 - Connessioni in uno stack di una SOFC

Per assicurare un buon contatto tra i tubi, si è usato del feltro di nichel. Poiché la corrente fluisce tangenzialmente agli elettrodi, è presente una perdita ohmica, soprattutto nel catodo, il che pone un limite superiore al diametro del tubo.

Il lato catodico è realizzato con un processo di estrusione e successiva sinterizzazione. Esso presenta una porosità del 30 o 40% per consentire il trasporto rapido dei gas reagenti e prodotti all'interfaccia tra catodo ed elettrolita, in cui si verificano le reazioni elettrochimiche. L'elettrolita è applicato ai tubi catodici con una deposizione elettrochimica a vapore (EVD). Con questa tecnica, si applica vapore metallico di cloruro ad un lato della superficie del tubo, e O₂/H₂O sul lato opposto. Sui lati del tubo si formano due coppie galvaniche, come descritto nelle equazioni che seguono.



Il risultato netto è la formazione di un strato uniforme di ossido di metallo in cui viene controllata la velocità di deposizione, il tasso di diffusione di specie ioniche e la concentrazione dei portatori di carica elettronica. Questa procedura è utilizzata per fabbricare l'elettrolita solido YSZ.

L'anodo è costituito da Ni metallico e YSZ. Quest'ultimo inibisce la sinterizzazione delle particelle di metallo, e presenta una dilatazione termica comparabile agli altri materiali componenti la cella. La struttura dell'anodo è realizzata con una porosità del 20-40% per facilitare il trasporto di massa dei gas reagenti e prodotti.

La interconnessione deve essere impermeabile ai gas combustibili e ossidanti, e deve possedere una buona conduttività elettronica. L'interconnessione è esposta ad entrambi i lati catodici e anodici. Pertanto, deve essere chimicamente stabile per pressioni parziali di O₂ di circa 10-18 atmosfere a 1.000°C. Il materiale di interconnessione viene applicato al tubo catodico come una sottile striscia (vedi Figura 5), prima di depositare l'elettrolita.

L'elettrolita solido in una SOFC deve essere di spessore compreso tra 25 a 50 micron affinché il valore delle perdite ohmiche a 1.000°C siano paragonabili a quelle di altre celle a combustibile. È possibile avere strutture dell'elettrolita di circa 40 micron di spessore attraverso sia la tecnica EVD, sia il colaggio su nastro e altre tecniche tipiche della lavorazione di componenti ceramici.

È fondamentale comunque nella scelta degli elettrodi e dell'elettrolita, avere un coefficiente di dilatazione termica molto simile tra loro. Infatti un anodo realizzato con il 100% di nichel presenterebbe un'eccellente conduttività elettrica. Tuttavia, il coefficiente di un siffatto elettrodo sarebbe del 50% più grande dell'elettrolita ceramico e del catodo, provocando uno squilibrio termico. Questi sfasamenti termici possono essere risolti dalla miscelazione di polveri ceramiche con Ni o NiO. Il trade-off delle quantità di Ni (per ottenere elevata conducibilità) e componente ceramica (in modo che corrisponda un buon coefficiente di dilatazione termica) è di circa 30/70 Ni/YSZ per unità di volume.

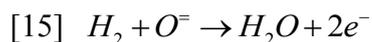
In Figura 6 è visibile una tipica struttura tubolare. Il catodo è formato per estrusione. L'elettrolita e le interconnessioni sono depositati rispettivamente con la tecnica EVD e con un getto a plasma, sul catodo. L'anodo è successivamente formato per deposizione dei componenti sull'elettrolita.

Un vantaggio importante di questo schema è che le singole celle vengono realizzate per fasi, con la possibilità avere interferenza tra i vari strati. Infine il tubo di sostegno è chiuso da un lato, eliminando le guarnizioni per gas.

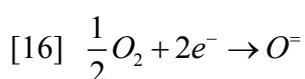
L'ossidante è introdotto attraverso un tubo iniettore centrale di Al_2O_3 , mentre il gas combustibile viene erogato all'esterno del tubo catodico. In questa composizione, il tubo di Al_2O_3 si estende fino alla estremità chiusa della cella tubolare, e l'agente ossidante scorre di nuovo oltre la superficie del catodo fino all'estremità aperta. Il combustibile scorre sulla parte esterna della cella e in una direzione parallela (co-flow) ai gas ossidanti. I gas esauriscono il loro percorso in un plenum comune, dove il combustibile rimanente reagisce. Il calore generato preriscalda il flusso in entrata dell'ossidante.

1.4.2.2 Prestazioni di una SOFC tubolare

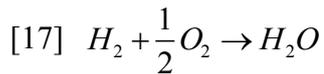
Di seguito verranno descritte le prestazioni delle SOFC sulla base di vari parametri di funzionamento. Le reazioni elettrochimiche caratteristiche di questa tipologia di cella, considerando come combustibile l'idrogeno, sono le seguenti:



presso l'anodo, e:



al catodo. La reazione generale della cella è:



La corrispondente equazione di Nernst è:

$$[18] \quad E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}}$$

Oltre all'idrogeno, possono essere utilizzati come combustibile altri idrocarburi come il metano (CH₄). Date le alte temperature è possibile sviluppare reazioni di reforming del CH₄ in maniera da ottenere idrogeno, ovvero attraverso lo sviluppo della seguente reazione chimica:



Inoltre è possibile anche l'ossidazione diretta di CO.

Il rendimento di un SOFC operante con H₂ e O₂, valutando la tensione a circuito aperto, è inferiore a quella di una MCFC a causa della minore energia libera a temperature più elevate. D'altra parte, la temperatura di esercizio superiore di una SOFC presenta come benefico la riduzione della resistenza di polarizzazione.

Il contributo alla polarizzazione ohmica (iR) in una cella tubolare (supponendo uniforme la distribuzione del elettrolita) è del 45% da parte del catodo, del 18% dell'anodo, il 12% dell'elettrolita, e il 25% delle interconnessioni.

Nel tentativo di migliorare ulteriormente le prestazioni, la densità di potenza, e il costo, la Siemens Westinghouse ha avviato lo sviluppo di una variante per la sua tecnologia con un tubo appiattito. Accorciando il percorso attuale la densità di potenza, su base di area attiva, è notevolmente aumentata.

Effetto della pressione: le SOFC, come le MCFC, mostrano una migliore performance per valori di pressione alti. La seguente equazione approssima l'effetto della pressione sulle prestazioni delle celle a 1.000°C:

$$[20] \quad \Delta V_p (mV) = 59 \log \frac{P_2}{P_1}$$

dove P₁ e P₂ sono le differenti pressioni di cella. Nel Grafico 3 è possibile vedere l'influenza della pressione sulla densità di potenza.

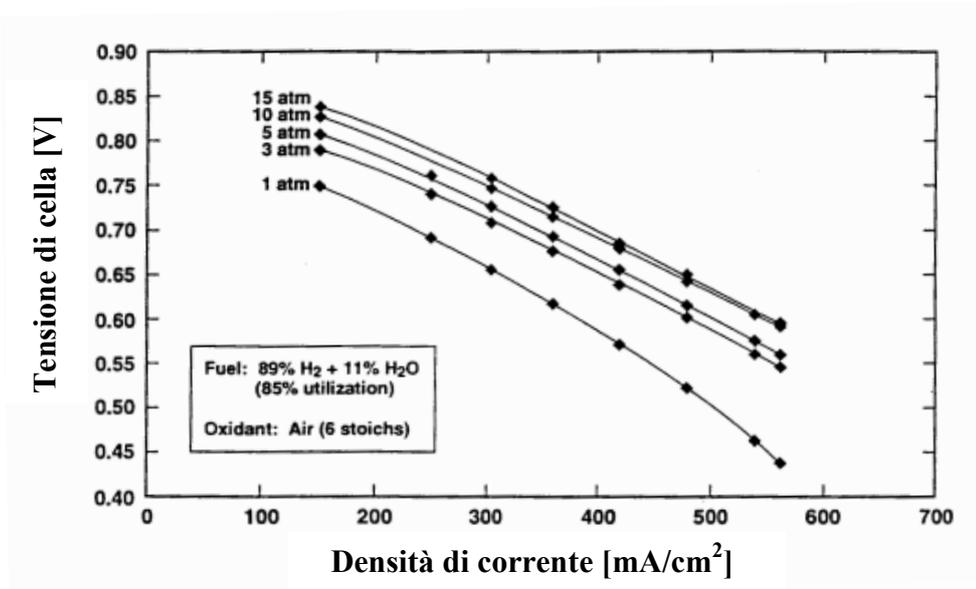


Grafico 3 - Prestazioni SOFC tubolari al variare delle pressioni

Effetto della temperatura: Il netto calo di tensione delle celle in funzione della densità di corrente a 800°C è una manifestazione della polarizzazione ohmica (cioè bassa conduttività ionica) dell'elettrolita solido a questa temperatura. La polarizzazione ohmica diminuisce con l'aumentare della temperatura di esercizio a 1.050°C, e di conseguenza, varia la densità di corrente. I dati nel Grafico 4 mostrano un decremento maggiore della tensione di cella al diminuire della temperatura tra 800 a 900°C rispetto a quella tra 900 a 1.000°C per valori di densità di corrente costanti.

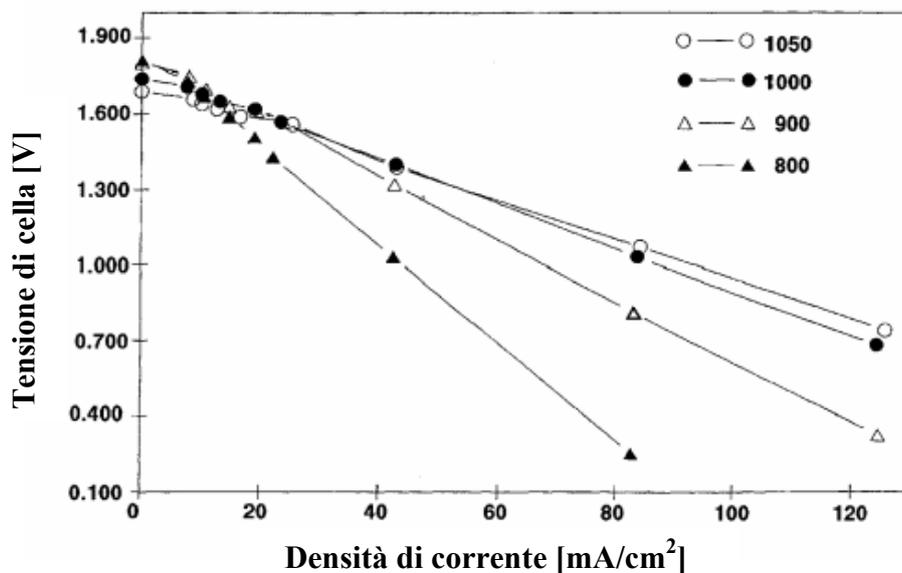


Grafico 4 - Prestazioni di una SOFC tubolare al variare della temperatura

Studi hanno approssimato il legame tra tensione e temperatura alla seguente relazione:

$$[21] \Delta V_T(mV) = 1,3(T_2 - T_1)(^{\circ}C)$$

per una cella a 1.000°C, con una densità di 160 mA/cm², e una composizione del combustibile del 67% di H₂, 22% di CO. 11% di H₂O. In maniera più generale è possibile esprimere la relazione precedente nel seguente modo:

$$[22] \Delta V_T(mV) = K(T_2 - T_1)(^{\circ}C) \times J$$

dove J è la densità di corrente in mA/cm², e K un parametro che tiene conto della temperatura operativa della cella. Valori di K sono stati dedotti utilizzando una composizione del combustibile indicata in precedenza, e riassunti nella Tabella 3 che segue:

K	Temperatura [°C]
0,008	1.000
0,006	1.000-1.050
0,014	900-1.000
0,068	800-900

Tabella 3 - Valori di K per diverse temperature

1.4.3 SOFC Planari

Le celle a geometria planare possono essere classificate in base ai differenti dettagli costruttivi.

Classificazione in base alla struttura di supporto:

- Supporto elettrolitico. Le prime celle planari erano per lo più supportate dall'elettrolita. Ciò richiede un elettrolita relativamente spesso (> 100, ma in genere circa 200 micron, con entrambi gli elettrodi di circa 50 micron) il che comporta ad alta resistenza, ed obbliga ad un funzionamento ad alta temperatura.
- Supporto catodico. Questo permette un elettrolita più sottile, ma pone limitazioni nel trasporto di massa (dunque abbiamo una polarizzazione ad alta concentrazione). Inoltre presenta alcune difficoltà realizzative che rendono questo approccio poco conveniente.
- Sostegno anodico. I progressi nelle tecniche di produzione hanno permesso la produzione di celle a sostegno anodico, con un anodo da 0,5 a 1 mm di

spessore, che comporta un elettrolita sottile. Gli spessori dell'elettrolita per tali celle in genere varia da 3 a 15 micrometri, il catodo rimane intorno a 50 micron di spessore. Tali celle forniscono una densità di potenza molto elevata, fino a $1,8 \text{ W/cm}^2$ in condizioni di laboratorio, e circa $600\text{-}800 \text{ mW/cm}^2$ in applicazioni reali.

- Sostegno con i materiali di interconnessione. Tale approccio minimizza la resistenza negli elettrodi, e il costo elevato dei materiali ceramici. In tali celle, gli elettrodi hanno in genere 50 micron di spessore e l'elettrolita varia tra 5 e 15 micron. Mentre i benefici sono evidenti, la criticità principale di questa struttura è la difficoltà nel trovare una combinazione di materiali e di processi produttivi che evitino la deformazione e la corrosione del metallo durante la fabbricazione ed il funzionamento.

Classificazione in base al materiale di interconnessione:

- Ceramica (lantano o cromite di ittrio). Adatto per il funzionamento ad alta temperatura (da 900 a 1.000°C). Questi materiali, chimicamente stabili e resistenti alle dilatazioni termiche, sono meccanicamente deboli e costosi.
- Basate su Cromo o Nichel. Adatte per il funzionamento a temperatura intermedia (da 800 a 900°C). Questi materiali sono chimicamente stabili a 900°C , ma richiedono ulteriori rivestimenti per impedire l'avvelenamento da cromo degli elettrodi. Inoltre, essi sono costosi e difficili da formare.
- In acciaio ferritico (rivestite o meno). Adatte per il funzionamento a temperatura medio bassa (da 650 a 800°C). Mentre da un lato gli acciai rivestiti sono chimicamente instabile, specialmente durante i cicli termici, dall'altro assicurano una buona resistenza alla corrosione, nonché una accettabile conducibilità. Tuttavia, le prestazioni durante i cicli termici dovranno essere migliorate.

Classificazione per la forma della cella.

- Rettangolare. In tale geometria i gas possono scorrere con flusso parallelo, in contro-flusso, o flusso incrociato.
- Circolare. In genere i gas fluiscono dal centro paralleli, per poi miscelarsi ai bordi, oppure attraverso un flusso a spirale.

Classificazione per il metodo di creazione dei canali di flusso:

- piatto in ceramica con canali.
- piatto in ceramica ondulato.

Classificazione per la disposizione del Manifolding:

- Manifolding esterno.
- Manifolding interno, attraverso l'elettrolita.
- Manifolding interno, tramite l'interconnessione, ma non attraverso l'elettrolita.

In Figura 7 sono mostrati alcuni esempi di celle planari. La tecnologia a sostegno anodico con interconnessioni in metallo sarà descritta in dettaglio qui di seguito. La Mitsubishi ha testato un sistema di 15 kW, con il suo design in ceramica MOLB per quasi 10.000 ore con velocità di degradazione al di sotto dello 0,5% per 1.000 ore, ma senza cicli termici, e con densità di potenza che vanno dal 190-220 mW/cm² (in condizioni di esercizio). Tuttavia, la riduzione dei costi è ancora una delle principali priorità per questa tecnologia.

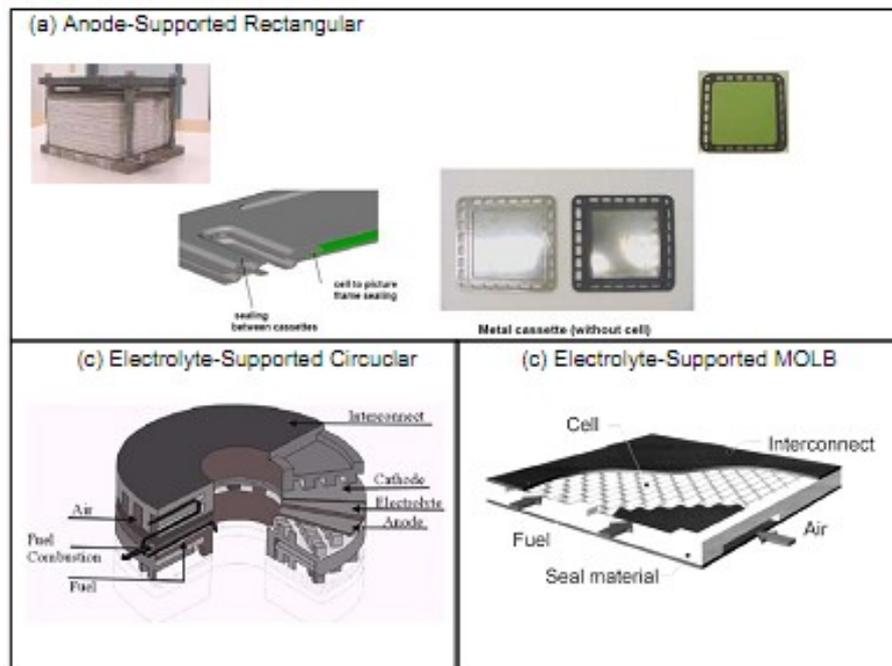


Figura 7 - Alcune tipologie di celle planari

Le SOFC planari a sostegno anodico con interconnessioni in metallo hanno beneficiato dei programmi per lo sviluppo nell'ambito del DOE SECA Program. Il Programma SECA è finalizzato allo sviluppo di tecnologie necessarie per garantire la

competitività della tecnologie SOFC, e la possibilità di svilupparla per una vasta gamma di applicazioni, tra cui la produzione di energia stazionaria, produzione di energia distribuita, applicazioni di potenza militare, e le applicazioni di trasporto quali le unità di potenza ausiliaria (APU).

Con la commercializzazione di celle SOFC per un certo numero di applicazioni, la produzione potrebbe aumentare e, conseguentemente, ridurre i costi di fabbricazione.

1.4.3.1 Prestazioni singola cella

Il vantaggio dell'utilizzo della tecnologia a supporto anodico con interconnessioni in metallo, che presenta un funzionamento a temperature più basse rispetto ad una normale SOFC (circa 800°C) sono elencati qui di seguito:

- Le temperature più basse non generano fenomeni di sinterizzazione e creep, consentendo di ottenere una maggiore stabilità geometrica e un'ampia superficie di reazione. Inoltre nella struttura avremo un minore stress termico.
- A temperature più elevate costituiscono una criticità alcuni processi come la vaporizzazione del cromo, la migrazione degli ioni, e la corrosione metallica,. Essendo minore la temperatura di esercizio, questi processi causeranno danni minori alla cella a combustibile.
- Aumento del potenziale di Nernst.
- Ridotte perdite di calore essendo lo stack più compatto.
- La gamma dei materiali da costruzione a queste temperature è più ampia.
- Le operazioni di start-up possono essere meno lunghe, essendo le interconnessioni più leggere e ad alta conducibilità termica, possono consentire un incremento della temperatura più rapido.

Generalmente la composizione di una SOFC planare ricalca quella del piatto bipolare nel caso di una MCFC, ovvero gli elettrodi e l'elettrolita sono impilati uno su l'altro, e i gruppi di celle sono connesse tra loro con piatti metallici. Le piastre di metallo sono sagomate per permettere il flusso di combustibile e di aria tra le membrane. La tecnica di formazione dell'elettrolita e quella del colaggio su nastro.

Alcuni test hanno dimostrato la densità di potenza delle celle planari possono arrivare sino a 1,8 W/cm² in condizioni ideali. Nel Grafico 5 che segue è possibile notare la variazione di tensione al variare della temperatura operativa delle celle planari a supporto anodico.

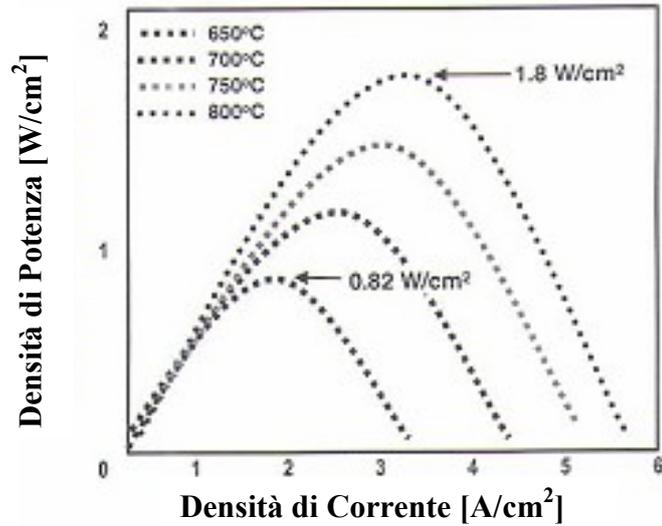


Grafico 5 - Prestazioni SOFC planare per diverse temperature

1.4.3.2 Prestazioni dello Stack

In Figura 8 sono mostrati esempi di stack realizzati con celle planari a sostegno anodico. Gli stack presentati sono tre produzioni su vasta scala di tre case diverse. Le capacità di queste celle (da 2 a 12 kW e tensione delle celle a 0,7 V) è sufficiente per alcune applicazioni di piccole dimensioni fisse e mobili.

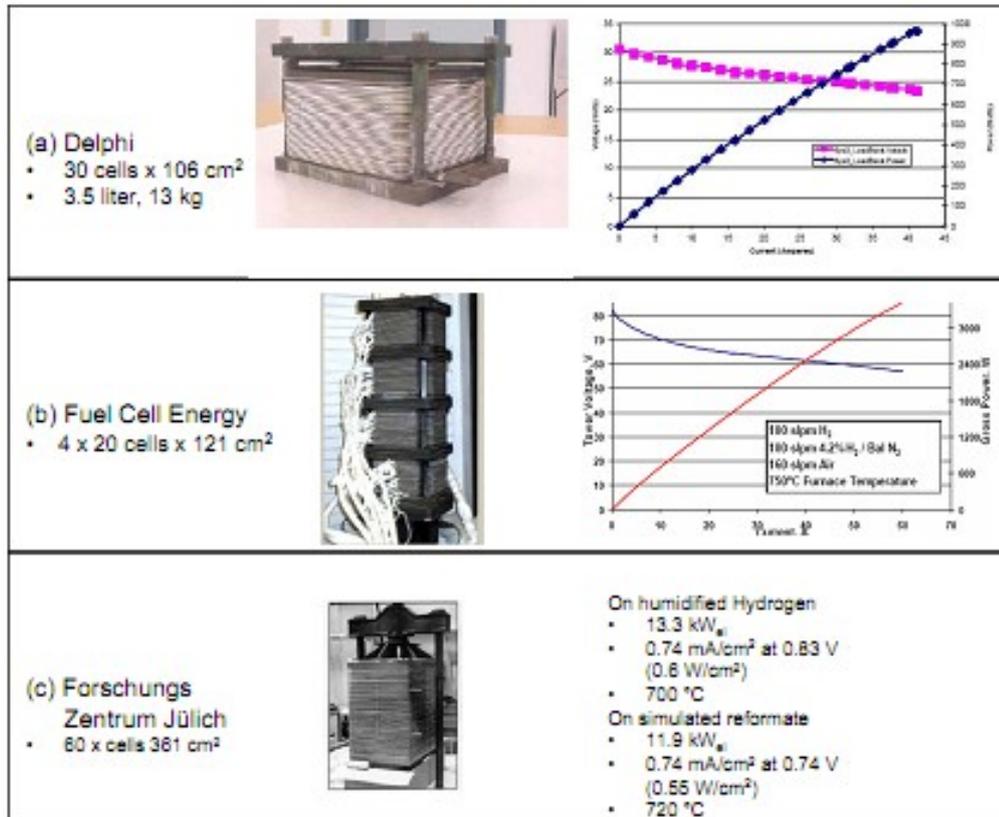


Figura 8 - Esempi e prestazioni di alcune celle planari a supporto anodico

È difficile stimare le prestazioni per le diverse configurazioni, essendo molteplici le variabili da considerare. Tuttavia, sono stati ottenuti dati corretti che tengono conto della composizione e del coefficiente di utilizzazione del combustibile, considerando che la densità di potenza per unità di superficie per queste celle è di circa 300-400 mW/cm².

Le velocità di degradazione osservata nei vari tipi di stack va da circa 0,8 a circa il 3% per 1.000 ore di funzionamento, anche se gli esperimenti con interconnessioni rivestite in acciaio ferritico presentano velocità di degradazione ancora più basse. Per quanto riguarda la velocità di degradazione, sia l'avvelenamento da croma che le resistenze di interfaccia sono tutt'ora delle criticità per queste celle.

1.5 Polymer Electrolyte Membrane

La cella a combustibile con elettrolita polimerico a membrana (PEM o anche PEFC) presenta come caratteristica principale una elevata densità di potenza, rendendo la tecnologia potenzialmente interessante per applicazioni mobili e portatili. In particolare l'eventuale applicazione di PEM come motore per le automobili.

Perché il separatore tra le singole celle è un film polimerico e la cella opera a temperature relativamente basse, criticità come la chiusura, il montaggio, e la manipolazione sono meno complessi rispetto alla maggior parte delle celle a combustibile. La necessità di gestire acidi corrosivi o basi, viene eliminata. Le PEM possono operare tipicamente a basse temperature (da 60 a 80°C), consentendo un avvio più veloce rispetto alle celle a temperatura superiore.

La PEM dunque è considerata una valida alternativa per applicazioni di trasporto leggero. È alimentabile solo con idrogeno puro, e per tale motivo i progetti principali riguardano lo studio di processi che consentano di poter utilizzare carburanti convenzionali come il gas naturale o la benzina.

1.5.1 Componenti di una PEM

componenti all'interno di una tipica cella PEM sono:

- la membrana a scambio ionico;
- uno strato conduttivo poroso di supporto;
- un elettro-catalizzatore (gli elettrodi) all'interfaccia tra lo strato di supporto e la membrana;

- cella di interconnessione e flowplates dal quale flussano il combustibile e l'ossidante e collegano elettricamente le celle.

Gli stack delle PEM sono composti principalmente da piatti bipolari. In genere, gli elettrodi sono espressi come film sottili, che siano sovrapposti alla membrana, applicati direttamente o legati ad essa. In Figura 9 **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** è visibile lo schema di una PEM.

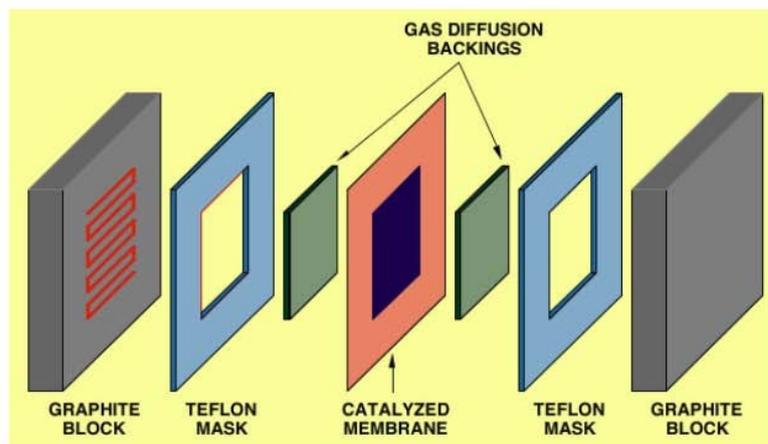
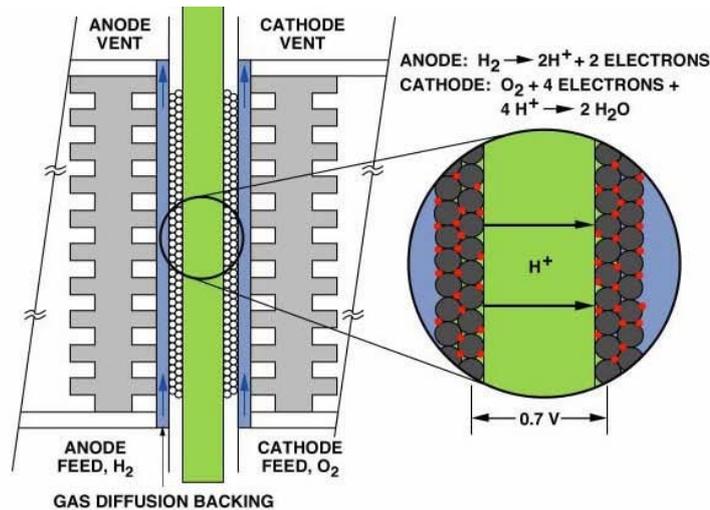


Figura 9 - Schematizzazione di una PEM

La funzione della membrana a scambio ionico è quello di fornire un percorso conduttivo, e allo stesso tempo separare i gas reagenti. Il materiale principale è un isolante elettrico. Come risultato, la conduzione di ioni avviene tramite gruppi ionici all'interno della struttura polimerica.

Il funzionamento di una PEM, in laboratorio per applicazioni mobili o stazionarie, ha superato la durata di circa 20.000 ore in continuo, con una velocità di degradazione

compresa tra 4 a 6 mV/h (pari a circa 0,67-1,0% per 1.000 ore), che si avvicina la velocità di degradazione tipica di applicazioni stazionarie.

I particolari costruttivi della cella Plug Power e il design dello stack sono presenti in letteratura. Uno schema di esempio per la sezione trasversale è mostrato nella Figura 10. La cella in questo caso è sigillata con guarnizione piana, ma ci sono molte alternative con guarnizioni e piastre che hanno diverse forme e scanalature. La Figura 10 mostra il percorso del flusso di uno dei reagenti dalla presa per il collettore di mandata. L'altro lato della piastra (non mostrato) presenta canali sia per il flusso del liquido refrigerante o altro reagente.

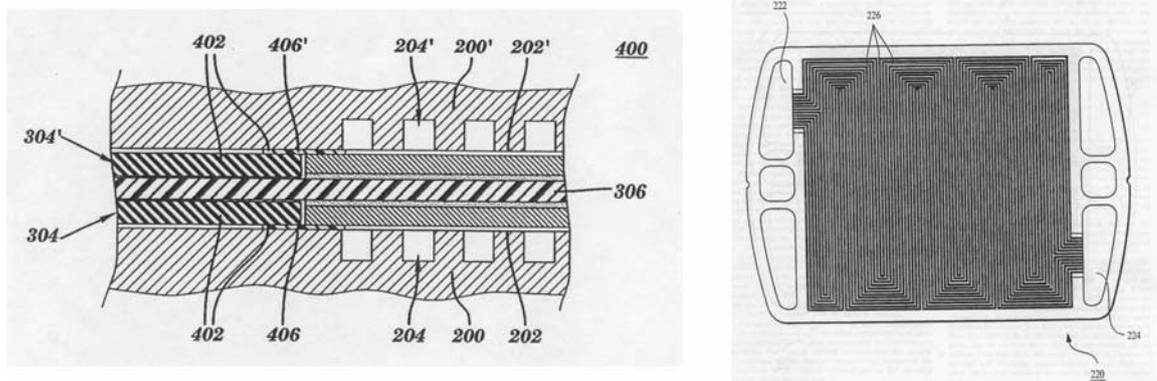


Figura 10 - Schema di una PEM Plug Power

Il materiale standard dell'elettrolita in una PEM è composto completamente da fluorurati derivati dal Teflon, simili a quelli prodotti dalla EI DuPont de Nemours per applicazioni spaziali a metà del 1960. La membrana è caratterizzata da un peso equivalente inversamente proporzionale alla capacità di scambio ionico. Una gamma tipica di peso equivalente è 800-1.100 milliequivalenti per grammo di polimero secco.

Il tipo usato spesso in passato è stato una membrana formata per estrusione, prodotta dalla DuPont e venduta con il marchio Nafion. Queste membrane mostravano una notevole stabilità chimica e termica, ed in particolare contrastava bene le basi e gli ossidi forti e gli acidi riducenti, e lavorava con temperature fino a 125°C. Il Nafion è costituito da un fluoropolimero, simile al Teflon. Le membrane di Nafion hanno mostrato una lunga durata sia in applicazioni stazionarie che mobili, per diverse condizioni di funzionamento ed elettrochimiche.

Anche se le membrane prodotte per estrusione sono ancora la norma, l'industria si sta muovendo per realizzare un processo di produzione a colaggio su nastro, che consenta di ridurre i costi e migliorare l'efficienza produttiva. In questo processo, la forma ionica

del polimero è solubilizzato in una soluzione alcolica, come il propanolo, e poi fabbricato con gli spessori desiderati.

Un altro progresso nella tecnologia delle membrane è quella di utilizzare uno strato interno di sostegno per aumentare la resistenza meccanica della stessa, vista anche che la tendenza tecnologica è la riduzione dello spessore.

La membrana polimerica è posta tra due strati di supporti porosi (noti anche come strati di diffusione di gas o collettori di corrente). Le funzioni del sostegno sono i seguenti:

- (1) agire come un diffusore di gas;
- (2) fornire un supporto meccanico;
- (3) fornire un percorso elettrico per gli elettroni;
- (4) canalizzare l'acqua prodotta lontano dagli elettrodi.

Lo strato di supporto è in genere a base di carbonio, in genere ha una configurazione di un tessuto non tessuto in fibra di carbonio pressato, o semplicemente come il feltro. Lo strato incorpora un materiale idrofobico, come ad esempio politetrafluoroetilene. La funzione di politetrafluoroetilene è quella di evitare che l'acqua stazioni all'interno del volume dei pori dello strato di rinforzo in modo che i gas fluiscono liberamente. Inoltre, facilita la rimozione dell'acqua sul catodo in quanto crea una superficie impermeabile.

Alcuni sviluppatore una struttura, alternativa a quella planare, che fornisce il controllo passivo dell'acqua. L'acqua prodotta viene rimossa mediante due meccanismi: trasporto di acqua allo stato liquido attraverso la piastra porosa bipolare nel refrigerante, ed evaporazione con flussi gas reagente. La differenza sostanziale è che il piatto bipolare è realizzato con grafite porosa.

Una problematica da tener conto è che non tutta l'acqua deve essere asportata, in quanto potrebbero insorgere fenomeni di secchezza della membrana, un controllo dell'umidità consentirebbe di evitare una pre-umidificazione dei gas reagenti. Inoltre la conservazione dell'acqua negli stack è ancora più importante in climi aridi, in cui risulta significativo raggiungere l'equilibrio idrico a livello di sistema senza fornitura di acqua o flusso di refrigerazione.

In parallelo alla gestione dell'acqua va considerata la gestione termica della cella. Temperature all'interno dello stack devono essere mantenute in un intervallo ristretto, al fine di evitare la disidratazione. Ciò è particolarmente difficile quando si presenta una differenza di temperatura relativamente piccola tra la temperatura di funzionamento della cella e la temperatura ambiente.

In contatto con la membrana e lo strato di supporto c'è lo strato di catalizzazione. Questo strato di catalizzazione, costituisce l'elettrodo. Il contatto tra le particelle del catalizzatore e della membrana è fondamentale per la mobilità dei protoni.

Il catalizzatore è a base di platino sia per l'anodo e catodo. Per l'ossidazione dell'idrogeno, all'anodo si usa sia un catalizzatore metallico di puro platino o, come è comune nella maggior parte dei catalizzatori moderni PEM, un catalizzatore di platino supportato, in genere da carbonio o grafite. Per altri combustibili, che presentano come prodotti della reazione di reforming H_2 , CO_2 , CO e N_2 , il catalizzatore ottimale è una lega di platino contenente rutenio. Per la riduzione dell'ossigeno al catodo si utilizza il platino.

A causa delle spese del catalizzatore al platino, ci sono stati numerosi sforzi per ridurre al minimo l'uso nel catalizzatore. La dimensione delle particelle di platino è stato ampiamente ottimizzata e la dimensione delle particelle è diventata di circa $3,5 \mu m$ con sostegno di carbonio. In parallelo, ci sono state diverse iniziative per la sostituzione del platino con altri materiali. La maggior parte di questi tentativi si sono focalizzati sia sull'oro che su leghe di platino (di solito con metalli di transizione). Finora, questi sforzi non hanno dimostrato un vantaggio decisivo di costo rispetto ai catalizzatori di platino puro.

In alternativa, lo strato degli elettrodi può essere depositato con una diffusione a gas (GDL), e quindi legato alla membrana. Questi elettrodi hanno raggiunto quasi 600 mA/cm^2 a $0,7 \text{ V}$. Un certo numero di aziende a livello globale stanno sviluppando questi elettrodi. Un esempio di performance di questo tipo di elettrodo è mostrato nel Grafico 6, che mostra uno stack da 100 cm^2 con membrana a 7 strati prodotto dalla 3M Corporation, alimentato ad idrogeno con temperatura operativa di 70°C .

Nelle reazioni elettrochimiche delle PEM si ossida l'idrogeno molecolare presso l'anodo per fornire protoni, mentre allo stesso tempo si liberano due elettroni che passano attraverso un circuito elettrico esterno per raggiungere il catodo. Le tensioni a ciascun elettrodo, dato il potenziale di ossidazione dell'idrogeno e il potenziale di riduzione di ossigeno, forma un gradiente di tensione di circa 1 volt (a seconda delle condizioni) a circuito aperto. È questo potenziale che guida il protone attraverso la membrana. Dunque il protone passa attraverso la membrana, trascinando con sé un certo numero di molecole d'acqua. Il protone reagisce poi con l'ossigeno per formare acqua presso il catodo.

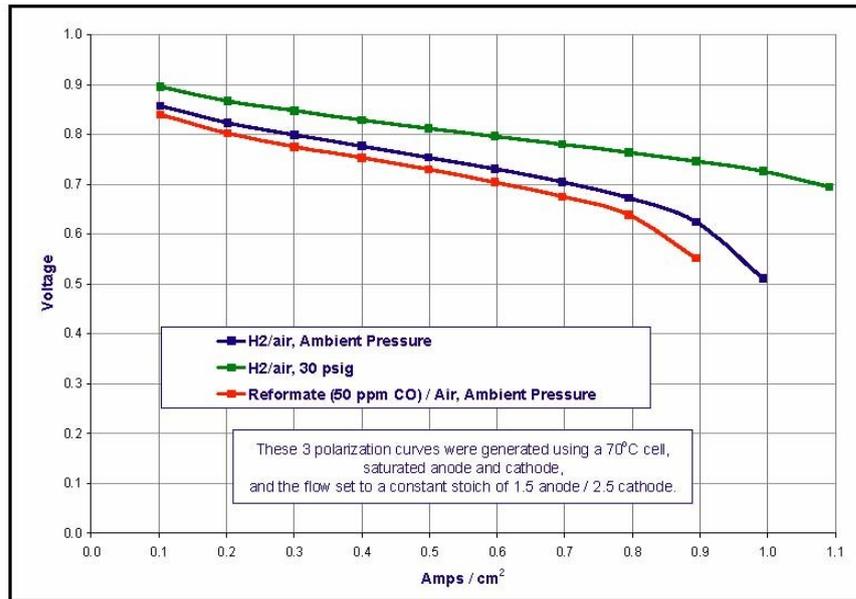


Grafico 6 - Prestazioni di elettrodi realizzati dalla 3M

A causa della natura intrinseca dei materiali usati, la PEM funziona a temperature comprese tra 0°C a 90°C, in genere tra 60°C ed 80°C. Rispetto ad altre celle a combustibile, la tecnologia PEM presenta una densità di corrente molto elevata: mentre la maggior parte delle tecnologie in grado di operare fino a circa 1 A/cm², le PEM lavorano fino a 4 A/cm². Tale andamento è dovuto principalmente alla alta conducibilità ionica delle membrane PEM e l'elevata conducibilità elettrica dei materiali utilizzati nelle piastre bipolari (per lo più di carbonio o metalli). Inoltre presenta una rapida risposta alle variazioni di carico. Il vantaggio principale della elevata densità di carico, è la possibilità di realizzare celle più piccole e più leggere. Le PEM inoltre non contengono alcun fluido corrosivo, risultando essere adatte per le applicazioni veicolari.

La bassa temperatura di esercizio di un PEM presenta vantaggi e svantaggi. Il funzionamento a bassa temperatura è vantaggioso perché la cella presenta un rapido periodo di accensione, specialmente quando è disponibile l'idrogeno puro. Lo svantaggio è che può facilmente avere un avvelenamento di CO in caso di utilizzo di altri combustibili, riducendo di molto il potere catalizzatore degli elettrodi. Per ridurre al minimo avvelenamento da CO, la temperatura di esercizio deve essere maggiore di 120°C. Tutti gli idrocarburi soggetti a reforming contengono circa l'uno per cento di CO, e risulta dunque necessario un meccanismo per la rimozione. Questo può essere effettuato con l'ossidazione preferenziale (PROX), che ossida selettivamente CO su H₂ usando un catalizzatore di metallo prezioso. Le difficoltà che si incontrano nel

realizzare un processo di reforming, rende di fondamentale importanza lo studio di nuove tecniche per la produzione e lo stoccaggio di idrogeno.

1.5.2 Prestazioni

Essendo molteplici le possibili condizioni operative, che coinvolgono pressione, temperatura, i gas reagenti, e altri parametri, possono essere ottenute una vasta gamma di livelli di prestazioni. La performance realizzata da una PEM del Gemini US Space Program, nel 1960, è stata di 37 mA/cm^2 a $0,78 \text{ V}$, in una cella da 32 stack con temperatura operativa di 50°C e con pressione di 2 atmosfere. Le attuali prestazioni, con l'attuale livello di tecnologia, sono di gran lunga superiori. Risultati del Los Alamos National Laboratory sono stati di 200 mA/cm^2 a $0,78 \text{ V}$, ottenuti a 80°C con PEM contenente una membrana Nafion e gli elettrodi di platino.

Negli ultimi anni, la ricerca si è concentrata sul mantenimento della densità di potenza riducendo allo stesso tempo il carico di platino, aumentando la temperatura di esercizio e il contenuto di umidità nella membrana.

Le temperature di esercizio hanno un effetto significativo sulle prestazioni di una PEM. Un aumento della temperatura diminuisce la resistenza ohmica dell'elettrolita e accelera la cinetica delle reazioni negli elettrodi. I dati sperimentali suggeriscono un aumento di tensione tra 1,1 e 2,5 mV per ogni grado di aumento della temperatura. Inoltre il funzionamento a temperature più elevate riduce anche l'assorbimento chimico del CO.

Migliorare le prestazioni delle celle attraverso un aumento di temperatura, tuttavia, è una operazione limitata dal valore della pressione di vapore d'acqua nella membrana a scambio ionico, poiché tale aumento può causare la disidratazione di quest'ultima e la conseguente perdita di conducibilità ionica.

Anche la pressione di esercizio influenza le prestazioni della cella. Nel Grafico 7 è possibile vedere l'influenza che la variazione di pressione parziale dell'ossigeno sulle prestazioni della cella per una PEM a 93°C .

Un aumento della pressione di ossigeno da 30 a 135 psig (ovvero da 3 a 10,2 atmosfere) produce un aumento di 42 mV della tensione della cella a densità di 215 mA/cm^2 . Secondo l'equazione di Nernst, l'aumento del potenziale al catodo previsto per questo aumento della pressione di ossigeno è di circa 12 mV, che è nettamente inferiore al valore misurato. Quando la temperatura della cella è aumentata a 104°C , la tensione della cella aumenta di 0,054 V per lo stesso aumento della pressione di ossigeno.

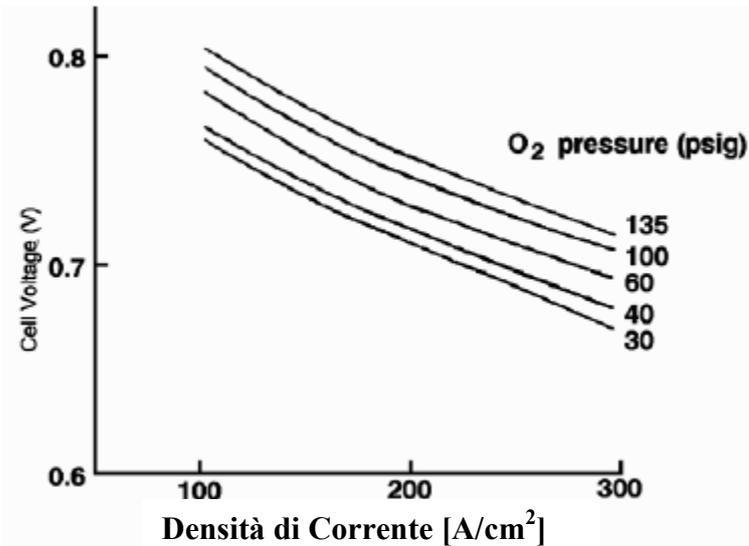


Grafico 7 - Prestazioni di una PEM al variare della pressione di ossigeno

Ulteriori dati suggeriscono ulteriori miglioramenti all'aumentare della pressione. Una PEM a temperatura di 50°C e densità 500 mA/cm² misura un aumento di 83 mV per un aumento della pressione da 1 a 5 atmosfere. Questi risultati dimostrano che un aumento della pressione di ossigeno comporta una riduzione significativa della polarizzazione al catodo. I miglioramenti delle prestazioni a causa di un aumento della pressione deve tenere comunque conto nel bilancio delle energie, ovvero considerare nel bilancio finale l'energia necessaria alla pressurizzare del gas reagente. Il sistema complessivo deve essere ottimizzato in base alla portata, efficienza, costi e dimensioni.

Inoltre è di fondamentale importanza tener conto del degrado di prestazioni durante la vita utile della cella a combustibile, anche se le cause non sono ancora chiare. Le fonti di decadimento della tensione sono da collegare alla perdita della cinetica di reazione, all'incremento delle perdite ohmiche, la perdita per trasporto di massa, e la perdita di tolleranza all'eventuale combustibile riformato. Attualmente, il compito principale della ricerca sulla tecnologia PEM è lo sviluppo di una cella a combustibile per i trasporti terrestri, il che richiede lo sviluppo di componenti a basso costo.

L'idrogeno è considerato il combustibile primario per le applicazioni di trasporto, mentre il gas naturale riformato è il candidato ideale per le applicazioni stazionarie. Per le applicazioni automotive, l'attenzione si è spostata sul miglioramento della durata, sul rendere meno la cella dipendente da temperatura e umidità, e la riduzione dei costi, pur mantenendo la densità di potenza.

1.6 Bibliografia

- *Development of improved molten carbonate fuel cell technology*. 1983, United technologies Corp. for the Electric Power Research Institute: Palo Alto, USA.
- *Fuel-Cell Technology: Powering the future*. 1996: Electric Line.
- *Fuel cell handbook (seventh edition)*. 2004: U.S. Department of Energy.
- Appleby, A.J. and F.R. Foulkes, *Fuel Cell handbook*. 1989, New York, USA: Van Nostrand Reinhold.
- Bhide, S.V., W. Meng, and A.V. Vikar, *Stability of Mixed Perovskite Proton Conductors*, in *Joint Fuel Cell Technology Review Conference*. 1999.
- Farooque, M., *Development on internal reforming carbonate fuel cell technology, Final Report*. 1990, U.S. DOE/METC.
- Farooque, M. and H.C. Maru. *Carbonate Fuel Cells Overview*. in *Proceedings of the american chemical society meeting*. 2001.
- George, R. and A. Casanova. *Developments in Siemens Westinghouse SOFC Program in Fuel Cell Seminar*. 2003. Miami Beach, USA.
- Huff, R., *Status of Fuel Cell technologies*, in *Fuel Cell Seminar*. 1986: Tucson, USA.
- Larminie, J. and A. Dicks, *Fuel Cell System Explained*. 2003.
- Leslie, J., *Dawn of the Hydrogen Age*, in *Wired*. 1997.
- Lousenberg, D., *Diferentiated membranes and Dispersions for commercial PEM Fuel Cell and Electrolysis System*, in *Fuel Cell Seminar*. 2003: Miami Beach, USA.
- Morita, H., et al., *Degradation mechanism of molten carbonate fuel cell based on long-term performance: Long-term operation by using bench-scale cell and post-test analysis of the cell*. Power Sources, 2010.
- Panik, F., *Fuel Cells for vehicle application in cars - bringing future closer*. Power Sources, 1998(71).
- Srmivason, J., *High energy efficiency and high power density proton exchange membrane fuel cells - electrode kinetics and mass transport*. Power Sources, 1991.
- T.Ralph, *Proton Exchange Membrane Fuel Cells:Progress in cost reduction of the key components*. Platinum Metals Review, 1997.
- Vogel, W.M., et al., *Proceedings of symposium on Molten Carbonate Fuel Cell technology*. The Electrochemical Society 1984.

- Yokota, K., *GOI 11 MW FC plant operation interim report*, in *Fuel Cell Seminar*. 1992: Tucson, USA.
- Yuh, C. and M. Farooque, *Carbonate Fuel Cell Materials*. Advanced Materials and Processes, 2002.
- D. Shapiro, J. Duffy, M. Kimble, M. Pien, *Solar-powered regenerative PEM electrolyzer/fuel cell system*. Solar Energy, 2005.
- R.F. Mann, J.C. Amphlett, M. A.I. Hooper, H.M. Jensen, B.A. Peppely, P.R. Roberge, *Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell*. Journal of Power Sources, 2.000.
- Kordesh K., Simader G., ed. *Fuel Cells and their applications*. ed. New York VCH. 1996.

2 Sperimentazione di una cella a combustibile a carbonati fusi da 1 kW

2.1 Descrizione della Cella a Combustibile

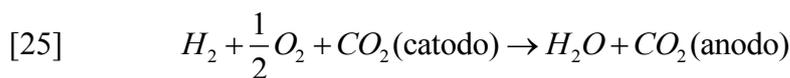
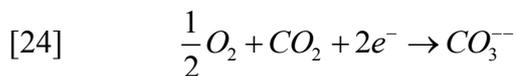
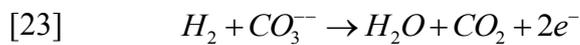
L'elettrolita che viene utilizzati in questa cella a combustibile, altresì detta Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC), è una combinazione di carbonati alcalini e matrici ceramiche di LiAlO_2 .

La MCFC rientra nella categoria delle celle ad alta temperatura, funzionando a circa 650°C . Tale temperatura è necessaria per ottenere l'ottimale livello di conduttività dell'elettrolita. A questo valore di temperatura, è possibile far reagire il Ni all'anodo e l'ossido di nickel al catodo.

Un beneficio importante che comporta il raggiungimento di tale temperatura, è la possibilità di non utilizzare metalli nobili per svolgere la funzione di catalizzatore durante l'ossidazione e riduzione dell'elettrolita. Inoltre con questi valori di temperatura è possibile prevedere la presenza di sistemi di reforming da accoppiare alla cella stessa.

D'altra parte le elevate temperature comportano un maggiore stress termico dei componenti costituenti la cella.

Inoltre è utile ricordare le reazioni di semi cella che avvengono in questa tecnologia, esse sono indicate per l'anodo nella [23], mentre per il catodo nella [24]. La [25] invece mostra la reazione complessiva che avviene all'interno della cella.



Dunque la reazione prevede come reagenti principali l'idrogeno e l'ossigeno, e come prodotto l'acqua, con un passaggio di elettroni tra gli elettrodi. Idealmente la pressione parziale del CO_2 tra anodo e catodo è la stessa, dunque l'efficienza della reazione dipende solo dalle pressioni di idrogeno, ossigeno e acqua. È opportuno precisare che in condizione reali la pressione del CO_2 tra anodo e catodo differisce, diminuendo il potenziale della cella. Il potenziale reversibile di Nernst è dato dalla formula [26]:

$$[26] \quad E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{CO_2c}}{P_{CO_2a}} \right)$$

Dunque risulta necessaria alimentare il catodo con una fonte di CO_2 . Tale fabbisogno al catodo può essere soddisfatto con approcci diversi:

- Separare dal gas in uscita dall'anodo la CO₂ con delle membrane, e introdurre il CO₂ nel flusso di gas in ingresso al catodo;
- Produrre CO₂ dalla combustione dei gas di scarico dell'anodo;
- Fornire CO₂ con una linea separata.

Tipicamente si adotta la prima soluzione.

Le MCFC sono realizzate con un elettrolita liquido, fissato su una matrice porosa. La difficoltà principale che si affronta in tale tecnologia, è la realizzazione dell'interfaccia tra elettrolita e gas negli elettrodi della cella, che sono di natura porosa. Bisogna dunque agire sulle dimensioni dei diametri degli elettrodi. Una non corretta proporzione tra pori e quantità di elettrolita, può inibire completamente la reazione, o mettere a contatto i gas anodici e catodici, generando un fenomeno detto di cross-over. Di seguito verranno riportati i componenti e le configurazioni di una tipica MCFC.

I principali componenti caratteristici che costituiscono tutte le celle a combustibile, sono:

- L'elettrolita;
- L'anodo;
- Il catodo;
- Componenti non porosi.

Di seguito questi componenti verranno descritti nel dettaglio, sia per la cella MCFC, che per la SOFC che introdurremo in seguito.

2.1.1 Elettrolita

Allo stato attuale l'elettrolita che compone la MCFC è composta al 60% da carbonato, in una matrice del 40% fatte di LiOAlO₂. Quest'ultimo è il componente più stabile dell'elettrolita, ed è ottenuto in fibre molto piccole, minore di 1 µm di diametro.

Attualmente le matrici si realizzano con delle procedure di tape-casting, tipiche dell'industria della ceramica e dell'elettronica. Il processo prevede la dispersione del materiale ceramico in un solvente. Quest'ultimo contiene dei leganti disciolti (componenti organiche), materiale plastico e additivi, in maniera da ottenere la desiderata viscosità e reologia della miscela risultante.

Questi materiali una volta fusi, vengono colati su una piastra liscia, in modo da ottenere un film sottile. Gli spessori vengono poi regolati da un dispositivo di taglio della lama regolabile. Dopo l'essiccazione, questo materiale viene poi riscaldato

ulteriormente con getti di aria calda, sino alla temperatura di 300 °C, in modo da bruciare il legante organico rimasto nella miscela.

Si ottiene così una struttura semi-rigida da montare sullo stack. La tecnica del tape-casting (letteralmente colaggio su nastro) nella realizzazione dell'elettrolita e degli altri componenti, consente la produzione di componenti di grandi dimensioni. I metodi possono essere applicati, non solo per la realizzazione dell'elettrolita, ma anche ai materiali che compongono il catodo e l'anodo.

La resistenza ohmica dell'elettrolita di una MCFC, è una debolezza legata soprattutto alla matrice di ceramica, influenzando molto tensione di funzionamento, più che nella maggior parte delle celle a combustibile.

Sotto le condizioni di funzionamento tipiche, in una MCFC si rilevano perdite ohmiche che rappresentano il 70% del totale. Inoltre, le perdite ohmiche sono dipendenti dallo spessore dell'elettrolita in funzione delle relazione [27] che segue:

$$[27] \quad \Delta V = 0.533 \cdot s$$

Dove s è lo spessore dell'elettrolita in centimetri. Da questo rapporto, si può notare che in una cella a combustibile, che presenta un elettrolita di spessore 0,025 cm, si avrebbe una perdita per resistenza ohmica di 82mV, ovviamente spessori più piccoli presentano meno perdite, ma anche minor potenza massima.

Usando i metodi di tape-casting, le matrici di elettrolita possono avere spessori ottimali (0,25-0,5 mm) senza risentire di notevoli perdite ohmiche. La riduzione delle resistenze consente di incrementare la densità di potenza della tipologia di cella in esame, che rimane il problema principale delle celle a combustibile con elettrolita liquido, tipico delle MCFC, ma anche delle PAFC. Un valore tipico di densità di potenza per le MCFC a 650°C è di circa 0.16 W/cm².

Infine, nel considerare l'elettrolita delle MCFC, bisogna sottolineare una differenza importante tra le MCFC e tutti gli altri tipi di celle a combustibile. L'assemblaggio finale della cella viene effettuato con un vero e proprio impilamento dei componenti. Così, strati di elettrodi, elettrolita, matrice e i vari componenti non-porosi (es. collettori di corrente e le piastre bipolari) sono assemblati insieme, e l'intero modulo viene riscaldato lentamente fino alla temperatura di cella a combustibile.

Nell'istante in cui il carbonato raggiunge la sua temperatura di fusione (oltre 450°C) si fonde con la matrice ceramica. Questo processo di fusione, ad elevate temperature,

sottopongono gli stack ad un elevato stress termico, di fondamentale importanza in fase di progettazione della cella.

Inoltre, un gas riducente deve essere fornito al lato anodico della cella, affinché durante il riscaldamento sino al raggiungimento della temperatura di esercizio, il nichel presente all'anodo rimanga allo stato ridotto.

Il graduale aumento della temperatura determina un lungo tempo di condizionamento della cella. Considerando che una cella a combustibile PEM si accende da freddo in pochi secondi, uno stack MCFC richiede in genere almeno una settantina di ore.

L'altro punto da notare è che ogni volta che lo stack dell'MCFC viene riscaldato e successivamente raffreddato, sino alla temperatura di fusione, si deteriorano notevolmente gli elementi di sostegno dell'elettrolita stesso. Quindi il riscaldamento e raffreddamento degli stack MCFC deve essere effettuata molto lentamente per evitare rotture dei componenti di supporto all'elettrolita, che possono essere causa di fenomeni di crossover.

Inoltre, è necessario proteggere dalla riossidazione l'anodo dell'MCFC durante spegnimento, attraverso il flussaggio di gas inerte. Visto la difficoltà presenti durante i cicli di riscaldamento e raffreddamento della cella, le MCFC sono da usarsi tipicamente in applicazioni che richiedono potenza continua.

2.1.2 Anodo

L'anodo di una MCFC è realizzato con un materiale poroso, una lega sinterizzata di Ni-Cr e Ni-Al. Lo spessore dei questo componenti può variare da 0,4 a 0,8 millimetri, e con una percentuale di porosità compresa tra il 55 e il 75%. La realizzazione avviene anche in questo caso con una tecnica di tape-casting, questa polvere viene riscaldata su una superficie liscia, sino ad ottenere un impasto denso. Viene poi aggiunto del cromo (di solito 10-20%) per ridurre la sinterizzazione del nichel durante il funzionamento delle celle.

Quest'ultimo risulta essere un problema molto frequente nelle MCFC, in quanto comporta ad una crescita in dimensioni dei pori, con conseguente riduzione di superficie, e la deformazione meccanica della cella dovuto allo stato di compressione.

Purtroppo, il cromo aggiunto all'anodo potrebbe reagire anche con litio dell'elettrolita con il tempo, inficiandone il funzionamento. Questo problema può essere superato in qualche misura con l'aggiunta di alluminio, che migliora la resistenza alla deformazione termica nel anodo e riduce la perdita di elettroliti.

Uno svantaggio ad utilizzare per l'anodo una lega di Ni-Cr/Ni-Al è legato al costo relativamente elevato. La parziale sostituzione del nichel con il rame, per esempio, può ridurre il costo dei materiali. È opportuno precisare che la completa sostituzione del Ni di Cu non è fattibile.

Nel tentativo di migliorare la tolleranza allo zolfo, che a volte è presente nel gas naturale, sono stati testati materiali contenenti LiFeO_2 , con e senza drogaggio di Mn e Nb. L'anodo dell'MCFC deve fornire più di una semplice attività elettro-catalitica. Essendo la reazione anodica relativamente veloce alle temperature di esercizio di una MCFC, non è richiesta una superficie elevata come vedremo in seguito nel catodo. Dunque una unione parziale dell'anodo con il carbonato fuso è quindi accettabile, fungendo anche da serbatoio per i carbonati, proteggendoli ad elementi esterni.

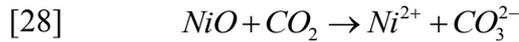
Questa unione parziale della anodo fornisce anche un mezzo per il reintegro dei carbonati in uno stack, durante l'uso prolungato. I primi prototipi di MCFC presentava uno strato sottile di Ni o LiAlO_2 per dividere l'anodo dall'elettrolita, per evitare il fenomeno di cross over. Con la tecnica del tape-casting, che consente di controllare in maniera ottimale la porosità dei materiali, in modo che i piccoli pori si trovano più vicini all'elettrolita mentre pori più grandi siano più vicini canali di gas combustibile, impedendo di fatto il fenomeno.

Con funzionamento a lungo termine, la perdita di elettroliti, tuttavia, è ancora un problema rilevante per le MCFC e una soluzione totalmente soddisfacente per la gestione dell'elettrolita è ancora da raggiungere.

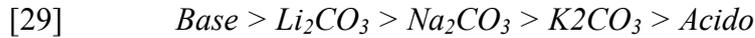
2.1.3 Catodo

Uno dei principali problemi delle MCFC è che il nichel, materiale che ossida al catodo, ha un basso valore di solubilità, ma comunque significativo, ai carbonati fusi. Avviene così la formazione di alcuni ioni di nickel nell'elettrolita, che tendono poi a raggiungere l'anodo. Poiché gli ioni nichel sviluppano fenomeni di riduzione dell'anodo (considerata la presenza di idrogeno dal gas combustibile), che hanno come conseguenza la precipitazione del nichel metallico. Questa precipitazione di nichel può causare cortocircuiti interni della cella a combustibile con conseguente perdita di potenza, e finanche la rottura della stessa. Inoltre, il precipitato di nichel può agire come deposito per gli ioni nichel, aumentando la dissoluzione di nichel dal catodo.

Il fenomeno della dissoluzione del nichel peggiora ad alte pressioni parziali di CO_2 a causa della reazione che segue:



È stato riscontrato che il problema si riduce aumentando la presenza di carbonati all'interno dell'elettrolita. La basicità dei carbonati di metalli alcalini si può valutare attraverso la seguente relazione:



I tassi più bassi di dissoluzione sono stati trovati per le miscele eutetiche composte tipicamente dal 62% di Li_2CO_3 e il 38% di K_2CO_3 , oppure da una miscela con il 52% di Li_2CO_3 e il 48% di Na_2CO_3 . L'aggiunta di alcuni ossidi alcalino-terrosi (CaO , SrO e BaO) ha migliorato il problema della solubilità.

Dunque per contenere lo scioglimento nichel bisogna utilizzare una consistente base di carbonati, operare a pressione atmosferica cercando di mantenere bassa la pressione parziale del CO_2 , aumentare lo spessore delle matrici in maniera tale da aumentare il percorso degli ioni di nichel.

I tempi di operatività massima delle celle è di circa 40.000 h, con funzionamento a pressione atmosferica. È opportuno precisare che tale risultato è stato raggiunto solo in laboratorio, mentre applicazioni reali hanno durate molto più basse, circa 7-8.000 h. Per il funzionamento a pressione maggiore sono in sviluppo l'utilizzo di materiali alternativi, i più studiati sono il $LiCoO_2$ e il $LiFeO_2$. Tra questi due materiali, $LiCoO_2$ ha un tasso di dissoluzione inferiore, ed è di un ordine di grandezza inferiore rispetto al NiO a pressione atmosferica. La dissoluzione della $LiCO_2$ mostra anche una dipendenza inferiore sulle emissioni di CO_2 della pressione parziale di NiO .

2.1.4 Componenti non porosi

Le piastre bipolari per l'MCFC sono in genere composte da sottili fogli di acciaio inossidabile. Il lato anodico della piastra è rivestita con nichel. Questo elemento consente la riduzione nell'anodo e la possibilità di canalizzare il flusso di corrente che ne consegue.

Per evitare la corrosione dell'acciaio inossidabile di cui è composta, la piastra bipolare è rivestita con un sottile strato di alluminio. Ciò fornisce uno strato protettivo per il $LiAlO_2$, dopo l'avvenuta reazione dell'Al con il Li_2CO_3 . Il piatto bipolare può avere diverse configurazioni geometriche, a seconda che il gas sono collegati tra loro esternamente o internamente. Alcuni disegni del piatto bipolare sono stati sviluppati

appositamente per reforming interno, in modo tale che il catalizzatore di reforming possa essere incorporato all'interno del campo anodo flusso del gas.

2.2 Sistema sperimentale

In questo capitolo verranno illustrate le attività sperimentali effettuate con la cella a combustibile a carbonati fusi da 1 kW fornita dalla IPASS S.c.a.r.l..

La cella a combustibile a carbonati fusi, o anche detta MCFC, è installata presso la sede della Ges.En. S.p.A., sita in località Schiavi – Masseria del Pozzo a Giugliano in Campania (NA). La Ges.En. è la società incaricata della gestione della fase post mortem della discarica presente nella suddetta località.

La fase post mortem della discarica ha previsto la progettazione e realizzazione di pozzi di estrazione del biogas prodotto dai rifiuti, per trasformarlo successivamente in energia, sia elettrica che termica, tramite 4 motori cogenerativi Jenbacher. Parte del termico prodotto dai motori, alimenta un impianto di trattamento del percolato, tramite processi termici, installato in loco.

La sperimentazioni di tale cella è stata effettuata alimentando la stessa sia in maniera convenzionale attraverso idrogeno puro, sia alimentandola con metano riformato in idrogeno attraverso un reformer esterno. Tale metano non è stato fornito da rete e ne da appositi pacchi bombola, ma è stato ottenuto tramite un processo di pulizia del biogas di discarica, il quale avviene attraverso un sistema di clean up installato nelle vicinanze della cella.

2.3 Tecnologia sperimentale

La cella a combustibile a carbonati fusi, oggetto della sperimentazione, è basata sul brevetto IPASS numero PG2003A0019. La potenza nominale della MCFC è di 1 kW elettrico, ottenuto tramite uno stack composto da 32 celle.

Le principali caratteristiche di tale cella risultano essere:

- La geometria cilindrica;
- Modalità di distribuzione interna dei gas di alimentazione e di raccolta degli esausti;
- La particolare conformazione dei manifold esterni, i quali sono integrati nel sistema di compressione dello stack.

Tipicamente le celle a carbonati fusi sono realizzate con geometria rettangolare, nel caso di distribuzione dei gas equi-corrente, e a geometria quadrata, nel caso di distribuzione contro-corrente.

La geometria cilindrica, qui proposta, di tutti i componenti della stack di celle, ovvero anodo, catodo e matrici, presenta alcuni vantaggi rispetto alla tradizionale geometria quadrata o rettangolare. In particolare è stato valutato che tale geometria comporta:

- Una minimizzazione delle dispersioni termiche, dovuto sia alle intrinseche caratteristiche della geometria stessa e sia alla facilità di isolamento dello stack così realizzato;
- Migliore distribuzione dei gas tra i piatti della cella, avendo di fatto eliminato le zone angolari che non consentono una distribuzione omogenea dello stesso;
- Uniformità di contatto tra le superfici dei piatti della cella;
- Uniformità di distribuzione della pressione, della temperatura e della velocità dei gas all'interno dello stack.

Nel sistema in esame ogni cella cilindrica è composta da un anodo, un catodo, da una matrice e da piatti di separazione. Nella Figura 11 che segue è possibile vedere le diverse tipologie di piatti costituenti le celle dell'intero stack.



Figura 11 - Tipologie piatti costituenti l'intero stack

Ulteriore vantaggio della geometria cilindrica, abbinata alla piccola taglia, è quello di avere elementi a disco di superficie ridotta che consentono l'adozione di una tecnica di

formatura, quale è lo stampaggio ad iniezione, che ben si presta a produzioni di larga scala, con vantaggi in termini di tempi e di costi.

Ogni singola cella, costituente lo stack, è ottenuta sovrapponendo con una opportuna sequenza dischi ed anelli di acciaio in modo da formare due camere cilindriche sovrapposte sia nel comparto anodico che in quello catodico.

Impilando i vari componenti, dalla sovrapposizione dei fori omologhi si ottengono i collettori assiali che vengono messi in comunicazione con le rispettive camere attraverso dei canali realizzati con il taglio laser sugli anelli che delimitano le camere stesse rispettando la sequenza indicata in Figura 12.

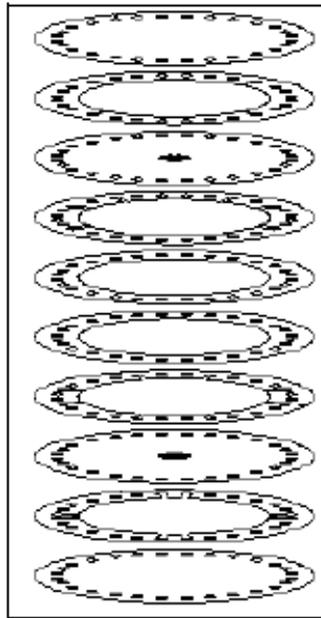


Figura 12 - Sequenza dischi metallici

Nel volume di ogni camera è inserito un disco di tela di acciaio di pari altezza, su tale tela viene distesa la miscela elettrolitica, costituita da una soluzione di glicerina e carbonati di litio e potassio.

Inoltre tale elemento svolge una triplice funzione:

- *Meccanica*: mantiene separati nella parte centrale i due dischi che delimitano verticalmente la camera stessa, inoltre consente il trasferimento uniforme dello sforzo di compressione a cui è sottoposto lo stack;
- *Elettrica*: consente il passaggio degli elettroni tra piatti consecutivi, riducendo la resistenza interna di cella;
- *Fluidodinamica*: consente la distribuzione uniforme dei gas all'interno della camera.

Il diametro della tela viene mantenuto, di alcuni millimetri, più piccolo di quello della camera cilindrica in cui è alloggiata, in modo da creare un canale anulare che ha lo scopo di uniformare il flusso interno dei gas, distribuendolo in tutto l'arco di 360°. Nella Figura 13 è visibile il dettaglio del disco in tela d'acciaio.

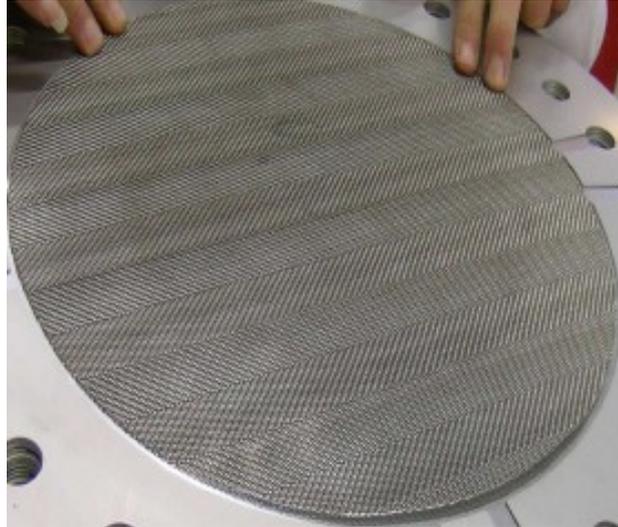


Figura 13 - Dettaglio rete metallica

In definitiva ogni singola cella è composta da:

- *Componenti porosi*: Anodo, catodo, matrice polimerica porosa;
- *Isolante elettrico*: Componenti in Phlogopite;
- *Componenti metallici*: Piatti e anelli, reti metalliche a maglia spigata.

Il sistema di distribuzione dei gas nella pila costituisce l'altro aspetto innovativo principale del progetto. Con una geometria cilindrica la difficoltà principale è quella di mantenere separati gli ingressi dalle uscite di entrambi i flussi, anodico e catodico, e nello stesso tempo ottenere una distribuzione dei gas all'interno dei piatti tale da coinvolgere tutta la superficie degli elettrodi nel modo più uniforme possibile. Tale necessità viene risolta grazie alla realizzazione di fori disposti nella corona più esterna del volume cilindrico dello stack che, una volta assemblata la pila, realizza un sistema di collettori interni, i quali sono ben visibili in Figura 14 che mostra il dettaglio dei fori.

Per ogni unità elementare e per entrambi i flussi, anodico e catodico, i piatti distributori impongono ai gas un doppio percorso, convergente dall'esterno verso il centro nella fase di ingresso ed opposto nella fase di uscita, ciò è ottenuto con la realizzazione, per ogni elettrodo, di due camere cilindriche sovrapposte, comunicanti nella zona centrale, dove avviene l'inversione del flusso. Il contatto dei gas con gli elettrodi avviene in entrambi i casi durante il percorso di uscita.

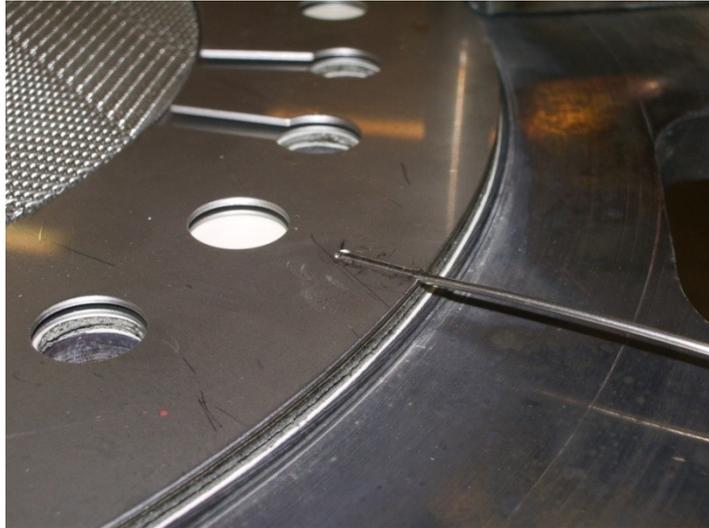


Figura 14 - Dettaglio fori sulla corona circolare di ogni singolo piatto

Questa separazione dei flussi rende possibile, sulla linea di alimentazione anodica, l'inserimento di un catalizzatore per il processo di reforming esterno.

Nel comparto catodico, invece, tale circolazione dei flussi permette di ottenere una distribuzione delle temperature più uniforme sulla superficie dell'elettrodo, in quanto i gas catodici, più freddi all'ingresso, non entrano direttamente a contatto con il catodo, bensì sottraggono calore ai gas prossimi all'uscita determinando condizioni di livellamento del campo termico. Questa circostanza si verifica allo stesso modo nel comparto anodico, pertanto ogni singola cella può essere considerata come dotata di due scambiatori di calore in controcorrente.

A tale scopo i punti di immissione e di scarico nelle rispettive camere sono opportunamente posizionati nella superficie laterale in modo da occupare ognuno un ben determinato settore angolare, le diverse celle che compongono lo stack vengono poi assemblate in modo che gli ingressi e le uscite dei flussi di gas vengano a trovarsi nella medesima posizione angolare. Questa circostanza consente di poter alimentare le celle dello stack e di raccogliere i rispettivi scarichi in parallelo, attraverso dei collettori interni tubolari verticali formati durante l'impilamento dalla sovrapposizione di fori omologhi praticati nella corona esterna di ogni piatto distributore, al di fuori della zona occupata dagli elettrodi.

La disposizione di questi collettori è stata ovviamente studiata al fine di evitare che eventuali fughe danneggino le celle portando a diretto contatto combustibile e gas ossidante. Innanzitutto, per ciascuno dei due flussi, anodico e catodico, si creano un numero doppio di punti di scarico rispetto a quello delle alimentazioni, in modo che ogni collettore di ingresso possa essere collocato tra due collettori della stessa uscita.

Tale disposizione fa sì che un'eventuale fuga attraverso le tenute proceda dal collettore di alimentazione al rispettivo collettore di scarico non coinvolgendo la cella, data la naturale differenza di pressione che sussiste tra essi. Inoltre in questo modo si mantengono distanti i collettori di ingresso anodico e catodico consecutivi, essendo interposti tra di essi i due rispettivi collettori di scarico.

Tuttavia i punti di immissione o di scarico nelle singole camere devono essere in numero limitato per non complicare eccessivamente la realizzazione dei piatti distributori stessi e dei collettori di alimentazione esterni allo stack, tale circostanza però contrasta con l'esigenza di ottenere una distribuzione uniforme dei gas tra i piatti, che invece richiederebbe che ogni flusso si sviluppasse su tutto l'arco dei trecentosessanta gradi assumendo un andamento radiale.

Il sistema di compressione è stato realizzato in maniera da ottenere una maggiore uniformità nella distribuzione dello sforzo di compressione fornito allo stack. A tal fine sono state adottate due piastre di testa, collegate da 4 tiranti.

Viene utilizzato in aggiunta un sistema di altri 4 tiranti che vanno ad agire nella parte centrale delle piastre. In questo modo la forza totale di compressione viene ripartita opportunamente tra gli 8 tiranti che agiscono direttamente nel bordo esterno delle piastre.

L'azione dei 4 tiranti aggiuntivi è trasferita al centro dello stack grazie a delle balestre saldate ad ognuno dei tubi di compressione in modo da formare 2 crociere contrapposte.

Le balestre consentono di posizionare i 4 tiranti aggiuntivi all'esterno dello stack, sulla stessa circonferenza in cui sono posizionati gli altri 8 che agiscono direttamente sul bordo esterno delle piastre. Lo schema delle testate e dei tiranti aggiuntivi è visibile in Figura 15.

Questa soluzione consente di evitare l'applicazione di costole di irrigidimento nelle piastre, intervento che avrebbe complicato enormemente la realizzazione del sistema di distribuzione dei gas integrato. Inoltre la soluzione ideata presenta il vantaggio di poter modulare opportunamente la ripartizione dello sforzo di compressione tra la parte centrale e la parte esterna dello stack in modo variabile durante le fasi di condizionamento iniziale, dove si ha l'eliminazione dei leganti organici.

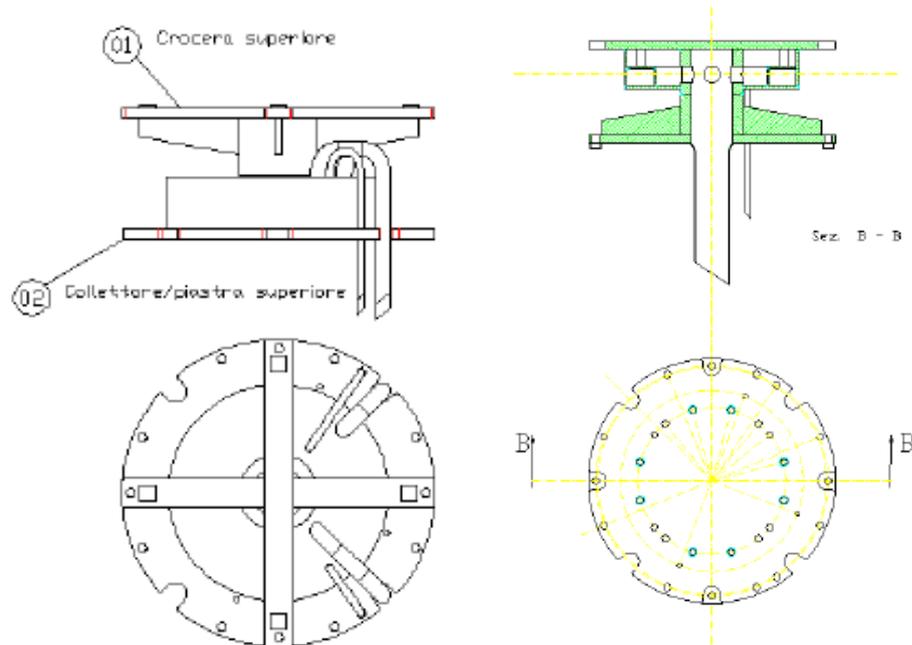


Figura 15 - Testata superiore ed inferiore

Nella Figura 16 che segue è visualizzato l'intero stack composto dalle 32 celle più le termocoppie installate per il sistema di monitoraggio che verrà discusso in seguito.

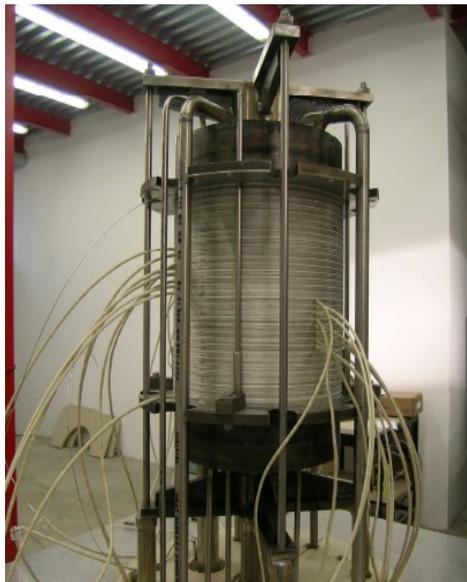


Figura 16 - Foto dell'intero stack

Il sistema di riscaldamento dello stack, necessario per la fase di start-up, è stato realizzato attraverso l'utilizzo di riscaldatori a fascia, in ceramica, applicati sulla superficie esterna dello stack, direttamente a contatto con le celle. Questa soluzione consente di scaldare uniformemente stack con un numero elevato di celle. L'intero stack, comprensivo delle fasce scaldanti è visibile in Figura 17.



Figura 17 - Intero stack comprensivo di fasce scaldanti

2.4 Descrizione del sistema sperimentale

2.4.1 Panoramica del Sistema

Il sistema sperimentale in esame è sostanzialmente composto da:

- MCFC della IPASS di potenza nominale 1 kW;
- Reformer esterno;
- Cleaner del biogas da discarica;
- Sottosistema di controllo e monitoraggio;
- Software di controllo e monitoraggio.

Di come è realizzata la cella è stato discusso in precedenza, di seguito vedremo come sono stati realizzati il reformer esterno, il sistema di pulizia del biogas, e come vengono effettuate le misurazioni e controllo degli ausiliari (mass flow e fasce scaldanti) e il software di monitoraggio collegato all'intero sistema.

2.4.2 Reformer esterno

L'impianto è dotato di un dispositivo per lo steam reforming catalitico di idrocarburi leggeri (quali metano e propano), biogas e bioetanolo, da impiegare per l'alimentazione della cella MCFC. Il dispositivo è integrato con un bruciatore catalitico alimentato con i gas anodici esausti della cella a combustibile. Tale integrazione consente il sostegno termico della reazione di reforming (reazione endotermica) attraverso il calore prodotto

dalla combustione catalitica delle frazioni di combustibile non reagite all'interno dell'unità elettrochimica.

Il reattore integrato, reformer-bruciatore catalitico, costituisce parte integrante del sistema di ricircolo che riporta verso l'alimentazione catodica, l'anidride carbonica prodotta nel comparto anodico. Pertanto è stato predisposto il collegamento dello scarico del combustore catalitico con l'apposito condotto di alimentazione catodico. Nello stesso tempo è stata inserita una soffiante che fornisce ai gas di scarico anodico l'energia necessaria per percorrere il circuito di ricircolo, consentendo il controllo della pressione differenziale tra il comparto anodico e quello catodico della cella a combustibile.

L'ossigeno necessario alla reazione di combustione viene fornito dai gas di alimentazione catodica che, con eccesso d'aria, vengono deviati verso il bruciatore prima dell'ingresso nello stack. Il dispositivo è dotato di un opportuno sistema di miscelazione dell'aria con i gas di scarico anodico prima dell'ingresso al bruciatore catalitico.

Per la gestione delle fasi di avvio del dispositivo si ricorre ad un preriscaldatore elettrico per consentire al bruciatore catalitico il raggiungimento della minima temperatura operativa (>400 °C).

Per consentire il funzionamento autonomo del dispositivo di reforming rispetto alla cella si potrà ricorrere alla iniezione di combustibile fresco in ingresso al combustore catalitico attraverso un condotto appositamente predisposto visibile in Figura 18.

Tuttavia per effettuare tali operazioni, dato l'elevato grado di integrazione cella-reformer, sarà comunque necessario provvedere al parziale disaccoppiamento dei due componenti.

Il reformer catalitico è dotato di un sistema che provvede alla vaporizzazione dell'acqua sfruttando il calore dei gas di scarico catodico della cella, costituito da uno scambiatore di recupero posto al di sotto del carrello dello stack, alla miscelazione del vapore con il combustibile e al preriscaldamento dei gas di alimentazione dell'unità di reforming. Sono stati adottati particolari accorgimenti per la fase di vaporizzazione dell'acqua, al fine di evitare l'insorgere di fenomeni di pulsazione della pressione, dannosi per il regolare funzionamento dell'unità elettrochimica.



Figura 18 - Condotto in ingresso al sistema bruciatore-reformer

Tali accorgimenti riguardano sia la posizione che la forma dello scambiatore di recupero, nonché l'inserimento, a ridosso del reattore di un apposito vaporizzatore secondario posto in serie al recuperatore, termostato con apposito riscaldatore elettrico, visibile in Figura 19.

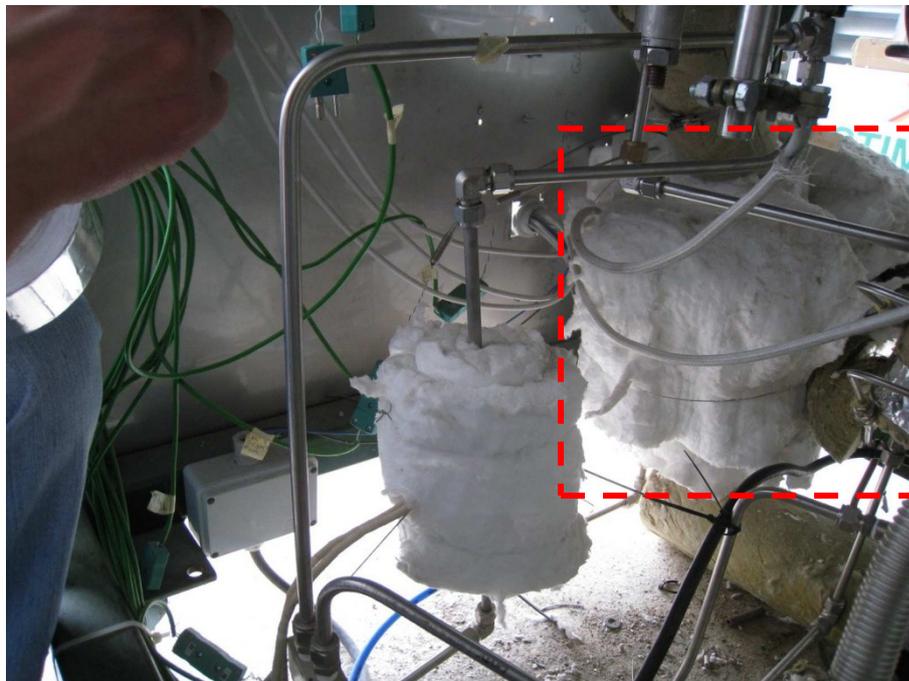


Figura 19 - Scambiatore di recupero dei gas dello scarico catodico

Per consentire le operazioni di manutenzione di questi componenti sono stati previsti tutti i dispositivi necessari a consentire l'alimentazione dell'unità elettrochimica attraverso il sistema di distribuzione dei gas tecnici stoccati in bombole (H_2 , CO_2 , N_2) e permettere nello stesso tempo lo scarico dei gas di processo del ciclo di rigenerazione.

Le operazioni di commutazione suddette avvengono in modo automatico, senza creare interruzioni nell'alimentazione della cella a combustibile.

Le prestazioni del reformer saranno influenzate molto dal suo utilizzo nel tempo, il decadimento di tali prestazioni è dovuto al progressivo depositarsi di materiale inertizzante non prelevato dalla reazione stessa di reforming. Le piene funzionalità del reformer possono essere ripristinate attraverso un processo di rigenerazione del catalizzatore. Tale rigenerazione avviene tramite un vero e proprio lavaggio con vapore ad alta temperatura di quest'ultimo.

Ovviamente l'alimentazione del reformer con biogas rende più frequente la necessità di eseguire periodici cicli di rigenerazione del catalizzatore, in quanto il biogas seppur pulito da gran parte degli elementi inerti, o nel caso peggiore inibenti la reazione stessa di reformer, è di gran lunga più inquinante e dannoso per il catalizzatore rispetto al gas naturale, e dunque il funzionamento prolungato manifesta un più rapido decadimento delle prestazioni di conversione del metano ottenuto dal biogas, con conseguente riduzione del contenuto di idrogeno nella miscela di alimentazione anodica. La frequenza dei cicli di rigenerazione è funzione sia della portata di biogas che della composizione dello stesso.

Il ciclo di rigenerazione provvede all'eliminazione dei depositi carboniosi dal catalizzatore di reforming facendolo funzionare temporaneamente da bruciatore catalitico. Per consentire tale passaggio il sistema provvede dapprima alla riduzione del carico elettrico della cella, alla sospensione del flusso di biogas e alla contemporanea impostazione di flussi anodici di mantenimento con idrogeno azoto e CO₂. Solo a tal punto si ha l'apertura della valvola pneumatica ad otturatore posta sulla linea di scarico del reformer dedicata alla rigenerazione, che impedisce ai gas prodotti durante tale ciclo di giungere al comparto catodico della cella, essendo questi una miscela ossidante.

Successivamente all'apertura dello scarico inizia automaticamente il flussaggio di aria e acqua al reformer grazie all'apertura della valvola pneumatica di intercettazione posta a valle del flussimetro ad area variabile la cui valvola di regolazione è stata precedentemente regolata per garantire il flusso di aria desiderato.

Il ciclo di rigenerazione prosegue mantenendo il sistema in tale stato per il tempo prefissato, trascorso il quale si ha il ripristino automatico delle condizioni di funzionamento precedenti al ciclo di rigenerazione stesso, seguendo una sequenza prefissata.

Il reformer è collegato alla cella secondo lo schema indicato in Figura 20. Ad ogni numero presente in figura è associato un componente, in particolare:

1. Stack completo di coibentazione e carrello di supporto;
2. Soffiante per il ricircolo dell'esausto anodico;
3. Reattore integrato: reformer - bruciatore catalitico;
4. Raccordo di collegamento uscita bruciatore catalitico – ingresso catodico;
5. Scambiatore/vaporizzatore per il riscaldamento e la vaporizzazione dell'acqua per il processo di reforming attraverso il calore recuperato dall'esausto catodico dello stack;
6. Vaporizzatore ausiliario a riscaldamento elettrico per il circuito di alimentazione del reformer;
7. Collettore di miscelazione dei gas di alimentazione del reformer;
8. Collettore per l'immissione, nel condotto di alimentazione del reformer, dell'aria necessaria per il processo di rigenerazione del catalizzatore;
9. Valvola pneumatica di intercettazione della linea di adduzione dell'aria al reformer per il processo di rigenerazione del catalizzatore;
10. Flussimetro ad area variabile, con valvola micrometrica di regolazione integrata, per la regolazione della portata di aria per il processo di rigenerazione del catalizzatore di reforming;
11. Collettore per l'ingresso dell'idrogeno nel condotto di alimentazione anodica;
12. Collettore per l'ingresso dell'azoto nel condotto di alimentazione anodica;
13. Collettore di collegamento dell'uscita del reformer con il condotto di alimentazione anodica e con il tubo di scarico dei gas generati durante il processo di rigenerazione del catalizzatore;
14. Collettore di miscelazione dei gas per l'alimentazione catodica diretta con il vapore generato dal vaporizzatore catodico;
15. Vaporizzatore a riscaldamento elettrico per il circuito di alimentazione catodica diretta (in caso di esclusione del bruciatore catalitico);
16. Flussimetro ad area variabile, con valvola micrometrica di regolazione integrata, per la regolazione della portata di aria inviata nella camera cuscinetti della soffiante di ricircolo dell'esausto anodico;
17. Valvola pneumatica di intercettazione della linea di adduzione dell'aria alla camera cuscinetti della soffiante di ricircolo dell'esausto anodico;

18. Valvola pneumatica ad otturatore posta nel condotto di scarico del reformer, per il processo di rigenerazione del catalizzatore;
19. Valvola pneumatica ad otturatore posta nel condotto di scarico anodico diretto, per l'esclusione del circuito di ricircolo;

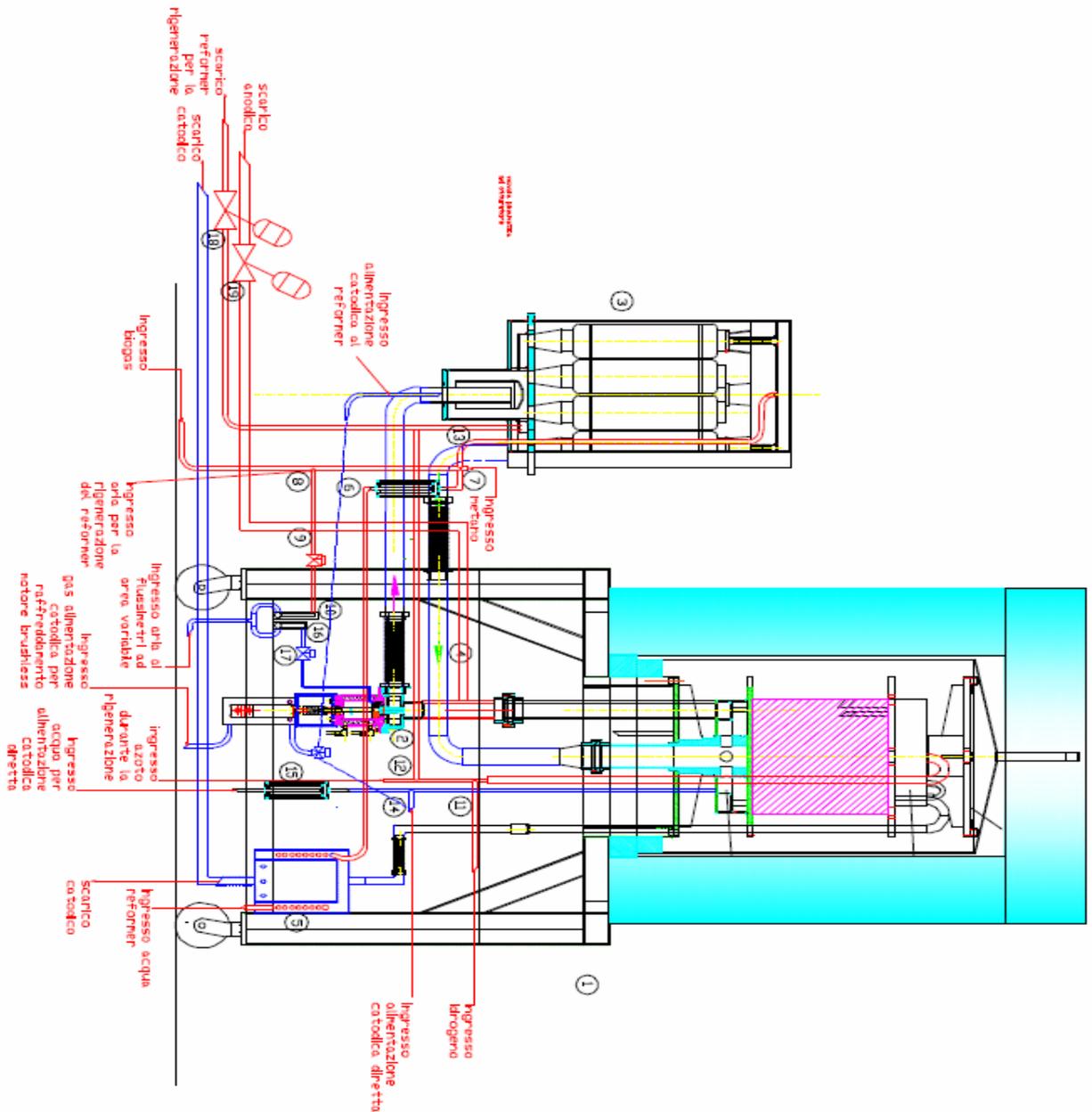


Figura 20 - Schema collegamenti reformer - MCFC

2.4.3 Sistema clean up del biogas

Come già detto in precedenza, il fulcro della sperimentazione è la valutazione delle prestazioni della MCFC da 1 kW con alimentazione a biogas. Ovviamente l'alimentazione della cella è data dal risultato della reazione di reformer. All'ingresso del sistema di reforming però, non può essere inviato il biogas tale quale. Quest'ultimo dovrà essere depurato dalle sostanze nocive alla cella, in particolare l'ossigeno, e dalle sostanze che fungono da inibitori alla reazione di reformer.

È stato individuato come sistema di clean up un sistema che utilizza due stadi di pulizia del gas, un primo stadio affidato ad una torre di lavaggio (o abbattitore d'umido) che elimina la parte più grossolana degli inquinanti, mentre il secondo stadio affidato ad un sistema di filtraggio a carboni attivi che elimina la parte fine. Il passaggio del gas tra questi due stadi avviene tramite una ventola di aspirazione connessa alla torre, che invia il gas attraverso una tubazione flessibile al contenitore di carboni attivi. La Figura 21 che segue mostra uno schema del sistema di clean up.

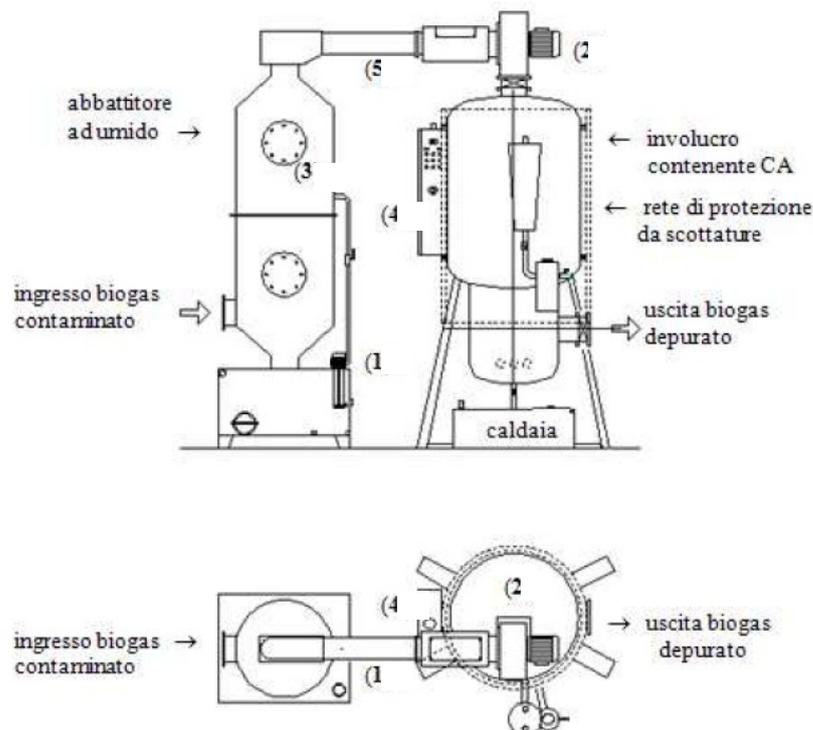


Figura 21 - Schema impianto clean up

Il sistema nella sua configurazione base, non è risultato idoneo all'alimentazione del reformer, ovvero le perdite di pressione del sistema erano molte elevate, e non consentivano di ottenere una pressione utile al funzionamento del sistema reformer-cellula. Tali perdite erano legate maggiormente alla non perfetta tenuta di tutti i

componenti del sistema, in particolare i punti più disperdenti erano l'apertura del serbatoio di raccolta delle acque della torre di lavaggio, e la connessione della torre di lavaggio e la ventola di aspirazione.

Tale inconveniente è stato mitigato sostituendo la ventola di aspirazione installata sulla sommità della torre di lavaggio, con una ventola a prevalenza maggiore, in modo da generare una sovrappressione all'interno della torre impedendo di fatto la dispersione dal serbatoio annesso, ed inoltre si è migliorata la connessione tra la torre di lavaggio e la ventola stessa attraverso la realizzazione di guarnizioni maggiormente a tenuta.

In aggiunta alla ventola è stata installata una pompa di pescaggio, dal serbatoio della torre di lavaggio, più potente per migliorare l'efficienza del sistema.

La torre di lavaggio, ovvero il sistema di abbattimento ad umido, svolge il suo compito tramite nebulizzazione dell'acqua. È un dispositivo che viene utilizzato per depurare le emissioni dai gas altamente solubili e dal particolato con diametro superiore a 5 micrometri.

Strutturalmente consiste in una camera cilindrica in acciaio inox all'interno della quale il flusso gassoso contaminato viene ripulito mediante il contatto con acqua nebulizzata.

L'aria da filtrare entra nella parte inferiore della torre. La pompa pesca dal serbatoio acqua pulita che viene nebulizzata da uno speciale ugello posto approssimativamente a metà della struttura. La maggior parte del contaminante viene immediatamente trascinato sul fondo della torre; le molecole contaminate si legano all'acqua nebulizzata e a quella presente sulle pareti e venendo di fatto poi trascinate verso il basso per effetto della gravità.

L'ugello nebulizzatore creerà una vera e propria nebbia nella parte inferiore della torre. Al di sotto e al di sopra dell'ugello sono posti due separatori di gocce: hanno il doppio scopo di aumentare la superficie bagnata per la condensazione dei contaminanti e di creare un flusso centrifugo volto a spingere i contaminanti sulle pareti dove è presente la più alta concentrazione d'acqua, in modo da favorire ulteriormente la condensazione di contaminanti.

L'ultima zona di filtrazione è quella compresa fra il secondo separatore e l'uscita dell'aria filtrata. Il flusso viene indirizzato dalle alette dei separatori facendogli seguire una spirale in modo da aumentare il tempo di contatto con le pareti e garantire così un ulteriore abbattimento.

Il recuperatore a carboni attivi, dove avviene la filtrazione tramite quest'ultimi, è costituito da un involucro metallico contenente 100 kg di carbone attivo SOLCARB 09/ELD.

Nella parte sottostante è ricavata una caldaia, che viene riempita d'acqua, tramite una pompa e riscaldata con resistenze fino alla sua ebollizione, producendo in tal modo il vapore acqueo, usato per la rigenerazione dei carboni stessi, quando necessario. Sotto la vaporiera si trova la vasca di contenimento e recupero acqua, dotata di una pompa per il riempimento della caldaia, di un'elettrovalvola per il carico automatico di acqua di rete, di un tronchetto di sfioro del troppo pieno e di una valvola a sfera di scarico.

I livelli di acqua nella caldaia e nella vasca di recupero sono controllati da galleggianti elettrici, che comandano la pompa di riempimento caldaia e l'elettrovalvola di ripristino livello sulla vasca di contenimento.

All'esterno della struttura principale sono presenti: il condensatore ad acqua, per la condensazione dei vapori in fase di rigenerazione dopo che questi sono transitati attraverso il carbone attivo, il separatore per la separazione dell'acqua dal solvente, il quadro elettrico, aspiratore per gas da depurare dotato di filtro.

L'uscita e l'ingresso del gas sono dotate di valvole manuali o automatiche a seconda del tipo di impianto fornito, necessarie per la chiusura dell'involucro contenente i carboni attivi durante la fase di rigenerazione. In questo caso sono valvole automatiche funzionanti ad aria compressa.

Una valvola pneumatica è posizionata sul tubo di condensazione che collega il condensatore al separatore. Questa elettrovalvola a funzionamento automatico risulterà chiusa durante la fase di aspirazione vapori e aperta durante la fase di rigenerazione.

Questo per permettere che non fuoriescano dal separatore delle emissioni di solvente durante la fase di aspirazione di fumi.

A valvole chiuse, le resistenze accese producono vapore che sale a purificare i carboni attivi. L'acqua, in fase vapore, transita nel condensatore, si raffredda e ritorna in fase liquida ricadendo nel separatore, dove in quest'ultimo si divide dalle sostanze solventi che vengono recuperate, per ritornare poi alla vaporiera e ricominciare il ciclo.

La rigenerazione dei carboni attivi è quel processo per cui gli inquinanti precedentemente adsorbiti, vengono estratti dai carboni attivi. La rigenerazione serve per ripristinare le condizioni operative ottimali dei carboni attivi una volta raggiunto il grado di riempimento prestabilito.

Possiamo distinguere tre fasi di funzionamento del sistema di clean up:

1. *Adsorbimento*: l'apparecchio trattiene gli agenti inquinanti contenuti nel biogas aspirato;
2. *Rigenerazione*: l'apparecchio rigenera i carboni attivi depurandoli dal materiale trattenuto durante la fase di adsorbimento;
3. *Asciugatura carboni*: durante tale fase si ripristina il sistema alle condizioni iniziali, ed è immediatamente (ed automaticamente) successiva alla rigenerazione;

La fase che maggiormente interessa ai fini della sperimentazione in esame è ovviamente la fase di adsorbimento, fase nel quale il biogas in ingresso viene depurato, sino ad ottenere un tenore di metano utile alla reazione di reformer.

2.4.4 Sistema di Controllo e monitoraggio

Il controllo dell'impianto MCFC e di monitoraggio dei parametri di funzionamento dello stack avviene via PC tramite software realizzato in ambiente LAB VIEW. Il sistema di controllo e monitoraggio è stato realizzato con moduli realizzati dalla Beckhoff.

L'impiego di suddetti moduli consente di monitorare e controllare i seguenti componenti ausiliari:

- gestione delle unità di potenza per l'alimentazione dei sistemi di riscaldamento dello stack;
- gestione dei n. 7 flussimetri e delle elettrovalvole del sistema di distribuzione dei gas e acqua demineralizzata;
- il controllo del sistema di gestione della potenza elettrica erogata;
- l'acquisizione dei parametri elettrici dello stack, compresa la tensione delle singole celle;
- l'acquisizione dei dati provenienti dai 16 sensori di temperatura posizionati all'interno dello stack,

Il sistema dei diversi moduli è stato suddiviso in due blocchi grazie all'impiego di due moduli di interfaccia PC collegati al computer dedicato. Tale suddivisione è stata realizzata per separare i moduli adibiti al controllo dell'impianto dai moduli dedicati al solo monitoraggio dei parametri di funzionamento quali le temperature interne dello stack, le tensioni delle singole celle e la corrente erogata dalla cella.

Nella Figura 22 viene riportata la foto del quadro in cui sono installati i moduli Beckhoff. In tale quadro sono stati installati i relè che comandano le diverse valvole pneumatiche dell'impianto.

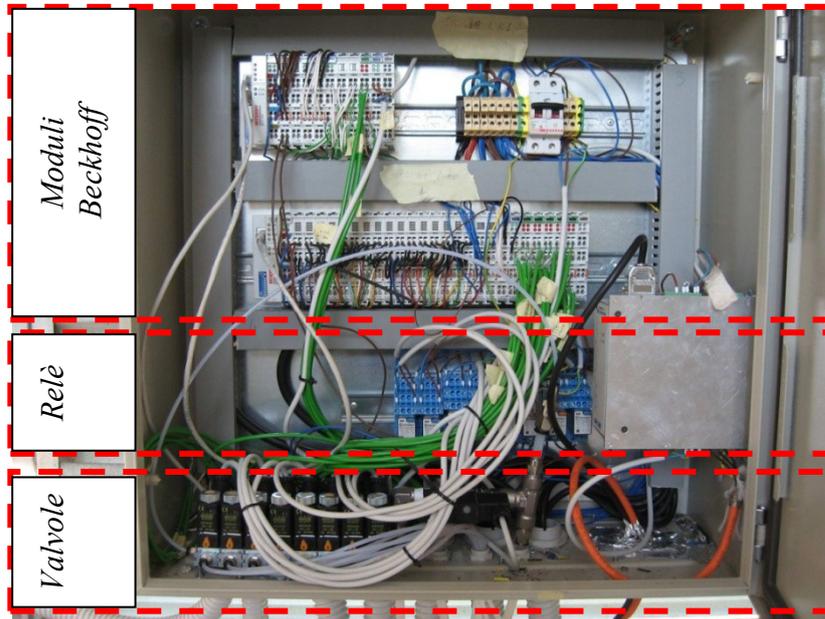


Figura 22 - Quadro moduli Beckhoff, relè e valvole pneumatiche

Il relè che comanda la pompa di raffreddamento della soffiante è stato installato nel quadro di potenza riportato nella foto di Figura 23. In questo quadro sono stati installati i moduli di potenza delle fasce scaldanti installati sullo stack, sul vaporizzatore anodico e catodico e del preriscaldatore del reformer.

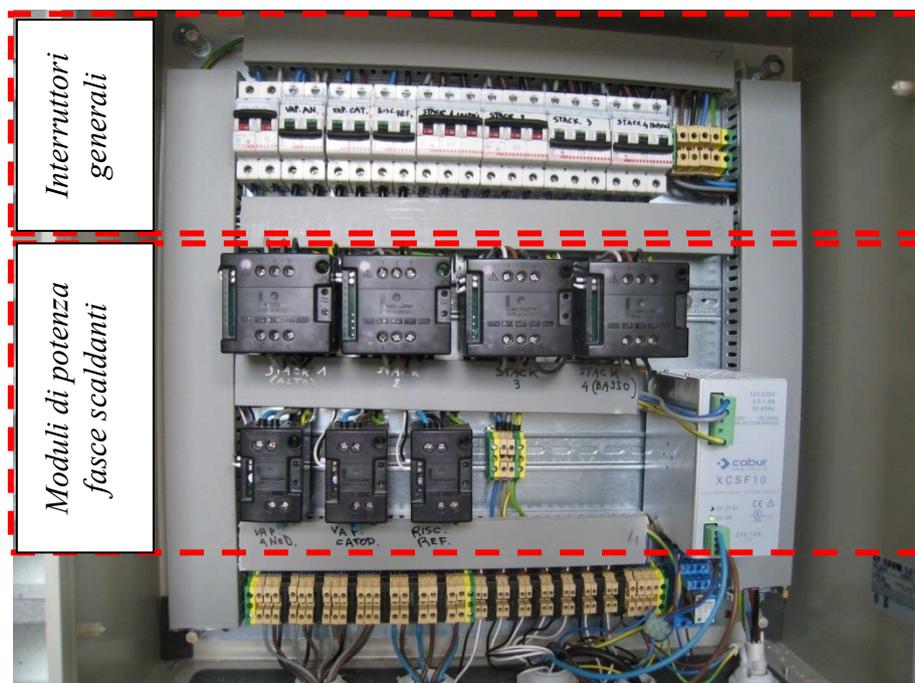


Figura 23 – Quadro di potenza

2.4.5 Software per il monitoraggio e controllo

Il software di gestione è realizzato in ambiente LABVIEW, ed è strutturato in più pannelli che consentono il controllo dei flussi e delle temperature delle fasce scaldanti installate nel sistema, e il monitoraggio delle tensioni di ogni singola cella.

La sezione principale viene utilizzata per regolare i mass flow che gestiscono i flussi dei gas di alimentazione. La regolazione consiste nell'impostare il valore del flusso desiderato in normal litri/h.

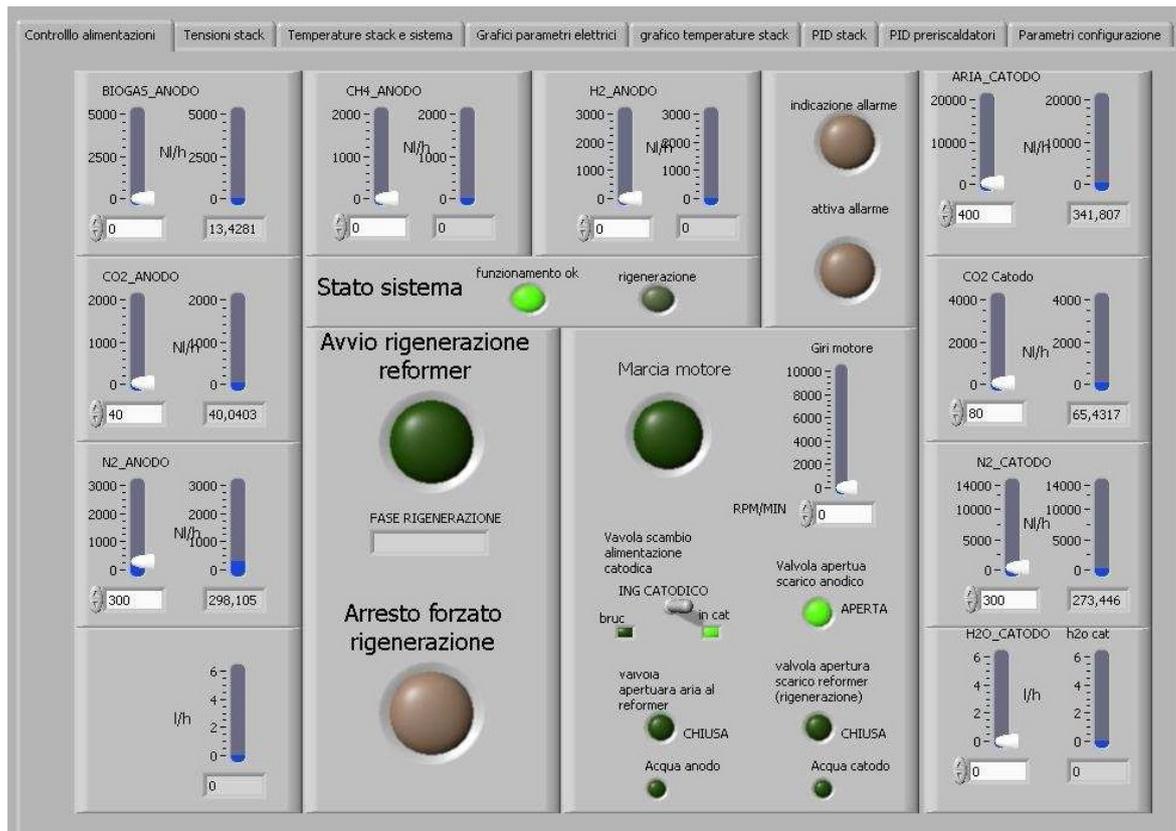


Figura 24 - Schermata "Controllo Alimentazioni"

In particolare in tale sezione è possibile controllare:

- Quattro mass flow che regolano il flusso catodico, ovvero Aria, acqua, CO₂ ed N₂;
- Cinque mass flow che regolano il flusso anodico, ovvero Aria, CO₂, N₂, H₂ e Biogas;
- Selettore che consente la commutazione tra le 2 linee di alimentazione per l'invio della miscela catodica allo stack;
- Avviare e regolare del numero di giri del motore;
- Avviare e fermare il ciclo di rigenerazione;

- Comandare l'apertura della valvola di intercettazione a comando pneumatico della linea di adduzione di aria compressa al reformer;
- Comandare l'apertura della valvola pneumatica ad otturatore posta al termine del condotto di scarico dei gas anodici;
- Comandare l'apertura delle valvole di intercettazione a comando pneumatico poste nelle due linee di adduzione dell'acqua demineralizzata anodica e catodica a valle dei rispettivi flussimetri ad area variabile;
- Comandare l'apertura della valvola pneumatica ad otturatore posta al termine del condotto di scarico del reformer.

La schermata che comanda questa sezione si presenta come nella Figura 24 che segue:

Altre due sezioni consentono di monitorare il valore istantaneo delle temperature all'interno dello stack, grazie alle 16 termocoppie distribuite uniformemente tra le celle, e il valore istantaneo dei parametri elettrici di ogni singola cella. All'interno di queste sezioni è presente una sotto sezione che consente di valutare l'andamento nel tempo sia delle temperature che dei parametri elettrici. Le schermate si presentano come si può vedere in Figura 25 e Figura 26.

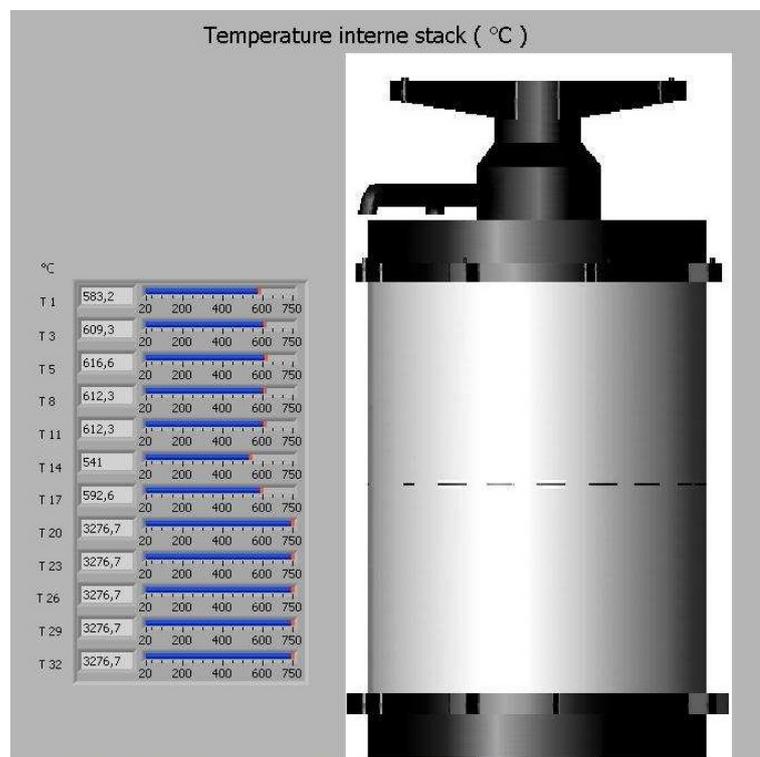


Figura 25 - Schermata monitoraggio temperature istantanee

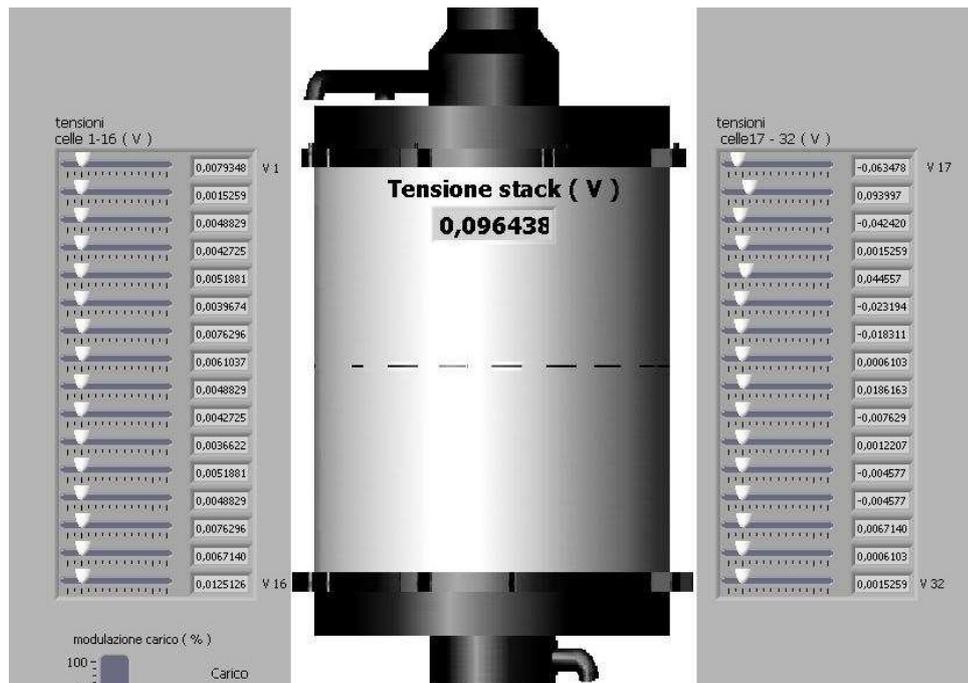


Figura 26 - Schermata monitoraggio tensioni istantanee

2.5 Campagna sperimentale

Le campagne sperimentali effettuate nel sistema in esame, hanno come obiettivo la valutazione dell'efficienza dello stesso in condizioni di alimentazione convenzionale, tramite idrogeno puro, e tramite alimentazione a biogas con l'utilizzo di un reformer esterno.

2.5.1 Fase di condizionamento

Prima di poter avviare la cella e poter erogare energia elettrica, è necessario effettuare una procedura di condizionamento, lunga circa 200 ore, durante la quale si raggiunge, tramite, le fasce scaldanti elettriche ausiliarie, la temperatura di 600-650°C. Inoltre è durante tale fase iniziale, alla temperatura di 450°C, che avviene la fusione dei carbonati. La fase di condizionamento ha una durata molto lunga, in quanto si cerca di avere gradienti di aumento di temperatura molto bassi, in modo tale da ridurre gli stress termici ai componenti della cella, e consentire ai carbonati una volta fusi, di aderire al meglio alla rete metallica.

Durante tale fase inoltre sono necessaria alcune attività di controllo delle pressione all'interno dello stack, e sono altresì necessarie delle variazioni di flusso dei gas di alimentazione.

Il profilo di riscaldamento del processo di condizionamento prevede un seguente andamento minimo del gradiente delle temperature:

1. da T_{ambiente} a 180°C – variazione pari a 10°C/ora (≈ 16 ore);
2. sosta a 180°C per un tempo di circa 5 ore;
3. da 180°C a 200°C - variazione pari a 10°C/ora (≈ 2 ore);
4. sosta a 200°C per un tempo di circa 32 ore;
5. da 200°C a 290°C - variazione pari a 10°C/ora (≈ 18 ore);
6. sosta a 290°C per un tempo di circa 40 ore;
7. da 290°C a 450°C – variazione pari a 10°C/ora (≈ 18 ore);
8. sosta a 450°C per un tempo di circa 60 ore;
9. da 450°C a 620°C – variazione pari a 5°C/ora (≈ 30 ore);
10. sosta a 620°C ovvero alla temperatura di funzionamento.

Ovviamente il programma di riscaldamento può essere modificato per esigenze di carattere organizzativo, fino ad un massimo del doppio del tempo su indicato per ciascuna fase, non è possibile diminuire i tempi indicati.

Ovviamente la possibilità di controllare in maniera così precisa le temperatura è data dalla presenza di fasce scaldanti ceramiche, installate a bordo macchina.

Come già detto ogni fase considerata è caratterizzata da un proprio valore di flussi di aria CO_2 e N_2 , e dovrà essere costantemente monitorato, durante tale periodo, il valore della pressione interna della cella, effettuando quando necessario una operazione manuale di serraggio dei piatti che compongono la cella, onde evitare una fuoriuscita dei carbonati fusi.

Il flusso dei gas necessari per il processo di condizionamento deve iniziare subito dopo l'avvio dei riscaldatori. Per l'intera durata delle prime 5 fasi, ovvero sino alla sosta a 290°C , i flussi dei gas devono essere i seguenti:

- Flusso anodico: N_2 600 l/h
- Flusso catodico: aria 6000 l/h

Dopodiché una volta terminata la sosta a 290°C i flussi dei gas variano nella seguente maniera:

- Flusso anodico: N_2 1200 l/h
- Flusso catodico: N_2 5000l/h
aria 1.500 l/h

Al termine della sosta a 290°C viene avviato il riscaldatore del bruciatore catalitico per fare in modo che all'inserimento della soffiante, il sistema sia in temperatura. Tale inserimento avviene prima del termine della stasi alla temperatura di 450°C (Fase 8)

Terminata la stasi 450°C occorre alimentare il lato anodico con un flusso minimo di CO₂ allo scopo di proteggere i carbonati che a tale temperatura saranno fusi. I flussi diventano così i seguenti:

- Flusso anodico: N₂ 2.000 l/h
CO₂ 300 l/h
- Flusso catodico: N₂ 3.000 l/h
aria 1.000 l/h
CO₂ 300 l/h

Un ulteriore e sostanziale variazione di flussi si ha dopo aver raggiunto i 520°C, ovvero:

- Flusso anodico: N₂ 3.000 l/h
CO₂ 300 l/h
H₂ 200 l/h
- Flusso catodico: N₂ 0 l/h
aria 4500 l/h
CO₂ 400 l/h
Acqua 1 l/h

Tali flussi rimangono invariati sino al raggiungimento dei 600°C, temperatura dopo il quale è possibile alimentare la cella con idrogeno o biogas, e dunque alimentare con la cella un carico elettrico.

Quindi, dal momento che la temperatura interna raggiunge i 600°C si può iniziare la graduale variazione dei flussi di gas fino al raggiungimento dei valori di funzionamento. Le variazioni vanno eseguite prima nel lato catodico dove l'aria deve essere aumentata gradualmente fino a raggiungere il valore di 5000 l/h, tenendo ben presente che durante le variazioni dei flussi di gas si deve procedere con la contemporanea regolazione dei giri della soffiante per mantenere bilanciate le pressioni di alimentazione dello stack.

Una volta stabilizzati i valori di temperatura e tensione si può variare gradualmente la portata di CO₂ al catodo partendo dal valore di 400 l/h fino a 800 l/h.

Terminate le operazioni lato catodo si può passare all'alimentazione anodica, dove si può procedere in due diversi modi a seconda se si voglia eseguire la prova di

funzionamento con l'impiego del solo idrogeno, escludendo quindi il reformer, oppure direttamente con biogas.

Di seguito il Grafico 8 mostra l'andamento effettivo delle temperature medie all'interno dello stack durante tale fase di condizionamento, avvenuto tra il 5 e il 15 Giugno 2010.

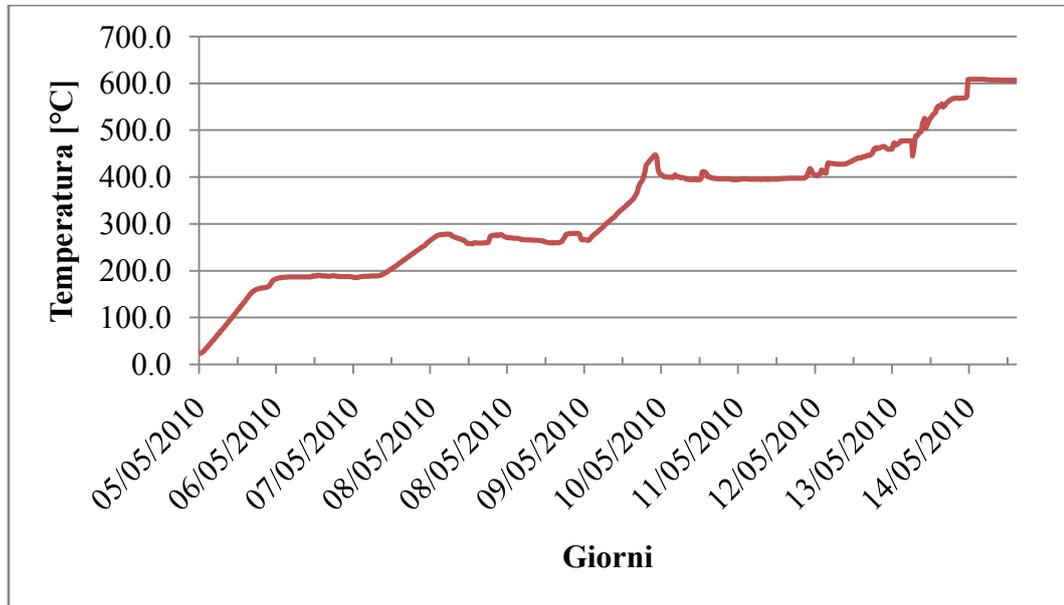


Grafico 8 - Andamento temperatura durante fase di condizionamento

2.5.2 Sperimentazione ad idrogeno

Una volta terminata la fase di condizionamento è stato possibile avviare delle campagne sperimentali. Sono state effettuate alcune prove di funzionamento con alimentazione della cella a idrogeno puro. Le prove sono state effettuate con l'utilizzo di un carico digitale del tipo BK PRECISION 8514.

In questa fase sono stati effettuati tre tipi di test:

1. Incremento della corrente sino a 10 A, con step di 1 A, producendo 250 W;
2. Incremento della corrente sino a 10 A, con step di 2 A, producendo 260 W;
3. Incremento della corrente sino a 12 A, con step di 2 A, con ricircolo dei gas di scarico anodici, producendo 280 W.

Le prove sono state effettuate con un flusso di idrogeno variabile tra 1.000 e 1100 NI/h. Durante tali test le temperature hanno presentato un incremento graduale al variare del flusso di idrogeno, come riportato nel Grafico 9.

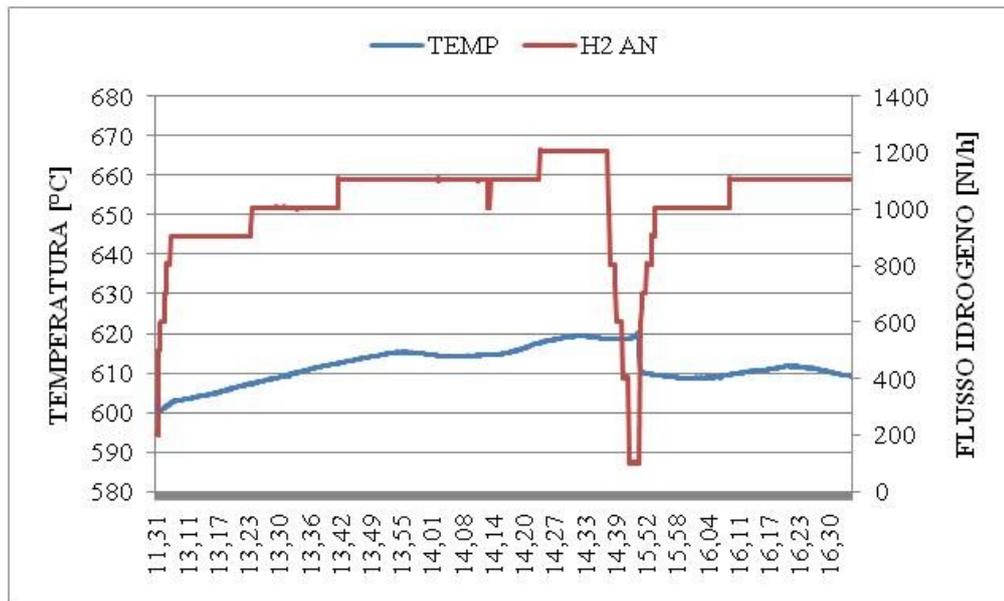


Grafico 9 - Andamento della temperatura al variare del flusso di idrogeno - Prova del 18/05/2010

Di seguito si riportano gli andamenti tensione-corrente dei tre test effettuati.

Il primo test è stato effettuato con un flusso di idrogeno di 1.000 NI/h. Attraverso il Grafico 10 è possibile notare come all'aumentare della corrente richiesta la tensione decresca, da un massimo di 31 V con 0 A di richiesta, ad un minimo di circa 25 V con 10 A. La potenza massima fornita è stata di circa 250 W.

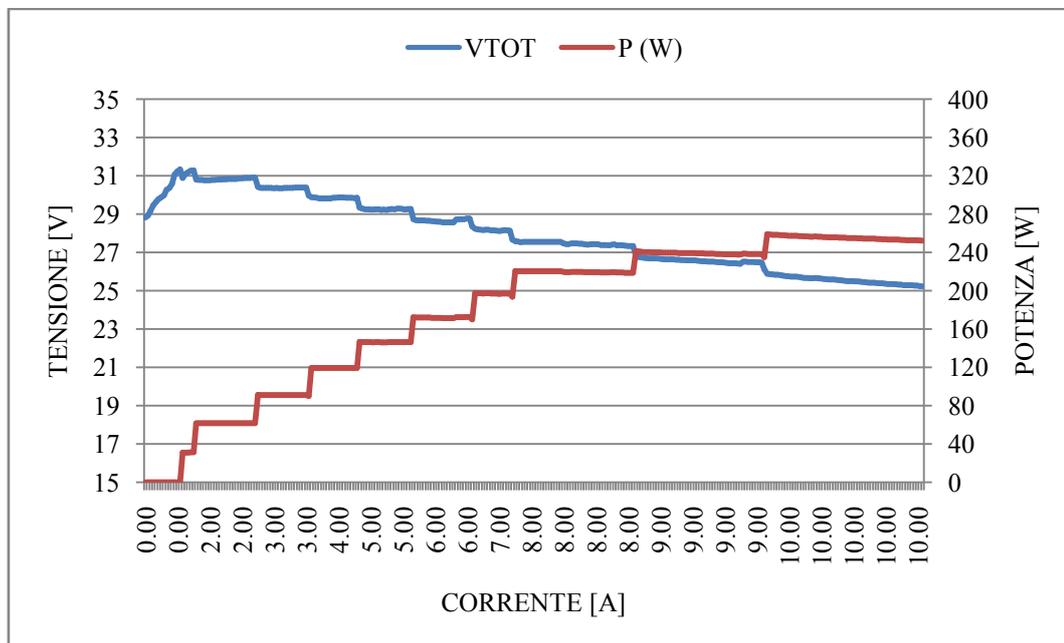


Grafico 10 - Prova di carico 1 del 18/05/2010

Dal grafico è possibile vedere come la tensione decresca all'aumentare della richiesta di carico. Inoltre l'andamento della tensione per valori di amperaggio bassi (1 – 5 A)

risultati sono indicati nel Grafico 12. In questo caso l'aumento di corrente è stato effettuato tramite step di 2 A. La tensione massima è stata di circa 32 V a carico nullo, con un minimo di 23 V a fronte di un carico di 12 A. La potenza totale fornita è stata di circa 280 W.

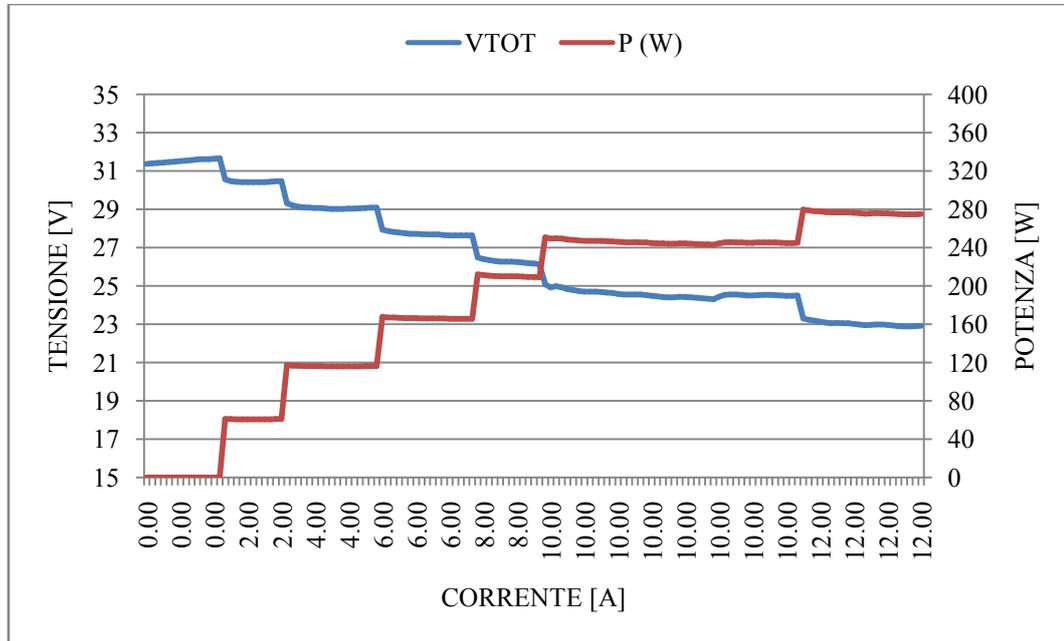


Grafico 12 - Prova di carico 3 del 18/05/2010

In questo caso il ricircolo dei gas di scarico anodici, ha comportato che il valore di tensione si sia stabilizzato anche per alti valori di richiesta di carico. Infatti anche a 10 A, il valore della tensione si stabilizza.

Con lo stesso valore di flusso di idrogeno sono stati ottenuti circa 280 W, per un rendimento massimo del sistema pari al 9,2%.

Durante i tre test sono stati mantenuti i seguenti flussi di gas anodici e catodici:

- Flusso anodico: N₂ 2.000 l/h
CO₂ 0 l/h
- Flusso catodico: N₂ 0 l/h
aria 5500 l/h
CO₂ 1100 l/h
Acqua 0 l/h

Nel Grafico 13 è possibile valutare l'andamento delle tensioni delle singole celle durante quest'ultimo test. Dal grafico si evince che non tutte le celle misurano la stessa tensione, e che è dunque forte l'influenza delle temperature su di esse, infatti le celle che presentano tensione prossima a quella nominale sono nella zona a temperatura più alta, ovvero la zona centrale dello stack. E altresì importante precisare che il sistema di

monitoraggio installato e descritto in precedenza, ha presentato durante questi test una incertezza di misura del 3-4%.

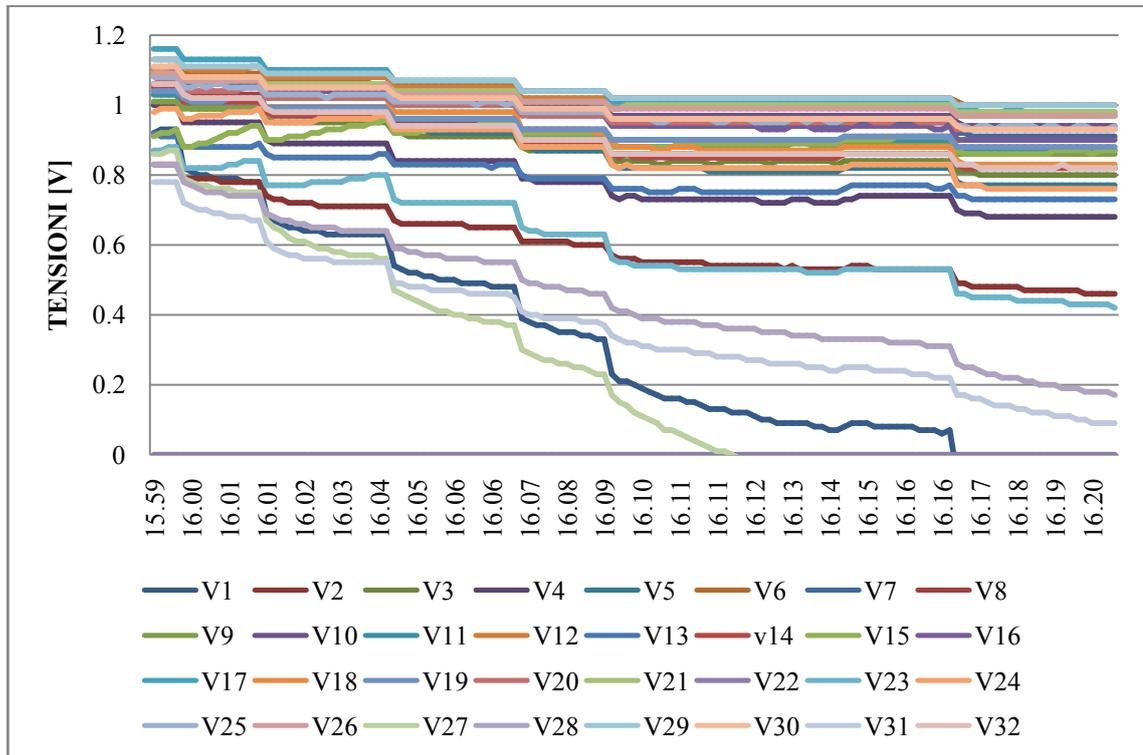


Grafico 13 - Andamento singole tensioni durante la prova di carico 3 del 18/05/2010

2.5.3 Sperimentazione a BioGas

L'obiettivo principale della ricerca è il test di funzionamento della cella MCFC con alimentazione a metano riformato, ottenendo quest'ultimo dal clean up del biogas. Dunque in data 22/06/10, si è proceduto alla realizzazione di un primo test di funzionamento del sistema con alimentazione a biogas.

Preliminarmente a tale prova sono state effettuate due fondamentali verifiche, ovvero la valutazione del tenore di metano all'interno del biogas e la valutazione dell'efficienza del reformer. A valle delle operazioni di clean up, è risultato mediamente una composizione di gas che presentava un tenore di metano del 30% circa.

Sono stati condotti alcuni test di funzionamento del reformer, i quali hanno dimostrato che tale componente presenta un'efficienza massima dell'80%. Infatti a fronte di un tenore di metano del 30% nella miscela gassosa all'uscita del cleaner, ulteriori analisi al gascromatografo della miscela di gas in uscita dal reformer, condotte sempre IPASS presso i propri laboratori, determinavano che solo circa il 70-80% del metano in ingresso veniva convertito dal reformer in idrogeno.

È opportuno precisare che per tale test, i risultati saranno inficiati da non ottimali condizioni di funzionamento della cella. Ovvero precedentemente a tale prova, la cella ha subito uno spegnimento, seppur programmato, che ha causato alcuni inconvenienti. Tale discesa della temperatura ha causato un danneggiamento alle fasce termo scaldanti, e probabilmente anche ad alcune celle. Inoltre durante la successiva risalita, alcune fasce risultavano non più funzionanti, dunque la temperatura all'interno della cella non è risultata ottimale in alcuni punti. In particolare non risultava funzionante la fascia più in basso. In tale zona ed in tali condizioni ($T < 600^{\circ}\text{C}$) non si è raggiunto la temperatura di attivazione della reazione nei carbonati. Il funzionamento di alcune celle era quindi impedito

Il nuovo test di funzionamento è stato condotto variando le portate di alimentazione di biogas e di idrogeno da bombola secondo il seguente schema:

1. Portata biogas 1.000 l/h, portata idrogeno 1400 l/h, corrente massima 6 A;
2. Portata biogas 2.000 l/h, portata idrogeno 1.000 l/h, corrente massima 4 A;
3. Portata biogas 2.000 l/h, portata idrogeno 500 l/h, corrente massima 4 A;
4. Portata biogas 2.000 l/h, portata idrogeno 200 l/h, corrente massima 4 A;
5. Portata biogas 2.000 l/h, portata idrogeno 0 l/h, corrente massima 5 A.

Di seguito si riportano gli andamenti di tensione-corrente per i cinque test effettuati.

Nel primo test del 22/06/10, il cui andamento è riportato nel Grafico 14 la portata di idrogeno è stata di 1400 NI/h, mentre quella di biogas inviata al reformer di circa 200 NI/h.

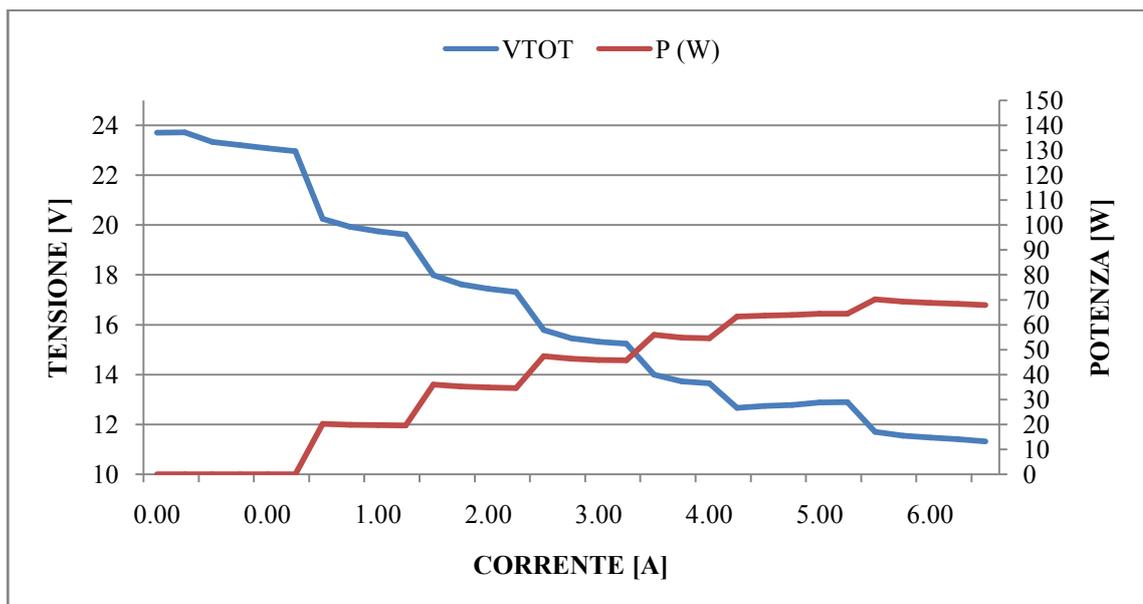


Grafico 14 - Prova di carico 1 del 22/06/2010

La tensione massima ottenuta è stata di circa 24 V a carico nullo, di molto inferiore ai 32 V misurati nella prova a solo idrogeno. La causa di ciò si ritiene che sia dovuta solo in parte alla rottura della suddetta fascia scaldante alla base della cella. Si segnala infatti che anche alcune celle poste in zone lontane dalla base, benché a temperatura utile, non erogavano tensione. È ipotizzabile che la prestazione di tali celle si sia degradata a seguito dello spegnimento, seppur programmato e controllato dai tecnici IPASS, menzionato in precedenza.

In questo test si è proceduto all'aumento di corrente con step di 1 A sino ad un massimo di 6 A. tale procedura ha portato la cella ad un valore di tensione pari a circa 11 V, per una erogazione di circa 70 W di potenza elettrica. Si noti come in corrispondenza di una corrente erogata di 6 A, la tensione dello stack era scesa al di sotto dei 12 V. Ulteriori incrementi di corrente, avrebbero verosimilmente portato il punto di funzionamento della cella nella zona della curva di polarizzazione dominata dalle perdite per concentrazione, e non ottenendo alcun effetto utile.

Il potere calorifico inferiore del metano è pari a $34,42 \text{ MJ/m}^3$, ovvero $9,56 \text{ kWh/m}^3$, e ricordando che per l'idrogeno è pari $10,05 \text{ MJ/m}^3$, ovvero $2,80 \text{ kWh/m}^3$. Per i flussi considerati in questa prova, 1400 NI/h di idrogeno e 200 NI/h di biogas, che per un tenore di metano del 30% abbiamo circa 60 NI/h di Metano, la potenza primaria in ingresso è pari a 3,92 kW dall'idrogeno, e 0,6 kW dal metano, per un totale di 4,52 kW, essendo la potenza massima ottenuta pari a 70 W il rendimento dell'intero sistema, composto da cella e reformer, è pari a 1,5%. Valore di molto inferiore ai test in idrogeno con cella perfettamente funzionante.

Il secondo test del 22/06/10 è stato effettuato con una portata di idrogeno pari a 1.000 NI/h, ed una portata di biogas inviata al reformer di 2.000 NI/h. La tensione massima in assenza di carico con queste condizioni di flusso è stata di 21 V, il valore minimo è stato di circa 13 V in corrispondenza ad un carico di 4 A, per una potenza erogata di circa 55 W. Anche in questo caso si è preferito non incrementare ulteriormente il carico per salvaguardare l'integrità del sistema. L'andamento del test è riportato nel Grafico 15.

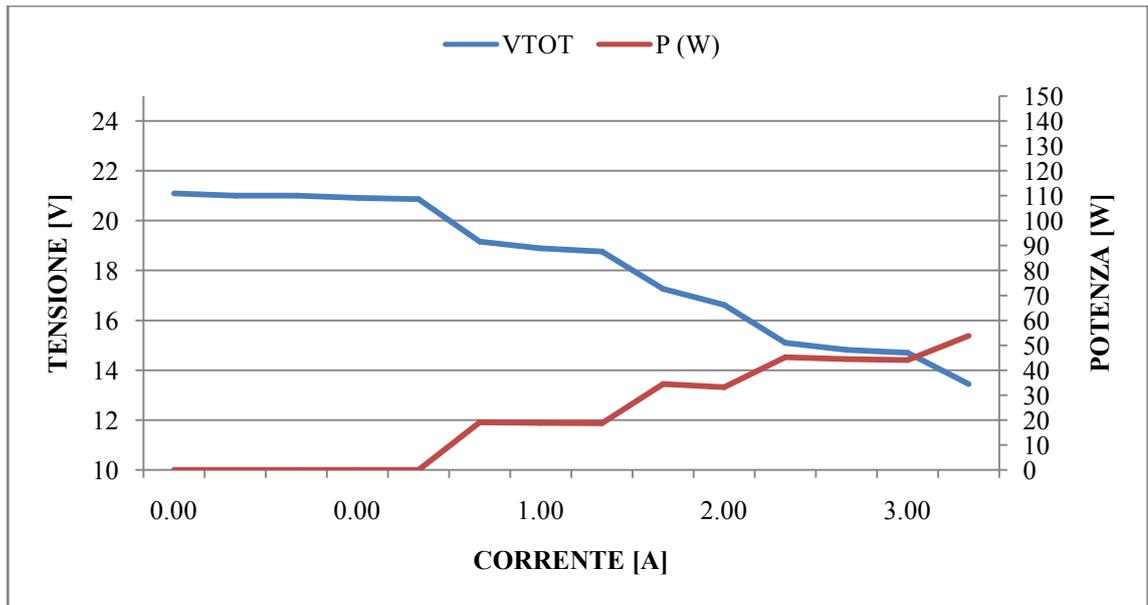


Grafico 15 - Prova di carico 2 del 22/06/2010

Con il flusso di idrogeno di 1.000 NI/h abbiamo una potenza primaria in ingresso di 10,05 MJ/h, ovvero 2,8 kW, con un Biogas di 2.000 NI/h, e quindi un flusso di metano di 600 NI/h, quindi per un valore di potenza in ingresso dal metano di 6,0 kWh, il totale è dunque 8,8 kW di potenza primaria in ingresso al sistema. In questa configurazione il rendimento del sistema è stato pari al 0,7%.

Il terzo test del 22/06/10 è stato effettuato con una flusso di idrogeno di 500 NI/h ed un flusso di biogas inviato al reformer di 2.000 NI/h. Nel Grafico 16 viene descritto l'andamento della prova.

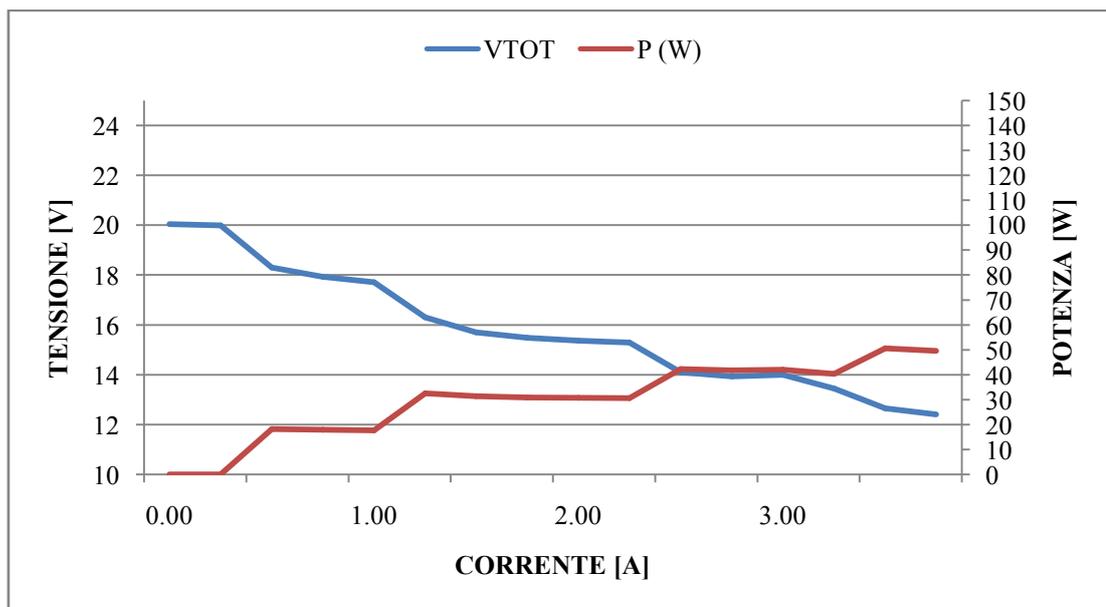


Grafico 16 - Prova di carico 3 del 22/06/2010

La tensione massima in assenza di carico con queste condizioni di flusso è stata di 20 V, il valore minimo è stato di circa 12 V in corrispondenza ad un carico di 4 A, per una potenza erogata di circa 50 W. Ulteriori aumenti della corrente, in questa e nelle prove successive, sono stati esclusi sempre per salvaguardare l'integrità del sistema.

I flussi in esame forniscono 1,4 kW dall'idrogeno e 6,0 kW dal metano, per un totale di 7,4 kW,. In questo test sono stati prodotti 50 W, per un efficienza totale del sistema del 0,7%.

Il quarto test del 22/06/10 è stato effettuato con una flusso di idrogeno di 200 NI/h ed un flusso di biogas inviato al reformer di 2.000 NI/h. La tensione massima in assenza di carico è stata di 18,5 V, mentre il valore minimo di circa 13 V in corrispondenza ad un carico di 4 A, per una potenza erogata di circa 45 W. Il seguente Grafico 17 ne mostra l'andamento.

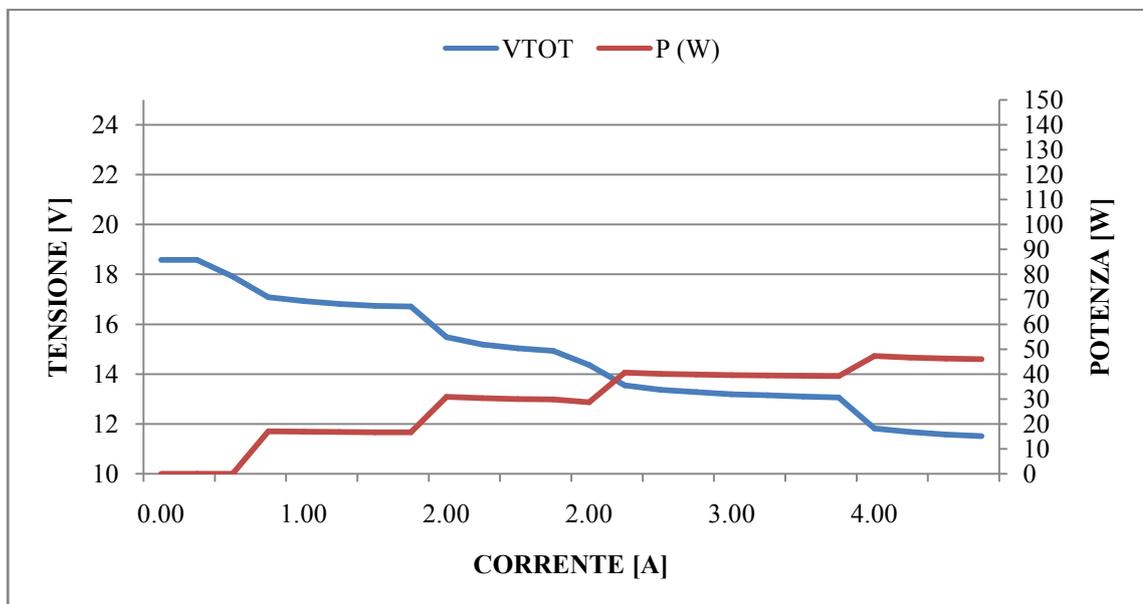


Grafico 17 - Prova di carico 4 del 22/06/2010

In questo test la potenza primaria in ingresso totale è di 6,6 kWh, essendo stata prodotta come potenza massima 45 W, si ha un efficienza totale del sistema è ancora del 0,7%.

Infine il 22/06/10 è stato effettuato un ultimo test senza alcuna alimentazione ad idrogeno, ma fornendo solo 2.000 NI/h di biogas pulito dal cleaner al reformer. La tensione massima in assenza di carico con queste condizioni di flusso è stata di 18 V, il valore minimo è stato di circa 9 V in corrispondenza ad un carico di 5 A, per una potenza erogata di circa 45 W. Nel Grafico 18 è mostrato l'andamento della prova.

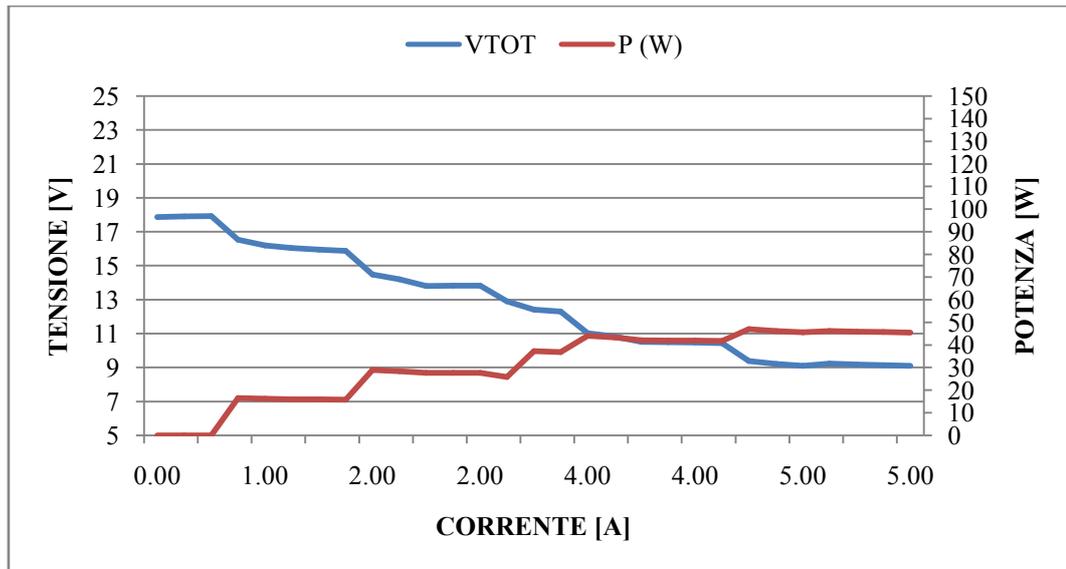


Grafico 18 - Prova di carico 5 del 22/06/2010

In quest'ultimo test la potenza in ingresso è di 6,0 kWh, mentre la massima potenza prodotta è stata di 45 W. Il rendimento del sistema in questa prova è risultato ancora del 0,7%

Nel Grafico 19 si riportano le tensioni delle singole celle durante quest'ultimo test effettuato. Da tale figura si evince il non corretto funzionamento di alcune di esse, tale fenomeno è più evidente se si confrontano tali andamenti con quelli riportati nel Grafico 13 precedentemente descritto. In particolare, è possibile evidenziare l'andamento meno omogeneo delle tensioni all'interno dello stack rispetto ai test con sola alimentazione a idrogeno. È anche evidente il progressivo degradamento delle prestazioni di un numero non trascurabile di celle incluse nello stack.

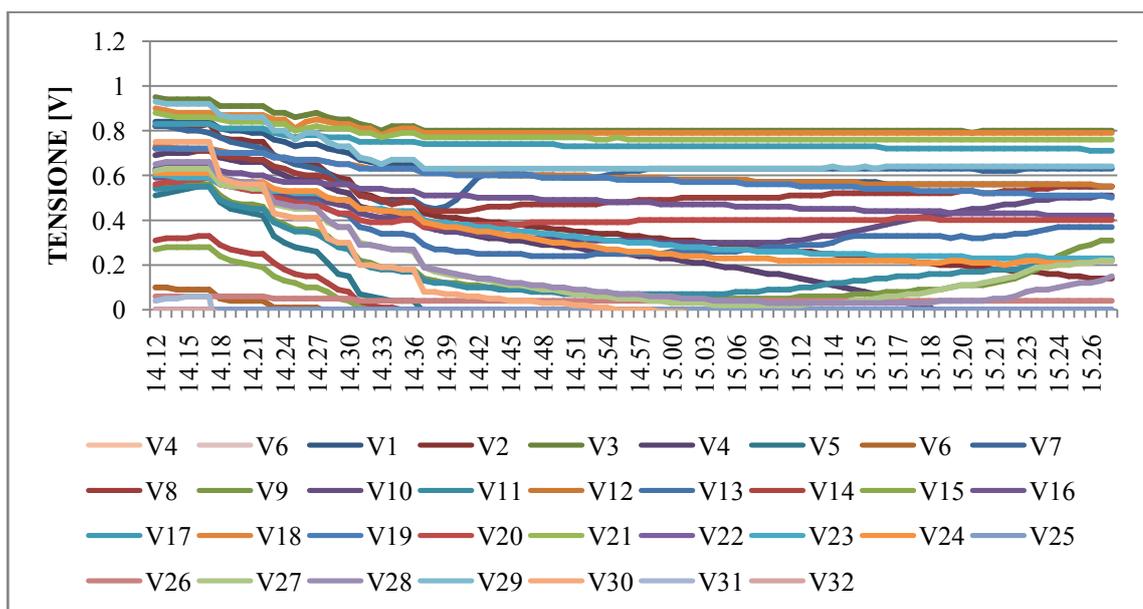


Grafico 19 - Andamento singole tensioni durante la prova di carico 5 del 22/06/2010

2.6 Conclusioni

A valle dei test effettuati durante queste campagne sperimentali è possibile trarre alcune considerazioni sull'efficienza del sistema in esame. In particolare è opportuno precisare che i test effettuati con alimentazione a biogas, non hanno riportato dati soddisfacenti per una piena analisi delle prestazioni della cella. Infatti tale sistema ha risentito molto della sua natura prototipale, presentando alcune difficoltà tecniche durante l'intera campagna sperimentale.

Nel caso specifico, nei giorni precedenti alla sperimentazioni a biogas, la cella ha subito uno spegnimento programmato. Nella successiva riaccensione, sono stati riscontrati malfunzionamenti nelle fasce scaldanti che sostengono la temperatura della cella. Tale malfunzionamento non ha consentito ad alcune celle di raggiungere la temperatura caratteristica.

Inoltre nessun test effettuato, che sia esso ad idrogeno o biogas, ha avuto però come fine ultimo quello di realizzare prove relative alla durata di funzionamento o al determinare la potenza massima ottenibile, onde evitare danneggiamenti irreversibili alla cella. Tale programma sperimentale è stato realizzato principalmente a valutare il funzionamento per brevi momenti della cella.

Gli sviluppi futuri di questo sistema riguardano un ripristino, o sostituzione, del reformer esterno, che presentava efficienza non ottimale, ma soprattutto la sostituzione delle fasce scaldanti danneggiate, al fine di uniformare la temperatura all'interno dello stack.

2.7 Bibliografia

- Brinchi, L., R. Germani, and G. Savelli, *Ionic liquids as reaction media for esterification of carboxylate sodium salt with alkyl halides*. Tetrahedron Letters, 2003(44).
- Brinchi, L., R. Germani, and G. Savelli, *Efficient esterification of carboxylic acids with alkyl halides catalyzed by fluoride ions in ionic liquids*. Tetrahedron Letters, 2003(44).
- IPASS, *Dispositivo termoelettrico a carbonati fusi per la generazione contemporanea di elettricità e calore a geometri cilindrica*, d.C.e.d.A. Ministero dell'Industria, Editor. 2003: Italia.
- Rossi, F., U.D. Matteo, and A. Nicolini, *New solution and materials for molten carbonate fuel cells*, in *Fuel Cell Seminar*. 2004: San Antonio, USA.
- Rossi, F., U.D. Matteo, and A. Nicolini, *A 1 kW cylindrical molten carbonate fuel cell*, in *Fuel Cell Seminar*. 2006: Honolulu, USA.
- Rossi, F., et al., *Performances of a new cylindrical molten carbonate single cell*, in *Fuel Cell Seminar*. 2005: Palm Springs, USA.

3 Sperimentazione di una cella a combustibile ad ossidi solidi da 5 kW

3.1 Introduzione

L'attività sperimentale condotta è parte di un programma di ricerca che si pone l'obiettivo di analizzare una cella a combustibile presso la sede della Ges.En. (Gestioni Energetiche) S.p.A., sita in Giugliano in Campania (NA), effettuando campagne sperimentali volte a determinare le prestazioni energetiche di celle a combustibile.

Questo capitolo presenta i risultati dei test condotti su un modulo cogenerativo, alimentata a gas naturale, prodotto da Acumentrics Corporation (Westwood - MA, USA), basato sulla tecnologia delle celle a combustibile ad ossidi solidi, denominato CP-5000-SOFC, con una potenza elettrica massima di 5 kW.

L'attività sperimentale ha permesso di verificare le prestazioni della unità di cogenerazione in diverse condizioni di carico elettrico, e studiando gli andamenti durante tale sperimentazione di diversi parametri, quali portate volumetriche, temperatura, coefficiente di utilizzazione del combustibile, ecc.

3.2 Descrizione del sistema sperimentale

Il sistema di cogenerazione, oggetto delle attività di ricerca e sperimentazione, è basato, come accennato prima, su un modulo SOFC, della Acumentrics, che produce circa 5 kW di energia elettrica di picco.

Al fine di condurre una sperimentazione volta a determinare il rendimento energetico del modulo cogenerativo, è stato realizzato un apposito circuito dei carichi termici, come è possibile vedere in Figura 27, costituito di due terminali idraulici (ventilconvettori) alimentati per mezzo di un pompa in grado di fornire un flusso di volume d'acqua compresa tra i 5 e 10 Sdm³/min.

Il circuito è stato opportunamente strumentato per mezzo di un contatore di energia termica (CET) e alcuni misuratori di pressione e temperatura, installati sui tubi di mandata e di ritorno.

È stato inoltre predisposto un circuito per i carichi elettrici, con 2 serie di lampade alogene di diversa potenza (250-500 W), con ogni lampada dotata di un interruttore specifico, collegati insieme agli inverter installati a bordo del modulo SOFC-CP-5000, attraverso un quadro elettrico con interruttori inerziali e magneto-termici.

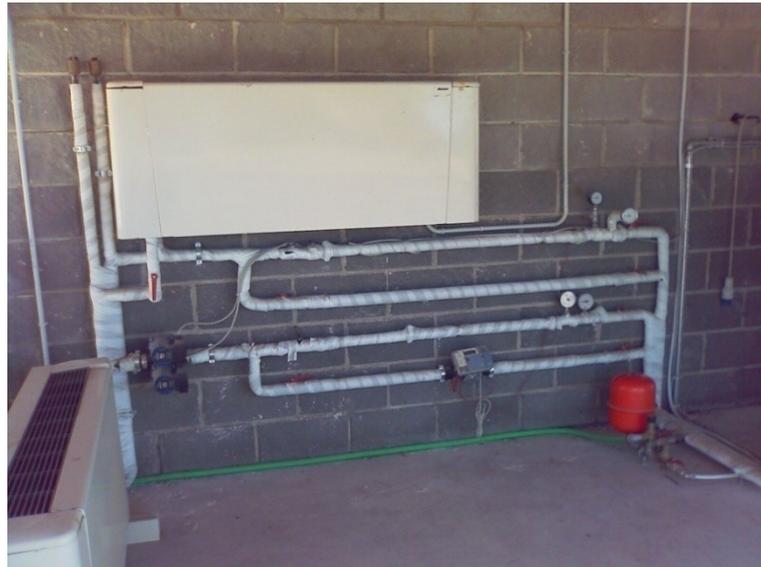


Figura 27 - Linea carichi termici



Figura 28 - Linea carichi elettrici

La fornitura di gas naturale è garantita da 2 pacchi bombola, collegati ad un riduttore di pressione.

La unità SOFC-5000 CP è inoltre collegato ad una ulteriore bombola, contenente una miscela formata dal 3% di H_2 e 97% di N_2 , miscela che costituisce il gas di spurgo, indispensabile in caso di arresto improvviso del modulo cogenerativo. La miscela, inviata al compartimento anodico della cella, evita che il nichel presente nel comparto anodico possa avere una ri-ossidazione durante la fase di raffreddamento, con conseguente espansione e possibile rottura delle celle tubulari.

3.3 Il modulo CP-SOFC-5000

Il design dell'unità di cogenerazione è basato su di una cella a combustibile ad ossido solido (SOFC) dalla geometria tubolare. La soluzione adottata per le operazioni di reformer del combustibile in ingresso del modulo, permette di effettuare le reazioni di reformer al di fuori della stack. Il reformer è comunque installato a bordo macchina

Lo schema mostrato nella Figura 29 è visibile una panoramica dei principali componenti e i flussi all'interno del modulo cogenerativo.

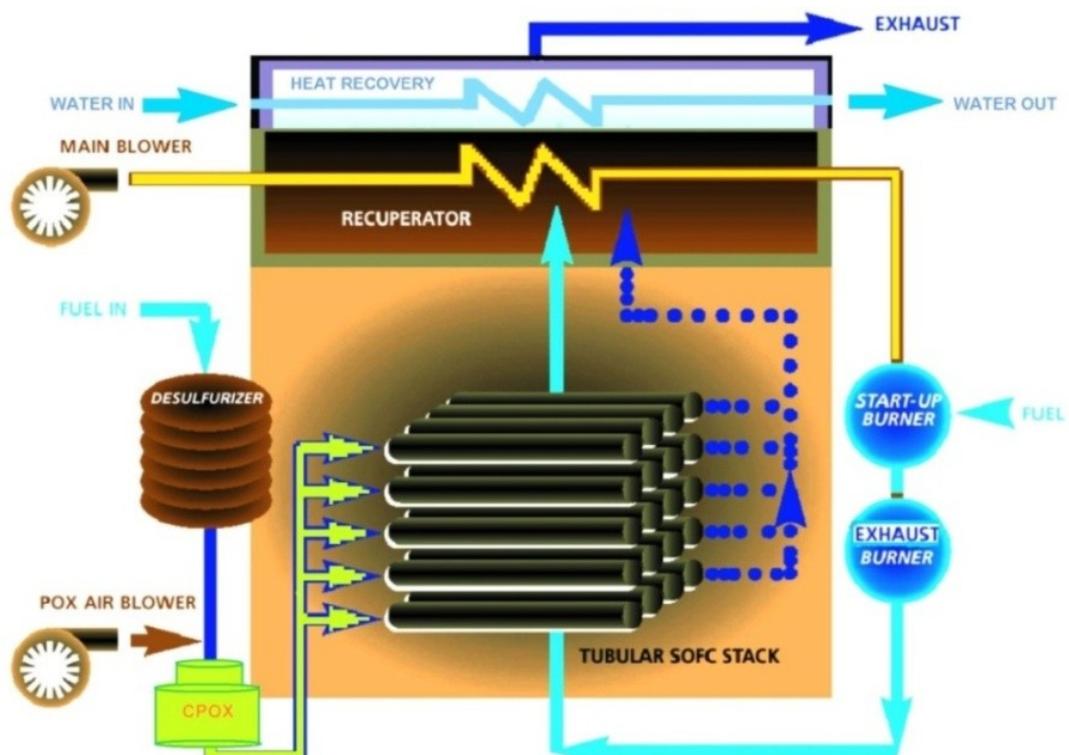


Figura 29 - Schema del modulo CP-SOFC-5000

In sostanza il combustibile (gas naturale, ma anche eventualmente propano), una volta avvenuta la rimozione del contenuto di zolfo, attraverso un desulfurizzatore (desulfurizer), viene inviato verso il reformer, dove avvengono le reazioni caratteristiche, con conseguente produzione di una miscela composta principalmente da idrogeno (H_2) e monossido di carbonio (CO).

Le operazioni di reforming avvengono sia attraverso reazioni di ossidazione parziale (CPOX) che attraverso SMR (steam reforming del metano): al fine di consentire lo sviluppo di reazioni CPOX, il combustibile è pre-miscelato con l'aria proveniente dal ventilatore di aria POX. È opportuno precisare che la miscela di gas in uscita del reformer sarà in parte inficiata dalla presenza di azoto (N_2) presenti nell'aria che, non

partecipando alla reazione di ossidazione parziale, mantiene intatto il valore della sua portata, anche alla fine del processo di reformer.

Questa miscela viene poi inviata all'interno della cella tubolare, e reagisce con gli ioni $O^=$ provenienti dal compartimento catodico, producendo di fatto energia elettrica in corrente continua (DC) e contemporaneamente calore.

La miscela di gas, all'uscita di SOFC, è costituita essenzialmente da vapore acqueo (H_2O), anidride carbonica (CO_2), azoto (N_2) e monossido di carbonio (CO), ed inoltre potrebbe essere presente una frazione di idrogeno (H_2) che non ha partecipato alle reazioni elettrochimiche all'interno della cella la cui quantità è quantificabile conoscendo il valore del coefficiente di utilizzazione del combustibile,

Tali gas, in seguito, si mescolano con l'aria catodica provenienti dal ventilatore principale, e inviati ad un bruciatore dei gas di scarico, in modo tale da completare il processo di combustione della frazione di H_2 e CO che non hanno reagito in precedenza. La miscela, lasciando il bruciatore, è ancora ricca di ossigeno e viene inviato alla sezione catodica della cella, effettuando la reazione catodica per la produzione di ioni $O^=$.

Il passaggio del flusso di gas sulla superficie esterna delle celle tubolari (sezione catodica) permette inoltre di ridurre gli effetti del calore prodotto durante le reazioni elettrochimiche. L'energia termica assorbita dalla miscela di gas viene utilizzato in due sezioni di recupero di calore, costituite da scambiatore di calore per il preriscaldamento dell'aria di catodica, proveniente dal ventilatore principale, e la sezione di cogenerazione, dedicata alla produzione di acqua calda. I gas esausti finalmente vengono rilasciati in atmosfera a temperature inferiori a $100^\circ C$.

L'unità è dotata inoltre di una apposita sezione di partenza costituita da uno bruciatore, denominato "start-up burner", che viene direttamente alimentato a gas naturale, ed è alimentato al fine di stabilizzare la temperatura della cella al valore di $680^\circ C$. Il bruciatore è posizionato nel collettore dove avvengono le reazioni di post-combustione. All'interno del collettore è inserito un diffusore di gas naturale, Figura 30, che, per mezzo di un iniettore, permette lo sviluppo del processo di combustione.

Nella fase di partenza del modulo cogenerativo, tutto il gas naturale viene inviato alla start-up burner, fino a che la temperatura massima nella cella non raggiunge i $300^\circ C$, dopodiché l'unità cambia il suo stato di funzionamento, iniziando ad inviare parte del gas naturale verso il CPOX, mentre la restante frazione continua ad alimentare il bruciatore.

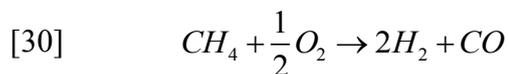
In tal modo, la miscela di gas riscaldato del bruciatore continua a investire le celle tubulari, riscaldandole, mentre la miscela di gas che si forma dalla reazione di reforming, reagisce elettrochimicamente all'interno delle celle tubulari, con susseguente produzione di calore addizionale necessario per raggiungere la minima temperatura di funzionamento pari a circa 680°C, la quale è la condizione necessaria per considerare completato la fase di avvio del modulo cogenerativo.



Figura 30 - Diffusore gas naturale nel bruciatore

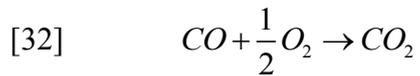
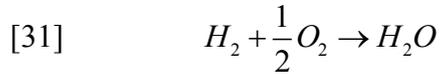
In condizione operative stazionarie l'unità di cogenerazione è alimentata attraverso un flusso di gas naturale compreso tra 6,5 e 20 NI/min, a seconda della potenza elettrica richiesta dal carico. Il processo di ossidazione parziale si verifica con un rapporto O/C di circa 1,3, ovvero con leggero eccesso di aria rispetto al rapporto stechiometrico richiesto dalla reazione, al fine di garantire la completa conversione del gas naturale in ingresso, con una portata volumetrica dell'aria di ingresso all'anodo compresa tra 20 e 65 NI/min.

Il processo di reforming è possibile suddividerlo in tre fasi distinte: la prima fase della reazione si svolge all'interno di un reattore catalitico di geometria cilindrica, realizzato in rodio con un supporto di allumina (Al_2O_3), dove circa il 90% del gas naturale introdotto viene trasformato attraverso la reazione di ossidazione parziale:



Per ogni mole di CH_4 che reagisce, vengono prodotte 2 moli di H_2 e 1 mole di CO . Questo processo, meno efficiente rispetto allo steam reforming del metano (in grado di produrre da 1 mole di CH_4 , 3 moli di H_2 e 1 mole di CO), è tuttavia, a differenza di quest'ultimo, un processo esotermico che non richiede quindi soluzioni particolari nella sezione di scambio termico per garantire il calore necessario ad avere le temperature tipiche delle reazioni dello SMR.

L'aria in eccesso, tuttavia, produce un effetto in parte deleterio, perché l'ossigeno residuo, reagendo con l'idrogeno e il monossido di carbonio appena formato, impedisce loro di raggiungere il comparto anodico della cella a combustibile, e reagire all'interno della stessa producendo energia elettrica e di calore.



Tutto ciò implica una riduzione di efficienza del processo di reforming del gas. Questo divario, come accennato prima, è in parte compensato dalla maggiore semplicità del progetto del modulo cogenerativo grazie alla soluzione di ossidazione parziale catalitica, che non necessita di alcuna sezione di scambio termico, essendo come già detto un processo esotermico.

La seconda fase del processo di reforming, schematizzato in Figura 31, si verifica alla base dei 4 stack, attraverso 5 tubi (1 di mandata e 4 di ritorno), fatto di nichel, in cui la parte restante di gas naturale ancora non reagito (circa 10 %) termina il suo processo di conversione attraverso la reazione di steam reforming, utilizzando il vapore formato nella reazione di ossidazione dell' H_2 .

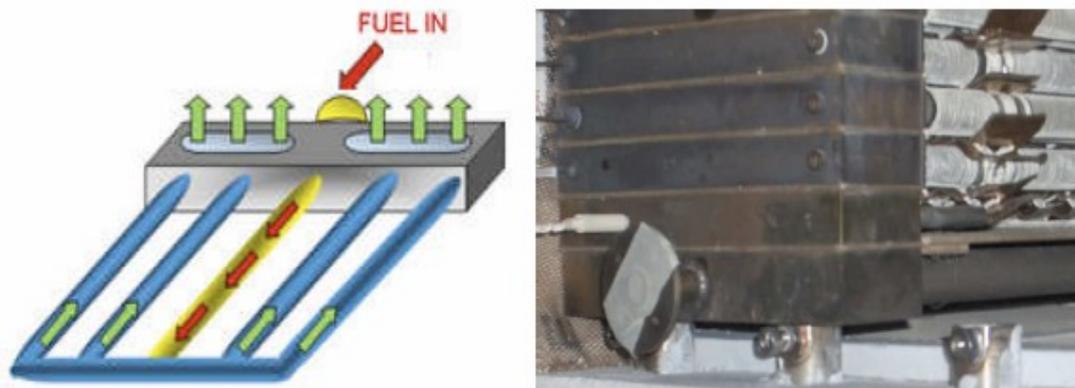


Figura 31 - Seconda fase del reforming

La soluzione adottata aiuta ad aumentare il rapporto di conversione del gas naturale in H_2 e CO aumentando leggermente l'efficienza del processo di conversione. Il calore necessario per la reazione di steam reforming è garantito dalla miscela di gas proveniente dallo scarico del bruciatore, che investe il 5 tubi dal fondo, prima di attraversare la sezione catodica degli stack.

Una percentuale inferiore all'1% del gas naturale utilizzato dal modulo cogenerativo non reagisce nelle due sezioni precedenti, e concluderà il processo di reforming nella

terza fase, costituita dal comparto anodico di una cella tubolare. Il più delle volte, la terza fase non è necessaria, e l'operazione di reforming è completata dalle prime due fasi descritte in precedenza.

A questo punto, una miscela composta da oltre il 50-55% di H₂ e CO (2/3 H₂, 1/3 CO), di circa il 30% di N₂ e il resto da CO₂, CH₄ e H₂O non reagiti, è inviata al compartimento anodico della cella a combustibile, dove viene convertita energia elettrochimica in energia elettrica e calore, attraverso le reazioni [33], schematizzate in Figura 32, con conseguente produzione di vapore e anidride carbonica.

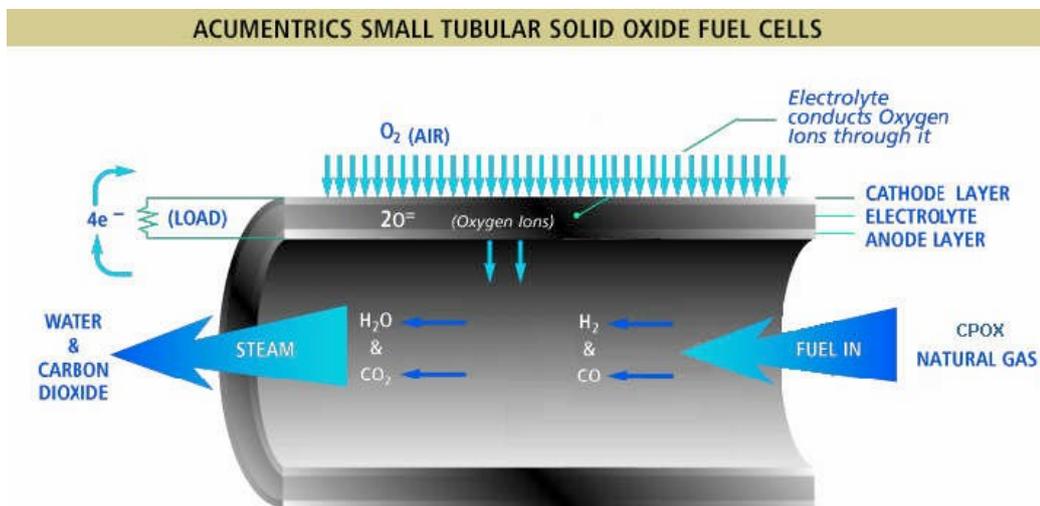
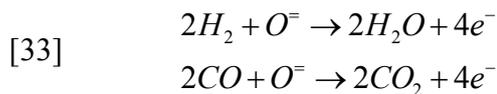


Figura 32 - Schema delle celle microtubolari

I gas in uscita provenienti dal stack sono poi miscelati con l'aria proveniente dal catodo, e inviati al bruciatore di scarico, dove la quota residua di gas reattivo, che non ha partecipato alle reazioni elettrochimiche, completa il processo di combustione. Questa quantità (25-35%) cambia, a seconda del valore del coefficiente di utilizzazione del combustibile che si determina nel comparto anodico.

Il processo di combustione produce energia termica che viene utilizzato in parte per le operazioni di steam reforming. La miscela di gas raggiunge una temperatura di circa 750-850°C che lambisce all'esterno i tubi di nichel posti alla base degli stack, laddove internamente, i gas sviluppano le reazioni di steam reforming.

La miscela di gas, al termine delle reazioni post-combustione, possiede ancora un elevato contenuto di ossigeno, che investe la superficie esterna della cella tubolare permettendo lo sviluppo della reazione catodica con la produzione di ioni O⁻.



Quindi quest'ultimi attraversano l'elettrolita e facendo reagire nell'anodo l' H_2 ed il CO, producendo così sia energia elettrica e calore. Con tale calore la miscela aumenta il suo contenuto di energia termica, che sarà successivamente utilizzata nelle due sezioni di scambio termico.

La prima sezione, composta da uno scambiatore di calore gas-gas con flussi incrociati, visibile in Figura 33, utilizza il contenuto energetico della miscela per preriscaldare l'aria catodica all'ingresso del modulo cogenerativo che successivamente viene inviata all'interno del bruciatore di scarico.

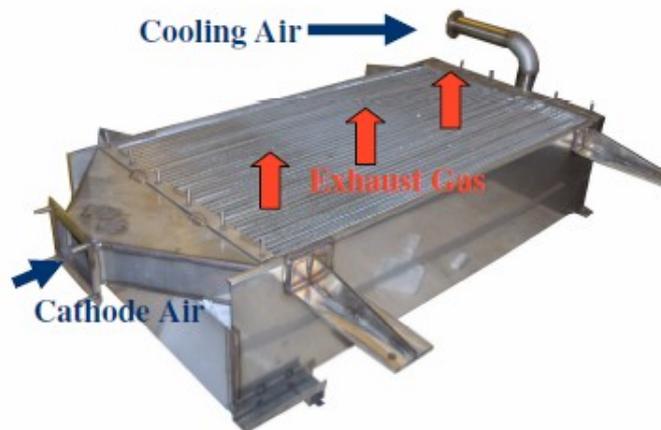


Figura 33 - Preriscaldatore aria catodica

La seconda sezione del recupero, costituito da uno scambiatore di calore aria-acqua (Figura 34), ed utilizza il contenuto residuo di energia termica della miscela di gas per produrre acqua alla temperatura di circa 40-50 °C.



Figura 34 - Sezione cogenerativa - produzione acqua calda

Attraverso un camino, i gas di scarico sono finalmente diretti in atmosfera a temperatura inferiore ai 100 °C.

Nella Figura 35 è possibile notare la disposizione delle celle all'interno del modulo cogenerativo CP-SOFC-5000. Sono visibili i 4 stack che ospitano le 288 celle SOFC microtubolari. Ogni singola cella ha una lunghezza di 33 cm ed un'area attiva pari a 133 cm², con temperature di esercizio tra i 750°C e 850°C.



Figura 35 - Configurazione dello stack

In ogni stack, ci sono 12 file di celle a combustibile, ogni fila contiene 6 celle microtubolari montate su un collettore. La configurazione elettrica prevede che le 6 celle in una singola fila siano collegate tra loro in parallelo, mentre le 12 file nella cella siano collegate in serie. Ogni singolo stack è collegato in serie con gli altri 3, per un totale di 48 file di celle collegate in serie.

Il modulo produce energia elettrica in corrente continua (DC), la conversione in corrente alternata (AC) avviene tramite due inverter installati a bordo del modulo cogenerativo (Figura 36).

Per il bilanciamento termico del gruppo, il coefficiente di utilizzazione del combustibile (U_f) varia tra il 65% e 85%. La SOFC-5000 CP è dotato di un DSP (Digital Signal Processor), che si comporta come un vero e proprio processore digitale che elabora i segnali provenienti dagli elettrodi presenti a bordo del modulo, che gli consentono di cambiare i parametri di funzionamento in caso di necessità in base alle condizioni di funzionamento del modulo.

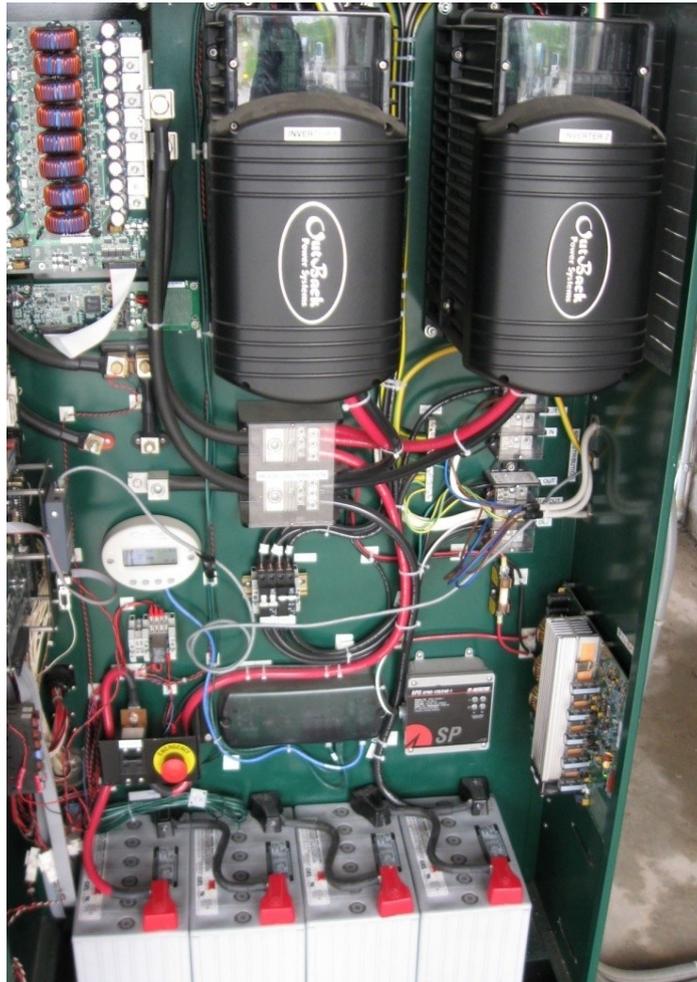


Figura 36 - Inverter e batterie installate a bordo macchina

Nell'unità SOFC CP-5000 sono installate 42 termocoppie in grado di fornire in tempo reale la temperatura di funzionamento in diverse sezioni del modulo cogenerativo, il DSP, attraverso il trattamento di tali dati, è in grado di modificare le portate di combustibile, di anodica e di aria catodica.

3.4 Distribuzione dei gas nel modulo cogenerativo

Il modulo di cogenerazione CP-SOFC-5000 ha il grande vantaggio di poter essere collegato direttamente ad una rete di gas naturale, rendendo l'apparecchio direttamente utilizzabile per piccole utenze. Nella Figura 37 è rappresentato l'andamento dei flussi all'interno della cella, ogni flusso è caratterizzato da un proprio colore.

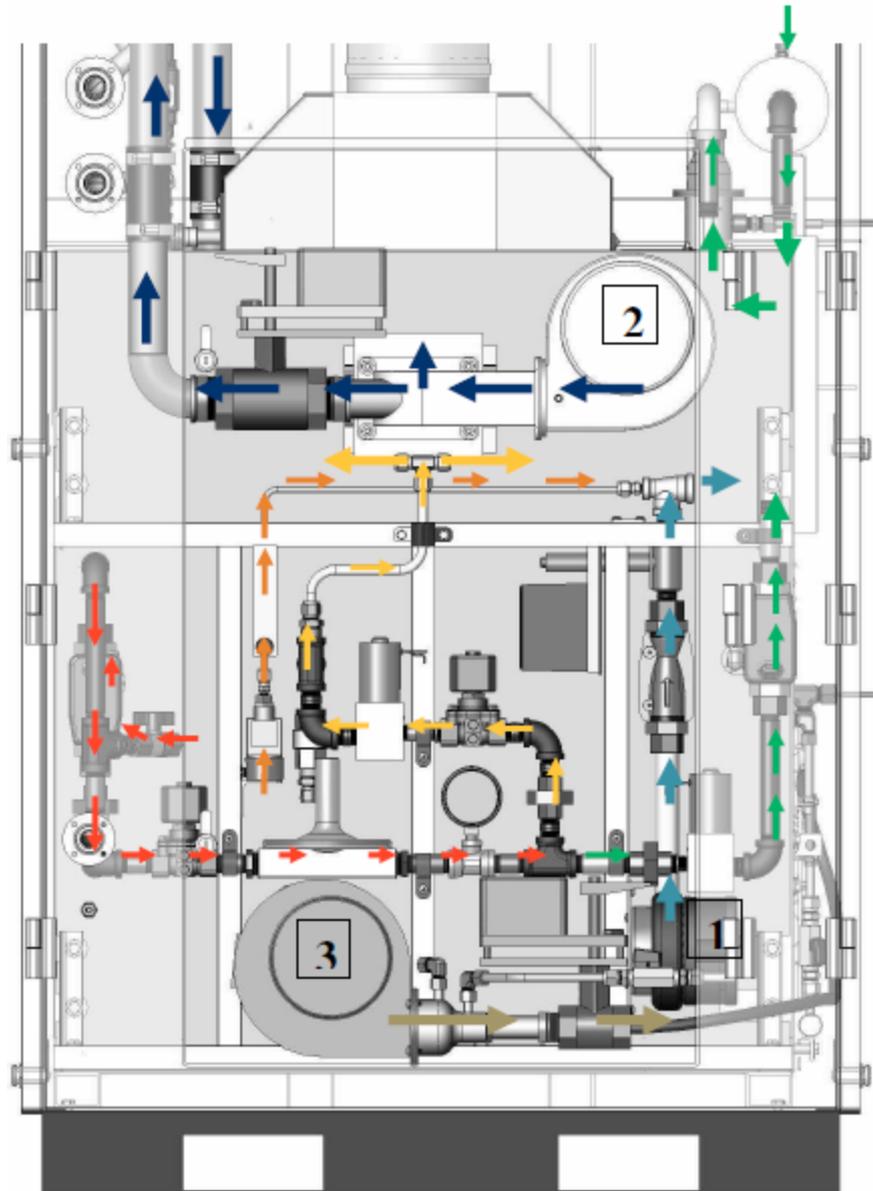


Figura 37 - Distribuzione flussi

Una volta collegato ad una fonte di gas naturale, esso fluisce all'interno della cella (**linea rossa**) passando in successione attraverso un misuratore di massa, un elettrovalvola, un riduttore di pressione ed un manometro.

Il flusso a questo punto si divide in due percorsi diversi: il primo percorso (**linea verde**) è la frazione di gas che viene inviata al comparto anodico della cella a combustibile, il secondo percorso (**linea arancione**) rappresenta la parte di gas inviato allo start up burner. Seguendo il percorso del gas naturale diretto al comparto anodico (**linea verde**), il flusso di gas dopo aver attraversato la valvola proporzionale e misuratore di massa, viene poi inviato al desulfurizzatore, dopodiché avviene il

mescolamento con il flusso d'aria anodico (**linea azzurra**) necessaria per la reazione CPOX. Tale percorso è mostrato in Figura 38.

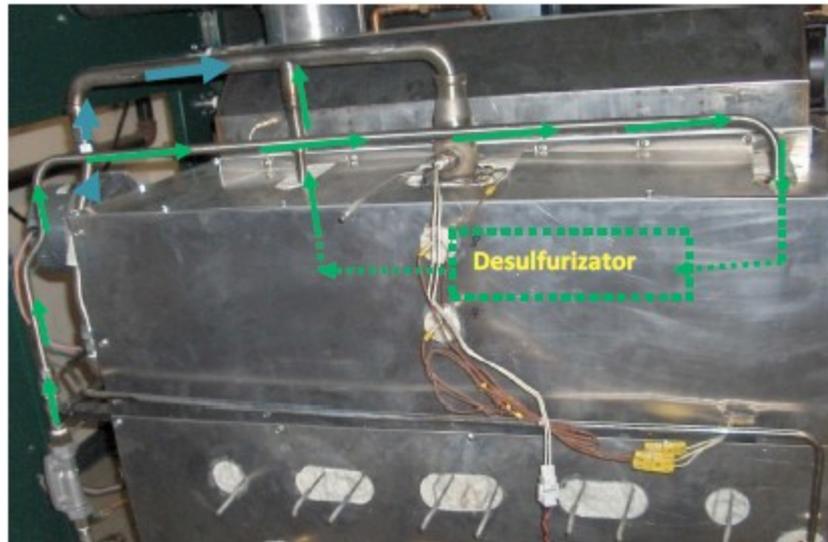


Figura 38 - Percorso gas alimentazione anodica

Questo flusso (**linea azzurra**), entra nel sistema attraverso un ventilatore, passando attraverso un misuratore di massa ed una valvola a 2 vie. Quando è necessario attivare l'arresto di emergenza, il flusso d'aria viene miscelato con il gas di spurgo, proveniente dalle bombole (**linea marrone**) attraverso una valvola a solenoide.

Tornando ad osservare la linea del gas naturale, il gas inviato allo start-up burner (**linea arancione**), attraversando la valvola solenoide e la valvola proporzionale, è correttamente suddiviso in due linee (destra e sinistra), entrambe alimenteranno il bruciatore. Tale suddivisione è fatta per aumentare l'area riscaldata dalla combustione che avviene nel bruciatore. Come sarà chiaro più tardi, la temperatura della fiamma all'interno della start-up burner è una delle condizioni da rispettare soprattutto al fine di considerare terminata la procedura di avvio del modulo di cogenerazione.

Il flusso d'aria catodica (**linea blu**), proveniente dal compressore, è diviso in due parti: la parte preponderante entra direttamente nel modulo ed è pre-riscaldata, all'interno dello scambiatore di calore a piastre installato a bordo macchina, il quale riceve energia termica dal gas esausto in uscita dal bruciatore. Una parte più o meno consistente, invece, è inviato a valle dello scambiatore di calore e viene utilizzato per raffreddare il gas di scarico in uscita dal bruciatore.

La soffiante posta nella parte inferiore del pannello di distribuzione dei gas, è utilizzata per controllare la temperatura del modulo, introducendo di aria a temperatura ambiente per il raffreddamento delle celle intermedie in caso di necessità.

Il raffreddamento delle celle intermedie è necessario per evitare differenze troppo grandi nei profili di temperatura all'interno del modulo, visto che il flusso di gas al catodo, investendo dal basso le celle micro-tubolare della SOFC, tende ad accumulare il calore prodotto dalle reazioni elettrochimiche che avvengono nelle celle stesse. A tale scopo sono stati inseriti alcuni tubi perforati (Figura 39) a metà altezza delle modulo.

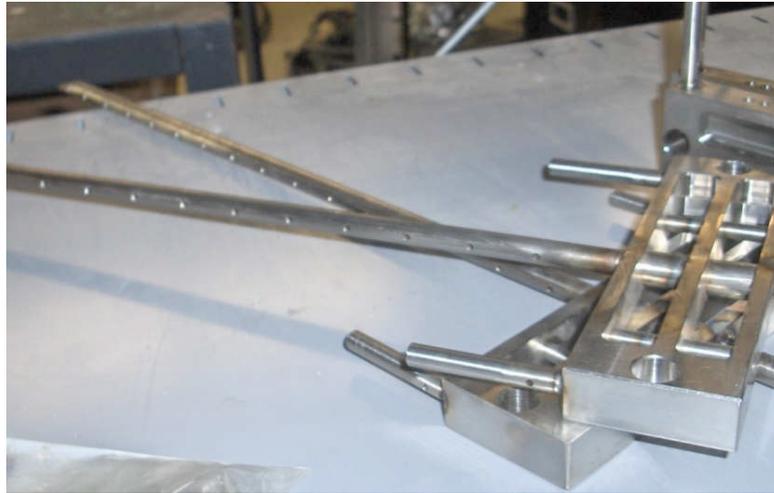


Figura 39 - Tubi perforati per il flussaggio di aria di raffreddamento

Per quanto riguarda la distribuzione del gas nel compartimento anodico, una volta che il processo di reforming, posto sul fondo, è stato completato, la miscela viene inviata in un collettore specifico per la distribuzione. Tale collettore ha due colonne di distribuzione, di cui una per consentire la distribuzione della carica "fresca" e l'altra di distribuire i gas esausti prodotti dalle reazioni elettrochimiche all'interno della celle.

L'alimentazione delle singole celle microtubolari SOFC, avviene attraverso una tubazione che presenta una estremità chiusa, come si vede in Figura 40, in modo che il rilascio dei gas reagenti, proveniente dal collettore, avvenga all'interno di questi tubo in acciaio sottile che presenta piccoli fori lungo tutta la superficie. I gas, in questo modo, sono distribuiti uniformemente su tutta la lunghezza della cella SOFC fino a quando non raggiunge il collettore di scarico.

I gas esausti di ogni singolo stack sono raccolti nella parte alta del collettore, per essere inviate in un collettore specifico collegato al tubo di scarico del bruciatore. In questa sede i gas vengono miscelati con l'aria catodica proveniente dallo scambiatore di calore posizionato alla sommità delle celle, per consentire lo sviluppo delle reazioni di combustione del gas reattivo che non ha partecipato alle reazioni elettrochimiche all'interno della sezione anodica.



Figura 40 - Tubazioni di alimentazione delle celle microtubolari

Una volta completata la reazione di combustione all'interno del bruciatore, la miscela, sempre con un alto contenuto di ossigeno, attraversa la struttura a nido d'ape posta nella parte inferiore della cella, tale particolare sezione permette una migliore distribuzione dell'aria, e investe la sezione di steam reforming (tubi di nichel), raggiungendo poi le celle microtubolari esternamente, ovvero al lato catodico.

Il contenuto di ossigeno, consente la realizzazione di reazioni elettrochimiche al catodo, liberando ioni O^- che passano attraverso l'elettrolita, reagendo poi con l' H_2 e il CO nel compartimento anodico. La miscela riceve il calore prodotto dalla reazione elettrochimica, e successivamente cede la sua energia termica, attraverso la sezione di scambio termico, all'aria catodica all'interno del modulo cogenerativo. Infine i gas esausti successivamente vengono scaricati nell'atmosfera ad una temperatura inferiore ai $100^\circ C$.

3.5 Gli Stack

Come già descritto in precedenza, il modulo cogenerativo CP-SOFC-5000 è costituito da 4 stack, all'interno dei quali sono stati assemblate 288 celle a combustibile microtubolari (**Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**).

Il collegamento elettrico tra la parte anodica e catodica di una singola cella microtubolare, necessaria a trasmettere le cariche elettriche che si generano durante le reazioni elettrochimiche, si realizza in modi differenti tra i due compartimenti. L'anodo

è avvitato direttamente, attraverso una testata filettata, all'interno del collettore dei gas. È opportuno precisare che l'anodo è costituito per circa il 50% da nichel, che consente il passaggio di elettroni internamente, raggiungendo la fine del tubo collegato al collettore dei gas. La connessione catodica avviene attraverso una serie di cavi elettrici fissati sulla superficie esterna della cella, cavi realizzati con filo d'argento e successivamente collegati al compartimento anodico della cella tubolare posto alla fila sotto, in modo da collegare in serie tutte le celle.

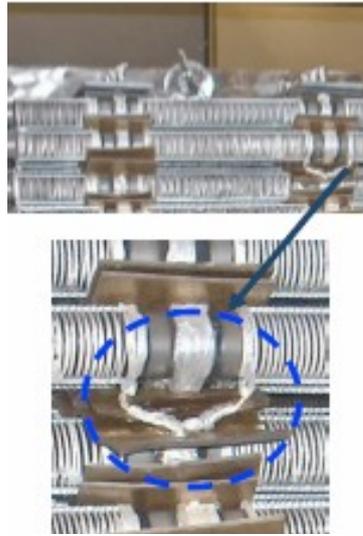


Figura 41 - Particolare della connessione catodica

Questa soluzione permette anche di ridurre il percorso delle cariche elettriche. Inoltre sono state realizzate due interconnessioni collocate lungo le celle microtubolari. Esse hanno il compito di connettere elettricamente porzioni più piccole delle celle, riducendo le perdite ohmiche che per questo tipo di celle a combustibile sono dominanti.

La cella a combustibile produce energia elettrica in corrente continua. Per questo motivo è installato, a bordo del modulo cogenerativo, un quadro elettrico con due inverter per convertire l'energia elettrica da continua ad alternata. Il quadro ospita anche 4 batterie (da 12 V l'una) collegati in serie, che svolgono una funzione di buffer tra le variazioni di carico elettrico, in particolare, le batterie sono chiamate in causa in presenza di cambiamenti improvvisi di carico elettrico. Il quadro elettrico è visibile nella Figura 36.

3.6 Processo di fabbricazione delle celle microtubolari

I materiali utilizzati nella fabbricazione dei prodotti da celle microtubolari, da parte della Acumentrics, sono quelli tipicamente utilizzati nella fabbricazione di celle a

combustibile ad ossidi solido. L'anodo è composto da 50% di NiO e il 50% di ossido di zirconio stabilizzato (YSZ). L'elettrolita è fatto interamente di YSZ mentre il catodo è costituito con CrMnO_3 . L'anodo è prodotto per estrusione e successivamente sottoposto a processo di sinterizzazione. Il processo di estrusione è mostrato in Figura 42.

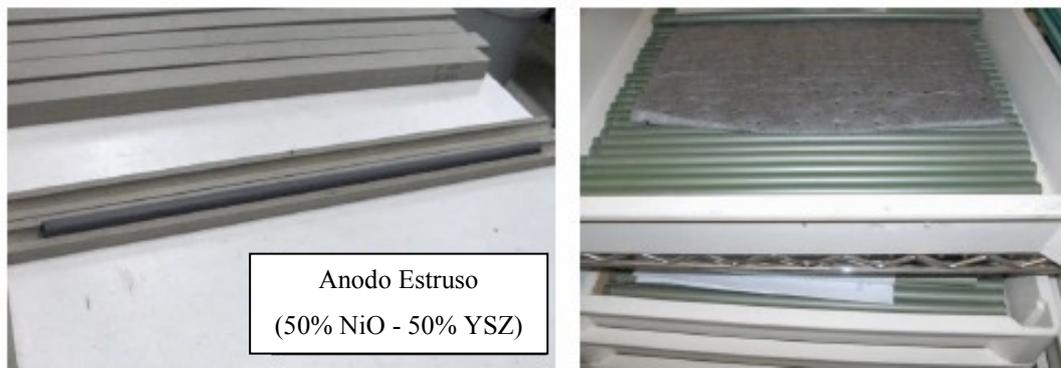


Figura 42 - Processo di estrusione dell'anodo

La deposizione dell'elettrolita è realizzata con infiltrazioni sotto vuoto spinto. La macchina è costituita da micro tubi, che una volta inseriti nella singola cella, aspirano l'aria, provocando il vuoto nel tubo. Alla base di questo macchinario è presente un serbatoio contenente la soluzione di materiali elettrolita (YSZ). L'aria aspirata dall'interno, crea il vuoto nel tubo, facilitando l'aderenza e la penetrazione dell'elettrolita nella superficie porosa dell'anodo. Questo aumenta notevolmente la superficie disponibile per lo svolgimento delle reazioni. Successivamente avviene il processo di sinterizzazione dell'elettrolita.

Prima della deposizione del catodo si realizzano le interconnessioni elettriche. Come accennato prima, il collegamento elettrico, al compartimento anodico, si effettua alla estremità della cella tramite una testata filettata collegata al collettore del gas. Ma per ridurre il percorso delle cariche elettriche e di conseguenza ridurre le perdite ohmiche sono stati realizzate due interconnessioni lungo la cella microtubolare, dopo aver opportunamente rimosso l'eventuale strato di elettrolita depositato e aver applicato uno strato di interconnessione composto da un materiale conduttore ceramico come il LaCrO_2 .

La deposizione del catodo avviene con un rivestimento per immersione. La cella tubolare è sostenuta e guidata da una presa meccanica, che quindi immerge il tubo in un serbatoio che contiene il materiale catodico. Dopo la deposizione i tubi sono soggetti ad un processo di sinterizzazione in atmosfera riducente, con contemporanea sinterizzazione sia del catodo e che dell'anodo.



Figura 43 - Celle microtubolari prima della riduzione

La realizzazione del collegamento elettrico del vano catodico avviene attraverso apposite macchine, che inseriscono longitudinalmente un filo di argento realizzando successivamente l'avvolgimento intorno alla cella microtubolare (Figura 44). Inoltre il collegamento elettrico realizzato in corrispondenza della interconnessione, avviene tramite l'applicazione di un filo d'argento che permette il collegamento in serie tra i comparti anodici e catodici di celle successive.



Figura 44 - Applicazione dei fili argentati per il collegamento elettrico

Infine, come detto prima, le celle microtubolari hanno una estremità chiusa, tale chiusura avviene mediante l'applicazione di un cappuccio. L'altra estremità è cava, sulla quale si applica un testata di filettata per il collegamento elettrico e per la distribuzione dei gas reagenti. Al fine di poter realizzare l'applicazione del tappo di chiusura e la testata, vengono applicati uno strato di rame alle estremità del tubo che con l'applicazione di un campo magnetico, si genera una alta corrente indotta, che produce la saldatura delle estremità con il tubo.

3.7 Strumentazione a bordo macchina

L'unità di cogenerazione SOFC-CP-5000 è dotata di un sistema di misura dedicato alla regolazione e il controllo dei flussi operativi dello stesso. La strumentazione disponibile consente di ottenere una prima analisi completa del sistema energetico. Tuttavia, al fine di consentire un esame più dettagliato e preciso delle prestazioni del modulo di cogenerazione sarà necessario affiancare agli strumenti attualmente disponibili, un sistema di misura supplementare che misuri entrambe le quantità di energia elettriche e termica.

Il modulo CP-SOFC-5000 è alimentato con gas naturale proveniente da pacchi bombola. La pressione dei pacchi bombola installati, è pari a circa 200 bar. Dato che la pressione richiesta dal modulo è di solo 5 bar, è stato installato un sistema di riduzione della pressione. Il modulo è inoltre collegato ad una bombola di "purge gas", ovvero una miscela avente composizione volumetrica del 97% di azoto e il restante 3% di idrogeno.

Il modulo CP-SOFC-5000 è dotato di una sezione di cogenerazione alimentata da una portata d'acqua compresa tra 3,8 e 9,5 NI/min. La pressione massima che può sopportare la tubazione è di 170 kPa. Il modulo è in grado di produrre tra i 2,5 e 4,5 kW di potenza termica, in condizioni operative ottimali. Il circuito dispone anche di un dispositivo di sicurezza che scarica il vapore in eccesso che potrebbe prodursi, attraverso una valvola che si attiva una volta raggiunti i 210 kPa.

L'unità produce una potenza elettrica nominale di 5 kVA ad una tensione di 220V, con 2 inverter installati a bordo del modulo. Per collegare il carico elettrico è presente un terminale a cui possono essere collegati carichi monofase o trifase. L'energia elettrica prodotta può essere utilizzata direttamente da carichi di potenza, ma non può essere immesso in rete elettrica, perché non essendoci installati dispositivi di sicurezza in grado di isolare la cella nel caso si verificassero anomalie nella rete.

Il SOFC-5000 CP è comunque collegato alla rete elettrica in bassa tensione (220 V) ma solo per ricevere l'energia necessaria per ricaricare le 4 batterie (ognuna di 12 V e 75 A) installate a bordo del modulo, durante eventuali fasi di arresto prolungato. È inoltre installata una scheda di rete che consente la gestione in remoto del modulo.

Il modulo è dotato di una serie di misuratori necessari alla sua regolazione per il corretto funzionamento dello stesso. I parametri elettrici misurati e controllati dalle apparecchiature installate a bordo del modulo sono i seguenti:

- Corrente;
- Tensioni;
- Potenza elettrica.

I 4 stacks sono collegati in serie e la corrente prodotta è diretta verso i tre cavi terminali a cui è collegato il carico elettrico. La strumentazione permette la misurazione della corrente totale prodotta da tutti gli stack attraverso il dispositivo DSP (Digital Signal Processor), posto all'interno del quadro elettrico a bordo del modulo cogenerativo. Il DSP è in grado di elaborare ogni segnale proveniente dagli elettrodi con una scansione temporale di 15 secondi. Oltre a svolgere le funzioni di data logger, il DSP agisce da processore digitale, e modifica i parametri di funzionamento, sulla base delle condizioni di funzionamento del modulo. Il DSP è gestibile tramite personal computer con connessione Ethernet. Le caratteristiche metrologiche del DSP sono indicate nella Tabella 4.

		Incertezza in % attribuibile alla deriva del sensore (tempo di funzionamento 1 anno a 25±5°C)		Incertezza in % attribuibile alla influenza della Temperatura (0÷20°C e 30÷50°C)	
		Incertezza in % della lettura	Incertezza in % del fondo scala	Incertezza in % della lettura	Incertezza in % del fondo scala
Corrente	0 ÷ 100 A	0,050	0,020	0,0002	0,0005

Tabella 4 - Caratteristiche metrologiche della misura delle correnti

Le misure di tensioni ottenibili dalla strumentazione attualmente installata sono:

- Le tensioni di 48 file di celle tubulari contenuta nel 4 pile;
- La tensione globale delle pile;
- Le tensioni delle batterie.

Analogamente a quanto avviene per la corrente, le misure delle tensioni vengono rilevate dal DSP, che elabora i segnali provenienti dal modulo, e poi regola i parametri di funzionamento di conseguenza.

I valori delle tensioni di 48 file di celle microtubolari, oltre ad essere riconosciute dal DSP, possono essere misurate direttamente tramite multimetro, oppure tramite un terminale installato sul modulo facilmente accessibile dall'esterno. Il terminale consente inoltre di calibrare in anticipo i valori della tensione lette dal DSP, durante la fase di ripartenza, dopo lunghi periodi di arresto.

Il DSP permette di monitorare anche le tensioni ai capi delle batterie. Nella Tabella 5 sono riportate le caratteristiche di misura e le incertezze tipiche del DSP, per due diversi intervalli di tensione.

	<i>Campo di misura</i>	Incertezza in % attribuibile alla deriva del sensore (tempo di funzionamento 1 anno a 25±5°C)		Incertezza in % attribuibile alla influenza della Temperatura (0÷20°C e 30÷50°C)	
		<i>Incertezza in % della lettura</i>	<i>Incertezza in % del fondo scala</i>	<i>Incertezza in % della lettura</i>	<i>Incertezza in % del fondo scala</i>
Bassa Tensione	0 ÷ 100 mV	0,0050	0,0035	0,0005	0,0005
Alta Tensione	1 ÷ 100 V	0,0045	0,0006	0,0005	0,0001

Tabella 5 - Caratteristiche metrologiche della misura delle tensioni

Il valore della potenza elettrica si ottiene invece banalmente avendo a disposizione le tensioni e la corrente dal modulo fornita dal DSP. È possibile inoltre leggere la potenza assorbita in corrente alternata dal carico elettrico, che permette di conseguenza il calcolo del rendimento netto elettrico.

A differenza delle altre misure discusse in precedenza, il valore della produzione elettrica in corrente continua, può essere visualizzato solo tramite un display montato sul quadro elettrico posto sul modulo, questa informazione non viene acquisita in tempo reale attraverso il PC.

Con gli strumenti installati a bordo del modulo SOFC CP-5000 è possibile controllare le seguenti proprietà termo-fluidodinamiche di seguito elencate:

- Temperatura;
- Pressione;
- Flussi.

Come le misure elettriche, anche queste proprietà sono acquisite attraverso il DSP, che in questo caso, tuttavia, richiede l'aggiunta di appositi "sensori". La pressione del combustibile all'ingresso del modulo cogenerativo è misurata a valle di un regolatore di pressione, tramite un tubo di Bourdon analogico. La presenza di un trasduttore di pressione digitale consente l'elaborazione dei dati con un PC. Il tubo di Bourdon è un misuratore di pressione relativa. Il suo campo di misura è compreso tra 0 ÷ 8 mbar con una incertezza pari a ± 1%.

Il modulo è dotato di tre mass flow, due dei quali sono posizionati sulla linea del combustibile, e l'altro sulla linea dell'aria anodica. I flussi di combustibile misurati sono:

- il totale di combustibile all'ingresso del modulo;
- la frazione inviata direttamente al compartimento anodico delle celle.

La frazione di combustibile che non va al compartimento anodico è utilizzata per alimentare il bruciatore, per ottenere la temperatura ottimale dell'unità cogenerativa durante la fase di avvio. Il limite superiore dei misuratori di portata utilizzati per il gas

naturale è di 50 Scm³/min, con un margine di 4% del valore della lettura, o assoluto di 0,15 Scm³/min. Per l'aria, invece, il limite massimo è di 200 Scm³/min con un'incertezza relativa pari al 2% del valore della lettura. Secondo le specifiche degli strumenti, sia per i sensori di combustibile che per l'aria è necessaria considerare un'ulteriore incertezza dovuta alla temperatura di esercizio.

3.8 Termocoppie

All'interno dell'unità di cogenerazione sono stati installate 42 termocoppie, posizionate in diverse sezioni, come illustrato in Figura 45, e connesse al DSP, il quale legge i valori con un tempo di scansione 15 secondi. I sensori di temperatura montati sull'unità CP-SOFC-5000 sono termocoppie di tipo "R" (Platino/Rodio con il Platino al 13% di UR) che, essendo a base di metalli nobili, dimostrano un'elevata precisione oltre i 500°C. Le incertezze tipiche di tali sensori sono stimate intorno a $\pm 1^\circ\text{C}$.

L'isolamento dei sensori è in magnesia e allumina (Al₂O₃). Le termocoppie sono disposte in modo da misurare la temperatura in punti strategici al fine di monitorare al meglio il funzionamento del modulo di cogenerazione e che, come sopra descritto, permette al DSP di regolare il suo funzionamento.

Per poter condurre una completa analisi energetica del modulo-SOFC-5000 CP, sono di particolare importanza le termocoppie disposte nella sezione di cogenerazione. Esse sono installate a monte e a valle dello scambiatore di calore (numero 21 e 22), come mostrato nella legenda in Figura 45.

La termocoppia numero 20, fornisce il valore della temperatura dei gas di scarico all'uscita del modulo cogenerativo. All'interno del reattore di ossidazione parziale sono montate 3 termocoppie con il compito di controllare la temperatura del gas naturale in entrata e la temperatura di uscita della miscela sottoposta a processo di reforming.

All'interno della sezione stack sono montate 24 termocoppie (dalla 3 alla 14, 25, 26, 29,30, dalla 32 alla 35 e dalla 37 alla 40), rispettivamente nella parte bassa, centrale e la parte superiore del modulo. Sia a monte che a valle dello scarico del bruciatore, sono montate 2 termocoppie, per un totale di 4 (17 e 18 a monte, 27 e 28 a valle), necessarie al controllo della fase di avvio del modulo cogenerativo. Ulteriori 2 termocoppie (1-2) sono installate nella parte inferiore del modulo, detto plenum, per controllare la fase di avvio del modulo di cogenerazione e di verificare che l'aria catodica abbia un contenuto di energia termica sufficiente per lo svolgimento delle reazioni di steam reforming.

La termocoppia 43 misura la temperatura dei gas di scarico che lasciano il compartimento catodico, ovvero a monte della zona di scambio termico, mentre le termocoppie 17,18 e 41,42 misurano la temperatura dei gas di scarico del bruciatore nei vari passaggi che questo effettua. La 27 e la 28 misurano la temperatura dei gas di scarico a valle del bruciatore e consente al DSP effettuare variazioni del funzionamento del ventilatore ausiliario per il controllo della temperatura dei gas inviati al comparto catodico delle celle microtubolari.

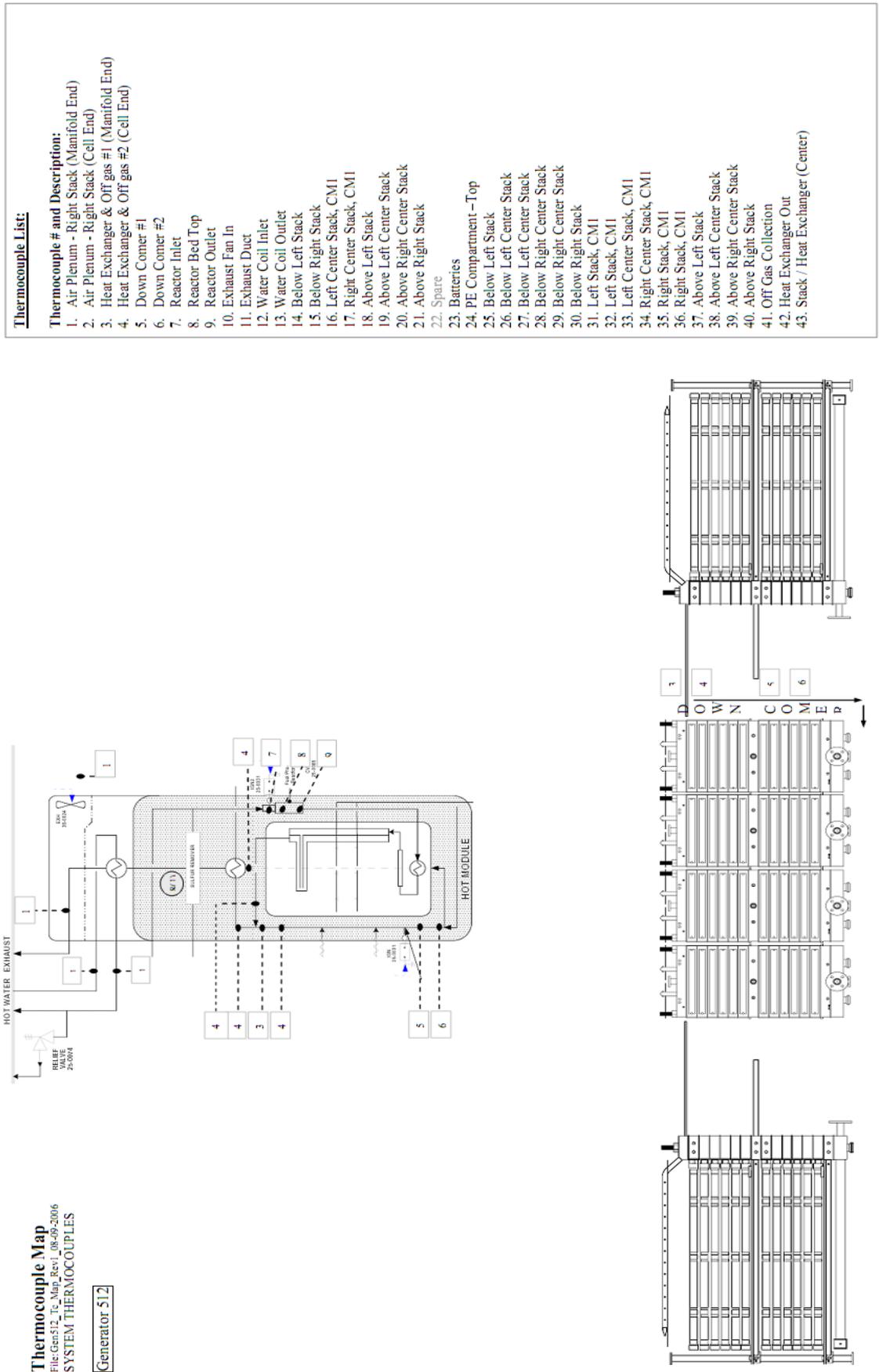


Figura 45 - Mappatura termocoppie

3.9 Fase di Start – up del modulo CP – SOFC – 5000

La cella SOFC oggetto dello studio, come tutte le celle a combustibile ad alta temperatura per poter raggiungere tale valore, prevede una fase di start-up. Tale fase è ovviamente necessaria affinché si raggiungano le temperature operative all'interno della cella.

Dunque è opportuno analizzare la fase di avvio del modulo, e il suo comportamento durante tale periodo. Sono stati effettuati numerose sperimentazioni, con altrettanti avvii della cella, durante i quali gli andamenti dei valori di consumo, di temperatura e di tensione hanno presentato valori costanti nel tempo, è dunque possibile determinare un andamento tipico della fase di start-up.

3.9.1 Analisi Temperature

La fase di avvio del modulo presenta una durata media di circa 3 ore, durante la quale, la temperatura della cella raggiunge i valori di esercizio di circa 700-800°C. È importante notare che queste temperature operative sono più basse rispetto alle altre celle SOFC tubolari, dove si raggiungono temperature di circa 1.000°C. Durante la fase iniziale dello start-up, il parametro di controllo del sistema è la temperatura del Plenum, ovvero la parte bassa della macchina. In questa fase avvengono le seguenti azioni automatizzate:

- la soffiante del catodo spinge aria alla massima potenza per ripulire gli stacks da eventuali residui e contemporaneamente fornire l'ossigeno allo start-up burner per consentire la combustione;
- il mass flow predisposto inizia il flussaggio del gas metano di alimentazione;
- vengono azionate le restanti soffianti;
- Un igniter innesca la combustione all'interno del burner; per circa 2 – 3 minuti, al fine di rendere stabile la combustione all'interno dello stesso

Quando la fiamma nel burner si stabilizza, la velocità della soffiante catodica si riduce, per poi aumentare nuovamente quando la temperatura sale oltre i 400°C. Data la struttura del modulo è ovvio riscontrare che la temperatura della parte bassa del modulo cresce molto più rapidamente rispetto a quella della parte alta. È possibile vedere l'andamento delle temperature nel Grafico 20, dalla quale si evince

chiaramente che le temperature nella parte bassa raggiungono più velocemente le temperature operative vista la vicinanza dello start-up burner.

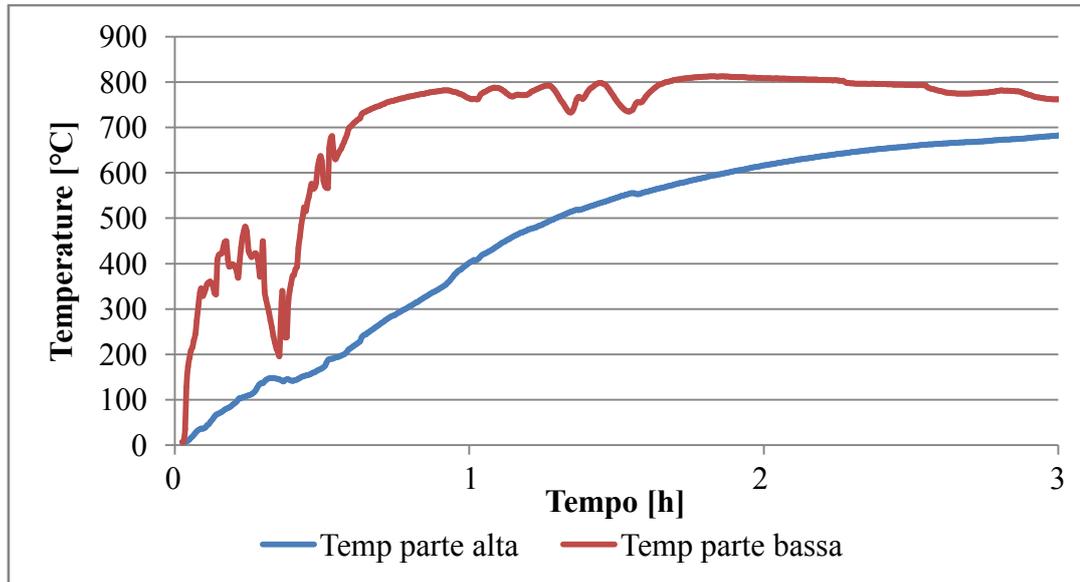


Grafico 20 - Andamento tipico temperature fase stat-up

Il calo delle temperature nella parte bassa dopo circa mezz'ora è dovuto al riavvio della soffiante catodica precedentemente indicato.

Nella fase iniziale tutto il combustibile, circa 30-40 Sl/min, è inviato allo start-up burner, ma quando la temperatura massima degli stacks supera i 300°C una parte di combustibile, circa 10 Sl/min, viene inviata al CPOX. Quando tutto il combustibile è inviato al burner il rapporto O/C è circa 1,5, mentre quando interviene il CPOX tale rapporto si stabilizza sui valori di 1,2 – 1,3. Durante queste fasi è il sistema controlla principalmente la temperatura massima che si registra all'interno degli stacks, variazioni di temperatura troppo elevate possono portare anche ad uno shut-down di emergenza.

Una volta che la cella ha raggiunto la temperatura di esercizio, il sistema di controllo monitora la temperatura affinché essa non diminuisca al di sotto di un valore limite, che può rappresentare in questa fase un malfunzionamento della cella o la mancanza di combustibile. Nell'istante in cui tutte le termocoppie installate sulle celle microtubolari presentano valori di temperatura maggiori di quella minima di 680°C, la fase di start-up può considerarsi conclusa, ed è possibile dunque collegare il carico elettrico.

Oltre al superamento dei 680°C di temperatura minima, il sistema controlla che la corrente in uscita superi i 20 A, il che significa lo sviluppo delle reazioni chimiche esotermiche, proprie della cella, e dunque il sistema provvede allo spegnimento del burner. Il sistema comunque utilizzerà il burner come supporto, in caso di necessità di energia termica all'interno dello stack.

Un parametro importante da considerare nella fase di avvio è la velocità di variazione della temperatura, o detto anche ramp-rate, e definito dalla [35], ovvero l'aumento di temperatura nell'unità di tempo. Tale valore è determinato essenzialmente dalla scelta dei materiali di costruzione della cella. Valori più alti comporterebbero rotture per stress termico dei componenti.

$$[35] \quad R.R. = \frac{\Delta T}{\Delta t} \cdot \left[\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}} \right]$$

La variazione di temperatura media, tra le 24 registrate negli stacks, che si è avuto durante le fasi di avvio, è stata stimata di circa 4,5°C/min. Ovviamente, osservando il Grafico 20, si determinano differenti gradienti di temperatura in funzione della posizione della termocoppia nello stack, in particolare la parte alta presenterà un R.R. minore mentre la parte bassa, viceversa, avrà un valore maggiore.

Durante l'aumento di temperature il sistema controlla sempre che tale aumento non sia repentino, e che il ramp-rate non sia elevato. Tale controllo da parte del sistema avviene tramite la regolazione della valvola del combustibile diretto al bruciatore (burner valve) e della valvola dell'aria diretta al catodo (cathode blower valve).

Ovviamente a seguito dell'apertura della valvola del combustibile, una maggiore quantità di metano sarà diretta al bruciatore e di conseguenza ci sarà un aumento della temperatura. D'altra parte l'apertura della valvola dell'aria farà aumentare il flusso dell'aria dall'esterno asportando calore, quindi facendo abbassare la temperatura all'interno delle celle. La procedura continua fino al raggiungimento della temperatura normale di esercizio. Nel Grafico 21 è possibile notare la continua regolazione che il sistema deve effettuare durante lo start-up del sistema.

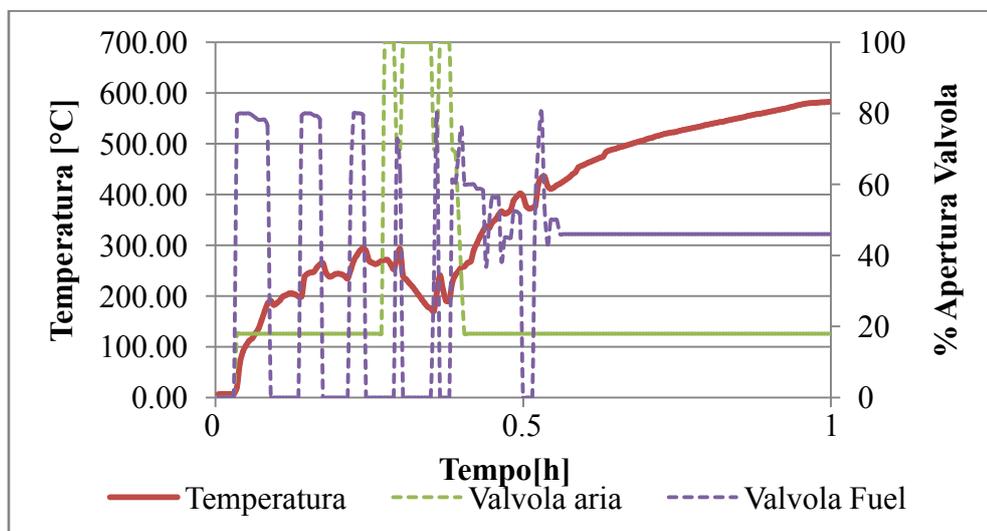


Grafico 21 - Regolazioni sistema durante la fase di start-up

Come già illustrato in precedenza, nell'istante in cui la temperatura massima negli stacks raggiunge un valore di 300 °C, una parte di metano viene inviato al CPOX.

Il flusso continua fino al raggiungimento della temperatura ottimale, per permettere il riscaldamento del letto catalizzatore, e affinché si creino le condizioni necessarie all'attivazione delle reazioni elettrochimiche di ossidazioni parziali. Avviatesi tali reazioni, il flusso di metano verso il CPOX viene interrotto, in quanto la temperatura è auto sostenuta dalle reazioni stesse, essendo queste esotermiche. Nel Grafico 22 si illustrano l'andamento delle temperature all'interno del reattore durante una fase di start-up.

La termocoppia 15, come descritto nel paragrafo 3.8, è quella relativa alla temperatura del flusso di metano diretto al CPOX, che riscaldandosi consente lo sviluppo della reazione di ossidazione parziale. La termocoppia 16 è quella relativa alla parte alta del reattore, mentre la 31 è relativa alla parte bassa dello stesso.

Dal grafico si notano dei picchi di temperatura dovute all'innesco della combustione del metano inviato al CPOX, temperatura che dopo circa 10 minuti decresce in quanto il flusso di metano è stato interrotto terminando questa fase di ignizione, dopodiché il CPOX si autosostiene, sino al raggiungimento di temperature di circa 800°C. La temperatura della parte bassa del reattore presenta una variazione più uniforme e dopo circa 1,5 ore tende anch'essa a stabilizzarsi su valori di circa 750°C

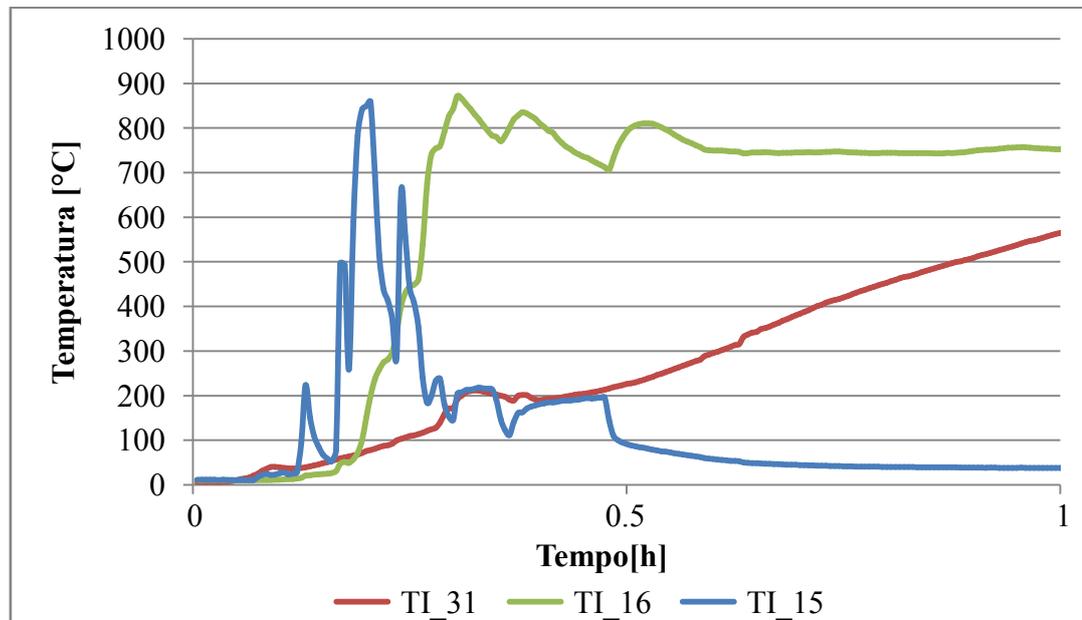


Grafico 22 - Termocoppie connesse al CPOX

3.9.2 Analisi tensioni

È stato osservato, durante le sperimentazioni, che le tensioni negli stacks aumentano e si stabilizzano in circa 40 minuti. Le misure sono effettuate su tutte e 48 le file che compongono gli stacks, e per una maggiore chiarezza nel Grafico 23 sono state illustrate i valori di tensione media delle celle poste alla base, in mezzeria e nella parte alta degli stacks.

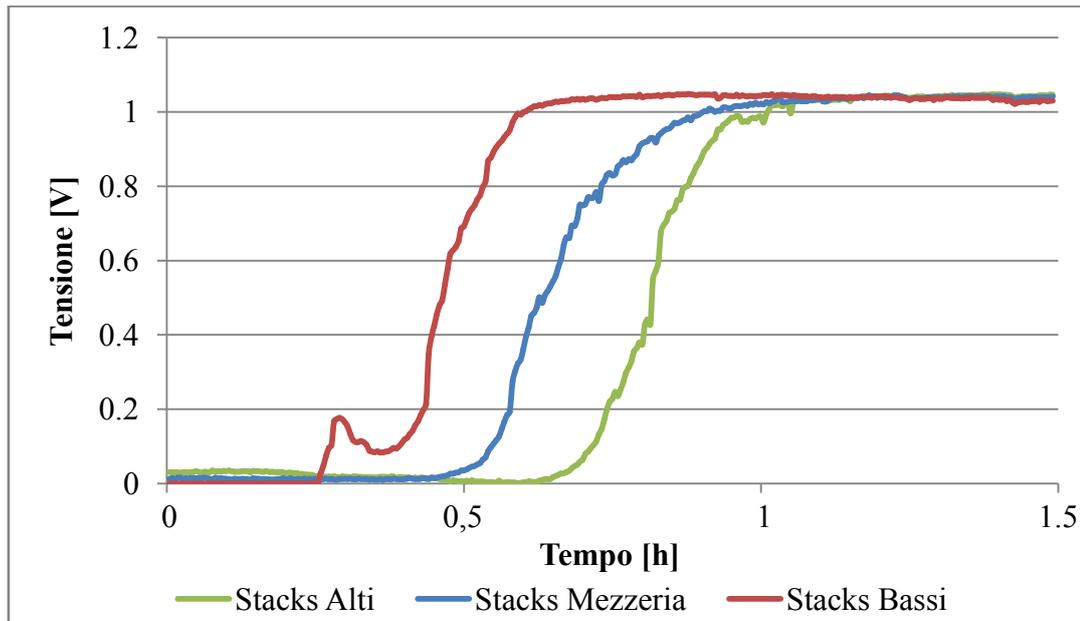


Grafico 23 - Valore di tensione durante la fase di start-up

E' possibile notare che le tensioni si assestano ad un valore di 1,1 V dopo circa 70 minuti. Il valore delle tensioni dopo questo lasso di tempo è molto simile per tutto la cella. Le differenze di andamento sono dovute al fatto che la parte più in basso della cella raggiunge un livello di temperatura utile dopo meno tempo rispetto alla parte superiore (vedere Grafico 20), ed anche perché le celle inferiori sono investite da un maggior flusso di H₂ e CO prodotto dalla reazione di reforming.

3.9.3 Analisi portate volumetriche

A bordo macchina sono installati misuratori di portata volumetrica del flusso di metano in ingresso al modulo. Le misurazioni vengono eseguite per il flusso totale di metano in ingresso e il flusso di metano diretto all'anodo, ed in particolare al CPOX. Dunque la portata di metano diretta al bruciatore è ricavata per differenza tra questi due valori. Negli istanti iniziali della fase di avvio tutto il metano andrà al bruciatore, ma appena la temperatura massima nelle celle avrà raggiunto i 300°C, una parte di metano sarà deviata al CPOX. L'accensione del CPOX avviene dopo circa 10 minuti dall'avvio

della macchina, come è possibile dedurre dal Grafico 22. Nel Grafico 24 invece sono indicati i valori dei flussi di metano. Ovviamente del'accensione del CPOX corrisponde all'aumento della portata di metano diretta all'anodo.

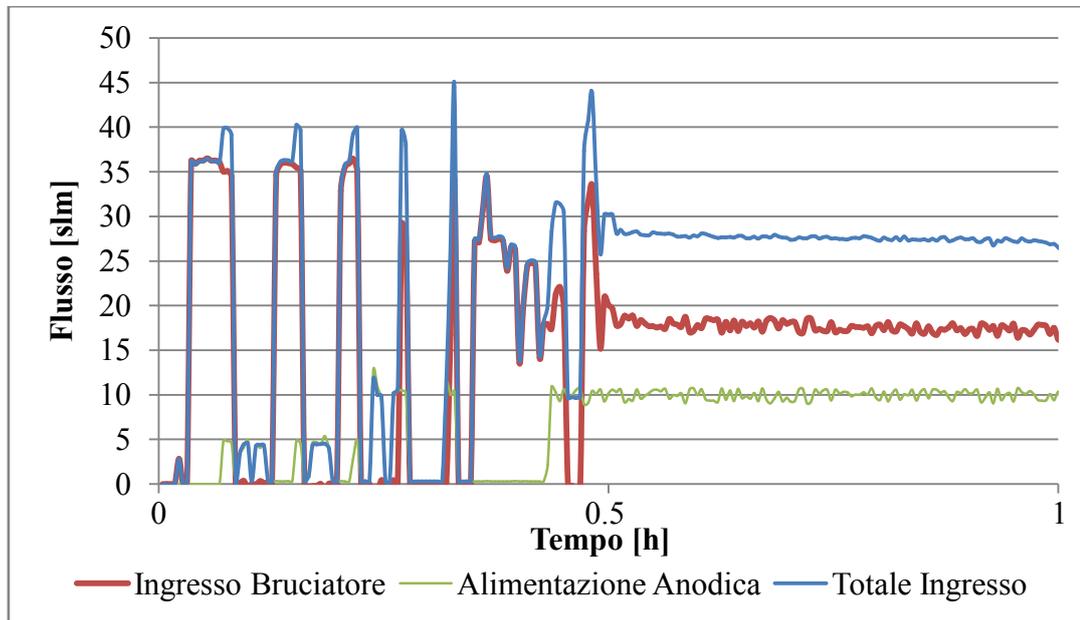


Grafico 24 - Andamento alimentazioni durante fase di start-up

Si nota chiaramente che nei primissimi minuti di funzionamento il flusso di metano totale coincide con quello diretto al bruciatore ed appena le temperature raggiungono all'incirca i 300°C si attiva il CPOX, diminuendo così la portata di combustibile inviata al bruciatore. Sono state riscontrate delle oscillazioni del flusso durante l'intera fase di start-up, dovuto al continuo tentativo da parte del sistema di regolare e innalzare gradualmente la temperatura interna al modulo. I flussi, terminato lo start-up, resteranno costanti, variando solo nel momento in cui la cella necessiterà di un aumento di temperatura, andando così ad attivare il bruciatore

3.10 Analisi sperimentale delle prestazioni del modulo SOFC

L'obiettivo della sperimentazione del modulo SOFC è l'analisi delle prestazioni in assetto cogenerativo di quest'ultimo. Sono state effettuate a tale scopo diverse campagne sperimentali, in diverse condizioni di carico elettrico.

Dato il carico elettrico si è quantificato il possibile carico termico ottenibile. Durante queste sperimentazioni sono state monitorati e regolati molti parametri, tra i quali le portate volumetriche, le temperature, i coefficienti di utilizzazione combustibile, ecc.

Terminata la fase di start-up, è possibile effettuare le variazioni di carico elettrico richieste al modulo. E' opportuno ricordare che i carichi elettrici sono costituiti da due serie di lampade alogene con potenza di 250 W e 500 W, dunque saranno studiate le possibili combinazioni che questo tipo di lampade possono fornire. In particolare saranno descritti alcuni fondamentali sperimentazioni.

3.10.1 Analisi temperature

La temperatura operativa della cella è compresa tra i 750 – 850°C, ma in condizione di variazione del carico elettrico subisce delle oscillazioni, dovute essenzialmente alle variazioni delle portate volumetriche del combustibile. Nel Grafico 25 sono riportate le temperature all'interno degli stacks di un test effettuato facendo variare il carico elettrico da 1.000 W a 1.500 W. È opportuno puntualizzare che in realtà il carico elettrico richiesto dalle lampade passa da 500 W a 1.000 W, infatti la restante parte è richiesta dagli ausiliari della cella, pari a circa 400 W.

Le temperature per riassetarsi impiegano circa 30 minuti, mantenendo un andamento costante a temperatura leggermente superiore (circa 4°C). Questo leggero incremento di temperatura è imputabile al crescere di reazioni che si sviluppano nella cella, che fa aumentare anche il calore prodotto.

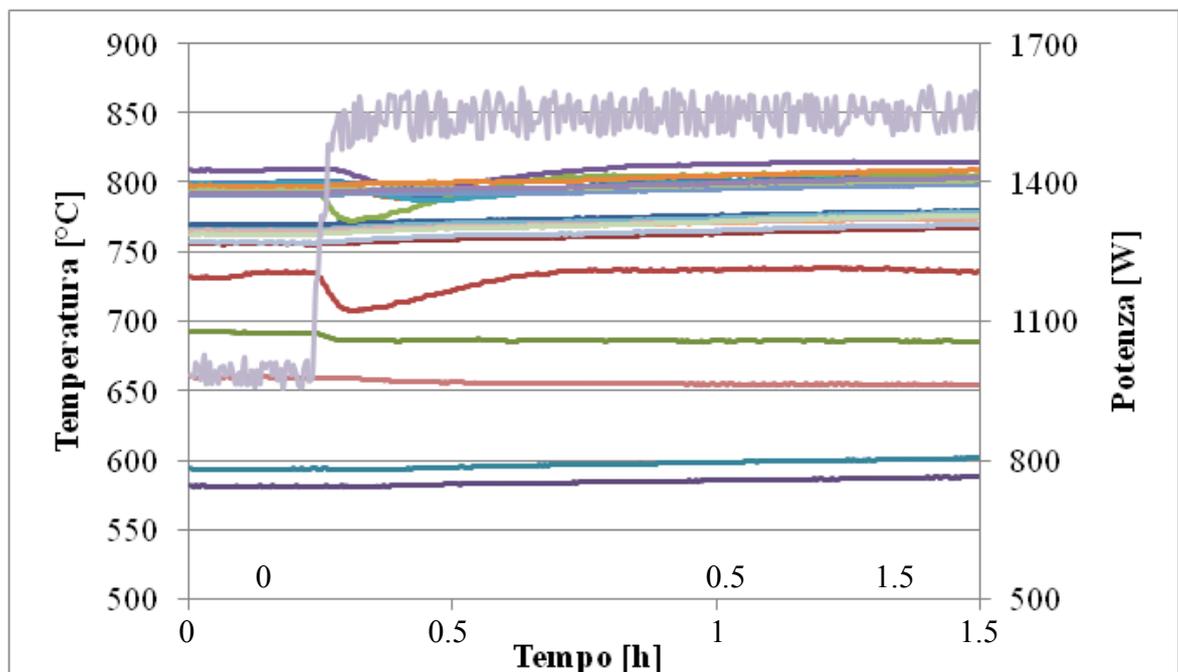


Grafico 25 - Andamento temperature per variazioni di carico elettrico di 500 W

Le temperature nella parte bassa dello stack saranno molto più sensibili ai cambi di carico, e quindi presenteranno oscillazioni maggiori. Ovviamente queste oscillazioni

derivano dal fatto che tali celle sono investite da un flusso di combustibile, proveniente dal CPOX, a temperature di sicuro inferiori rispetto alle temperature presenti nella cella, mentre il combustibile che arriva alle celle superiori avrà una temperatura più alta, infatti per queste zone le oscillazioni di temperatura sono inferiori. È altrettanto ovvio che le celle poste nella parte più bassa riceveranno molta più carica rispetto a quelle poste in alto, per cui le reazioni elettrochimiche, e quindi anche la produzione di calore, saranno maggiori.

Le temperature riescono a stabilizzarsi in un tempo relativamente breve. Questo però accade solo con valori di basso carico elettrico e con variazioni contenute. Ben diverso è la reazione del sistema per valori più alti di carico. È stato effettuato un test partendo da una potenza di 2.000 W, si è realizzato un incremento di carico dapprima di 500 W, poi una volta stabilizzatosi le temperature, il carico è stato incrementato di 1.500 W.

Quando la potenza passa da 2.000 W a 2.500 W c'è un crescita globale di temperatura, mentre quando la si fa variare da 2.500 W a circa 4.000 W c'è una notevole oscillazione del campo di temperature. Nel Grafico 26 sono riportati gli andamenti di temperatura durante queste variazioni di carico.

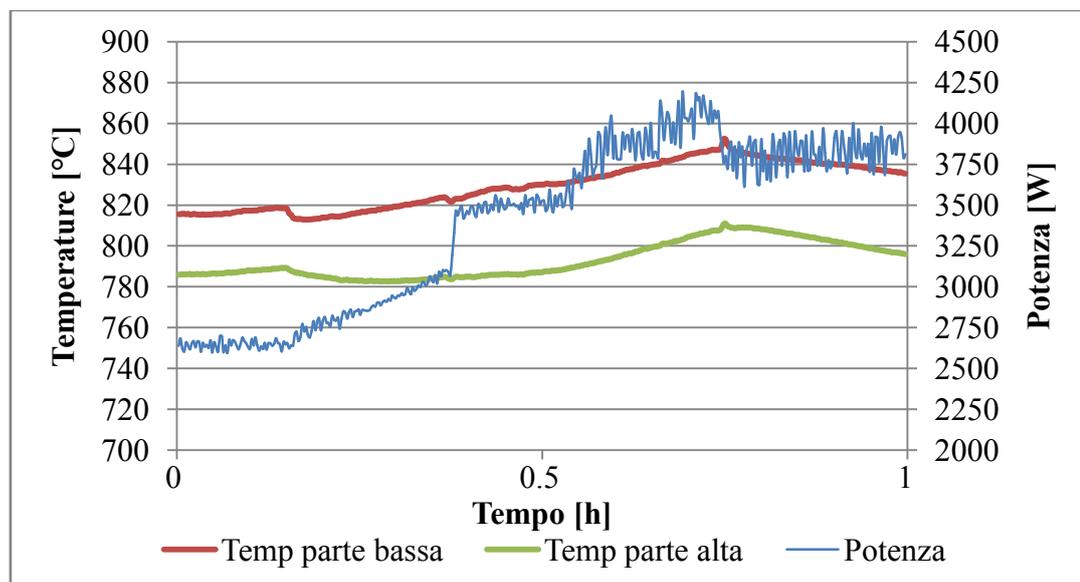


Grafico 26 - Andamento temperature con carico da 2.200 W a 4.000 W

Anche in questo caso è possibile constatare le oscillazioni di temperatura localizzate nella parte bassa degli stacks.

Verranno ora esaminate come variano le temperature nel momento in cui il carico elettrico diminuisce. Nel test effettuato si è analizzato la riduzione del carico elettrico totale (ovvero compreso degli ausiliari) da 1.500 W a 1.000W. Se si osserva il Grafico 27, le temperature della parte bassa in corrispondenza della suddetta variazione di

carico, presentano una leggera flessione, mentre le temperatura nella parte alta risentono molto meno della variazione. Ciò è dovuto in particolare alla variazione di flusso di metano entrante che il sistema ha effettuato, con conseguente diminuzione di potenza del bruciatore.

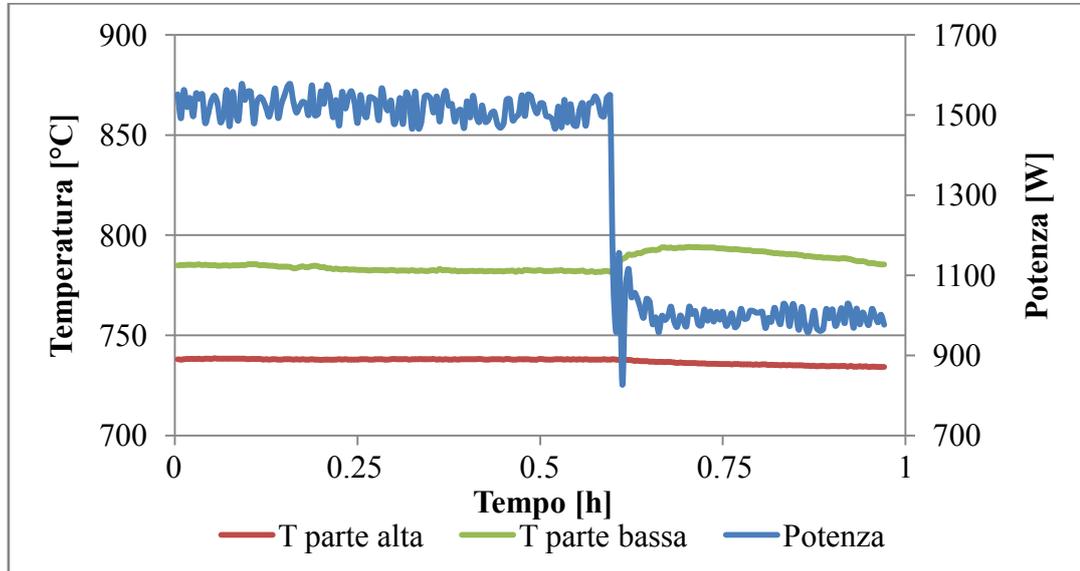


Grafico 27 - Andamento temperature con decremento di carico da 1.500 W a 1.000 W

3.10.2 Analisi tensioni

Le tensioni di ogni singola cella presente all'interno degli stacks, presentano valori compresi tra 0,75 – 0,95 V. Tali valori sono influenzati dal campo di temperatura e dall'energia richiesta al modulo. Infatti tale valore tende a diminuire al crescere della corrente richiesta. È possibile visualizzare queste variazioni nel seguente Grafico 28.

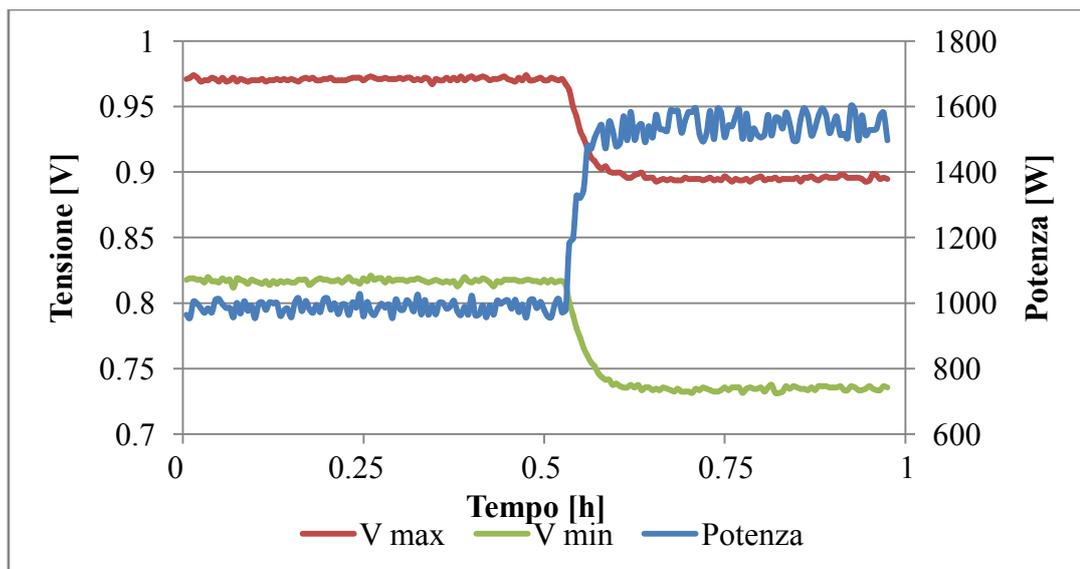


Grafico 28 - Andamento tensioni durante un incremento di carico

Dal grafico è possibile notare che all'aumentare della potenza richiesta da 1.000 W a 1.500 W, dunque con un incremento di 500 W, il campo delle tensioni varia tra un range di 0,9-0,8 V con un carico da 1.000 W, ad un range di 0,8-0,7 V con un carico di 1.500 W.

Nel Grafico 29 invece sono state studiate le tensioni in presenza di variazioni repentine di carico.

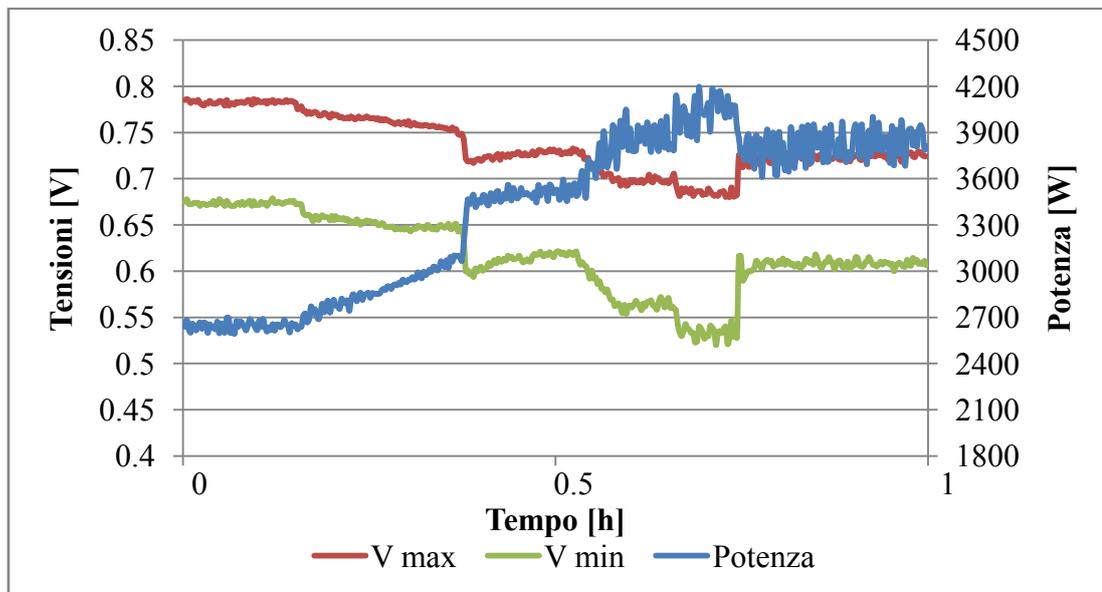


Grafico 29 - Andamento tensioni con variazioni di carico consecutive

È possibile subito osservare che durante questa sperimentazione, il picco massimo di carico, ovvero circa 4.200 W, ha come corrispondente il minimo range di variazione di tensione, ovvero 0,54-0,68 V. Le tensioni per carichi molto alti tendono a stabilizzarsi più lentamente, variando di fatto anche sensibilmente il carico. Considerando il valore di minimo e massimo carico, ovvero da 2.500 W a 4.200 W, la tensione massima varia da 0,78 a 0,68, mentre la tensione minima varia tra 0,68 a 0,52.

Nel Grafico 30 invece è mostrato l'andamento del campo delle tensioni in presenza di una diminuzione di carico. Risulta ovvio ed evidente che quando diminuisce la potenza elettrica richiesta (e quindi la corrente elettrica prodotta) la tensione all'interno delle celle aumenta. Quando la potenza è di 1.500 W, le tensioni sono comprese in un intervallo di circa 0,78-0,90 V mentre, quando la potenza decresce sino al valore di 1.000 W, le tensioni variano nell'intervallo 0,84-0,96 V. Nel grafico che segue si nota che la differenza di tensione massima registrata è pari a 0,12 V.

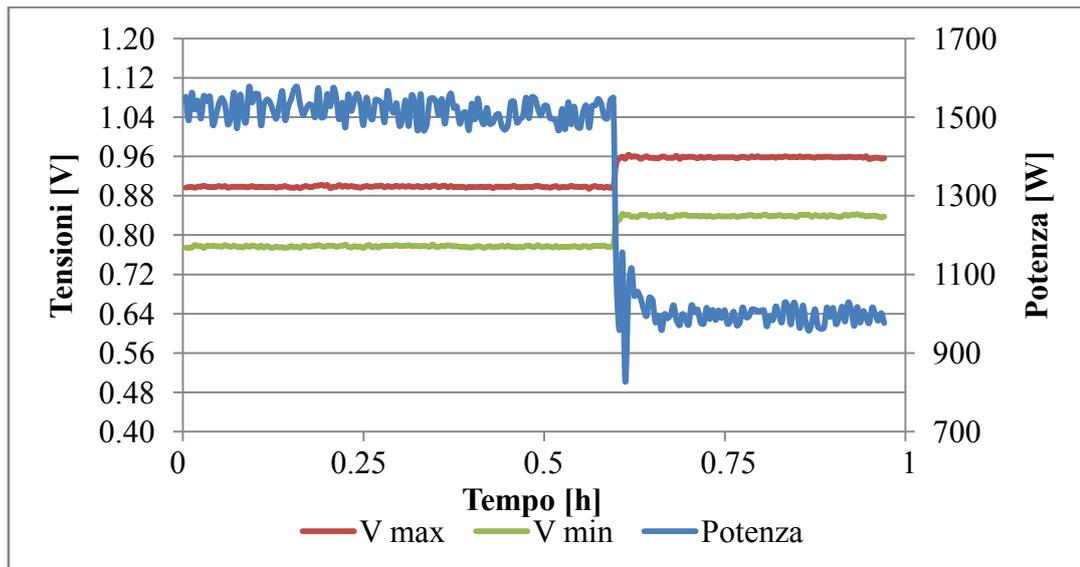


Grafico 30 - Andamento tensioni con decremento di carico da 1.500 W a 1.000 W

3.10.3 Analisi portate volumetriche

Al fine di studiare e analizzare le portate volumetriche, è opportuno introdurre il coefficiente di utilizzazione del combustibile. Tale coefficiente esprime la percentuale di combustibile utilizzato, tale da far avvenire le reazioni elettrochimiche all'interno della cella, tenendo conto che parte di esso viene combusta nel bruciatore esterno apportando così calore alle celle a combustibile.

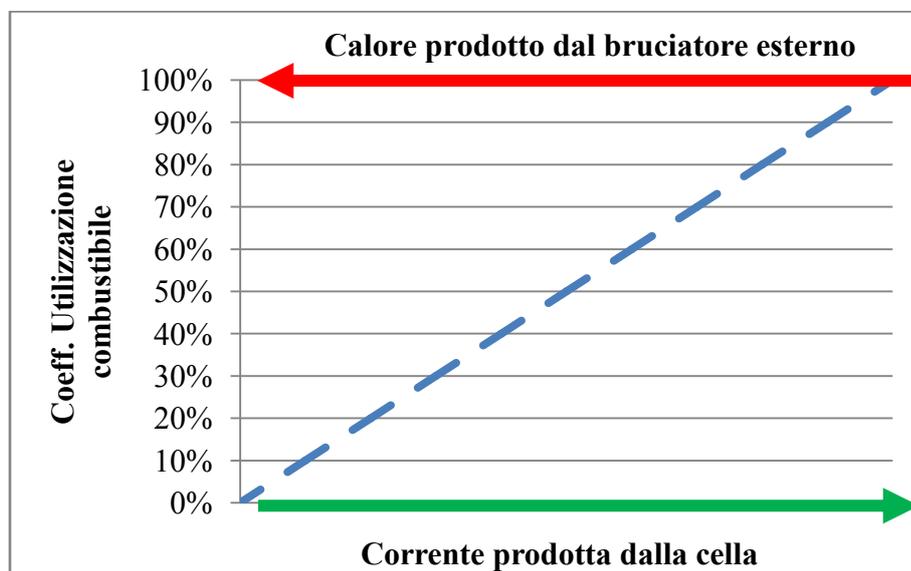


Grafico 31 - Andamento qualitativo del coefficiente di utilizzazione

Per valutare il coefficiente di utilizzazione del combustibile prenderemo in considerazione la seguente equazione:

$$[36] \quad U_f = \frac{I}{n_{el} \cdot \dot{n}_{fuel} \cdot F}$$

Dove:

- I è la corrente erogata dalle celle;
- n_{el} è il numero di cariche scambiate per mole di gas reagito
- n_{fuel} è la portata molare di fuel in ingresso alla cella
- F è la costante di Faraday (96485 Coulomb/mol)

Nel Grafico 31 si può osservare l'influenza sul coefficiente di utilizzazione delle componenti energetiche di corrente e calore.

Il valore di corrente è fornito direttamente dal sistema di acquisizione dati, mentre n_{el} e F sono dei valori costanti. La portata molare di fuel, n_{fuel} , in ingresso alla cella rappresenta la quantità di idrogeno e monossido di carbonio che viene inviato all'anodo. Nelle sperimentazioni eseguite non è stato possibile utilizzare un gascromatografo, che avrebbe permesso di stabilire con precisione la composizione dei gas reagenti. Sono state dunque prese in considerazione verranno le indicazioni fornite da Acumentrics riportate nelle seguenti Tabella 6, Tabella 7 e Tabella 8

10% STEAM REFORMING					
CH₄	H₂O	>	CO	3H₂	
1	1		1	3	residual
mol/s	mol/s		mol/s	mol/s	H₂O
0.1	0.1	>	0.1	0.3	0.167
mol/s	mol/s		mol/s	mol/s	mol/s
From 1 mol/s of CH₄ with O/C =1,3					

Tabella 6 - Composizione gas Steam reforming - Dati Acumentrics

90% CPOX REFORMING (O/C=1,3)					
CH₄	(1,3/2) O₂	>	CO	2H₂	O₂
0.9	0.45	>	0.9	1.8	0.2
mol/s	mol/s		mol/s	mol/s	mol/s
	2.143			1.693	
	(mol/s of Air)			(mol/s of N₂)	
Residual			CO	1/2O₂	>
			1	1/2	>
			mol/s	mol/s	
O₂			0.133	0.067	>
			mol/s	mol/s	
0.2	>		2H₂	O₂	>
mol/s			2	1	>
			mol/s	mol/s	
			0.267	0.133	>
			mol/s	mol/s	
					H₂O
					2
					mol/s
					0.267
					mol/s

Tabella 7 - Composizione gas nel CPOX - Dati Acumentrics

FINAL COMPOSITION (mol/s)					
CO	H₂	N₂	CO₂	H₂O	
0.9	1.8	1.693			CPOX Reaction
0.133	0.267		0.133	0.267	Residual
0.1	0.3			0.1	Steam Reaction
0.867	1.833	1.693	0.133	0.167	Final composition
18.50%	39.10%	36.10%	2.80%	3.60%	
From 1 mol/s of CH₄ > (0.897+1.833) = 2.73 mol/s fuel					

Tabella 8 - Composizione gas finale - Dati Acumentrics

Le tabelle sono riferite ad una portata unitaria di metano (1 mol/s) nell'ipotesi che le reazioni siano tutte all'equilibrio. Dalla Tabella 8 si denota un coefficiente di conversione pari a 2,73 tra le moli in ingresso di metano e le moli di H₂ e CO ottenibili all'uscita della sezione di reforming per cui è possibile scrivere che:

$$[37] \quad \dot{n}_{fuel} = 2,73 \cdot \dot{n}_{CH_4}$$

Dove n_{CH_4} è la portata molare di metano in ingresso.

Dunque è ora possibile esaminare la variazione delle portate di aria e di combustibile all'interno del modulo cogenerativo. Verranno considerati quindi i dati ottenuti in presenza di una variazione delle portate di metano totale, e la suddivisione tra anodo (quindi diretta al CPOX) e bruciatore, successiva ad una variazione della potenza elettrica. Il sistema di controllo in automatico varia la portata totale di metano in conseguenza ad una maggiore richiesta di carico elettrico, in quanto proprio grazie ad una maggiore portata di metano che il sistema può erogare una potenza maggiore.

Dal Grafico 32 è possibile osservare che la portata totale all'anodo rimane costante, nel passaggio da 1.000 W a 1.500 W, la quantità che aumenta è il flusso diretto al bruciatore.

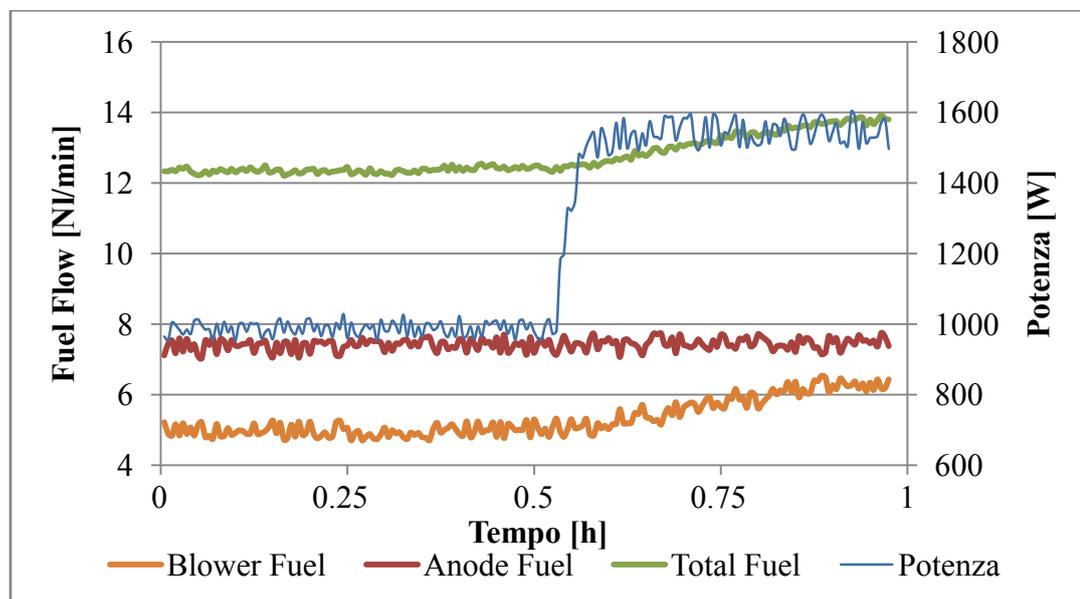


Grafico 32 - Andamento flussi di combustibile con variazione di carico da 1.000 a 1.500 W

Dunque il metano diretto a bruciatore, aumenta al fine di riscaldare ulteriormente le celle. Durante questo aumento di carico il coefficiente di utilizzazione del combustibile, come si vede nel Grafico 33, è aumentato dal 40 al 70%.

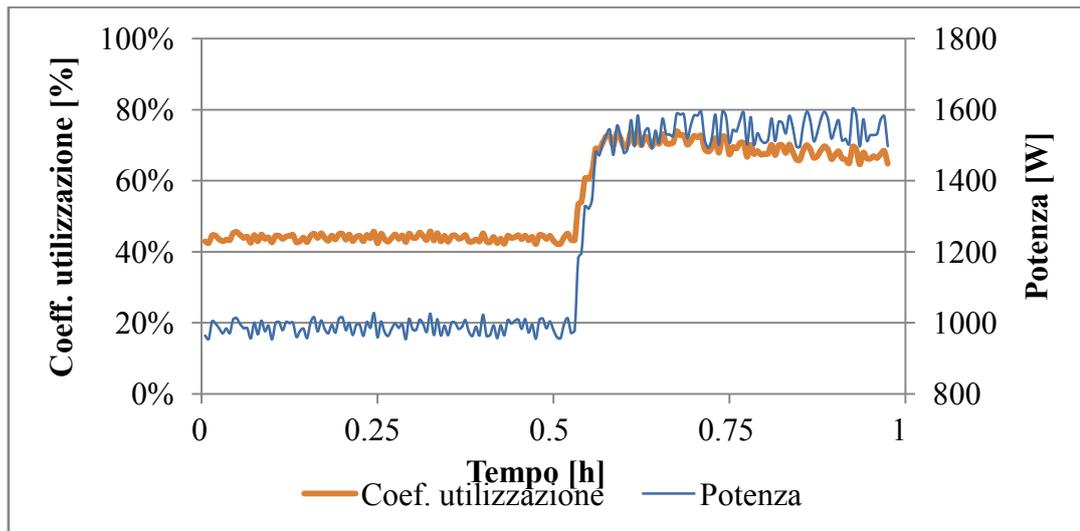


Grafico 33 - Andamento coeff. utilizzazione con variazione di carico da 1.000 a 1.500 W

L'aumento di tale indice avviene anche se la portata di metano diretto all'anodo è rimasta invariata nonostante l'aumento della potenza elettrica, in quanto parte del metano in ingresso alimenta il bruciatore aumentando le prestazioni della macchina.

Nel caso che il carico elettrico presenti valori di potenza più alti, come nel campo compreso tra 2.000 W e 4.000 W, le condizioni cambiano. La prima grande differenza è che l'intero flusso di metano alimenta l'anodo, e quindi il bruciatore non entra in funzione.

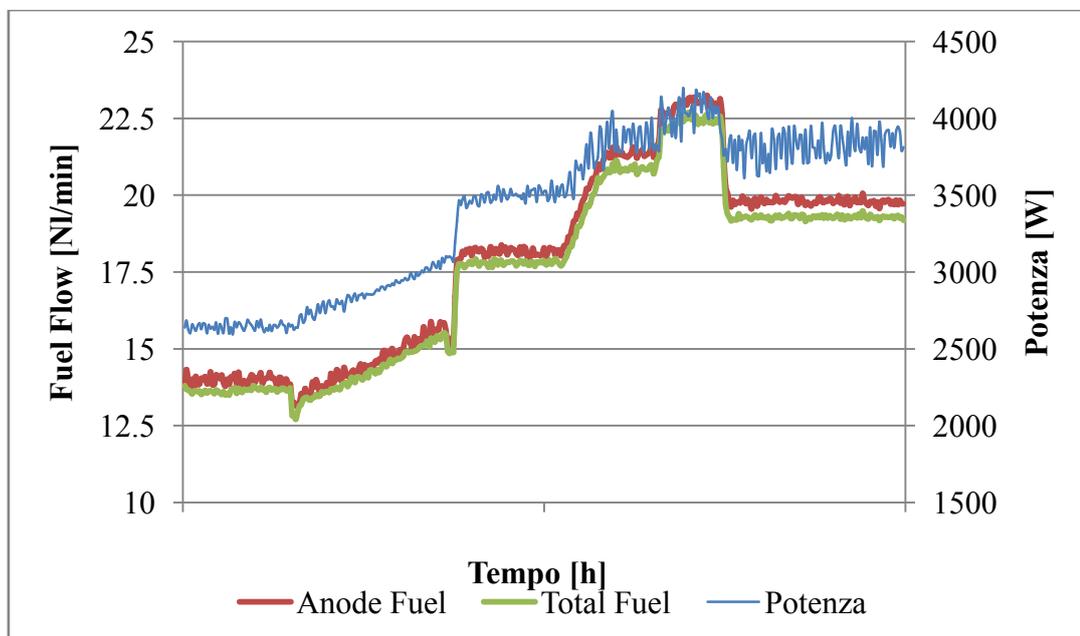


Grafico 34 - Andamento flussi - Variazioni di carico tra 2.200 e 4.000 W

Nel Grafico 34 è indicato l'andamento dei flussi durante questa sperimentazione, mentre in figura Grafico 35 possiamo vedere come varia il coefficiente di utilizzazione del combustibile, che passa dal 70 % con potenza 2.000 W, all'84 % con potenza di

circa 4.000 W. Questo aumento di coefficiente risulta ovvia conseguenza dell'aumento di metano diretto all'anodo necessario all'aumento del valore della carica.

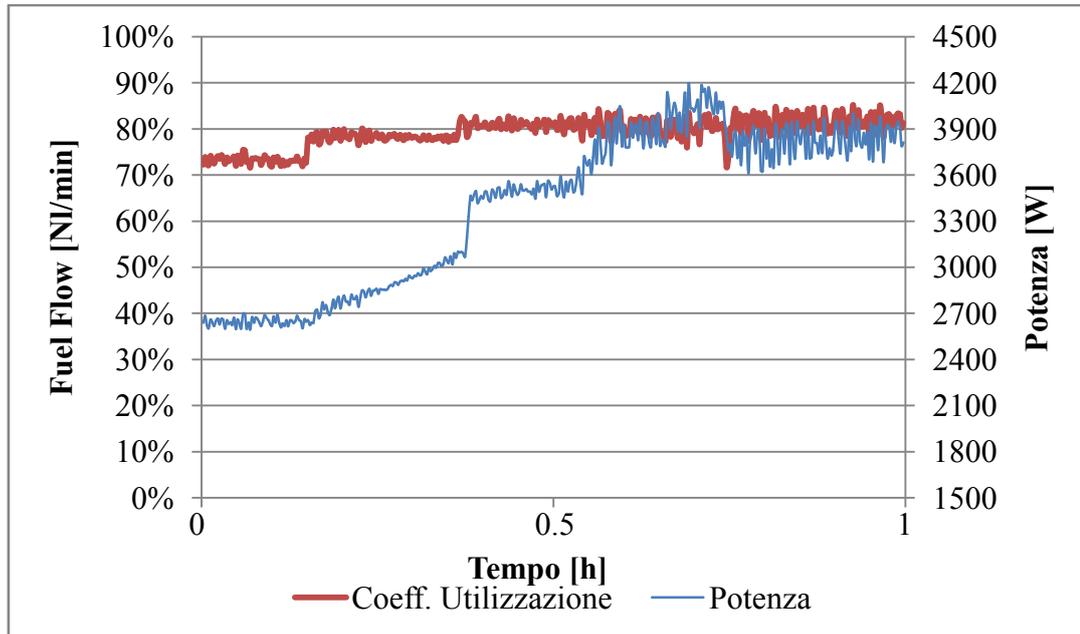


Grafico 35 - Andamento coeff. utilizzazione - Variazione di carico tra 2.200 e 4.000 W

È stato analizzato, durante le sperimentazioni, anche il rapporto O/C, e come è possibile vedere nel Grafico 36 e nel Grafico 37, sia per carichi bassi (riferimento andamento carichi vedere Grafico 33) che per carichi alti (riferimento andamento carichi vedere Grafico 35) il rapporto O/C rimane costante sul valore di 1.3, che rappresenta un valore caratteristico della macchina.

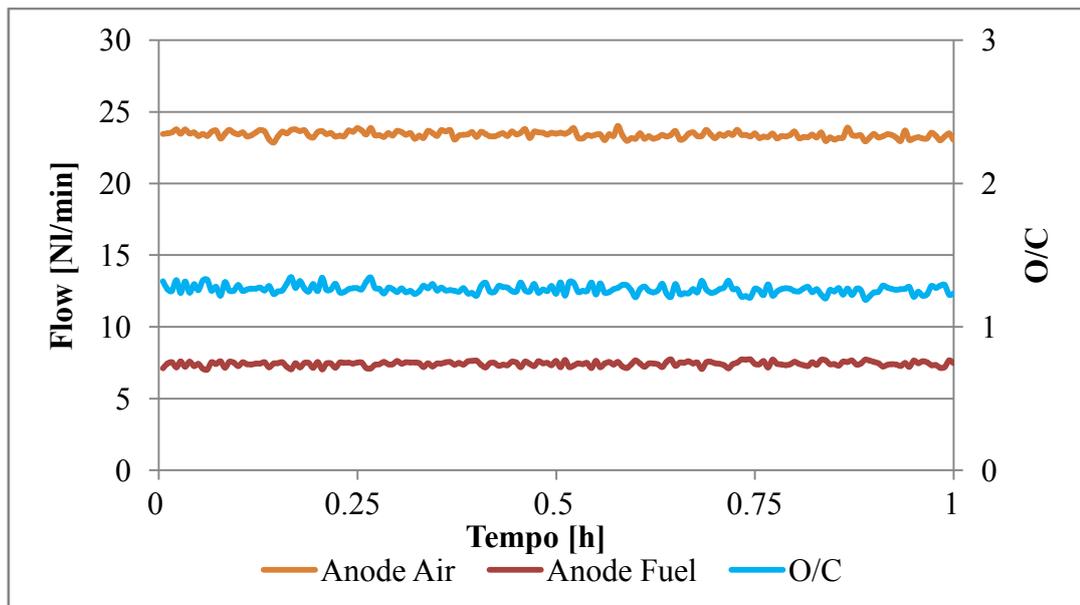


Grafico 36 - Valore O/C per variazioni di carico da 1.000 W a 1.500 W

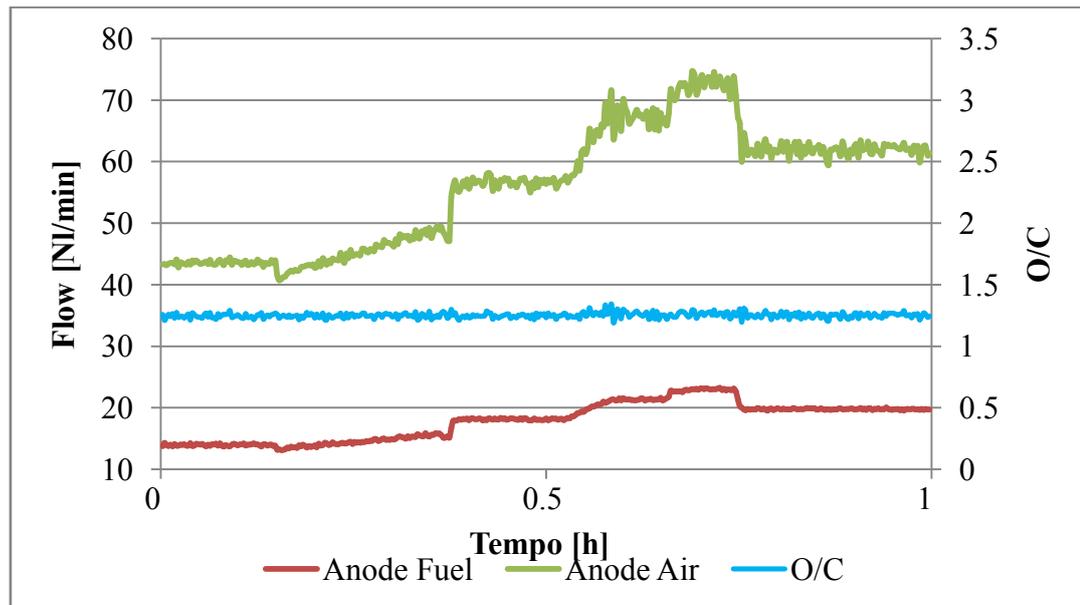


Grafico 37 - Valore O/C per variazioni di carico da 2.200 W a 4.000 W

Nel Grafico 36 si presenta un flusso di aria anodica e di combustibile diretto all'anodo, sempre costante, dato il basso valore di carico e il bruciatore ancora attivo, e presentando dunque un valore di O/C sempre costante e pari ad 1,3. Nel Grafico 37 il flusso di combustibile diretto all'anodo aumenta, in base al valore di carico richiesto.

Tale carico è molto più alto rispetto al precedente, ed è quindi possibile apprezzare maggiormente in questo grafico, come il sistema varia il flusso di aria in ingresso all'anodo, in base alle esigenze della macchina, di modo che il valore di O/C rimanga sempre costante e pari a 1,3 anche in questo caso.

3.11 Fase di shut-down modulo CP – SOFC – 5000

Il sistema prevede uno spegnimento programmato della cella, controllando la discesa delle temperature in maniera da evitare stress termici che possano danneggiare la cella irrimediabilmente.

Nel momento in cui inizia la fase di shut-down il sistema effettua il distacco degli inverter interrompendo di fatto l'alimentazione elettrica alle utenze. La valvola che comanda l'ingresso del metano nel modulo, rimane aperta consentendo ad un quantitativo ridotto di continuare a fluire all'interno della cella, in maniera tale da evitare che il nichel presente all'anodo possa riossidarsi con rischio di possibili dilatazioni delle celle microtubolari e quindi rotture.

Il combustibile è inviato fino a quando gli stacks non raggiungono la temperatura di sicurezza, fissata intorno ai 250°C. Qualora durante lo spegnimento programmato dovesse esaurirsi il metano, al modulo è connesso ad una bombola contenente azoto, che svolge lo stesso ruolo di controllo temperature e inertizzazione dell'ambiente della cella. La procedura di shut-down può essere considerata conclusa quando la temperatura massima degli stacks è di 90°C, e dura circa 2,5 ore.

Anche per questa fase, così come le precedenti, saranno valutati gli andamenti delle temperature, delle tensioni e verrà osservata la variazione delle portate volumetriche.

3.11.1 Analisi temperature

Durante la fase di shut-down, il sistema controlla la discesa delle temperature. In tale fase viene interrotta l'alimentazione alla cella, escludendo di fatto sia l'anodo che il bruciatore. Nel Grafico 38 che segue viene visualizzato un tipico andamento delle temperature durante questa fase. È importante sottolineare che l'andamento delle temperature non si è dimostrato difforme tra diversi shut-down, che si siano essi verificati in presenza di guasti o per spegnimenti programmati del modulo.

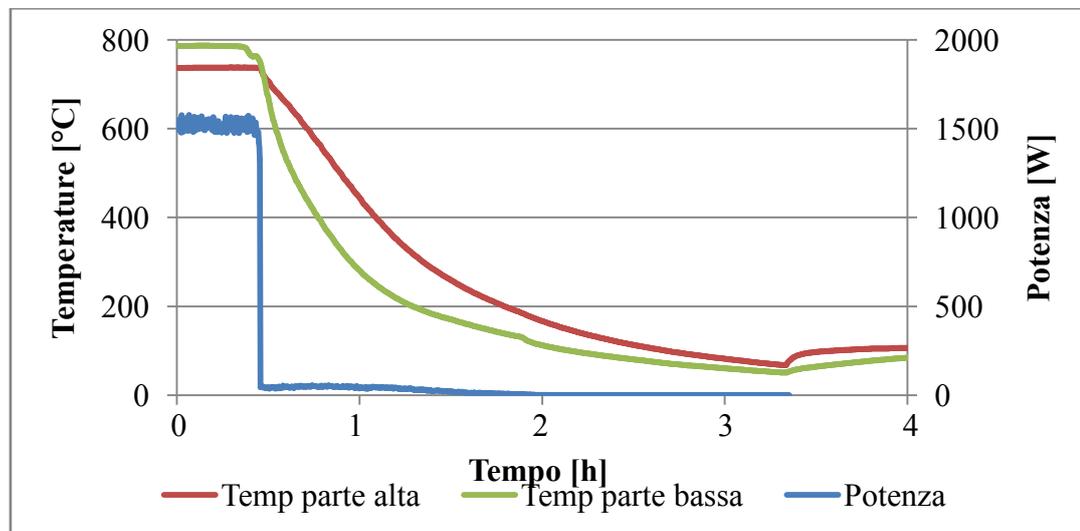


Grafico 38 - Andamento tipico temperature durante fase di Shut-down

Si nota che nell'istante in cui la potenza si annulla le temperature iniziano a scendere fino a raggiungere una cuspide dopo circa 2,5 ore. È opportuno ricordare che la fase di shut-down, per il sistema è da considerarsi terminata nel momento in cui le temperature raggiungono i 90°.

Durante la fase di avvio è stato valutato un più rapido aumento di temperatura nella zona inferiore dello stack. Mentre le stesse, durante la fase di spegnimento, decrementano più velocemente della parte superiore. Ovviamente nell'istante in cui

viene a chiudersi la valvola del combustibile diretto al bruciatore, le temperature iniziano a scendere. Mentre la valvola dell'aria catodica resta aperta al massimo per tutta la durata dello shut-down, chiudendosi del tutto appena le temperature raggiungeranno i 90°C in corrispondenza della cuspide visibile nel Grafico 38.

È dunque la sola aria catodica a regolare la discesa delle temperature, infatti terminato il suo apporto raggiunta la temperatura di 90°C, l'andamento delle temperatura cambia notevolmente. L'aria catodica fa il suo ingresso dalla parte bassa degli stacks, per tale motivo le celle poste in questa zona saranno le prime a essere lambite dall'aria e quindi si raffredderanno prima, mentre le celle della parte superiore saranno lambite da una corrente d'aria a temperatura maggiore in quanto riscaldata dalle celle sottostanti. La cuspide è dovuta al disattivarsi del flusso d'aria al catodo, che arrestandosi termina la fase di raffreddamento forzato.

Per valutare il grado di stress termico a cui sono sottoposti i componenti, anche in questo caso è opportuno valutare il ramp-rate medio registrato all'interno degli stacks. Il ramp-rate riscontrato è pari a circa -4,5 °C/min.

Il tempo necessario per raggiungere i 90 °C è stato mediamente di circa 2,5 ore. In occasione di ogni shut-down è stata riscontrata l'impossibilità di riavviare la cella non prima del termine della fase stessa. Tale limitazione è imposta dal sistema di controllo, per evitare danneggiamenti da stress termico al modulo.

3.11.2 Analisi tensioni

Per valutare che andamento hanno le tensioni della cella a combustibile, si è considerato, come in precedenza, l'andamento della tensione globale all'interno degli stacks nel Grafico 39.

Come già detto in precedenza, un volta avviata la fase di shut-down, la cella non fornisce più alcun carico e non viene fornita alimentazione ad essa, quindi le tensioni dovrebbero gradualmente riduzione al valore prossimo allo 0.

Come già detto, ma meglio approfondito nel paragrafo successivo, la portata anodica di metano è nulla durante questa fase, quindi le tensioni dovrebbero essere anch'esse nulle, ma è doveroso ricordare che durante lo spegnimento è in circolo il purge gas (3% di H₂ e 97% di N₂) necessario ad evitare che il nichel presente nelle celle si possa riossidare e quindi dilatarsi e provocare la rottura delle celle.

La piccola quantità di idrogeno permette che all'interno delle celle si verifichino delle reazioni elettrochimiche e quindi il DSP registrerà un minimo valore di tensione sulle

stesse. I dati sperimentali hanno mostrato che la tensione si annulla dopo circa 1-1,5 ore a partire dall'inizio dello spegnimento.

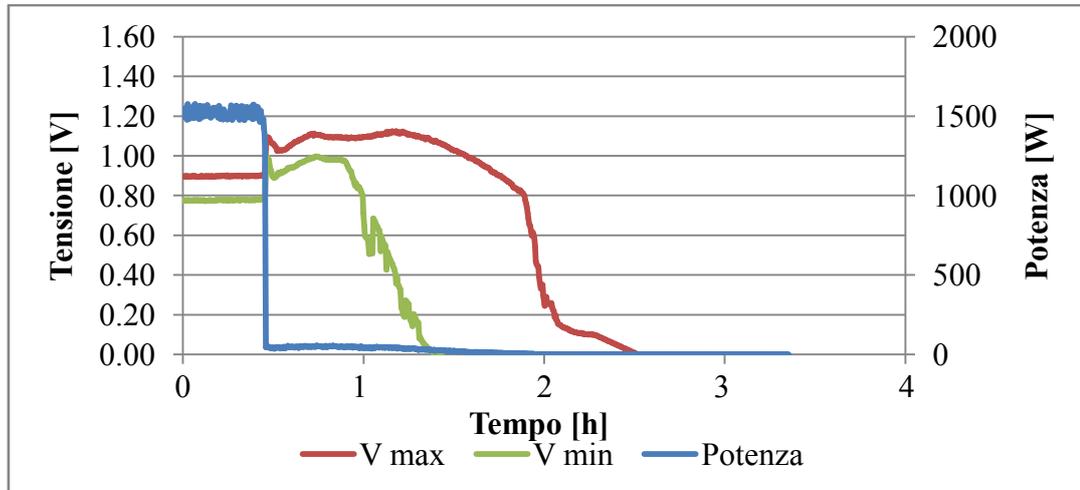


Grafico 39 - Andamento tensioni fase shut-down

3.11.3 Analisi portate volumetriche

In questo paragrafo verranno osservate le variazioni dei parametri legati alle portate volumetriche del modulo durante la fase di arresto dello stesso.

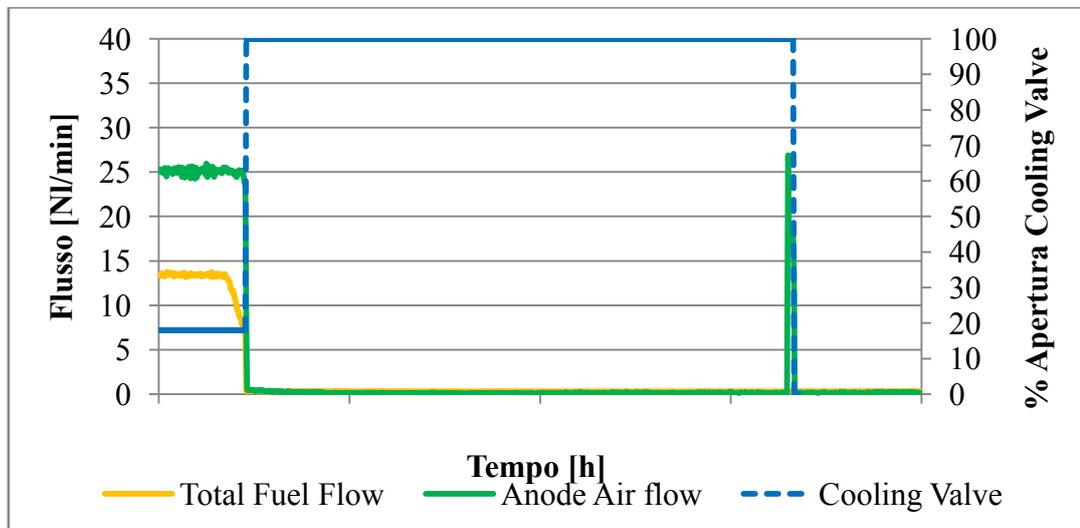


Grafico 40 - Portate durante shut-down

Dal Grafico 40 possiamo notare che il flusso totale di combustibile si annulla, così come il flusso di aria diretta all'anodo, mentre la valvola dell'aria di raffreddamento si apre completamente. L'aria anodica viene inviata per un breve lasso di tempo quando la fase di shut-down è completa per evitare che sul comparto anodici si depositino agenti corrosivi trascinati dal purge gas.

3.12 Analisi delle prestazioni del modulo CP – SOFC – 5000

In questo paragrafo saranno analizzate le prestazioni della cella a combustibile. Sarà valutato il comportamento della cella stessa in diverse configurazioni di carico, sia in una fase stazionaria e sia durante una variazione del carico. Per ogni richiesta di carico il sistema regola le alimentazioni affinché tale carico sia soddisfatto. Di seguito sono riportati nel Grafico 41 i parametri elettrici della cella e i consumi della stessa, e nel successivo Grafico 42 andamento delle prestazioni elettriche durante questo test, che prevedeva un incremento di richiesta elettrica che varia da 2.200 W a 2.800 W. L'efficienza è stata valutata attraverso il rapporto tra l'energia prodotta e l'energia primaria in ingresso, pari al flusso di metano per il potere calorifico dello stesso.

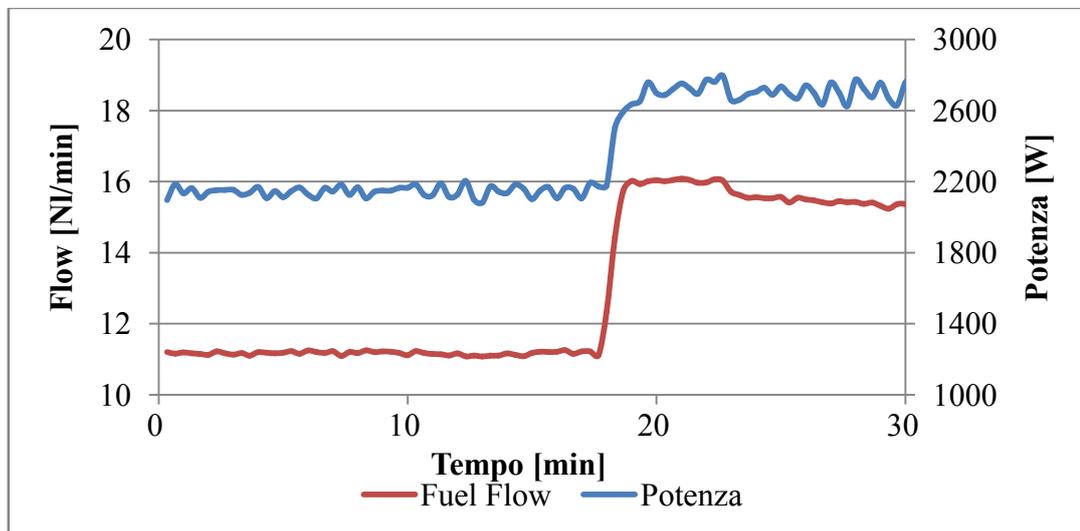


Grafico 41 - Variazione di carico da 2.200 w a 2800 W

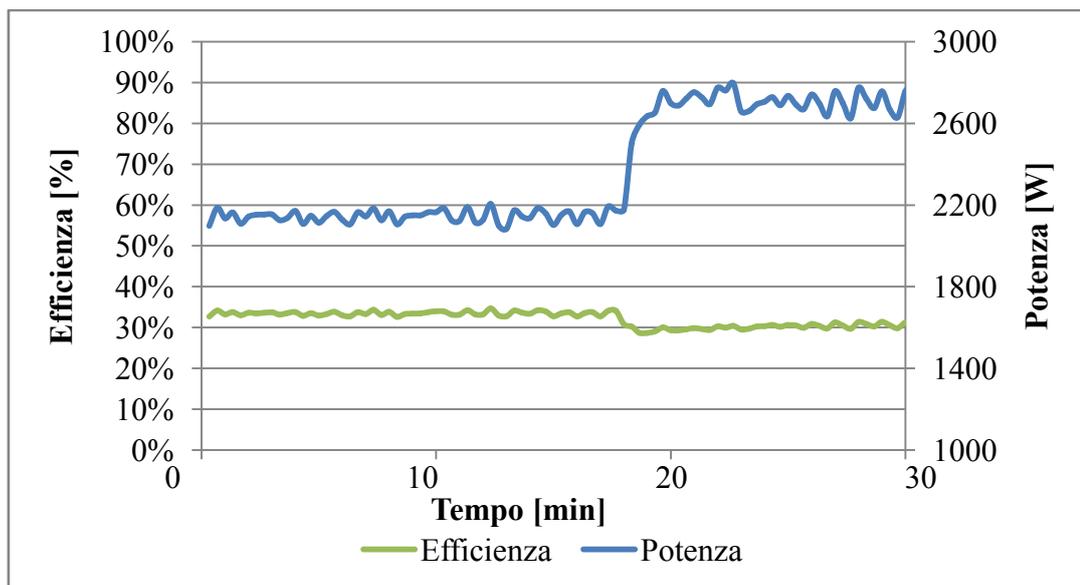


Grafico 42 - Efficienza durante la variazione di carico da 2.200 a 2.800

Il sistema regola la portata totale di fuel in ingresso per soddisfare l'aumento di richiesta elettrica da parte dell'utenza, infatti nel Grafico 41 si vede come il flusso di metano passa da 11 NI/min a circa 16 NI/h. I valori dell'efficienza elettrica si mantengono stabili a circa il 33%, con una leggera diminuzione nell'istante in cui viene variato il carico. Tale valore tende poi a ritornare stabile verso quel valore, nel momento in cui le tutte le celle, che compongono gli stacks, attraversate dal flusso di combustibile, forniscono il loro valore ottimale di tensione. Infatti nella parte iniziale della variazione di carico, come vedremo nel Grafico 43, sono le batterie a fornire la necessaria potenza, mentre le celle gradualmente raggiungono la tensione richiesta a soddisfare il carico.

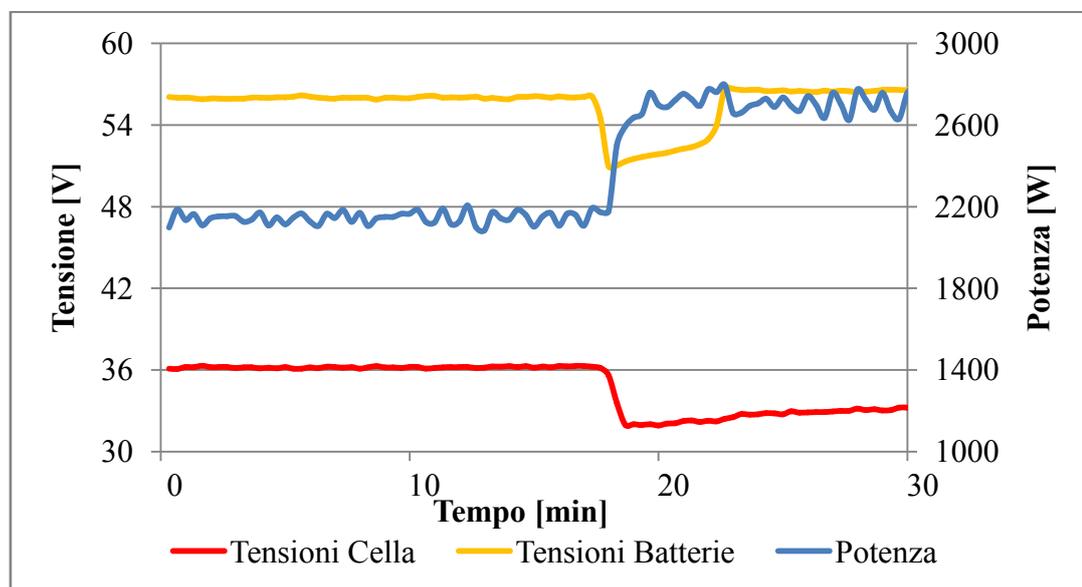


Grafico 43 - Andamento tensioni durante variazione di carico da 2.200 W a 2.800 W

Il rendimento della cella varia in base alle diverse condizioni di carico e variazione dello stesso. Infatti se analizziamo l'efficienza per valori di carichi bassi, come quelli visualizzati nel Grafico 32, possiamo osservare una variazione del valore di efficienza, che si presenta più basso. Tale riduzione è diretta conseguenza del minore valore del coefficiente di utilizzazione del combustibile. Infatti durante questa fase un maggior quantitativo di metano fluisce verso il comparto anodico, bypassando il bruciatore, aumentandone di fatto l'efficienza elettrica totale del sistema. Nel Grafico 44 che segue possiamo vedere la variazione dell'efficienza, ricordando che il coefficiente di utilizzazione del combustibile varia dal 40 al 60% passando da un carico di 1.000 W a 1.500 W come indicato nel Grafico 33.

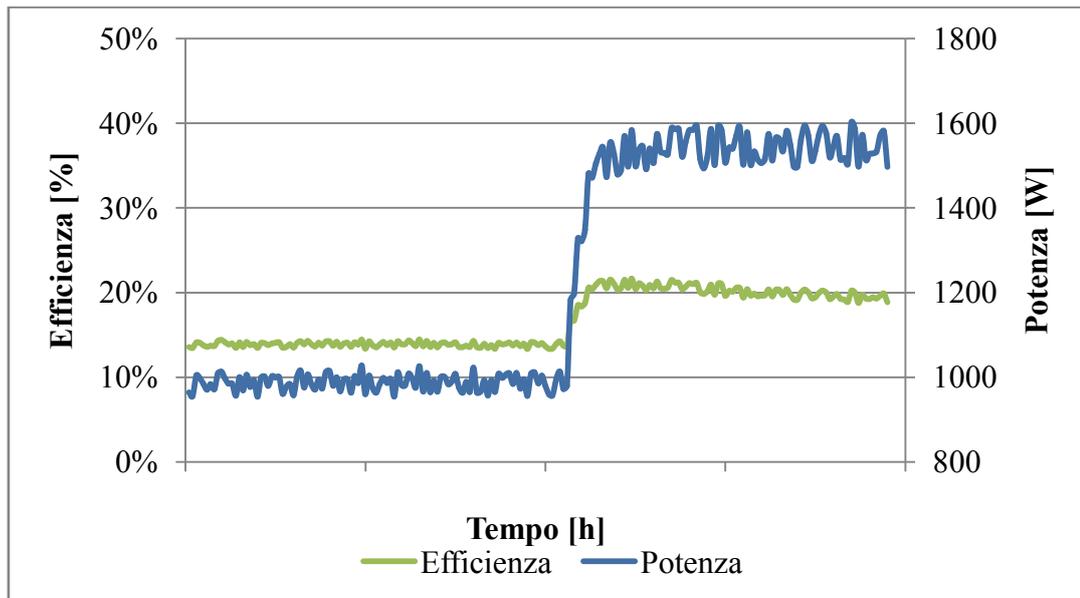


Grafico 44 - Valori efficienza con variazione di carico da 1.000 W a 1.500 W

L'efficienza dunque in queste condizioni varia dal 15 al 20%, valori inferiori rispetto al caso precedente del Grafico 42. La situazione migliora nel momento in cui il coefficiente di utilizzazione è massimo, ovvero per alti valori di carico, come nel caso visualizzato nel Grafico 34, laddove il coefficiente di utilizzazione risulta essere di circa l'80%, ovvero tutto il flusso di metano è diretto al comparto anodico. Nel Grafico 45 che segue il valore di efficienza per tali carichi raggiunge il valore di circa 35%.

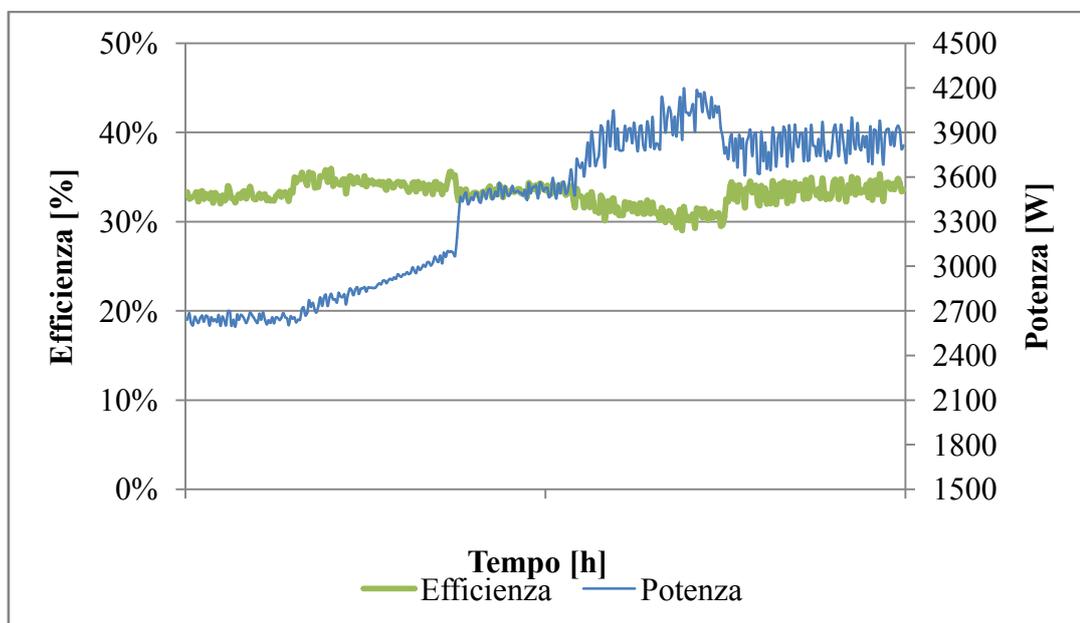


Grafico 45 - Valori efficienza con variazione di carico da 2.500 W a 4.000 W

Come già detto il rendimento è diretta conseguenza della distribuzione del flusso metano in ingresso, che il sistema effettua, al fine di mantenere la temperatura ottimale per far avvenire le reazioni caratteristiche della cella. Un metodo per considerare il

valore dell'efficienza in assoluto, sarebbe quello di valutare un'efficienza lorda, ovvero basandosi solo sulla quantità di combustibile diretta all'anodo. Nella Tabella 9 è stato effettuato il confronto del rendimento effettivo e lordo per i differenti valori di carico.

Carico [W]	Efficienza [%]	Efficienza Lorda [%]
1.000	14,1%	24,3%
1.500	20,6%	27,9%
2.000	26,2%	29,6%
2.500	32,3%	33,2%
3.000	34,7%	34,9%
3.500	34,1%	34,3%
4.000	35,0%	35,0%

Tabella 9 - Valori di efficienza lorda per diversi valori di carico

Per un carico basso, il flusso non è tale da far avvenire le reazioni elettrochimiche, è dunque l'efficienza corretta risulta più bassa, ma già dal valore di 1.500 W, l'efficienza corretta si assesta sul valore del 35%, pari al valore dell'efficienza lorda per alti valori di carico, laddove il coefficiente di utilizzazione del combustibile è massimo e il bruciatore non è attivo.

È opportuno infine analizzare le prestazioni complessive del sistema, anche in assetto cogenerativo. A tal fine è opportuno precisare che la valutazione dell'energia termica non è stata effettuata in maniera diretta tramite un Contabilizzatore di Energia Termica (CET), ma in maniera indiretta, ovvero essendo note le temperature in ingresso e in uscita e il flusso d'acqua. Le temperature di ingresso ed uscita sono state rilevate da due termocoppie installate a bordo macchina e visibili in Figura 46.

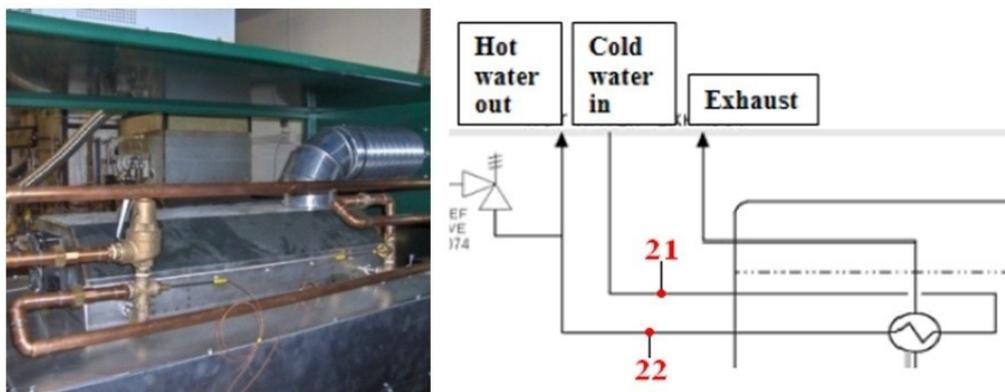


Figura 46 - Sezione di cogenerazione e relative termocoppie

La termocoppia 21 è relativa alla temperatura in ingresso al modulo cogenerativo mentre la termocoppia 22 è relativa alla temperatura d'uscita dal modulo. È stata dunque calcolata la potenza termica generata attraverso la seguente relazione:

$$[38] \quad \dot{Q} = \dot{m}_{H_2O} \cdot c_p \cdot \Delta T$$

dove:

- \dot{Q} : potenza termica generata;
- \dot{m}_{H_2O} : portata volumetrica d'acqua;
- c_p : calore specifico dell'acqua;
- ΔT : variazione di temperatura dell'acqua tra ingresso e uscita

Noto che la portata media di acqua è di circa 7 l/min è stato possibile ricavare le prestazioni termiche del modulo cogenerativo. Analizzando il caso di valori alto di carico, le temperature misurate sono visualizzabili nel seguente Grafico 46:

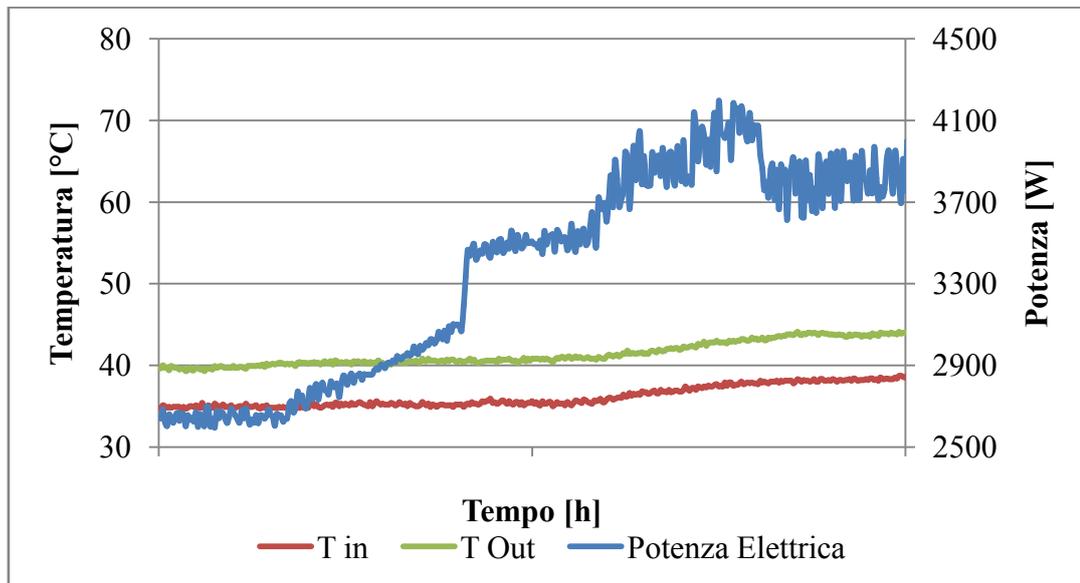


Grafico 46 - Andamento temperature acqua con carico variabile da 2.200 W a 4.000 W

È possibile notare che la differenza di temperatura tra ingresso ed uscita rimane sempre costante al valore di circa 5°C, anche se in valore assoluto c'è un aumento delle stesse per l'aumento della richiesta di carico, con temperatura massima pari a circa 44°C. Nel Grafico 47 è dunque riscontrabile come ovvia conseguenza che l'energia termica prodotta rimane quasi costante, intorno ai 2.500 W, indipendentemente dalla potenza elettrica richiesta.

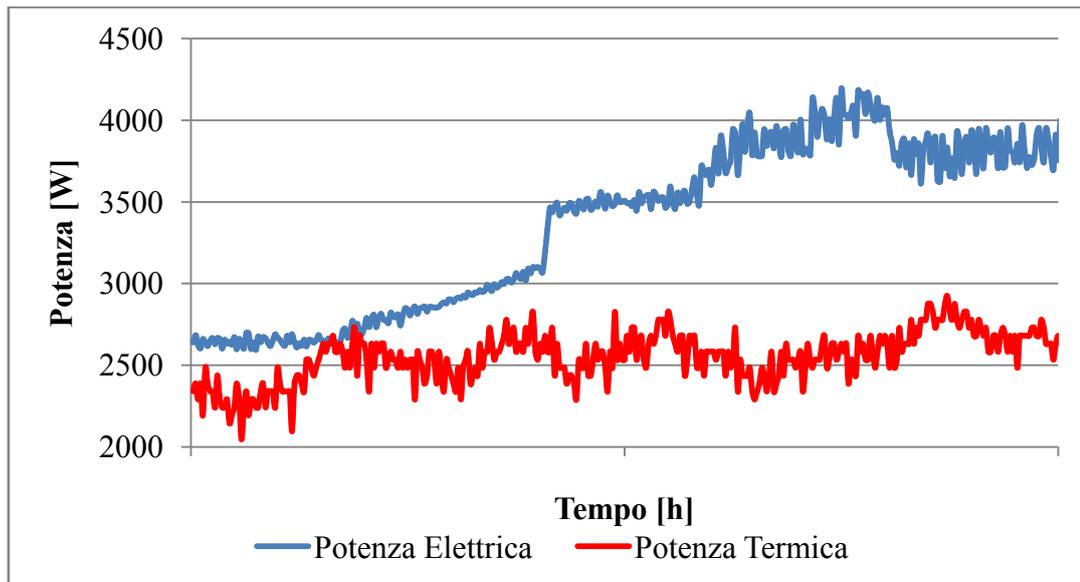


Grafico 47 - Potenza termica con carico variabile da 2.200 W a 4.000 W

Il valore di potenza termica non varia molto in base al carico elettrico richiesto. Infatti andando ad analizzare le prestazioni della macchina per carichi inferiori, compresi tra 1.000 W e 1.500 W, Grafico 48 e Grafico 49, possiamo notare come le temperature siano inferiori, la temperatura massima è di 33 °C, ma la differenza tra ingresso e uscita è sempre prossima ai 5 °C.

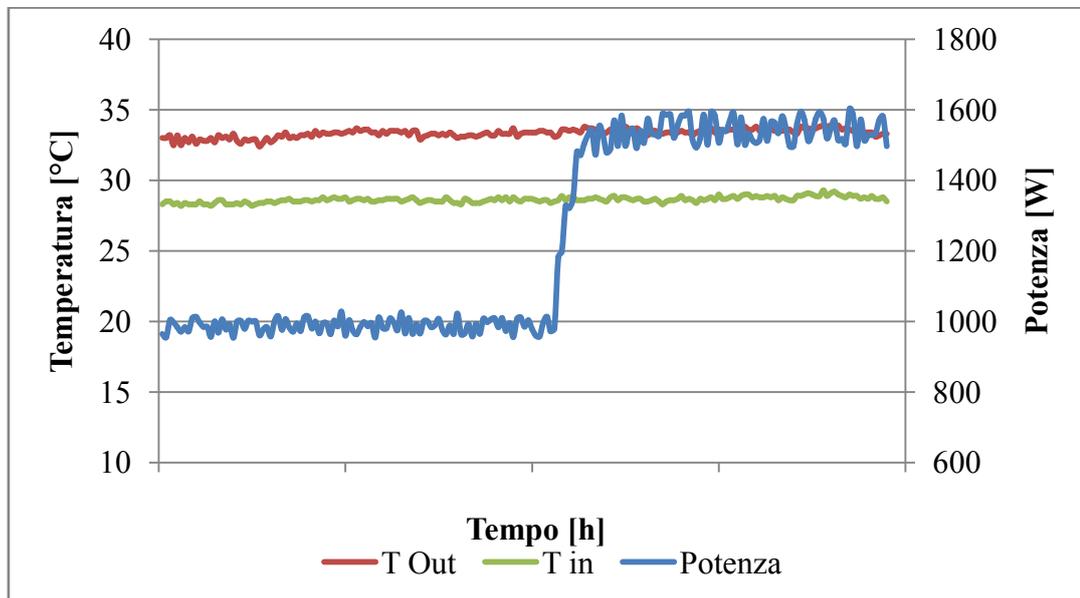


Grafico 48 - Andamento temperature acqua con carico variabile da 1.000 W a 1.500 W

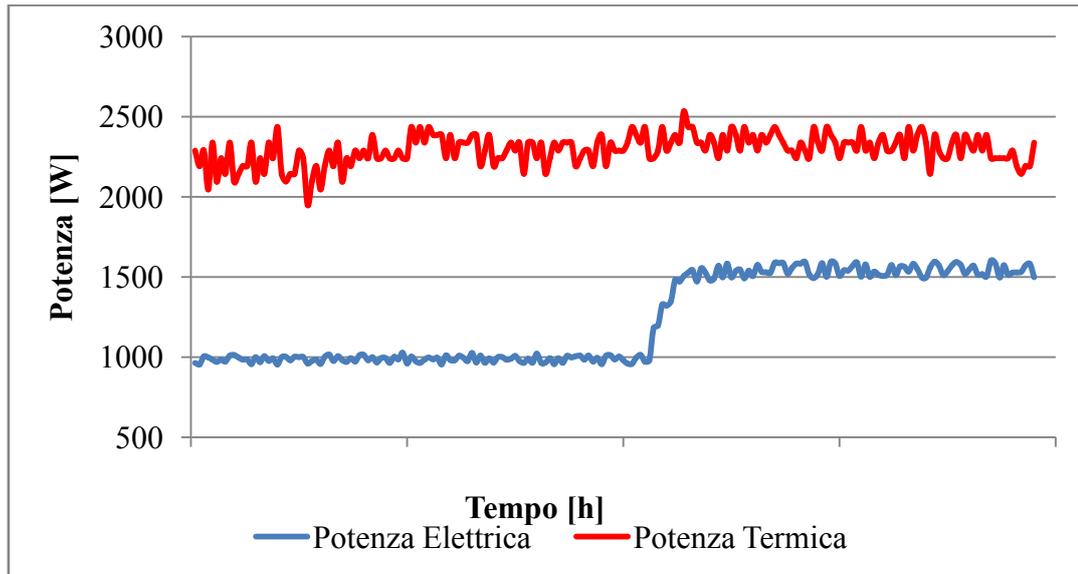


Grafico 49 - Potenza termica con carico variabile da 1.000 W a 1.500 W

La potenza termica ottenuta in queste condizioni di carico, si mantiene quasi costante sul valore di 2.300 W, molto vicini ai 2.500 W del Grafico 47, che presenta carichi elettrici molto più grandi.

Noto il valore della potenza termica generata, è possibile valutare il rendimento globale del sistema attraverso la seguente relazione:

$$[39] \quad \eta_{globale} = \frac{\dot{P}_{el} + \dot{Q}}{\dot{m}_{CH_4} \cdot PCI_{CH_4}}$$

Per meglio studiare l'andamento del rendimento globale con la potenza richiesta, di seguito verrà riportato il Grafico 50, che mette a confronto il rendimento elettrico, il rendimento elettrico lordo, introdotti entrambi in precedenza, ed il rendimento globale per le diverse potenze sperimentate.

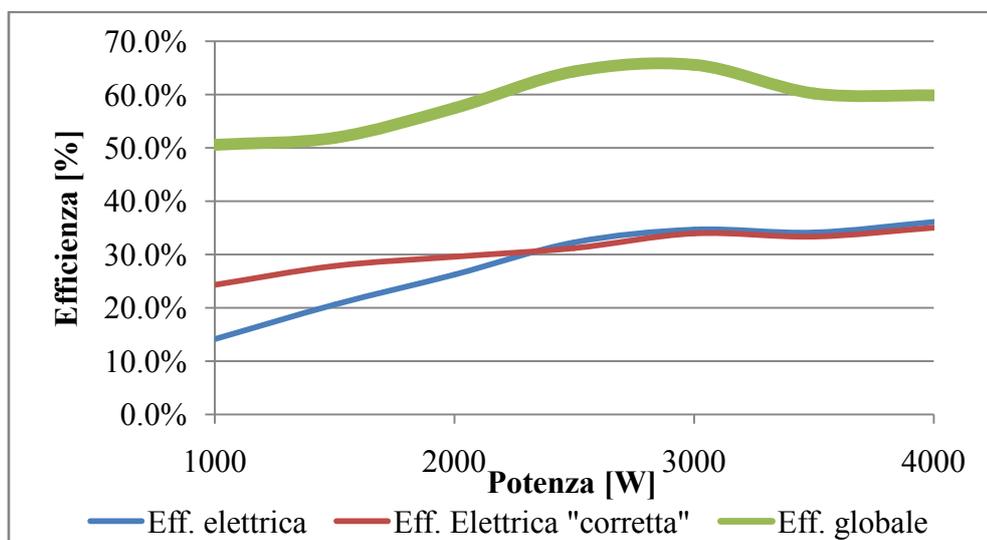


Grafico 50 - Valori efficienza

È possibile notare come la macchina in assetto cogenerativo incrementa l'efficienza in tutte le potenze elettriche fornite. Il rendimento globale massimo è di circa 65%. È possibile riassumere le efficienze nella Tabella 10 che segue:

Carico [W]	Efficienza [%]	Efficienza Lorda [%]	Efficienza Globale [%]
1.000	14.1%	24,3%	50.6%
1.500	20.6%	27,9%	51.9%
2.000	26.2%	29,6%	57.5%
2.500	32.3%	33,2%	64.3%
3.000	34.7%	34,9%	65.6%
3.500	34.1%	34,3%	60.2%
4.000	35.0%	35,0%	59.9%

Tabella 10 - Valori di efficienza della cella SOFC

3.13 Conclusioni

Analizzando i dati sperimentali si sono riscontrati una serie di problemi che sono principalmente di natura termica in presenza di elevate variazioni di richiesta elettrica. Infatti osservando Grafico 25 si nota una caduta di temperatura soprattutto nella parte bassa del modulo, nonostante l'aumento del carico di solo 500 W, mentre in fig. Grafico 34 si nota che un aumento di potenza maggiore e più rapido, richiede una grossa quantità di combustibile, aumentando di conseguenza la portata totale di metano. Ma l'intero flusso è diretto tutto verso l'anodo, mentre il flusso diretto al bruciatore va a zero, causando un grosso squilibrio termico all'interno delle celle (vd. Grafico 35).

A tal proposito è opportuno precisare che alcune sperimentazioni, nelle quali è stato effettuato un incremento di carico di circa 1.500 W, si sono generati squilibri termici all'interno della cella, che hanno avuto come conseguenza uno shut-down di emergenza della macchina. Si è verificato che nel transitorio le temperatura del plenum è scesa di oltre 100 °C, ed inoltre l'aumento di potenza elettrica ha comportato un aumento delle portata di combustibile all'anodo a scapito di quella del bruciatore.

E dunque il combustibile totale aumentando, aumenta la frazione di metano diretta all'anodo, e diminuisce quella diretta al bruciatore, sino ad annullarsi. L'aumento della richiesta e la drastica riduzione dell'apporto termico fornito dal bruciatore, non rendono

stabile il funzionamento della cella che non riesce a fornire l'energia sufficiente per ricoprire il carico richiesto.

Tale problematica risulterebbe riconducibile alla non perfetta regolazione del sistema di controllo dei flussi. A tale proposito è in fase di realizzazione un sistema di misura maggiormente preciso, al fine di individuare in maniera più accurata i flussi in esame.

Ulteriore problematica registrata è la bassa potenza termica ottenibile. Per migliorare tale quantità occorrerebbe effettuare modifiche migliorative degli scambiatori. Valutando in generale le prove, si è visto che l'unità cogenerativa oggetto di studio è in grado di erogare una potenza elettrica massima di $4,5 \text{ kW}_{el}$ e circa $2,5 \text{ kW}_t$ mostrando elevati rendimenti globali (55-65 %).

I tempi di avviamento di circa 2,5 ore sono minori rispetto alle altre tecnologie di celle a combustibile ad alta temperatura, ma sono tempi molto elevati se confrontati con le tecnologie affermate delle microturbine o motori alternativi.

La compattezza dell'impianto è dovuta essenzialmente alla soluzione di adottare un processo di ossidazione parziale consentendo una elevata semplicità impiantistica; un ulteriore vantaggio è l'assoluta silenziosità del modulo durante il funzionamento.

3.14 Bibliografia

- Barrera, R., *Performance and life-time test on a 5 kW SOFC system for distributed cogeneration*, in *2nd World Congress of Young Scientist on Hydrogen Energy System*.
- Besette, N., *Acumentrics Technical Progress Report for DOE*. 2005.
- Larminie, J. and A. Dicks, eds. *Fuel cell system explained*. 2004, John Wiley & sons LTD.
- Singhal, S.C. and K. Kendall, *High temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Application*. 2003, Oxford, UK: Elsevier.

4 Analisi numeriche di sistemi poligenerativi con celle a combustibile

4.1 Poligenerazione

La poligenerazione può essere definita come la produzione combinata di due o più sistemi energetici, che cercano di sfruttare il massimo potenziale termodinamico delle risorse consumate, dunque si pone l'obiettivo di massimizzare l'efficienza. In Figura 47 viene mostrato uno schema generico di sistemi di poligenerazione, che sono sempre identificati come sistemi multi-prodotto, il cui principale obiettivo è ridurre al minimo la generazione di residui. Alcuni esempi tipici di poligenerazione sono i sistemi di cogenerazione, sistemi di trigenerazione, cogenerazione con impianti di desalinizzazione o fabbriche di canna da zucchero.

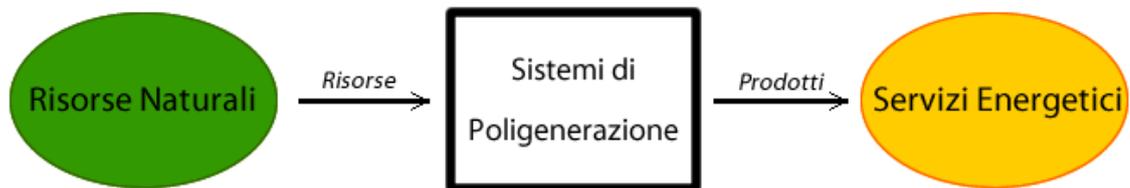


Figura 47 - Schema generico sistemi poligenerazione

Il processo di integrazione energetica si basa su tecniche di analisi termodinamica ed economica dei singoli componenti e del sistema nel suo insieme, orientandosi al miglioramento della progettazione e produzione, massimizzando l'efficienza delle risorse utilizzate.

All'analisi energetica si affianca una analisi termoeconomica, ovvero la combinazione di una analisi economica e termodinamica, applicando il concetto di costo (una proprietà economica) all'exergia (una proprietà termodinamica). Diversi autori concordano sul fatto che l'exergia è la proprietà termodinamica più adeguata da associare ad funzione costo, in quanto contiene informazioni dalla seconda legge della termodinamica e rappresenta l'energia di qualità.

Il processo di produzione di un sistema energetico complesso può quindi essere analizzato in termini di redditività economica e efficienza rispetto al consumo di risorse. Un'analisi economica in grado di calcolare il costo del combustibile, degli investimenti, della gestione e della manutenzione per l'intero sistema, non fornisce un mezzo per valutare i singoli processi che si svolgono in ogni singolo apparecchio, né come distribuire i costi tra di loro. D'altra parte, la analisi termodinamica calcola l'efficienza dei sottosistemi e individua e quantifica la irreversibilità, ma non può valutare la loro importanza in termini di processo di produzione complessivo. Così, la termoeconomia

valuta il costo delle risorse consumate, i soldi e le irreversibilità del sistema in termini complessivi del processo di produzione.

Questo processo può risolvere i problemi di sistemi energetici complessi che sono difficili da risolvere utilizzando l'analisi convenzionali di energia, basata solo sulla prima legge della termodinamica (bilanci di massa e di energia). Inoltre le tecniche di analisi termoeconomiche possono essere combinate con strumenti di valutazione ambientale, come la valutazione del ciclo di vita (LCA), che fornisce informazioni ambientali con una prospettiva globale.

I sistemi di Poligenerazione sono sistemi complessi che richiedono adeguate ottimizzazioni dei processi energetici coinvolti. L'ottimizzazione implica la ricerca di una soluzione che soddisfi una funzione obiettivo (per esempio, il costo, onere ambientale, efficienza termodinamica).

Un ulteriore impulso per quanto riguarda l'analisi dei sistemi di poligenerazione è data anche dagli studi in materia di generazione distribuita. Sistemi distribuiti poligenerazione in piccola scala, circa 1 MW, presentano alcuni vantaggi quali la promozione dell'efficienza energetica e delle fonti rinnovabili, consente di differenziare gli investimenti su grandi centrali elettriche, con l'ulteriore vantaggio di promuovere l'uso di risorse energetiche locali, riducendo di fatto la dipendenza energetica e aumentando l'affidabilità dei sistemi elettrici.

Di solito, i sistemi di poligenerazione sono classificati in base alle seguenti caratteristiche:

- Tecnologia dei motori;
- Tecnologia dei sistemi di raffrescamento;
- Tecnologia dei dispositivi ausiliari;
- Eventuale fonte di energia rinnovabile.

Quindi sono possibili molteplici layout di sistemi poligenerativi. Nel seguente elaborato ci si è concentrati sulla tecnologia a celle a combustibile combinata con l'utilizzo di energia solare.

Questo tipo di sistema è molto studiato in letteratura, in particolare viene utilizzato un accoppiamento cella fotovoltaica ed elettrolizzatore, tipicamente infatti la produzione di idrogeno, per l'alimentazione delle celle, avviene attraverso l'utilizzo dell'energia solare. Si è scarsamente indagato sulle possibilità di realizzare un sistema nel quale si integrano le celle a combustibile con i collettori solare termici.

In questo elaborato si è sviluppato un modello transitorio per simulare un sistema di poligenerazione in grado di produrre elettricità, energia termica a frigorifera, con alimentazione da solare e gas naturale connesso ad un reformer che alimenta la cella a combustibile PEM.

Il sistema in esame prende in considerazione la combinazione di riscaldamento e raffreddamento solare (Solar Heating and Cooling - SHC), ovvero l'utilizzo di collettori solari a tubi sottovuoto e singoli refrigeratori ad assorbimento, con celle a combustibile PEM in assetto cogenerativo come sistema ausiliario.

Il concetto di base del riscaldamento solare e sistemi di raffreddamento risiede nella possibilità di utilizzare la radiazione solare per provvedere al riscaldamento durante l'inverno e fornire raffreddamento in estate, utilizzando un refrigeratore termoelettrico (ovvero assorbimento, adsorbimento, ecc.). Il Solar heating and cooling è una tecnologia molto promettente, soprattutto in funzionamento estivo, quando la punta massima per il raffreddamento coincide con la massima disponibilità di radiazione solare.

Di solito, l'energia ausiliaria, necessaria in caso di scarso irraggiamento solare, è fornita da sistemi tradizionali (caldaie). Tuttavia, tale configurazione può ridurre notevolmente sia le prestazioni energetiche ed economiche del sistema in esame. In effetti è stato dimostrato che la scelta di un adeguato sistema ausiliario è un punto chiave per lo sviluppo di questa tecnologia.

In particolare, in questo elaborato, il calore ausiliario è fornito da una cella a combustibile PEM in assetto cogenerativo, l'energia elettrica prodotta sarà poi utilizzata dall'utente o immessa nella rete elettrica.

Il layout del sistema considerato è stato sviluppato in modo dinamico e simulato in ambiente TRNSYS. Il modello permette di calcolare i flussi di energia in funzione del tempo e delle temperature di alcuni punti chiave del sistema. Nel modello è stato sviluppato anche un componente che consente di valutare le prestazioni energetiche e di calcolare i parametri di performance economica del sistema.

4.2 Layout del sistema

Il layout del sistema considerato in questo lavoro si basa sulla combinazione di tecnologie di solar cooling e celle a combustibile. Il sistema così strutturato consente la

produzione di energia elettrica, riscaldamento o raffreddamento, e acqua calda sanitaria per tutto l'anno, in base alla domanda degli utenti.

La tecnologia del solar cooling è basata sull'accoppiamento di collettori solari a tubi sottovuoto con un refrigeratore ad assorbimento monostadio con una miscela di bromuro di litio. Tradizionalmente l'energia ausiliaria, da fornire in caso di scarso irraggiamento solare, è ottenuta da caldaie a gas. Tuttavia, come precedentemente indicato, l'utilizzo di ausiliari con bassa efficienza, riduce di fatto le prestazioni del sistema. Pertanto, al fine di massimizzarle, in questo elaborato il calore ausiliario è fornito da una cella a combustibile in assetto cogenerativo. In particolare è stata presa in considerazione una cella a combustibile PEM essendo le temperature di esercizio compatibili con quelle di funzionamento tipiche di un collettore solare evacuato e refrigeratore ad assorbimento monostadio, ed inoltre una delle più mature tecnologie di Fuel Cell in commercio.

Al fine di massimizzare l'utilizzo termico della cella a combustibile, il campo di collettori solari è stato progettato per soddisfare solo una parte (circa il 30%) del massimo carico di raffreddamento dell'edificio. Infatti, prendere in considerazione un'area di collettori maggiore, il calore fornito dalla cella potrebbe fornire un adeguato supporto al mantenimento delle condizioni di esercizio in periodi di scarsa insolazione.

Il sistema, illustrato schematicamente nella Figura 48, è composto da cinque flussi diversi:

- Acqua collettore solare (SCW);
- Acqua calda (HW);
- Acqua di raffreddamento (CW);
- Acqua calda sanitaria (ACS);
- Acqua refrigerata o riscaldata (CHW).

Il sistema di SHC è costituito dai seguenti componenti principali:

- un campo solare con collettori a tubi sottovuoto (SC);
- un serbatoio di accumulo inerziale acqua (TK1);
- un assorbitore monostadio con miscela LiBr - H₂O (ACH);
- una cella a combustibile PEM (FC);
- una torre di raffreddamento a circuito chiuso (CT), la quale fornisce acqua raffreddata al condensatore di ACH;
- una pompa a portata fissa (P1) per il ciclo HW, che pompa acqua da TK1 a FC o verso ACH o verso l'edificio;

- una pompa a velocità variabile (P2) per il ciclo SCW;
- una pompa a portata fissa (P3) per il ciclo CW;
- una pompa a portata fissa (P4) per il ciclo CHW;
- uno serbatoio inerziale di accumulo dell'acqua refrigerata o calda (TK2);
- un separatore idraulico (HS), che bilancia i flussi tra i circuiti primario e secondario;
- un scambiatore di calore a piastre per la produzione di ACS (HE);
- tubi di collegamento tra l'HS e i ventilconvettori connessi alle differenti zone dell'edificio.

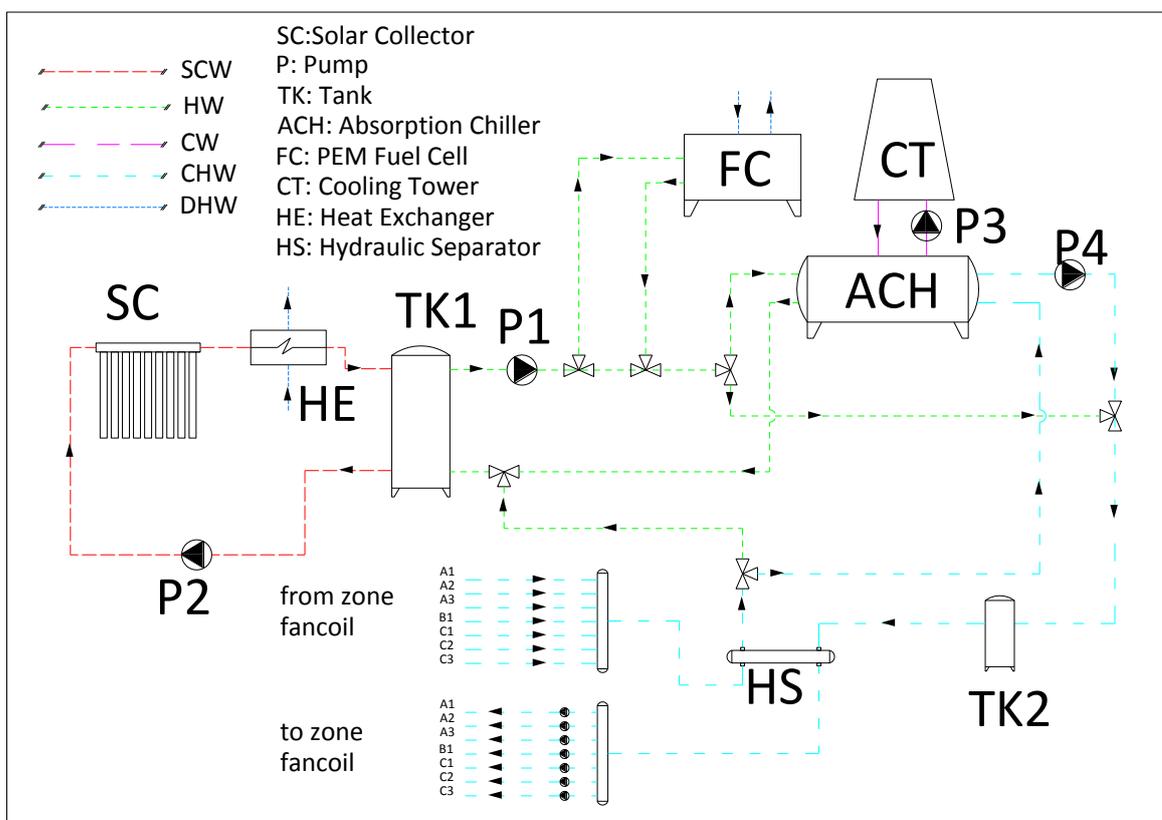


Figura 48 - Schema funzionale del modello prodotto.

È importante notare che la cella a combustibile PEM è dotata di un sistema di controllo molto complesso, che verrà descritto in seguito. Tale sistema di controllo gestisce diverse valvole deviatrici e miscelatrici, al fine di raffreddare la cella e contemporaneamente scaldare l'acqua del circuito HW. Il modello sviluppato in ambiente TRNSYS usato per simulare il sistema include anche diversi componenti aggiuntivi, non visibili in Figura 48, come controller, equations, database meteo, ecc. Nella Tabella 11 sono riportate le grandezze principali del modello in esame:

PARAMETRI	
A _{SC} , area collettori	200 m ²
Inclinazione collettori	30°
Volume serbatoio per area di collettore	54 m ³ /m ²
Volume TK1	10,8 m ³
Volume TK2	2,0 m ³
Portata pompa P4	43,0 10 ³ kh/h
Portata pompa P2	92,1 10 ³ kg/h
Temperatura di set-point in uscita dal SC invernale	50,0 °C
Temperatura di set-point in uscita dal SC estiva	90,0 °C
DHW set-point temp. PEM invernale.	45,0 °C
DHW set-point temp. PEM estiva.	71,5 °C
Potenza nominale AHP	375 kW

Tabella 11 - Parametri modello di simulazione

Il principio di funzionamento di base del sistema solare è relativamente semplice. La radiazione solare incidente sul campo solare aumenta la temperatura dell'acqua uscita fino ad una determinata temperatura di set-point, con conseguente crescita della temperatura dell'acqua nel serbatoio TK1. In caso di richiesta dell'utenza di raffreddamento o riscaldamento di energia non elevato, o in caso di elevato irraggiamento solare, la temperatura del fluido in uscita dal campo solare potrebbe presentare un valore maggiore a quello di set-point. In questo caso il liquido viene raffreddato, sino al valore di set-point fissato, dalla scambiatore di calore HE, che utilizza questa energia supplementare del campo solare per l'acqua calda sanitaria utilizzabile dalle docce installate nell'edificio.

Durante il funzionamento estivo, il fluido caldo che fluisce tramite la pompa P1, dal serbatoio TK1, alimenta l'assorbitore, che produce l'acqua refrigerata (CHW) necessaria per il raffreddamento dell'edificio. Il flusso in uscita dalla torre di raffreddamento fornisce l'acqua fredda necessaria per raffreddare l'assorbitore.

È stata fatta un'ipotesi di funzionamento della cella PEM, ovvero il modulo cogenerativo è considerata funzionante a pieno carico dalle 8:00-18:00, tutto l'anno, tranne la domenica. La cella a combustibile si trova a monte dell'assorbitore e fornisce calore supplementare in caso di scarso irraggiamento solare. Al contrario, quando la temperatura di mandata del serbatoio TK1 è superiore a quella di set-point, la cella a combustibile, tramite uno scambiatore di calore, produce ulteriore acqua calda sanitaria.

Il modello TRNSYS comprende anche una serie di componenti necessari alla simulazione delle strategie di controllo dei componenti e dell'intero sistema. Nel caso particolare, alcuni controllori sono stati utilizzati al fine di gestire le valvole miscelatrici e deviatrici da e verso la PEM, necessarie ad attivare il riscaldamento dell'acqua calda sanitaria o dell'acqua nello scambiatore di calore cogenerativo della cella a combustibile.

L'edificio considerato nello studio è una piccola utenza universitaria, composta da 7 aule (A1, A2, A3, C1, C2 e C3) e uno spazio comune (B1), la cui pianta è visibile in Figura 49.

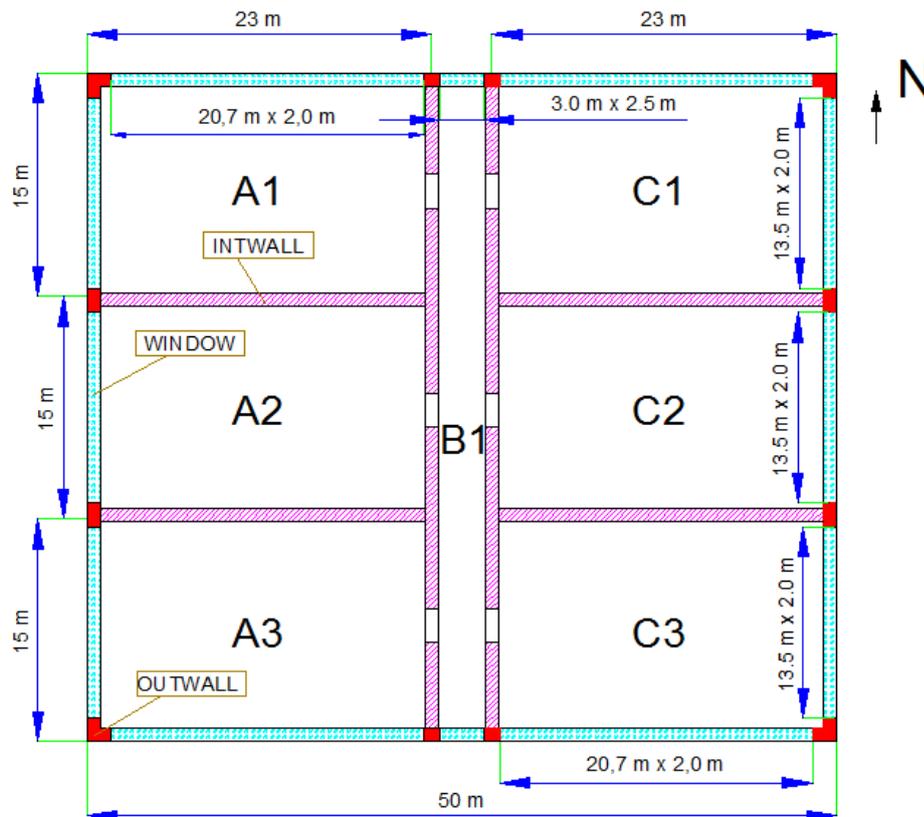


Figura 49 - Planimetria dell'edificio del caso studio

Questo edificio è conforme ai requisiti del D. Lgs. 311/06 in termini di trasmittanze di pareti e finestre, definiti in Tabella 12.

L'edificio è localizzato in Napoli, 1036 Gradi giorno e quindi Zona climatica C. L'edificio è stato realizzato in ambiente TRNSYS, utilizzando l'applicazione TRNBUILD, incluso nel pacchetto TRNSYS. I carichi interni sono indicati in Tabella 13, e sono valori estratti dallo standard italiano indicato dalla norma UNI 10339:

Struttura	U [W/m ² K]	U lim [W/m ² K]
Solaio Contro Terra	0,313	0,490
Solaio Esterno	0,400	0,420
Muri Interni	0,652	0,800
Muri Esterni	0,339	0,400
Infissi	1,574	2,100

Tabella 12 - Valori trasmittanze strutture

Carichi	
Occupazione	0,60 persone/m ²
Illuminazione	10 W/m ²
Apparecchiature	5 W/m ²
Ventilazione Meccanica	3,8 Vol/h
Ventilazione Naturale	0,3 Vol/h
Persone (Sensibile)	130 W/persona - in estate 333 W/persona - in inverno
Persone (Latente)	0,080 kg/h persona - in estate 0,035 kg/h persona - in inverno

Tabella 13 - Valore dei carichi interni considerati

Infine, annesso a questo centro universitario è presente un centro fitness. In questo modo, l'acqua calda sanitaria prodotta dal sistema può essere fornita alle docce tutti i giorni dell'anno. La domanda di carico elettrico è stata simulata sulla base di una curva di durata di carico sperimentale, misurata per un edificio simile già esistente e mostrato in Grafico 51.

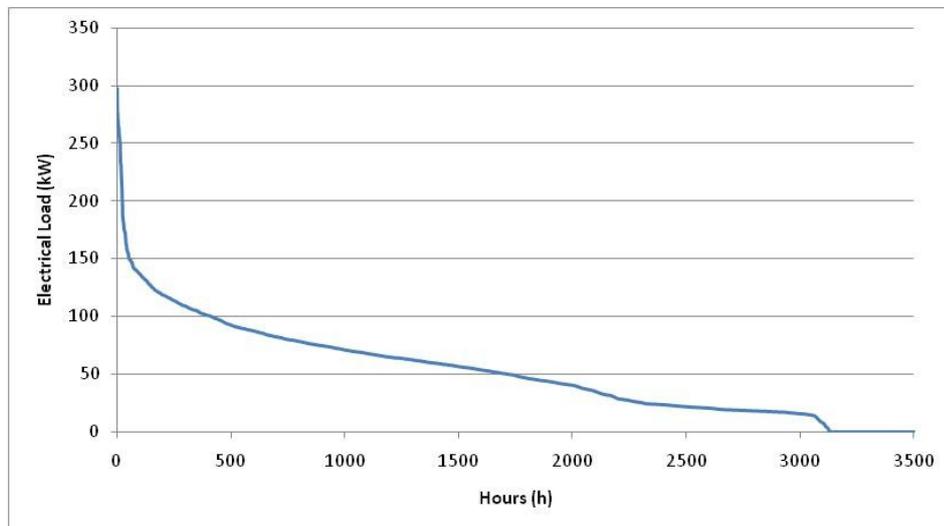


Grafico 51 - Curva di carico elettrico

Si noti che questo grafico è il risultato della domanda elettrica dovuta soltanto alle attrezzature e luci.

Di inverno la temperatura di set-point dei locali è stabilita dalla legge italiana a 20°C, mentre la temperatura estiva di set-point non è regolata dalla legge ed è stata arbitrariamente fissata a 26°C. Secondo la legge italiana, il sistema di riscaldamento può essere attivo dal 15 novembre al 31 marzo. Per quanto riguarda l'estate, il periodo di funzionamento non è fissato dalla legge, ed è stato ipotizzato un intervallo compreso tra il 1° Maggio e il 21 ottobre. L'edificio è stato considerato occupato tutto l'anno, dal Lunedì al Sabato, dalle ore 8:00 alle 18:00.

4.3 Descrizione del modello

Nella descrizione del modello è opportuno ricordare che gran parte dei componenti (type) utilizzati, sono componenti già presente nelle librerie TRNSYS, ovvero i collettori, le pompe, i serbatoi e i chiller . Alcuni componenti invece sono stati creati ex novo, quali il separatore idraulico, la cella PEM, i ventilconvettori e calcolatrici di risparmio energetico ed economico. Di seguito saranno descritti tutti i modelli utilizzati, con una maggiore scala di dettaglio per i modelli della cella PEM e di calcolo del risparmio economico ed energetico.

4.3.1 Componenti TRNSYS built-in

Collettori solari a tubi sottovuoto (SC): Il modello dei collettori è basato sul Type 71, incluso nel pacchetto TRNSYS. Qui, il rendimento termico dei collettori è calcolato utilizzando l'equazione Hottel-Whillier-Bliss:

$$[40] \quad \eta_{SC} = a_0 - a_1 \frac{(t_{in,SC} - t_{amb})}{I_T} - a_2 \frac{(t_{in,SC} - t_{amb})^2}{I_T}$$

Dove con a_0 , a_1 e a_2 sono dei fattori correttivi che tengono conto della nuvolosità, incidenza e altri fattori legati a dati metereologici, I_T è la radiazione totale espressa in W/m^2 . Il campo solare realizzato è inoltre connesso ad un controller a feedback per la gestione di una pompa a portata variabile, al fine di raggiungere la temperatura di set-point desiderata del flusso in uscita dai collettori.

Pompe (P): La pompa a portata variabile, P2, è modellato con il Type 110. Le 10 pompe a velocità fissa (pompe P1, P3, P4 e nelle 7 zone) sono simulate usando il Type

3. I loro modelli di simulazione si basano sul bilancio di massa e di energia. La portata per la pompa P4 è legata ai carichi di riscaldamento e raffreddamento degli edifici, la portata nominale per la pompa P2 è proporzionale all'area della superficie di collettori installati, il flusso della pompa P1 dipende dal coefficiente di prestazione nominale del refrigeratore ad assorbimento. La stessa procedura è stata attuata per impostare la portata d'acqua della torre di raffreddamento (pompa P3), necessaria a dissipare il calore prodotto dai processi di condensazione e assorbimento.

I serbatoi di stoccaggio (TK): Il sistema modellato prevede due serbatoi di stoccaggio, entrambi a stratificazione termica. Il primo serbatoio (TK1, simulato con Type 4) è utilizzato nel ciclo solare, il secondo (TK2, modellato in base al Type 60) è utilizzato nel ciclo CHW per immagazzinare l'acqua fredda o calda, rispettivamente in estate e in inverno. I loro modelli sono basati sul presupposto che i serbatoi possono essere suddivisi in N sotto volumi. I serbatoi sono inoltre dotati di una valvola di sicurezza, al fine di mitigare eventuali effetti di ebollizione. Il volume del serbatoio TK1 è fissato sulla base del valore selezionato per l'area della superficie di collettori, moltiplicata per un parametro di volume unitario del serbatoio.

$$[41] \quad V_{TK1} = \frac{v_{TK1} A_{SC}}{1000}$$

Il volume del serbatoio TK2 è scelto sulla base del valore del picco di carico di raffreddamento dell'edificio.

Assorbitore (ACH): è di tipo monostadio ad acqua calda e bromuro di litio. Il componente è simulato dal TRNSYS con il Type 107, che utilizza una "performance map", ovvero una mappa delle prestazioni normalizzata. In questo elaborato, i dati relativi alle prestazioni offerte da TRNSYS, sono state modificate al fine di conformarsi con il comportamento di un tipico assorbitore monostadio a bromuro di litio da 375 kW. La mappa delle prestazioni è numericamente espressa in funzione delle temperature dell'acqua in ingresso e in uscita dello stesso.

Torre di raffreddamento (CT): È stato utilizzato un Type 510 (closed circuit cooling tower). Il fluido di lavoro (CW) scorre in un circuito che è fisicamente separato dall'acqua di processo. Il codice di simulazione TRNSYS è basato sul modello proposto da Zweifel che corrisponde alla mappa delle prestazioni, come visto in precedenza, che si basa su una vasta gamma di condizioni operative (portata acqua, portata aria, potenza, ecc...)

Scambiatore di calore (HE): Come già detto, l'acqua calda sanitaria è in parte ottenuta grazie ad uno scambiatore di calore a piastre compatto. Esso è connesso ad un controller che permette la produzione di ACS solo quando la temperatura di uscita dai collettori supera il valore di set-point prefissato. Lo scambiatore è dotato di un deviatore di flusso posto a monte del tubo di acqua calda sanitaria, un condotto di by-pass e un mixer a valle della presa di acqua calda sanitaria. Il deviatore e il mixer sono gestiti dal sistema di controllo. Il modello di questo scambiatore di calore è stato sviluppato dagli autori utilizzando una versione modificata del metodo ε -NTU.

Pipe (Tubazioni): Ogni zona è idraulicamente collegato al sistema di alimentazione, con una mandata e un ritorno. Questo componente è simulato sulla base di un modello non stazionario in funzione di bilanci di massa e di energia (Type 31).

Building: L'edificio considerato in questo elaborato è stato realizzato utilizzando il software TRNBUILD, che fornisce una simulazione molto dettagliata e attendibile del comportamento termo-igrometrico dell'edificio. L'edificio è simulato per mezzo di un modello di equilibrio non-geometrico ed ogni zona è studiata con un approccio mono nodale. Le pareti sono modellate in base alla funzione di trasferimento proposte da Mitialas e Arsenault. Le finestre sono considerati come una parete esterna senza massa termica, con caratteristiche termiche ed ottiche dettagliate. Tali parametri sono ottenuti con Windows 4.1, sviluppato dai Lawrence Berkeley Laboratory negli Stati Uniti. Infine, il modello dell'edificio consente di fissare i valori di infiltrazioni, ventilazione e carichi interni.

4.3.2 Componenti creati ad hoc

Separatore idraulico: Questo dispositivo consente di equilibrare le portate tra i cicli primari e secondari del sistema. Infatti, la portata del ciclo secondario può variare notevolmente durante la giornata, in base alla richiesta di riscaldamento o raffreddamento delle diverse zone termiche. Per tale dispositivo, è stato introdotto un nuovo modello TRNSYS, ed è regolato da semplici bilanci di energia e di massa.

Fan-coil (funzionamento invernale ed estiva): Ogni zona è dotata di un circuito a 2-tubi, uno di andata, per la fornitura di acqua calda o fredda, ed uno di ritorno. Il fan-coil, sia per le modalità di raffreddamento e riscaldamento è stato simulato, sviluppando un nuovo componente in TRNSYS. In particolare, il data file che regola il funzionamento del fan-coil, considera quattro fattori di correzione, ovvero fattori che sono funzione della portata di fluido, della temperatura del fluido, la temperatura dell'aria e a bulbo

umido e la portata d'aria. In realtà, la biblioteca dei componenti TRNSYS attuale non presenta un modello di fan-coil, basato su dati dei costruttori, che possa operare sia in modalità di raffreddamento che riscaldamento.

Cella a combustibile PEM: La cella PEM oggetto dello studio, è dotata di un reformer esterno, comprendenti lo steam reformer e lo shift reactors, che consente la conversione di metano in idrogeno, utilizzato quindi per produrre sia elettricità che calore. In questo lavoro è stata considerata una cella a combustibile PEM da 360 kW_e, sulla base dei dati delle prestazioni del sistema Ballard PB2, riassunti in Tabella 14.

Parametri	
Potenza Elettrica	360 kW
Potenza Termica	305 kW
Efficienza Elettrica	34 %
Efficienza Termica	42 %
Temperatura degli Stack	80 °C
Numero di Celle	100
Corrente di Cella	5000 A
Numero di Stack	1
Area PEM	1.0000 cm ²
Spessore MEA	0.010 cm
Spessore PEM	0.250 cm

Tabella 14 - Parametri Cella PEM

L'elettrochimica e il modello termodinamico della PEM in esame, si basa sul modello elaborato da Mann et al. che adotta entrambe le equazioni deterministiche ed empiriche per il calcolo della tensione di cella di Nernst, le tensioni ohmiche, di attivazione e le sovratensioni per concentrazione (sia anodiche e catodiche). Il modello è flessibile in quanto può essere facilmente adottato per diverse configurazioni di PEM. Le equazioni sono state convalidate utilizzando dati sperimentali di diverse celle a combustibile PEM. Tuttavia, il modello di Mann non implementa gli scambiatori di calore cogenerativo della cella a combustibile adottati in questa trattazione. Pertanto, il modello originale di Mann qui è stato di conseguenza modificato in modo da simulare un assetto cogenerativo della cella.

Il modello calcola la tensione effettiva della cella come la differenza tra la tensione di Nernst a circuito aperto, le tensioni ohmiche, di attivazione e le sovratensioni per concentrazione.

$$[42] \quad V_{cell} = E_{Nernst} + \eta_{act} + \eta_{ohmic} + \eta_{conc}$$

Nel caso delle celle a combustibile PEM, operanti a medio-bassa densità di corrente, la sovratensione di concentrazione può essere trascurata. Per quanto riguarda il potenziale di Nernst, potrebbe essere calcolato utilizzando calcoli termodinamici. Tuttavia, questa procedura è molto onerosa dal punto di vista computazionale. Pertanto, al fine di migliorare la velocità di calcolo, il potenziale di Nernst è stato calcolato utilizzando la seguente correlazione:

$$[43] \quad E_{Nernst} = 1.229 - 8.5 \cdot 10^{-4} (T - 298.15) + 4.308 \cdot 10^{-5} T (\ln p_{H_2}^* + 0.50 \ln p_{O_2}^*)$$

Dove le p^* sono le pressioni parziali dell' H_2O prima e dell' O_2 poi.

La sovratensione di attivazione deve essere rigorosamente calcolata utilizzando l'equazione di Butler-Volmer. Tuttavia, questa equazione può essere valutata solo in modo implicito, che non è una procedura compatibile con i tempi di calcolo necessari per una simulazione dinamica. Pertanto, la procedura esplicita proposta da Mann è molto più adatta per gli scopi di questo elaborato. Mann ha mostrato che la sovratensione di attivazione può essere approssimata grazie ad una delle seguenti equazioni semplici come la [44], nella quale i quattro coefficienti ξ si possono trovare attraverso semplici esperimenti sulle celle a combustibile.

$$[44] \quad \eta_{act} = \xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 T \ln(c_{O_2}^*) + \xi_4 T \ln(i)$$

Dove con c^* è indicato la concentrazione, in questo caso dell' O_2 , e con i la densità di corrente.

Infine, la tensione ohmica è stato calcolato utilizzando il seguente approccio semi-empirico.

$$[45] \quad \eta_{Ohmic} = -i(R^{elettronica} + R^{Protonica})$$

Dove con R sono indicate le resistenze. In particolare la resistenza elettronica può essere considerata costante e può essere determinata sperimentalmente. La resistenza protonica dipende da diversi parametri, come descritto nella [46] che segue:

$$[46] \quad R^{Proton} = \frac{181.6 \left[1 + 0.03 \frac{i}{A} + 0.062 \left(\frac{T}{303} \right)^2 + \left(\frac{i}{A} \right)^{2.5} \right] l}{\left[\lambda - 0.634 - 3 \frac{i}{A} \right] e^{\left(4.18 \left(\frac{T-303}{T} \right) \right) \frac{l}{A}}}$$

Le pressioni parziali di ossigeno e di idrogeno e nelle tre fasi, può essere calcolata utilizzando le equazioni empiriche [47] e [48].

$$[47] \quad p_{H_2} = p_{H_2} e^{\left(\frac{1.653i}{T_{PEM}^{1.334}} \right)} - 0.50 p_{H_2O_{sat}}$$

$$[48] \quad p_{O_2} = p_{air,in} (1 - x_{H_2O_{sat}} - x_{N_2})$$

Le portate consumate di idrogeno ed ossigeno in ingresso sono calcolate da semplici equilibri stechiometrici.

Il modello permette anche di calcolare: il calore generato dalla reazione e le perdite dovute all'evaporazione dell'acqua a lato del catodico. Le perdite di calore verso l'ambiente sono calcolate dalla [49].

$$[49] \quad \dot{Q}_{loss,FC} = \frac{T_{FC} - T_{amb}}{R_t}$$

Infine, il bilancio energetico può essere scritto come segue:

$$[50] \quad C_t \frac{\partial T_{FC}}{\partial \vartheta} = \dot{Q}_{gen} - \dot{Q}_{loss} - \dot{Q}_{cool} - \dot{Q}_{evap}$$

La potenza di raffreddamento è fornita dagli scambiatori di calore cogenerativo inclusi nella cella, che sono stati simulati utilizzando il noto metodo ϵ -NTU. In realtà, lo stack è dotato di uno scambiatore di calore interno in cui scorre l'acqua necessaria per raffreddare la membrana. Tuttavia, dal punto di vista del sistema, lo scopo principale dello scambiatore di calore cogenerativo è quello di riscaldare il flusso in uscita verso il serbatoio TK1, fino alla temperatura desiderata di set-point.

Come sopra accennato, la PEM funziona sempre a pieno carico. Pertanto, fatta eccezione per l'avvio e di periodi di arresto, l'energia elettrica prodotta e la richiesta di potenza di raffreddamento sono costanti. Tuttavia, la potenza di raffreddamento, che dovrebbe essere fornita dall'HW, è estremamente variabile in funzione della radiazione solare incidente sul campo solare. Quindi è stata implementata una strategia di controllo complessa, basata sull'uso di diversi diverter e mixer, al fine di ottenere simultaneamente cogenerazione di calore dalla PEM e raffreddamento. In particolare, la portata HW che entra nel sottosistema PEM è costante, dal momento che la pompa P1 è una pompa a velocità fissa. D'altra parte, la temperatura di questo flusso varia continuamente in funzione della radiazione solare. Pertanto un controller misura la temperatura del flusso in uscita da P1 ed un altro la temperatura del flusso di uscita della cella. Questo controller gestisce un diverter posto a monte della PEM. In quest'ultimo, una parte del flusso proveniente dall'HW è finalmente aggirato per raggiungere la desiderata temperatura di funzionamento della cella a combustibile.

Tuttavia, può accadere che questo flusso è completamente bypassato dal controller connesso all'HW quando non è necessario raffreddare la cella. In questo caso, un'altra

valvola aprendosi fa in modo che dell'acqua fredda provenga dalla rete idrica, ottenendo di fatto acqua calda utilizzabile a scopi sanitari. I valori delle temperature corrispondenti a un completo by-pass del ciclo HW sono stati calcolati mediante bilanci energetici e di massa.

I calcoli sono stati effettuati ipotizzando che la PEM operi a circa 80°C e la temperatura massima del flusso in uscita degli scambiatori di calore cogenerativo è di 75°C. Questi dati sono stati presi dalle schede Ballard. I valori di set point calcolati per tutte le temperature sono riportati nella Tabella 11 descritta in precedenza, in cui è possibile notare che l'acqua calda sanitaria entra nello scambiatore di calore cogenerativo del PEM quando la temperatura di ingresso nell'HW è di 45°C o 71,5°C, rispettivamente nelle stagioni invernali ed estive.

Il consumo globale di energia: L'analisi energetica dei sistemi richiede il calcolo delle energie non rinnovabili primarie necessarie. Dopodiché si effettua il confronto tra i sistemi in modo da determinare il risparmio di energia primaria del sistema di poligenerazione rispetto ad un tradizionale sistema HVAC assunto come riferimento (RS).

A questo scopo, è importante sottolineare che anche un sistema di riferimento è stato implementato e simulato in TRNSYS, utilizzando ovviamente lo stesso edificio e gli stessi carichi. Nel caso studio, l'impianto tradizionale è stato progettato come un impianto aria-acqua con pompa di calore elettrica motorizzata (EHPRS), funzionante sia in raffrescamento che in riscaldamento. Il sistema di riferimento include anche una caldaia gas, per produzione di ACS. Questo sistema è comunemente considerato il sistema HVAC di riferimento per i climi mediterranei, dal momento che è largamente più efficiente combinazione per un clima continentale.

L'energia primaria consumata dal sistema di riferimento è principalmente dovuto alla energia elettrica consumata dall'edificio (luci e attrezzature), quello utilizzato per la EHP e per le pompe dei cicli delle acque primarie e secondarie. Si noti inoltre che un confronto corretto di energia tra i due sistemi di indagine devono essere effettuate considerando la stessa quantità di energia prodotta dal sistema. In questo caso, il sistema di riferimento produce una quantità inferiore di energia rispetto al sistema poligenerazione. In effetti, sebbene i due sistemi forniscano all'utenza la stessa quantità di riscaldamento e il raffreddamento ed energia elettrica (luci e attrezzature), il sistema di poligenerazione produce una quantità di acqua calda sanitaria e di energia elettrica in eccesso, che potrà essere venduta alla rete. Pertanto, al fine di effettuare un corretto

confronto energetico, si presume che il sistema di riferimento presenti una aliquota aggiuntiva per la produzione di energia in modo da avere la stessa quantità di acqua calda sanitaria prodotta dal sistema di poligenerazione, e la stessa energia elettrica prodotta da il PEM e venduta alla rete ($E_{el,+}$).

Pertanto, considerando la somma di tutte le componenti, l'energia primaria del sistema di riferimento è il seguente:

$$[51] \quad PE_{RS} = \frac{1}{\eta_{el,t}} \sum_i \left(\frac{Q_{c,i}}{COP_{EHP,RS,i}} + \frac{Q_{h,i}}{COP_{EHP,RS,i}} + E_{aux,RS,i} + E_{el,b,i} + E_{el,+,i} \right) + \sum_i \frac{Q_{DHW,i}}{\eta_{b,i}}$$

Avendo indicato con:

E_{aux}	Energia elettrica per gli ausiliari [kWh]
$E_{el,b}$	Energia elettrica per le utenze [kWh]
$E_{el,+}$	Energia elettrica venduta alla rete [kWh]
Q_c	Energia per raffrescamento [kWh]
Q_h	Energia per riscaldamento [kWh]
Q_{DHW}	Energia per produzione ACS [kWh]
$\eta_{el,t}$	Rendimento energetica nazionale di riferimento
η_b	Rendimento caldaia

L'energia primaria richiesta dal sistema poligenerazione, in termini di fonti non rinnovabili, è legata solamente al volume annuo di gas naturale (V_{NG}) consumato dalla cella a combustibile e il combustibile fossile consumato dalla centrale termoelettrica, avente rendimento di riferimento pari a 0,461 per fornire l'eventuale energia elettrica ausiliaria ($E_{el,-,i}$) richiesta dalla utenza e non fornita dalla PEM. Pertanto l'energia primaria è poligenerazione:

$$[52] \quad PE_{poly} = V_{NG} LHV + \frac{E_{el,-,i}}{\eta_{el,t}}$$

Inoltre il modello sviluppato include un type che consente la lettura di file esterni che determinano la domanda di energia elettrica ($E_{el,b}$), dovuta alle attrezzature e alle luce, per step temporale. Contemporaneamente, il modello calcola anche la quantità di energia elettrica prodotta dalla cella a combustibile ($E_{el,PEM}$) e quella consumata dai dispositivi ausiliari (pompe, ventilatori, etc) compresi nel sistema (E_{aux}). Così, per ogni step temporale, il modello esegue il seguente algoritmo semplice.

$$\begin{aligned}
 & \text{if } E_{el,PEM} > E_{aux} + E_{el,b} \\
 & E_{el,+} = E_{el,PEM} - (E_{aux} + E_{el,b}) \\
 & E_{el,-} = 0 \\
 [53] \quad & \text{elseif } E_{el,PEM} > E_{aux} + E_{el,b} \\
 & E_{el,+} = 0 \\
 & E_{el,-} = (E_{aux} + E_{el,b}) - E_{el,PEM}
 \end{aligned}$$

Infine, il risparmio energetico complessivo è calcolato utilizzando il parametro di risparmio di energia primaria (Primary Energy Saving):

$$[54] \quad PES = \frac{PE_{RS} - PE_{polygeneration}}{PE_{RS}}$$

Modello economico: È stato implementato nello strumento di simulazione anche un modello dettagliato dei costi. Vengono calcolati sia i costi fissi di realizzazione, che quelli variabili di gestione. I costi operativi sono legati esclusivamente ai consumi di energia elettrica e gas, mentre i costi di manutenzione sono stati trascurati.

La componente dei costi capitale (J_i) è stata riportati su base annua per mezzo di un fattore di annualità (AF), dipendente della durata prevista del sistema e da tasso di sconto applicabile. Così, il costo totale (di possesso ed esercizio) della poligenerazione è stato espresso come:

$$[55] \quad C_{tot} = \frac{\sum J_i}{AF} + C_{op}$$

Il costo di gestione, C_{op} , è principalmente dovuto solo al consumo del gas naturale necessarie per la alimentazione della cella a combustibile PEM.

I costi operativi sono calcolati tenendo conto della misura dei costi elettrici netti. In effetti, in questo calcolo il modello prende in considerazione l'eventuale acquisto o vendita in rete. In realtà, secondo l'algoritmo indicato in [53], il modello quantifica per ogni passo di tempo il valore finale di energia acquistata o venduta. Poi, un altro algoritmo valuta quali sono i costi effettivi e i prezzi, considerando la variabilità della tariffa nel tempo.

Pertanto, il modello è in grado di valutare il valore economico dell'energia elettrica venduta o acquistata tenendo conto dei periodi in cui si acquista questa energia oppure viene venduta:

$$[56] \quad C_{op} = \sum_i (V_{NG,i} C_{NG} - E_{el,+,i} p_{EE,i} + E_{el,-,i} C_{EE,i})$$

Si noti che in Italia, i costi elettrici sono dipendenti dal tempo in funzione della ora del giorno. In particolare, sono stabilita tre diverse fasce, F1, F2, F3, corrispondenti rispettivamente ad un periodo di alta, media e bassa domanda di energia elettrica. In genere, la F1 si verifica durante i giorni feriali, dalle 8:00 alle 18:00, F2 vale per il Sabato e in tarda serata, F3 vale per le Domeniche e nelle notti.

I costi di acquisto nelle tre fasce in questione sono rispettivamente di 0,13 €/kWh, 0,10 €/kWh e 0,056 €/kWh. I prezzi di vendita invece nelle tre fasce in questione sono rispettivamente 0,09134 €/kWh, 0,070 €/kWh e 0,049 €/kWh.

I costi di investimento sono stati stimati attraverso la definizione di una funzione di costo per ogni componente. Il costo della PEM è stato stimato in 1.500 €/kW.

Per quanto riguarda il sistema di riferimento, i suoi costi di esercizio sono dovuti all'elettricità (per la EHP e ausiliari e per le luci e attrezzature dell'edificio) e al gas naturale (per la caldaia). Pertanto, il costo annuale di funzionamento del sistema di riferimento è il seguente:

$$[57] \quad C_{op,RS} = \sum_i \left[(E_{el,aux,EHP,RS,i} + E_{el,EHP,RS,i} + E_{el,b,i}) c_{EE,i} \right] + \sum_i \left(\frac{Q_{DHW,i} c_{NG,i}}{LHV \eta_{b,i}} \right)$$

Infine, i risultati economici del sistema SHC possono essere calcolati utilizzando il Simple Pay Back Period (SPB) con e senza contributi pubblici. In particolare, un possibile finanziamento pubblico, attualmente adottato per il sistema solare in Italia, consiste in un finanziamento del 55% dei costi di investimento per il SC e l'ACH. In caso di incentivazione il Simple Pay Back periodo è indicato come SPB2.

4.4 Risultati

Le simulazioni sono state effettuate in base ai parametri precedentemente indicati nella Tabella 11. È opportuno precisare che le dimensioni del campo solare sono state dimensionate in maniera tale da ricoprire il 30% del fabbisogno di raffrescamento globale dell'edificio. Tale scelta è stata effettuata al fine di massimizzare l'utilizzo della cella PEM sia in riscaldamento che raffrescamento.

Lo strumento di simulazione TRNSYS consente di calcolare i parametri energetici ed economici, con diversi orizzonti temporali. Nel seguente elaborato sono state effettuate valutazioni su base annuale, al fine di determinare le prestazioni complessive del sistema. Inoltre, sono state effettuate alcune misurazioni di tipo mensile, settimanale e giornaliero al fine di valutare le variazioni dei parametri nel corso dell'anno. Inoltre il

software fornisce graficamente il valore delle temperature e dei flussi di calore, per ogni istante di simulazione considerato.

I risultati energetici ed economici annuali sono riassunti nella Tabella 15 che segue.

Parametri	Unità	
Fabbisogno Riscaldamento - Q_h	kWh	$2,04 \cdot 10^4$
Fabbisogno Raffrescamento - Q_c	kWh	$1,78 \cdot 10^5$
Fabbisogno energia elettrica - $E_{el,+i}$	kWh	$7,67 \cdot 10^5$
Energia elettrica da PEM - $E_{el,PEM}$	kWh	$9,56 \cdot 10^5$
Energia Termica da PEM - $Q_{t,PEM}$	kWh	$1,18 \cdot 10^6$
Energia per ACS da Solare - $Q_{DHW,SC}$	kWh	$6,97 \cdot 10^4$
Energia per ACS da PEM - $Q_{DHW,PEM}$	kWh	$9,83 \cdot 10^5$
Energia Termica da Ausiliario - Q_{aux}	kWh	$1,64 \cdot 10^4$
Energia Termica da Solare - Q_{SC}	kWh	$1,64 \cdot 10^5$
Consumo Gas Naturale - V_{NG}	Sm ³	$2,97 \cdot 10^5$
Energia Primaria sistema poligen. - PE	kWh	$2,87 \cdot 10^6$
Energia Primaria sistema di rif. - PE_{RS}	kWh	$3,52 \cdot 10^6$
Simple Pay Back - SPB	anni	12,9
SPB con incentivo del 55% - SPB2	anni	10,3
Discounted Pay Back - DPB	anni	14,8
DBP con incentivo del 55% - DPB2	anni	21,2
Guadagno vendita EE in eccesso prodotta da PEM	€	71213
Investimento iniziale - I_0	€	1073352
Costi operativi sistema di rif. - $C_{op,RS}$	€	110929
Costi operativi sistema poligen. - C_{op}	€	34210

Tabella 15 - Risultati Annuali

Dalla tabella precedente è possibile verificare come l'edificio in esame è dominato da carichi interni, determinando un riscaldamento invernale di molto inferiore a quello di raffrescamento. Ciò è dovuto alla combinazione dei suddetti carichi interni e dall'isolamento della parete.

Inoltre sulla base della curva di durata visualizzato nel Grafico 51 e utilizzando i risultati della simulazione del sistema di riferimento, è dunque possibile analizzare in dettaglio i consumi di energia elettrica dell'edificio. La domanda totale di energia elettrica per i macchinari e le luci è di $1,85 \cdot 10^5$ kWh/anno. Questa energia è principalmente richiesta nella fascia F1 (92,7%), mentre la quantità di questa energia necessaria in fascia F3 è trascurabile (0,11%). Tale differenza è dovuta al fatto che

l'edificio opera principalmente in F1, ovvero durante i giorni lavorativi, e in poca parte in F2, ovvero il sabato.

Gran parte dell'energia elettrica è prelevata per il funzionamento delle apparecchiature di climatizzazione, ed è in genere richiesta in fascia F1. Se consideriamo il sistema tradizionale, il totale di energia elettrica necessaria per il riscaldamento e il raffrescamento è di $6,78 \cdot 10^4$ kWh/anno. Le percentuali corrispondenti alle fasce F1, F2 e F3 sono rispettivamente 81,3%, 17,2% e 1,49%. Di conseguenza, 84,9% del costo per l'energia elettrica per il riscaldamento e il raffrescamento si ha in fascia F1.

È opportuno ricordare che ad avvantaggiare il sistema di poligenerazione, oggetto dello studio, è che una parte significativa di energia prodotta dal sistema poligenerazione durante la fascia in F1, è fornita dal sole, il che determina un notevole risparmio dovuto alla minore quantità di energia richiesta nelle ore più costose.

D'altra parte, è altrettanto importante far rilevare che il costo iniziale del sistema di poligenerazione considerato è molto più costoso di una tradizionale pompa di calore installata nel sistema tradizionale. In realtà, il costo del capitale del sistema, di circa 1,07 M€, è quasi due ordini di grandezza superiore al costo del corrispondente sistema di riferimento, che è pari a 80 k€.

Tuttavia, il risparmio in termini di costi di gestione sono molto significativi, come è possibile vedere nella Tabella 15. Tali risparmi sono dovuti principalmente alla produzione di energia termica per acqua calda sanitaria. Un contributo significativo è dato anche dalla riduzione della domanda di energia elettrica in F1, come discusso in precedenza. Questo risultato dimostra che l'ottimizzazione dell'energia disponibile da cogenerazione attraverso la PEM è una componente fondamentale per la redditività del sistema.

Sempre dalla Tabella 15 è possibile notare che l'energia termica prodotta dalla PEM e utilizzata per il riscaldamento e il raffrescamento è solo una piccola quantità di energia termica totale disponibile dallo scambiatore di calore cogenerativo. Pertanto, la grande quantità di acqua calda sanitaria di richiesta è di fondamentale importanza al fine di massimizzare le prestazioni del sistema energetico ed economico.

Nella configurazione in esame, i periodi di ritorno dell'investimento possono diventare accettabili nel quadro dello sviluppo e diffusione delle fonti di energia rinnovabili. Considerando l'attuale finanziamento pubblico italiano del 55% dei costi di capitale per l'acquisto del campo solare dell'assorbitore, il simple pay back è leggermente superiore a 10 anni. Se prendiamo in considerazione un fattore di attualizzazione del 5% e una

vita utile di 15 anni, il sistema presenta un discounted pay back di 15 anni in presenza di finanziamenti, mentre senza finanziamenti, il DPB sarebbe di circa 21 anni. Quindi la presenza di un significativo finanziamento pubblico è essenziale al fine di promuovere queste tecnologie.

Inoltre, eventuali ulteriori miglioramenti possono essere raggiunti ottimizzando il dimensionamento della PEM. In effetti, l'energia elettrica prodotta dalla cella a combustibile è principalmente venduta alla rete, essendo difatti la cella progettata sulla richiesta termica, è risultando quindi sovrastimata per la fornitura di energia elettrica al sistema.

Inoltre, la Tabella 16 che segue, riporta alcuni importanti parametri annuali.

Parametri	
Frazione Solare - F_{sol}	0.30
Rendimento Collettori - η_{SC}	0.47
Rendimento elett. PEM - $\eta_{e,PEM}$	0.33
Rendimento Termico PEM- $\eta_{t,PEM}$	0.41
COP Assorbitore - COP_{ACH}	0.71
Risparmio Energia Primaria - PSE	0.19

Tabella 16 - Rendimenti medi su base annua

La frazione solare globale, cioè il rapporto tra la somma delle richieste di raffrescamento e di riscaldamento e l'energia prodotta dal sole, risulta essere del 30%, mentre il PSE è inferiore al 20%.

Ciò è dovuto al rendimento elettrico globale della PEM, che è inferiore al rendimento medio di riferimento del parco termoelettrico italiano. D'altra parte, l'efficienza termica effettiva del PEM è molto prossima al valore nominale. Pertanto, tale circostanza è dovuta alla enorme quantità di richiesta di ACS. Infine, la stessa tabella mostra l'efficienza notevolmente alta dell'impianto solare

Di contro c'è da notare che il COP dell'assorbitore che ne consegue dalla simulazione è leggermente inferiore a quello nominale previsto. Tale circostanza è dovuta al fatto che la temperatura dell'acqua calda che entra nell'assorbitore durante l'estate, è sempre compresa tra 71,5 e 75°C. Tale temperatura è dunque inferiore agli 80°C necessaria ad un corretto funzionamento dello stesso.

Come sopra accennato, l'analisi mensile è utile anche per mostrare la variabilità stagionale dei parametri energetici ed economici. Questa analisi è mostrata nel Grafico

52, nel Grafico 53 e nel Grafico 54, i quali mostrano gli andamenti mensili, rispettivamente, di energia termica, di energia elettrica e dei costi.

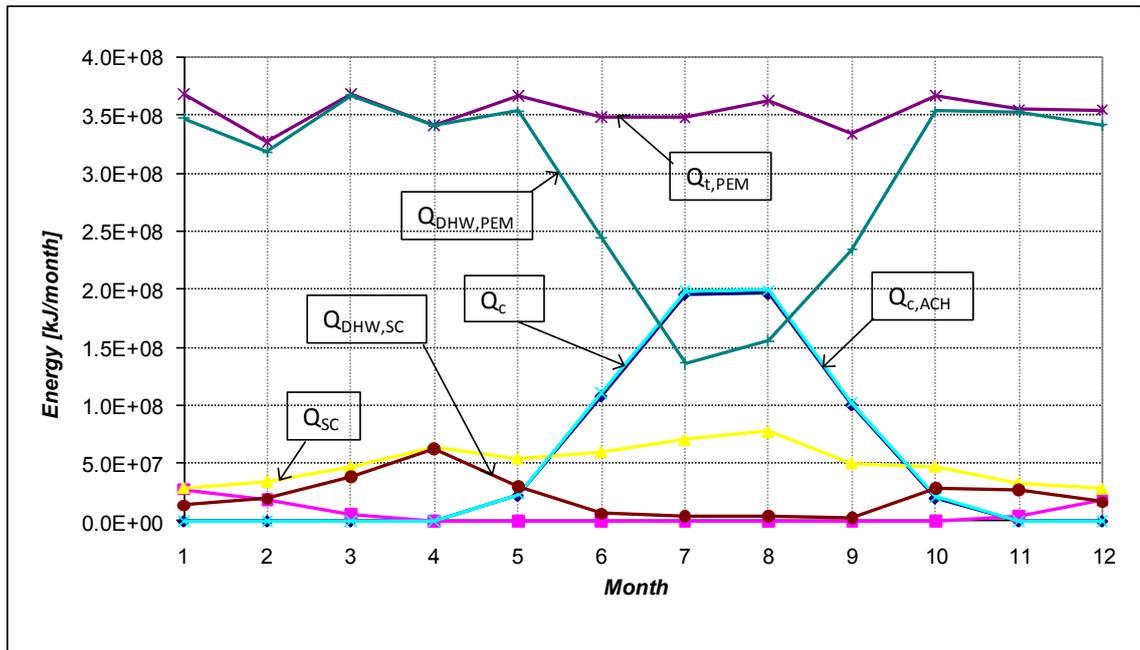


Grafico 52 - Richiesta mensile energia termica

In particolare, il Grafico 52 mostra il fabbisogno di raffreddamento (Q_c) e di riscaldamento (Q_h), l'energia utile ottenuta dal campo solare (Q_{SC}), energia per il raffrescamento fornita dall'assorbitore ($Q_{c,ACH}$), l'energia recuperata dalla PEM in assetto cogenerativo ($Q_{t,PEM}$) e il fabbisogno di energia per l'acqua calda sanitaria. Dal grafico, è evidente notare come la domanda energetica dell'edificio per il riscaldamento è trascurabile se confrontato con il fabbisogno di raffrescamento. Questa circostanza è essenzialmente dovuta al tasso di occupazione elevato e l'isolamento termico delle strutture, tipica dell'edificio in esame. Infatti durante l'inverno l'uso del riscaldamento degli ambienti è minimo in quanto la maggior parte del riscaldamento viene fornito da parte degli studenti che occupano le classi. D'altra parte, durante l'estate, il tasso di isolamento delle pareti aumenta la richiesta raffrescamento in quanto il calore generato dalle persone è bloccato all'interno della struttura, per l'elevato isolamento della stessa.

Di conseguenza, durante l'inverno l'energia termica prodotta dal campo solare è spesso superiore alla richiesta per il riscaldamento degli ambienti, come chiaramente evidenziabile nel Grafico 52. Pertanto, in inverno e nelle stagioni intermedie, la maggior parte del calore cogenerativo recuperato dalla PEM e quello utile proveniente dal campo solare, non è richiesto ne per il riscaldamento e ne il raffrescamento. Di conseguenza, questa grande quantità di energia termica è utile ai fini della produzione di acqua calda

sanitaria. Come conseguenza di questo è possibile notare attraverso il Grafico 52, che nei mesi più caldi l'energia disponibile per la produzione di ACS diminuisce drasticamente, in quanto l'aumento della richiesta di raffrescamento fa aumentare il fabbisogno di acqua calda per l'assorbitore.

Il Grafico 52 mostra anche che l'energia termica del campo solare è inferiore alla domanda di energia termica dell'assorbitore. Tuttavia, il calore cogenerativo della PEM è sufficiente a coprire la richiesta di energia termica, anche nei mesi più caldi (luglio e agosto). Inoltre dal grafico si evince come l'energia per il raffrescamento fornita dall'assorbitore è molto vicina alla richiesta. Tale differenza, seppur piccola, è dovuta alle perdite di sistema, ovvero alle perdite presenti nelle condotte e nei serbatoi presenti.

In sintesi, il Grafico 52 mostra chiaramente che il sistema considerato, anche se ottimamente bilanciato durante i mesi più caldi, mostra notevoli esuberi di energia termica durante il resto dell'anno. Questa grande quantità di energia è in gran parte recuperata per la produzione di acqua calda sanitaria. Tuttavia, l'alta richiesta di acqua calda sanitaria, considerata in questo caso, non è comune nell'edilizia ordinaria. Pertanto, si può concludere che il sistema proposto sarebbe accettabile solo quando l'utente è in grado di consumare la maggior parte dell'energia termica disponibile dalla PEM e dal campo solare per altre applicazioni oltre a quelle di raffrescamento e riscaldamento.

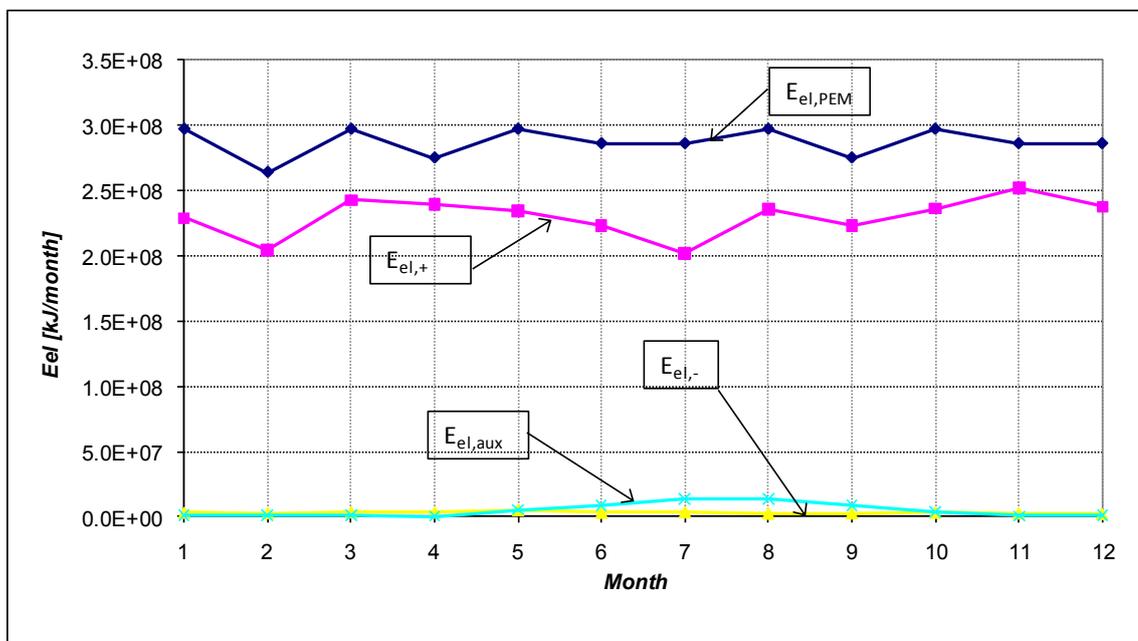


Grafico 53 - Richiesta energia elettrica caso studio

Il Grafico 53 mostra i flussi mensili di energia elettrica. La produzione elettrica della PEM è stabile nel tempo, le oscillazioni sono dovute solo alla durata dei mesi in

oggetto, essendo comunque la cella sempre attiva e fornisce sempre la stessa potenza. Ovvero la PEM opera a pieno carico 10 ore al giorno, 5 giorni a settimana, tutto l'anno. Una ottimizzazione del sistema potrebbe essere una regolazione della potenza della PEM in funzione della domanda termica o elettrica. Tuttavia, i dati forniti dal produttore hanno mostrato che un funzionamento a pieno carico presenta migliori prestazioni.

La conseguenza di questa scelta di progetto è che una grande quantità di energia elettrica viene prodotta in eccesso al fabbisogno, indicato nel Grafico 51, e conseguente vendita dell'energia in eccesso alla rete ($E_{el,+}$). Dal Grafico 53 si vede dunque che l'energia prelevata dalla rete ($E_{el,-}$) è quasi nulla. Infine, la richiesta di energia elettrica da parte degli impianti ausiliari è trascurabile per tutti i mesi, mostrando alcuni picchi durante l'estate, ovvero il periodo in cui si attivano le torri di raffreddamento.

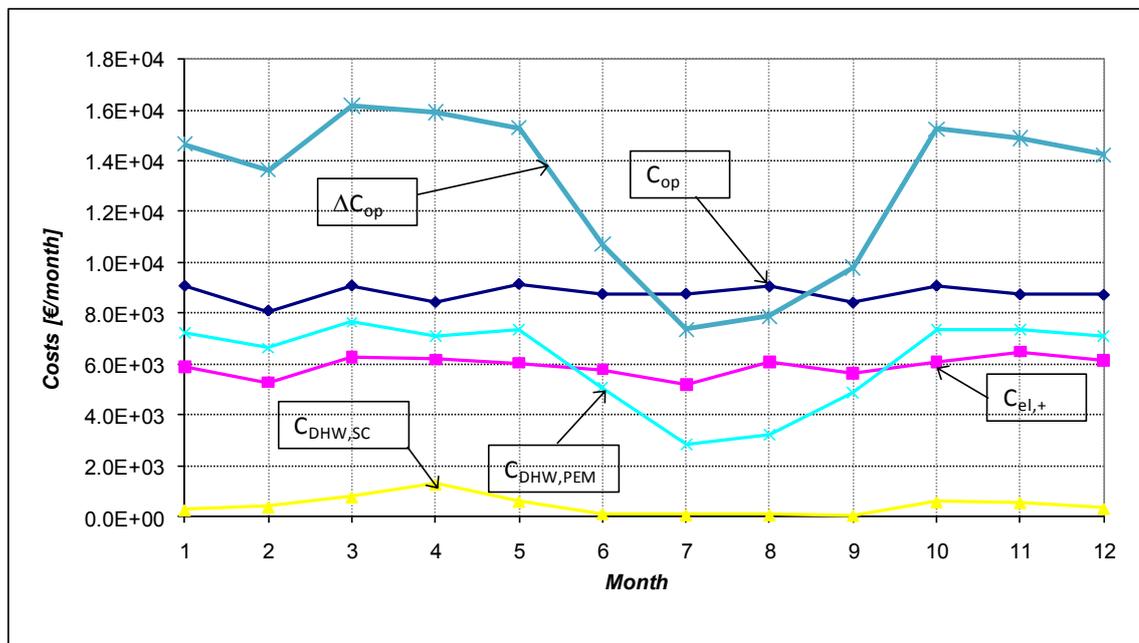


Grafico 54 - Andamento mensile costi caso studio

Il Grafico 54 mostra che i costi di funzionamento del sistema di poligenerazione, i quali risultano sempre inferiori a quelli del sistema di riferimento. Tuttavia il risparmio è maggiore in inverno e nelle stagioni intermedie, e addirittura negativo in estate. Infatti, durante tale periodo dell'anno, iniziano a essere sostenuti i costi legati alla produzione dell'acqua calda sanitaria, in quanto gran parte della quantità di calore cogenerativo viene ora usato per alimentare l'assorbitore. Pertanto, questo andamento mette in evidenza che la redditività finale del sistema proposto risiede fondamentalmente nella produzione di ACS.

Un importante aliquota nella valutazione economico risiede nella vendita di energia elettrica alla rete. In realtà, la PEM produce energia elettrica soprattutto in F1, quando i

prezzi di vendita sono molto elevati. Questa circostanza bilancia anche la bassa efficienza elettrica mostrati dalla PEM.

Questo studio è stato inoltre completato da una analisi di sensibilità in cui le simulazioni sono state eseguite in maniera iterativa, con la variazione dei parametri di progetto principali. In particolare si è proceduto alla ottimizzazione del sistema variando i seguenti parametri: superficie dei collettore, volume serbatoio TK1, set-point temperatura in uscita dai collettori solari e temperatura di attivazione della PEM.

Tra questi parametri solo la variazione l'area dei collettori ha mostrato un'influenza significativa sulle prestazioni complessive del sistema. I risultati sono stati abbastanza costanti al variare dei parametri rimanenti. Alcune variazioni sono rilevabili solo in caso di variazione del volume di TK1. I risultati sono visibili nel Grafico 55.

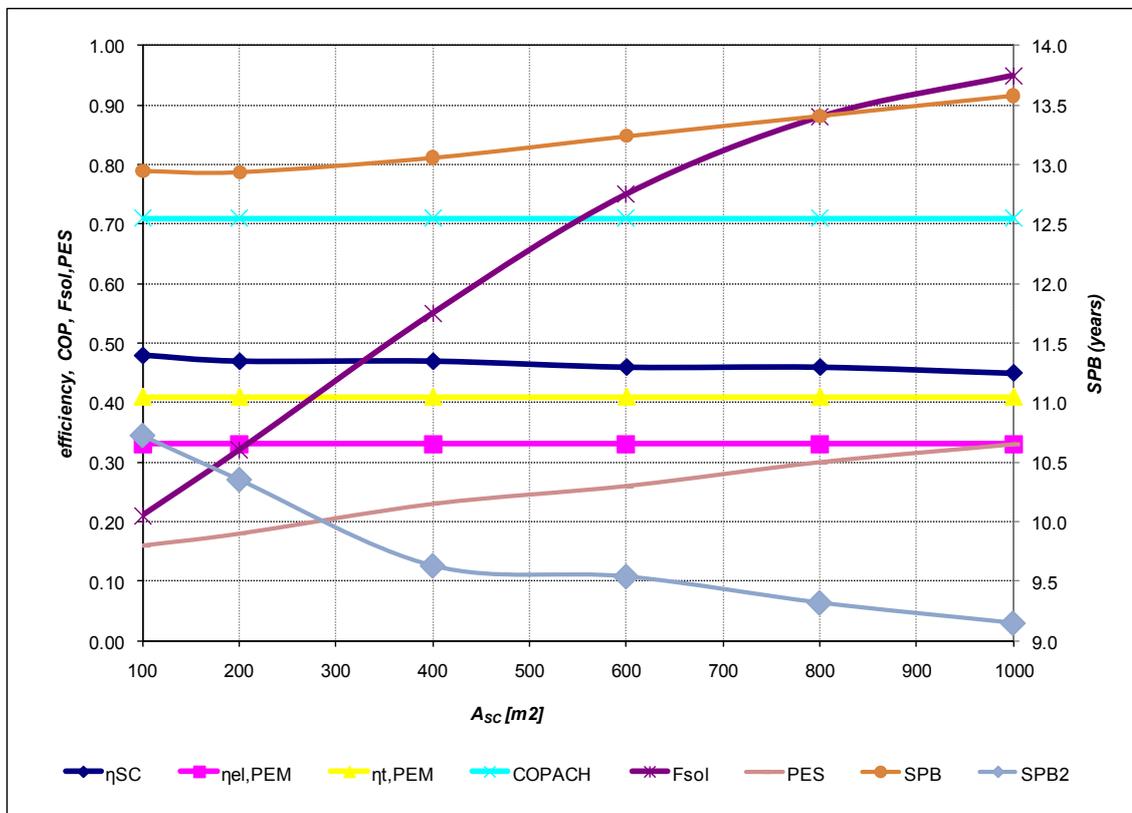


Grafico 55 - Anadamento analisi sensibilità caso studio

4.5 Conclusioni

Lo studio oggetto di tale ricerca, ha mostrato che l'incremento di efficienza dell'intero sistema è sensibile alle variazioni di fabbisogno di acqua calda sanitaria. La cella PEM presa in esame, fornisce una quantità costante di energia termica ed elettrica, e la sua efficienza non è legata in nessun modo alla dimensione del campo solare

Il sistema nel suo complesso, però è influenzato in modo molto importante, come si evince dalla analisi di sensibilità, dalle dimensioni della superficie captante dei collettori. Ovvero una area più elevata comporta una temperatura di funzionamento maggiore, che non portano sempre un miglioramento del sistema, anzi è ben noto che temperature più alte possono determinare una minore efficienza in conseguenza dell'aumento delle perdite di calore. Il Grafico 55 mostra inoltre che la frazione solare fa aumentare il PES e aumentare il calore utile per l'acqua calda sanitaria. È possibile notare anche che quando la frazione solare si avvicina al valore di 1, tutta l'energia prodotta dal campo solare copre il fabbisogno di riscaldamento e raffrescamento.

Nel Grafico 55 inoltre, è anche dimostrato che il minimo SPB viene raggiunto con una superficie di collettori di 200 m². D'altra parte, analizzando l'SPB2, ovvero in presenza del finanziamento del 55% per coprire i costi capitali per l'acquisto dei collettori solari e dell'assorbitore, più grande è il campo solare, migliore è la prestazione economica. Ennesima dimostrazione che allo stato tecnologico ed economico attuale le energie rinnovabili possono essere significativamente promossa solo in caso di importanti finanziamenti pubblici.

4.6 Bibliografia

- L.M. Serra, M.A. Lozano, J. Ramos, A.V. Ensinas, S.A. Nebra, *Polygeneration and efficient use of natural resources*. Energy, 2009.
- Yilanci, I. Dincer, H.K. Ozturk, *A review on solar-hydrogen/fuel cell hybrid energy systems for stationary applications*. Progress in Energy and Combustion Science, 2009.
- L. Hedstrom, C. Wallmark, P. Alvfors, M. Rissanen, B. Stridh, J. Eckman, *Description and modelling of the solar-hydrogen-biogas-fuel cell system in GlashusEtt*. Journal of Power Sources, 2004.
- Calise, F., Dentice d' Accadia, M., Palombo, A., Vanoli, L. *Simulation model and analysis of a small solar-assisted refrigeration system: dynamic simulation and optimization*. in *Proceedings of the ASME International Mechanical Engineering Congress & Exposition 2008 IMECE08*. 2008. Boston, USA.
- Calise, F., Palombo, A., Vanoli, L., *Maximization of primary energy savings of solar heating and cooling systems by transient simulations and computer design of experiments*. Applied Energy, 2010.
- Calise, F., *Thermoeconomic analysis and optimization of high efficiency solar heating and cooling systems for different Italian school buildings and climates*. Energy and Buildings, 2010.
- Calise, F. , Dentice d'Accadia, M., Palombo, A., *Transient analysis and energy optimization of solar heating and cooling systems in various configurations*. Solar Energy, 2010.
- Garcia-Casals, X., *Solar absorption cooling in Spain: Perspectives and outcomes from the simulation of recent installations*. Renewable Energy, 2006.
- Gordon, J.M., Choon Ng, K., *High Efficiency Solar Cooling*. Solar Energy, 1999.
- Khalid A.Joudi, Qussai J. Abdul-Ghafour, *Development of design charts for solar cooling systems. Part II: Application of the cooling f-chart*. Energy Conversion and Management, 2003.
- Mateus, T., Oliveira, A.C., *Energy and economic analysis of an integrated solar absorption cooling and heating system in different building types and climates*. Applied Energy, 2009.

- Klein, S.A., et al., Solar Energy Laboratory, , *TRNSYS. A transient system simulation program*. 2006: University of Wisconsin, Madison.
- Zweifel, G., Dorer, V., Koshenz, M., Weber, A. *Building energy and system simulation programs: model development, coupling and integration*. in *Building Simulation 1995*. 1995. Madison, USA.
- Calise, F., Dentice d' Accadia, M., Vanoli, L., von Spakovsky, M.R. , *Single-level optimization of a hybrid SOFC–GT power plant* *Journal of Power Sources*, 2006.
- Calise, F., Palombo, A., Vanoli, L., *Design and partial load exergy analysis of a hybrid sofc-gt power plant*. *Journal of Power Sources*, 2006.
- Amphlett J.C., Baumert R.M., Mann R.F., Pappley B.A., Roberge P.R., Harris T.J., *Performance modelling of the Ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuel cell Part I mechanistic model development*. *Journal of Electrochemical Society*, 1995.

5 Conclusioni

Anche se la tecnologia delle celle a combustibile non è recente (la sperimentazione su queste macchine dura da circa 60 anni) le sfide che la ricerca sta affrontando, al fine di rendere economicamente conveniente tali impianti, sono ancora molteplici. Ad eccezione delle celle a bassa temperatura, come le PEM, i problemi di ordine tecnologico ed economico da affrontare, in particolar modo nella realizzazione di macchine per la generazione distribuita, sono ancora notevoli.

Tra le celle ad alta temperatura sperimentate, la SOFC ha fornito risultati più confortanti, mentre la MCFC ha risentito in maggior misura della sua fase prototipale. Le simulazioni hanno mostrato una buona resa delle celle PEM, come integrazione di un sistema innovativo, ma non una perfetta integrazione con l'utenza.

Per quanto riguarda la cella a carbonati fusi (MCFC) è già stato detto che i test effettuati con alimentazione a biogas, non hanno riportato dati soddisfacenti per una piena analisi delle prestazioni della cella. Sono stati riscontrati alcuni problemi sull'intero sistema realizzato che ne hanno inficiato i risultati. Per gli sviluppi futuri sono previsti alcuni interventi di ottimizzazione del sistema, con il miglioramento delle prestazioni del reformer, e il ripristino completo delle fasce scaldanti installate a bordo macchina. Gli obiettivi da perseguire sono relativi a prove di carico massimo, e prove di durata di funzionamento prolungato della cella, in particolar modo con alimentazione a biogas.

La cella ad ossidi solidi ha fornito dati più confortanti. La cella si è dimostrata stabile nei diversi cicli di accensione e spegnimento, quest'ultimi molto spesso non programmati. Il sistema di controllo è sempre riuscito a gestire le variazioni di carico di bassa entità, mentre per variazioni importanti ha presentato alcune difficoltà, sino allo spegnimento d'emergenza per alcune variazioni di carico eccessive. L'energia termica ottenuta in cogenerazione è rimasta quasi costante ad ogni variazione di carico, ma ha presentato valori di temperatura dell'acqua in uscita non molto elevati. Tale temperatura in parte è dovuta al fatto che il calore generato dalle alte temperature all'interno della cella, viene utilizzato dalla cella stessa per autosostenersi termicamente, e in parte perché lo scambiatore di calore installato a bordo macchina non è altamente performante. Prove di durata hanno dimostrato un funzionamento continuo della cella per diverse settimane, anche se con variazione di carico discrete e non frequenti. Gli sviluppi futuri prevedono l'installazione di una strumentazione supplementare a quella installata a bordo macchina, e la realizzazione di un sistema di controllo delle lampade del carico elettrico, al fine di simulare pienamente una utenza

residenziale, con l'obiettivo ultimo di stabilire l'efficienza di un sistema distribuito di celle di tipo SOFC.

Le celle di tipo PEM sono tecnologicamente più stabili, infatti sono già utilizzate per alcune applicazioni di uso comune. Le simulazioni effettuate avevano l'obiettivo principale la valutazione delle prestazioni di solar heating and cooling con integrazioni di un sistema con cella a combustibile. La scelta è ricaduta su una cella di tipo PEM, poiché le temperature operative dei due sistemi possono considerarsi confrontabili, anche se è opportuno precisare che si sono verificati istanti in cui sarebbe stata necessaria una temperatura superiore. Tale cella PEM ha dimostrato un ottimo funzionamento come ausiliario al campo solare, ed inoltre ha ampiamente soddisfatto le richieste dell'utenza, presentando anche un eccesso di energia termica. D'altra parte le simulazioni hanno mostrato parametri economici non soddisfacenti, infatti i tempi di ritorno dell'investimento sono risultati elevati in mancanza di un sistema di incentivazione di queste tecnologie innovative.

In conclusione è possibile affermare che, allo stato dell'arte, le tecnologie delle celle a combustibile ad alta temperatura hanno raggiunto una buona maturità solo per le grosse potenze, ma sono ancora acerbe per applicazioni di generazione distribuita. Le simulazioni relative alle celle PEM hanno presentato risultati confortanti, configurandole come un interessante soluzione nella realizzazione di sistemi poligenerativi, basati sull'integrazione di questi sistemi con componenti di tipo tradizionale, anche basati sull'utilizzo di fonti rinnovabili.