

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI
FEDERICO II
FACOLTÀ DI INGEGNERIA



TESI DI DOTTORATO IN
INGEGNERIA DEI SISTEMI MECCANICI
XVIII CICLO

*MODELLAZIONE, ANALISI EXERGETICA ED
OTTIMIZZAZIONE TERMOECONOMICA DI CICLI
IBRIDI SOFC-GT*

Relatori:

Ch.mo Prof. Ing. Massimo Dentice d'Accadia
Ch.ma Prof. Ing. Laura Vanoli
Ch.mo Prof. Ing. Raffaele Vanoli

Candidato

Francesco Calise

Coordinatore del corso:
Ch.mo Prof. Ing. Raffaele Tuccillo

Novembre 2005

SOMMARIO

SOMMARIO	2
LISTA DELLE FIGURE	5
LISTA DELLE TABELLE.....	16
CAPITOLO I. GENERALITÀ SULLE CELLE A COMBUSTIBILE	18
1.1. CENNI STORICI.....	19
1.2. PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO	21
1.3. MANIFOLDING DELLE CELLE A COMBUSTIBILE.....	27
1.4. TIPOLOGIE DI CELLE A COMBUSTIBILE	34
1.5. VANTAGGI E SVANTAGGI	39
1.6. APPLICAZIONI	44
1.6.1. IMPIANTI PER APPLICAZIONI NEL TRASPORTO.....	44
1.6.2. IMPIANTI PER POTENZA STAZIONARIA	47
1.6.3. ALTRE APPLICAZIONI	50
1.7. CENNI SULLE CELLE PEM.....	51
1.8. CENNI SULLE CELLE PAFC.....	56
1.9. CENNI SULLE CELLE AD ALTA TEMPERATURA E SULLE MCFC.....	58
1.10. CENNI SULLA TERMODINAMICA REVERSIBILE DELLE CELLE.....	64
1.10.1. MASSIMO LAVORO DI UNA REAZIONE CHIMICA	64
1.10.2. GRANDEZZE ELETTRICHE UTILIZZATE	65
1.10.3. CALCOLO DELLA TENSIONE DI CELLA A CIRCUITO APERTO.....	66
1.10.4. LE CURVE DI POLARIZZAZIONE	73
1.10.5. POLARIZZAZIONE PER ATTIVAZIONE.....	76
1.10.6. POLARIZZAZIONE OHMICA	81
1.10.7. POLARIZZAZIONE PER CONCENTRAZIONE.....	82
1.10.8. POLARIZZAZIONE PER CROSSOVER E CORRENTI INTERNE	87
1.10.9. EFFETTO DEI PARAMETRI OPERATIVI DI CELLA SULLA CURVA DI POLARIZZAZIONE	89
1.10.10. CONSIDERAZIONI SULLA POLARIZZAZIONE	90
1.11. COMBUSTIBILI PER FUEL CELLS	91
1.11.1. PROPRIETÀ DEI COMBUSTIBILI.....	93
1.11.2. COMPATIBILITÀ TRA COMBUSTIBILI E CELLE A COMBUSTIBILE	96
1.11.3. PROPRIETÀ DELL' IDROGENO	99
1.11.4. L' IDROGENO COME COMBUSTIBILE	101
1.11.5. L'ELETTROLISI DELL'ACQUA.....	103
1.11.6. STEAM REFORMING DEL GAS METANO (SMR)	106
1.11.7. OSSIDAZIONE PARZIALE NON CATALITICA DI IDROCARBURI	109
1.11.8. GASIFICAZIONE DEL CARBONE.....	111
1.11.9. ALTRI METODI DI PRODUZIONE.....	114
1.11.10. TECNICHE FOTOBIOLOGICHE	116
1.11.11. TECNICHE FOTOELETTRICHE.....	118
1.11.12. IDROLISI TERMOCHIMICA	119
1.11.13. TERMO-ELETTROLISI.....	119
1.11.14. TERMOLISI	119
1.11.15. TRATTAMENTI DELL'IDROGENO	120
1.12. BIBLIOGRAFIA.....	123

CAPITOLO 2. SOFC “SOLID OXIDE FUEL CELLS”	127
2.1. INTRODUZIONE ALLE SOFC	128
2.2. COMPONENTI DI UNA SOFC	137
2.2.1. Elettrolita	137
2.2.2. ANODO	141
2.2.3. CATODO	143
2.2.4. INTERCONNESSIONI	146
2.3. DESIGN DI CELLA E DELLO STACK	149
2.3.1. CONFIGURAZIONE PLANARE	150
2.3.2. CONFIGURAZIONE TUBOLARE	157
2.3.3. CONFIGURAZIONE HPD “HIGH POWER DENSITY”	164
2.3.4. CONFIGURAZIONE MICROTUBOLARE	167
2.4. BIBLIOGRAFIA	170
CAPITOLO 3. CICLI IBRIDI BASATI SULLA TECNOLOGIA DELLE CELLE A COMBUSTIBILE I 71	
3.1. INTRODUZIONE	172
3.2. CICLO BRAYTON	173
3.3. CICLO COMBINATO BRAYTON-RANKINE	175
3.4. CICLO RANKINE	177
3.5. SISTEMI IBRIDI	179
3.5.1. SISTEMA IBRIDO MCFC/TG	180
3.5.2. SISTEMA IBRIDO MCFC/TURBINA A VAPORE	183
3.5.3. SISTEMA IBRIDO SOFC/PEM	185
3.6. BIBLIOGRAFIA	188
CAPITOLO 4. IMPIANTO IBRIDO SOFC-GT: LAYOUT E MODELLO	191
4.1. INTRODUZIONE	192
4.2. IL PROCESSO DI SELEZIONE DEL LAYOUT DI IMPIANTO	193
4.2.1. SCELTA DELLA TIPOLOGIA DI IMPIANTO	193
4.2.2. L’ESPERIENZA SIEMENS	198
4.2.3. LAYOUT DI IMPIANTO: DESCRIZIONE DEI COMPONENTI E PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO	200
4.3. IPOTESI E ASSUNZIONI UTILIZZATE NEL MODELLO DI SIMULAZIONE	204
4.4. PROPRIETÀ TERMOFISICHE	206
4.5. CELLA A COMBUSTIBILE SOFC	218
4.5.1. ELETTROCHIMICA	220
4.5.1.1. POTENZIALE A CIRCUITO APERTO	224
4.5.1.2. PERDITE PER ATTIVAZIONE	225
4.5.1.3. PERDITE PER CONCENTRAZIONE	235
4.5.1.4. PERDITE OHMICHE	264
4.5.1.5. CURVE DI POLARIZZAZIONE	277
4.5.1.5.1. APPROCCIO 1	278
4.5.1.5.2. APPROCCIO 2	280
4.5.2. PRE-REFORMER	293
4.5.2.1. EQUILIBRIO DI UNA REAZIONE CHIMICA	295
4.5.2.2. MODELLO 0-DIMENSIONALE	300
4.5.2.2.1. CINETICHE CHIMICHE	300
4.5.2.2.2. SCAMBIO TERMICO	312

4.5.2.2.3	CALCOLO DELLE PERDITE DI CARICO E DEL COEFFICIENTE DI SCAMBIO TERMICO	315
4.5.2.3.	MODELLO MONODIMENSIONALE	318
4.5.2.3.1	CINETICA CHIMICA	320
4.5.2.3.2	CALCOLO DELLE PERDITE DI CARICO E DEI COEFFICIENTI DI SCAMBIO TERMICO	325
4.5.2.3.3	MODELLO DI SCAMBIO TERMICO	327
4.5.2.3.4	ANALISI DI SENSIBILITÀ	328
4.5.3	CINETICHE CHIMICHE NELLA SOFC (INTERNAL REFORMING)	349
4.5.3.1.	MODELLO 0-DIMENSIONALE	351
4.5.3.2.	MODELLO MONODIMENSIONALE	357
4.5.4	MODELLO 1-D DI SCAMBIO TERMICO, CALCOLO DELLE PERDITE DI CARICO NELLA SOFC E RISULTATI COMPLESSIVI	371
4.6.	SCAMBIATORI DI CALORE	386
4.6.1.	SCAMBIATORI TUBO IN TUBO CONTROCORRENTE	387
4.6.2.	SCAMBIATORI A PIASTRE	391
4.7.	COMBUSTORE CATALITICO	396
4.8.	MIXER	398
4.9.	TURBOMACCHINE	398
4.9.1.	COMPRESSORI	403
4.9.2.	TURBINA	408
4.10.	INVERTER E GENERATORE ELETTRICO	410
4.11.	MODELLI DI COSTO E FUNZIONE OBIETTIVO DELL'OTTIMIZZAZIONE	412
4.11.1.	TURBINA E GENERATORE ELETTRICO	413
4.11.2.	COMPRESSORE CENTRIFUGO	413
4.11.3.	SCAMBIATORE DI CALORE A PIASTRE ALETTATE	413
4.11.4.	SCAMBIATORE DI CALORE IN CONTROCORRENTE	414
4.11.5.	IRSOFC	414
4.11.6.	INVERTER	415
4.11.7.	AUSILIARI SOFC (MIXERS, VALVOLE E COMBUSTORE)	415
4.11.8.	FUNZIONE OBIETTIVO	415
4.12.	MODELLO TERMOECONOMICO DELL'IMPIANTO	417
4.13.	BIBLIOGRAFIA	430
CAPITOLO 5. OTTIMIZZAZIONE TERMOECONOMICA DELL'IMPIANTO IBRIDO SOFC-GT		439
5.1.	STRATEGIA DI OTTIMIZZAZIONE	440
5.1.1.	L'ALGORITMO GENETICO	443
5.2.	IMPOSTAZIONE ED EVOLUZIONE DELL'OTTIMIZZAZIONE	450
5.3.	RISULTATI E DISCUSSIONI	455
5.3.1.	VARIABILI DI PROGETTO (S/D)	456
5.3.2.	PROPRIETÀ TERMODINAMICHE	460
5.3.3.	EFFICIENZE	464
5.3.4.	POTENZA TERMICA	467
5.3.5.	POTENZA MECCANICA	468
5.3.6.	EXERGIA DISTRUTTA	469
5.3.7.	COSTI	471
INDICE ANALITICO		474

LISTA DELLE FIGURE

Figura 1.1-Batteria voltaica a gas di Grove	19
Figura 1.2-schema di un cella elementare alimentata ad idrogeno	23
Figura 1.3-Reagenti e prodotti della cella a combustibile	24
Figura 1.4-Diagramma energetico per una generica reazione esotermica	25
Figura 1.5-disposizione e manifolding di 3 celle in serie.....	27
Figura 1.6-Esempio di piatto bipolare	28
Figura 1.7-Schema cella elementare con piatto bipolare	29
Figura 1.8-stack di celle a combustibile.....	30
Figura 1.9-tipologie di piatto bipolare (a)	31
Figura 1.10-tipologie di piatto bipolare(b)	31
Figura 1.11-tipologie di piatto bipolare(c)	31
Figura 1.12-Piatto bipolare Ballare - Manifolding interno.....	32
Figura 1.13-Internal Manifolding	33
Figura 1.14-External Manifolding.....	33
Figura 1.15-Tipologie di celle a combustibile.....	35
Figura 1.16-Trasformazioni di energia nella cella a combustibile e negli impianti tradizionali	37
Figura 1.17- Rendimenti elettrici dei sistemi tradizionali e delle celle a combustibile	40
Figura 1.18-emissioni di inquinanti.....	42
Figura 1.19-emissioni sonore	43
Figura 1.20-schema di autoveicolo con cella a combustibile	45
Figura 1.21-Progetto IRISBUS, Motore: 150 KW (unità PEFC 60 KW), Alimentazione: idrogeno (9 bombole x 140 l); Autonomia: 12 ore di esercizio; Velocità max 60 km/h	46
Figura 1.22-schema a blocchi di un impianto con celle a combustibile.....	49
Figura 1.23-Microcella NEC	51
Figura 1.24-controllo di umidità in una PEM	52
Figura 1.25-schema di funzionamento di una PEM	54
Figura 1.26-Reazioni elettrochimiche in una MCFC.....	61
Figura 1.27-schema termodinamico di un reattore chimico isobaro-isotermo.....	64
Figura 1.28 Variazione dell'energia libera di Gibbs a pressione standard per alcune reazioni chimiche	71
Figura 1.29- Potenziale e rendimenti reversibili di una cella a combustibile e di una macchina di Carnot	71
Figura 1.30- Curva di polarizzazione.....	74
Figura 1.31- Curva di polarizzazione per cella ad alta temperatura	74
Figura 1.32 andamento delle curve di polarizzazione per le diverse tipologie di celle	75
Figura 1.33- Schema della densità di corrente di scambio	77
Figura 1.34- Schema di principio delle perdite per concentrazione.....	83
Figura 1.35- curva di polarizzazione con sole perdite per concentrazione.....	85
Figura 1.36- Perdite per concentrazione	86
Figura 1.37- visualizzazione delle perdite per crossover e correnti interne	89
Figura 1.38- combustibili per celle a combustibile	92
Figura 1.39-schema di un elettrolizzatore	105

Figura 1.40-consumi dell'elettrolisi dell'acqua	105
Figura 1.41-Processi di steam reforming ed ossidazione parziale in celle a combustibile.....	111
Figura 1.42-Tipi di gassificatori	112
Figura 1.43-schema di una centrale fotovoltaica ad idrogeno	115
Figura 2.1-schema di funzionamento di una SOFC	128
Figura 2.2-Componenti impianto di Westervoort	130
Figura 2.3 Reazioni agli elettrodi e percorso delle cariche in una SOFC alimentata a idrogeno.....	131
Figura 2.4-design di una SOFC planare	132
Figura 2.5-Design di una SOFC tubolare Siemens.....	132
Figura 2.6-altro design di SOFC	133
Figura 2.7 Interposizione tra l'elettrolita e l'anodo di strati a diversa composizione per migliorare l'adesione tra i due componenti.	135
Figura 2.8-Processo di tape-casting	140
Figura 2.9-Processo di colatura su nastro	140
Figura 2.10 Microstruttura di una sezione trasversale di una SOFC della Siemens Westinghouse.....	143
Figura 2.11-Struttura della peroskrite	144
Figura 2.12-schematizzazione di una SOFC planare.....	148
Figura 2.13-Interconnessioni di una SOFC tubolare	148
Figura 2.14-configurazione planare e tubolare.....	150
Figura 2.15-Configurazione Planare.....	151
Figura 2.16-Altro tipo di configurazione planare.....	151
Figura 2.17-Celle SOFC planari	151
Figura 2.18- Cella planare con collettore interno	153
Figura 2.19 - Celle planari con differenti elementi di supporto	155
Figura 2.20-Sezione trasversale di una SOFC tubolare.....	157
Figura 2.21-Stack di celle SOFC tubolari prive di giunzioni.....	158
Figura 2.22-Sezione trasversale di una SOFC tubolare.....	159
Figura 2.23-Singola cella e stack di celle SOFC tubolari.....	160
Figura 2.24- Fascio di celle, tre in serie per otto in parallelo	162
Figura 2.25-Schema di alimentazione di una SOFC tubolare	163
Figura 2.26- Percorso seguito dalle cariche in una sezione trasversale di una SOFC tubolare	164
Figura 2.27-Schema di cella tubolare e cella HPD.....	165
Figura 2.28- Percorso delle cariche in una cella tubolare e in una HPD	166
Figura 2.29-Celle tubolari ed HPD.....	166
Figura 2.30-Curve di polarizzazione SOFC tubolari ed HPD.....	166
Figura 2.31-Esempio di cella microtubolare.....	168
Figura 2.32-Cella SOFC microtubolare Acumentrics	168
Figura 3.1-Layout di ciclo Brayton con cella a combustibile	174
Figura 3.2-Layout del ciclo combinato Bryton-Rankine e cella a combustibile	176
Figura 3.3-Andamento delle temperature nell'HRSG	177
Figura 3.4-Layout ciclo ibrido Rankine e cella a combustibile.....	178
Figura 3.5-Layout ciclo ibrido MCFC-TG	180
Figura 3.6-Ciclo ibrido MCFC-STIG	182
Figura 3.7-Layout ciclo MCFC-TV	184

Figura 3.8-Layout di un sistema ibrido SOFC-PEM	186
Figura 4.1-Layout dell'impianto SOFC-GT selezionata	202
Figura 4.2-Pressioni ridotte	209
Figura 4.3-temperature ridotte.....	210
Figura 4.4-errore nell'utilizzo del modello di gas ideal per l'acqua.....	211
Figura 4.5-conducibilità sostanze pure	216
Figura 4.6-Viscosità sostanze pure	217
Figura 4.7-IRSOFC.....	218
Figura 4.8-Schematizzazione dello stack SOFC	219
Figura 4.9-Potenziale di cella a circuito aperto in funzione della pressione e della temperatura	225
Figura 4.10-densità di corrente di scambio anodica	229
Figura 4.11-Densità di corrente di scambio catodica.....	230
Figura 4.12-Densità di corrente anodiche e catodiche nel modello selezionato	230
Figura 4.13-Perdite per attivazione anodiche al variare della pressione.....	232
Figura 4.14-Perdite per attivazione anodiche al variare della temperatura.....	233
Figura 4.15-Perdite per attivazione catodiche al variare della pressione	233
Figura 4.16-Perdite per attivazione catodiche al variare della temperatura	234
Figura 4.17-Perdite per attivazione globali al variare della temperatura.....	234
Figura 4.18- Perdite per attivazione globali al variare della temperatura.....	235
Figura 4.19-Calcolo delle perdite per attivazione tramite la legge di Fick.....	238
Figura 4.20-Perdite per concentrazione calcolate con Bagotsky al variare della temperatura	240
Figura 4.21 -densità di corrente limite, calcolate con Bagotsky al variare della temperatura	240
Figura 4.22-Perdite per concentrazione calcolate con Bagotsky al variare della pressione	241
Figura 4.23-densità di corrente limite, calcolate con Bagotsky al variare della pressione	241
Figura 4.24- Perdite per concentrazione anodiche al variare della temperatura.	256
Figura 4.25-Perdite per concentrazione anodiche al variare delle pressione	256
Figura 4.26-Perdite per concentrazione catodiche al variare delle pressione ...	257
Figura 4.27-Perdite per concentrazione catodiche al variare della temperatura	257
Figura 4.28- Perdite per concentrazione all'anodo in funzione della densità di corrente, al variare della temperatura per un valore della porosità pari al 60% .	259
Figura 4.29 Perdite per concentrazione all'anodo in funzione della densità di corrente, al variare della pressione per un valore della porosità pari al 60%, ...	260
Figura 4.30- Perdite per concentrazione all'anodo in funzione della densità di corrente, al variare della temperatura per un valore della porosità pari al 40% .	260
Figura 4.31 - Perdite per concentrazione all'anodo in funzione della densità di corrente, al variare della pressione per un valore della porosità pari al 40%	261
Figura 4.32- Perdite per concentrazione al catodo in funzione della densità di corrente, al variare della temperatura per un valore della porosità pari al 60% .	262
Figura 4.33- Perdite per concentrazione al catodo in funzione della densità di corrente, al variare della pressione per un valore della porosità pari al 60%	262
Figura 4.34- Perdite per concentrazione al catodo in funzione della densità di corrente, al variare della temperatura per un valore della porosità pari al 40% .	263

Figura 4.35- Perdite per concentrazione al catodo in funzione della densità di corrente, al variare della pressione per un valore della porosità pari al 40%. ...	263
Figura 4.36 Distribuzione della corrente in una sezione ortogonale della fuel cell	266
Figura 4.37 Descrizione delle variabili di distribuzione	267
Figura 4.38- Schema elettrico equivalente	267
Figura 4.39- Le condizioni al contorno all'estremità dell'anodo e del catodo	269
Figura 4.40 Schema elettrico equivalente per l'intera cella	271
Figura 4.41 (a) Sezione ortogonale di un tubo di SOFC. (b) Modello geometrico per il calcolo della resistenza ohmica	274
Figura 4.42- resistività specifica di anodo, catodo, elettrolita ed interconnessioni	275
Figura 4.43 Andamento della resistenza globale per unità di superficie calcolata applicando i due modelli	276
Figura 4.44 Andamento dello scarto percentuale tra i valori della resistenza globale per unità di superficie calcolati applicando i due modelli	277
Figura 4.45- Curve di polarizzazione al variare della temperatura (approccio 1), fissata la pressione e le composizioni di combustibile ed ossidante	279
Figura 4.46- Curve di polarizzazione al variare della pressione (approccio 1), fissata la temperatura e le composizioni di combustibile ed ossidante	279
Figura 4.47- validazione del modello elettrochimico	280
Figura 4.48 Andamento della tensione effettiva della cella e della varie perdite in funzione della densità di corrente nel caso base	282
Figura 4.49- Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla temperatura ed alla pressione nel caso base	283
Figura 4.50- Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla temperatura ed alla pressione nel caso base	283
Figura 4.51 -Curve di polarizzazione ($D_{cell}=1,00$ cm) al variare della pressione	284
Figura 4.52- Curve di polarizzazione ($D_{cell}=1,00$ cm) al variare della temperatura	284
Figura 4.53- Curve di polarizzazione ($D_{cell}=2,00$ cm) al variare della pressione	284
Figura 4.54- Curve di polarizzazione ($D_{cell}=2,00$ cm) al variare della temperatura	284
Figura 4.55- Andamento della tensione effettiva della cella e della varie perdite in funzione della densità di corrente nel caso di cella con diametro pari a 1,00 cm	285
Figura 4.56- Andamento della tensione effettiva della cella e della varie perdite in funzione della densità di corrente nel caso di cella con diametro pari a 2,00 cm	285
Figura 4.57- Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla pressione con ϵ pari a 0,3	286
Figura 4.58- Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla temperatura con ϵ pari a 0,3	286
Figura 4.59- Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla pressione con ϵ pari a 0,7	286
Figura 4.60- Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla temperatura con ϵ pari a 0,7	286

Figura 4.61 - Andamento della tensione effettiva della cella e della varie perdite in funzione della densità di corrente nel caso di cella con ε pari a 0,3.	287
Figura 4.62- Andamento della tensione effettiva della cella e della varie perdite in funzione della densità di corrente nel caso di cella con ε pari a 0,3	287
Figura 4.63 Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla pressione dimezzando lo spessore dell'anodo della cella	288
Figura 4.64 Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla temperatura dimezzando lo spessore dell'anodo della cella	288
Figura 4.65 Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla pressione poi raddoppiando lo spessore dell'anodo della cella	288
Figura 4.66- Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla temperatura poi raddoppiando lo spessore dell'anodo della cella	288
Figura 4.67 Andamento della tensione effettiva della cella e della varie perdite in funzione della densità di corrente dimezzando lo spessore dell'anodo	289
Figura 4.68- Andamento della tensione effettiva della cella e della varie perdite in funzione della densità di corrente raddoppiando lo spessore dell'anodo	289
Figura 4.69 Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla pressione dimezzando e poi raddoppiando lo spessore del catodo della cella.....	290
Figura 4.70- Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla temperatura dimezzando lo spessore del catodo della cella.....	290
Figura 4.71 Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla pressione raddoppiando lo spessore del catodo della cella.....	290
Figura 4.72 Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla temperatura raddoppiando lo spessore del catodo della cella.....	290
Figura 4.73 Andamento della tensione effettiva della cella e della varie perdite in funzione della densità di corrente dimezzando lo spessore del catodo.....	290
Figura 4.74 Andamento della tensione effettiva della cella e della varie perdite in funzione della densità di corrente raddoppiando lo spessore del catodo.....	290
Figura 4.75 Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla pressione dimezzando lo spessore dell'elettrolita della cella.....	291
Figura 4.76 Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla temperatura dimezzando lo spessore dell'elettrolita della cella.....	291
Figura 4.77 Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla pressione raddoppiando lo spessore dell'elettrolita della cella.	291
Figura 4.78 Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla temperatura raddoppiando lo spessore dell'elettrolita della cella.	291
Figura 4.79 Andamento della tensione effettiva della cella e della varie perdite in funzione della densità di corrente dimezzando lo spessore dell'elettrolita.....	292
Figura 4.80 Andamento della tensione effettiva della cella e della varie perdite in funzione della densità di corrente raddoppiando lo spessore dell'elettrolita. ...	292
Figura 4.81 Andamento della tensione effettiva della cella e della varie perdite in funzione della densità di corrente per lunghezza delle interconnessioni pari a 0,12 cm.	293
Figura 4.82- Andamento della tensione effettiva della cella e della varie perdite in funzione della densità di corrente per lunghezza delle interconnessioni pari a 0,12 cm.	293
Figura 4.83-Schema tubo pre-reformer	294
Figura 4.84-Costanti di equilibrio di alcune reazioni al variare della temperatura	300

Figura 4.85-Volume di controllo e relativi bilanci di massa e materia.....	306
Figura 4.86-condizioni di equilibrio del pre-reformer al variare della temperatura, ingresso 1 knol/s di metano e 2 kmol/s di acqua.....	310
Figura 4.87-condizioni di equilibrio del pre-reformer al variare della pressione, ingresso 1 knol/s di metano e 2 kmol/s di acqua.....	311
Figura 4.88- x_{eq} nel pre-reformer al variare della pressione e temperatura, ingresso 1 knol/s di metano e 2 kmol/s di acqua.....	311
Figura 4.89- y_{eq} nel pre-reformer al variare della pressione e temperatura, ingresso 1 knol/s di metano e 2 kmol/s di acqua.....	312
Figura 4.90-Processo di discretizzazione.....	319
Figura 4.91- Discretizzazione 1-D del pre-reformer.....	320
Figura 4.92-Rappresentazione qualitativa delle due metodologie per il calcolo del grado di reazione.....	321
Figura 4.93-Sezione del pre-reformer discretizzato.....	324
Figura 4.94-Sezione del pre-reformer discretizzato secondo un piano passante per l'asse dei cilindri.....	328
Figura 4.95-Tubo elementare del pre-reformer.....	329
Figura 4.96-Andamento delle temperature (caso base).....	331
Figura 4.97-Andamento delle portate molarie (caso base).....	331
Figura 4.98-Andamento delle temperature ($L_{pr}=1,2m$).....	332
Figura 4.99-Andamento delle portate molarie ($L_{pr}=1,2m$).....	332
Figura 4.100- Andamenti della pressione del fluido caldo.....	333
Figura 4.101 Andamento della pressione del fluido da sottoporre a reforming.....	333
Figura 4.102- Andamento del grado di reazione della Steam Reforming.....	334
Figura 4.103- Andamento del grado di reazione della Shift Reaction.....	334
Figura 4.104 Andamento della potenza termica assorbita dal pre-reformer.....	334
Figura 4.105 Andamento del coefficiente di scambio termico globale.....	334
Figura 4.106-Andamento delle temperature ($L_{pr}=6m$).....	335
Figura 4.107-Andamento delle temperature ($L_{pr}=10m$).....	335
Figura 4.108-Andamento delle portate molarie ($L_{pr}=6m$).....	336
Figura 4.109-Andamento delle portate molarie ($L_{pr}=10m$).....	336
Figura 4.110- Andamento delle del grado di reazione della SMR ($L_{pr}=6m$).....	336
Figura 4.111- Andamento delle del grado di reazione della SMR($L_{pr}=10m$).....	336
Figura 4.112 Andamento delle del grado di reazione della Shift Reaction ($L_{pr}=6m$).....	337
Figura 4.113- Andamento delle del grado di reazione della Shift Reaction ($L_{pr}=10m$).....	337
Figura 4.114-Andamento delle temperature ($L_{react}=9m$).....	338
Figura 4.115-Andamento delle temperature ($L_{react}=15m$).....	338
Figura 4.116- Andamento delle portate molarie ($L_{react}=9m$).....	338
Figura 4.117- Andamento delle portate molarie ($L_{react}=15m$).....	338
Figura 4.118- Andamento delle temperature nei casi di p_B pari a 600 kg/m ³ ...	339
Figura 4.119- Andamento delle temperature nei casi di p_B pari a 1600 kg/m ³	339
Figura 4.120- Andamento delle frazioni molarie nei casi di p_B pari a 600 kg/m ³	339
Figura 4.121- Andamento delle frazioni molarie nei casi di p_B pari a 1600 kg/m ³	339
Figura 4.122- Andamento del grado di reazione della SMR nei casi di p_B pari a 600 kg/m ³	340

Figura 4.123- Andamento del grado di reazione della SMR nei casi di p_B pari a 1600 kg/m ³	340
Figura 4.124- Andamento del grado di reazione della Shift Reaction nei casi di p_B pari a 600 kg/m ³	340
Figura 4.125- Andamento del grado di reazione della Shift Reaction nei casi di p_B pari a 1600 kg/m ³	340
Figura 4.126- Andamento delle temperature nei casi di diametri dei tubi più piccoli.	341
Figura 4.127- Andamento delle temperature nei casi di diametri dei tubi più grandi.	341
Figura 4.128- Andamento delle portate molarie nei casi di diametri dei tubi più piccoli.....	341
Figura 4.129- Andamento delle portate molarie nei casi di diametri dei tubi più grandi.....	341
Figura 4.130-- Andamento del grado di reazione della SMR nei casi di diametri dei tubi più piccoli	342
Figura 4.131 - Andamento del grado di reazione della SMR nei casi di diametri dei tubi più grandi.	342
Figura 4.132- Andamento del grado di reazione della Shift Reaction nei casi di diametri dei tubi più grandi.....	342
Figura 4.133- Andamento del grado di reazione della Shift Reaction nei casi di diametri dei tubi più grandi.....	342
Figura 4.134- Andamento del coefficiente globale di scambio termico U nei casi di diametri dei tubi più piccoli.	343
Figura 4.135- Andamento del coefficiente globale di scambio termico U nei casi di diametri dei tubi più grandi.....	343
Figura 4.136- Andamenti della pressione del fluido caldo nel caso in cui si mantiene fisso il diametro del tubo interno e si diminuisce quello del tubo esterno.	344
Figura 4.137- Andamenti della pressione del fluido da sottoporre a reforming nel caso in cui si mantiene fisso il diametro del tubo interno e si diminuisce quello del tubo esterno.	344
Figura 4.138- Andamento del coefficiente di scambio termico globale nel caso in cui si mantiene fisso il diametro del tubo interno e si diminuisce quello del tubo esterno.....	344
Figura 4.139- Andamento delle temperature (fatt=1)	345
Figura 4.140- Andamento delle temperature (fatt=40).....	345
Figura 4.141- Andamento delle portate molarie (fatt=1)	345
Figura 4.142- Andamento delle portate molarie (fatt=40)	345
Figura 4.143- Andamento del grado di reazione della SMR nei casi di (fatt=1).....	345
Figura 4.144- Andamento del grado di reazione della SMR (fatt=40).....	345
Figura 4.145- Andamento del grado di reazione della Shift Reaction nei casi di fatt=40.....	346
Figura 4.146- Andamento del grado di reazione della Shift Reaction nei casi di fatt=1	346
Figura 4.147- Andamento delle temperature per pressioni d'ingresso dei fluidi pari ad 1 bar.....	346

Figura 4.148 Andamento delle temperature per pressioni d'ingresso dei fluidi pari a 5 bar.	346
Figura 4.149- Andamento delle portate molari per pressioni d'ingresso dei fluidi pari ad 1 bar.....	347
Figura 4.150- Andamento delle portate molari per pressioni d'ingresso dei fluidi pari a 5 bar.....	347
Figura 4.151- Andamento del grado di reazione della SMR per pressioni d'ingresso dei fluidi pari ad 1 bar.....	347
Figura 4.152- Andamento del grado di reazione della SMR per pressioni d'ingresso dei fluidi pari a 5 bar	347
Figura 4.153- Andamento del grado di reazione della Shift Reaction per pressioni d'ingresso dei fluidi pari ad 1 bar.....	347
Figura 4.154 Andamento del grado di reazione della Shift Reaction per pressioni d'ingresso dei fluidi pari a 5 bar.	347
Figura 4.155- Andamento delle temperature per temperatura di ingresso del fluido caldo pari a 900°C e 1100°C.....	348
Figura 4.156- Andamento delle temperature per temperatura di ingresso del fluido caldo pari a 1100°C.....	348
Figura 4.157 Andamento delle portate molari per temperatura di ingresso del fluido caldo pari a 1100°C.....	348
Figura 4.158 Andamento delle portate molari per temperatura di ingresso del fluido caldo pari a 1100°C.....	348
Figura 4.159 Andamento del grado di reazione della SMR per temperatura di ingresso del fluido caldo pari a 900°C.	349
Figura 4.160 Andamento del grado di reazione della SMR per temperatura di ingresso del fluido caldo pari a 1100°C.	349
Figura 4.161 Andamento del grado di reazione della Shift Reaction per temperatura di ingresso del fluido caldo pari a 1100°C.	349
Figura 4.162 Andamento del grado di reazione della Shift Reaction per temperatura di ingresso del fluido caldo pari 1100°C.	349
Figura 4.163-cella elementare sezionata secondo due piani normali all'asse	351
Figura 4.164-Sezione di una cella SOFC	351
Figura 4.165-Frazioni molari in uscita dalla SOFC	353
Figura 4.166-Calcolo parallelo cinetica-equilibrio	356
Figura 4.167-Discretizzazione della cella elementare SOFC.....	358
Figura 4.168-Sezione del tubo SOFC discretizzato (cinetica chimica).....	362
Figura 4.169- Andamento delle frazioni molari lungo la SOFC nel caso base	363
Figura 4.170- Variazione della densità di corrente al crescere polarizzazioni, fissata la tensione di cella	365
Figura 4.171- Andamento della densità di corrente lungo la SOFC nel caso base	365
Figura 4.172- Andamento delle frazioni molari lungo la SOFC nei casi di temperatura della cella di 800 °C.....	366
Figura 4.173- Andamento delle frazioni molari lungo la SOFC nei casi di temperatura della cella di 1200°C.....	366
Figura 4.174- Andamento delle frazioni molari lungo la SOFC nei casi di p_B pari a 10 kg/m ³	367

Figura 4.175- Andamento delle frazioni molari lungo la SOFC nei casi di ρ_B pari a 90 kg/m^3	367
Figura 4.176 Andamento delle frazioni molari lungo la SOFC nel caso base	368
Figura 4.177- Andamento delle frazioni molari lungo la SOFC nel caso di tensione operativa pari a $0,150 \text{ V}$	368
Figura 4.178- Andamento della densità di corrente lungo la SOFC nel caso di tensione operativa pari a $0,15 \text{ V}$	370
Figura 4.179- Andamento delle frazioni molari lungo la SOFC nei casi di lunghezza della cella pari a $1,00 \text{ m}$	371
Figura 4.180- Andamento delle frazioni molari lungo la SOFC nei casi di lunghezza della cella pari a $2,0 \text{ m}$	371
Figura 4.181- Procedura di calcolo dello scambio termico nel modello 1-D della SOFC	372
Figura 4.182- Discretizzazione cella SOFC (modello scambio termico).....	377
Figura 4.183- Potenza termica generata	378
Figura 4.184-temperature	378
Figura 4.185-gradini di reazione	378
Figura 4.186-Numeri di Reynolds.....	378
Figura 4.187- Coefficienti di scambio termico convettivo	378
Figura 4.188-Numeri di Nusselt	379
Figura 4.189- Numero di Prandtl	379
Figura 4.190-velocità.....	379
Figura 4.191-composizione aria.....	379
Figura 4.192-composizione combustibile	379
Figura 4.193-densità di corrente.....	379
Figura 4.194-Potenza generata (Sens.I)	381
Figura 4.195-gradini di reazione (Sens.I)	381
Figura 4.196-coefficienti di scambio convettivo (Sens.I).....	382
Figura 4.197-densità di corrente (Sens.I)	382
Figura 4.198-composizione fuel (Sens.I).....	382
Figura 4.199-Gradini di reazione (sens.I)	382
Figura 4.200-potenza generata (Sens. II)	383
Figura 4.201- temperature (Sens. II)	383
Figura 4.202- composizione fuel (Sens. II)	383
Figura 4.203-gradini di reazione (Sens. II)	383
Figura 4.204-Coefficienti di scambio convettivo (Sens. II)	384
Figura 4.205-densità di corrente (Sens. II).....	384
Figura 4.206-potenza generata (Sens III)	385
Figura 4.207-composizione fuel (Sens III)	385
Figura 4.208-densità di corrente (Sens III)	385
Figura 4.209-gradini di reazione (Sens III)	385
Figura 4.210-coefficienti di scambio convettivo (Sens IV).....	386
Figura 4.211-temperature (Sens IV).....	386
Figura 4.212-Flow chart del modello di simulazione dello scambiatore controcorrente.....	390
Figura 4.213-Schema dello scambiatore a piastre alettate	391
Figura 4.214- Flow chart del modello di calcolo dello scambiatore a piastre alettate.....	396

Figura 4.215-Mappa caratteristica di un compressore assiale	401
Figura 4.216-Mappa caratteristica di una turbina assiale	401
Figura 4.217-Mappa del compressore originario.....	404
Figura 4.218-Mappa corretta del compressore aria	405
Figura 4.219-Mappa corretta del compressore combustibile	406
Figura 4.220-Mappa turbina radiale, in condizioni di progetto	408
Figura 4.221-Mappa corretta della turbina radiale.....	409
Figura 4.222-efficienze dell'inverter e del generatore elettrico	411
Figura 4.223-Schermata dati input (1)	418
Figura 4.224-Schermata dati input (2)	419
Figura 4.225-Schermata dati input (3)	420
Figura 4.226-Diagramma di flusso codice impianto (1)	423
Figura 4.227-Diagramma di flusso codice impianto (2)	424
Figura 4.228- Visualizzazione delle iterazioni durante la simulazione.....	425
Figura 4.229- Intervento dell'utente durante la simulazione	425
Figura 4.230- Messaggio di errore in caso di blocco del codice (GT).....	426
Figura 4.231-Temperature	426
Figura 4.232-Pressioni	426
Figura 4.233-Entalpie.....	426
Figura 4.234-Entropie	426
Figura 4.235-Exergie fisiche	427
Figura 4.236-Exergie chimiche	427
Figura 4.237-Portate massiche	427
Figura 4.238-Potenze termiche	427
Figura 4.239-Potenze meccaniche	427
Figura 4.240-Exergie distrutte.....	427
Figura 4.241 -exergie ditrutte (%).....	427
Figura 4.242-Frazioni molarì (1).....	427
Figura 4.243- Frazioni molarì (2).....	428
Figura 4.244- Frazioni molarì (3).....	428
Figura 4.245- Frazioni molarì (4).....	428
Figura 4.246- Frazioni molarì (5).....	428
Figura 4.247 Frazioni molarì (6).....	428
Figura 4.248 Frazioni molarì (7).....	428
Figura 4.249-Mappa corretta compressore fuel	428
Figura 4.250-Mappa corretta compressore aria	428
Figura 4.251-Mappa corretta turbina	429
Figura 4.252-Costi componenti.....	429
Figura 4.253-Costi sottosistemi	429
Figura 5.1-Metodologia di calcolo di minimo del metodo a gradienti	441
Figura 5.2- Minimi locali e globali di una funzione di 2 variabili	443
Figura 5.3-Andamento del GA al variare del costo del combustibile	454
Figura 5.4- Funzione obiettivo al variare del costo del combustibile	456
Figura 5.5-Residuo dell'impianto	465
Figura 5.6-Efficienze dell'impianto	465
Figura 5.7-rendimenti isoentropici delle turbomacchina	466
Figura 5.8-efficienze degli scambiatori di calore.....	466
Figura 5.9-Potenze termiche nella configurazione iniziale ed in quelle ottimali....	468

Figura 5.10- Potenze meccaniche nella configurazione iniziale ed in quelle ottimali 469

Figura 5.11 - Exergie distrutte nella configurazione iniziale ed in quelle ottimali . 471

Figura 5.12- Costi di impianto nella configurazione ottimale ed in quella iniziale 472

Figura 5.13- Costi nella configurazione iniziale ed in quelle ottimali..... 473

LISTA DELLE TABELLE

Tabella 1.1-Sommario delle prestazioni delle celle a combustibile	38
Tabella 1.2- Quote di mercato delle celle a combustibile nelle applicazioni stazionarie	49
Tabella 1.3-parametri elettrici più comuni di una cella a combustibile.....	66
Tabella 1.4- limiti di tollerabilità delle celle a combustibile	90
Tabella 1.5- caratteristiche dei combustibili	95
Tabella 1.6 Compatibilità dei combustibili nelle varie celle.....	99
Tabella 1.7-Proprietà dell'idrogeno	100
Tabella 1.8- Sommario costi del processo di elettrolisi	106
Tabella 1.9-costi di produzione dell'idrogeno.....	122
Tabella 3.1 Caratteristiche MCFC-TG.....	181
Tabella 3.2-Principali caratteristiche del sistema ottimizzato	183
Tabella 4.1-Valori delle prestazioni previste e misurate dell'impianto ibrido SOFC- GT installato presso il NFCRC in California	199
Tabella 4.2- Componenti dell'impianto: descrizione (continua).....	203
Tabella 4.3 Composizione tipica del gas naturale italiano (10^2 mol/mol)	207
Tabella 4.4-Pressioni e temperature critiche.....	208
Tabella 4.5- Coefficienti A, B, C e D per diverse sostanze	212
Tabella 4.6-Exergie chimiche specifiche in condizioni standard.....	214
Tabella 4.7-Parametri alla base dei diversi modelli di simulazione.....	223
Tabella 4.8-Costanti di Lennard-Jones.....	248
Tabella 4.9-Parametri utilizzati nel caso base della simulazione della SOFC	281
Tabella 4.10-Valore dei parametri cinetici e geometrici del pre-reformer	308
Tabella 4.11-Calcolo fattore di attrito nell'anulus.....	318
Tabella 4.12-Parametri del modello cinetico	323
Tabella 4.13-Parametri geometrici e costruttivi del pre-reformer.....	330
Tabella 4.14- Costanti del modello cinetico della cella	355
Tabella 4.15-Parametri della SOFC, nel caso base.....	361
Tabella 4.16- Parametri fissi nella simulazione I-D della SOFC	377
Tabella 4.17-Portate molari aria e combustibile nella simulazione I-D della SOFC	378
Tabella 4.18- modello I-D SOFC (sensibilità I)	381
Tabella 4.19-Portate molari in ingresso (sensibilità I).....	381
Tabella 4.20-Simulazione I-D SOFC (sensibilità II)	383
Tabella 4.21-Portate molari in ingresso SOFC I_D (Sens. III)	384
Tabella 4.22-simulazione I-d della SOFC (sensibilità III).....	385
Tabella 4.23-Grandezze input nel modello dello scambiatore controcorrente tubo in tubo	387
Tabella 4.24-Parametri in ingresso nel codice di simulazione dello scambiatore a piastre alettate.....	392
Tabella 5.1-Parametri fissati nella procedura di ottimizzazione	451
Tabella 5.2-Variabili S/D dell'ottimizzazione	453
Tabella 5.3-Valori ottimali delle S/D al variare del costo del combustibile	460
Tabella 5.4- Proprietà termodinamiche nelle condizioni iniziali	462

Tabella 5.5- proprietà termodinamiche nelle condizioni ottimali ($c_{fuel}=0,20$ US\$/Nm ³)	463
Tabella 5.6-Prestazioni dell'impianto nella configurazione iniziale	464

CAPITOLO I. GENERALITÀ SULLE CELLE A COMBUSTIBILE

1.1. CENNI STORICI

È opinione ormai diffusa che le celle a combustibile rivestiranno un ruolo predominante all'interno del panorama dei futuri sistemi di conversione energetica. Nonostante ciò, la scoperta del principio di funzionamento di tali celle è antecedente a quella degli attuali sistemi di conversione termoelettrica (impianti a vapore, cicli a gas e motori a combustione interna). Infatti, il primo prototipo di cella a combustibile fu realizzato nel lontano 1839 a Swansea, Galles, da parte di *Sir William Grove* (1811-1896), un giudice con l'hobby della scienza. Questi immerse due elettrodi al platino contenuti in tubi di vetro in una soluzione a base di acido fosforico: il primo tubo conteneva idrogeno mentre il secondo era riempito con ossigeno. Infine, Grove collegò i due elettrodi ad un amperometro, osservando che:

1. l'idrogeno contenuto nel primo tubo tendeva a consumarsi;
2. anche l'ossigeno contenuto nel secondo tubo veniva consumato;
3. l'amperometro segnalava un passaggio di corrente elettrica nel circuito esterno;

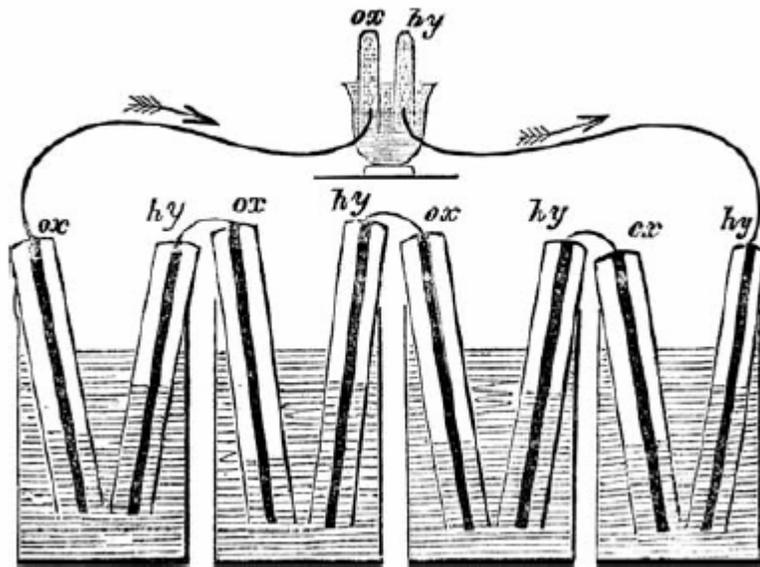


Figura 1.1-Batteria voltaica a gas di Grove

In questo modo Grove realizzò un sistema che convertiva l'energia chimica del combustibile idrogeno in energia elettrica disponibile per l'utenza nel circuito esterno, ovvero la prima cella a combustibile.

In realtà la dizione "cella a combustibile" fu data solo successivamente: Grove battezzò il suo prototipo come: "*batteria voltaica a gas*". In seguito, egli stesso costruì un prototipo che chiamò batteria voltaica a gas (Figura 1.1) che divenne il modello su cui, molti anni dopo, sarebbero state concepite le celle *PAFC*.

Sfortunatamente, la scoperta di *Grove* non ebbe alcuna immediata ricaduta pratica e cadde nell'oblio. Fu solo dopo più di 120 anni che fu ripresa attraverso una serie di studi finalizzati ad una sua applicazione. Probabilmente la motivazione è da ricercarsi nel tipo di combustibile che tale sistema richiedeva: l'idrogeno. Questo, allora come oggi, non essendo disponibile in natura richiedeva costosi processi e complesse apparecchiature per la sua produzione. Inoltre, di lì a pochi anni sarebbero stati scoperti anche i principi di funzionamento di altre macchine termiche (macchina a vapore e motore a combustione interna), che richiedevano combustibili ben più economici e disponibili in natura, quali carbone o derivati del petrolio. Ne derivò quindi che l'attenzione della comunità scientifica dell'epoca si concentrò prevalentemente su questi ultimi sistemi, relegando la scoperta di *Grove* ad una mera applicazione di laboratorio, investigata solo superficialmente negli anni a venire. Infatti, tra gli studiosi, contemporanei di *Grove*, interessati allo sviluppo delle celle a combustibile è possibile citare unicamente *Ludwig Mond* (1839-1909) ed il suo assistente *Carl Langer*, i quali ottennero una cella con 6 A.ft^{-2} a 0.73 Volt.

Successivamente, a partire dalla prima metà del secolo scorso alcuni studiosi si impegnarono nello studio prevalentemente teorico dei fenomeni che stavano alla base del funzionamento delle celle a combustibile. Tra questi è possibile citare:

- *Friedrich Wilhelm Ostwald* (1853-1932), il quale condusse degli studi teorici che spiegavano come le celle operavano;
- *Emil Baur* (1873-1944), ingegnere svizzero, che condusse, nella prima metà del ventesimo secolo, ampie ricerche sui differenti tipi di celle a combustibile. Il lavoro di *Baur* includeva anche le celle ad alta

temperatura (usò argento fuso come elettrolita in un unità, e un elettrolita solido in un'altra).

- *Francis Thomas Bacon* (1904-1992), il quale cominciò le ricerche sulle celle alcaline, nel lontano 1930. Nel 1939, riuscì a costruire la sua prima cella. Dopo le sperimentazioni in laboratorio, il primo utilizzo delle celle a combustibile si ebbe negli anni '60 quando furono adottate per realizzare i generatori elettrici nell'ambito delle missioni Gemini e Apollo della NASA. Le celle alcaline sono tuttora utilizzate sugli Space Shuttle sia per generare energia elettrica che acqua;

I campi prevalenti di impiego previsti per le celle a combustibile, su cui si sta concentrando gran parte della ricerca mondiale, sono quelli della generazione di potenza stazionaria da distribuire eventualmente in rete e della generazione di bassa potenza per l'alimentazione di azionamenti nell'ambito della trazione elettrica. Le motivazioni fondamentali che spingono la ricerca verso l'utilizzo di celle a combustibile sono riconducibili ad una serie di vantaggi, sia ambientali che produttivi, rispetto ai tradizionali metodi di generazione dell'energia, come quelli basati su combustibili fossili. Il loro impiego pratico è tuttavia condizionato da una serie di problemi che verranno esaminati nel prosieguo.

1.2. PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO

La comprensione del principio di funzionamento di una cella a combustibile alimentata ad idrogeno è estremamente semplice: è sufficiente fare riferimento all'esperienza di Grove per evidenziare la fenomenologia che sta alla base di tale tecnologia. In generale, una cella a combustibile è costituita da tre componenti fondamentali:

1. l'anodo, ovvero l'elettrodo al quale viene inviato il combustibile;
2. il catodo, ovvero l'elettrodo al quale viene inviato l'ossidante;
3. l'elettrolita, ovvero il materiale che consente il passaggio di ioni dall'anodo verso il catodo.

Ovviamente, il tutto è completato da un banalissimo collegamento elettrico fra anodo, catodo ed utenza. Nel caso dell'esperienza di Grove, l'anodo era costituito

dall'elettrodo al platino a contatto con l'idrogeno contenuto nel tubicino di vetro; similmente, il catodo era l'elettrodo al platino a contatto con l'ossigeno contenuto nel secondo tubo di vetro; infine la soluzione acquosa a base di acido fosforico svolgeva la funzione di elettrolita. In definitiva, il principio di funzionamento di questa cella elementare può essere riassunto come segue:

Il combustibile, inviato, all'anodo, a contatto con esso subisce la semireazione:



Gli elettroni prodotti da tale semireazione vengono convogliati nel circuito esterno che collega i due elettrodi; gli ioni H^+ , invece, migrano dall'anodo verso il catodo attraverso l'elettrolita. Qui, gli elettroni provenienti dal circuito esterno, gli ioni provenienti dall'elettrolita e l'ossigeno vengono in contatto, determinando la seconda semireazione:



Se si sommano le due semireazioni precedentemente descritte, si ottiene la reazione elettrochimica che sta alla base del funzionamento della cella a combustibile ad idrogeno:



In definitiva, il risultati di tale esperienza sono:

- la produzione di corrente elettrica continua dovuta al passaggio degli elettroni nel circuito esterno
- la produzione di energia termica generata dalle due suddette reazioni elettrochimiche, globalmente estremamente esotermiche
- la produzione di acqua al catodo.

Ovviamente, quanto precedentemente esposto costituisce una semplificazione del principio di funzionamento di una cella a combustibile, in quanto l'attuale evoluzione tecnologia ha definitivamente abbandonato il modello di cella di Grove, rivolgendosi a sistemi più semplici, compatti ed efficienti. Infatti, la cella di Grove era in grado di produrre correnti molto basse in quanto bisogna considerare che:

- affinché la reazione elettrochimica potesse avvenire era necessario che esistesse una zona di contatto fra anodo, catodo, elettrolita e gas: nel

caso della cella di Grove, tale zona era ristretta al sottile anello che si creava all'interfaccia fra elettrodo, soluzione acquosa e gas. In tal modo, avendo a disposizione una piccolissima area di contatto, la cella di Grove generava anche correnti molto basse.

- Gli ioni, per migrare dall'anodo verso il catodo dovevano attraversare la soluzione acquosa. È noto che la resistenza al passaggio agli ioni è proporzionale alla distanza che questi devono percorrere. Ne deriva quindi che, nel caso della cella di Grove, essendo anodo e catodo relativamente distanti fra loro, la resistenza Ohmica offerta dall'elettrolita fosse estremamente elevata, determinando una notevole riduzione della corrente elettrica disponibile sul circuito esterno.

Ovviamente, i problemi incontrati nell'esperienza di Grove erano facilmente risolvibili incrementando l'area di contatto fra elettrodi, elettrolita e gas (ovvero il cosiddetto Three Phases Boundary ,TPB), utilizzando elettrodi piatti e riducendo la resistenza dell'elettrolita impiegando membrane estremamente sottili piuttosto che la soluzione acquosa proposta da Grove. In definitiva, lo schema elementare attuale di una cella a combustibile è quello proposto nella Figura 1.2 e nella Figura 1.3:

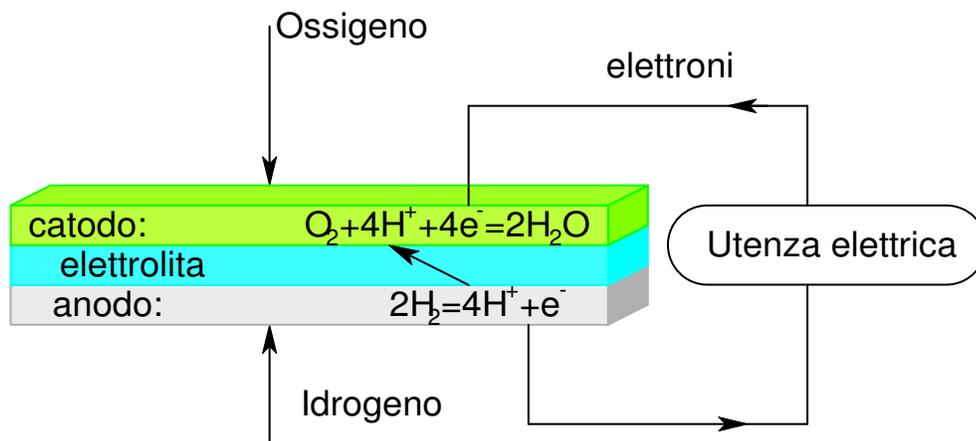


Figura 1.2-schema di un cella elementare alimentata ad idrogeno

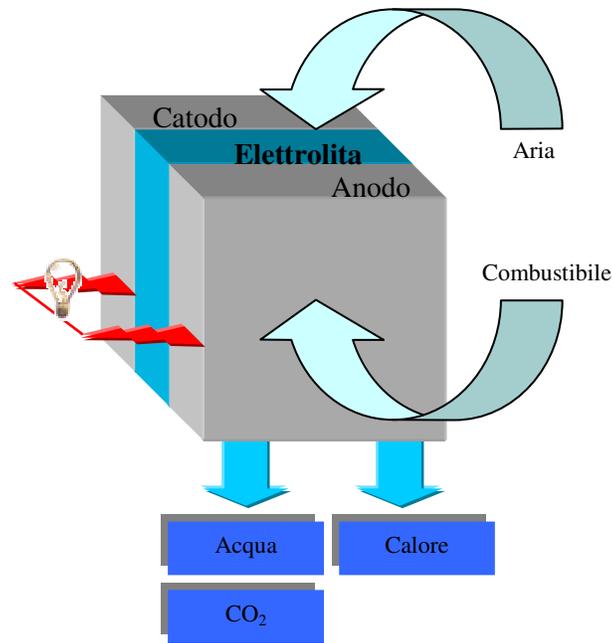


Figura 1.3-Reagenti e prodotti della cella a combustibile

Quanto precedentemente descritto riguarda solo alcune tipologie di celle a combustibile. In generale, infatti la reazione elettrochimica può variare a seconda del tipo di cella di combustibile in funzione della tipologia di elettrolita utilizzato. Nel seguito si analizzeranno nel dettaglio i principi di funzionamento elettrochimico per tutte le celle a combustibile attualmente in fase di indagine.

Dalle considerazioni precedentemente esposte emergono comunque alcune problematiche generali riguardanti le peculiarità dei materiali di cui una cella a combustibile deve essere costituita:

- il combustibile e l'ossidante non devono mai venire direttamente a contatto fra loro: una tale eventualità determinerebbe una reazione di combustione in luogo della suddetta reazione elettrochimica, determinando anche l'esplosione della cella stessa. Affinché un tale criterio sia soddisfatto è fondamentale il ruolo dell'elettrolita, il quale ha il compito di consentire unicamente il passaggio di ioni rimanendo del tutto impermeabile sia al combustibile che all'ossidante. Ovviamente, tale risultato sarà raggiungibile unicamente da un elettrolita ideale: per i materiali disponibili in commercio esisterà comunque una minima permeabilità, sufficientemente bassa da essere tollerata all'interno della cella a combustibile.

- La reazione elettrochimica sarà tanto più efficiente quanto maggiore sarà la TPB, ovvero l'area di contatto fra elettrodo, elettrolita e gas: per tale motivo è indispensabile costruire elettrodi porosi in modo da incrementare l'area di contatto di alcuni ordini di grandezza rispetto al valore geometrico.
- Sir Grove utilizzò per i propri esperimenti elettrodi al platino, ovvero il miglior catalizzatore presente in natura. Infatti, la reazione elettrochimica dell'idrogeno pur essendo termodinamicamente possibile, in assenza di opportuni catalizzatori avverrebbe in tempi praticamente infiniti. Quindi, per migliorarne la cinetica sarà necessario utilizzare materiali "catalizzatori" ed agire opportunamente sui parametri termodinamici.

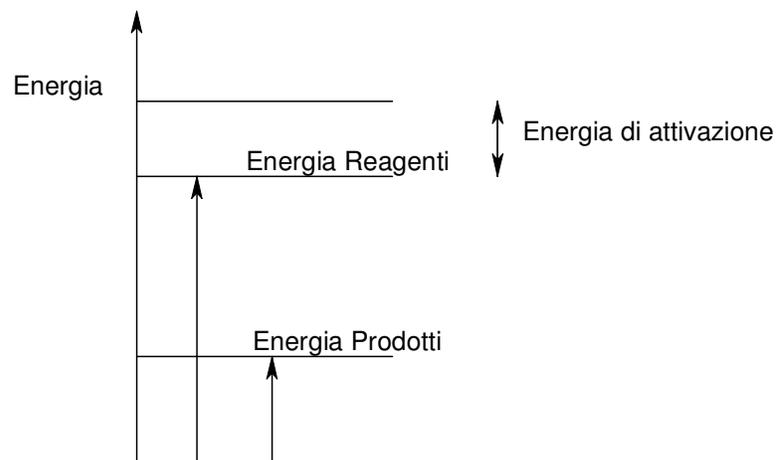


Figura 1.4-Diagramma energetico per una generica reazione esotermica

Quanto precedentemente esposto rende chiaro che la reazione elettrochimica dell'idrogeno, pur rilasciando energia, non è detto che possa avvenire con un sufficiente grado di reazione. Infatti, anche se il livello energetico dei reagenti è maggiore di quello dei prodotti, affinché la reazione possa avvenire dal punto di vista cinetico è necessario che ad essa venga fornita anche l'*energia di attivazione*, così come tradizionalmente definita nella Chimica classica (Figura 1.4). Ne deriva quindi che risulta indispensabile ridurre l'energia di attivazione della reazione affinché essa possa procedere ad una velocità accettabile. Tale obiettivo può essere raggiunto fondamentalmente in due modi:

1. utilizzare elettrodi realizzati con un materiale “catalizzatore” della reazione elettrochimica: è noto, infatti, che la sola presenza di determinate tipologia di materiale incrementa in maniera determinante la velocità di reazione riducendo l’energia di attivazione ad essa relativa. Tra i materiali che assolvono a questo ruolo in maniera egregie bisogna citare innanzi tutto il platino ed in seconda analisi il nichel. Ovviamente, il primo garantisce prestazioni molto migliori rispetto al secondo ma con costi decisamente più elevati.
2. Far operare la cella a temperatura elevata: è noto infatti che la velocità di una qualsiasi reazione, chimica o elettrochimica, è quantizzata dalla legge di Arrhenius:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1.4)$$

Ovviamente, il grado di reazione (k) aumenta esponenzialmente all’incrementarsi della temperatura (T) ed al ridursi dell’energia di attivazione (E_a). Infatti tale eventualità corrisponde ad una maggiore probabilità che le molecole possano collidere e quindi reagire fra loro. Tale incremento risulta tanto maggior quanto più elevato è il valore del cosiddetto “frequency factor” (A), ricavabile sperimentalmente. In definitiva, l’aumento di temperatura operativa della cella a combustibile contribuisce ad incrementare la velocità di reazione della reazione elettrochimica, in maniera del tutto analoga all’utilizzo di materiali “catalizzatori” agli elettrodi.

Si fa inoltre notare che per ottenere un grado di reazione elettrochimica soddisfacente non è sufficiente agire unicamente sulla natura dei materiali degli elettrodi e sulla temperatura operativa della cella a combustibile. Risulta altrettanto importante incrementare il valore dell’area che realmente partecipa attivamente alla reazione elettrochimica. Per raggiungere tale obiettivo in primo luogo vengono realizzati elettrodi estremamente porosi, in secondo luogo, spesso gli elettrodi sono costruiti utilizzando come materiale anche una piccola frazione di elettrolita. IN questo modo, infatti, aumenta la superficie in cui elettrodo, gas ed elettrolita possono venire in contatto, incrementando il grado di reazione elettrochimica. Con

questi accorgimenti si è riusciti ad incrementare l'area "elettrochimicamente attiva" di una cella a combustibile anche di tra ordini di grandezza rispetto al suo effettivo valore geometrico.

1.3. MANIFOLDING DELLE CELLE A COMBUSTIBILE

Le considerazioni fino ad ora esposte riguardano esclusivamente il funzionamento di una cella elementare. Sfortunatamente una singola cella a combustibile non è in grado di soddisfare praticamente nessuna utenza in quanto i valori di tensione e corrente che essa è in grado di erogare sono ben inferiori rispetto a quelli richiesti dalle più comuni utenze. Tuttavia, poiché una qualsiasi cella a combustibile dal punto di vista strettamente elettrotecnico è configurabile esattamente come una classica batteria, è sempre possibile assemblare più celle elementari in serie ed in parallelo, in modo da ottenere qualsivoglia valore di corrente e tensione.

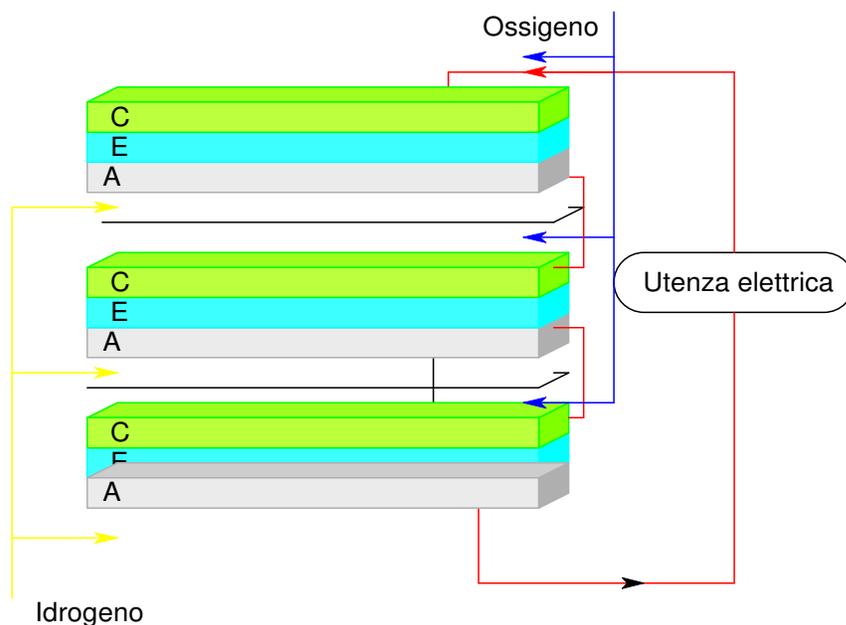


Figura 1.5-disposizione e manifolding di 3 celle in serie

Tuttavia, a differenza delle batterie classiche, le celle a combustibile necessitano di essere alimentate, rispettivamente all'anodo ed al catodo, da un combustibile e da un ossidante. Questa necessità, determina notevoli complicazioni

tecniche relativamente all'apparato di alimentazione di sistemi complessi di celle a combustibile. Infatti, se si tiene in conto che una singola cella usualmente non è in grado di erogare una tensione superiore a 0,70 V, una prima ineluttabile necessità potrebbe essere quella di disporre più celle in serie, in modo da riportare la tensione a valori più consoni alle richieste dell'utenze. A tal fine, si potrebbe pensare di disporre le celle secondo lo schema riportato nella Figura 1.5. Ovviamente, un simile sistema di alimentazione sarebbe estremamente oneroso per impianti di grandi dimensioni. Infatti, bisogna sempre considerare che un qualsivoglia sistema di alimentazione deve sempre fare in modo che combustibile e comburente non vengano in contatto prima dell'ingresso in cella, onde evitare l'indesiderata e pericolosa reazione di combustione dell'idrogeno. Nel caso in esame, per realizzare tale obiettivo, sarebbe necessario alimentare tutti gli anodi ed i catodi di ogni singola cella con un apposito condotto. Evidentemente, se tiene in conto il numero di celle necessarie per realizzare anche modeste potenze elettriche, il numero di condotti da utilizzare sarebbe inaccettabilmente elevato.

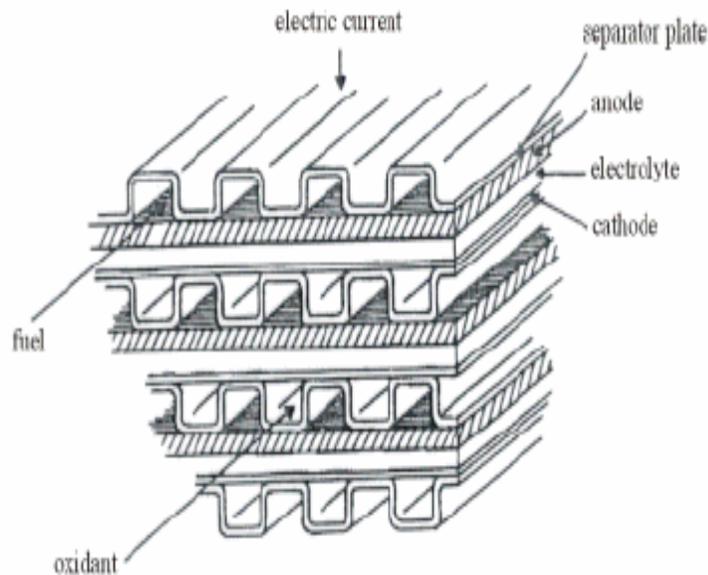


Figura 1.6-Esempio di piatto bipolare

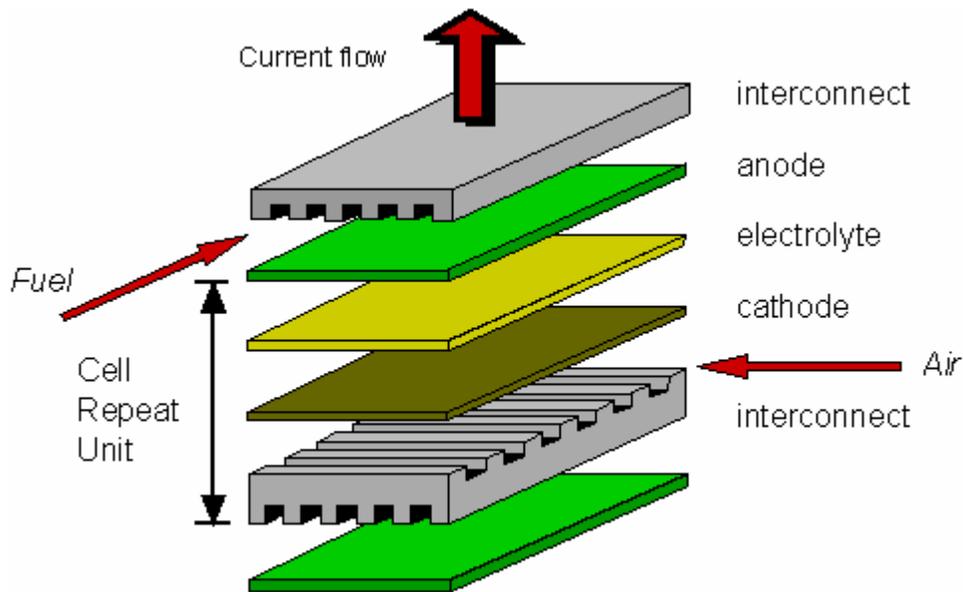


Figura I.7-Schema cella elementare con piatto bipolare

Per tale motivo, è ormai diffusissimo l'uso del cosiddetto piatto bipolare (Figura I.6): questo semplice componente consente nello stesso tempo di realizzare la continuità elettrica fra le varie celle che compongono lo stack e di consentire la realizzazione di un semplice ed efficiente sistema di manifolding. Il suo principio di funzionamento è tanto semplice quanto efficiente: esso è costituito da materiale ad alta conducibilità elettrica interposto fra l'anodo di una cella ed il catodo della successiva. Su entrambe le facce di questo piatto sono ricavate, secondo diverse geometrie, scanalature in modo da consentire da un lato la distribuzione del combustibile e dall'altro quella dell'ossidante, senza che questi due elementi vengano mai in contatto fra loro prima dell'ingresso nella cella a combustibile. Il tipico schema funzionale di uno stack assemblato mediante l'utilizzo di piatti bipolari con scanalature è riportato in Figura I.8.

I reagenti sono introdotti, invece, in parallelo in modo da inviare ad ogni elemento una miscela gassosa con la stessa concentrazione efficace. Tale circostanza risulta ampiamente verificata in stack con basso numero di elementi. Al contrario, essa è più difficilmente ottenibile in stack con numero di celle elevato, a causa degli squilibri di alimentazione legati alle inevitabili perdite di carico lungo le linee che trasportano i reagenti.

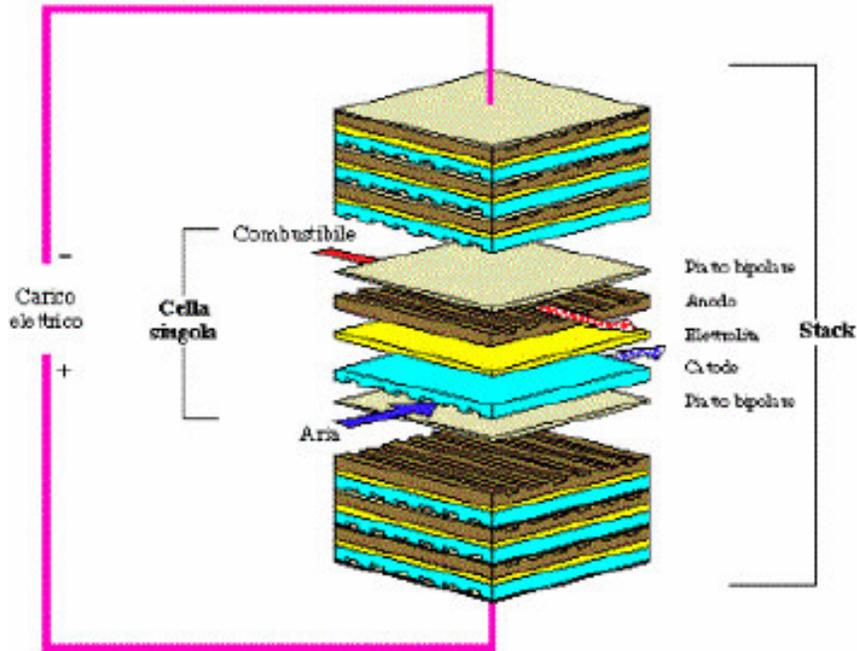


Figura I.8-stack di celle a combustibile

Per connettere insieme le celle vengono utilizzati i precedentemente menzionati piatti bipolari (Figura I.9). Il piatto bipolare, in aggiunta alla funzione di collettore elettrico tra due celle adiacenti di uno stack, adempie anche al compito di rimozione del vapore e del calore prodotto, indirizzando inoltre il flusso di aria ed idrogeno all'interno della cella; la distribuzione del fluido sulle facce degli anodi e dei catodi è garantita da un sistema di microcanalizzazioni ricavate sulle facce dei piatti bipolari necessari a formare la serie elettrica fra le molteplici celle dello stack. A causa dei molteplici compiti cui devono adempiere, i piatti bipolari sono stati, e sono, oggetto di intensi studi, che hanno condotto alla costruzione di collettori di diverso design (Figura I.9).

Si possono avere canalizzazioni per il passaggio dei gas parallele tra loro, affinché si riduca la differenza di pressione tra i gas in entrata e uscita dalla cella (Figura I.9); la Ballard Power System ha proposto una soluzione a serpentina (Figura I.10), per evitare che alcuni canali vengano otturati dall'acqua prodotta dalla reazione di cella; la General Motors ha, invece, proposto una soluzione intermedia tra le prime due (Figura I.11).



Figura 1.9-tipologie di piatto bipolare (a)

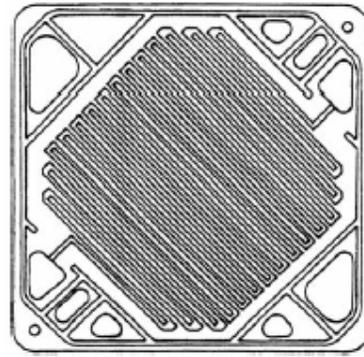


Figura 1.10-tipologie di piatto bipolare(b)

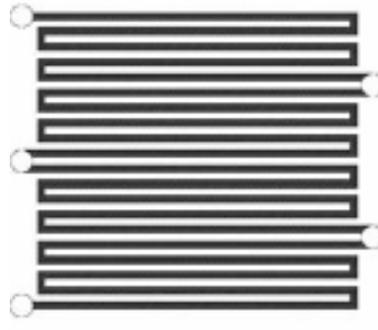


Figura 1.11-tipologie di piatto bipolare(c)

Le caratteristiche che si richiedono ad un buon piatto bipolare sono:

- Elevata conducibilità elettrica ($> 200 \text{ S/cm}$)
- Elevata conducibilità termica ($> 50 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$)
- Leggerezza
- Basso costo della materia prima e dei processi di lavorazione
- Resistenza meccanica
- Resistenza agli agenti ossidanti ed alla corrosione
- Impermeabilità ai reagenti.

I materiali impiegati nella realizzazione dei piatti sono generalmente grafite o composti polimerici della stessa, leghe di metalli ferrosi e non ferrosi, leghe di titanio. Ognuno di questi materiali presenta vantaggi e svantaggi, i composti del carbonio sono sicuramente i più utilizzati poiché al variare della fibra e della resina si possono ottenere caratteristiche molto differenti.

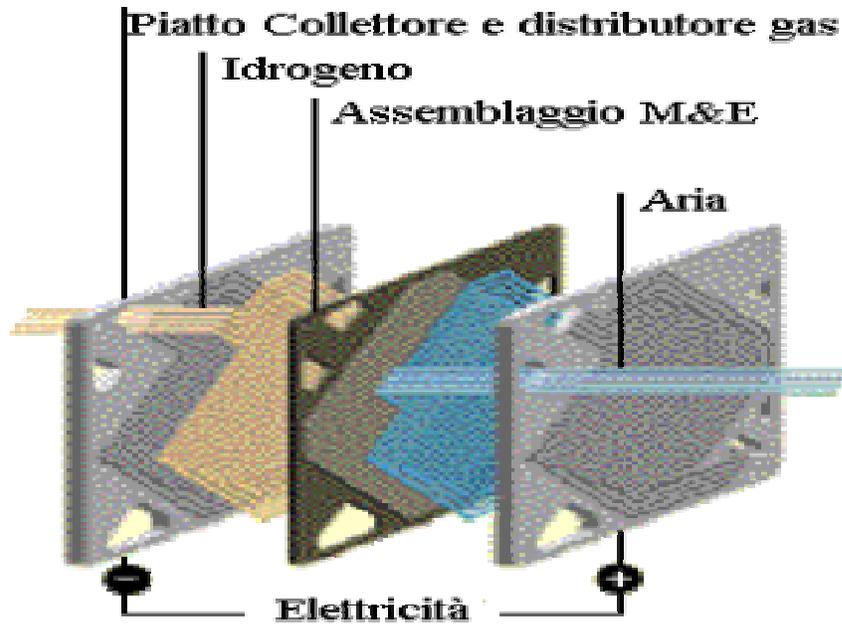


Figura 1.12-Piatto bipolare Ballare - Manifolding interno

Esiste infine la possibilità di realizzare i piatti unendo, tramite sigillanti conduttori, elementi di diverso materiale ad esempio grafite porosa, acciaio e policarbonato. Un esempio di questo tipo è stato realizzato dalla Electro Chem's ed ha confermato la fattibilità tecno-economica di questo approccio. La loro realizzazione risulta essere molto complessa, sia per la costruzione dei canali per il passaggio dei gas, sia perché bisogna fabbricarli con il minore spessore possibile, al fine di minimizzare le resistenze elettriche. La Ballard Power Systems ha realizzato una struttura che comprende in un unico elemento anodo, elettrolita e catodo. Qualsiasi sia il metodo di fabbricazione dei piatti bipolari, il loro costo rappresenta una parte significativa dell'intero costo di una cella a combustibile.

La scelta della tipologia di piatto bipolare influenza anche la progettazione del sistema di manifolding. Infatti la distribuzione del combustibile e dell'ossidante nelle celle che compongono lo stack può essere realizzata fondamentalmente in due modi:

- internamente (internal manifolding)
- esternamente (external manifolding)

Nel primo caso sarà necessario adottare tipologie di piatti bipolari come quella rappresentata nella Figura 1.9. Tale piatto bipolare, infatti, lavora in maniera del tutto analoga al sistema di distribuzione dei fluidi in uno scambiatore di calore a

piastre. Evidentemente, le scanalature ricavate nei piatti bipolari consentono in questo caso anche la distribuzione interna dei fluidi nello stack (Figura 1.13)

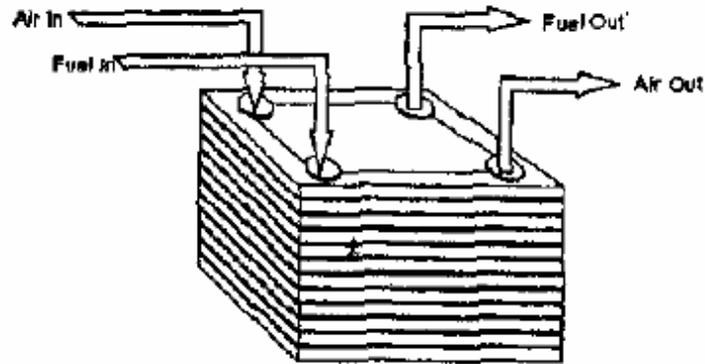


Figura 1.13-Internal Manifolding

Nel caso invece in cui il piatto bipolare sia del tipo riportato in Figura 1.8, evidentemente la distribuzione di combustibile ed ossidante deve essere realizzata in parallelo mediante sistemi di alimentazione esterni. Uno schema tipico di manifolding esterno è riportato in Figura 1.14.

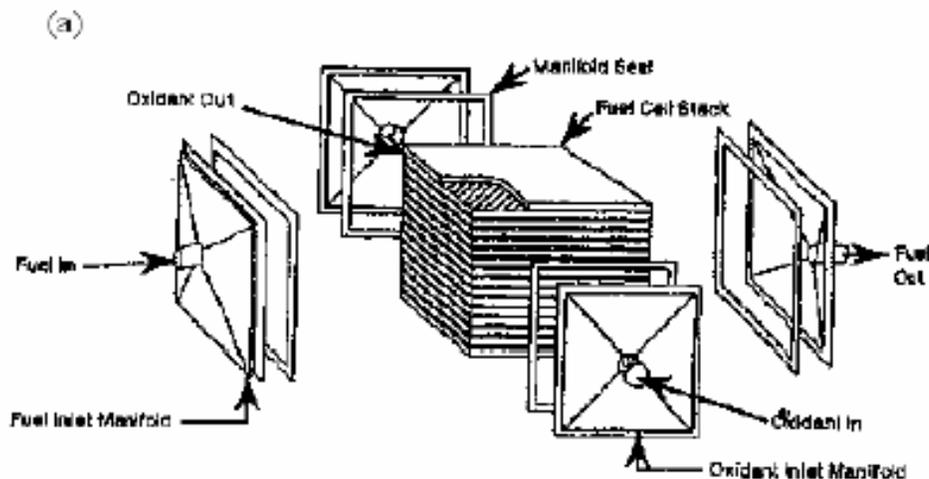


Figura 1.14-External Manifolding

Si fa infine notare che tutto quanto precedentemente descritto al riguardo dei piatti bipolari riguarda fondamentalmente celle a combustibile a geometria planare. Per tali tipologie di celle il piatto bipolare rappresenta sicuramente la soluzione più avanzata dal punto di vista sia tecnico che economico per il manifolding delle celle stesse. Tuttavia, come sarà descritto in dettaglio nelle sezioni successive, esistono anche tipologie di celle a combustibile a geometria tubolare. Per esse il

problema del manifolding e della interconnessione elettrica viene risolto in maniera ben più brillante, senza l'utilizzo di alcun piatto bipolare, ma semplicemente sfruttando le caratteristiche geometriche della cella stessa. Lo schema di tali celle a combustibile verrà ampiamente dettagliato nelle sezioni successive.

1.4. TIPOLOGIE DI CELLE A COMBUSTIBILE

La classificazione tradizionale delle celle a combustibile si basa fondamentalmente sul tipo di elettrolita utilizzato. Infatti, fermo restando il principio di funzionamento precedentemente esposto, è possibile realizzare lo stesso risultato (produzione elettrochimica di energia elettrica e termica), utilizzando diverse combinazioni di anodo, catodo ed elettrolita. In questa fase ci si propone di fornire una prima classificazione generale delle celle a combustibile. Successivamente, ciascuna tipologia di cella verrà analizzata con maggior dettaglio, con particolare attenzione alle SOFC alle quali verrà dedicato un intero capitolo.

Tipicamente, si distinguono 5 principali categorie di celle a combustibile:

1. PEMFC o PEM (Proton Exchange Membrane Fuel Cell): cella a combustibile a membrana, scambiatrice di protoni;
2. PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*): cella a combustibile ad acido fosforico;
3. MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*): cella a combustibile a carbonati fusi;
4. SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*): cella a combustibile ad ossidi solidi;
5. AFC (*Alcaline Fuel Cell*): cella a combustibile alcalina.

Tutti gli acronimi di cella a combustibile fanno riferimento al tipo di elettrolita utilizzato che varia a seconda della tipologia in esame. L'ultima categoria è stata citata esclusivamente per ragioni storiche in quanto è stata una delle prime tecnologie sviluppate; tuttavia le sue applicazioni attuali in campo terrestre sono davvero estremamente ridotte. Per tale motivo le celle AFC non saranno menzionate ulteriormente nel presente lavoro.

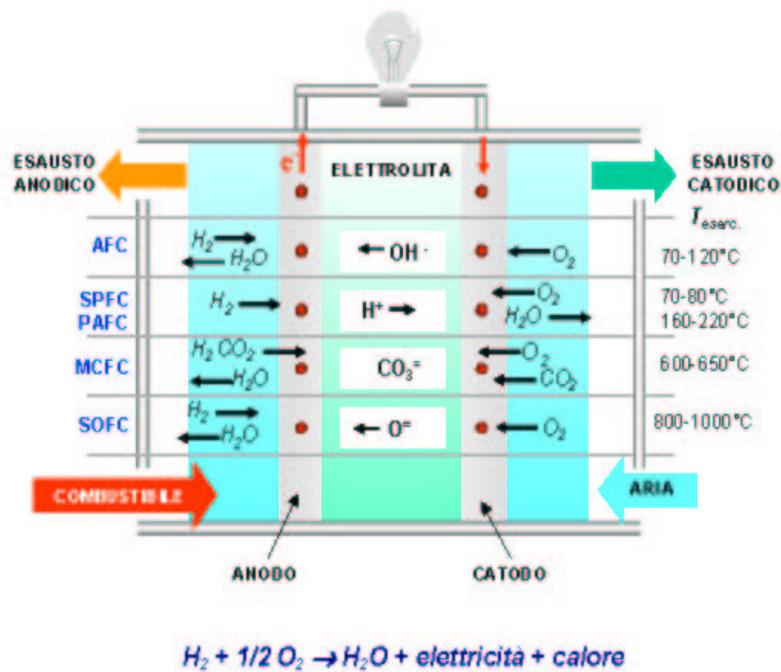


Figura I.15-Tipologie di celle a combustibile

Un' ulteriore classificazione si basa sul valore della temperatura di esercizio della cella a combustibile. Tipicamente si distinguono due categorie:

- celle a combustibile a bassa temperatura
- celle a combustibile ad alta temperatura

In realtà, in questo caso la classificazione non è sempre rigorosa. Infatti, le celle PEM (operanti intorno ai 60 °C) rientrano sicuramente nella prima categoria; le celle MCFC (650 °C) e SOFC (1000 °C), fanno parte senza dubbio del secondo gruppo. Tuttavia, le celle PAFC (operanti a 160 °C) sono collocate al confine fra le due categorie; per tali celle si è comunque usi far riferimento alla categorie delle celle a combustibile a bassa temperatura.

Risulta chiaro che, variando la tipologia di elettrolita, cambieranno anche molte delle peculiarità delle celle a combustibile, quali:

- temperatura di esercizio
- tipi di combustibili utilizzati
- efficienze elettriche e termiche
- tolleranza alle impurezze
- pressione di esercizio
- tipologia di contenuto di catalizzatore agli elettrodi

- densità di potenza (ovvero potenza elettrica erogata per unità di superficie attiva di cella)
- ione portatore di carica.

La fornisce una prima classificazione generale delle celle a combustibile evidenziandone le principali differenze. Dalla lettura della suddetta tabella emerge chiaramente che al crescere della temperatura di esercizio:

sarà maggiore l'efficienza elettrica della cella

sarà minore il contenuto e la qualità dei catalizzatori presenti agli elettrodi

più costosi e complessi i processi di produzione

sarà maggiore la tolleranza alle impurezze

sarà maggiore la taglia degli impianti.

È inoltre evidente che tali apparecchiature raggiungono efficienze elettriche ben superiori rispetto ai tradizionali sistemi di conversione termoelettrica tradizionale. Tale risultato può essere raggiunto in quanto le celle a combustibile realizzano la conversione diretta dell'energia chimica del combustibile in elettricità senza passare attraverso le fasi di combustione, ciclo termodinamico ed accoppiamento meccanico, così come tradizionalmente avviene per gli impianti termoelettrici tradizionali (Figura 1.16).

Si nota inoltre che le celle a combustibile che hanno raggiunto un maggior grado di sviluppo sono le PEM e le PAFC: le prime sono state a lungo studiate per l'applicazione nel campo "automotive", in quanto sono quelle che garantiscono le più alte densità di potenza, ovvero la maggior compattezza, requisito fondamentale per l'installazione su autovetture; le PAFC, invece, sono state a lungo investigate per la produzione di potenza stazionaria pur con scarsi risultati in quanto non si è riusciti a ridurre a valori accettabili i costi di produzione. Negli ultimi anni, invece, la ricerca ha spostato la propria attenzione sulle MCFC e SOFC per la produzione di energie elettrica distribuita e centralizzata. Tali tipologie di celle a combustibile sono caratterizzate da valori estremamente elevati della temperatura di esercizio tali da offrire ulteriori possibilità di incremento dell'efficienza energetica:

- recuperando l'energia termica di alta qualità (alta temperatura) per fini cogenerativi;
- utilizzando l'energia termica prodotta nella cella a combustibile, in un ciclo termodinamico tradizionale (Joule o Rankine) per la produzione di un'ulteriore aliquota di potenza meccanica, incrementando in questo modo l'efficienza elettrica complessiva di tali sistemi fino a valori prossimi al 70%.

Tuttavia, una prospettiva seppur ottimistica fa pensare ad una prima vera e propria commercializzazione verso il 2020.

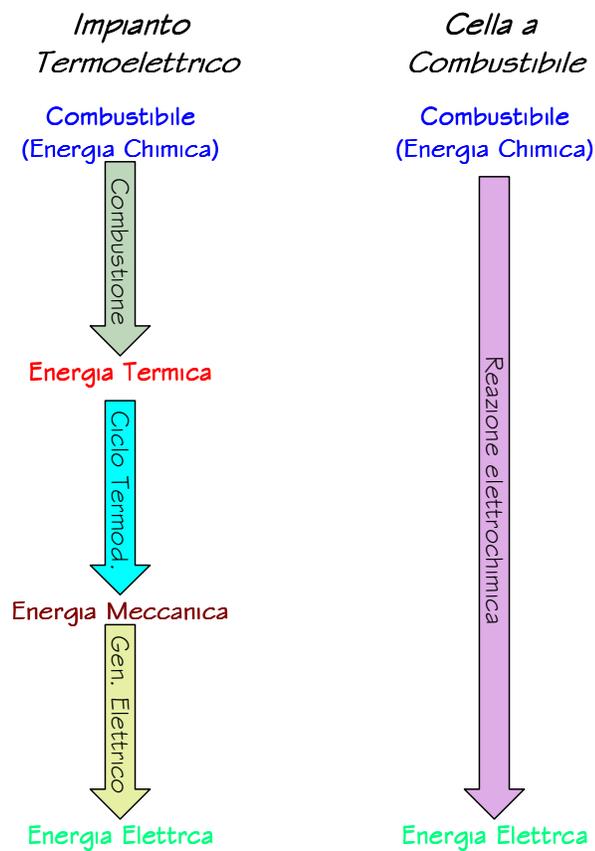


Figura 1.16-Trasformazioni di energia nella cella a combustibile e negli impianti tradizionali

	Celle a bassa temperatura			Celle ad alta temperatura	
	AFC	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
Temperatura(°C)	60-120	70-100	160-220	600-650	800-1000
Pressione (bar)	-	1.5-4	-	-	-
Elettrodi	PFTE e metalli nobili	Grafite	PFTE	Nichel	Manganito di lantanio, Ni,ZnO ₂
Elettrolita	Iodrossido di potassio	Membrana polimerica	Acido fosforico	Carbonati di metalli alcalini	Ossido di zirconio drogato
Catalizzatore	Pt,Pd,Ag;Ni	Pt	Pt	Ni	-
Portatore di carica	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Efficienza elettrica (PCI) (%)	60	40-50	40-50	45-55	45-60
Densità di potenza (mW/cm ²)	300-500	300-900	150-300	150	150-270
Materiali costruttivi	Plastica, grafite, inconel	Materiali grafittici, metalli	Materiali grafittici	Nichel, acciaio inossidabili	Materiali ceramici, metalli
Stato tecnologia	Impianti di piccola potenza	Stack in avanzata fase di sperimentazione	Impianti dimostrativi fino a 11 MW	Impianti dimostrativi fino a 2 MW	Impianti dimostrativi fino a 0,30 MW
Applicazioni	Trazione, spazio, militari,	Generatori portatili, impianti di potenza, trazione	cogenerazione, potenza distribuita	Impianti di potenza, cogenerazione	Impianti di potenza, cogenerazione
Vantaggi	Densità di potenza elevata	Densità di potenza elevata, elettrolita non volatile, bassi tempi di avviamento	Alta efficienza globale in applicazioni cogenerative, tecnologia matura	Disponibilità di calore ad alta temperatura, rendimento elevato, possibilità di reforming interno	Disponibilità di calore ad alta temperatura, rendimento elevato, non necessario uso di catalizzatori
Svantaggi	Nessuna resistenza a CO, estrema purezza del gas di alimentazione	Bassa tolleranza a CO, problemi di gestione dell'acqua	Bassa tolleranza a CO	Problemi di vita e stabilità dei materiali, richiesto un ricircolo di anidride carbonica	Sollecitazioni termiche elevate, alto tempo di avviamento
Disponibilità commerciale	Applicazioni speciali	2003-05	1995-2000	>2003	>2005

Tabella 1.1-Sommario delle prestazioni delle celle a combustibile

¹ Fonte:Fuel Cell Handbook (Quinta edizione, ottobre 2000)

1.5. VANTAGGI E SVANTAGGI

Le celle a combustibile rivestono un notevole interesse al fine della produzione di energia elettrica, in quanto presentano caratteristiche energetiche ed ambientali tali da renderne potenzialmente vantaggiosa l'adozione.

In primo luogo bisogna notare che le celle a combustibile sono caratterizzate da elevati rendimenti con valori che vanno dal 40-48%, per gli impianti con celle a bassa temperatura, fino a raggiungere oltre il 70% per quelli con celle ad alta temperatura utilizzate in cicli combinati. Infatti, come precedentemente menzionato, a differenza degli impianti di conversione termoelettrica tradizionali, le celle a combustibile non sono vincolate dai bassi valori di rendimento tipici del ciclo termodinamico e dalle limitazioni su esso poste dal secondo principio della termodinamica. Esse, infatti, convertono direttamente l'energia chimica del combustibile in elettricità, senza passare attraverso il vincolo del ciclo termodinamico. In accordo con quanto mostrato in Figura 1.16, è possibile esprimere il rendimento degli impianti tradizionali e quello della cella a combustibile, rispettivamente come segue:

$$h_{IT} = h_{comb} h_{ciclo} h_{mecc} \quad (1.5)$$

$$h_{FC} = h_{elect} \quad (1.6)$$

Dove:

h_{IT} è il rendimento dell'impianto termoelettrico tradizionale

h_{comb} è il rendimento di combustione

h_{ciclo} è il rendimento del ciclo termodinamico

h_{mecc} è il rendimento meccanico e di generazione elettrica

h_{FC} è il rendimento elettrico della cella a combustibile

h_{elect} è il rendimento della reazione elettrochimica.

Evidentemente, se considera che il solo valore del rendimento del ciclo termodinamico difficilmente supera il 40% è possibile comprendere il margine di miglioramento di efficienza che le celle a combustibile propongono di realizzare rispetto ai sistemi di conversione termoelettrica tradizionale. La Figura 1.17

mostra che un sistema tradizionale di conversione elettrica riesce a superare il 50 % di efficienza solo nel caso di impianti a ciclo combinato (Joule+Rankine); in tutti gli altri casi i valori del rendimento elettrico vanno dal 30 % (cicli a vapore) fino al 45% (Motori a combustione Interna).

Si nota, inoltre che per gli impianti tradizionali, l'efficienza cresce all'aumentare della taglia dell'impianto. Le celle a combustibile, invece, riescono a realizzare valori estremamente elevati di efficienza sin da taglie estremamente ridotte.

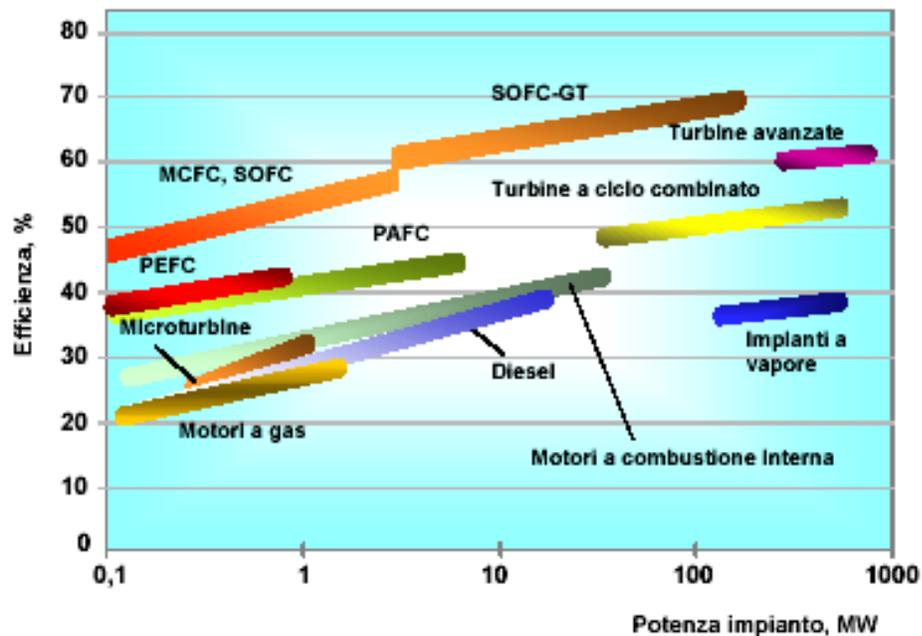


Figura I.17- Rendimenti elettrici dei sistemi tradizionali e delle celle a combustibile

Tale risultato può essere conseguito grazie alla modularità con la quale sono realizzate le celle a combustibile. Almeno dal punto di vista teorico, infatti, è possibile realizzare qualsiasi potenza elettrica accoppiando, in serie e/o parallelo, un numero sufficiente di celle elementari. Evidentemente, il rendimento elettrico di tutto l'impianto sarà pari al rendimento elettrico della cella elementare. Dal punto di vista teorico, quindi, il rendimento elettrico degli impianti dovrebbe essere del tutto indipendente dalla loro taglia. In realtà, in impianti di grandi dimensioni si adottano tutta una serie di accorgimenti in termini di distribuzione dei fluidi, isolamento termico, accoppiamento elettrico, etc, tali da raggiungere rendimenti elettrici maggiori rispetto a quello della cella elementare.

Inoltre, a differenza degli impianti di conversione termoelettrica tradizionale, l'efficienza delle celle a combustibile è molto poco sensibile alle variazioni di carico

dell'impianto. Tale peculiarità è dovuta principalmente, alla caratteristica di modularità precedentemente menzionata. Ovviamente, nel caso di cicli ibridi cella a combustibile-ciclo Joule o cella a combustibile -ciclo Rankine, ciò non è più vero in quanto il ciclo tradizionale contribuisce in maniera sostanziale al ridursi dell'efficienza elettrica durante il funzionamento a carico parziale. È noto, infatti, che tutti i sistemi di conversione elettrica tradizionale, realizzano la riduzione del carico, ovvero la cosiddetta parzializzazione in maniera perlopiù dissipativa, determinando sostanziose riduzioni di efficienza, rispetto valore nominale.

Le emissioni di una cella a combustibile sono di gran lunga inferiori rispetto agli impianti tradizionali. In teoria, infatti, la cella a combustibile alimentata ad idrogeno è un sistema ad emissioni nulle in quanto l'unico sottoprodotto della reazione è acqua. Purtroppo, come verrà meglio descritto nel seguito, l'idrogeno non è un combustibile disponibile in natura e può essere ricavato principalmente mediante conversione di idrocarburi. Evidentemente, quindi se si considera il processo nel suo complesso, comprensivo della fase di conversione idrocarburo-idrogeno, l'impianto con celle a combustibile avrà anche sottoprodotti a base carboniosa, ovvero CO_2 . Tuttavia, il quantitativo di CO_2 emesso da una cella a combustibile, a parità di energia resa all'utenza, è di gran lunga inferiore rispetto a qualsiasi sistema conversione tradizionale. Infatti, come verrà descritto nel dettaglio nelle sezioni successive, a parità di combustibile in ingresso, il processo di conversione in idrogeno (*reforming*), dal punto di vista meramente stechiometrico produce meno CO_2 rispetto alla tradizionale combustione. Inoltre, se si considera che a parità di energia resa all'utenza la cella a combustibile richiede meno combustibile, in virtù della sua maggiore efficienza, risulta chiaro che essa presenterà valori di emissioni di CO_2 di gran lunga inferiori rispetto ai sistemi tradizionali. Inoltre, a differenza di questi ultimi, il principio di funzionamento della cella a combustibile, non si basa, se non in minima parte, sulla combustione. Pertanto le temperature massime che sono raggiunte nella cella a combustibile sono ben inferiori rispetto a quelle raggiunte nei sistemi tradizionali, determinando una sostanziale riduzione di emissioni di sostanze quali NO_x ed SO_x . È noto infatti che la velocità di produzione di tali sostanze aumenta esponenzialmente al crescere della temperatura. Le considerazioni teoriche fin qui esposte sono ottimamente validate da considerazioni di tipo

sperimentali: dalla Figura 1.18 emerge in maniera palese che le celle a combustibile sono il sistema di conversione energetica di combustibili a minore impatto ambientale.

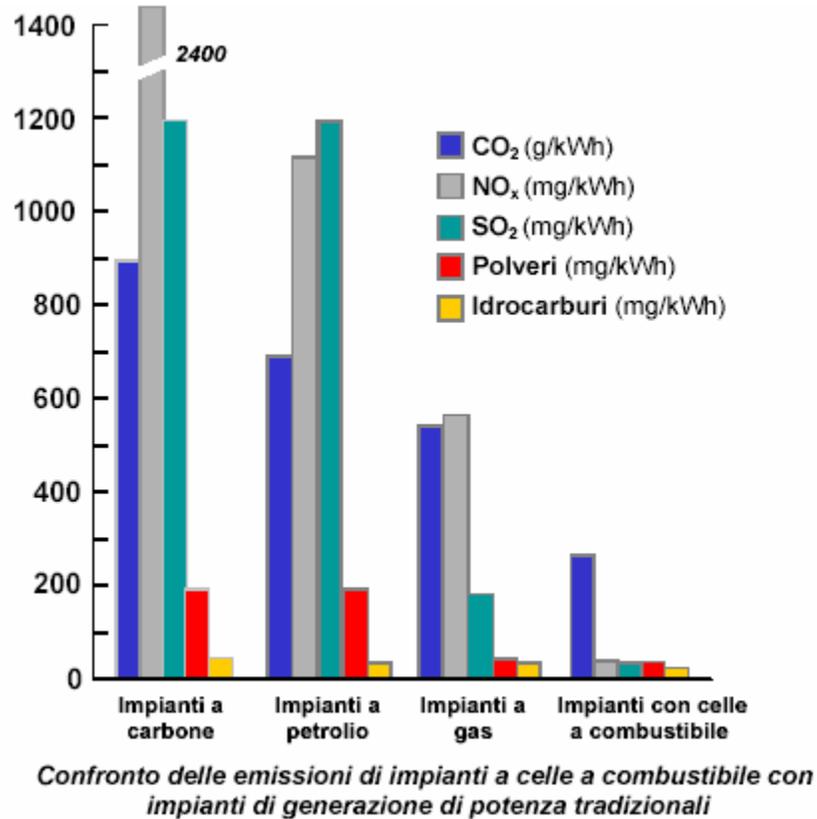


Figura 1.18-emissioni di inquinanti

Al ridottissimo impatto ambientale, si associa un livello di emissioni acustiche estremamente basso. Il che consente di collocare gli impianti anche in aree residenziali, rendendo il sistema particolarmente adatto alla produzione di energia elettrica distribuita. Infatti, a differenza dei sistemi tradizionali, la cella elementare non ha alcun organo in movimento. Occorre comunque evidenziare il fatto che esse necessitano di una serie di elementi ausiliari quali pompe, compressori e ventilatori che sono responsabili di livelli di rumore non sempre modesti (Figura 1.19).

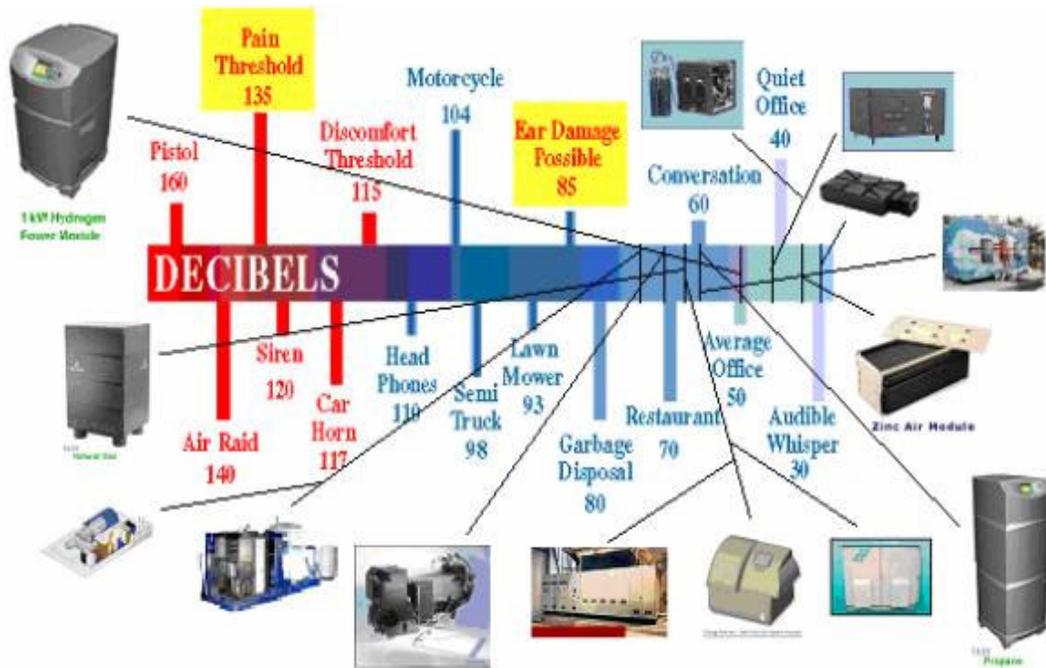


Figura 1.19-emissioni sonore

In aggiunta a quanto precedentemente esposto, le celle a combustibile presentano anche le seguenti caratteristiche:

- Possibilità di cogenerazione. Il calore prodotto dalla reazione elettrochimica può essere disponibile a diversa temperatura, in forma di vapore o acqua calda, ed impiegato per usi sanitari, condizionamenti di ambienti, ecc.;
- Integrazione in cicli ibridi: l'energia termica prodotta dalla cella può essere sfruttata in ciclo termodinamico tradizionale per la conversione in energia meccanica, creando in tal modo un ciclo ibrido che può raggiungere valori di efficienza elettrica anche superiori al 70%.
- Affidabilità: La conversione dell'energia avviene in maniera diretta senza il passaggio intermedio né della combustione né dell'azione meccanica di turbine o pistoni.
- Flessibilità nell'uso di combustibili: a differenza delle prime apparecchiature sperimentali, alimentate ad idrogeno, l'attuale sviluppo tecnologico ha permesso di sviluppare sistemi tali da consentire di alimentare le celle con una gamma sempre più vasta di combustibili, quali: idrogeno, metanolo, etanolo, gas naturale,

metano, biogas, syngas, bio-combustibili in genere, benzine riformate, etc.

- *Importanza strategica:* Gli impianti basati su celle a combustibile, risolvendo gran parte dei problemi connessi alla generazione di potenza attraverso combustibili fossili, possono candidarsi degnamente a costituire una valida alternativa per rispondere alla crescente domanda di energia.

Tuttavia prima che esse possano diffondersi liberamente, bisognerà risolvere alcune questioni che rappresentano, a tutt'oggi, una limitazione alla loro diffusione:

- *Problemi economici:* i costi degli impianti e del combustibile incidono sul costo dell'energia prodotta rendendolo ancora troppo alto se confrontato con quello legato alle fonti non rinnovabili. Ciò è vero tanto per la produzione stazionaria che per quella destinata al trasporto;
- *Densità di potenza basse;*
- *Necessità di sistemi di sicurezza per lo stoccaggio dell'idrogeno o di altri combustibili.*
- *Necessità di infrastrutture per la distribuzione di combustibili utilizzabili dalle fuel cells.*

1.6. APPLICAZIONI

Di seguito verranno brevemente descritti i principali settori in cui le celle a combustibile trovano applicazione, ponendo l'attenzione anche alle prospettive di crescita ed alle aziende coinvolte nel loro sviluppo.

1.6.1. IMPIANTI PER APPLICAZIONI NEL TRASPORTO

I livelli di inquinamento atmosferico stanno assumendo, soprattutto nei grandi centri urbani, dimensioni preoccupanti; pertanto un forte impegno scientifico, tecnologico e legislativo viene dedicato a questo problema. Pur se negli ultimi anni

la tecnologia dei veicoli è notevolmente migliorata con diminuzione dei consumi ed aumento di prestazioni, comfort e sicurezza, ciò non ha portato ad una riduzione globale del settore nel contributo di emissioni e consumi di energia.

Nell'ultimo decennio le stime (ENEA, Rapporto Energia e Ambiente 2001) indicano che il consumo finale assorbito dal trasporto urbano passeggeri e merci è passato da 12 Mtep a 16,3 Mtep (+35%). Nel 2000 il consumo finale assorbito dal traffico urbano è risultato pari a circa il 40% del consumo finale di energia del settore trasporto. L'industria automobilistica sembra oggi in grado di proporre mezzi dai consumi bassissimi e con un minor impatto ambientale rispetto al passato, ma questa offerta non è ancora in grado di rispondere alla richiesta di "veicoli ad zero emissioni" per un mercato sempre più vincolato ai problemi legati all'inquinamento. A livello internazionale si guarda alla propulsione elettrica come una soluzione ideale. L'impiego di sistemi di propulsione veicolare con celle a combustibile rappresenta una delle alternative più promettenti per il medio-lungo termine: la loro potenzialità in termini di bassi consumi ed emissioni nulle, o quasi, ne promuove la candidatura come elemento fondamentale della propulsione veicolare per il trasporto del prossimo futuro.

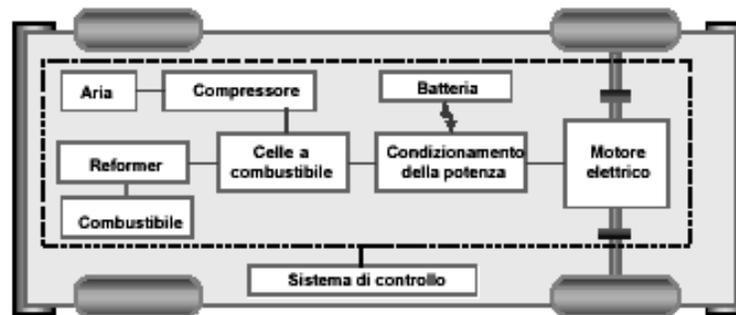


Figura 1.20-schema di autoveicolo con cella a combustibile

Nelle applicazioni in auto elettriche o ibride, un requisito fondamentale è costituito dal fatto di dover realizzare dei sistemi di minimo ingombro e peso che siano particolarmente curati nel sottosistema di accumulo del combustibile. Per generare energia, l'unità costituita dalle celle a combustibile deve essere integrata in un sistema completo che comprende una sezione di trattamento del combustibile, la sezione di compressione dell'aria, un sistema di condizionamento della potenza elettrica, un sistema di recupero del calore sviluppato ed infine una

sezione di regolazione e controllo (Figura 1.20). L'energia prodotta dalle celle farà muovere un motore elettrico, il quale darà la propulsione necessaria agli organi di trasmissione del veicolo. Le celle adoperate sono, generalmente, quelle ad elettrolita solido (PEFC, DMFC). I problemi legati all'uso diretto dell'idrogeno risiedono sia nello stivaggio a bordo del veicolo, che nella necessità di creare idonee strutture di distribuzione per il combustibile. Attualmente, sono allo studio particolari serbatoi che potrebbero rispondere a tutti i requisiti di sicurezza.

Essi, realizzati in forma cilindrica, contengono una intercapedine ove è creato il vuoto pneumatico e consentono la conservazione dell'idrogeno a temperature prossime ai $-250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (serbatoi criogenici).

Una soluzione intermedia è rappresentata dall'applicazione di un reformer che permetta di ottenere l'idrogeno trattando combustibili più facilmente stivabili come gas naturali o oli combustibili.

Gli studi sono, tuttora, concentrati sull'utilizzo del metanolo (CH_3OH). L'acqua e il calore necessari al funzionamento del reformer possono essere ricavati direttamente dal funzionamento delle celle rendendo continuo ed autosufficiente il ciclo di conversione.

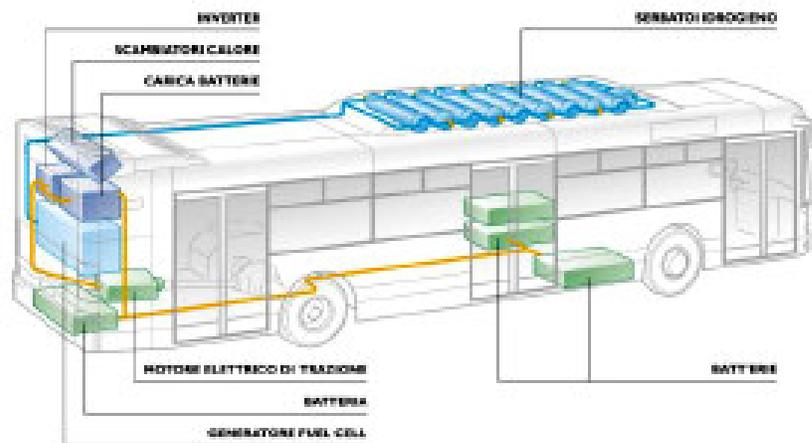


Figura 1.21 -Progetto IRISBUS, Motore: 150 KW (unità PEFC 60 KW), Alimentazione: idrogeno (9 bombole x 140 l); Autonomia: 12 ore di esercizio; Velocità max 60 km/h

Esperienze in questo settore sono attualmente in corso da parte di parecchie case automobilistiche (General Motors, FIAT, Daimler Chrysler, BMW). Una prospettiva interessante è legata alla realizzazione di sistemi di trasporto collettivo (autobus, navi, etc.).

A Chicago e Vancouver già da tempo si sono concluse le sperimentazioni di autobus a idrogeno e si è in procinto di passare alla fase di sostituzione dei vecchi mezzi a gasolio.

In Italia, l'esperienza pilota è quella della ATM (Azienda Torinese Mobilità) di Torino che, riunita in un consorzio di imprese comprendente tra l'altro l'IRISBUS ITALIA S.p.A. e l'ANSALDO Ricerche S.r.l., sta sperimentando il primo autobus ad idrogeno italiano (Figura 1.21).

1.6.2. IMPIANTI PER POTENZA STAZIONARIA

Le celle a combustibile risultano particolarmente adatte alla generazione di potenza distribuita; lo sviluppo del loro mercato dipende pertanto fortemente dall'evoluzione in atto con la liberalizzazione del sistema elettrico e, più in generale, del sistema energetico e dai tempi e modi con cui la stessa verrà attuata. Già oggi in tutto il mondo la tendenza è quella di ridurre la taglia media degli impianti di generazione. Negli Stati Uniti si è scesi da una taglia media di 600 MW ai 100 MW del 1992, sino ai 21 MW del 1998. In Italia, grazie soprattutto agli apporti degli autoproduttori industriali e civili, la taglia media è già scesa nel 1999 al di sotto dei 50 MW. E' quindi prevedibile uno spazio crescente per tecnologie di generazione di piccola-media taglia a limitato impatto ambientale, ed elevata efficienza come le celle a combustibile. Gli impianti con celle a combustibile, sempre grazie alle caratteristiche di modularità, flessibilità, rendimento e compatibilità ambientale, possono trovare applicazione sia presso utenti, con piccoli impianti di generazione da alcuni kW a qualche MW, che presso aziende elettriche con taglie da qualche MW a qualche decina di MW.

Sulla base di studi effettuati da società specializzate (Arthur D. Little, EscoVale Consultancy Services), è stata fatta un'ipotesi conservativa per lo sviluppo e la penetrazione dei sistemi con celle a combustibile in generale e delle celle a bassa temperatura in particolare, con riferimento sia al mercato mondiale, che a quello italiano. In generale per le celle a combustibile è prevista, nelle applicazioni stazionarie, una penetrazione che, espressa come percentuale della potenza totale installata per il settore di applicazione considerato, varia, nel lungo termine e a

livello mondiale, dal 3% delle applicazioni isolate a valori compresi tra il 13% per la sola generazione di energia elettrica e il 17% per la cogenerazione, con valori complessivi di oltre 11.000 MW/anno al 2020 (Tabella 1.2). A tale data il contributo maggiore (più di due terzi del totale) potrebbe derivare dalle celle ad alta temperatura, in virtù della loro maggiore efficienza e del loro impiego anche per impianti della taglia di qualche decina di MW.

Le celle a bassa temperatura, e soprattutto quelle ad acido fosforico, avranno un ruolo chiave nel breve-medio termine per l'introduzione della tecnologia nel mercato (con sistemi da qualche centinaio di kW) ed occuperanno anche nel lungo termine, prevalentemente con le celle ad elettrolita polimerico, uno spazio significativo nelle taglie medio-piccole per usi residenziali. Nell'arco temporale considerato si prevede che gran parte degli impianti verranno installati nei paesi più sviluppati, dove esistono le condizioni tecniche ed economiche per lo sviluppo della generazione/cogenerazione distribuita con tecnologie innovative.

Gli impianti basati su celle a combustibile (Figura 1.22) sono tipicamente costituiti da quattro sottosistemi:

- sistema di trattamento del combustibile (Fuel processor);
- sistema di potenza (Fuel cell stack);
- sistema di condizionamento di potenza (Power Conditioner);
- sistemi ausiliari (Balance of Plant)

Il sottosistema di trattamento del combustibile è quella parte dell'impianto che, avendo in ingresso un idrocarburo (gas naturale, metanolo, olio combustibile, etc...), si occupa di convertire il combustibile in una miscela ricca di idrogeno e di purificarlo secondo la necessità del tipo di celle adoperato. Il calore necessario alla conversione può essere una parte di quello prodotto dalle stesse celle. L'operazione avviene nel blocco reattore attraverso una reazione chimica di reforming.

	Potenza totale Installata(GW)	Celle a combustibile (MW)	Quota celle(%)
Applicazioni isolate	16.9	540	3.1
Cogenerazione	23.4	4100	17.5
Generazione distribuita	45.3	5980	13.2
Altre applicazioni	31.9	710	2.2
Totale	117.9	11300	

Tabella 1.2- Quote di mercato delle celle a combustibile nelle applicazioni stazionarie

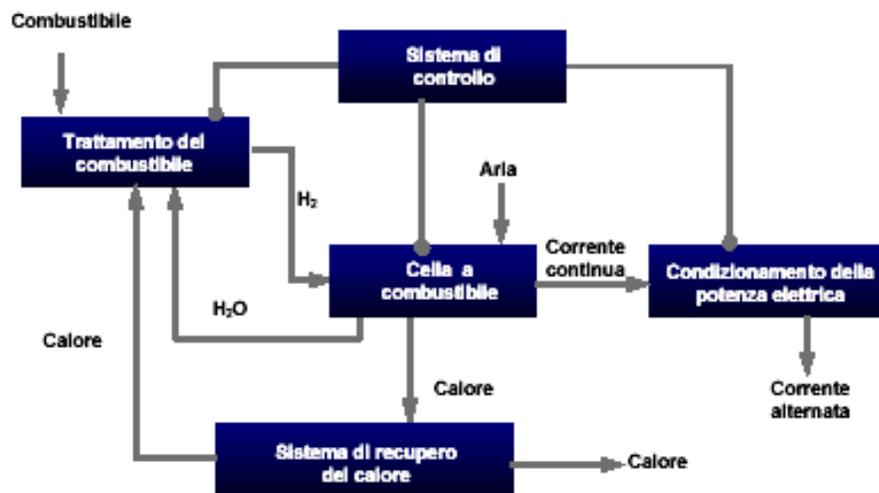


Figura 1.22-schema a blocchi di un impianto con celle a combustibile

Il gas ricco di idrogeno prodotto nella reazione, prima di essere iniettato nella sezione anodica della cella, viene sottoposto a diversi processi.

Il primo è quello che tende a rimuovere da esso l'ammoniaca ed eventuali solfuri e alogenuri, che potrebbero essere dannosi tanto per il sottosistema di trattamento del combustibile quanto per le stesse celle. Il secondo è quello di rimozione del monossido di carbonio, non previsto qualora si adoperino celle PAFC, MCFC o SOFC ma che è necessario per le celle PEFC .

Al fine di generare la tensione desiderata non viene usata un'unica cella ma uno stack realizzando, così, il sottosistema di potenza.

Per ottenere tensioni dell'ordine delle centinaia di Volt occorre sovrapporre e collegare elettricamente un buon numero di celle dal momento che ognuna, in

dipendenza della tecnologia, fornisce una tensione nominale compresa tra 0.5 e 1 V.

Il sottosistema di condizionamento della potenza trasforma l'energia elettrica prodotta sotto forma di corrente continua in corrente alternata. Esso è tipicamente costituito da un inverter.

Infine i sistemi ausiliari sono quelli che consentono il corretto funzionamento dell'impianto. I più importanti sono:

Il sistema di gestione e recupero del calore generato dalla trasformazione elettrochimica; il calore prodotto può essere utilizzato sia all'interno dell'impianto (ad esempio per il reattore di conversione del combustibile) che per il teleriscaldamento degli edifici o per uso industriale;

- Il sistema di raffreddamento dello stack;
- Il sistema di ricircolo dei prodotti di reazione della cella;
- Il sistema di controllo che assicura il comando, il coordinamento e la diagnostica, locali o remoti, delle diverse sezioni dell'impianto; esso consente il funzionamento della pila in modo completamente automatico senza intervento umano.

1.6.3. ALTRE APPLICAZIONI

Le applicazioni nei programmi spaziali proseguono; un satellite alimentato con un sistema a celle rigenerative è sicuramente meno rischioso, in caso di incidente, di uno alimentato ad energia nucleare.

Tuttavia, il campo di applicazione è vasto e non è limitato agli impianti di grossa potenza ma si sviluppa anche in quello dei generatori portatili; si pensi a tutti quegli apparecchi elettrici dove la carica delle batterie può limitarne l'uso nel tempo. Sebbene i generatori portatili a celle possano fornire una alimentazione di durata fino a 5-6 volte maggiore rispetto a quella dei comuni accumulatori, essi hanno anche ingombri e pesi maggiori. LANL, in collaborazione con la Motorola, sviluppa piccole unità da utilizzare per elettronica di consumo (computer portatili, telefoni cellulari).

Come la Motorola, stanno lavorando allo sviluppo di unità per elettronica di consumo compagnie come la NEC e la Sony in Giappone e la Smart Fuel Cell GmbH (SFC) in Germania. La NEC, in collaborazione con la Japan Science and Technology Corp., ha sviluppato una microcella a metanolo diretto che utilizza nanotubi di carbonio, come materiale di supporto per gli elettrodi (Figura 1.23)



Figura 1.23-Microcella NEC

L'entrata sul mercato di queste microcelle è prevista entro cinque anni a costi che saranno competitivi con quelli delle batterie al litio. Infine in figura 1-16 sono riportati alcuni esempi di piccoli generatori alimentati a celle a combustibile.

1.7. CENNI SULLE CELLE PEM

In questo tipo di celle l'elettrolita è un polimero solido anche detto membrana scambiatrice di protoni in quanto gli ioni H^+ la attraversano per raggiungere il catodo. Il fatto che l'elettrolita è presente allo stato solido, come accade anche nelle SOFC, rende trascurabili le perdite dovute al crossover del combustibile .

La temperatura di esercizio è bassa, inferiore ai $120^{\circ}C$, questo per la necessità di mantenere sufficientemente idratata la membrana polimerica affinché si mantenga elevato il valore della conducibilità all'interno della cella. Infatti a temperature elevate la velocità di evaporazione dell'acqua sarebbe maggiore di quella con cui la stessa viene prodotta dalla reazione elettrochimica, in pratica già oltre $160^{\circ}C$ è necessaria un'operazione di umidificazione esterna dell'elettrolita.

Il combustibile utilizzato è idrogeno allo stato puro o quanto meno miscele estremamente ricche di questo componente .

Il catalizzatore più usato per entrambi gli elettrodi è il platino anche se , al contrario di quanto si è portati a credere , il suo impiego non incide in modo

significativo sui costi in quanto viene comunque utilizzato in quantità molto ridotte (all'incirca $0,2 \text{ mg/cm}^2$).

Per non vanificare gli effetti del catalizzatore è necessario che il combustibile non contenga CO in misura superiore a 50 p.p.m. .

In virtù delle basse temperature di esercizio le PEM riescono a raggiungere molto rapidamente le condizioni di esercizio , tuttavia il calore residuo è di scarsa "qualità" e non può essere dunque utilizzato a scopi cogenerativi.

Risultati sperimentali hanno evidenziato come le PEM possano operare a valori di densità di corrente molto elevati , fino a $1,00 \text{ A/cm}^2$, anche se poi le densità di potenza ottenibili sono limitate dagli accorgimenti adottati per garantire i valori giusti di umidità relativa per l'aria in uscita .

Le prime versioni di questo tipo di cella, con una vita operativa inferiore alle 500 ore, furono utilizzate dalla NASA a bordo delle prime missioni spaziali; furono presto però soppiantate dalle AFC ritenute più affidabili e comunque in grado di garantire all'epoca una durata maggiore.

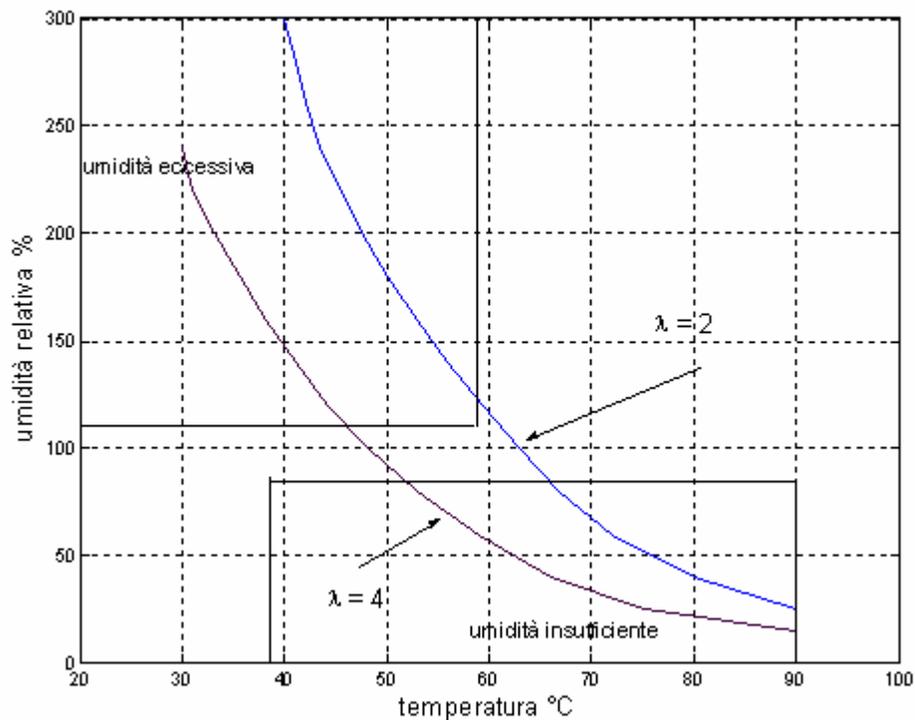


Figura I.24-controllo di umidità in una PEM

Adesso analizziamo meglio quali sono i motivi che spingono a mantenere un certo livello di idratazione per l'elettrolita e le difficoltà legate al soddisfacimento di questa esigenza.

In una PEM l'elettrolita è solitamente costituito da lunghe catene di politetrafluoroetilene solforato.

I gruppi HSO_3 che vengono aggiunti alla struttura base costituita dal solo politetrafluoroetilene si scindono negli ioni SO_3^- e H^+ determinando così le principali caratteristiche dell'elettrolita; l'acido solforico HSO_3 attrae fortemente le molecole d'acqua ed in tal modo si vengono a creare nei pressi dei vertici delle catene laterali, delle zone in cui l'acqua si addensa alternate a "zone asciutte".

All'interno di queste zone idrate gli ioni H^+ sono relativamente liberi di muoversi, si ha una sorta di acido diluito; quindi proprio la presenza dell'acqua consente agli ioni H^+ di muoversi all'interno dell'elettrolita fino a raggiungere l'anodo. Contemporaneamente però il contenuto di acqua non deve essere eccessivo perché diffonderebbe attraverso i pori degli elettrodi, che in una PEM sono connessi all'elettrolita a formare una struttura sottile e compatta, finendo per occluderli e ostacolando così il flusso dei reagenti. Per questo motivo la grandezza su cui bisogna intervenire per effettuare un'ottimizzazione è l'umidità relativa dell'aria in uscita.

Nella Figura 1.24 è evidenziato il ristretto range nel quale deve rientrare l'umidità relativa (il più vicino possibile al 100%). Si può inoltre notare sempre dalla stessa figura per temperature dell'aria in uscita superiori ai 60°C l'umidità relativa si trova molto al di sotto dei valori desiderati , di conseguenza per le PEM che operano a temperature maggiori di 60°C è sempre necessaria un'operazione di umidificazione dall'esterno dei gas reagenti con conseguente aumento dei costi e della complessità dell'intero sistema.

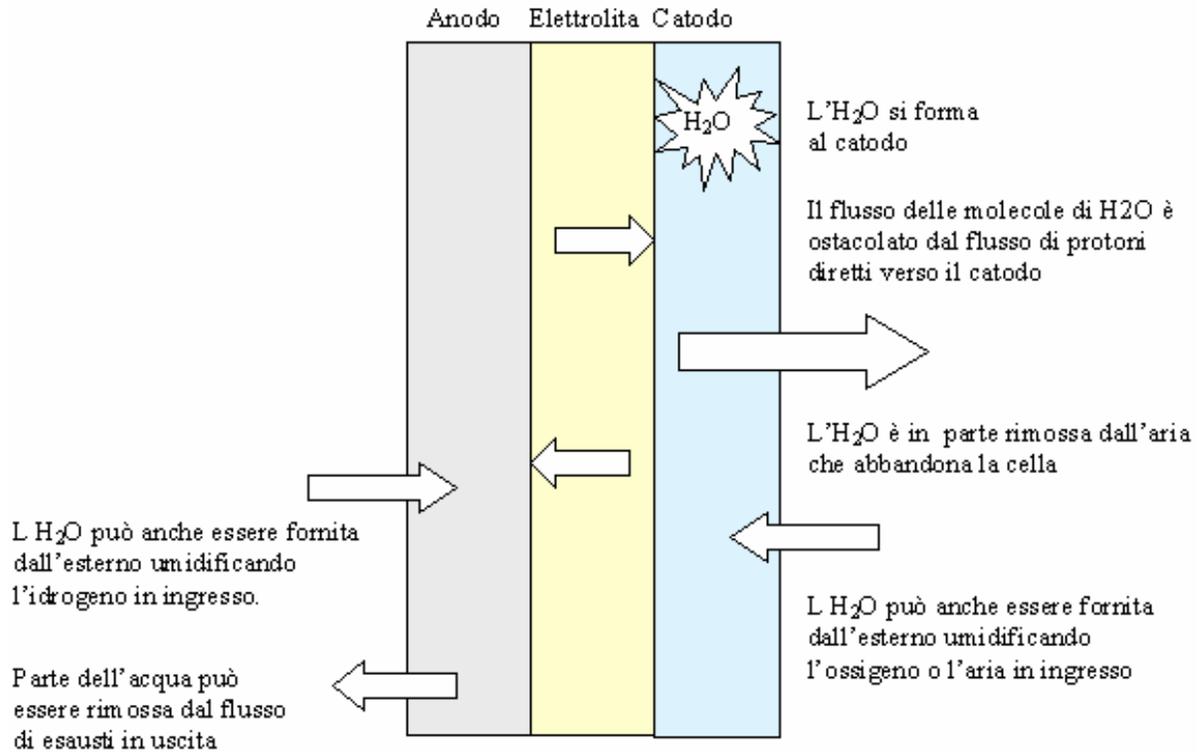


Figura 1.25-schema di funzionamento di una PEM

Di qui dunque i problemi di scelta per la temperatura ottimale di esercizio di una PEM, infatti se da un lato con l'aumento della temperatura di esercizio ci sono dei vantaggi derivanti in particolar modo dalla riduzione delle perdite di potenziale al catodo, dall'altro vi è l'aumento di complessità e costi dovuto, come precedentemente menzionato, alla necessità di utilizzo di dispositivi di umidificazione dei reagenti .

Per comprendere meglio il fenomeno e le problematiche ad esso collegate cerchiamo di schematizzare quelli che sono i possibili movimenti all'interno della cella delle molecole d'acqua prodotte al catodo , si osservi a tale scopo la fig. 1-16 .

Uno dei primi problemi che si incontra è che la diffusione dell'acqua all'interno dell'elettrolita è ostacolata dal flusso di protoni diretti verso il catodo. Ogni protone è mediamente capace di "trascinare" nel suo moto più di due molecole di acqua, ciò comporta il rischio, soprattutto poi se la cella opera a densità di

corrente elevate, di avere un lato anodico dell'elettrolita "asciutto" anche se il lato catodico è sufficientemente idratato.

Un altro problema, se non si interviene con un'operazione di umidificazione dall'esterno, è causato dall'effetto asciugante del flusso d'aria, esso è infatti capace di asciugare il comparto catodico ad una velocità che aumenta in maniera più che proporzionale con l'aumentare della temperatura, in pratica oltre i 60°C l'acqua prodotta dalla reazione elettrochimica viene asportata totalmente.

Quanto fin qui detto chiarisce, quanto meno in termini qualitativi, le difficoltà da affrontare in fase di progettazione di una PEM relativamente alla sola gestione dei flussi di H₂O.

Tuttavia le PEM presentano la caratteristica di possedere un vastissimo range di potenziali applicazioni, soprattutto grazie alle basse temperature di esercizio e alla compattezza: dall'alimentazione di dispositivi elettronici portatili (pochi Watt) alla trazione di veicoli terrestri (decine di kW) a impianti industriali di cogenerazione (centinaia di kW).

Volendo dunque riassumere le principali caratteristiche delle PEM possiamo scrivere :

- Diffuse per applicazioni nel settore dei trasporti ;
- Alte densità di potenza , maggiore compattezza ;
- Bassi tempi di avviamento ;
- Elevata vita utile (15 anni) ;
- Rendimento elettrico teorico tra il 40 e il 60 % ;
- Utilizzo di costosi catalizzatori al platino ;
- Difficoltà nella gestione del contenuto d'acqua ;
- Temperatura di esercizio di circa 80°C ; necessità di raffreddare lo stack ;
- Esercita tipicamente a pressione atmosferica ;
- Alimentabile con idrogeno puro oppure con metano tramite trattamento di :
 - Steam reforming
 - Reazione di shift

- Intolleranti alle impurezze del combustibile ed al monossido di carbonio ;
- Possibilità di utilizzo in microcogenerazione ;
- Taglie da 0,1 a 250 kW ;
- In stato di pre-commercializzazione .

1.8. CENNI SULLE CELLE PAFC

Le reazioni elettrochimiche che avvengono in questa cella sono le stesse di una PEM, ma in questo caso l'elettrolita è costituito da una matrice carbonica (SiC) impregnata di acido fosforico concentrato (H_3PO_4). Anche in questo caso come per le PEM il catalizzatore più utilizzato è il platino nella misura di 0,10 mg/cm² per l'anodo e 0,50 mg/cm² per il catodo . Il raggiungimento di valori così ridotti è stato possibile grazie all'utilizzo di carbone polverizzato in particelle finissime in modo tale da permettere una dispersione ottimale del platino sulla superficie degli elettrodi .

Ma il carbonio svolge anche altre importanti funzioni :

- Misto al politetrafluoroetilene svolge una funzione di supporto per gli elettrodi ;
- Fornisce agli elettrodi una struttura porosa che risulta essere ottimale per la diffusione dei reagenti gassosi ;
- Aumenta la conduttività del catalizzatore .

La temperatura di esercizio per questa tipologia di celle a combustibile è solitamente compresa tra i 150°C e i 300°C ed è quindi abbastanza elevata da poter sfruttare il calore disponibile in uscita a scopi cogenerativi .

La densità di corrente varia nel range che va dai 150 ai 400 mA/cm² cui corrisponde , a pressione atmosferica , un potenziale tra i 600 e gli 800 mV .

Similmente alle PEM le perdite maggiori si hanno al catodo e sono più elevate (fino a 560 mV per una densità di corrente di 300 mA/cm²) nel caso in cui l'ossigeno venga fornito con l'aria invece che allo stato puro.

Le perdite di natura ohmica sono molto ridotte (circa 12 mV/(100 mA/cm²)).

Bisogna però sottolineare che nelle PAFC gli effetti positivi sul potenziale dovuti all'incremento della pressione di esercizio sono rilevanti rispetto agli altri tipi di celle.

Tra le varie tipologie di celle a combustibile le PAFC sono le uniche ad aver raggiunto una commercializzazione, anche se ancora limitata; diversi impianti di cogenerazione della taglia di 200 kW sono installati in ospedali, fabbriche e basi militari.

L'unico grande ostacolo che si oppone ad una loro ulteriore diffusione è rappresentato dalla relativa complessità dei trattamenti cui è necessario sottoporre il combustibile in ingresso, infatti l'impiego di metalli nobili (platino) come catalizzatori implica la necessità di eliminare il monossido di carbonio o quanto meno ridurlo a percentuali inferiori allo 0,5%. Invece l'H₂S, anch'esso dannoso, è tollerato fino a circa 50 p.p.m..

Volendo dunque riassumere le principali caratteristiche delle PAFC possiamo scrivere:

- Tecnologia con la maggiore maturità, sul mercato da quasi 10 anni con impianti da 200 kW;
- Elettrolita a base di una soluzione di acido fosforico;
- Rendimento elettrico tra il 40 e il 50%;
- Elevata vita utile;
- Utilizzo di costosi catalizzatori al platino;
- Tempi di avviamento di qualche ora;
- Temperatura di esercizio tra i 150 e i 300°C; necessità di raffreddare lo stack;
- Pressione di esercizio pari a quella atmosferica;
- Alimentabile con idrogeno puro oppure con metano tramite trattamento di:
- Steam reforming

- Reazione di shift ;
- Intollerante alle impurezze del combustibile ed al monossido di carbonio ;
- Possibilità di utilizzo nella cogenerazione ;
- Taglie fino a 110 kW ;
- Possibilità di impiego in ciclo combinato ;
- Costi ancora troppo elevati , nonostante la tecnologia sia giunta ad una piena maturazione: l'impianto da 200 kW è attualmente venduto a 900000 \$.

1.9. CELLE SULLE CELLE AD ALTA TEMPERATURA E SULLE MCFC

Le MCFC insieme alle SOFC rientrano nella categoria delle celle che operano a temperature elevate , circa 650°C per le MCFC , fino a 1000°C per le SOFC . Il raggiungimento di temperature di esercizio così elevate provoca notevoli vantaggi : innanzitutto le reazioni elettrochimiche avvengono più rapidamente con una conseguente riduzione delle perdite di potenziale legate alla polarizzazione dell'attivazione ; non è necessario l'utilizzo di costosi catalizzatori in quanto la loro funzione è svolta in modo più che sufficiente dalla elevata temperatura di esercizio.

Ma ciò che rende le MCFC e le SOFC assolutamente competitive in termini di rendimenti raggiungibili è legato ai differenti modi con cui è possibile sfruttare la notevole quantità e soprattutto la elevata qualità, perché disponibile ad alta temperatura, del calore da esse prodotto. I principali e più diffusi metodi di sfruttamento dell'energia termica ad alta temperatura ottenuta in uscita da queste due tipologie di celle sono:

- internal reforming ;
- espansione in turbina ;
- cogenerazione .

Più in dettaglio:

Internal reforming: con questo metodo parte dell'energia termica resa disponibile dalla cella viene utilizzata per convertire idrogeno a partire da altri

combustibili fossili disponibili in natura come il gas naturale o il metano. Riferendoci proprio al metano, la reazione che viene sfruttata è la cosiddetta reazione di steam reforming del metano. Questa è una reazione fortemente endotermica, cioè per aver luogo richiede la somministrazione di calore nella misura di 206 kJ per ogni mole di metano. Mediamente all'interno della cella si sviluppa una quantità di calore che è all'incirca il doppio di quella richiesta dalla reazione di steam reforming del metano (circa 470 kJ per mole di metano per un potenziale di 0,78 V) e tale reazione può dunque aver luogo proprio utilizzando questo calore, in questo modo si riducono notevolmente anche le esigenze di raffreddamento dello stack normalmente soddisfatte inviando al catodo flussi di aria in eccesso e/o ricorrendo a circuiti di raffreddamento. Il processo di conversione dell'idrogeno può quindi essere effettuato senza ricorrere a reformer esterni ma integrandoli all'interno dello stack, per questo si parla in questo caso di internal reforming. Se il reformer è posizionato nelle immediate vicinanze dello stack in modo da poter scambiare con esso energia termica in maniera efficace si parla allora di "indirect internal reforming" (i.i.r.). La soluzione più adottata ed efficace prevede invece che la reazione avvenga all'interno dello stesso comparto anodico: per le MCFC ciò si ottiene utilizzando catalizzatori per la reazione di steam reforming, mentre per le SOFC, che operano a temperature ancora più elevate, la reazione avviene in modo spontaneo. Questo secondo approccio viene definito "direct internal reforming" (D.I.R.) . Nel caso del D.I.R. vi sono notevoli vantaggi :

- riduzione dei costi del sistema che non necessita di reformer esterni;
- non c'è la necessità di fornire dall'esterno l' H_2O necessaria alla reazione di steam reforming, in quanto sia nelle MCFC che nelle SOFC essa si forma al comparto anodico come sottoprodotto della reazione elettrochimica ;
- alle alte temperature di esercizio, che caratterizzano questo tipo di celle, l'equilibrio della reazione di steam reforming è spostato quasi completamente a destra; a ciò contribuisce anche la sottrazione dell' H_2 che viene consumato dalla cella: la conversione del metano è quindi pressoché totale ;

- l'efficienza del sistema è più elevata, oltre il 50% con riferimento al P.C.I. del combustibile. Infatti, poiché la reazione di steam reforming utilizza gran parte del calore prodotto dalla cella, si riduce anche la necessità di alimentare il catodo con aria in eccesso per il raffreddamento e quindi la potenza richiesta dal compressore d'aria diminuisce (il compressore è sempre presente per celle che operano a pressioni superiori a quella atmosferica).

All'interno del reformer le reazioni che avvengono non si limitano alla sola reazione di steam reforming, a questa infatti si accompagna sempre la shift reaction, che contrariamente alla reazione di steam è esotermica. La somma delle due reazioni fa in modo che il gas presente al comparto anodico nel caso di D.I.R. sia una miscela di metano, monossido di carbonio, anidride carbonica, idrogeno e vapore le cui concentrazioni variano con la temperatura e le cui pressioni parziali variano con il variare delle costanti di equilibrio delle due reazioni. L'effettiva composizione del gas al variare delle condizioni operative può essere ricavata analiticamente oppure utilizzando grafici e tabelle predisposte .

Espansione in turbina: l'elevata temperatura che caratterizza i gas in uscita dalla cella può essere utilizzata per azionare direttamente turbine a gas (o anche turbine a vapore, ricorrendo in questo caso ad un "heat recovery steam generator") e produrre quindi un'ulteriore quantità di potenza elettrica. Il rendimento elettrico del sistema cella-turbina nel complesso aumenta in maniera considerevole.

Cogenerazione: in tal caso l'energia termica che ancora possiedono i gas in uscita dalla turbina oppure dalla cella viene sfruttata a scopi cogenerativi; il rendimento globale dell'impianto (cioè rendimento elettrico + rendimento termico) può raggiungere in tal modo valori elevatissimi , anche superiori all' 80 % .

Le potenzialità connesse alle elevate temperature di esercizio della cella fanno quindi in modo che le MCFC e le SOFC siano sempre parte integrante di impianti dei quali le celle costituiscono il nucleo centrale ma che comprendono diversi dispositivi che sfruttano tecnologie tradizionali come turbine, compressori (per celle che operano a pressioni superiori a quella atmosferica), alternatori, scambiatori di calore, invertitori.

Dopo aver esaminato i vantaggi connessi ad una elevata temperatura di esercizio delle celle ed i metodi più diffusi per lo sfruttamento di questa energia termica ad alta qualità resa disponibile da tali celle, passiamo ad analizzare una delle due tipologie di celle che operano a temperature alte ovvero le MCFC .

Le reazioni che avvengono agli elettrodi di una MCFC (“cella a carbonati fusi”) sono riportate nella Figura 1.26.

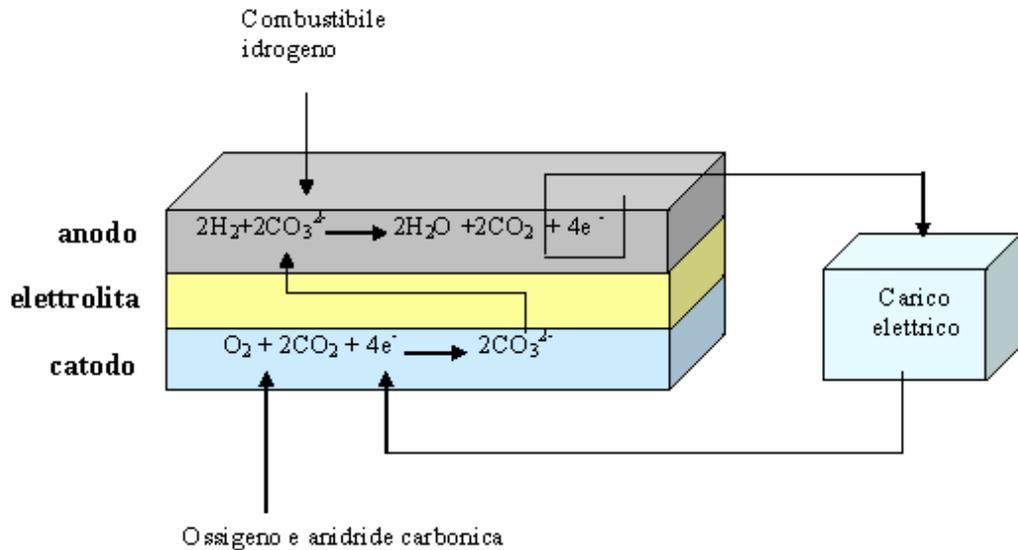


Figura 1.26-Reazioni elettrochimiche in una MCFC

Si può notare come il catodo oltre che con l'ossigeno viene alimentato anche con anidride carbonica. Gli ioni carbonato CO_3^{2-} che vengono generati attraversano l'elettrolita e giungono all'anodo dove reagiscono con l'idrogeno per formare nuovamente anidride carbonica e vapore .

Di solito gli esausti anodici che contengono metano, anidride carbonica e vapore vengono inviati ad un bruciatore insieme ad un flusso di aria fredda . Il bruciatore restituisce una miscela di aria calda , anidride carbonica e vapore che viene inviata nuovamente al catodo costituendo un vero e proprio sistema di ricircolo della CO_2 prodotta all'anodo.

In una MCFC l'elettrolita è costituito da una soluzione di carbonati alcalini (litio e potassio che sono fusi alla temperatura di esercizio) che impregna una matrice ceramica porosa costituita da $LiAlO_2$ conferendole una elevata conducibilità ionica.

Data la loro elevata temperatura di esercizio le celle MCFC non richiedono l'utilizzo di catalizzatori pregiati, per svolgere questa funzione vengono infatti utilizzati il nichel all'anodo e l'ossido di litio al catodo .

Nel caso di D.I.R. nel comparto anodico sarà presente anche una certa frazione molare di CO, quest'ultimo può anche prendere parte direttamente alla reazione elettrochimica reagendo con gli ioni carbonato secondo la seguente reazione:



L'effetto per quanto riguarda l'incidenza sul potenziale reversibile della cella E è in pratica pari a quello generato dalla consueta ossido-riduzione dell'idrogeno visto che il numero di elettroni per mole che attraversano il circuito esterno è lo stesso (due elettroni per ogni mole di H₂ o di CO) ed i valori di Δg_f sono praticamente identici (-197 kJ/mole per l' H₂ e -201 kJ/mole per la CO a 650°C).

Raramente nella pratica si ha a che fare con MCFC alimentate a CO, ma quest'ultimo è presente solo come sottoprodotto della reazione di steam reforming in una miscela che comprende metano, CO₂, CO e vapore .

Proprio la presenza del vapore fa sì che la CO reagisca con esso secondo la reazione di shift piuttosto che subire l'ossidazione diretta). In ogni caso le due reazioni (ossidazione diretta della CO o shift + ossidazione dell'H₂) sono in pratica equivalenti in termini di potenziale generato e numero di elettroni inviati al circuito esterno.

I problemi e le difficoltà tecnologiche che riguardano questa tipologia di celle sono:

- elevata corrosività e mobilità dell'elettrolita ;
- solubilità, modesta ma non trascurabile, dell'ossido di nickel presente al catodo nei carbonati fusi dell'elettrolita ;
- fragilità della sottile matrice ceramica di cui è costituito l'elettrolita, tanto è vero che anche piccoli valori di differenza di pressione tra i comparti anodici e catodici costituiscono un serio pericolo di rottura.

Proprio per quest'ultimo motivo si rinuncia a operare a pressioni elevate (che comporterebbero vantaggi in termini di aumento del potenziale) in impianti di taglia inferiore a 1 MW.

Per impianti di potenza superiore lo stack pressurizzato va inserito in un ambiente pressurizzato contenente gas inerte come l'azoto.

Al giorno d'oggi le aziende nel mondo che sviluppano questa tecnologia sono meno di una decina e sono stati realizzati impianti dimostrativi con potenze che vanno dai 250 kW, di un impianto realizzato negli Stati Uniti dalla M.C.Power Corporation, ai 2MW, di un impianto realizzato dalla Fuel Cell Energy sempre negli Stati Uniti.

Riassumendo dunque possiamo dire che le principali caratteristiche delle MCFC sono :

- le semi-reazioni elettrochimiche sono:



- temperatura di esercizio di circa 650°C ;
- le elevate temperature consentono di alimentare la cella direttamente a metano realizzando il reforming internamente secondo gli schemi :
- D.I.R.: il combustibile viene inviato direttamente al comparto anodico dotato di catalizzatori che sostengono il reforming ;
- I.I.R.: il combustibile è inviato in un comparto , dotato di catalizzatori , adiacente all'anodo in modo da sfruttarne il calore per sostenere la reazione di reforming .
- maggiore complessità impiantistica in virtù della necessità di ricircolare l'anidride carbonica prodotta all' anodo verso il catodo;
- è in grado di ossidare elettrochimicamente anche il monossido di carbonio ;
- elettrolita a matrice ceramica poco resistente alla differenza di pressione
- rendimento elettrico tra il 45 e il 55% ;
- bassa vita utile (10000 ore); problemi di stabilità dei materiali;
- utilizzo di più economici catalizzatori al nickel ;
- tempi di avviamento di qualche ora ;
- pressioni di esercizio che vanno da 1 a 12 bar ;
- alimentabile anche con combustibili alternativi come biogas o syngas , dopo apposito trattamento ;

- possibilità di utilizzo in cogenerazione ed in cicli combinati ;
- taglie fino a 2000 kW .

1.10. CENNI SULLA TERMODINAMICA REVERSIBILE DELLE CELLE

1.10.1. MASSIMO LAVORO DI UNA REAZIONE CHIMICA

Lo studio del principio di funzionamento di una cella a combustibile si basa su alcune semplici considerazioni di tipo chimico e termodinamico, da tempo consolidate in letteratura. Di seguito verranno pertanto ripresi questi concetti, pervenendo al calcolo della tensione effettiva di una cella a combustibile operante in maniera ideale (reversibile); la tensione reale della cella potrà quindi essere calcolata come differenza fra la tensione ideale e tutte le perdite che si riscontrano all'interno della cella stessa.

Si consideri per semplicità la cella a combustibile come un generico sistema a pressione e temperatura ambiente, ritenute costanti, a contatto con l'ambiente stesso con cui scambia energia termica. Per tale sistema (Figura 1.27) è possibile dimostrare che il massimo lavoro che è possibile produrre (ovvero, in ipotesi di completa reversibilità) è pari alla variazione dell'energia libera di Gibbs:

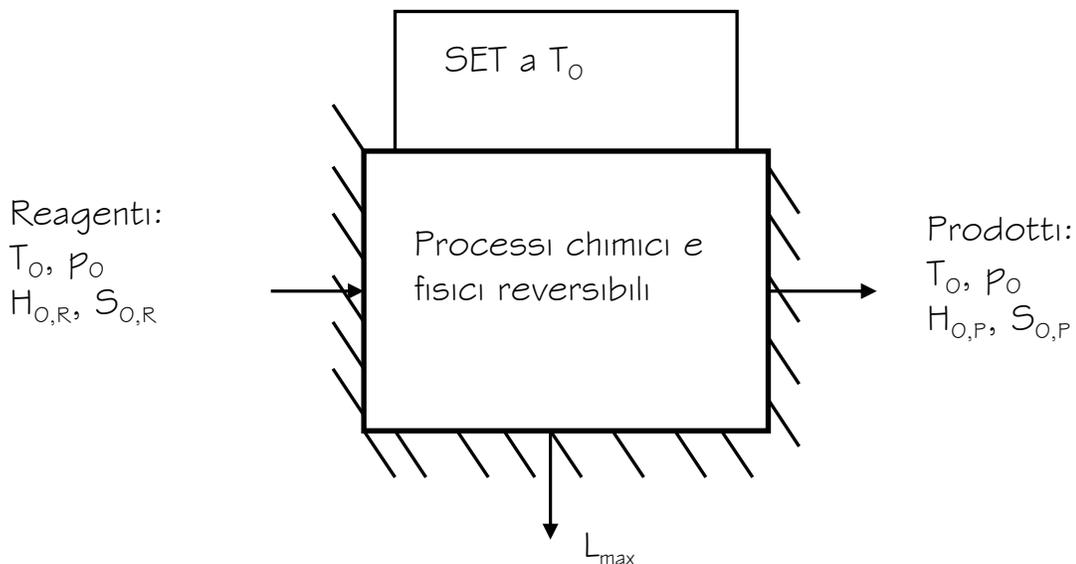


Figura 1.27-schema termodinamico di un reattore chimico isobaro-isotermo

Infatti, applicando banalmente i bilanci di prima e di seconda legge per il sistema in figura si ottiene l'espressione relativa ad L_{max} :

$$Q - L = DH_0 \quad (1.10)$$

$$\frac{Q}{T_0} + S_{gen} = DS_0 \quad (1.11)$$

Da cui:

$$L = T_0' DS_0 - DH_0 - T_0' S_{gen} \quad (1.12)$$

Dall'equazione (1.12) risulta evidente che, per un siffatto sistema, il massimo lavoro si ottiene in condizioni di generazione entropica nulla, ovvero in caso di trasformazioni reversibili. In questo caso, il massimo lavoro disponibile è dato da:

$$L_{max} = - (DH_0 - T_0' DS_0) = - DG_0 \quad (1.13)$$

L'equazione (1.13) rappresenta dunque il risultato a cui si voleva pervenire. Bisogna però sottolineare tale risultato è stato ricavato ipotizzando reagenti e prodotti in condizioni di temperatura e pressione ambiente e che il processo sia completamente reversibile. Tali ipotesi ovviamente non si registrano mai nella realtà in quanto:

1. la reazione elettrochimica è fortemente esotermica: anche con opportuni sistemi di raffreddamento esisterà comunque un gradiente di temperatura fra reagenti e prodotti;
2. i reagenti ed i prodotti delle reazioni elettrochimiche si trovano frequentemente a temperature molto superiori rispetto a quella ambiente;
3. le perdite di carico determineranno in ogni caso un gradiente, seppur ridotto, di pressione fra ingresso ed uscita della cella a combustibile;
4. non è in nessun caso possibile realizzare un processo a generazione entropica nulla in quanto il semplice passaggio di corrente nel circuito esterno e di ioni in quello interno determina comunque una perdita per effetto Joule;

1.10.2. GRANDEZZE ELETTRICHE UTILIZZATE

Si fornisce di seguito un breve elenco delle grandezze di maggior interesse utilizzate nella seguente analisi termodinamica del funzionamento della cella a combustibile:

simbolo	parametro	U.M.
V	tensione operativa di cella	[V]
I	corrente di cella	[A]
P	potenza di cella	[W]
i	densità di corrente di cella	[mA/cm ²]
p	densità di potenza di cella	[W/cm ²]
A	area attiva di cella	[cm ²]

Tabella I.3-parametri elettrici più comuni di una cella a combustibile

Si noti che sia nell'analisi delle celle a combustibile che delle batterie in genere, si è soliti adimensionalizzare il parametro corrente rispetto all'area attiva di cella, in modo da ottenere la densità di corrente. Tale parametro, infatti riesce meglio a dare un'idea delle prestazioni della cella prescindendo dalle sue dimensioni. La densità di potenza è invece solitamente utilizzata per dare una misura della compattezza (o dell'ingombro) del sistema cella a combustibile. Le semplicissime relazioni di seguito riportate saranno sovente utilizzate in tutte le successive trattazioni:

$$P = VI \quad (1.14)$$

$$i = I / A \quad (1.15)$$

$$p = P / A \quad (1.16)$$

$$p = Vi \quad (1.17)$$

1.10.3. CALCOLO DELLA TENSIONE DI CELLA A CIRCUITO APERTO

Le precedenti ipotesi verranno di seguito gradualmente rimosse pervenendo così alla formulazione del potenziale reale di cella. In ogni caso, la valutazione di tale potenziale si basa su un semplice bilancio di carica e di moli. Infatti, dall'analisi della semireazione anodica si evince che per ogni mole di idrogeno reagita vengono prodotte due moli di elettroni; tale flusso di elettroni determina una corrente, per ogni mole di idrogeno reagito, nel circuito esterno pari a:

$$I = - 2Ne = - 2F \quad (1.18)$$

Dove N è il numero di Avogadro, e è la carica dell'elettrone ed F è il numero di Faraday, pari a:

$$F = 96485 \text{ CA / s} \quad (1.19)$$

Inoltre è noto che la potenza elettrica è pari al prodotto fra la corrente e la tensione. Ragionando quindi per unità di mole di idrogeno reagito, dall'equazione (1.18), si ricava che la tensione della cella è pari a:

$$E = - \frac{Dg}{2F} \quad (1.20)$$

Dove g rappresenta l'energia libera di Gibbs per unità di mole, valutata alla temperatura ed alla pressione operativa della cella, supposte ancora uniformi. Si è anche detto in precedenza che la reazione elettrochimica può variare a seconda della tipologia di cella a combustibile; volendo quindi generalizzare la precedente equazione al caso in cui vengano prodotte z moli di elettroni per ogni mole di idrogeno reagita si ottiene:

$$E = - \frac{Dg}{zF} \quad (1.21)$$

Per comprendere al meglio le dipendenze funzionali di E , è necessario esplicitare in che modo g dipenda da pressione e temperatura operativa, nonché dalle pressioni parziali dei componenti coinvolti nella reazione elettrochimica.

Tenendo conto della definizione di G , utilizzando le due leggi della termodinamica e le equazioni di Gibbs, si dimostra facilmente che per una trasformazione isoterma e reversibile (anche solo internamente):

$$dG = dH - TdS + SdT = Vdp \quad (1.22)$$

Ipotizzando inoltre per semplicità che tutte le sostanze coinvolte nella reazione siano gas a comportamento ideale, si ottiene:

$$G(t, p) = G(t, p_0) + nR_0T \ln \frac{p}{p_0} \quad (1.23)$$

Ovvero:

$$g(t, p) = g(t, p_0) + R_0T \ln \frac{p}{p_0} \quad (1.24)$$

Consideriamo quindi una generica reazione chimica, supposta all'equilibrio:



La variazione di energia libera di Gibbs, legata alla reazione è data da:

$$Dg(t, p) = ng_N(t, p) + mg_M(t, p) - (jg_J(t, p) + kg_K(t, p)) \quad (1.26)$$

Combinando quindi l'eq. (1.26) con la (1.24) si ottiene semplicemente:

$$Dg(t, p) = Dg(t, p_0) - R_0T \ln \frac{a_1^{j_1} a_2^{j_2} \dots a_K^{j_K}}{a_M^{m_M} a_N^{n_N}} \quad (1.27)$$

Dove a_i è detta "attività" del generico componente i ed è definita come:

$$a_i = \frac{p_i}{p_0} \quad (1.28)$$

In cui p_i rappresenta la pressione parziale del componente i all'interno della miscela. Tutta la precedente trattazione può essere estesa a qualsiasi miscela ideale, se si tiene in conto che:

- l'"attività" di un liquido può essere con buona approssimazione assunta pari all'unità;
- l'"attività" di un vapore surriscaldato può essere calcolata come rapporto fra la sua pressione parziale all'interno della miscela e la corrispondente pressione di saturazione alla stessa temperatura, ovvero:

$$a_i(t, p) = \frac{p_i}{p_s(t)} \quad (1.29)$$

I risultati precedentemente ricavati possono essere contestualizzati al caso della reazione elettrochimica dell'idrogeno, fornendo la seguente equazione per la variazione dell'energia libera di Gibbs

$$Dg(t, p) = Dg(t, p_0) - R_0T \ln \frac{p_{H_2} \times p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2O}} \quad (1.30)$$

L'equazione (1.30), unitamente alla (1.20), forniscono in definitiva la formula del potenziale reversibile di una cella a combustibile:

$$E = E_0 + \frac{R_0T}{2F} \ln \frac{p_{H_2} \times p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2O}} \quad (1.31)$$

In cui E_0 è il potenziale di una cella reversibile che lavora alla temperatura t ed alla pressione ambiente p_0 :

$$E_0 = - \frac{Dg(t, p_0)}{2F} \quad (1.32)$$

Si noti che la funzione $g(t, p_0)$ può essere ricavata analiticamente a partire dalle correlazioni che legano i calori specifici delle sostanze alla temperatura. Infatti, esprimendo i calori specifici della i -esima sostanza tramite l'equazione (1.33) ed utilizzando la definizione di energia libera di Gibbs si può pervenire tramite passaggi algebrici alla (1.34), che integrata fornisce la funzione $g(t, p_0)$.

$$c_{p,i} = \frac{R}{M_i} (A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^{-2}) \quad (1.33)$$

$$\begin{aligned} DG(t, p_0) = & \frac{T}{T_0} \sum_i n_i (g_i(t_0, p_0) - h_i(t_0, p_0)) + \\ & \sum_i n_i h_i(t_0, p_0) + \int_{T_0}^T \sum_i n_i c_{p,i}(t) dT - T \int_{T_0}^T \frac{1}{T} \sum_i n_i c_{p,i}(t) dT \end{aligned} \quad (1.34)$$

Si riassume brevemente di seguito la procedura tramite la quale si è pervenuti alla (1.34). Si consideri una generica reazione chimica in cui ν_i è il coefficiente stechiometrico della i -esima sostanza, dotato di segno positivo o negativo a seconda che questa sia un prodotto o un reagente della reazione chimica in questione. Dalla definizione di energia libera di Gibbs:

$$DG(t, p_0) = DG^0 = \sum_i \nu_i G_i(t, p_0) = \sum_i \nu_i H_i(t, p_0) - T \sum_i \nu_i S_i(t, p_0) = DH^0 - TDS^0 \quad (1.35)$$

Utilizzando il modello di gas ideale e considerando che la pressione è costante (pari a quella atmosferica) si ottiene;

$$DH^0 = DH(t_0, p_0) + \int_{T_0}^T \sum_i \nu_i c_{p,i}(t, p_0) dT = DH_0^0 + \int_{T_0}^T Dc_{p,i}^0 dT \quad (1.36)$$

$$DS^0 = DS(t_0, p_0) + \int_{T_0}^T \sum_i \nu_i c_{p,i}(t, p_0) \frac{dT}{T} = DS_0^0 + \int_{T_0}^T Dc_{p,i}^0 \frac{dT}{T} \quad (1.37)$$

Da cui sostituendo la (1.36) e la (1.37) nella (1.35), tenendo conto anche della (1.38), si ottiene semplicemente l'equazione (1.34)

$$DS_0^0 = \frac{DG_0^0 - DH_0^0}{T_0} \quad (1.38)$$

Si noti che nell'equazione (1.34) solo per semplicità e compattezza di notazione si è lasciato il simbolo di integrale: esso, infatti, in virtù della funzione $c_p(t)$ adottata è risolvibile analiticamente in maniera estremamente semplice fornendo in definitiva una funzione esplicita $g(t, p_0)$. Nelle seguenti figure si riportano, a titolo esemplificativo, gli andamenti delle funzioni energia libera di Gibbs e potenziale reversibile, per la reazione elettrochimica standard di una cella a combustibile.

Dalla Figura 1.28 è possibile analizzare l'andamento della variazione dell'energia libera di Gibbs, a pressione standard, per alcune delle più importanti reazioni chimiche ed elettrochimiche che si incontrano nell'analisi termodinamica del funzionamento di una cella a combustibile. Si noti che le reazioni esotermiche presentano una funzione $\Delta g(t, p_0)$ crescente con la temperatura; per le reazioni endotermiche, invece, tale funzione risulta decrescente.

L'andamento della funzione $\Delta g(t, p_0)$ influenza direttamente anche i valori del potenziale a circuito aperto e del rendimento reversibile della cella a combustibile. Tale parametro è definito come il rapporto fra l'energia elettrica resa dalla cella ed l'energia chimica del combustibile con cui essa è alimentato, ovvero il rapporto fra il prodotto ed il fuel; nel caso in cui la cella lavori reversibilmente, in virtù della (1.13) è possibile esprimere tale rendimento con la seguente formula:

$$h_{REV} = \frac{-DG}{DH} \quad (1.39)$$

Dall'analisi della Figura 1.29 emergono alcuni importanti risultati:

la cella a combustibile non è soggetta alle limitazioni imposte dal rendimento di Carnot in quanto essa non opera mediante cicli termodinamici ma utilizza la reazione elettrochimica

- la cella a combustibile reversibile presenta un rendimento decrescente con la temperatura; tuttavia nel momento in cui si rimuoverà l'ipotesi di reversibilità si vedrà il rendimento di una cella reale cresce all'aumentare della temperatura in quanto tutte le sue perdite tendono a diminuire per valori crescenti della temperatura;
- per valori elevati di temperatura una macchina di Carnot, operante con un ciclo termodinamico reversibile, riesce a raggiungere valori di rendimento rispetto ad una corrispondente cella a combustibile reversibile. Per valori ridotti di temperatura la situazione si ribalta. Anche in questo caso bisogna sottolineare che questi andamenti riguardano esclusivamente sistemi reversibili: nel caso di sistemi reali le fuel cell riescono tipicamente a raggiungere valori di rendimento ben più elevati rispetto alla tradizionali macchine basate su cicli termodinamici

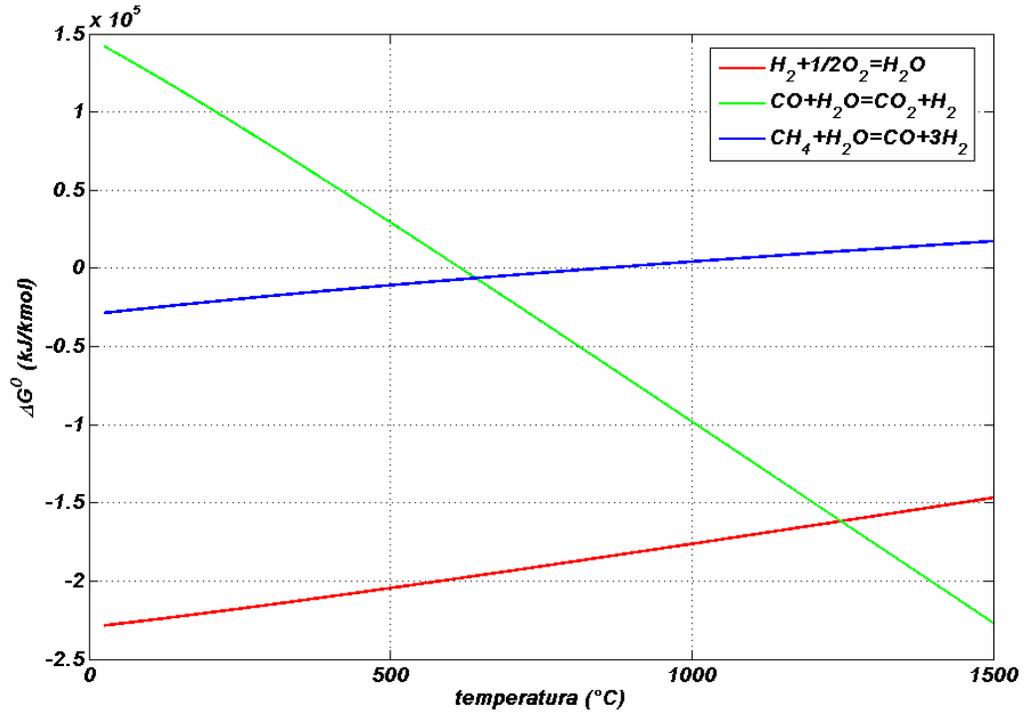


Figura I .28 Variazione dell'energia libera di Gibbs a pressione standard per alcune reazioni chimiche

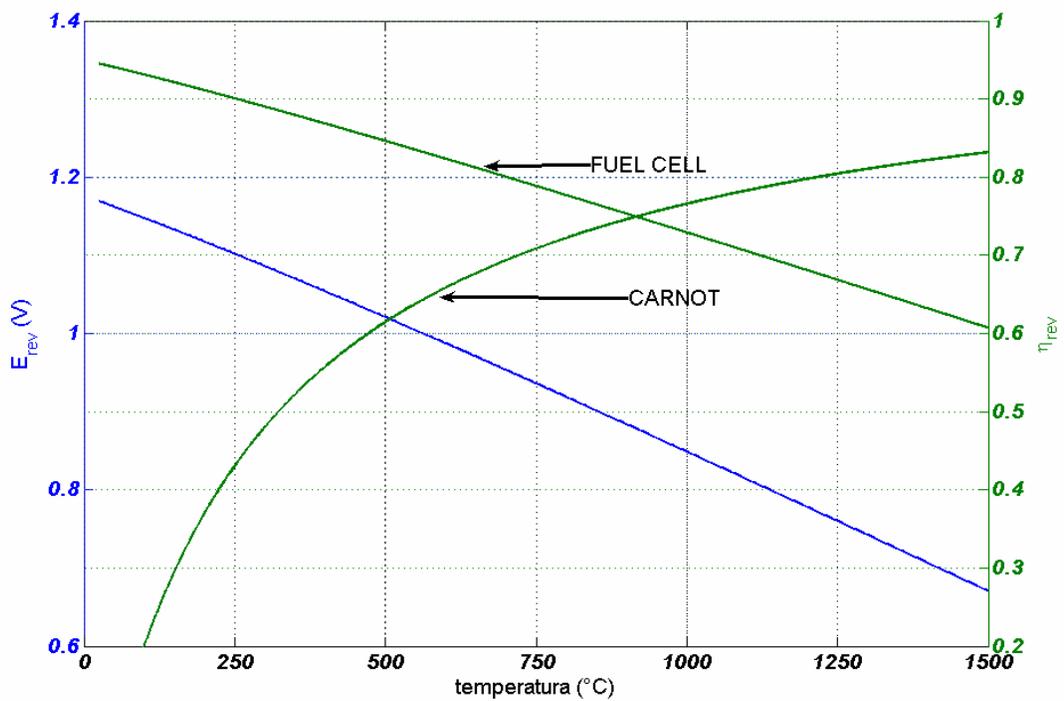


Figura I .29- Potenziale e rendimenti reversibili di una cella a combustibile e di una macchina di Carnot

Si noti la funzione $g(t, p_0)$ rende il termine E_0 decrescente rispetto alla temperatura; tale effetto è di solito dominante rispetto all'andamento crescente del secondo termine dell'equazione (1.31). Ne deriva quindi che il potenziale reversibile di una cella che lavora in maniera reversibile decresce all'aumentare della temperatura. Dall'analisi dell'equazione (1.31), si traggono inoltre le seguenti conclusioni:

- la tensione di una cella reversibile risulta essere una funzione crescente della pressione operativa. Come si vedrà di seguito, anche la tensione reale di cella ha la stessa dipendenza dalla pressione operativa. Tale circostanza sta pertanto indirizzando la ricerca verso sistemi di celle a combustibile che possano operare a pressione superiore rispetto a quella ambiente. Tali sistemi, come si vedrà nelle sezioni successive, offriranno ulteriori vantaggi tali da incrementare in maniera sostanziale la loro efficienza elettrica.
- La tensione ideale risulta essere una funzione crescente delle pressioni parziali dell'idrogeno e dell'ossigeno e decrescente della pressione parziale dell'acqua. Al limite, come è prevedibile, quando la pressione parziale del combustibile o dell'ossidante è nulla, il potenziale ideale di cella tende a zero. Analogamente, quando la pressione parziale del vapore d'acqua tende all'unità la tensione di cella ideale tende ad annullarsi. Questo effetto purtroppo si amplifica al progredire della reazione all'interno della cella a combustibile: infatti, immaginando un flusso monodimensionale, allontanandoci dalla sezione di ingresso le pressioni parziali di O_2 ed H_2 tendono a diminuire, in quanto tali componenti sono utilizzati dalla reazione elettrochimica; viceversa, la pressione parziale del vapore tende a crescere. Per questo motivo nessuna cella a combustibile utilizzerà completamente l'idrogeno che le viene fornito in ingresso, in quanto questa eventualità comporterebbe valori di tensione nulla nell'ultimo tratto della cella stessa, che quindi rimane completamente inutilizzato ai fini della conversione energetica. Per questo motivo si è usi progettare le celle a combustibile con un fattori di utilizzazione del

combustibile, equazione (1.40), compreso fra 0,80 e 0,90. Si noti inoltre che il combustibile non utilizzato all'interno della cella può essere successivamente fatto reagire con l'ossigeno in eccesso, fornendo un'ulteriore aliquota di energia termica, disponibile per fini cogenerativi.

$$U_f = \frac{n_{H_2, reagite}}{n_{H_2, ingresso}} \quad (1.40)$$

Purtroppo i valori di tensione forniti dall'equazione (1.31) non possono essere mai raggiunti da una cella a combustibile reale in quanto il semplice passaggio di corrente determina delle irreversibilità al suo interno. Tuttavia, facendo procedere la reazione in maniera estremamente lenta (ovvero quando la corrente tende a zero), le perdite diventano trascurabili e la cella è in grado di avvicinarsi ad i valori di tensione forniti dalla equazione (1.31); pertanto tale tensione è anche detta Tensione di cella a Circuito Aperto, in quanto può essere raggiunta dalla cella solo nel caso limite in cui il circuito sia aperto ovvero che la corrente in esso circolante sia nulla. Per calcolare quindi la tensione effettiva della cella sarà necessario sottrarre al valore di tensione fornito dalla (1.31) tutte le perdite dovute alle irreversibilità presenti all'interno della cella a combustibile

1.10.4. LE CURVE DI POLARIZZAZIONE

Si è visto che il valore teorico del potenziale a circuito aperto della cella, è espresso dalla (1.34) la quale fornisce approssimativamente un valore pari a 1.2 V per celle operanti a circa 100 °C. In realtà la tensione erogata da una cella a combustibile risulta sempre di gran lunga minore rispetto a quella ideale, ciò a causa di inevitabili cadute di potenziale dovute a perdite per irreversibilità interne. Queste determinano uno scostamento della curva di polarizzazione reale da quella ideale. Quest'ultima, legata ad un comportamento completamente reversibile della cella, mostra un andamento perfettamente orizzontale in quanto nell'equazione (1.34) non compare la densità di corrente, così come si evidenzia dalla Figura 1.30.

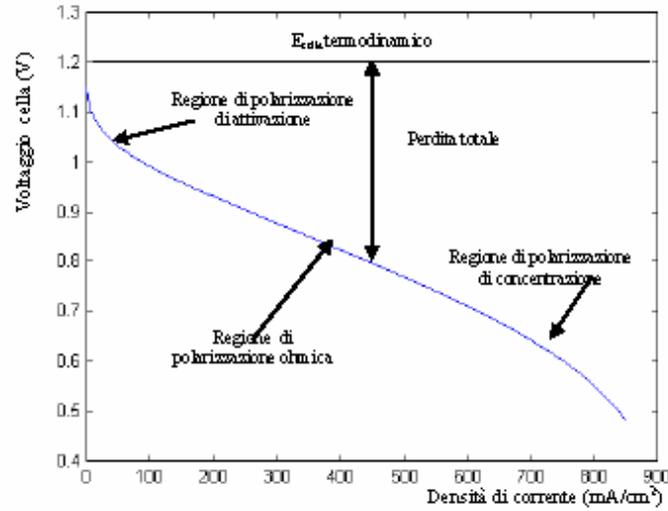


Figura I.30- Curva di polarizzazione

Si può notare che:

- il valore della f.e.m a circuito aperto è minore che il valore teorico;
- vi è una rapida caduta di potenziale;
- in seguito la caduta di potenziale è meno rapida, e più lineare;
- alle alte densità di corrente il potenziale decresce rapidamente.

Se la cella opera ad alta temperatura l'andamento del potenziale in funzione della densità di corrente varia (Figura I.31):

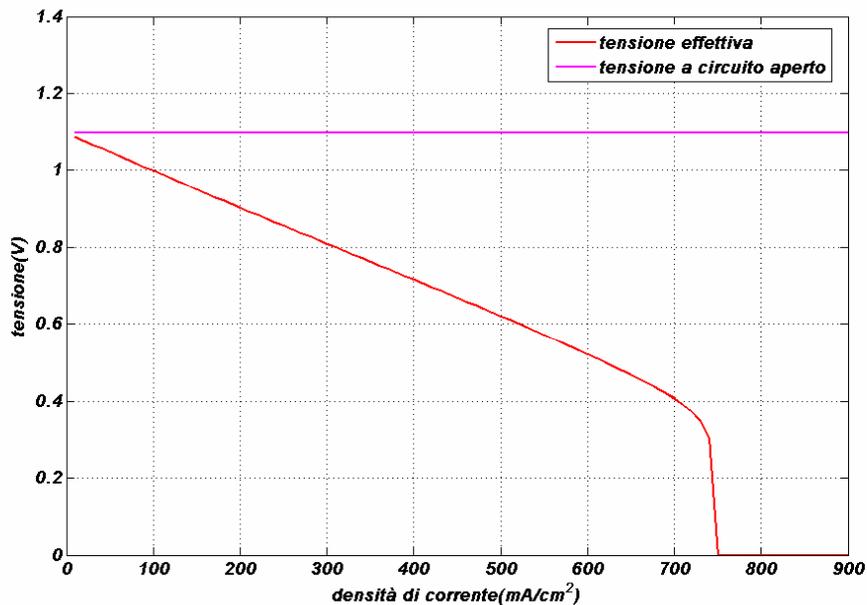


Figura I.31- Curva di polarizzazione per cella ad alta temperatura

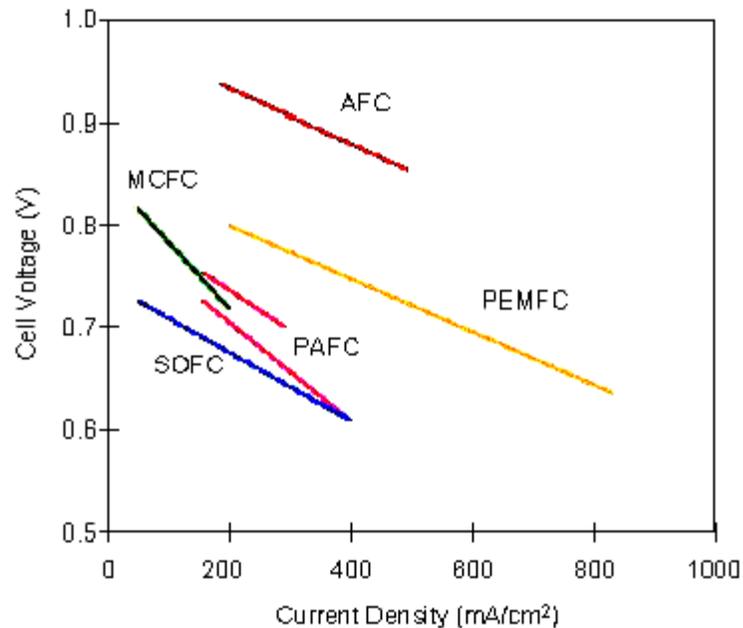


Figura 1.32 andamento delle curve di polarizzazione per le diverse tipologie di celle

Si può notare che:

- La f.e.m. a circuito aperto uguaglia o è di poco minore che il valore teorico ipotizzato;
- La caduta di potenziale iniziale è molto contenuta, e lineare;
- Rapida caduta di potenziale alle alte temperature
- L'effetto delle perdite per attivazione è meno marcato rispetto alle celle a bassa temperatura.

Le perdite, usualmente chiamate polarizzazioni, dipendono fondamentalmente da quattro fattori:

1. polarizzazione dell'attivazione (η_{att});
2. polarizzazione ohmica (η_{Ohm});
3. polarizzazione della concentrazione (η_{conc});
4. Crossover del combustibile (passaggio) e correnti interne (η_{ic}).

In definitiva, quindi, il potenziale attuale della cella può essere scritto in accordo con la seguente equazione:

$$V = E - h_{act} - h_{Ohm} - h_{conc} - h_{ic} \quad (1.41)$$

Di seguito si descriveranno le sovratensioni delle celle a combustibile; per l'analisi dettagliata delle curve di polarizzazione e loro sensibilità al variare dei più comuni parametri operativi della cella si rimanda ai capitoli successivi.

1.10.5. POLARIZZAZIONE PER ATTIVAZIONE

Già in precedenza si è detto che la reazione elettrochimica pur essendo favorita dal punto di vista termodinamico, è estremamente lenta dal punto di vista cinetico e per questo deve essere opportunamente catalizzata. In altre parole è necessario ridurre l'energia di attivazione della reazione in modo da favorirne la cinetica. Tuttavia per quanto alta sia la temperatura di esercizio e per quanto nobili siano i materiali di cui gli elettrodi sono costituiti, esisterà sempre il gradino fra l'energia dei reagenti e l'energia necessaria all'attivazione della reazione stessa. Tale gradino dovrà essere coperto con l'energia disponibile nei reagenti e pertanto rappresenterà in ogni caso una perdita. Tale perdita si palesa in una cosiddetta sovratensione, ovvero un ΔV da sottrarre al potenziale ideale della cella che quindi manifesterà un potenziale inferiore rispetto a quello ideale in quanto parte di esso viene utilizzato per coprire le predite.

Per comprendere il significato fisico della perdita per attivazione basta considerare una qualsiasi reazione di ossido-riduzione. Quando essa si trova all'equilibrio esisterà comunque un flusso di elettroni tale che la corrente catodica è perfettamente bilanciata dalla corrente anodica. Tale flusso di elettroni che si muove in entrambe le direzioni è comunemente chiamato "densità di corrente di scambio" ed indicato con il simbolo i_0 . Ovviamente tale parametro, essendo una corrente per unità di superficie, viene misurato in mA/cm^2 . Dalla seguente figura risulta palese il significato fisico della densità di corrente di scambio nonché la convenzione sul verso della corrente.

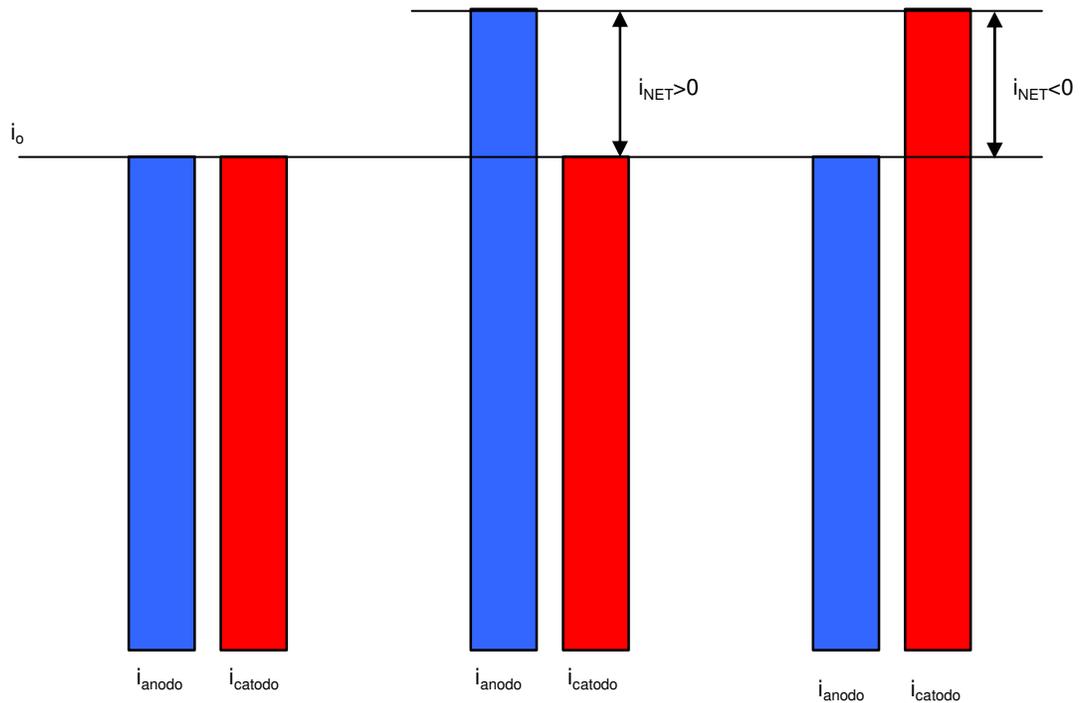


Figura I.33- Schema della densità di corrente di scambio

In sintesi si può affermare che tale parametro dia una misura dell'attività degli elettrodi; ovvero un sistema con un elevato valore della densità di corrente di scambio avrà una cinetica molto favorita e potrà rispondere rapidamente alle variazioni di potenziale è ragionevole quindi pensare che esso dipenda fortemente sia dal materiale da cui gli elettrodi sono costituiti sia della temperatura a cui avviene la reazione elettrochimica. Infatti, come si vedrà meglio di seguito esistono correlazioni semiempiriche che legano esponenzialmente i_0 alla temperatura, secondo coefficienti dipendenti dalla composizione degli elettrodi. Ovviamente la densità di corrente di scambio sarà tanto maggiore quanto più elevata sarà la temperatura e quanto più nobile sarà il materiale di cui gli elettrodi sono costituiti.

A partire dal concetto di densità di corrente di scambio è possibile pervenire alla formulazione teorica che consente di quantizzare la perdita per attivazione. Dalla teoria dell'attivazione risulta che, all'equilibrio (densità di corrente nulla) esisterà una differenza di potenziale fra l'elettrodo e l'elettrolita, quantizzabile come la sovratensione per attivazione. Sempre secondo la stessa teoria, è

possibile dimostrare che la densità di corrente di scambio è esponenzialmente legata a tale sovratensione. Overo considerando una qualunque reazione di ossidoriduzione all'equilibrio, equazione (1.42), risulta che:



$$i_{eq} = k_{eq} F c_A \exp\left\{\frac{\alpha F h_{act}}{RT}\right\} = \bar{k}_{eq} F c_D \exp\left\{\frac{(1-\alpha) F h_{act}}{RT}\right\} \quad (1.43)$$

Dove c rappresentano le concentrazioni delle specie ed α è il cosiddetto coefficiente di trasferimento di carica, k è una costante cinetica. Il coefficiente α fornisce una misura dell'energia elettrica che bisogna utilizzare per cambiare il grado di reazione di una reazione elettrochimica; esso dipende sia dai materiali di cui gli elettrodi sono composti che dalla tipologia di reazione elettrochimica; in ogni caso il suo valore deve essere compreso fra 0 ed 1; all'anodo si può assumere che il suo valore sia 0,50 per tutte le applicazioni tipiche delle celle a combustibile, al catodo esso tipicamente varia da 0,10 a 0,50.

Nel caso in cui le concentrazioni di A e D siano uguali allora la corrente che si instaura all'equilibrio è proprio la densità di corrente di scambio.

$$i_0 = k_c F \quad (1.44)$$

Inoltre, in condizioni di non equilibrio vale la seguente:

$$\begin{aligned} i &= k_c F \exp\left\{\frac{\alpha F h_{act}}{RT}\right\} - \bar{k}_c F \exp\left\{\frac{(1-\alpha) F h_{act}}{RT}\right\} \\ &= i_0 \exp\left\{\frac{\alpha F h_{act}}{RT}\right\} - \exp\left\{\frac{(1-\alpha) F h_{act}}{RT}\right\} \end{aligned} \quad (1.45)$$

In cui η_{act} rappresenta proprio la differenza fra il potenziale all'equilibrio e quello in condizioni di non equilibrio. L'equazione (1.45) è nota anche come equazione di Butler-Volmer e rappresenta il modo più corretto per valutare le perdite per attivazione, anche se estremamente oneroso dal punto di vista calcolativa. Infatti, in tale equazione non è possibile esplicitare η_{act} in funzione della densità di corrente. Essa dovrà essere pertanto risolta tramite metodologie numeriche iterative le quali richiedono inevitabilmente elevati tempi di calcolo, in virtù della complessità delle funzioni contenute nella (1.45).

L'equazione (1.45) può essere semplificata nel caso, estremamente frequente, in cui il coefficiente di trasferimento di carica sia pari a 0,50. Infatti, ricordando la (1.46), è possibile riscrivere la (1.45) nella (1.47).

$$\sinh(\alpha) = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \quad (1.46)$$

$$h_{Ac} = \frac{2RT}{zF} \sinh^{-1} \left(\frac{\alpha i_0}{2i_0} \right) \quad (1.47)$$

Nel caso in cui la sovratensione per attivazione sia molto grande allora la corrente anodica diventa molto maggiore rispetto a quella catodica. Tale eventualità consente di modificare l'equazione (1.47). Infatti, il primo termine della (1.45) diventa molto maggiore del secondo, che pertanto può essere trascurato. In tal modo è possibile esplicitare la sovratensione anodica in funzione della densità di corrente, così come segue:

$$h_{act} = - \frac{\alpha RT}{zF} \ln i_0 + \frac{\alpha RT}{zF} \ln i = \frac{\alpha RT}{zF} \ln \frac{i}{i_0} \quad (1.48)$$

Tale legge è nota comunemente come equazione di Tafel. Si sottolinea il fatto che tale equazione rappresenta una buona approssimazione solo nel caso in cui la sovratensione per attivazione sia relativamente grande (ovvero per elevati valori della densità di corrente); in tutti gli altri casi essa può portare ad errori superiori al 30%. Al limite, l'equazione (1.48) perde di significato quando la densità di corrente è minore della densità di corrente di scambio. Ne deriva che l'equazione di Tafel è decisamente sconsigliata nel caso di celle ad alta temperatura dove i_0 si attesta intorno ai 300 mA/cm²; tuttavia è possibile utilizzarla senza commettere errori eccessivi nel caso di celle a bassa temperatura dove i_0 raramente supera 1,00 mA/cm². In questo ultimo caso si otterrebbe il non trascurabile vantaggio di avere un'equazione esplicita della sovratensione per attivazione in funzione della densità di corrente, evitando di ricorrere ad onerose procedure di risoluzione iterative.

Nel caso invece in cui la sovratensione per attivazione sia sufficientemente piccola (ovvero, basse densità di corrente in quanto il valore della densità di corrente anodica è poco superiore rispetto a quello catodico) è possibile

espandere l'equazione (1.45) in serie di Taylor, trascurando tutti i termini di ordine superiore. Ovvero:

$$i = i_0 \left[\frac{zFh_{Ac}}{RT} + \frac{\alpha}{2} + a \frac{\alpha zFh_{Ac}}{RT} + d \frac{zFh_{Ac}}{RT} \right] \quad (1.49)$$

Da cui la relazione lineare:

$$h_{act} = \frac{RT}{zFi_0} i \quad (1.50)$$

Sintetizzando quanto precedentemente descritto le perdite per attivazione:

- crescono all'aumentare della densità di corrente con gradienti decrescenti all'aumentare della densità di corrente
- diminuiscono all'aumentare della temperatura in quanto la densità di corrente si scambia aumenta in maniera esponenziale al crescere di tale parametro
- diminuiscono all'aumentare della rugosità e della porosità degli elettrodi in quanto aumenta l'area attiva destinata alla reazione elettrochimica
- diminuiscono all'aumentare della concentrazione dei reagenti ed al diminuire di quella dei prodotti: in questo modo, infatti, si migliora la distribuzione dei reagenti all'interno dei siti in cui avviene la reazione elettrochimica
- diminuiscono all'aumentare della pressione per lo stesso motivo elencato al punto precedente
- si riducono utilizzando materiali più nobili per gli elettrodi in quanto i_0 aumenta in funzione della "qualità" di tali materiali: a parità di temperatura, la densità di corrente di scambio passa dal valore di $3 \cdot 10^{-11} \text{ A/cm}^2$ per lo Zinco fino a $5 \cdot 10^{-4}$ per il Platino.

Ne deriva quindi che per celle a combustibile a bassa temperatura sia necessario utilizzare materiali catalizzatori come il Platino, per quelle ad alta temperatura, invece, l'azione della temperatura è tale che gli elettrodi possono essere costruiti anche con un materiale tutt'altro che nobile quale lo zinco.

1.10.6. POLARIZZAZIONE OHMICA

Le perdite sono dovute alla resistenza della membrana elettrolitica al flusso degli ioni e alla resistenza elettrica e di contatto degli elettrodi e delle loro interconnessioni elettriche. Queste perdite si possono ridurre diminuendo lo spessore dei componenti ed aumentandone l'efficacia, avvicinando gli elettrodi e favorendone un intimo contatto con l'elettrolita.

Dato che entrambi i fenomeni sopracitati rispettano la legge di Ohm, possiamo quantificarli tramite la seguente equazione:

$$h_{Ohm} = ri \quad (1.51)$$

In cui il parametro r è detto "resistenza specifica per unità di area" ed è misurato in $k\Omega cm^2$. Esso risulta direttamente proporzionale alla lunghezza del percorso delle cariche ed inversamente proporzionale all'area della sezione normale al loro flusso. Le perdite ohmiche sono rilevanti in tutte le tipologie di celle a combustibile. Per alcune di esse, quali ad esempio le SOFC, l'analisi e la gestione di tale perdite può anche compromettere il funzionamento di tali celle. I materiali di cui esse sono costituite presentano infatti valori del parametro r estremamente sensibili alla temperatura, al punto che se esercite a temperature troppo basse il solo valore delle perdite ohmiche supera quello del potenziale a circuito aperto, annullando di fatto la tensione effettiva di cella.

In generale, per ridurre le perdite Ohmiche sarà necessario:

- utilizzare elettrodi ad alta conduttività
- far funzionare la cella a valori di temperatura tali da rendere r sufficientemente basso
- ridurre per quanto possibile gli spessori di anodo, catodo, elettrolita ed interconnessioni; ovviamente tale esigenza si scontra con la necessità di uno stack che mostri anche buona resistenza agli stress meccanici, ponendo quindi dei valori limite inferiori agli spessori dei suoi componenti
- utilizzare materiali appropriati per le interconnessioni, ponendo particolare attenzione allo schema elettrico dello stack

L'equazione (1.51), per quanto semplice, è legata in maniera estremamente complessa a parametri quali:

- geometria della cella
- materiali utilizzati per la costruzione di anodo, catodo, elettrolita ed interconnessioni
- temperatura operativa
- pressione operativa
- arrangiamento elettrico della cella e dello stack, ovvero il percorso effettivo delle cariche.

Pertanto nelle sezioni successive verranno descritti e sviluppati appositi modelli atti ad esplicitare queste dipendenze, nel caso di celle a combustibile ad ossidi solidi di tipo tubolare.

1.10.7. POLARIZZAZIONE PER CONCENTRAZIONE

Le perdite per polarizzazione della concentrazione sono dovute al forte gradiente di concentrazione dei reagenti nelle vicinanze degli elettrodi. Tale gradiente è dovuto al rapido consumo dei reagenti nella reazione e al non altrettanto rapido rifornimento attraverso gli elettrodi.

Le cause del fenomeno possono essere diverse; una di queste è quella legata alla lenta diffusione dei reagenti di alimentazione attraverso le porosità degli elettrodi, che non permette il necessario rifornimento di quanto perso nel corso della reazione. Similmente si può avere una caduta di pressione dovuta a perdite di carico, nel circuito di rifornimento del combustibile e dell'ossidante. Tali perdite sono molto sostenute a densità di corrente elevate e cioè quando la velocità di rifornimento dei reagenti diventa troppo bassa nei confronti della corrente che si vuole sostenere. Tale fenomeno provoca una riduzione della pressione parziale dell'idrogeno e dell'ossigeno rispetto al valore assunto nel flusso che scorre all'esterno degli elettrodi; in virtù della forma dell'equazione di Nernst, tale differenza di pressione provoca necessariamente anche una caduta di potenziale. Il fenomeno può essere compreso in maniera molto immediata se si fa un'analogia con la trasmissione del calore. In quest'ultimo caso i potenziali sono le temperature ed

I flussi sono le potenze termiche; la differenza di potenziale è direttamente proporzionale al flusso secondo un parametro noto quale la resistenza termica. In maniera analoga, nel caso in esame, invece, i potenziali sono le concentrazioni (e quindi le pressioni parziali), il flusso è legato al flusso di massa attraverso gli elettrodi, mentre la resistenza è legata alle proprietà di diffusione delle sostanze attraverso gli elettrodi. Tutto secondo lo schema riportato nella seguente figura:

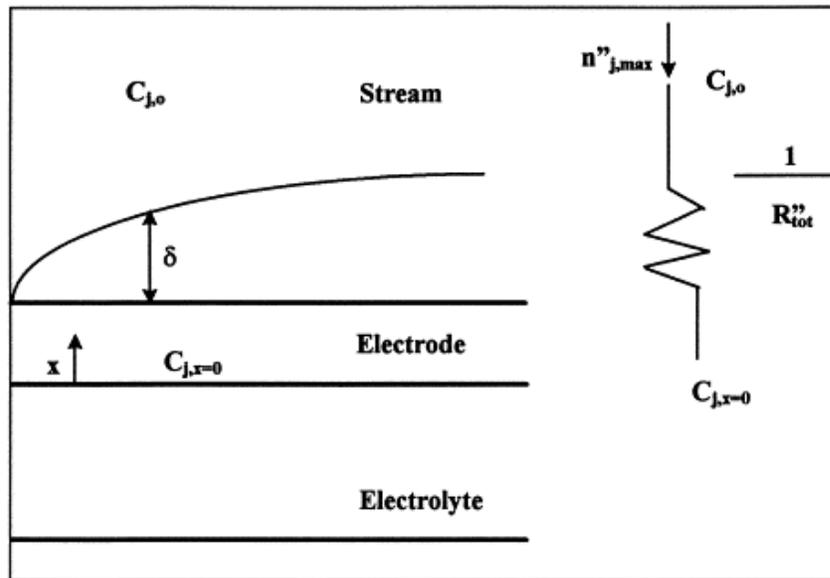


Figura I.34- Schema di principio delle perdite per concentrazione

Una trattazione accurata di tale perdita non può prescindere dalla conoscenza delle proprietà dei gas (coefficiente di diffusione) e dei materiali (porosità e tortuosità) da utilizzare all'interno delle equazioni della concentrazione. Tale approccio richiede un'accurata conoscenza anche della geometria del sistema, nonché delle sue proprietà chimico-fisiche. Pertanto esistono diversi tipi di modelli di calcolo della polarizzazione per concentrazione al variare della tipologia di cella a combustibile. Inoltre, anche per la stessa tipologia di cella a combustibile si è sovente obbligati a modificare tale modellazione in funzione della geometria scelta. Pertanto il modello dettagliato di perdite per concentrazione sarà ripreso in seguito, nel terzo capitolo, in cui verrà introdotta la cella a combustibile SOFC a geometria tubolare. In questa sede ci limitiamo ad una trattazione di tipo generale e pertanto approssimata.

Possiamo quantificare la caduta di potenziale tramite la legge di Fick:

$$i = \frac{n \times F \times D (C_B - C_s)}{3.6 \times d \times m} \quad (1.52)$$

Dove:

- i è la densità di corrente
- D è il coefficiente di diffusione per le specie reagenti (kg / h m)
- C_B è la concentrazione del gas nello strato si adsorbimento
- C_s è la concentrazione effettiva del gas di alimentazione sulla superficie dell'elettrodo
- δ è lo spessore dello strato di diffusione
- m è il peso molecolare della specie che diffonde

Nel caso limite in cui la concentrazione del reagente all'elettrodo sia pari a quella disponibile ($C_s=C_B$), la densità di corrente sarà minima; viceversa quando la concentrazione del reagente sull'elettrodo sarà nulla ($C_s=0$), la densità di corrente assume il valore massimo

$$i_l = \frac{n \times F \times D \times C_B}{3.6 \times d \times m} \quad (1.53)$$

La densità di corrente espressa nella formula (1.53) è detta densità di corrente limite ed ha un preciso significato fisico: all'aumentare della velocità di reazione aumenta anche l'intensità di corrente, tuttavia le specie non sono in grado di aumentare la loro velocità di diffusione attraverso gli elettrodi della stesso valore dell'aumento del grado di reazione. Pertanto, all'aumentare di i , la pressione parziale dei reagenti all'interfaccia elettrodo-elettrolita tende a decrescere; al limite, quando i raggiunge il valore i_l tale concentrazione tende a zero, facendo tendere all'infinito le perdite per concentrazione, ovvero azzerando il potenziale di cella. Si può quindi concludere che i_l è un valore massimo limite di densità di corrente operativa per la cella a combustibile. Nella presente trattazione esso è ritenuto pressoché costante, in realtà tale parametro, come si vedrà meglio in seguito varia in maniera non trascurabile con la temperatura e con le caratteristiche fisiche e geometriche della cella a combustibile (porosità, tortuosità, spessori dei componenti, etc).

Sostituendo la (1.53) nella (1.52) si ottiene:

$$\frac{C_S}{C_B} = 1 - \frac{i}{i_l} \quad (1.54)$$

Esprimendo l'equazione di Nernst tramite la concentrazione del reagente a circuito aperto:

$$E_{i=0} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln(C_B) \quad (1.55)$$

Nel caso in cui nello stesso circolo corrente:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln(C_S) \quad (1.56)$$

La differenza del potenziale nei due casi rappresenta la caduta di tensione del circuito dovuta alle perdite di concentrazione.

$$DV = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_S}{C_B} = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_l} \right) \quad (1.57)$$

Se si vuole un'equazione che esprima la caduta di potenziale:

$$V = -B \ln \left(1 - \frac{i}{i_l} \right) \quad (1.58)$$

Con

$$B = \frac{RT}{zF} \quad (1.59)$$

Il termine B varia a seconda della tipologia di reazione elettrochimica diverse reazioni (Figura 1.35).

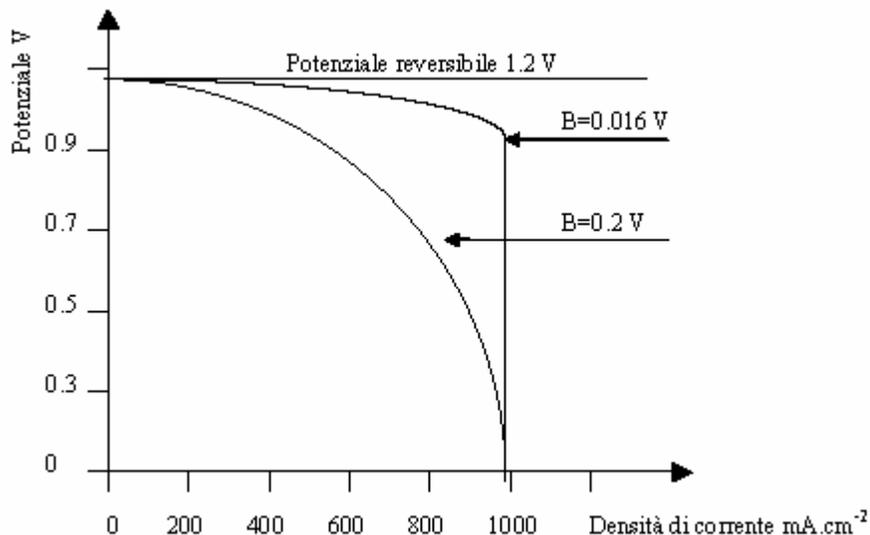


Figura 1.35- curva di polarizzazione con sole perdite per concentrazione

Se si è in presenza di sole perdite di concentrazione si può scrivere:

$$V = E + B \ln \frac{C_1}{C_2} - \frac{i \cdot \delta}{i_l \cdot \delta} \quad (1.60)$$

Un tipico andamento delle perdite per concentrazione è riportata nella Figura 1.36. Da tale figura risulta evidente che la polarizzazione per concentrazione ha un valore molto basso per valori ordinari della densità di corrente; quando invece si spinge il funzionamento della cella verso valori di densità di corrente maggiori, allora tali perdite crescono in maniera estremamente rapida, tendendo all'infinito per valori di densità di corrente prossimi a quella limite.

Si può concludere quindi che per ridurre le perdite per concentrazione è necessario:

- ridurre gli spessori degli elettrodi, compatibilmente con le esigenze di resistenza agli stress meccanici, in maniera da ridurre la resistenza alla diffusione dei reagenti attraverso l'elettrolita;
- utilizzare elettrodi con adeguato grado di porosità e tortuosità
- far funzionare la cella a combustibile a valori di densità di corrente sufficientemente lontani rispetto a la densità di corrente limite.

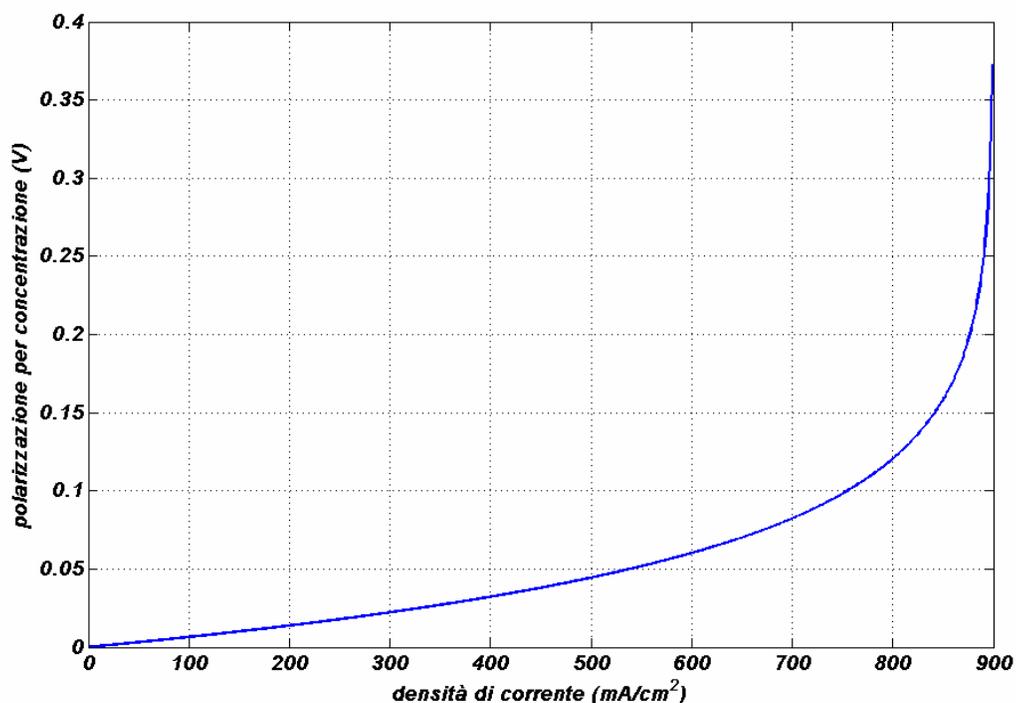


Figura 1.36- Perdite per concentrazione

1.10.8. POLARIZZAZIONE PER CROSSOVER E CORRENTI INTERNE

In precedenza si è fatto cenno alla proprietà richieste ad un elettrolita per un buon funzionamento all'interno di una cella combustibile. Tra queste, si è detto che l'elettrolita:

- non deve consentire il passaggio di elettroni;
- non deve consentire il passaggio di combustibile ed ossidante.

In realtà, l'elettrolita reale pur avvicinandosi molto a questi due target non riesce mai a soddisfarli pienamente in quanto:

- esisterà una seppur ridotto conducibilità elettrica che determinerà un passaggio di elettroni al suo interno;
- esisterà una seppur ridotta permeabilità al passaggio dell'ossidante e del combustibile.

Entrambi questi fenomeni rappresentano in ogni caso una perdita ovvero un consumo di combustibile senza la corrispondente conversione in energia elettrica. Infatti:

- alcune molecole di idrogeno attraversano l'elettrolita, senza dissociarsi, e reagiscono al catodo con l'ossigeno. Il passaggio di una singola molecola di idrogeno provoca lo spreco di due elettroni, che altrimenti sarebbero passati attraverso il circuito esterno.
- Alcuni elettroni prodotti all'anodo arrivano al catodo passando attraverso l'elettrolita, by-passando quindi il circuito esterno che quindi non può utilizzarne la corrispondente energia

In entrambi i casi il combustibile viene convertito in energia termica, rispettivamente per combustione o per effetto Joule, determinando un'inefficienza e quindi una caduta di potenziale per la cella a combustibile.

Tale fenomeno è usualmente trascurabile per le celle ad alta temperatura, in modo particolare per le SOFC dove l'elettrolita è di tipo ceramico e quindi si

presta molto poco al passaggio degli elettroni e del combustibile. Al contrario, per le celle a bassa temperatura, tale fenomeno causa una apprezzabile caduta di tensione a circuito aperto; ad esempio per una cella ad elettrolita polimerico (PEM) si ha una caduta di tensione di circa 0.3 V.

In generale i due fenomeni, crossover del combustibile e correnti interne, sono fra loro completamente equivalenti in quanto in entrambi i casi determinano uno spreco di elettroni. Si può anche affermare che nella gran parte delle celle a combustibile il primo fenomeno è di gran lunga prevalente rispetto al secondo.

Per schematizzare questo fenomeno basta considerare che anche a circuito aperto la densità di corrente della cella non sarà nulla in quanto esisterà comunque una "densità di corrente interna, i_n , dovuta ai fenomeni precedentemente citati. La conseguenza di tale circostanza è che la cella a combustibile a circuito aperto presenta una tensione inferiore rispetto a quella teorica calcolata in quanto nella realtà in essa circola la corrente i_n . Per quantizzare tale perdita, ipotizzando per semplicità che le perdite siano calcolate utilizzando la legge di Tafel, si può affermare che a circuito aperto la sovratensione dovuta al fuel crossover ed alle correnti interne sia pari a:

$$DV_{ic} = A \ln \frac{C_n \frac{\ddot{O}}{i_0 \frac{\ddot{O}}{\Phi}}}{C_n \frac{\ddot{O}}{i_0 \frac{\ddot{O}}{\Phi}}} - B \ln \frac{C_n \frac{\ddot{O}}{i_0 \frac{\ddot{O}}{\Phi}}}{C_n \frac{\ddot{O}}{i_0 \frac{\ddot{O}}{\Phi}}} + ri_n \quad (1.61)$$

La quantità descritta dalla (1.61) è chiaramente visibile nella Figura 1.37.

Da quanto precedentemente esposto ne deriva che il calcolo della tensione di cella, per tenere in conto anche delle perdite per crossover e correnti interne, debba essere modificato secondo la seguente equazione:

$$V_{ic} = E - A \ln \frac{C_n \frac{\ddot{O}}{i_0 \frac{\ddot{O}}{\Phi}} + i_n \frac{\ddot{O}}{\Phi}}{C_n \frac{\ddot{O}}{i_0 \frac{\ddot{O}}{\Phi}}} - B \ln \frac{C_n \frac{\ddot{O}}{i_0 \frac{\ddot{O}}{\Phi}} + i_n \frac{\ddot{O}}{\Phi}}{C_n \frac{\ddot{O}}{i_0 \frac{\ddot{O}}{\Phi}}} + r(i + i_n) \quad (1.62)$$

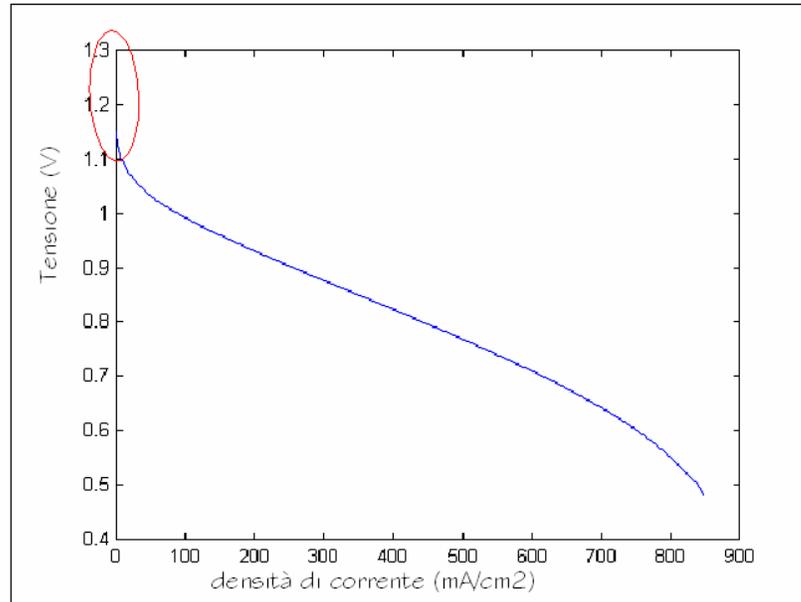


Figura I.37- visualizzazione delle perdite per crossover e correnti interne

I.10.9. EFFETTO DEI PARAMETRI OPERATIVI DI CELLA SULLA CURVA DI POLARIZZAZIONE

le prestazioni di una cella a combustibile sono influenzate da parametri operativi quali temperatura, pressione, composizione dei gas, nonché da fattori come la presenza di impurezze, che modificano il potenziale reversibile di cella e le polarizzazioni.

- Un aumento di temperatura:
- Riduce la polarizzazione Ohmica, in quanto aumenta la conducibilità ionica dell'elettrolita;
- Migliora i fenomeni di trasporto, riducendo la polarizzazione di concentrazione, riducendo l'impiego di catalizzatori nobili;
- Migliora la cinetica di reazione, aumenta la corrente di scambio, riducendo la polarizzazione di attivazione;
- Migliora in genere la tolleranza alle impurezze presenti nel gas di alimentazione.

Inoltre più è alta la temperatura, maggiori sono le possibilità di recupero energetico del calore prodotto dalla cella.

Un aumento della pressione di esercizio della cella ha effetti positivi sulle prestazioni, in quanto produce più alte pressioni parziali dei reagenti in prossimità

degli elettrodi, migliora i fenomeni di trasporto e la solubilità dei gas nell'elettrolita, tutti fenomeni che attenuano la polarizzazione di cella; contribuisce inoltre a ridurre le perdite di elettrolita (se liquido) che sono particolarmente evidenti nelle celle ad alta temperatura. Pressioni più alte creano però maggiori problemi ai materiali di cella. Impurezze presenti nei gas di alimentazione riducono le prestazioni di cella; quantità e specie tollerabili variano con il tipo di cella, come si può notare dalla tabella.

Tipologia di cella	Limiti di tollerabilità
AFC	0% CO ₂ , 0% H ₂ S
PEFC	CO < 10 ppm
PAFC	CO < 1% H ₂ S+COS < 50 ppm
MCFC	H ₂ S, COS < 1 ppm HCl < 1 ppm, NH ₃ < 1%
SOFC	H ₂ S < 1 ppm, HCl < 1 ppm NH ₃ < 1000 ppm

Tabella 1.4- limiti di tollerabilità delle celle a combustibile

1.10.10. CONSIDERAZIONI SULLA POLARIZZAZIONE

Uno degli obiettivi principali da perseguire quando si adoperava una cella a combustibile consiste nel minimizzare l'apporto dovuto alle polarizzazioni. Ciò può ottenersi agendo opportunamente, in fase di progetto, sul design della cella oppure, per una cella già realizzata, modificando le condizioni operative (pressione, temperatura, composizione dei gas e fattore di utilizzazione) in cui essa lavora. Nel primo caso la riduzione della polarizzazione di attivazione può ottenersi adoperando dei catalizzatori che consentano l'innescare della reazione con minori energie di attivazione dei reagenti; analogamente la riduzione della polarizzazione ohmica può ottenersi realizzando elettrodi sottili, diminuendo la loro resistenza di contatto e adoperando elettroliti con maggiore conduttività. Infine per la polarizzazione della concentrazione si può agire aumentando la porosità degli elettrodi. Se, al contrario, si è in fase di utilizzo di una cella già realizzata l'unica alternativa è quella di variare le condizioni operative di funzionamento. Tale variazione può comportare tanto dei miglioramenti quanto dei peggioramenti nella

prestazione della cella e dei sistemi che ne consentono il funzionamento. Se si agisce a temperature e pressioni più elevate, aumentando il trasporto di massa si ottiene sicuramente un abbattimento delle perdite legate ai fattori irreversibili. Tale soluzione, tuttavia, non può essere adottata in termini assoluti.

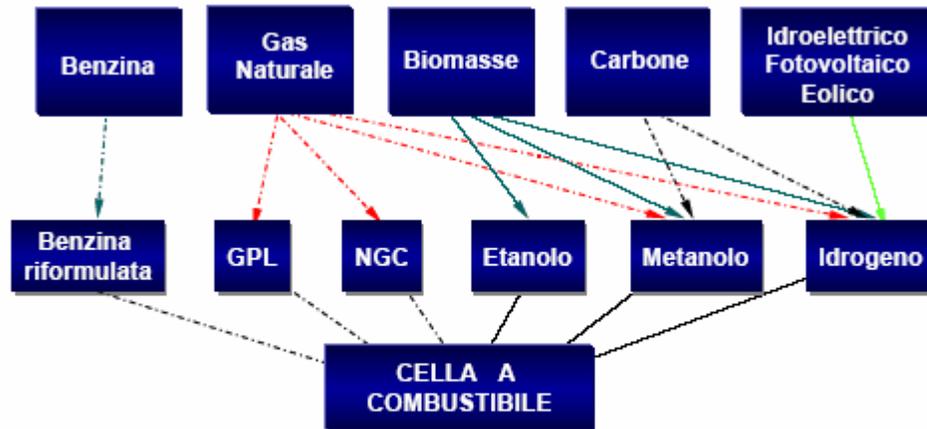
Infatti l'aumento di temperatura produce:

- Aumento nell'ossidazione dei componenti che limita la vita media del sistema;
- Perdita di efficienza del catalizzatore;
- Diminuzione per evaporazione dell'elettrolita, se liquido, con peggioramento delle prestazioni;
- Maggiori sollecitazioni termiche dei componenti;
- Problemi di gestione del contenuto d'acqua per celle ad elettrolita "bagnato".

L'aumento di pressione dei gas reagenti, pur producendo un aumento della f.e.m., come risulta dalla Equazione di Nernst, e una più alta solubilità dei gas nell'elettrolita, impone un drastico sovradimensionamento degli apparati di alimentazione, il che incide negativamente sui costi. Tutto ciò consiglia di porsi nell'ottica di massimizzare la prestazione della cella senza però influenzare i costi dei componenti e la vita operativa della cella e dei sistemi ausiliari.

1.1.1. COMBUSTIBILI PER FUEL CELLS

L'evoluzione tecnologica che si è avuta negli ultimi anni ha ampliato in modo rilevante la gamma dei combustibili con cui è possibile alimentare una fuel cell; fra questi è possibile citare: l'idrogeno, la benzina, il metano, il metanolo, il carbone, l'etanolo e le biomasse in genere (Figura 1.38).



Combustibili utilizzabili in impianti con celle a combustibile

Figura I.38- combustibili per celle a combustibile

I combustibili da utilizzare, negli impianti di potenza a celle a combustibile, devono possedere caratteristiche tecniche e di sicurezza tali da consentire prestazioni e funzionalità almeno analoghe a quelle di un impianto convenzionale. Si richiede:

- densità di energia più elevata possibile;
- facilità di produzione, stoccaggio e distribuzione;
- larga disponibilità e costi ragionevoli;
- tossicità e pericolosità equivalente a quella dei combustibili tradizionali.

Da quanto esposto nelle precedenti sezioni, emerge chiaramente che il combustibile che meglio si adatta alle celle a combustibile è l'idrogeno. Nella quasi totalità dei casi, ogni altro combustibile dovrà comunque essere convertito in idrogeno, all'interno o all'esterno della cella, prima di partecipare alla reazione elettrochimica.

Nonostante il fatto che l'idrogeno sia uno degli elementi più diffusi sia sulla terra che nell'universo in genere, esso non è quasi mai disponibile allo stato elementare; nella gran parte dei casi lo si trova allo stato composto. Infatti, le uniche fonti naturali di idrogeno sono alcune esalazioni vulcaniche e le attività di alcuni microrganismi; per il resto esso deve essere prodotto tramite processi diversi di altre sostanze che lo contengono (combustibili, acqua, etc).

1.1.1.1. PROPRIETÀ DEI COMBUSTIBILI

Si procederà di seguito a descrivere sinteticamente i combustibili (Tabella 1.5) che possono essere usati per produrre idrogeno, da usare nelle celle a combustibile.

- La benzina, C_8H_{18} , è una miscela di idrocarburi leggeri ottenuta principalmente dal greggio, distillandolo fra 30° e $220^\circ C$, liquida alle condizioni ambiente di temperatura e pressione, idonea ad essere impiegata per motori a combustione interna ad accensione per scintilla, cioè motori a scoppio (ciclo Otto). Ha un potere calorifico pari a 44 MJ/kg. L'uso della benzina nelle celle a combustibile ha il vantaggio di utilizzare le infrastrutture esistenti. Tuttavia la complessità del processo e la messa a punto di sistemi di trattamento in grado di generare idrogeno, della purezza necessaria, senza compromettere le caratteristiche positive di efficienza, minimo impatto ambientale e flessibilità del sistema di generazione nel suo insieme, è ancora impresa difficile da realizzare.
- Il Gas Naturale è un combustibile fossile, come il petrolio e il carbone. È costituito da una miscela gassosa composta essenzialmente da idrocarburi, prevalentemente metano ed in minore quantità da etano, propano, ed idrocarburi superiori. Nella miscela possono essere presenti gas inerti quali l'azoto e l'anidride carbonica. Il metano è il più semplice degli idrocarburi, la sua formula chimica è CH_4 . È più leggero dell'aria (alla temperatura di $15^\circ C$ e alla pressione di 1 bar, ha una densità di $0,678 \text{ kg/m}^3$), non ha colore né odore e non è tossico. Ha un potere calorifico pari a $38,52 \text{ MJ/Nm}^3$. Grazie alla sua semplicità di composizione ed alle sue qualità nell'impiego motoristico, il gas naturale si è rivelato come uno dei più interessanti combustibili alternativi oggi disponibili, che abbinato alla moderna tecnologia, consente di realizzare veicoli ed impianti a minimo impatto ambientale.

- Il carbone è un combustibile fossile così come il petrolio e il gas naturale. A differenza di questi ultimi, il carbone è un combustibile solido, e tra i combustibili solidi il più utilizzato al mondo nella produzione di energia elettrica. Il carbone ha un potere calorifico pari a 31,39 MJ/Kg. Il carbonio rimane il principale componente del carbone dopo che gli altri componenti fondamentali della materia vivente originaria (idrogeno, ossigeno e azoto) sono progressivamente venuti meno durante i processi chimico-fisici che l'hanno trasformata. In profondità, in assenza di ossigeno, la materia vegetale schiacciata dal peso dei sedimenti e per effetto del calore e della pressione, subisce un processo di compattazione e lenta trasformazione in materiali sempre più poveri di acqua e ricchi in carbonio. Si forma prima la torba, poi la lignite, un carbone marrone e tenero che contiene il 70% di carbonio. Quindi, il litantrace, il carbone più comunemente utilizzato per la produzione di energia elettrica, e, infine l'antracite, una roccia nera, lucida e compatta, che ha il più alto tenore di carbonio (93-98%).
- Il metanolo o alcool metilico è un liquido volatile, ha formula chimica CH_3OH , non è ionizzato ed è sia liofilo che idrofilo. Possiede un proprio odore caratteristico, brucia con fiamma azzurra non lucente. Dato che il metanolo si può ottenere dalla distillazione secca del legno (Boyle, 1661) è anche detto alcool di legno. Al giorno d'oggi è ottenuto per sintesi, in due modi:
 - processo ad alta pressione: monossido di carbonio ed idrogeno in adeguata proporzione formano il gas di sintesi, che a 200 bar e a 400°C, su $\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$ come catalizzatori danno la reazione $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$;
 - processo a bassa pressione: monossido di carbonio ed idrogeno in adeguata proporzione formano il gas di sintesi, che a 50 bar e 250°C, su Cu/Zn/Al catalizzatori dalla reazione precedente.

- Il metanolo presenta una serie di vantaggi, innanzitutto il fatto che può essere convertito in idrogeno a temperature notevolmente basse, inoltre ha una bassa volatilità e un alto limite d'infiammabilità inferiore. Tuttavia bisogna ricordare che il metanolo risulta tossico e che la sua natura corrosiva lo rende incompatibile con le infrastrutture di distribuzione esistenti.
- L'etanolo è un alcool ottenuto industrialmente per idratazione dell'etilene o per fermentazione alcolica di sostanze vegetali (grano, patate, zucchero, legno, etc.). La sua formula è C_2H_5OH .
- Biocombustibili in genere quali: syngas, biogas, gas da discarica, acido levulinico, residui forestali, etc. La loro composizione ed il relativo potere calorifico è estremamente variabile sia in funzione della tipologia di biocombustibili sia del processo tramite il quale esso è stato prodotto.

	Idrogeno H_2	Metano CH_4	Ammoniaca NH_3	Metanolo CH_3OH	Etanolo C_2H_5OH	Benzina C_8H_{18}
Peso Molecolare	2,016	16,04	17,03	32,04	46,07	114,2
Punto di congelamento [°C]	-259,2	-182,5	-77,7	-97,8	-117,3	-56,8
Punto di ebollizione [°C]	-252,77	-161,5	-33,4	64,7	78,5	125,7
Entalpia netta di combustione a 25°C [kJ/mol]	241,8	802,5	316,3	638,5	1275,9	5512
Calore latente di vaporizzazione [kJ/kg]	445,6	510	1,371	1,1	855	368,1
Densità del liquido [kg/l]	77	425	674	792	789	702
Calore specifico a STP [J/mol K]	28,8	34,1	36,4	76,6	112,4	188,9
Limiti d'infiammabilità in aria [%]	4--7	4--16	15--28	6--50	3--19	1--6
Temperatura di ignizione [°C]	571	632	651	470	365	220

Tabella 1.5- caratteristiche dei combustibili

1.11.2. COMPATIBILITÀ TRA COMBUSTIBILI E CELLE A COMBUSTIBILE

Si è detto che le celle a combustibile hanno la possibilità di utilizzare un'ampia gamma di combustibili come metano, metanolo, gas naturale, etanolo, benzina, gas di sintesi. Tuttavia tale affermazione deve essere contestualizzata alla tipologia di cella a combustibile in quanto la tollerabilità delle celle a combustibili diversi dall'idrogeno varia con il tipo di cella in esame.

Infatti, le celle a combustibile a bassa temperatura (PEM e PAFC), si adattano molto male al funzionamento con combustibili diversi dall'idrogeno, in quanto:

- esse necessitano di un reformer esterno per produrre idrogeno; come si vedrà di seguito questi reattori funzionano a livelli di temperatura ($700\div 950^{\circ}\text{C}$) che non possono essere garantiti dai reflui termici prodotti dai sistemi PEM e PAFC; il loro funzionamento richiede quindi la combustione di una quota extra di combustibile, determinando una decisa flessione della loro efficienza elettrica.
- Le celle a bassa temperatura sono intolleranti alla CO prodotta dal processo di reforming; è necessario pertanto installare un ulteriore reattore destinato alla abbattimento del monossido di carbonio, compatibilmente con i vincoli imposti da tali celle.
- Inoltre le PAFC e le PEM hanno una bassa tolleranza agli inquinanti presenti in quantità sostanziale nei gas combustibili prodotti.

Le celle a combustibile MCFC e SOFC, invece, hanno temperature di funzionamento molto più alte rispetto alle PEM e alle PAFC, tra $800\div 1000^{\circ}\text{C}$, permettendo quindi una più agevole conversione dei combustibili in idrogeno. Infatti, queste celle ad alta temperatura non hanno bisogno di un reformer esterno, in quanto il processo di reforming del combustibile avviene internamente alle stesse. Inoltre le MCFC e le SOFC sono più tolleranti alle impurità, in particolare composti zolfo e monossidi di carbonio, quindi esse richiederanno minori pre-trattamenti del combustibile.

In conclusione, nella Tabella 1.6 sono riassunti i processi necessari all'utilizzo dei diversi tipi di combustibile, per ogni tipologia di fuel cell.

Si noti che l'idrogeno è il combustibile per eccellenza, poiché fornisce prestazioni ottimali e un ridotto impatto ambientale, e quindi può essere usato in tutti i tipi di celle a combustibile.

Il metano deve essere sottoposto a reforming, processo (endotermico) che necessita di calore. Le celle PEFC e le PAFC quindi, dovranno essere dotate di un reformer esterno, il quale avrà bisogno di calore fornitogli da una fonte esterna. Al contrario, e celle ad alta temperatura, MCFC e SOFC, sfrutteranno il calore ed i livelli di temperatura prodotti dalla reazione elettrochimica per il processo di reforming che avviene internamente alle celle stesse. È evidente quindi che le celle a bassa temperatura alimentate con combustibili diversi dall'idrogeno presenteranno rendimenti elettrico molto modesti in quanto un'aliquota di combustibile verrà sfruttata per sostenere termicamente la reazione di reforming senza partecipare in nessun modo al processo di conversione elettrica. Al contrario, le celle ad alta temperatura possono sfruttare l'energia termica da esse prodotte per sostenere il processo di reforming, senza la necessità di bruciare un'ulteriore aliquota di combustibile; pertanto nel caso di alimentazione con combustibili tradizionali, le celle a combustibile MCFC e SOFC, in virtù dei loro rilevanti livelli termici, sono quelle che presentano le maggiori efficienza elettriche.

La benzina e il gasolio dovranno essere sottoposti a reforming in reattori esterni alle celle. I processi più utilizzati per la conversione di tali combustibili liquidi sono l'ossidazione parziale (POX) o l'autothermal reforming. Per le celle a bassa temperatura, dopo la fase di reforming, abbiamo comunque bisogno di una fase di rimozione della CO dal gas prodotto in quanto è un inquinante per i catalizzatori.

La gasificazione del carbone ci dà un biogas formato principalmente da idrogeno, CH_4 , CO e CO_2 . Per questo motivo le celle a bassa temperatura, poiché hanno una bassa tolleranza verso gli inquinanti, sono poco compatibili con il biogas da gasificazione. Infatti quest'ultimo per essere usato nelle PEFC e nelle PAFC, dopo la gasificazione dovrebbe essere prima trattato in una unità di clean-up per rimuovere gli inquinanti e poi sottoposto a reforming esterno. Invece, le MCFC e le SOFC a causa delle loro caratteristiche, alte temperature di esercizio e grande tolleranza verso gli inquinanti, sono generalmente considerate le più compatibili con il biogas.

Infine il metanolo può essere convertito in idrogeno attraverso il processo di ossidazione parziale (POX) o autothermal reforming. Esso ha il vantaggio di essere convertito a temperatura relativamente basse, anche se risulta altamente tossico e corrosivo. Notiamo che con il metanolo può essere utilizzato direttamente all'interno delle celle a combustibile (celle a metanolo diretto, DMFC).

	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
Temp. di esercizio (°C)	70 ÷ 90	160 ÷ 210	600 ÷ 700	800 ÷ 1000
H ₂	Combustibile	Combustibile	Combustibile	Combustibile
CH ₄	Reforming esterno con adduzione calore	Reforming esterno con adduzione calore	Reforming interno	Reforming interno
Benzina	POX Reformer autotermico	POX Reformer autotermico	POX Reformer autotermico	POX Reformer autotermico
Metanolo	POX Reformer autotermico	POX Reformer autotermico	POX Reformer autotermico	POX Reformer autotermico
Carbone	Gasificazione + Unità di trattamento (bassa tolleranza inquinanti)	Gasificazione + Unità di trattamento (bassa tolleranza inquinanti)	Gasificazione + Unità di trattamento	Gasificazione + Unità di trattamento
Gasolio	POX Reformer autotermico	POX Reformer autotermico	POX Reformer autotermico	POX Reformer autotermico

Tabella 1.6 Compatibilità dei combustibili nelle varie celle

1.1.1.3. PROPRIETÀ DELL'IDROGENO

Dalla Tabella 1.6 emerge quindi che il combustibile che garantisce maggiori prestazioni, dal punto di vista energetico, economico e di impatto ambientale è sicuramente l'idrogeno, laddove disponibile in forma pura. Pertanto si riportano di seguito brevemente le caratteristiche dell'idrogeno, nonché i sistemi tramite i quali esso viene prodotto.

L'esistenza dell'idrogeno è nota da secoli, ma la sua vera natura comincia ad emergere solo intorno al XVI secolo quando Paracelso per primo descrisse un gas infiammabile prodotto per reazione dell'acido solforico con il ferro. In seguito, nel 1760, Henry Cavendish approfondì gli studi sulle proprietà e la preparazione dell'idrogeno dall'acqua e nel 1783 Lavoisier diede a questo gas il nome di idrogeno, che significa "generatore di acqua".

Esso rappresenta l'elemento più abbondante nell'universo, come risulta dall'analisi spettrale della luce emessa dalle stelle, che rivela che la maggior parte di esse sono costituite principalmente da idrogeno; ad esempio nel sole, la stella a noi più vicina, è presente per circa il 90%. Con l'ossigeno ed il silicio è uno degli elementi più diffusi (0,9% in peso) sulla crosta terrestre.

Molto raro è l'idrogeno allo stato elementare sul nostro pianeta in quanto l'attrazione gravitazionale terrestre, minore di quella delle stelle e dei grandi pianeti, è insufficiente a trattenere molecole molto leggere come quelle dell'idrogeno. Si trova libero nelle emanazioni vulcaniche, nelle sorgenti petrolifere, nelle fumarole e nell'atmosfera ad un'altezza superiore ai cento chilometri.

Particolarmente abbondante è invece allo stato combinato: con l'ossigeno è presente nell'acqua di cui costituisce l'11,2% in peso; combinato con carbonio, ossigeno ed alcuni altri elementi è uno dei principali costituenti del mondo vegetale ed animale, l'organismo umano ne contiene circa il 10% del suo peso. L'idrogeno ha il più alto contenuto di energia per unità di massa di tutti gli altri combustibili (potere calorifico superiore). Nella Tabella 1.7 sono riportate alcune importanti proprietà dell'idrogeno.

Peso molecolare			2,016
Densità		Kg/m ³	0,0838
Potere calorifico superiore		MJ/Kg	141,90
		MJ/m ³	11,89
Potere calorifico inferiore		MJ/Kg	119,90
		MJ/m ³	10,05
Temperatura di ebollizione		K	20,3
Densità come liquido		Kg/m ³	70,8
Punto critico	Temperatura	K	32,94
	Pressione	bar	12,84
	Densità	Kg/m ³	31,40
Temperatura di auto-ignizione		K	858
Limite di ignizione aerea		(vol. %)	4-75
Miscela stechiometrica aerea		(vol. %)	29,53
Temperatura di combustione aerea		K	2,318
Coefficiente di diffusione		cm ² /s	0,61
Calore specifico		KJ/(kg K)	14,89

Tabella 1.7-Proprietà dell'idrogeno

L'idrogeno è a temperatura ambiente un gas incolore, inodore e praticamente insolubile in acqua. Dopo l'elio è il gas più difficile a liquefarsi. È un discreto conduttore del calore e dell'elettricità, viene facilmente assorbito da taluni metalli. Generalmente poco attivo a freddo, l'idrogeno dà luogo, a caldo o in presenza di catalizzatori a numerose reazioni chimiche.

Esso si combina direttamente alla maggior parte dei non metalli e dei metalli alcalini e alcalino-terrosi. La combinazione con ossigeno, per dare acqua, avviene spesso con esplosione a temperatura elevata o in presenza di un catalizzatore. Con lo zolfo si combina intorno ai 250 °C; la reazione con azoto, che dà luogo all'ammoniaca, richiede l'uso di catalizzatori, alta temperatura ed alta pressione. Con il carbonio reagisce verso i 1100 °C per generare metano.

L'idrogeno ha il più alto contenuto di energia per unità di massa di tutti gli altri combustibili, il potere calorifico superiore è 141,9 MJ/kg.

1.11.4. L'IDROGENO COME COMBUSTIBILE

L'interesse all'idrogeno come fonte d'energia risale all'inizio degli anni 1970, durante la prima crisi petrolifera. Fu proprio con il verificarsi di tali condizioni, che diversi studiosi cominciarono a considerare il ruolo fondamentale che l'idrogeno avrebbe potuto giocare in campo energetico. La visione di un sistema energetico basato sull'idrogeno era però strettamente correlata, nella realtà, con la disponibilità di energia elettrica a basso costo. Di conseguenza, i progetti di ricerca legati all'energia dall'idrogeno furono progressivamente abbandonati.

Nel corso degli anni 1980, furono fatti passi in avanti nello studio delle tecnologie relative alle risorse rinnovabili e all'efficienza energetica, tanto che la ricerca su sistemi energetici altamente efficienti basati su idrogeno e fonti rinnovabili, apparve sempre più interessante. In particolare, si intensificarono gli sforzi per lo sviluppo di tecnologie che rafforzassero il legame tra idrogeno e fonti rinnovabili, al fine di ridurre, se non eliminare del tutto, la dipendenza dai combustibili fossili tradizionali.

- In futuro la richiesta di idrogeno continuerà a crescere per le seguenti ragioni:
- Il numero di veicoli alimentati ad idrogeno aumenterà;

- L'elettricità prodotta da impianti alimentati ad idrogeno aumenterà;

Quando abbiamo a che fare con petrolio greggio da raffinare, ricco di zolfo, dell'idrogeno supplementare sarà richiesto per la desulfurizzazione per venire incontro alle esistenti e alle future disposizioni più severe;

Quando le riserve nazionali di petrolio diminuiscono e il petrolio greggio importato è raffinato, aumenteranno le quantità di idrogeno che saranno richieste;

L'aumento dell'uso di idrogeno in generale ridurrà la dipendenza sul petrolio importato;

L'idrogeno non può essere propriamente definito un fonte d'energia: la sua produzione, deriva dall'elaborazione di altre sorgenti energetiche, per cui esso viene più frequentemente definito come forma o vettore d'energia. Si tratta, quindi, di una forma di energia particolare, che negli ultimi decenni ha richiamato particolare attenzione in quanto ha sintetizzato caratteristiche particolari che consentono di coprire campi nei quali risulta meno agevole l'applicazione di altre forme d'energia.

L'idrogeno è ormai considerato come il combustibile del futuro, le sue particolari caratteristiche infatti, ne fanno una fonte d'energia ideale. L'idrogeno può essere prodotto da qualsiasi fonte d'energia, comprese quelle rinnovabili: la materia prima fondamentale per la produzione dell'idrogeno è l'acqua; l'idrogeno è una fonte completamente rinnovabile dato che il prodotto della sua utilizzazione, sia tramite combustione sia attraverso conversione elettrochimica, è acqua pura o vapore. L'idrogeno è dunque compatibile con l'ambiente e non produce alcun gas serra, in particolare CO₂. Tuttavia l'impiego di idrogeno incontra nella pratica numerosi problemi soprattutto riguardo gli alti costi di produzione.

La produzione mondiale annua di idrogeno è di 500 miliardi di Nm³, equivalenti a 44 milioni di tonnellate, ottenuti per il 89% dal processo chimico di reforming degli idrocarburi leggeri (metano) o dal cracking di idrocarburi più pesanti (petrolio) e per il 7% dalla gasificazione del carbone. Solo il 4% dell'attuale produzione è ottenuta per elettrolisi.

Le principali tecnologie di produzione dell'idrogeno sono:

- Elettrolisi dell'acqua;

² Nm³ = Normal metro cubo di qualsiasi gas a 0°C e a 1013 mbar di pressione

- Steam reforming del gas metano;
- Ossidazione parziale non catalitica di idrocarburi;
- Gasificazione del carbone;
- Gasificazione e pirolisi delle biomasse;
- Tecniche fotobiologiche;
- Tecniche fotoelettrochimiche;
- Idrolisi termochimica;
- Termo-elettrolisi;
- Termolisi;
- Fotolisi.

1.11.5. L'ELETTROLISI DELL'ACQUA

Il processo dell'elettrolisi fu applicato per la prima volta da Sir William Grove, nell'anno 1839. Questo processo richiede il passaggio di corrente elettrica attraverso l'acqua. La corrente entra nella cella elettrolitica tramite un elettrodo caricato negativamente, il catodo, attraversa l'acqua e va via attraverso un elettrodo caricato positivamente, l'anodo. Il campo elettrico generato dalla corrente fa migrare gli ioni positivi e negativi verso gli elettrodi di segno opposto.

Gli ioni positivi C^{+c} (cationi) tenderanno ad accumularsi presso il catodo e quelli negativi A^{-a} (anioni) presso l'anodo, creando un campo elettrico di segno opposto a quello applicato dall'esterno, che impedirebbe ogni ulteriore migrazione di ioni.

Se la corrente elettrica continua a circolare, ciò significa che agli elettrodi avvengono reazioni di ossidoriduzione in grado di eliminare tali accumuli [8].

Le cariche positive in eccesso al catodo sono eliminate da una semireazione di riduzione, le specie chimiche che possono ridursi al catodo sono, o uno dei cationi C^{+c} disciolti o l'acqua stessa:



Applicando una opportuna tensione agli elettrodi le possibili reazioni di riduzione avverranno in ordine di potenziale elettrochimico decrescente. Al catodo si ha la

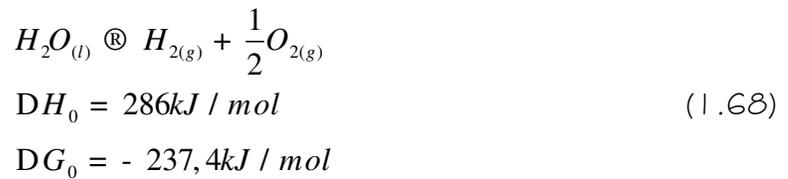
riduzione di molecole di acqua in quanto il loro potenziale redox ($E = -0.83V$) è maggiore di quello dei ioni C^{+c} .

L'eccesso di cariche negative all'anodo è eliminato da una semireazione di ossidazione. Le specie chimiche che possono ossidarsi sono o uno degli anioni A^{-a} disciolti o l'acqua o l'elettrodo metallico M :



All'anodo si ha ossidazione di molecole di acqua in virtù del loro potenziale ($E = +1.23V$) minore di quello dei ioni A^{-a} .

La reazione complessiva sarà:



Se si valutano gli aspetti termodinamici della reazione di elettrolisi si comprende essa è endotermica; ne deriva che per far avvenire la scissione dell'acqua è necessario somministrare energia. Se tale energia deve essere fornita sotto forma di elettricità è necessario calcolare quanta ne serve.

L'energia necessaria è quella data dal valore della variazione dell'energia libera che in condizioni standard corrisponde a 237,4 KJ/mol.

Si calcola che per ottenere una mole di idrogeno occorre una quantità di energia pari a 53,6 Ah/mol. La tensione teorica corrispondente risulta pari a 1,23 V.

Questo valore teorico non è sufficiente ma occorre una tensione maggiore (2,15 V) dovuta ad una serie di fattori che dipendono dalle condizioni della cella.

L'idrogeno e l'ossigeno, allo stato gassoso, così separati confluiscono rispettivamente verso il catodo e verso l'anodo (Figura 1.39). L'elettrolisi è il metodo più comune per la produzione di idrogeno anche se incontra notevoli ostacoli per la quantità limitata di idrogeno prodotta e per i costi, ancora troppo elevati, dovuti all'impiego di energia elettrica (Figura 1.40).

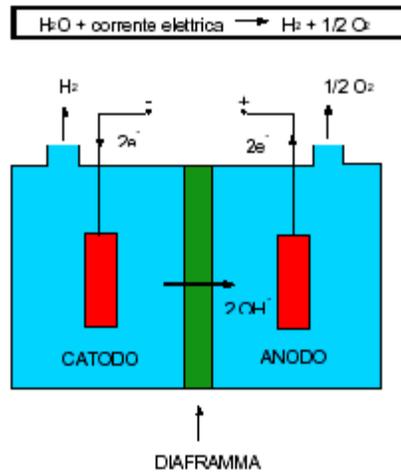


Figura I.39-schema di un elettrolizzatore

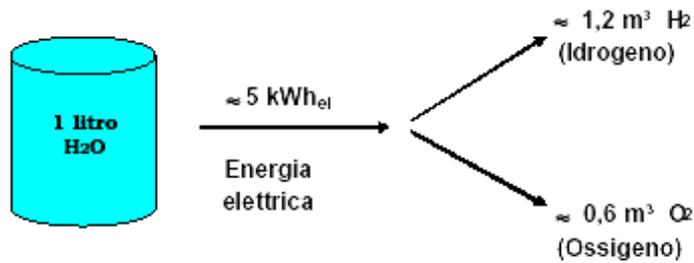


Figura I.40-consumi dell'elettrolisi dell'acqua

Con gli elettrolizzatori in commercio si produce un Nm³ di idrogeno con meno di 4 kWh di energia elettrica, è noto che esistono quantità di energia elettrica in eccesso, principalmente dovuta ai diversi consumi nelle fasce orarie giornaliere e notturne, questa energia può essere recuperata ed acquistata a 0.03 € al kWh, in questo caso la spesa per l'energia elettrica per la produzione di un Nm³ di idrogeno e mezzo Nm³ di ossigeno è di 0.12 €. Il costo di ammortamento degli elettrolizzatori incide per non più di 0.025 € nella produzione di un Nm³ di idrogeno e mezzo Nm³ di ossigeno (sulla base di una vita utile dell'elettrolizzatore di 10 anni, compresa la manutenzione).

L'idrogeno dall'elettrolisi si ottiene a partire da acqua distillata, il cui costo ammonta a circa 0.03 € (0.84 litri per un Nm³ di idrogeno e mezzo Nm³ di ossigeno). Il costo degli addetti alla produzione può incidere per circa 0.02 €/Nm³ qualora assista alla lavorazione di 500 litri d'acqua all'ora, una quantità modestissima.

Da quanto detto si deduce che il costo di produzione di un Nm³ di idrogeno e mezzo Nm³ di ossigeno può essere inferiore a 0.2 € (tabella 2-4).

Energia Elettrica per produrre 1 Nm ³ di H ₂ e ½ Nm ³ di O ₂ (€ 4 kWh)	0,12
Costo di ammortamento Elettrolizzatori (€/Nm ³ di H ₂)	0,025
Costo Acqua distillata per produrre H ₂ (€/Nm ³ di H ₂)	0,03
Manodopera diretta (Lavora almeno 500 l/h di acqua) (€/Nm ³)	0,02
Costo totale per la produzione di 1 Nm ³ di H ₂ e ½ Nm ³ di O ₂	0,20

Tabella 1.8- Sommario costi del processo di elettrolisi

Osserviamo che 0.5 Nm³ di ossigeno purissimo (che viene acquistato a circa 2.4 €/Nm³) ha un valore minimo di 0.16 €, per cui l'idrogeno rimanente sarebbe prodotto a 0.04 €/Nm³.

Attualmente, solo il 4% della produzione mondiale di idrogeno avviene per elettrolisi dell'acqua.

Per risolvere questi problemi, si prevede l'applicazione dell'elettrolisi con vapore ad alta temperatura (900-1000 °C). L'alta temperatura del sistema accelera le reazioni, riduce le perdite di energia dovute alla polarizzazione degli elettrodi ed accresce l'efficienza complessiva del sistema. Questa tecnologia offre l'opportunità di ridurre il consumo di elettricità al 35% di quella utilizzata dagli attuali elettrolizzatori in commercio. In ogni caso, prima che le nuove tecnologie vengano perfezionate e divengano operative, il costo per la produzione di idrogeno dall'elettrolisi resta il più alto rispetto a qualsiasi altra tecnologia.

1.11.6. STEAM REFORMING DEL GAS METANO (SMR)

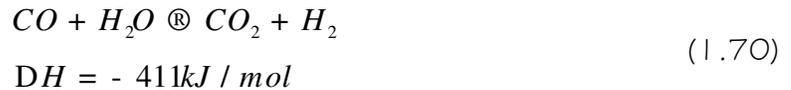
La produzione dell'idrogeno dal gas naturale è una parte integrante della strategia per introdurre l'idrogeno nei settori del trasporto e dell'energia pubblica, riducendo il costo dei processi di produzione dell'idrogeno convenzionali, innovati ed in sviluppo che fanno affidamento sulle materie prime fossili.

Lo steam reforming del gas metano (SMR) è un processo ben sviluppato ed altamente commercializzato e attraverso il quale si produce il 48% dell'idrogeno mondiale. Tale metodo può essere applicato anche ad altri idrocarburi leggeri, quali

l'etano e la nafta. Non possono essere utilizzati idrocarburi più pesanti perchè essi potrebbero contenere impurità. Lo SMR implica la reazione tra metano e vapore in presenza di catalizzatori. Tale processo, su scala industriale, richiede una temperatura operativa di circa 850 °C ed una pressione di 2.5 MPa. La prima fase (reazione endotermica) consiste nella decomposizione del metano in idrogeno e monossido di carbonio:



Nella seconda fase, chiamata "shift reaction", (reazione esotermica) il monossido di carbonio e l'acqua si trasformano in biossido di carbonio ed idrogeno:



la reazione complessiva di steam reforming e shift reaction può riassumersi:



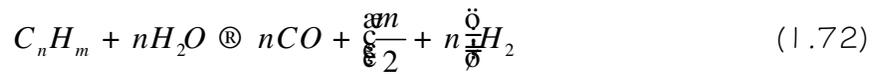
La combinazione delle due reazioni che avvengono, da luogo, a un gas prodotto costituito da una miscela di monossido di carbonio, anidride carbonica ed idrogeno insieme con metano e vapore non convertiti. Tramite assorbimento o separazione con membrane, il biossido di carbonio è separato dalla miscela di gas, la quale viene ulteriormente purificata per rimuovere altri componenti non desiderati. Scenari futuristici prevedono la separazione del biossido di carbonio ed il rispettivo stoccaggio finale nei fondi marini.

I costi di investimento solamente per lo steam reforming (inclusi la desulfurizzazione, la conversione del monossido di carbonio, la pulizia e l'utilizzazione dei gas di scarico) con una capacità annua di 800 Milioni di Nm³ di H₂ da 340 Nm³/anno di gas naturale, sono approssimativamente 10² Milioni di Euro.

Tenendo in conto tutti i costi di funzionamento e i costi capitali si ha un costo di produzione dell'idrogeno di circa 0.102 €/Nm³. Il costo del gas naturale incide fortemente sul prezzo finale dell'idrogeno. Per impianti di grosse dimensioni il costo del gas naturale rappresenta il 52-68% del costo totale.

Questa tecnologia comporta inoltre un ridotto impatto ambientale.

Possono subire un processo di steam reforming anche idrocarburi generici C_nH_m :



mentre la reazione di shift:



Il calore prodotto in questo processo viene opportunamente recuperato ed impiegato nelle fasi di preriscaldamento e desulfurizzazione del metano, riscaldamento dell'acqua e generazione di vapore.

Un altro tipo di reforming, in cui abbiamo l'ossidazione diretta degli idrocarburi, conosciuto come dry reforming, viene utilizzato quando non sono presenti fonti di vapore:



Una reazione del genere potrebbe avvenire in un reforming interno di una cella a combustibile ad alta temperatura, per esempio in una MCFC. In tali celle l'elevata temperatura dei gas prodotti consente di sostenere la reazione di reforming (endotermica) all'interno della cella stessa, in prossimità dell'anodo.

Tra le tipologie di reforming interno, utilizzato esclusivamente, per celle ad alta temperatura, distinguiamo la DIR e la IIR;

Esistono infine tipologie di reforming interno miste che uniscono i vantaggi in termini di sollecitazioni chimico-meccaniche dell'IIR alla migliore efficienza del DIR.

Altre innovazioni invece, riguardano più in particolare lo SMR stesso. Uno degli obiettivi della ricerca è, infatti, quello di migliorare il tradizionale processo di SMR con il perfezionamento di un nuovo processo denominato Sorbtion Enhanced Reforming (SER). Rispetto al tradizionale SMR tale processo implica la produzione di idrogeno a temperatura particolarmente bassa e l'abbinamento di un processo di rimozione selettiva dell'anidride carbonica rilasciata durante la fase di reforming. Il vantaggio principale del SER quindi, consiste nell'ottenere direttamente dei flussi separati, estremamente puri, sia di idrogeno che di CO_2 senza ricorrere a costosi sistemi di purificazione.

Questo nuovo processo ha dunque la possibilità di prevalere rispetto ai processi convenzionali, e di favorire l'introduzione a breve termine dell'idrogeno,

non solo per i ridotti costi operativi che esso comporta ma anche per il contributo alla riduzione della concentrazione dei gas serra nell'atmosfera.

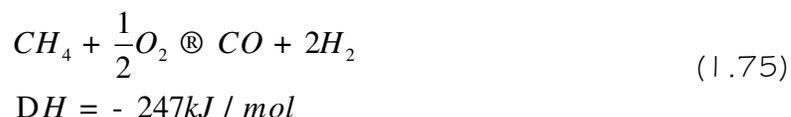
1.11.7. OSSIDAZIONE PARZIALE NON CATALITICA DI IDROCARBURI

L'idrogeno può essere ottenuto dall'ossidazione parziale non catalitica, ad una temperatura che varia tra 1200-1500° C, di idrocarburi pesanti, come la nafta. L'ossidazione parziale ad alta temperatura può trattare qualsiasi tipo di idrocarburo pesante rispetto ai processi catalitici.

In ogni caso l'efficienza complessiva del processo (50%) è minore di quella ottenuta dalla tecnologia SMR (65%-75%) ed è necessario ossigeno puro. L'ossigeno necessario alla reazione, infatti, è quello contenuto nell'atmosfera per cui mescolato con una grande quantità di azoto. Dunque con l'ossidazione parziale si ottiene un flusso di idrogeno impuro, fortemente contaminato dall'azoto. Nel caso si utilizzi del metano, l'efficienza di questo processo raggiunge solo il 70% di quella dello steam reforming, infatti notiamo che dalla reazione (1.75) produciamo meno idrogeno per ogni molecola di metano rispetto alla reazione (1.71). Il vantaggio di questo processo rispetto ai processi catalitici è quello di non richiedere l'eliminazione di composti di zolfo; tuttavia essi dovranno essere comunque eliminati in seguito se tale combustibile dovrà essere utilizzato per alimentare celle a combustibile a bassa temperatura.

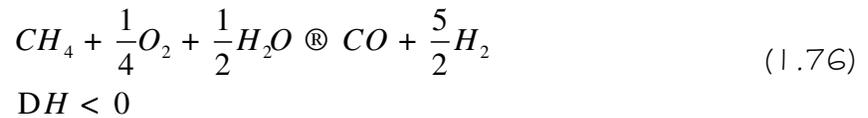
Tramite una reazione controllata tra combustibile e ossigeno, si ottiene anidride carbonica, idrogeno e molto calore. Un sistema rapido che consente però di ottenere modeste quantità d'idrogeno, tanto quanto ne contiene il combustibile di partenza.

La seguente reazione rappresenta il processo:



I reformer per l'ossidazione parziale utilizzano in genere solo combustibili liquidi. Nelle realizzazioni pratiche spesso avvengono contemporaneamente le reazioni di steam reforming e di ossidazione parziale in proporzione tale che il calore

necessario per lo steam reforming derivi da quello proveniente dall'ossidazione parziale. Questo tipo di processo prende il nome di autothermal reforming, in questo caso sia vapore che ossigeno sono alimentati con il combustibile al reattore catalitico. Un altro vantaggio dell'autothermal reforming è che meno vapore è necessario rispetto al reforming convenzionale:



Valutiamo ora i costi di investimento per la sola ossidazione parziale (inclusi la separazione dell'aria, la conversione della CO, la separazione del gas serra, la produzione di zolfo, la metanizzazione e l'utilizzazione dei gas di scarico). Per una produzione annua di 800 Milioni di Nm³ di H₂ da 280.000 t/anno di combustibili pesanti, i costi totali saranno approssimativamente di 150 – 180 Milioni di Euro. Tenendo in conto tutti i costi di funzionamento e di capitale si ha un costo di produzione dell'idrogeno di circa 0,127 €/Nm³. Questo prezzo è fortemente influenzato dalla manodopera e dai costi dei combustibili. Anche se i costi di questa tecnologia non sono particolarmente elevati rispetto a quelli degli altri processi, bisogna anche considerare i costi aggiuntivi per l'eventuale pulizia degli impianti, a cui conseguirebbe un aumento del prezzo finale dell'idrogeno.

Per quanto riguarda lo sviluppo di questa tecnologia, si sta studiando un reattore a membrana ceramica, per la separazione simultanea dell'ossigeno dall'aria e l'ossidazione parziale del metano. Se ha successo, questo processo comporterebbe dei miglioramenti nella produzione dell'idrogeno e/o del gas di sintesi rispetto ai reformer tradizionali.

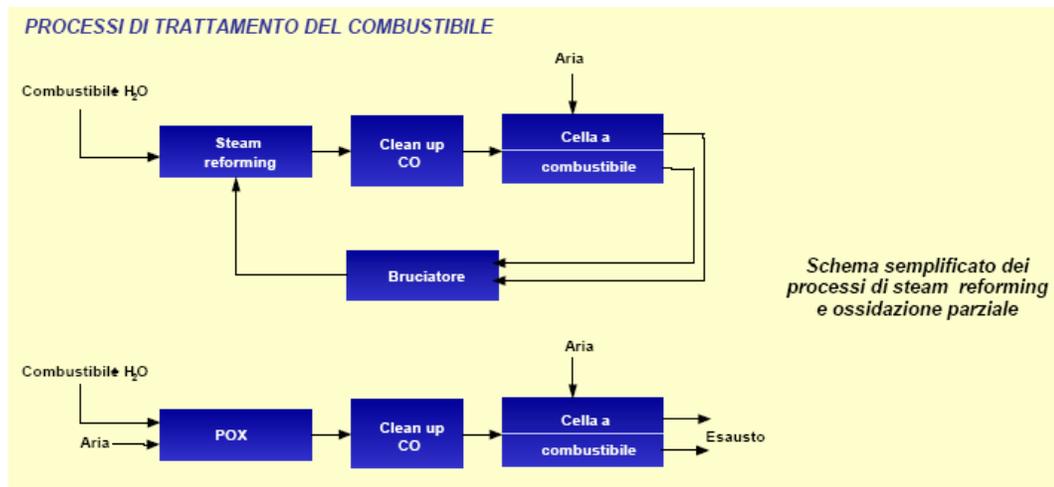


Figura 1.41 - Processi di steam reforming ed ossidazione parziale in celle a combustibile

1.11.8. GASIFICAZIONE DEL CARBONE

In generale, il processo di gasificazione consiste nella parziale ossidazione, non catalitica, di una sostanza solida, liquida o gassosa che ha l'obiettivo finale di produrre un combustibile gassoso, formato principalmente da idrogeno, ossido di carbonio e da idrocarburi leggeri come il metano.

Tramite la gasificazione il carbone viene convertito, parzialmente o completamente, in un combustibile gassoso il quale, dopo essere stato purificato viene utilizzato come combustibile, materiale grezzo per processi chimici o per la produzione dei fertilizzanti. Il carbone, in presenza di acqua, è trasformato in idrogeno e CO₂. L'idrogeno è poi bruciato con emissioni zero, mentre la CO₂ è "sequestrata" permanentemente in forma liquida nelle profondità della terra, senza apprezzabili emissioni nell'atmosfera. È quindi possibile trasformare anche il carbone in un combustibile pulito e quasi ad "emissioni zero".

La produzione di idrogeno mediante gasificazione del carbone è una tecnologia che trova numerose applicazioni commerciali, ma è competitiva con la tecnologia SMR solo dove il costo del gas naturale è molto elevato.

I gasificatori possono essere classificati in base a diversi parametri tra i quali i più importanti sono: l'agente gassificante, la tecnologia di trasmissione del calore, la tipologia di circolazione del letto e la pressione di esercizio.

Se ci riferiamo al tipo di letto, possiamo individuare tre tipi di gasificatori:

- fixed-bed (letto fisso);

- fluidized-bed (letto fluidificato);
- entrained-bed (letto trascinato).

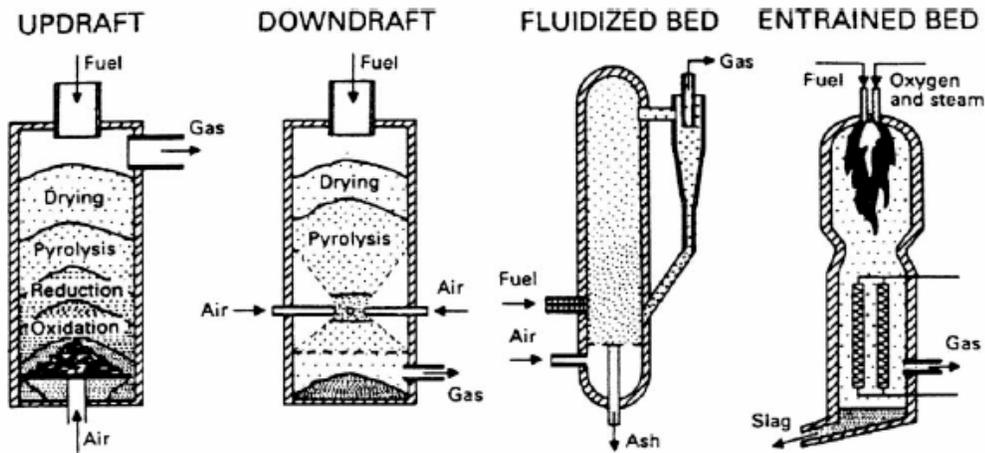


Figura 1.42-Tipi di gassificatori

Tutti questi metodi impiegano vapore, ossigeno o aria, per ossidare parzialmente il carbone ed ottenere come risultato del gas. I gassificatori a letto fisso producono, a basse temperature (425-650 °C), un gas contenente prodotti "devolatilizzati" come metano, etano ed un flusso di idrocarburi liquidi contenente nafta, catrame, oli e fenolici.

I gassificatori a letto trascinato producono gas ad alta temperatura (> 1260 °C), che essenzialmente elimina i prodotti devolatilizzati dal flusso di gas e dagli idrocarburi liquidi. Questo metodo, infatti, consente di ottenere un prodotto composto quasi interamente da idrogeno, monossido di carbonio e biossido di carbonio.

I gassificatori a letto fluidificato, infine, producono pressappoco dei prodotti intermedi, nella composizione, rispetto ai due precedenti ed agiscono a temperature medie (925-1040 °C).

Le reazioni che avvengono all'interno del gassificatore sono principalmente:

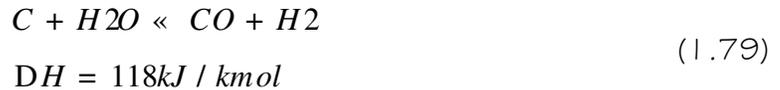
- Ossidazione parziale:



- Ossidazione completa:



- Reazione con il vapore:

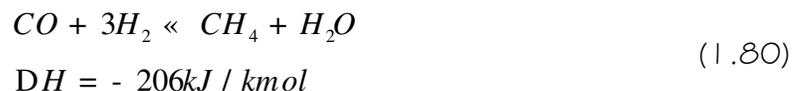


Il segno positivo indica le reazioni endotermiche, quello negativo le esotermiche.

Il calore necessario per la gasificazione è fornito principalmente dall'ossidazione parziale del carbone. Generalmente le reazioni di gasificazione del carbone sono esotermiche.

Durante la gasificazione, inoltre, il monossido di carbonio, l'idrogeno ed il vapore partecipano anche ad altre due reazioni:

- Reazione di shift
- Formazione del metano:



Le reazioni sono in equilibrio e possono procedere in una delle due direzioni in funzione della temperatura, della pressione e della concentrazione dei reagenti.

La temperatura, e quindi la composizione del gas prodotto, dipendono dalla quantità dell'agente ossidante e dal vapore, nonché dal tipo di reattore utilizzato nell'impianto di gasificazione.

I gasificatori producono delle sostanze inquinanti (principalmente ceneri, ossidi di zolfo e ossidi di azoto) che devono essere eliminate prima che entrino a far parte del gas prodotto. Il loro livello dipende sia dal gasificatore utilizzato sia dalla composizione del combustibile. Esistono due tipi di sistemi per la separazione delle impunità: sistemi a caldo e sistemi a freddo.

I costi d'investimento per un impianto adatto alla gasificazione del carbone con una capacità annua di 800 Milioni di Nm³ di H₂ da 500.000 t/anno di carbone, sono approssimativamente 230 – 255 Milioni di Euro. Tenendo in conto tutti i costi di funzionamento e di capitale abbiamo un costo di produzione dell'idrogeno di circa 0,153 €/Nm³. Quindi, per questa tecnologia, il costo della materia impiegata raggiunge quasi il 25% del prezzo dell'idrogeno prodotto. Costo del

capitale, manutenzione dell'impianto e smaltimento dei rifiuti solidi, costituiscono altri costi da sostenere. Rispetto alle altre tecnologie quindi, sempre escludendo l'elettrolisi, i costi sono leggermente più elevati.

1.1.1.9. ALTRI METODI DI PRODUZIONE

Oltre ai metodi analizzati nei precedenti paragrafi, la ricerca è attiva in diversi settori riguardanti la produzione dell'idrogeno. Essa si muove fondamentalmente in due direzioni, migliorare le tecnologie esistenti e sperimentare nuovi metodi.

L'obiettivo principale è quello di abbattere i costi di produzione delle tecnologie ormai in uso riducendo la quantità dei materiali impiegati e aumentando quindi i rendimenti di conversione degli impianti esistenti.

In secondo luogo, si cerca di perfezionare nuovi sistemi che consentono di risolvere la questione dell'impatto ambientale delle tecnologie basate sull'impiego degli idrocarburi. In particolare, si sta puntando molto su sistemi che consentono la produzione di idrogeno tramite l'impiego diretto dell'energia solare, in sostituzione dell'energia elettrica necessaria per l'elettrolisi dell'acqua.

Nel campo della produzione di energia elettrica si prevede la produzione dell'energia dalla luce solare tramite una cella fotovoltaica la quale fornisce l'elettricità necessaria per la produzione d'idrogeno tramite elettrolisi.

Indubbiamente, tali sistemi rivestono interesse per i loro benefici ambientali ma due sono le principali barriere alla loro realizzazione: l'elettricità solare non trova sempre applicazione diretta ed è difficile e costosa da immagazzinare. Il vantaggio fondamentale dei sistemi fotovoltaici ad idrogeno è quello di soddisfare la richiesta di corrente continua necessaria per l'elettrolisi.

La ricerca sta compiendo da alcuni anni numerosi studi relativi alla produzione di idrogeno da sistemi fotovoltaici.

Una centrale fotovoltaica è composta da un generatore fotovoltaico, da un sistema di produzione elettrolitica e di stoccaggio dell'idrogeno e da un sistema a cella a combustibile per il suo successivo utilizzo, è potenzialmente capace di competere sul piano tecnico con le centrali elettriche convenzionali. In questo modo le centrali fotovoltaiche potrebbero gradualmente sostituire gli impianti di

potenza convenzionale, aggiungendo ad valore del kWh prodotto, altri vantaggi in termini di risparmio di combustibile e capacità di potenza.

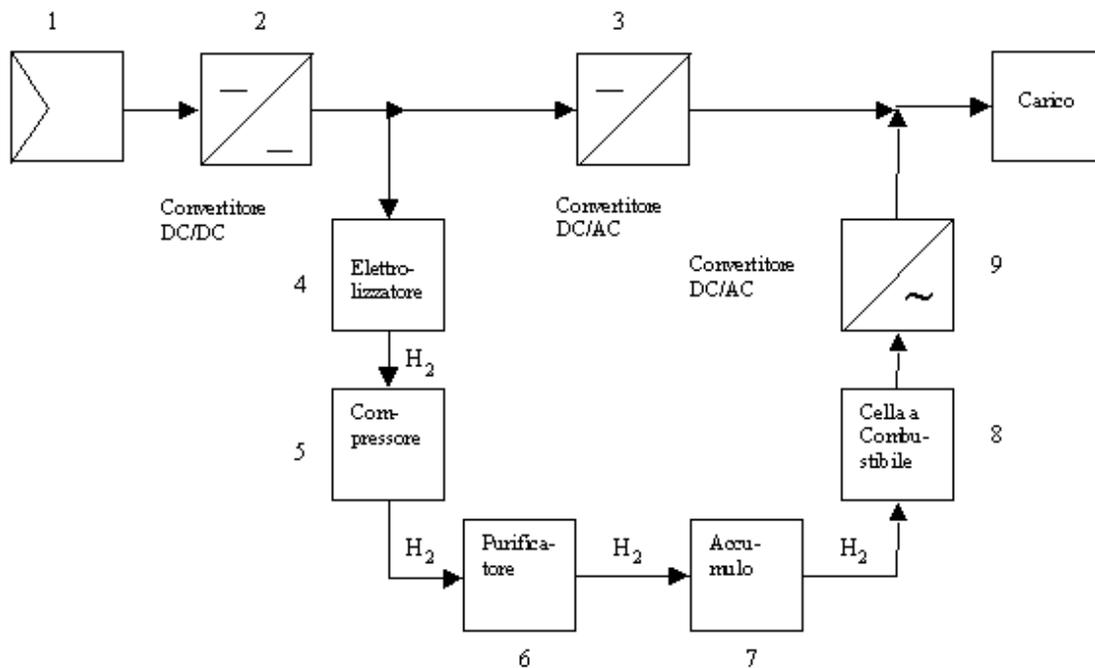


Figura 1.43-schema di una centrale fotovoltaica ad idrogeno

Il funzionamento della centrale, in termini di flusso di energia, è schematizzato nella Figura 1.43. L'energia solare, che incide sui pannelli fotovoltaici, viene trasformata in energia elettrica in tempo reale. Durante le ore di buona insolazione, una parte dell'energia elettrica viene inviata direttamente ad alimentare il carico, mentre la parte eccedente le necessità istantanee dell'utenza viene trasformata in energia chimica sotto forma di idrogeno ed immagazzinata nel serbatoio di accumulo. Durante le ore di buio e nei giorni di scarsa insolazione, l'energia chimica dell'idrogeno viene riconvertita in elettricità nella cella a combustibile ed inviata a soddisfare le esigenze del carico.

Le centrali ad idrogeno fotovoltaico possono quindi rappresentare un'ottima soluzione tecnica per superare il ruolo marginale in cui il fotovoltaico si viene a trovare a causa dell'intermittenza della generazione di energia.

Si noti che la produzione di idrogeno tramite energia elettrica da fonti rinnovabili, mediante il processo di elettrolisi, perde di significato per una sua successiva utilizzazione nelle celle a combustibile. Infatti, supponendo ad esempio che l'energia elettrica sia prodotta da pannelli fotovoltaico, risulta molto più

conveniente sia dal punto di vista energetico che economico, utilizzare direttamente l'energia prodotta dal pannello piuttosto che passare attraverso l'elettrolisi e la successiva produzione di energia elettrica nelle celle a combustibile. È evidente infatti, che in questo secondo caso, l'aliquota di energia finale resa all'utenza risulta minore rispetto a quella messa a disposizione dal pannello fotovoltaico, in virtù dei rendimenti di conversione dell'elettrolizzatore e della cella a combustibile. Anche la prospettiva di utilizzare l'idrogeno come sistema di accumulo energetico appare priva di convenienza: un sistema che utilizzi energia elettrica (eventualmente da rinnovabile) in ore vuote per produrre idrogeno da riconvertire in energia elettrica in ore piene non avrebbe in nessun caso tempi di ritorno dell'investimento accettabili, in quanto i maggiori costi di investimento dell'elettrolizzatore e della cella a combustibile, superano di gran lunga il beneficio legato alla differenza di prezzo di energia fra ore vuote e piene. A ciò contribuisce anche il fatto che l'aliquota di energia restituita in ore piene è tipicamente meno della metà di quella ricevuta in ore vuote in virtù dei rendimenti dell'elettrolizzatore e soprattutto della cella a combustibile. In definitiva, si può concludere che se si ha disposizione una fonte rinnovabile di energia elettrica è sempre più conveniente cedere tale energia alla rete piuttosto che passare attraverso la conversione in idrogeno.

1.1.1.10. TECNICHE FOTOBIOLOGICHE

I processi di produzione fotobiologici riguardano la generazione dell'idrogeno da sistemi biologici, che usano generalmente la luce solare. Alcune alghe e batteri sono in grado di produrre idrogeno sotto specifiche condizioni. I pigmenti delle alghe assorbono l'energia solare e gli enzimi nella cella agiscono da catalizzatori per scindere l'acqua nei suoi componenti di idrogeno e ossigeno.

La tecnologia fotobiologica ha grandi promesse, ma poiché l'ossigeno è prodotto insieme con l'idrogeno, la tecnologia deve superare i limiti della sensibilità dell'ossigeno nei sistemi dell'enzima. Inoltre la velocità di produzione dell'idrogeno dai microrganismi fotosintetici è attualmente troppo bassa per dare dei profitti.

Sotto un intensa luce solare, i pigmenti delle alghe assorbono molta più luce di quella che possono utilizzare, comportando una perdita fino al 80% della luce assorbita. In ogni caso il livello di efficienza di conversione in energia (rapporto tra l'ammontare di energia prodotta dall'idrogeno e l'entità della luce solare impiegata) è basso, circa il 5%.

La ricerca è incentrata su due approcci: sistemi "whole-cell", che coinvolgono i batteri, e sistemi "cell-free", che utilizzano solo gli enzimi che producono l'idrogeno. I sistemi "whole-cell" hanno potenziale per la produzione a breve termine con efficienza di conversione dal 5% al 10% , mentre i sistemi "cell-free" si prospettano come tecnologie di produzione a lungo termine che possono raggiungere un'efficienza di circa il 25%.

Un nuovo sistema è stato anche sviluppato, quello che usa una variazione metabolica, per celle algali che si riproducono ciclicamente, tra una fase di crescita fotosintetica e una fase di produzione dell'idrogeno. A questo scopo sono state sviluppate le alghe blue-green, Nostoc, le quali vengono coltivate in ambienti aerobici per creare su di esse dei heterocysts: delle grandi e spesse celle trasparenti che si formano sui filamenti di alcune alghe blu-verdi. Il nostro obiettivo è di aumentare la frequenza degli heterocysts per mezzo di una tecnica di coltivazione nutriente (usiamo dei carboidrati quali fruttosio o saccarosio). Le celle a combustibile le forniamo di una coltivazione di alghe in forma libera o immobilizzata per ricavare idrogeno biologico. L'immobilizzazione delle celle avviene con l'Agar, un prodotto gelatinoso estratto da certe alghe rosse ed usato principalmente come agente gelificante nelle coltivazioni di prodotti.

L'idrogeno e l'ossigeno sviluppati nel reattore del Nostoc vengono trasferiti nel reattore che rimuove l'ossigeno, contenente Bacillus-Subtilus. Il gas rimasto viene fatto passare attraverso una torre a calce sodata dove viene rimossa la CO₂ sviluppata. Infine l'idrogeno ottenuto viene immagazzinato e trasferito all'anodo della cella.

Diversamente dai cianobatteri e dalle alghe, i batteri fotosintetici non ossidano l'acqua. Essi comunque, sviluppano idrogeno dalla biomassa. Questi batteri usano differenti meccanismi enzimatici, con potenzialità commerciali nel breve termine, per la produzione di idrogeno biologico dalle biomasse.

1.1.1.1.1. TECNICHE FOTOELETTROCHIMICHE

I sistemi di produzione dell'idrogeno fotoelettrochimici usano degli elettrodi semiconduttori in una cella fotoelettrochimica, per produrre idrogeno direttamente dall'acqua, usando la luce come sola energia in ingresso. Esistono essenzialmente due tipologie di tali sistemi: una utilizza semiconduttori, l'altra metalli complessi dissolti.

Nel primo tipo, un materiale semiconduttore è utilizzato sia per assorbire l'energia solare sia per agire da elettrodo per la scissione dell'acqua. Questa tecnologia è ancora ai primi stadi del suo sviluppo sebbene l'efficienza di conversione dell'energia sia cresciuta da meno dell'1%, nell'anno 1974, all'attuale 8%. Efficienze ancora più elevate sono state ottenute con l'aggiunta di una carica elettrica esterna per facilitare la reazione chimica. L'azione a lungo termine di tali sistemi è limitata dalla corrosione dei materiali semiconduttori indotta dalla luce ed altri effetti chimici.

Due criteri base devono essere soddisfatti, il sistema di raccolta della luce deve avere una energetica adatta per fare funzionare la reazione di elettrolisi e il sistema deve essere stabile e durevole in un ambiente con elettrolita acquoso. Una varietà di trattamenti superficiali sono stati valutati per migliorare le richieste energetiche e di corrosione. La ricerca attualmente si sta occupando di migliorare l'efficienza di conversione in energia di tali celle, della loro durata e della riduzione dei costi, a tale scopo vi sono progetti per l'identificazione di nuovi materiali semiconduttori ad alta efficienza e stabilità. Attualmente il materiale con la più alta efficienza è un composto (conosciuto come fosforo di indio tipo-p) che agisce come semiconduttore. Il fotoelettrodo più stabile è il biossido di titanio, il quale, però, ha un'efficienza di conversione minore dell'1%.

La ricerca punta inoltre alla scoperta di nuovi metodi per ridurre la corrosione: uno dei più promettenti è l'uso di un materiale protettivo ultra-sottile applicato sulla superficie dell'elettrodo.

Il secondo tipo di sistemi fotoelettrochimici usa materiali complessi dissolti come catalizzatori. Il materiale complesso solubile assorbe energia e crea una

separazione tramite carica elettrica che conduce alla reazione di scissione dell'acqua. La ricerca si sta occupando di individuare nuovi catalizzatori che possono dissociare più efficientemente l'acqua e produrre idrogeno.

1.11.12. IDROLISI TERMOCHIMICA

L'energia solare concentrata può essere usata per generare temperature di diverse centinaia di gradi fino a 2000° C alla quale cicliche reazioni termochimiche possono essere usate per produrre idrogeno dall'acqua (anche l'energia nucleare può fornire il calore ad alta temperatura necessario). Questi cicli termochimici multi-fase offrono delle vie potenzialmente attrattive per la generazione d'idrogeno.

1.11.13. TERMO-ELETTROLISI

Applicando l'elettrolisi su vapore ad alta temperatura (900 - 1000°C) si ottiene idrogeno con circa 2.4 kWh/m³. Comunque si ha una maggiore efficienza elettrolitica in rapporto direttamente proporzionale alla temperatura: a 15-20°C per scindere l'acqua l'83% dell'energia di reazione deve essere energia elettrica, mentre a 1000°C tale quota scende al 65%. Il vapore ad alta temperatura potrebbe essere ricavato, ad esempio, da soffioni geotermici o da sistemi termosolari a concentrazione.

1.11.14. TERMOLISI

Consiste nel dissociare le molecole di acqua tramite solo apporto di calore, quindi richiede temperature molto elevate, circa 3000°C. Sono però notevoli i problemi relativi alla gestione di temperature tanto elevate.

1.1.1.5. TRATTAMENTI DELL'IDROGENO

Secondo il tipo di impurità presenti ed il grado di purezza richiesto, vengono applicati diversi metodi. Se l'idrogeno è prodotto tramite reforming, ossidazione parziale o processi di pirolisi, le sostanze estranee possono essere rimosse direttamente al momento della produzione per cui l'idrogeno prodotto sarà già parzialmente purificato, solo i grossi impianti di produzione sono dotati di tali sistemi mentre nella maggior parte dei casi ci si affida a delle strutture decentralizzate.

Inoltre, se l'idrogeno è prodotto da oli, carbone, gas naturale o biomasse, è possibile applicare questi processi direttamente alle materie utilizzate, prima della produzione tramite reforming o ossidazione parziale. Si procede, quindi, alla rimozione delle polveri dai gas di carbonio o dai biogas, alla desulfurizzazione del gas naturale ed alla rimozione del biossido di carbonio (processo non presente per le celle ad alta temperatura). La possibile presenza di cloro o il contenuto di metalli pesanti (per es. mercurio) può, come anche lo zolfo, danneggiare i catalizzatori degli impianti di reforming, per cui essi vengono rimossi in una fase di pre-pulitura.

I separatori per la rimozione delle polveri, anche se con efficienza del 98%, hanno una limitata applicazione in quanto con questo metodo vengono rimosse solo le particelle con uno spessore maggiore di 5mm. Per ottenere una raffinazione più elevata, in base al materiale trattato e al grado di purezza richiesto, devono essere utilizzati dei filtri appropriati come filtri elettrostatici, filtri reticolari e filtri a nastro.

Il processo di desulfurizzazione è particolarmente necessario nella fase preliminare del reforming del gas naturale per evitare danni o la disattivazione dei catalizzatori al nickel o al platino (l'odore del gas naturale è provocato da una sostanza contenete zolfo). Per questo scopo sono state sviluppate intere catene di processi fisici e chimici molti dei quali sono attualmente disponibili in grandi impianti di reforming, mentre sono ancora in fase di sviluppo metodi specifici da applicare nei piccoli impianti decentralizzati.

Nel campo della purificazione del gas naturale esistono tre processi, ormai ben collaudati, conosciuti come processo MEA, MDEA e Purisol. I primi due processi applicano tecniche di assorbimento chimico mentre il processo Purisol consiste in

un lavaggio fisico mediante il quale i composti di COS (carbonio, ossigeno, zolfo) sono prima convertiti in H₂S e successivamente assorbiti da un solvente.

Per la pulitura di biogas e di altri gas residui dei vari processi si è dimostrata efficace l'applicazione di carbonio attivo. Lo sviluppo di numerosi processi è avvenuto in connessione con la gasificazione del carbone la quale è basata su una reazione di assorbimento seguita da una reazione chimica con ossidi di metallo.

Ovviamente il costo di tali processi oltre a dipendere dalla purezza richiesta e dalla grandezza degli impianti, è influenzato dal grado di contaminazione dei gas.

Nella fase di ripulitura successiva alla produzione, avviene la separazione delle sostanze estranee direttamente dall'idrogeno. Con questi sistemi (catalitici, ad assorbimento, a membrana, ad idruri di metallo) vengono rimossi i prodotti del reforming incompleto.

I processi catalitici, a differenza degli altri, servono esclusivamente alla rimozione del monossido di carbonio tramite ossidazione, metanizzazione e conversione. Le efficienze realizzabili dipendono dai parametri di reazione quali temperatura, pressione, flusso volumetrico, concentrazione del gas grezzo e materiale catalizzatore. Normalmente vengono combinati diversi processi, i quali, in base alle procedure adottate, consentono di ridurre i livelli di impurità anche molto al di sotto dell'1%. La selezione delle sequenze di reazioni da adottare dipende dal materiale catalizzatore impiegato.

Il più elevato grado di purezza dell'idrogeno, fino al 99,99%, è ottenuto con il metodo di assorbimento a pressione discontinua. Con questo metodo, l'idrogeno grezzo è costretto ad attraversare sotto pressione un filtro al carbonio attivo o un reticolato di molecole di carbonio. Il processo è discontinuo perché ad intervalli regolari è necessaria la rigenerazione del filtro tramite pulitura. Il metodo di assorbimento a temperatura discontinua invece, seppure con ampie possibilità di applicazione, è scarsamente utilizzato.

I processi con membrane si servono delle caratteristiche di trasmissione del materiale membrana per diverse molecole per cui i materiali più efficienti sono anche i più costosi (membrane al palladio). Grazie alla loro estrema purezza, esse vengono utilizzate attualmente nell'industria chimica e microelettronica. Recentemente è stato sviluppato dalla CJB-Development Limited un piccolo purificatore con

membrana ad argento e palladio. La ricerca, che sta compiendo notevoli passi, punta alla la creazione di materiali altamente efficienti e alla riduzione dei costi. In tabella 2-5 si riporta l'attuale situazione dei costi, per la produzione di idrogeno, per le diverse tecnologie utilizzate, espressi in \$/GJ di prodotto.

Metodo di produzione	Dimensioni impianto	Materia prima	Incidenza sul prezzo della materia prima	Prezzo idrogeno (\$/GJ)
SMR	Grande Piccolo	Metano, etano, nafta	52-68 %	7-10
Gasificazione del carbone	Grande Piccolo	Carbone	25%	10-11
Ossidazione parziale	Grande Piccolo	Idrocarburi	n.f.	7.39-9.83
Gasificazione biomasse	n.f.	Biomasse	n.f.	10.03-17.10
Pirolisi biomasse	n.f.	Biomasse	n.f.	12.42-15.52
Elettrolisi	Grande	Acqua	n.f.	20.6-24.5

Tabella 1.9-costi di produzione dell'idrogeno

1.12. BIBLIOGRAFIA

- [1] Singhal, S.C., Kendall, K., 2003, High temperature Solid Oxide Fuel Cells, Elsevier.
- [2] Larminie, J., Dicks, A., 2004, Fuel cell system explained, John Wiley & sons LTD.
- [3] Benjamin, T. G., Camera, E. H., Marianowski, L. G., 1995, Handbook of fuel cell performance, Institute of Gas Technology.
- [4] Fuel cell handbook (sixth edition), 2002, U.S. Department of Energy.
- [5] Fuel cell technology handbook, 2002, Gregors Hoogers, editor.
- [6] AA.VV., Tecnologie fuel-cell e prospettive d'impiego per il trasporto pubblico locale, Convegno "Evoluzione e prospettive nei sistemi a trazione elettrica per il TPL", Napoli, 24 Ottobre 2000.
- [7] F. Barbir, Clean Energy Research Institute, University of Miami, Review of Hydrogen conversion technologies, Miami, 2001.
- [8] J.H. Hirshenhofer, Fuel Cell Status, 1994, IEEE AES System Magazine, Novembre, 1994.
- [9] AA.VV., Fuel Cells – Green Power, Los Alamos National Laboratory, 1999.
- [10] Adriano Gizzi, Alternativa Idrogeno, Il Salvagente 29 Marzo 2001, Roma, Marzo 2001.
- [11] Ed Fontes, Eva Nillson, Modeling the Fuel Cell, The Industrial Physicist, American Institute of Physics, August/September 2001.
- [12] Werner Tröhler, Produzione elettrica nel prossimo millennio? Le celle a combustibile, Il tecnico ST, Settembre, 2001.
- [13] M.Ronchetti, A.Iacobazzi, celle a combustibile stato di sviluppo e prospettive della tecnologia, ENEA, febbraio 2002.
- [14] C.E.G. Padró, V. Putsche, Survey of the Economics of Hydrogen Technologies, U.S. Department of Energy Laboratory, National Renewable Energy Laboratory, September 1999.

- [15] Amory B. Lovins, Brett D. Williams, Rocky Mountain Institute, A Strategy for the Hydrogen Transition, 10th Annual U.S. Hydrogen Meeting, National Hydrogen Association, Vienna, Virginia, 7-9 April, 1999.
- [16] Daniel M. Rastler, Electric Power Research Institute, EPRI Perspective, Fuel Cells in Evolving Energy Markets, Palo Alto, California, 1996.
- [17] Günther Hörmandinger, Fuel Cells in transportation, Imperial College of Science, Technology and Medicine, University of London, London, September, 1995.
- [18] A.A.V.V., Cost Analysis of Fuel Cell System for Transportation, Arthur D. Little Inc., Cambridge, Massachusetts, March 2000.
- [19] Andrew Dicks, Angie Siddle, Assessment of commercial prospects of molten carbonate fuel cells, *Journal of Power Sources* 86 2000 316–323.
- [20] D. McIlveen-Wrighta, D.J. Guiney, Wood-fired fuel cells in an isolated community, *Journal of Power Sources* 106 (2002) 93–101.
- [21] Timo Kivisaari, Pehr Bjornbon, Cristopher Sylwan, Studies of biomass fuelled CFC System, *Journal of Power Sources* 110 (2002) 115-124.
- [22] Y. Hishinuma, M. Kunikata, Molten Carbonate Fuel Cell Power Generation System, *Journal of Power Sources* 97 (2002) 94-109.
- [23] F.J. Gardner, M.J. Day, N.P. Brandon, M.N. Pashley, M. Cassidy, SOFC technology development at Rolls-Royce, *Journal of Power Sources* 86 2000 122–129.
- [24] William K.D. Borthwick, The European Union approach to fuel cell development, *Journal of Power Sources* 86 2000 52–56.
- [25] G.J.K. Acres, Recent advances in fuel cell technology and its applications, *Journal of Power Sources* 100 (2001) 60–66.
- [26] Dan Rastler, Challenges for fuel cells as stationary power resource in the evolving energy enterprise, *Journal of Power Sources* 86 2000 34-39.

- [27] A. Boudghene Stambouli, E.Traversa, Solid oxide fuel cells (SOFC): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6 (2002) 433–455.
- [28] Ibrahim Dincer, Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems, *International, Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002) 265–285.
- [29] G. Cacciola, V. Antonucci, S. Freni, Technology up date and new strategies on fuel cells, *Journal of Power Sources* 100 (2001) 67–79.
- [30] S. Ahmed, M. Krumpelt, Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells *International, Journal of Hydrogen Energy* 26 (2001) 291–301.
- [31] M.T. Iqbal, Modeling and control of a wind fuel cell hybrid energy system, *Renewable Energy* 28 (2003) 223–237.
- [32] J. Hall, R. Kerr, Innovation dynamics and environmental technologies: the emergence of fuel cell technology, *Journal of Cleaner Production* 11 (2003) 459–471.
- [33] Raymond A. George, Status of tubular SOFC field unit demonstrations, *Journal of Power Sources* 86 (2000) 134-139.
- [34] XENERGY, Toward a renewable power supply: the use of bio-based fuels in stationary fuel cells, June 30, 2002.
- [35] A. Boudghene Stambouli, E. Traversa, Fuel cells, an alternative to standard sources of energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6 (2002) 297–306.
- [36] Nectarios C. Monanteras, Christos A. Frangopoulos, Towards synthesis optimization of a fuel-cell based plant, *Energy Conversion & Management* 40 (1999) 1733-1742.
- [37] Mark C. Williams, Status and Promise of Fuel Cell Technology.
- [38] S.C. Singhal, Review Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications, *Solid State Ionics* 152–153 (2002) 405–410.
- [39] <http://www.fuelcells.org/>
- [40] <http://www.fuelcells.org/fcnews.htm>

- [41] <http://www.fuelcells.org/fcfaqs.htm>
- [42] <http://www.h2fc.com/companies.html>
- [43] <http://www.eyeforfuelcells.com/>
- [44] <http://www.futureenergies.com/>
- [45] <http://www.siemenswestinghouse.com/en/index.cfm>
- [46] <http://www.hexis.com/eprise/SulzerHexis/Sites/main.htm>
- [47] <http://www.hydrogen.co.uk/>
- [48] <http://www.hydrogen.org/>
- [49] <http://www.h2eco.org/>
- [50] <http://www.clean-air.org/>
- [51] <http://www.fuelcelltoday.com/index/>
- [52] <http://www.h2fuelcells.org/>
- [53] <http://www.hydrogennow.org/>
- [54] <http://www.hydrogenus.com/>
- [55] <http://www.hydrogenconference.org/>
- [56] <http://www.fuelcelltechnologies.ca/>
- [57] <http://www.mcpower.com/>
- [58] <http://www.hydrogenfuelcells2003.com/>

CAPITOLO 2. SOFC "SOLID OXIDE FUEL CELLS".

2.1. INTRODUZIONE ALLE SOFC.

Le SOFC (Figura 2.1), celle ad ossidi solidi, rappresentano la seconda tecnologia di cella a combustibile più sviluppata dopo le PEM ("proton exchange membrane"). Mentre queste ultime però sono già disponibili sul mercato, le SOFC stanno attualmente attraversando una fase di pre-commercializzazione con diverse centinaia di piccole unità (da circa 1 kW) per applicazioni residenziali testate in Europa ed impianti di maggiori dimensioni (250 kW) già in esercizio in diverse parti del mondo. Ovviamente in questa classificazione non si sono tenute in conto le celle PAFC su da tempo abbandonate dalla ricerca.

Potenzialmente questo tipo di celle è capace di coprire un vastissimo range di potenze ed inoltre sono anche candidate ad essere utilizzate come possibile fonte di alimentazione ausiliaria per veicoli a trazione ibrida (H.E.V. "hybrid electrical vehicles") nelle cosiddette A.P.U. "auxiliary power units".

La prima SOFC venne realizzata nel 1937 da Bauer e Prais che utilizzarono un elettrolita a base di zirconio stabilizzato con ittrio al 15% in peso, un anodo a base di carbonio o ferro e un catodo di magnetite Fe_3O_4 , otto di queste celle vennero poi collegate in serie a formare il primo stack di SOFC.

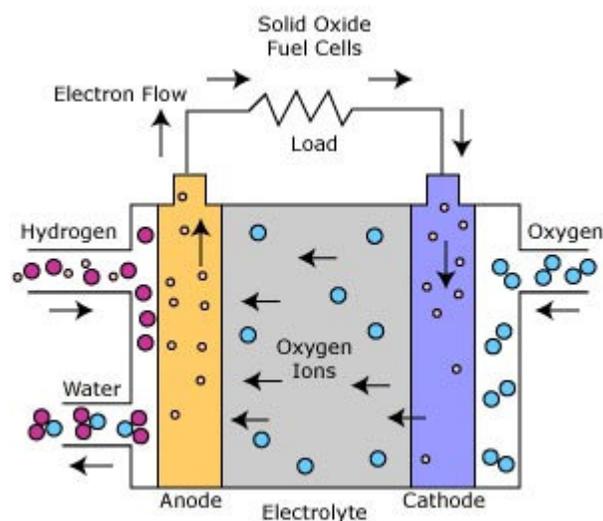


Figura 2.1 -schema di funzionamento di una SOFC

Si comprese immediatamente che queste SOFC avrebbero potuto competere con le normali batterie, ma furono necessari parecchi miglioramenti prima di rendere possibile ciò. Ad esempio:

- il processo di realizzazione dell'elettrolita doveva essere ottimizzato, bisognava ridurre lo spessore di tale componente riducendo così anche la resistenza della cella;
- bisognava sviluppare elettrodi progettati e costruiti per questo tipo di applicazione, in particolar modo il catodo di magnetite Fe_3O_4 presentava il non trascurabile inconveniente di ossidarsi in brevissimo tempo;
- la densità di potenza era troppo bassa con il tipo di collegamento utilizzato, bisognava intervenire sulle interconnessioni tra le varie celle nonché studiare ed analizzare al meglio le reazioni elettrochimiche che avevano luogo all'interno della singola cella.

Solo negli anni '50 vennero compiuti esperimenti sull'elettrolita a base di zirconio stabilizzato con ittrio. Un dischetto piatto di questo materiale, che presentava sulle due facce l'anodo ed il catodo, venne fissato su un tubo di materiale ceramico ed immesso in una fornace per raggiungere elevate temperature. Un tubo di diametro più piccolo venne inserito all'interno del tubo di materiale ceramico per apportare combustibile all'anodo, mentre attraverso un ulteriore tubo veniva apportato ossigeno al catodo. In seguito più dischetti di elettrolita di questo tipo vennero collegati tra di loro a formare uno stack. L'elemento, o piatto, di interconnessione era costituito da anodo e catodo affiancati in un unico blocco e presentava dei piccoli canali attraverso i quali veniva apportato combustibile all'anodo e ossigeno al catodo, collegando così dal punto di vista elettrico l'anodo di una cella ed il catodo della cella successiva. Anche in questo caso, nella prima fase di sviluppo si presentarono parecchi problemi con gli stacks; tali problemi si ampliarono allorché ne vennero realizzati di più grandi, allo scopo di aumentare la potenza da essi generata. Fu proprio per questo motivo che negli anni seguenti hanno riscosso un successo maggiore stacks nei quali veniva adottato il design tubolare.

Ulteriori sviluppi si ebbero negli Stati Uniti attraverso diversi programmi spaziali negli anni '60 e '70, soprattutto grazie alla Westinghouse che ha proposto e sviluppato il design tubolare fino a portarlo ai giorni nostri sulla soglia della commercializzazione.

Fu proprio la Westinghouse ad effettuare nel 1997 la prima dimostrazione di un impianto di potenza stazionario basato su SOFC con un impianto di cogenerazione che ha operato a Westervoort in Olanda per più di 16000 ore e che opera tuttora ad Essen in Germania, dove nel gennaio del 2002 ha superato un totale di oltre 20000 ore di esercizio. L'impianto (Figura 2.2) fornisce circa 109 kW di potenza elettrica alla rete locale con un rendimento elettrico del 46% e circa 64 kW di potenza termica.

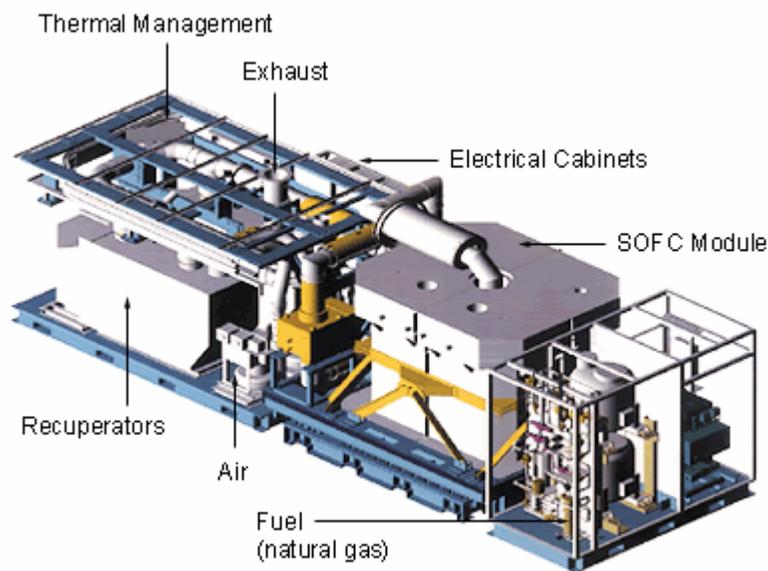


Figura 2.2-Componenti impianto di Westervoort

Nelle celle a combustibile ad ossidi solidi l'elettrolita, che ha il compito di condurre gli ioni e che separa gli elettrodi, è solido, tipicamente un materiale ceramico come lo zirconio stabilizzato con ittrio (YSZ “yttria-stabilized zirconia”). L'anodo è costituito da un “cermet” (materiale ceramico-metallico) di nickel ed il catodo da un ossido di lantanio, stronzio e manganese (LSM).

Il combustibile comunemente usato in una SOFC è l'idrogeno, ma possono essere utilizzati anche combustibili diversi (ad esempio metano o gas naturale). Tale combustibile viene convertito in acqua nel comparto anodico, mentre al catodo

l'ossigeno viene convertito in ioni che migrano verso l'anodo attraverso l'elettrolita ceramico.

Nella Figura 2.3 vengono indicate, per una SOFC alimentata ad idrogeno, le reazioni agli elettrodi ed il percorso delle cariche. Poiché sono gli ioni ossigeno che costituiscono i vettori delle cariche e poiché a temperatura ambiente questi si muoverebbero troppo lentamente attraverso l'elettrolita, le temperature di esercizio adottate per questo tipo di celle variano tra gli 800°C ed i 1000° C. Proprio a causa del raggiungimento di temperature così elevate i materiali che vengono usati per le interconnessioni devono essere pregiati e costosi, come ad esempio il lantanio e il cromo.

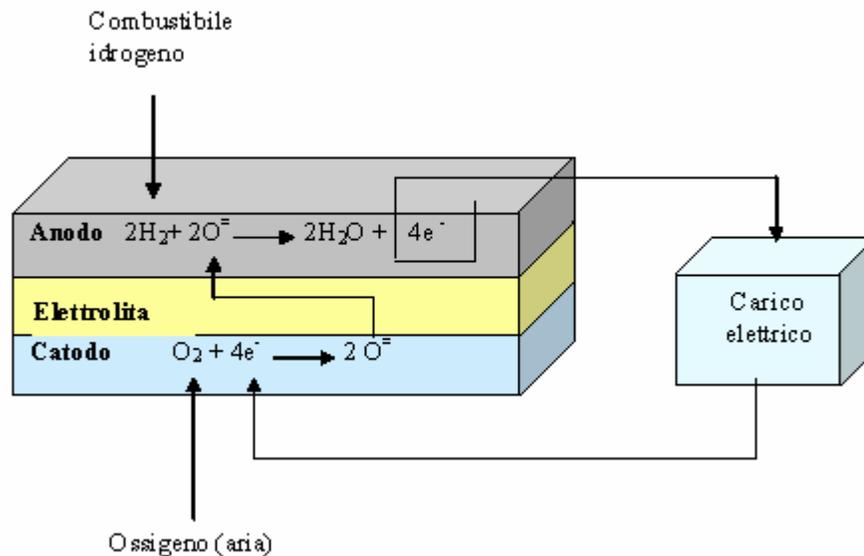


Figura 2.3 Reazioni agli elettrodi e percorso delle cariche in una SOFC alimentata a idrogeno

Per le SOFC i designs tipici sono del tipo:

- planare (Figura 2.4), nel quale le singole celle (anodo-elettrolita-catodo) sono assemblate per formare uno "stack";
- tubolare (Figura 2.5), nel quale i diversi strati (anodo-elettrolita-catodo) sono depositati sottoforma di tubi cilindrici concentrici uno sull'altro.

Esistono tuttavia numerosi altri tipi di design di stack SOFC (si veda ad es. Figura 2.6), come verrà ampiamente descritto di seguito.

I designs planari sono considerati più semplici ed economici dal punto di vista costruttivo e potenzialmente capaci di dar luogo a densità di potenza più elevate e

quindi a costi più bassi. Esistono comunque diverse ed importanti variazioni tra i differenti designs ed ogni costruttore adotta varie soluzioni ed accorgimenti nei prototipi.

Gli stacks costituiscono logicamente il nucleo centrale del cosiddetto BOP (balance of plant), ovvero il sistema nella sua totalità, che comprende tutti i componenti dell'impianto e cioè scambiatori di calore, sistemi di controllo e di condizionamento della potenza elettrica, pompe, compressori (per celle che operano a pressioni superiori a quella atmosferica), sistemi di isolamento termico, di trattamento e/o ricircolo del combustibile.

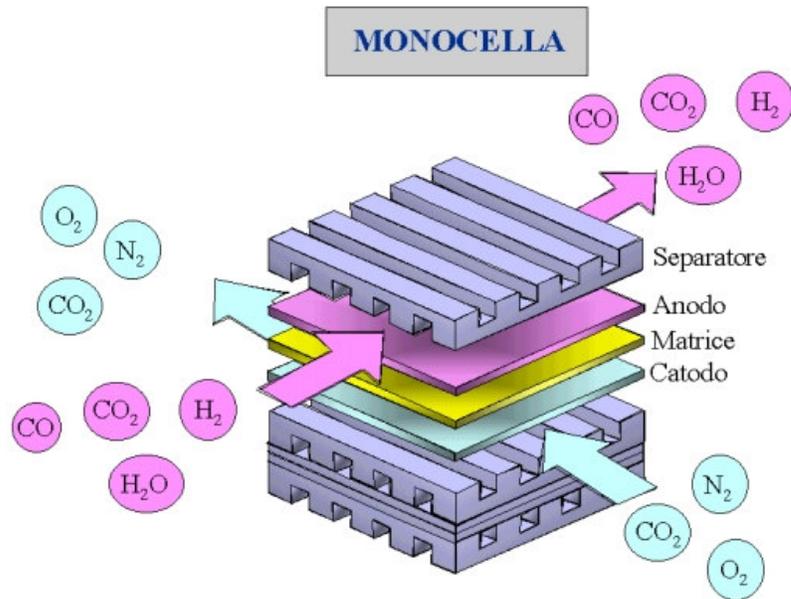


Figura 2.4-design di una SOFC planare

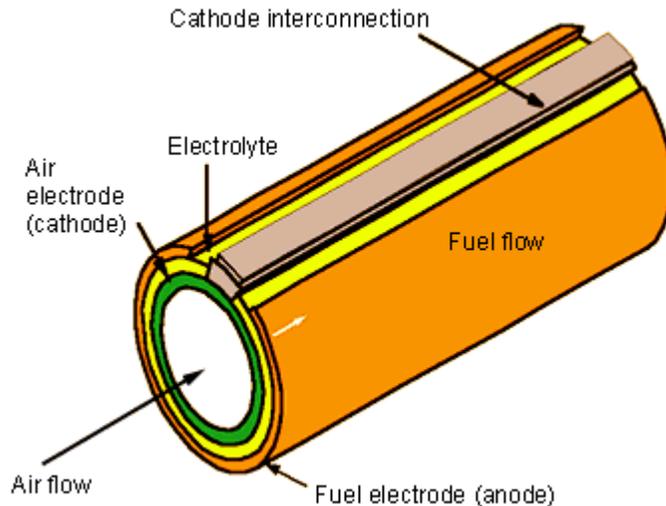


Figura 2.5-Design di una SOFC tubolare Siemens

Indipendentemente dalla tipologia di design che viene adottata tutte le celle esistenti presentano elevati rendimenti (40–60%), ridotte emissioni di gas serra e costituiscono una valida alternativa per il mercato della generazione distribuita.

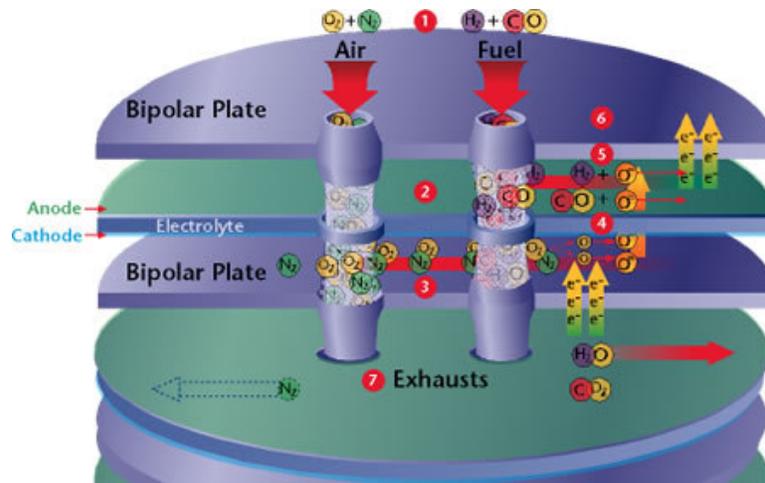


Figura 2.6-altro design di SOFC

I principali vantaggi che caratterizzano le SOFC sono :

- flessibilità riguardo al combustibile da impiegare, non è necessario l'idrogeno puro ma possono essere utilizzati anche combustibili grezzi come il gas naturale, data la possibilità di impiego di un reformer interno;
- elevata tolleranza alle impurezze presenti nel combustibile (CO, composti zolfurei, etc.)
- semplicità dell'impianto nel complesso (BOP);
- densità di potenza più elevate;
- necessità di una ridottissima manutenzione;
- elevata stabilità dell'elettrolita;
- flessibilità nel design della cella;
- lunga vita dello stack, in virtù dello stato solido di tutti i suoi componenti;
- efficienze elettriche elevatissime;
- elevata temperatura di esercizio tale da consentirne l'utilizzo in cicli ibridi (a vapore o a gas) o di produrre energia termica di altissima qualità;
- non è richiesto l'impiego di costosi catalizzatori.

Tuttavia, le celle SOFC presentano ancora alcune problematiche da risolvere prima di una loro piena commercializzazione. Le difficoltà sono essenzialmente causate dalle elevate temperature di esercizio che determinano, tra l'altro:

- costi elevatissimi dei materiali e dei processi produttivi;
- elevata sensibilità agli stress termici;
- lunghi tempi di start up.

Date le alte temperature raggiunte è richiesto l'uso di guarnizioni vetro-ceramiche e di costosi materiali per le interconnessioni (cromo-lantanio o acciai inossidabili speciali) con conseguente aumento del costo dello stack. Inoltre per prevenire rotture causate da stress termici eccessivi è necessario ricorrere a lunghi tempi di start-up (diverse ore) prima di raggiungere la temperatura di esercizio caratteristica della cella. Proprio per questo motivo parte della ricerca è anche indirizzata verso la riduzione della temperatura di esercizio delle SOFC (si è giunti anche a circa 500°C). Tuttavia, progettare celle SOFC a temperature così basse è estremamente complesso in quanto risulta molto difficile ottenere buoni profili delle curve di polarizzazione (ovvero limitare le perdite, soprattutto Ohmiche); inoltre si presentano svariati problemi tecnici fra i quali la formazione all'anodo di dannosi composti a base di carbonio.

Nella realizzazione delle SOFC una delle richieste essenziali è la compatibilità chimica dei materiali che costituiscono la cella allo scopo di evitare reazioni indesiderate, inoltre è anche opportuno che i coefficienti di espansione termica di questi materiali siano tali da non comportare eccessive sollecitazioni meccaniche, in special modo durante i cicli di riscaldamento e di raffreddamento. Per ottenere ciò uno degli espedienti adottati dai più recenti sviluppi tecnologici è la deposizione di strati intermedi di materiale (composti da entrambi i materiali che si interfacciano) tra l'elettrodo e l'elettrolita in modo da rinforzare l'adesione tra i due componenti e aumentare la resistenza complessiva della cella.

Ad esempio il nickel dell'anodo non aderisce adeguatamente all'elettrolita (YSZ) in virtù dei diversi valori dei coefficienti di espansione termica dei due materiali ($11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ per l'YSZ e $13,3 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ per il nickel) e quindi si può ovviare a

questo inconveniente interponendo, come mostrato in Figura 2.7, tra l'elettrolita e l'anodo strati a diversa composizione con percentuali maggiori di nickel in quelli a contatto con l'anodo ed una progressiva riduzione del contenuto di nickel negli altri strati man mano che ci si avvicina all'elettrolita, il coefficiente di espansione di questo "nickel-cermet" così ottenuto è di circa $12,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e ciò garantisce una migliore adesione all'elettrolita.

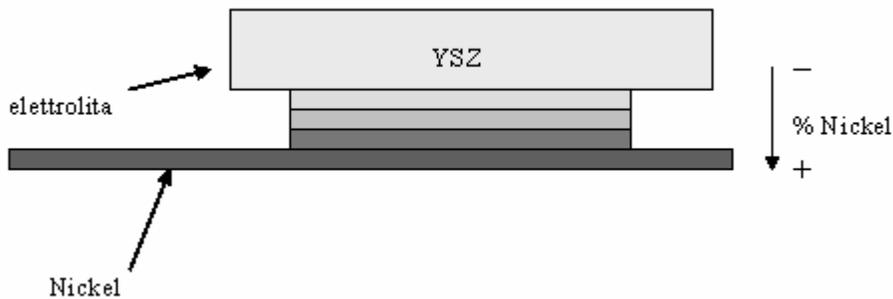


Figura 2.7 Interposizione tra l'elettrolita e l'anodo di strati a diversa composizione per migliorare l'adesione tra i due componenti.

Le case costruttrici (il leader mondiale nella produzione delle SOFC è la Siemens Westinghouse Power Corporation) hanno intrapreso varie strade per la riduzione dei costi, tra queste la ricerca di nuovi designs (come l'HPD "high power density" proposto sempre dalla SWPC) e di nuovi e più semplici processi di fabbricazione (al posto della elettrodeposizione).

Il DOE (Dipartimento di Energia degli Stati Uniti) attraverso il programma SECA (Solid State Energy Conversion Alliance) ha previsto la produzione in massa di moduli da 3-10 kW per i quali i costi di produzione sono previsti scendere a 400 \$/kW entro il 2010.

Oltre alla riduzione dei costi effettivi di fabbricazione c'è da considerare la crescita esponenziale delle fonti di finanziamento alla ricerca e allo sviluppo nel campo delle celle attraverso programmi negli Stati Uniti (il SECA), in Europa (Il Sesto programma quadro della Comunità europea per la ricerca, lo sviluppo tecnologico e la dimostrazione) e in Giappone (il NEDO).

Questi programmi hanno in comune l'obiettivo di promuovere anche con finanziamenti i progetti di ricerca e sviluppo nel campo delle celle a combustibile (non esclusivamente) e promuovere partnerships pubbliche e private allo scopo di

ridurre i costi di fabbricazione e dei materiali delle celle così come di migliorarne le prestazioni e l'affidabilità.

Una ricerca condotta dalla Business Communications Company Inc. prevede per il mercato globale delle SOFC il raggiungimento di un valore di 350 milioni di dollari nel 2008 (di cui circa 200 nei soli Stati Uniti che costituiscono circa il 60% del mercato globale delle celle) con un incremento annuo percentuale di circa il 22%.

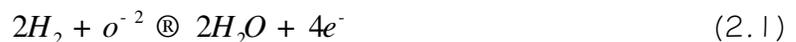
Grazie agli elevati rendimenti di conversione energetica, alle ridotte emissioni nocive, alla flessibilità nella scelta del combustibile le SOFC vengono sviluppate per l'intero range di possibili applicazioni: stazionarie, trasportabili, militari, portatili.

Alla luce dell'attuale stato di sviluppo tecnologico e degli elevatissimi rendimenti totali (fino all'85%) di impianti stazionari ibridi (SOFC-turbina a gas in particolare), si prevede che le SOFC ricopriranno un ruolo primario tra gli impianti di cogenerazione, sia per quelli di piccola taglia (da 1 a 10 KW per applicazioni residenziali) che per impianti di maggiori dimensioni nel campo della generazione distribuita.

Quindi, è possibile sintetizzare come segue le principali caratteristiche delle SOFC:

- Reazioni:

- anodo



- catodo



- temperatura di esercizio di circa 850°C (tecnologia planare) e 1000°C (tecnologia tubolare);
- rendimenti elettrici fino al 60%;
- elevata flessibilità nell'uso del combustibile: è possibile alimentarle con idrogeno, metano, gas naturale, syngas, ecc;
- può ossidare elettrochimicamente il CO;
- date le elevate temperature non viene richiesto l'utilizzo di catalizzatori;

- è possibile sostenere la reazione di reforming all'interno del comparto anodico della cella semplificandone l'impiantistica;
- le elevate temperature richiedono materiali molto costosi;
- elevate sollecitazioni termiche;
- le pressioni di esercizio superano i 15 bar;
- elevata vita utile: oltre 60000 ore;
- elettrolita solido, evita i problemi di gestione del liquido;
- tempi di avviamento di qualche ora;
- ottime prospettive per utilizzi in cogenerazione ed in cicli combinati: le alte temperature dei gas in uscita sono ideali per l'accoppiamento con turbine a gas;
- taglie fino a 2000 kW;
- costi ancora troppo alti e problemi riguardo l'accoppiamento;
- ancora lontane da un vero stadio di commercializzazione.

2.2. COMPONENTI DI UNA SOFC.

2.2.1. Elettrolita.

Le caratteristiche che deve possedere l'elettrolita di una cella ad ossidi solidi sono molteplici. Innanzitutto deve presentare un'elevata stabilità chimica sia nell'ambiente ossidante che in quello riducente con i quali è a contatto, un'elevata conducibilità ionica associata ad una bassa conducibilità elettronica alla temperatura di esercizio della cella. Inoltre il materiale utilizzato deve poter essere fabbricato in lamine sottili e resistenti, deve resistere agli shocks termici e l'intero processo di lavorazione deve essere economico.

Fino ad oggi tra i vari materiali proposti quello che si è imposto come il più adatto nel garantire un equilibrio ottimale tra il soddisfacimento di requisiti tecnologici ed il mantenimento dei costi è stato l'YSZ (yttria-stabilized zirconia), ossido di zirconio (ZrO_2) stabilizzato con ossido di ittrio (Y_2O_3) che presenta la struttura cristallina della fluorite. Sebbene molti altri materiali ossidi presentino una

conducibilità ionica anche superiore a quella dello zirconio quest'ultimo possiede alcune caratteristiche significative che lo rendono ideale per questa applicazione, inclusa l'elevata stabilità chimica in entrambi gli ambienti ossidante e riducente presenti rispettivamente ai comparti anodici e catodici della cella, la non tossicità e il basso costo, ma anche alcune caratteristiche negative, come l'elevato coefficiente di espansione termica e i problemi nella fase di giunzione dei materiali.

Lo zirconio è uno dei materiali più comuni nella crosta terrestre, addirittura più dello zinco e del rame. Vi sono grossi depositi in Australia, Africa, Asia e America dove solitamente è presente sottoforma di silicati di zirconio ($ZrSiO_4$). In termini di costo la difficoltà più grande sta nel purificare questo materiale grezzo, in particolar modo è necessario effettuare la rimozione della SiO_2 che tende a bloccare i sentieri che devono essere percorsi da ioni ed elettroni durante il funzionamento della cella a combustibile (lo zirconio tipicamente utilizzato come elettrolita dovrebbe contenere meno dello 0,1% in peso di SiO_2 , mentre gli elettroliti YSZ di più alta qualità ne contengono solo lo 0,005% in peso). Altre impurità, come alluminio e titanio, possono rivelarsi utili nella fase di rimozione della SiO_2 , per cui sono accettate percentuali in peso dello 0,1%. L'impurità principale, l'hafnia, è presente con una percentuale in peso abbastanza elevata, ma non provoca problemi perché è essa stessa un conduttore di ioni. Spesso lo zirconio contiene piccole quantità di impurità radioattive che emettono raggi α e questo potrebbe essere un grosso problema durante il funzionamento della cella, ma oltre a questo non ci sono altri significativi rischi tossici conosciuti.

Allo stato attuale l'ittrio è lo stabilizzatore più utilizzato per lo zirconio, anche se è possibile ottenere una migliore conduttività ionica usando scandia e ytterbia che sono però più costosi. Solitamente per dare una piena stabilità al materiale l'ittrio viene aggiunto in percentuali in peso del 13-16%.

La capacità dell'elettrolita YSZ di condurre gli ioni O^{2-} è essenzialmente dovuta al fatto che esso assume la struttura cristallina della fluorite, nella quale alcuni degli ioni Zr^{+4} vengono rimpiazzati dagli ioni Y^{+3} . Nel momento in cui ha luogo questa sostituzione un certo numero di sedi degli ioni O^{2-} resta vacante in quanto tre di questi hanno preso il posto dei quattro normalmente legati allo zirconio. La conduttività ionica dell'YSZ (circa $0,02 \text{ S cm}^{-1}$ a 800°C e $0,1 \text{ S cm}^{-1}$ a 1000°C) è

paragonabile a quella di alcuni elettroliti liquidi, col vantaggio però, essendo solido, di poter essere lavorato in lamine estremamente sottili (circa 25-50 μm) garantendo il contenimento delle perdite di natura ohmica. Al fine di migliorare la stabilità meccanica dell'elettrolita vengono spesso aggiunte piccole quantità di allumina Al_2O_3 .

I processi più utilizzati per ottenere le sottilissime lamine di elettrolita sono due: EVD (electrochemical vapour deposition) e tape-casting (colatura su nastro).

Inizialmente vennero utilizzati i processi tipici dell'industria ceramica, tradizionalmente basati su operazioni di compattazione di polveri secche all'interno di contenitori metallici, ma queste tecniche erano troppo costose ed inoltre non permettevano di ottenere spessori sottili (il minimo spessore ottenuto per la lastra di elettrolita era di circa 500 μm e quindi la resistenza da esso opposta era ancora troppo alta).

Fu la Siemens Westinghouse la prima ad adoperare il processo EVD di elettrodeposizione per la fabbricazione tanto dell'elettrolita quanto dell'anodo, del catodo e delle interconnessioni nella classica configurazione tubolare (oggi invece tale processo viene utilizzato solamente per l'elettrolita). Con questa tecnica un substrato tubolare del materiale che costituisce il catodo, realizzato con la tecnica dell'estrusione, del diametro di circa 15-20 mm e ad elevata porosità viene posto in un forno a bassa pressione e qui vapori di cloro, di zirconio e di ittrio lambiscono la superficie esterna del tubo mentre contemporaneamente del vapore viene fatto passare all'interno del tubo. In questo modo si forma uno strato di YSZ che prima ostruisce i pori presenti sulla superficie del sottostrato tubolare e poi viene fatto aumentare fino a raggiungere uno spessore di circa 40 μm che è lo strato di elettrolita vero e proprio. Ma tale processo è lungo e costoso se paragonato al tape casting ed inoltre i tubi più grossi non possono essere riscaldati velocemente e richiedono un tempo di start-up di circa 4-6 ore.

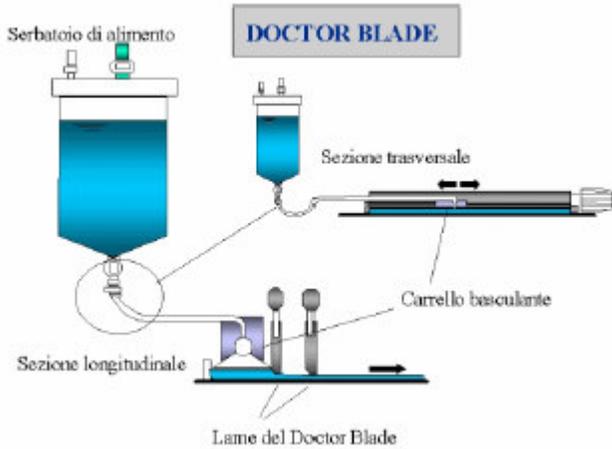


Figura 2.8-Processo di tape-casting

La tecnica del tape-casting viene più usualmente adottata nella configurazione planare, il processo è schematizzato nella Figura 2.8.

Una certa quantità di YSZ ridotto in polvere viene mescolata con solvente ed altri agenti dispersi per circa 24 ore al fine di rendere più fini le particelle e gli agglomerati inevitabilmente presenti. Viene poi ottenuto un preparato plastico mescolando questo composto con ossido di polietilene. Tale preparato viene poi applicato mediante colatura su nastro sullo strato anodico e fatto seccare per circa tre ore prima di essere portato alla temperatura di circa 1300° C.

Il tape-casting basato sull'impiego di acqua al posto di solventi è preferito per motivi ambientali ed è stato sviluppato dalla Viking Chemicals.

Tramite la tecnica di colatura su nastro sono stati depositati strati di YSZ dello spessore di 10 µm su strati anodici dello spessore di 600 µm (spessore elevato dovendo l'anodo fungere da supporto).

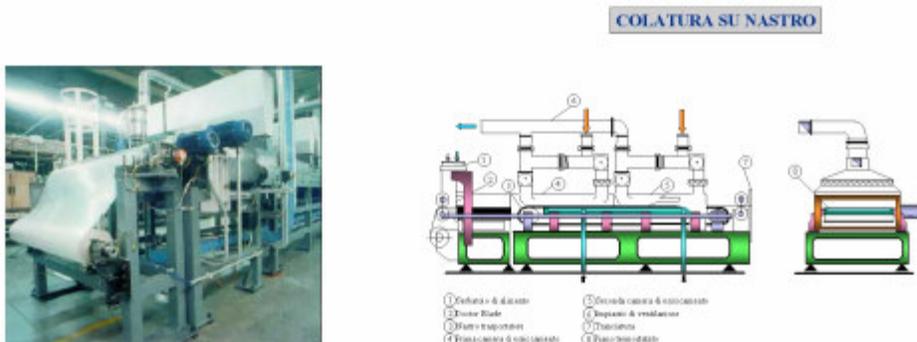


Figura 2.9-Processo di colatura su nastro

Nelle celle con supporto anodico il piccolo spessore dell'elettrolita ne riduce la resistenza ohmica rendendo in linea di principio queste celle più adatte ad operare a temperature meno elevate.

Il coefficiente di espansione termica dell'YSZ al 10% mol è dell'ordine di $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e quindi per ridurre al minimo il rischio di rottura, in particolare durante i cicli di riscaldamento-raffreddamento, i materiali degli altri componenti della cella devono avere dei coefficienti di espansione termica dal valore simile.

Per ottimizzare le prestazioni lo strato di YSZ deve essere privo di porosità, per impedire al gas di attraversarlo, e deve avere uno spessore il più uniforme possibile.

2.2.2. ANODO

Dopo aver realizzato lo strato di elettrolita YSZ è necessario applicare gli elettrodi alla superficie a contatto col combustibile (anodo) e a quella a contatto con l'agente ossidante (catodo). Questi elettrodi sono solitamente fatti da materiali che sono parzialmente sinterizzati per formare strati porosi e con elevata conducibilità.

Le principali caratteristiche che deve possedere l'anodo di una SOFC sono: elevata stabilità nell'ambiente fortemente riducente a contatto con il combustibile, buona conducibilità elettronica ed una porosità tale da consentire un agevole spostamento del combustibile al suo interno ed una agevole rimozione dei prodotti dell'ossidazione dalla zona di interfaccia tra elettrodo ed elettrolita dove avviene la reazione di ossidazione del combustibile. L'ambiente riducente presente al comparto anodico di una SOFC permette l'utilizzo di un metallo come il nickel o in alternativa il cobalto.

Il nickel è il materiale principalmente utilizzato per realizzare gli anodi nelle SOFC fin dal 1964 soprattutto per le sue note caratteristiche e per il suo basso costo. Il coefficiente di espansione termica del nickel è però considerevolmente più alto di quello dell'YSZ con il quale è a contatto e quindi l'adesione tra i due materiali non è adeguata, a questo inconveniente si può ovviare ad esempio interponendo, come

già detto in precedenza, tra l'elettrolita e l'anodo strati a diversa composizione con percentuali maggiori di nickel in quelli a contatto con l'anodo ed una progressiva riduzione del contenuto di nickel negli altri strati man mano che ci si avvicina all'elettrolita.

I due requisiti fondamentali che deve possedere l'anodo sono: possibilità di realizzare con il combustibile reazioni rapide e pulite e fornire una buona conducibilità alle interconnessioni.

Il problema principale con gli anodi a base di nickel è la loro tendenza a ricoprirsi di uno strato di carbonio durante la reazione con il combustibile. Questo strato di carbonio ha due effetti negativi: può portare problemi all'anodo spingendo via le particelle di nickel e può formare una barriera sulla superficie di nickel impedendo le reazioni dei gas. Tipicamente se un idrocarburo, come ad esempio il metano, viene immesso direttamente nel comparto anodico di una SOFC dopo appena trenta minuti inizia il processo di formazione di questo strato di carbonio. Aggiungendo al cermet formato dal nickel e dall'YSZ alcuni additivi, come il molibdeno ad esempio, questo processo può essere inibito.

Inoltre il nickel è anche soggetto al rischio di sinterizzazione alle elevate temperature raggiunte dalle SOFC con conseguente riduzione della porosità. A questo inconveniente si ovvia dotando l'anodo di uno "scheletro" di YSZ che circonda le particelle di nickel, questa struttura previene dai rischi della sinterizzazione del nickel preservando la porosità dell'anodo, ne diminuisce il coefficiente di espansione termica portandolo a valori molto vicini a quello dell'YSZ, garantendo quindi in questo modo anche una migliore adesione tra l'anodo e l'elettrolita.

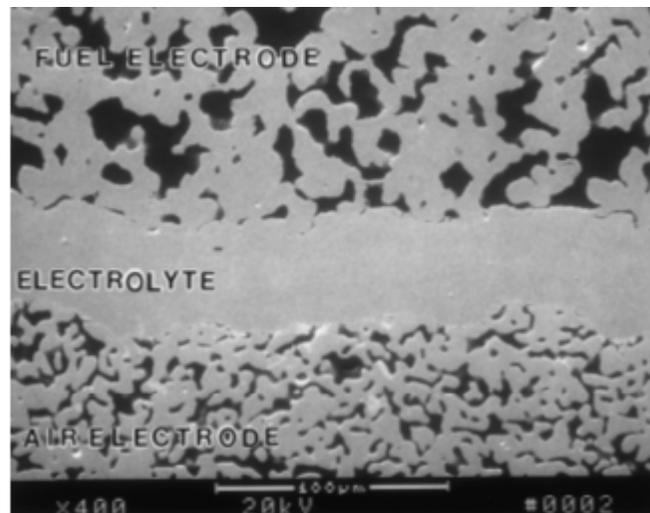


Figura 2.10 Microstruttura di una sezione trasversale di una SOFC della Siemens Westinghouse

Nelle SOFC tubolari uno strato di 100-150 μm di nickel/YSZ viene applicato sull'elettrolita in un processo che può essere suddiviso in due fasi: nella prima fase viene applicato sull'elettrolita uno slurry di nickel in polvere; nella seconda fase invece l'YSZ viene inserito tra le particelle tramite un processo di elettrodeposizione simile a quello utilizzato per la fabbricazione dello strato di elettrolita. In alternativa uno slurry di Ni-YSZ viene depositato sull'elettrolita e poi sottoposto ad un processo di sinterizzazione. In questo modo si sono ottenuti anodi dalle caratteristiche simili ma a costi inferiori di quelli sostenuti utilizzando il processo di EVD.

Nella Figura 2.10 viene mostrata la microstruttura di una sezione trasversale di una SOFC della Siemens Westinghouse: si può notare come l'elettrolita deve essere assolutamente privo di porosità.

2.2.3. CATODO

I requisiti essenziali che deve possedere il catodo di una SOFC a contatto con un ambiente fortemente ossidante e ad elevata temperatura sono:

- elevata conducibilità elettronica;
- stabilità chimica e dimensionale negli ambienti incontrati durante l'esercizio della cella e nelle fasi di fabbricazione delle interconnessioni, dell'elettrolita e dell'anodo;

- coefficiente di espansione termica simile a quello delle altre componenti;
- porosità tale da garantire un efficace movimentazione dell'ossigeno verso la zona d'interfaccia con l'elettrolita.

Poiché il catodo opera in un ambiente altamente ossidante non è possibile utilizzare per realizzarlo metalli base e quelli nobili, di conseguenza gli ossidi semiconduttori sono stati i candidati principali per la realizzazione di questi elementi fin dal 1966 quando vennero usate le cobaltiti di lantanio drogate, successivamente rimpiazzate dai manganiti di lantanio drogati (ad esempio con stronzio o calcio), nel 1973.

Il manganito di lantanio LaMnO_3 è un ossido che presenta la struttura della perovskite CaTiO_3 (il termine perovskiti indica una classe di ossidi di formula generale ABO_3 che presentano la stessa cella elementare del minerale perovskite, CaTiO_3) e mostra un comportamento reversibile ossidante-riducente. Tale materiale può presentare ossigeno in eccesso o in difetto al variare della pressione parziale dell'ossigeno e della temperatura dell'ambiente in cui è immerso (Figura 2.11).

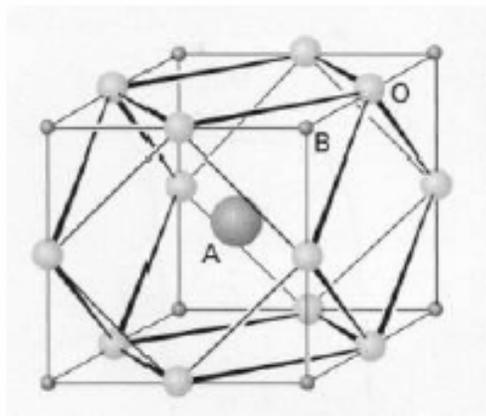


Figura 2.11 -Struttura della perovskite

La conducibilità elettronica del manganito di lantanio è dovuta al salto di un elettrone dallo stato trivalente a quello tetravalente del manganese. Questa caratteristica può essere aumentata drogando il manganito di lantanio con uno ione bivalente, come il calcio o lo stronzio.

Tipicamente il LaSrMnO_3 (LSM) fornisce al catodo della SOFC una buona combinazione per quanto riguarda i valori della conducibilità elettronica e del coefficiente di espansione termica. Un elevato valore della conducibilità si può ottenere con più alti livelli di drogaggio, ma poi il coefficiente di espansione termica diventa troppo elevato. La cobaltite di lantanio è un materiale migliore dal punto di vista della conducibilità, ma la sua tendenza a reagire con lo zirconio è troppo alta ed inoltre espande in modo eccessivo. Anche il manganito oltre i 1400°C reagisce con lo zirconio e produce uno strato isolante di zirconato di lantanio che aumenta in modo eccessivo la resistenza. Tuttavia la fase di combustione dei materiali che costituiscono il catodo solitamente avviene al di sotto dei 1300°C e spesso viene anche utilizzato un eccesso di manganese per inibire la reazione. Si può osservare la presenza diffusa del manganese all'interno dell'YSZ alle alte temperature come una regione scura che penetra gradualmente la regione chiara tipica dell'elettrolita.

Allo scopo di minimizzare la resistenza del catodo di LSM, specialmente quando la temperatura di esercizio della SOFC viene ridotta a circa 1000°C , è diventata prassi mescolare tra loro polveri di LSM e di YSZ, in proporzione del 50% circa, per formare un primo strato di materiale catodico sulla superficie dell'elettrolita. Questo permette l'individuazione in questa zona, fra le molecole di ossigeno e la fase gas, di tre fasi, laddove la fase gas incontra sia l'elettrolita che l'elettrodo.

Quindi per fornire al catodo di una SOFC le caratteristiche richieste il materiale tuttora più utilizzato è il manganito di lantanio drogato con elementi alcalini, lavorato nella forma di tubo (nella configurazione tubolare della cella ovviamente) su cui vengono poi applicati gli altri componenti. Oltre il 90% in peso di una SOFC tubolare è dovuto al manganito di lantanio di cui è costituito il catodo.

Tale materiale al giorno d'oggi viene usualmente ottenuto a partire da componenti purissimi come il MnO_2 e il La_2O_3 . Significative riduzioni dei costi nella fabbricazione del catodo sembrano possibili facendo ricorso a materiali grezzi con inferiore grado di purezza.

2.2.4. INTERCONNESSIONI.

Le interconnessioni sono necessarie per stabilire la connessione elettrica tra celle adiacenti. I requisiti cui devono soddisfare sono tra i più stringenti tra tutte le componenti della cella e sono:

- conduttività elettronica massima;
- stabilità in entrambi gli ambienti ossidante e riducente alla temperatura di esercizio della cella in quanto esposta all'aria da un lato e al combustibile dal lato opposto;
- ridottissima permeabilità nei riguardi dell'ossigeno e dell'idrogeno per evitare che questi possano combinarsi direttamente;
- coefficiente di espansione termica simile a quello dell'elettrolita e degli elettrodi;
- non-reattività con i materiali costituenti le altre componenti della cella con cui sono a contatto.

L'interconnessione richiede due fili ma spesso questi sono combinati in un solo materiale che è a contatto con l'anodo da una parte e con il catodo dalla parte opposta, quindi idealmente è necessario utilizzare un materiale che sia stabile in entrambi gli ambienti ossidanti, dalla parte del catodo dov'è presente l'aria, e riducente, dalla parte dell'anodo dov'è presente invece il combustibile.

Nelle SOFC operanti a circa 1000 °C è stato utilizzato a questo scopo fin dal 1974 un materiale ceramico, il cromato di lantanio opportunamente drogato con ioni bivalenti di calcio, magnesio o stronzio per aumentarne la conduttività. Questo materiale ha all'incirca lo stesso coefficiente di espansione termica dell'YSZ, a seconda dell'entità del drogaggio; solitamente viene utilizzato lo stronzio 20% molare per ottenere un coefficiente di espansione termica pari a circa $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Il cromato di lantanio drogato con magnesio è stato il materiale più utilizzato dalla Siemens Westinghouse nella produzione di singole celle e di stacks in configurazione tubolare. Il materiale inizialmente veniva depositato tramite la tecnica EVD di deposizione elettrochimica per formare uno strato lungo il tubo di

manganito di lantanio (catodo) depositato invece tramite la tecnica del plasma spraying; questo era in contatto con l'anodo della cella adiacente creando così un'interconnessione.

Con questo materiale sono stati raggiunti buoni risultati e tempi di durata fino a circa 70000 ore per stacks di celle alimentate con idrogeno. Il problema sta però nel fatto che il cromato di lantanio non è abbastanza inerte, esso si espande in presenza di idrogeno, in particolare il cromato di lantanio drogato con stronzio può espandersi fino allo 0,3% in lunghezza, percentuale sufficiente a provocare grosse distorsioni e rotture in piatti di interconnessione di 100 mm x 100 mm. Ciò ha causato enormi difficoltà nella costruzione di stacks planari più grandi con piatti di interconnessione spessi.

Queste interconnessioni di cromato di lantanio vengono realizzate mescolando lantanio, stronzio e nitrati di cromo e facendoli poi reagire con glicine ad alta temperatura. Alla fine si ottiene una polvere sottile che può essere compattata per formare i piatti di interconnessione o estrusa per realizzare strutture tubolari, a seconda del design utilizzato per la cella.

Un'ulteriore difficoltà con questo tipo di interconnessioni è quella di effettuare la sinterizzazione fino al valore di densità richiesto, infatti le polveri di cromato di lantanio non sinterizzano facilmente soprattutto in atmosfera ossidante: i materiali drogati con stronzio richiedono infatti una bassa pressione parziale dell'ossigeno durante la sinterizzazione. Quelli drogati invece con calcio sono migliori e possono essere sinterizzati in aria a 1600°C. In questa fase, specialmente per la mancanza di cromo, appaiono fasi liquide che favoriscono l'unione delle particelle; lo svantaggio è però che questi liquidi possono fuoriuscire e infiltrarsi nei materiali porosi circostanti di cui sono costituiti anodo e catodo.

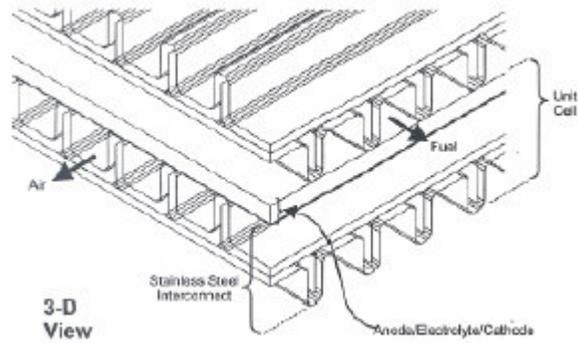


Figura 2.12-schematizzazione di una SOFC planare

Chiaramente a seconda del tipo di configurazione della cella le interconnessioni assumono forme e funzioni diverse. Nella Figura 2.13 è riportato il caso di interconnessione utilizzata per una cella planare; nella Figura 2.14 si descrive la tipica interconnessione utilizzata nelle SOFC tubolari.

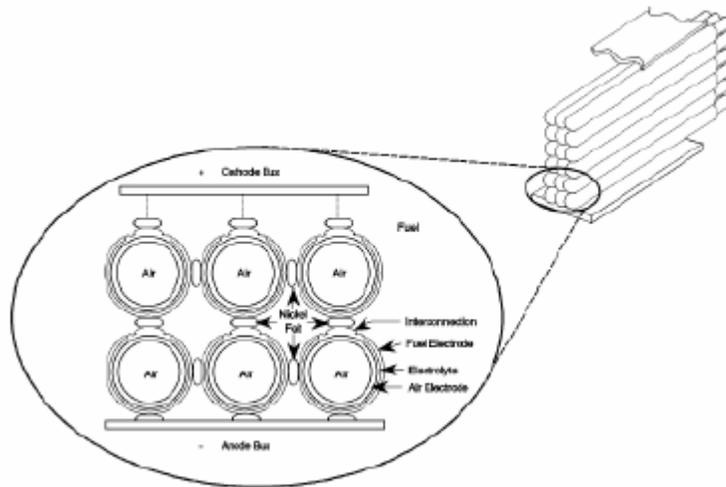


Figura 2.13-Interconnessioni di una SOFC tubolare

Nelle celle di tipo planare vengono anche detti piatti bipolari; nelle celle tubolari della Siemens Westinghouse le interconnessioni sono depositate tramite un processo di "plasma spraying" nella forma di uno strato di spessore pari a 85 μm e della larghezza di 9 mm lungo tutta la lunghezza del tubo.

2.3. DESIGN DI CELLA E DELLO STACK.

Il problema principale, che è stato affrontato dagli ingegneri negli ultimi trenta anni, è quello di progettare celle che possono poi essere compattate in stacks per produrre significative potenze in uscita. Tale potenza in uscita è una funzione crescente dell'area della cella e quindi il massimo valore dell'area della membrana di YSZ deve essere compattato nello stack: è un problema simile ad un esercizio di trasmissione del calore. Due delle soluzioni possibili sono ovvie: uno stack di piatti ed un fascio di tubi paralleli (Figura 2.14).

I problemi di unione, rotture e perdite che sono tipici di uno scambiatore di calore sono evidenti negli stacks delle SOFC a causa dei materiali complessi e degli elevati valori dei coefficienti di espansione termica. Logicamente le difficoltà si accentuano sempre più all'aumentare della temperatura di esercizio. Ulteriori problemi nascono a causa della bassa resistenza dei componenti ceramici e della necessità di creare connessioni elettriche tra le varie celle.

Allo stato attuale sono almeno quattro i tipi di celle oggetto di sperimentazione, fermo restando che la configurazione più studiata e sperimentata sia quella tubolare con reformer interno brevettata e sviluppata dalla Siemens Westinghouse fin dagli anni '70. I quattro tipi di celle a disposizione sono:

- configurazione planare;
- configurazione tubolare con reformer interno;
- configurazione "High Power Density";
- configurazione micro-tubolare.

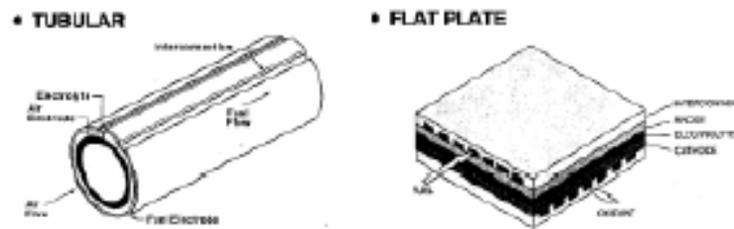


Figura 2.14-configurazione planare e tubolare

2.3.1. CONFIGURAZIONE PLANARE.

Le celle planari sono costituite da sottili strati ceramici ed operano a temperature inferiori rispetto a quelle tubolari, spesso anche al di sotto degli 800°C, questo logicamente si traduce in un risparmio sui materiali, cui vengono richieste caratteristiche di resistenza e stabilità meno stringenti rispetto a quanto succede invece alle elevate temperature (se la temperatura di esercizio è tenuta al di sotto degli 800°C si possono usare per realizzare le interconnessioni degli acciai inossidabili ferritici).

Nella configurazione planare elettrodi ed elettrolita, nella forma di strati piani sottili, vengono assemblati e poi separati tramite piatti bipolari del tutto simili nel design a quelli adoperati in altri tipi di celle.

Questi piatti bipolari possono avere diverse forme (rettangolari, circolari, quadrati) e possono essere alimentati sia esternamente che internamente (Figura 2.15, Figura 2.16 e Figura 2.17).

Le celle planari possono essere collegate tra loro per mezzo di canali stretti in modo da raggiungere alte densità di potenza. Se con p si indica la potenza in Watt per cm^2 di membrana e con g la distanza in cm fra due fogli di elettrolita allora la densità volumetrica di potenza dello stack è pari a p/g ed è espressa in W/cm^3 .

Vi sono però due grossi problemi relativi a questo tipo di configurazione: il riscaldamento e la sigillatura dello stack. Il lento riscaldamento che caratterizza le celle a configurazione planare è una conseguenza dell'alto coefficiente di espansione termica e della fragilità dell'YSZ. Se lo stack planare viene portato

troppo velocemente fino a 800°C può rompersi dando luogo a pericolose conseguenze; è quindi importante fare uso di piatti più piccoli per migliorare la resistenza nei confronti degli shock termici, ma da qui derivano poi problemi di assemblaggio di un numero troppo elevato di celle di piccole dimensioni.

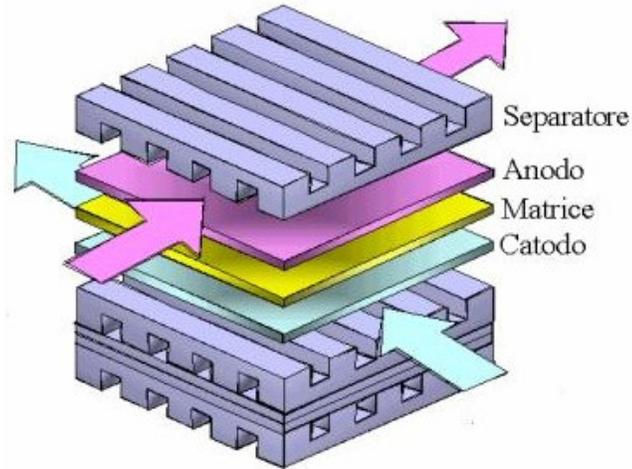


Figura 2.15-Configurazione Planare

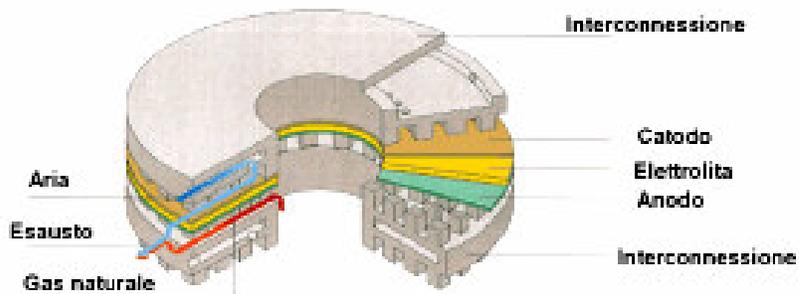


Figura 2.16-Altro tipo di configurazione planare



Figura 2.17-Celle SOFC planari

Le grosse celle planari presentano però due altri problemi. Il primo riguarda la difficoltà di realizzare e maneggiare i delicati fogli di grosse dimensioni: la misura più grande che è stata fabbricata con successo è di circa 30 cm per 30 cm. Il secondo problema riguarda le fuoriuscite di gas in prossimità dei bordi delle celle planari.

Una delle fasi più importanti nella progettazione di una cella planare è legata alle soluzioni che vengono adottate per garantire una efficace circolazione dei reagenti gassosi al suo interno, nonché una adeguata rimozione degli esausti ed una opportuna distribuzione delle temperature all'interno della cella.

Per quanto riguarda il flusso dei reagenti combustibile ed ossidante possono fluire all'interno della cella in controcorrente, in equicorrente oppure ortogonalmente; anche i percorsi possono avere le forme più varie, si avranno quindi celle in cui i reagenti possono avere percorsi, a spirale, a zeta, a serpentina, ecc.. Ovviamente, la particolare configurazione adottata produce effetti significativi sulle distribuzioni di corrente e temperatura all'interno dello stack.

Una configurazione di cella planare molto promettente è quella riportata in Figura 2.16. Essa è costituita da una pila di dischi coassiali; ovviamente tali dischi saranno ciclicamente costituiti da anodo, elettrolita, catodo ed interconnessioni. Queste ultimi hanno un ruolo fondamentale in quanto, oltre a garantire la continuità elettrica, consentono anche la distribuzione dei fluidi all'interno della cella. Infatti, i dischi così impilati costituiscono microscopicamente una sorta di tubo all'interno del quale viene fatto scorrere il combustibile, il quale troverà canali radiali, ricavati sul disco di interconnessione, tramite i quali avverrà il contatto con la superficie anodica. All'esterno del tubo, invece, scorre l'ossidante (tipicamente aria): questa entra nei canaletti radiali ricavati nelle interconnessioni e, tramite il percorso ad "U" riportato in figura, viene in contatto con la superficie catodica, consentendo quindi di realizzare la reazione elettrochimica. Infine, il combustibile non utilizzato e l'aria in eccesso si incontrano sulla superficie esterna dal tubo, dando luogo alla reazione di combustione. L'energia rilasciata da tale reazione è utilizzata sia per preriscaldare l'aria in ingresso che per mantenere la cella alla propria temperatura operativa. Tale sistema, presenta però un complesso sistema di manifolding dell'aria: essa, infatti, deve poter entrare nella cella senza incontrare i flussi in

uscita anodica al fine di evitarne una preventiva combustione e quindi una riduzione della frazione molare di ossigeno. Per tale motivo è necessario alimentare ogni piatto bipolare con una serie di canaletti disposti in maniera radiale. Ovviamente un tale sistema è estremamente oneroso sia dal punto di vista progettuale ed economico, specialmente per sistemi di grossa potenza.

Di solito i canali nei quali si muovono i reagenti all'interno della cella vengono progettati come parte integrante dell'interconnessione, esistono tuttavia anche casi in cui tali canali sono stati ricavati all'interno degli elettrodi stessi.

Qualunque sia il design dello stack esso deve includere un sistema di collettori che da un punto comune di alimentazione rifornisca le singole celle dello stack e rimuova gli esausti.

La classificazione più generica per tale sistema di collettori è quella che li distingue in esterni ed interni; in Figura 2.18 è riportato il caso di cella planare con collettore interno. Il requisito base è la minimizzazione delle perdite di carico all'interno del collettore, in modo da evitare che celle diverse dello stack siano alimentate a pressioni differenti.

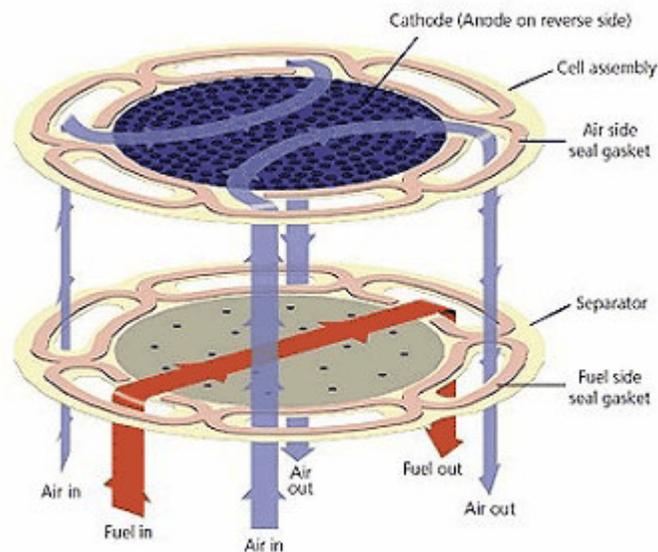


Figura 2.18- Cella planare con collettore interno

Si consideri ora l'elemento della cella al quale è affidata la funzione di supporto della struttura, questo può essere sia uno degli elementi della cella stessa che un

elemento esterno (Figura 2.19). Nel primo caso può svolgere il ruolo di supporto uno dei tre componenti principali della cella: elettrolita, anodo, catodo. Nel secondo caso l'elemento di supporto può essere l'interconnessione oppure uno strato metallico poroso aggiuntivo, quindi i singoli elementi della cella (anodo, elettrolita e catodo) possono essere lavorati e successivamente assemblati in strati molto sottili. Nelle celle supportate dallo strato di YSZ (elettrolita) questo supera normalmente lo spessore di 100 μm e questo spessore comporta un esercizio a temperature non inferiori ai 900-1000°C in modo da minimizzare le perdite di natura ohmica all'interno dell'elettrolita.

Nelle configurazioni di cella ad elettrolita sottile (15-20 μm) la funzione di supporto viene svolta da uno degli elettrodi in modo da permettere l'esercizio a temperature anche inferiori agli 800°C. Ciò ovviamente comporta sia vantaggi che svantaggi: i primi vanno dal minor costo dei materiali (in particolare i metalli adoperati per realizzare le interconnessioni), alla maggior vita utile della cella, alla riduzione degli stress di natura termica, alla maggiore affidabilità; i principali svantaggi consistono invece nella minor velocità delle reazioni all'interno della cella (con conseguente riduzione del potenziale) e nella minor qualità e quantità del calore recuperabile dalla cella tramite una turbina o uno scambiatore di calore.

Nelle celle supportate dal catodo i coefficienti di espansione termica dell'YSZ dell'elettrolita e del manganito di lantanio drogato con stronzio LSM del catodo sono molto simili il che lascia una certa libertà sullo spessore dell'elettrolita.

Quando invece è l'anodo a fungere da supporto il coefficiente di espansione termica del nickel contenente YSZ è maggiore di quello relativo all'YSZ dell'elettrolita, il che pone un limite superiore (pari a circa 30 μm) per lo spessore dell'elettrolita.

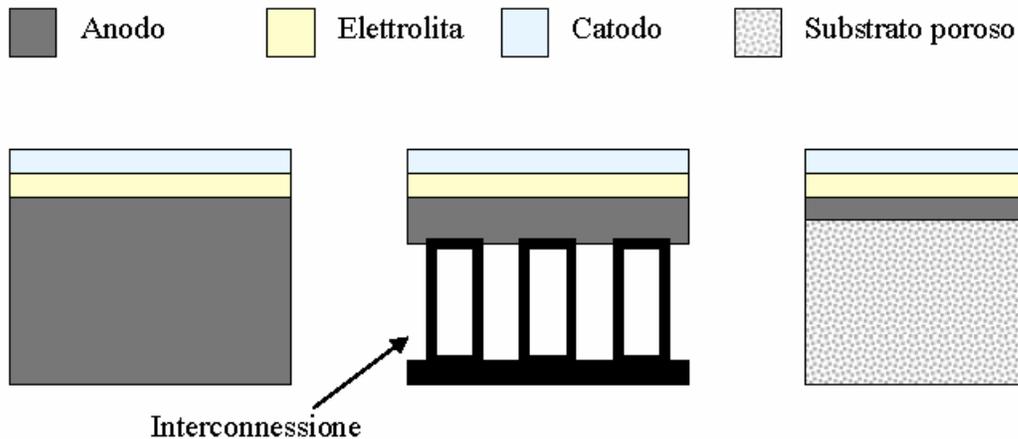


Figura 2.19 - Celle planari con differenti elementi di supporto

Scegliendo l'anodo invece che il catodo come elemento di supporto si hanno alcuni vantaggi:

- le perdite di potenziale dovute alla polarizzazione della concentrazione sono minori dato che la diffusività dei gas nel comparto anodico è di circa 3-4 volte superiore a quella dell'aria;
- la presenza di un metallo come il nickel nell'anodo si traduce in una maggiore resistenza agli shock termici grazie alla sua maggiore conduttività e plasticità;
- è molto più agevole ottenere la porosità desiderata all'anodo piuttosto che al catodo riducendo il nickel da NiO a Ni (il materiale tipicamente usato per l'anodo contiene circa il 40% in volume di nickel dopo la riduzione da NiO a Ni).

Inoltre visto che l'elettrolita non deve supportare la cella può essere realizzato in lamine molto sottili riducendo così le perdite di natura ohmica.

Dunque è possibile mantenere la temperatura di esercizio della cella a livelli più bassi con alcuni vantaggi:

- viene ostacolato il fenomeno di deposizione del carbonio all'anodo;

- i fenomeni di sinterizzazione e scivolamento relativo tra le componenti adiacenti di una cella, che a temperature elevate rischiano di danneggiarla, si riducono notevolmente;
- riduzione degli stress di natura termica dovuti ai cicli di riscaldamento-raffreddamento. L'espansione e la contrazione dei materiali è minore e di conseguenza si riducono anche le difficoltà legate alla sigillatura dello stack (il pericolo di perdite di gas va scongiurato e il problema della adeguata sigillatura dello stack, con ricorso o meno a guarnizioni e/o carichi compressivi, è di natura non secondaria per il progettista di una cella planare);
- flessibilità nella scelta dei materiali (vista la bassa temperatura possono essere utilizzati anche i metalli);
- riduzione dei costi per la realizzazione sia della cella che di tutte le altre componenti dell'impianto;
- minori dispersioni di calore (le perdite radiative essendo proporzionali alla quarta potenza della temperatura assoluta diminuiscono al diminuire della temperatura);
- riduzione dei tempi di start-up (avviamento), se ad esempio vengono usati i metalli questi si riscaldano a velocità maggiori rispetto ai materiali ceramici.

Ma oltre a questi innegabili vantaggi appena analizzati la riduzione della temperatura di esercizio di una SOFC comporta anche alcuni svantaggi:

- si ha una riduzione della velocità delle reazioni, della diffusività dei reagenti e della conduttività ionica dell'elettrolita e quindi una riduzione del potenziale effettivo della cella; questi effetti infatti neutralizzano l'incremento di potenziale a circuito aperto reversibile della cella che si avrebbe alle temperature più basse;
- non è stato ancora testato un set di materiali per le singole componenti che sia in grado di operare in modo efficace a temperature inferiori agli 800°C;
- la tolleranza allo zolfo si riduce con l'abbassarsi della temperatura;

- le basse temperature restringono le possibilità di scelta della configurazione della cella riducendole alla sola configurazione planare, per minimizzare le perdite ohmiche (realizzando cioè le componenti in strati piani e sottili); l'aspetto negativo sta nella necessità per la configurazione planare di dover ricorrere e quindi progettare sigillature dello stack (per evitare la fuoriuscita di gas) che non sono necessarie nella configurazione tubolare.

La ricerca per ovviare ad alcuni di questi problemi è incentrata sulla produzione di elettrodi ed elettroliti sempre più sottili, sull'aumento della conduttività ionica degli elettroliti, della cinetica delle reazioni, sullo sviluppo di tecniche di fabbricazione più economiche ed automatizzabili nonché sullo sviluppo di elettroliti conduttori di protoni.

2.3.2. CONFIGURAZIONE TUBOLARE.

In tale tipo di configurazione, brevettata dalla Siemens Westinghouse Power Corporation, i componenti della cella vengono depositati nella forma di strati sottili su un tubo cilindrico. L'introduzione di una configurazione così diversa da quella planare adottata fino ad allora fu sollecitata dalla necessità di risolvere i grossi problemi legati all'operazione di tenuta, "sealing", dello stack.

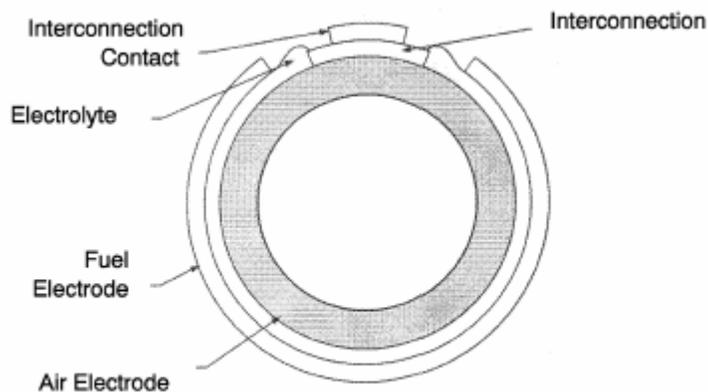


Figura 2.20-Sezione trasversale di una SOFC tubolare

Nella configurazione tubolare, che è del tutto priva di "sealing", infatti è ampiamente soddisfatta l'esigenza di evitare fughe e mescolamenti dei flussi gassosi da e tra i diversi componenti della cella, in particolar modo per stacks che operano a pressioni elevate.

I combustibili gassosi vengono forniti tramite dei collettori esterni e l'aria è alimentata in profondità all'interno dei tubi attraverso sottili tubi coassiali alla cella, come è schematizzato nella Figura 2.21.

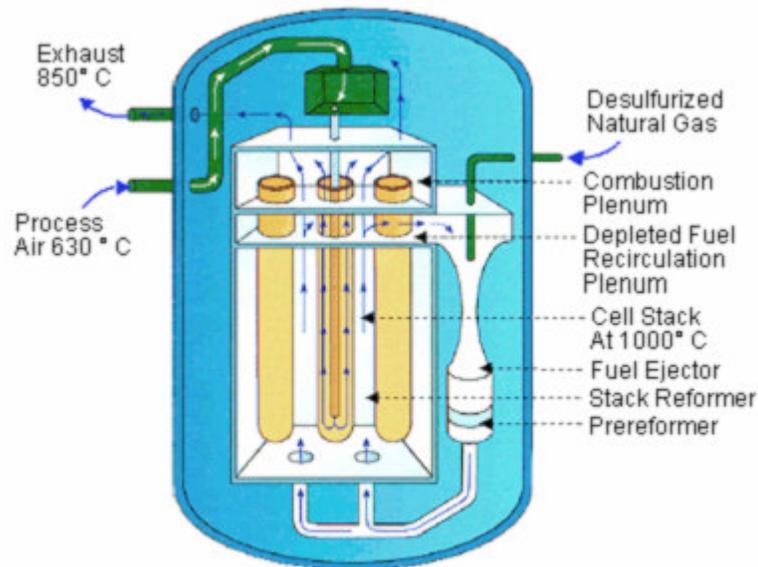


Figura 2.21 - Stack di celle SOFC tubolari prive di giunzioni

La configurazione tubolare prodotta dalla Siemens Westinghouse era ingegnosa in quanto le celle lunghe circa 1,5-2 m potevano essere costruite e maneggiate facilmente data l'elevata forza di adesione dei vari elementi nella struttura tubolare. Inoltre, come già detto, venivano eliminati del tutto i problemi legati all'operazione di sigillatura dello stack, non necessaria nella configurazione tubolare, tramite l'inserimento di tubi di alimentazione dell'aria coassiali alla cella tubolare.

Anche se la configurazione tubolare della Westinghouse era abbastanza costosa, essa presentava alcune importanti caratteristiche che hanno fatto aumentare nel tempo la credibilità nei confronti della tecnologia delle SOFC:

- le celle erano in grado di durare per lunghi periodi senza deterioramento eccessivo;

- il rendimento poteva raggiungere valori molto elevati, intorno al 50%;
- il metano poteva essere utilizzato come combustibile dopo le ovvie operazioni di eliminazione dello zolfo e di pre-reforming;
- gli esausti della cella potevano essere usati per alimentare una turbina a gas;
- le emissioni dannose erano praticamente trascurabili.

Nella configurazione tubolare se con p si indica la potenza in W/cm^2 di membrana, la densità di potenza dipende dal diametro D delle celle e dalla distanza g tra loro, essa è infatti fornita dalla formula:

$$r_p = \frac{pDp}{2(D + g)} \quad (2.3)$$

Questa è più bassa di quella che caratterizza la configurazione planare a causa del diametro relativamente ridotto dei tubi. Ovviamente un valore elevato della densità di potenza di uno stack tubolare si ottiene con tubi di piccolo diametro poco distanti fra loro, a tal proposito vedremo come con la configurazione microtubolare è possibile raggiungere valori di densità di potenza molto elevati.

Nei primi designs il tubo era costituito da zirconio stabilizzato con calcio, questo tubo poroso aveva la duplice funzione di supporto, in quanto su di esso venivano realizzati gli altri componenti della cella, e funzionale dato che consentiva il passaggio del flusso d'aria verso il catodo nell'esercizio della cella.

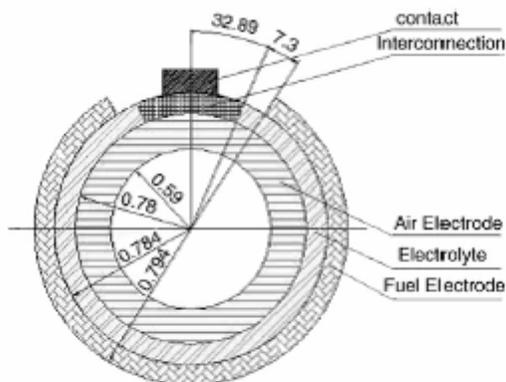


Figura 2.22-Sezione trasversale di una SOFC tubolare

Nonostante l'elevata porosità che caratterizzava il tubo la diffusività dell'aria al suo interno non raggiungeva valori sufficienti, per ovviare a questo inconveniente prima si ridusse lo spessore del tubo da 2,0 a 1,2 mm per poi eliminare definitivamente il supporto poroso sostituendolo con un tubo di manganito di lantanio drogato (LaMnO_3) che svolgeva anche la funzione di elettrodo. Su tale tubo venivano successivamente depositati l'elettrolita e l'anodo.

Dopo aver eliminato la struttura porosa di supporto un altro intervento fu quello di aumentare progressivamente la lunghezza attiva del tubo, in modo da ottenere dalla singola cella potenze più elevate, ovviamente in questo modo si aveva un considerevole vantaggio economico in quanto la potenza richiesta per una determinata applicazione poteva essere ottenuta facendo ricorso ad un numero di celle minore. Di conseguenza la lunghezza attiva è passata dai 30 cm iniziali ai 150 cm del prototipo commerciale attuale. Venne poi incrementato anche il diametro passando dagli 1,6 cm iniziali ai 2,2 cm attuali allo scopo di ridurre le perdite di carico all'interno delle celle più lunghe.

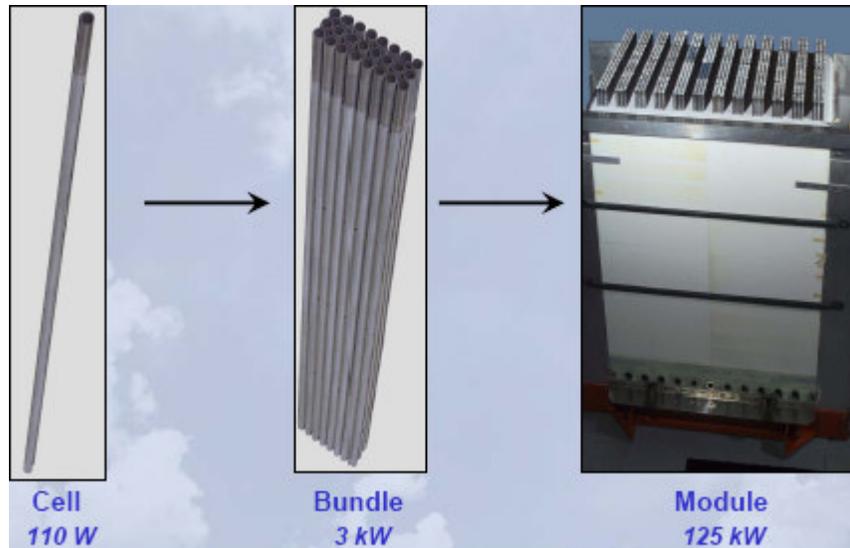


Figura 2.23-Singola cella e stack di celle SOFC tubolari

Il tubo di manganito di lantanio drogato che funge da supporto e da catodo, avente un diametro di 2,2 cm, uno spessore di 2,2 mm ed una lunghezza di circa 180 cm, viene fabbricato con un processo di estrusione seguito da sinterizzazione per ottenere una porosità di circa il 30-35%. Lo strato di elettrolita (YSZ), ossido di zirconio ZrO_2 stabilizzato con ossido di ittrio Y_2O_3 10% mol, viene ottenuto tramite la tecnica di elettrodeposizione (EVD) fino a raggiungere uno

spessore di circa 40 μm . Tale tecnica assicura la formazione di uno strato di elettrolita privo di pori, dallo spessore uniforme ed impermeabile ai gas del comparto catodico.

La tecnica di deposizione dello strato di elettrolita tramite EVD è complessa e molto costosa ed inoltre richiede un'apparecchiatura per realizzare il vuoto che fa aumentare ancor di più i costi da sostenere e rende difficile se non impossibile la realizzazione continua di SOFC di grandi dimensioni. Si stanno quindi sperimentando altre tecniche meno costose per la deposizione dello strato di elettrolita come quella del "plasma spraying" seguito da sinterizzazione. Tale tecnica si basa sull'utilizzo di uno slurry di Ni-YSZ che viene depositato sull'elettrolita e sottoposto ad un processo di sinterizzazione ottenendo in tal modo lo strato anodico dello spessore di circa 100–150 μm . Con tale tecnica sono stati realizzati anodi equivalenti in termini di performances a quelli ottenuti tramite la tecnica EVD.

Infine sul tubo per tutta la sua lunghezza vengono depositate le interconnessioni, che sono strisce dello spessore di 85 μm e della larghezza di 9 mm e che sono realizzate in cromato di lantanio drogato con ioni bivalenti di calcio magnesio o stronzio.

Per formare uno stack le singole celle vengono connesse tra loro sia in serie che in parallelo. Allo scopo di avere tra le celle un collegamento soffice, in grado quindi di assorbire le variazioni dimensionali durante i cicli termici, caratterizzato anche da una ridotta resistività elettrica vengono utilizzati dei feltri di nickel, costituiti da lunghe fibre di nickel legate tra loro tramite un semplice processo di sinterizzazione. Tali feltri, nella forma di piccole strisce che ricoprono l'intera lunghezza dei tubi, sono in contatto con l'anodo di una cella e l'interconnessione di una cella adiacente nel caso di collegamento in serie, mentre per la connessione in parallelo sono in contatto con gli anodi di due celle contigue. Questa configurazione serie-parallelo garantisce al sistema generatore nel suo complesso una maggiore affidabilità.

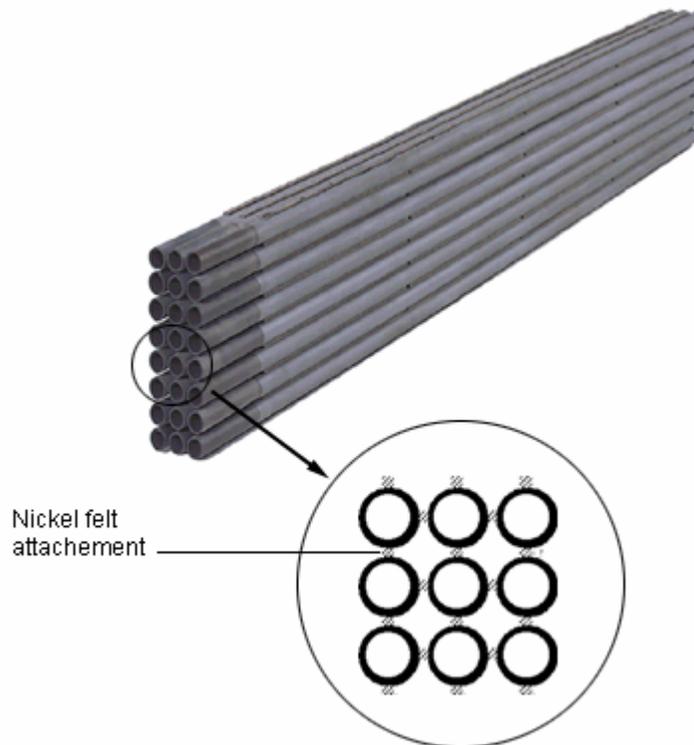


Figura 2.24- Fascio di celle, tre in serie per otto in parallelo

Per quanto riguarda invece il percorso compiuto dai reagenti all'interno della cella (Figura 2.21) si ha che: l'ossigeno (o l'aria) viene introdotto attraverso un sottile tubo di alluminio fin quasi all'estremità chiusa della cella per poi risalire all'esterno nello spazio anulare compreso tra la cella tubolare ed il tubo iniettore coassiale con essa.

Il combustibile invece fluisce esternamente alla cella tubolare a partire dall'estremità chiusa e prende parte alla reazione elettrochimica mentre si muove verso l'estremità aperta della cella, risale in pratica parallelamente al percorso compiuto, nel verso opposto, dall'ossigeno (o dall'aria). All'estremità aperta della cella l'ossigeno (o l'aria) in eccesso esce dalla cella e reagisce col combustibile in eccesso. Solitamente il 50-90% del combustibile viene utilizzato durante la reazione elettrochimica della cella. Una parte del combustibile in eccesso viene rimessa in circolo nel flusso di combustibile rendendo possibile il reforming interno (gli esausti anodici contengono CO_2 e vapore) e la parte rimanente viene inviata in un post-combustore dove reagisce direttamente con l'eccesso d'aria proveniente dal comparto catodico, il calore così prodotto viene utilizzato per preriscaldare l'aria e/o il combustibile in ingresso. Gli esausti della SOFC hanno mediamente una

temperatura compresa tra i 600 e i 900°C a seconda delle condizioni di esercizio della cella.

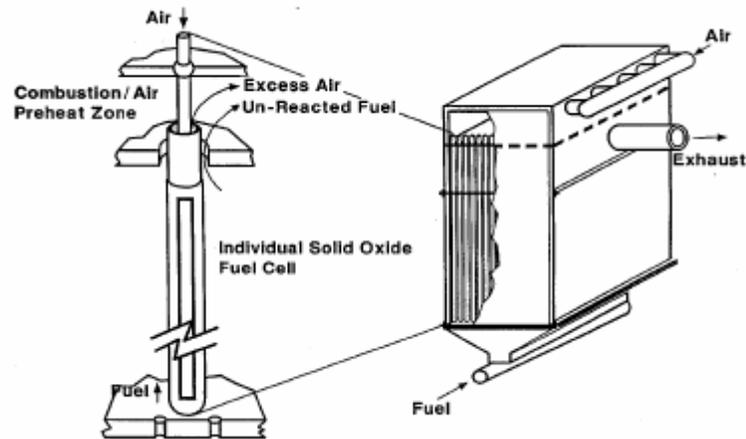


Figura 2.25-Schema di alimentazione di una SOFC tubolare

Nonostante il loro grande successo (alcune celle tubolari hanno addirittura raggiunto e superato le 70000 ore di esercizio), esse presentano due problemi notevoli che ne hanno rallentato lo sviluppo ed il percorso verso la commercializzazione.

Prima di tutto le tecniche di fabbricazione dei tubi e di assemblaggio degli stacks sono ancora troppo onerose da un punto di vista economico pur in previsione di produzioni su larga scala. Negli ultimi anni, infatti la ricerca si sta concentrando nello sviluppo di tecniche di produzione meno costose rispetto a quelle tradizionali, come la EVD.

Un altro problema tipico delle SOFC tubolari è legato alla loro configurazione elettrica. Infatti, la configurazione tubolare, anche se la da un lato ottimizza il flusso dei reagenti, dall'altro non offre altrettanto soddisfacenti dal punto di vista delle prestazioni elettriche. I tubi vengono connessi in serie ed in parallelo attraverso le interconnessioni (cromato di lantanio drogato con stronzio) e i feltri di nickel che però sono in grado di assicurare un adeguato collegamento elettrico solo lungo un punto di contatto con la circonferenza del tubo.

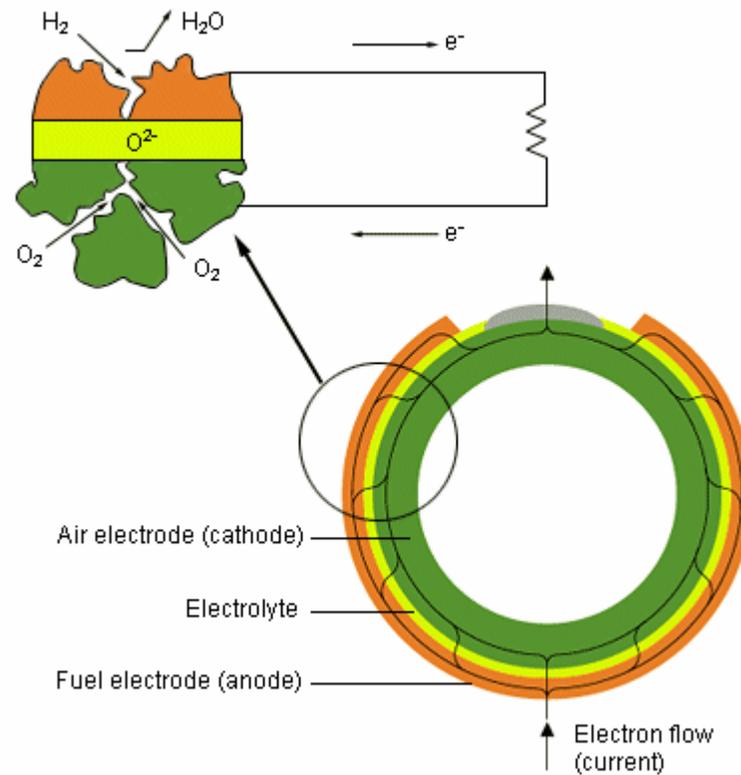


Figura 2.26- Percorso seguito dalle cariche in una sezione trasversale di una SOFC tubolare

Buona parte delle cariche però, come indicato anche in Figura 2.26, percorre oltre ai tratti in direzione circonferenziale anche lunghi tratti del tubo, incorrendo in tal modo in grosse perdite di carattere ohmico. Tutto ciò comporta che le celle di tipo tubolare presentano solitamente densità di potenza inferiori rispetto a quelle con configurazione planare.

2.3.3. CONFIGURAZIONE HPD "HIGH POWER DENSITY".

Nella sezione precedente si è visto che le SOFC a configurazione tubolare. A differenza di quelle a configurazione planare, non richiedono alcun tipo di guarnizione per separare tra loro l'ossigeno (o l'aria) ed il combustibile. Tuttavia la loro densità superficiale di potenza è molto bassa (0,2 W/cm²) se paragonata a quella delle celle planari (fino ai 2 W/cm² per la singola cella ad almeno 0,5 W/cm² per gli stacks) ed i costi di fabbricazione sono più alti. Anche la densità volumetrica di potenza è più bassa per le celle tubolari rispetto a quelle planari. Per questo motivo le SOFC tubolari con grandi diametri sono più adatte per applicazioni

stazionarie per la generazione di potenza e si prestano in maniera soddisfacente per le applicazioni nel campo militare e dei trasporti.

Per aumentare la densità di potenza e ridurre le dimensioni ed il costo delle SOFC tubolari si sta tentando di realizzare delle geometrie alternative che presentano gli stessi vantaggi delle SOFC tubolari ma che sono al contempo caratterizzate da elevati valori della densità di potenza. Una nuova geometria proposta viene indicata con la sigla HPD-SOFC (High Power Density Solid Oxide Fuel Cell).

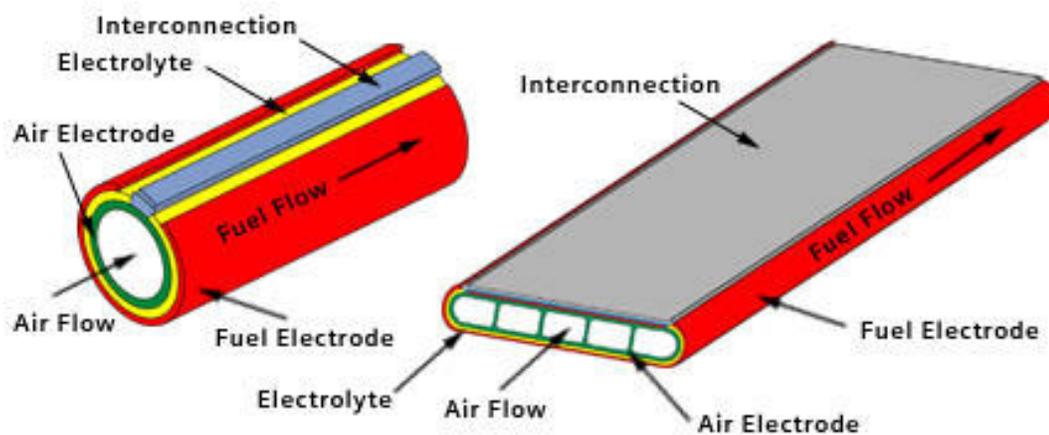


Figura 2.27-Schema di cella tubolare e cella HPD

Questo tipo di cella è caratterizzato da "costole" costruite all'interno di un catodo tubolare schiacciato, queste costole fungono da veri e propri ponti per la corrente riducendo così notevolmente la lunghezza media del tragitto percorso dalle cariche e di conseguenza le perdite ohmiche. Ciò si traduce in una ridotta resistenza di cella e quindi in una maggiore erogazione di potenza. La presenza delle costole permette anche l'uso di elettrodi esposti all'aria più sottili riducendo così anche la polarizzazione di tali elettrodi.

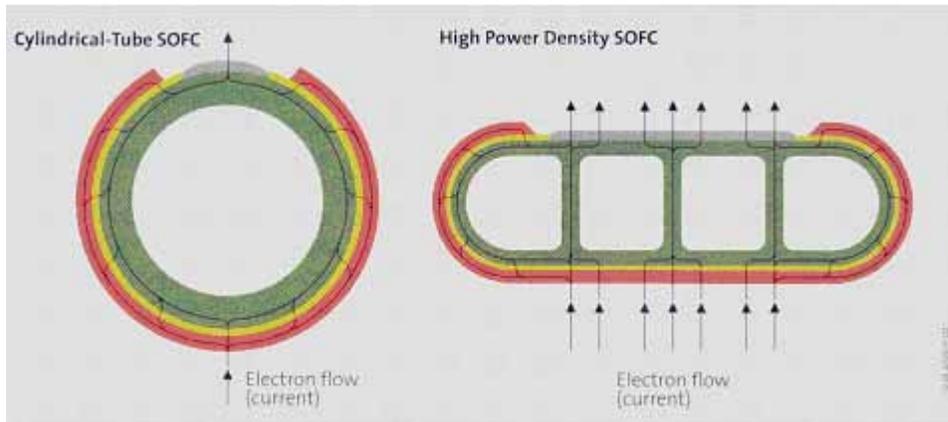


Figura 2.28- Percorso delle cariche in una cella tubolare e in una HPD

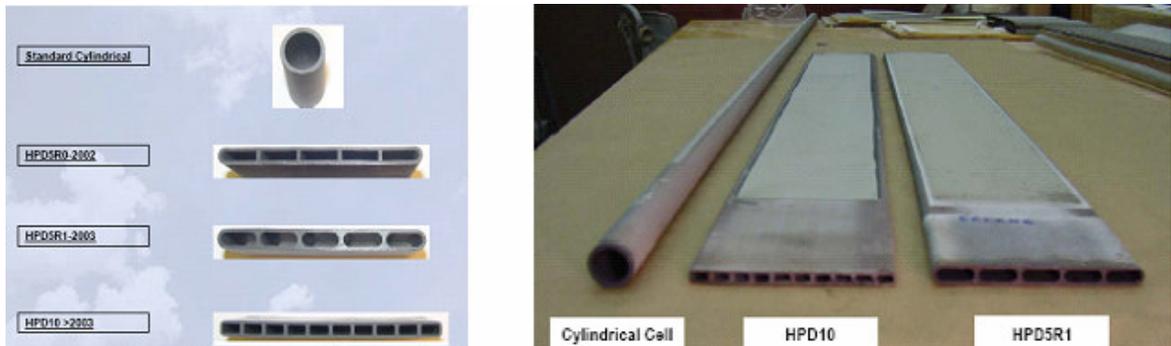


Figura 2.29-Celle tubolari ed HPD

Se si effettua un confronto tra le prestazioni di una classica cella tubolare e quelle di una HPD si può osservare che la potenza teoricamente erogabile (in termini di potenza erogata per unità di massa, W/kg) da una HPD è superiore del 77%.

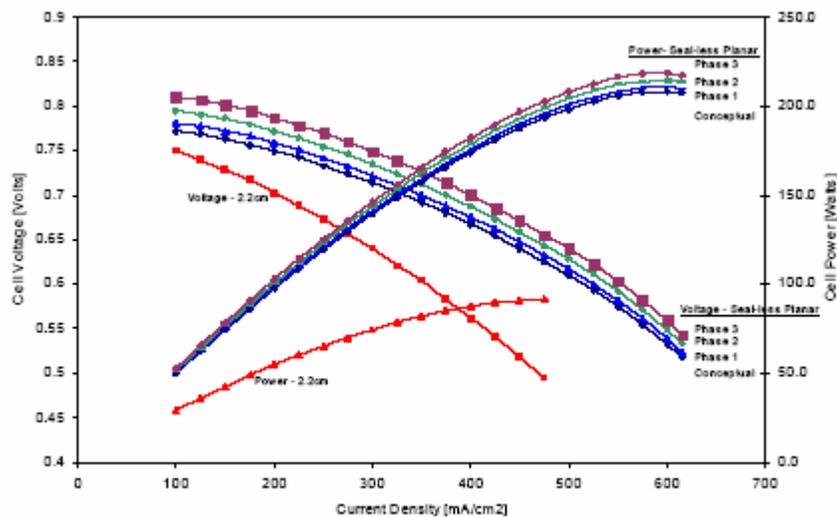


Figura 2.30-Curve di polarizzazione SOFC tubolari ed HPD

In virtù della maggior compattezza e della maggiore facilità di assemblaggio che caratterizza il design HPD, la potenza per unità di volume (W/cm^3) mostra un aumento del 185% rispetto alla cella tubolare.

2.3.4. CONFIGURAZIONE MICROTUBOLARE.

I primi prototipi di questa configurazione innovativa vennero proposti dopo il 1990 quando si riuscì a realizzare per estrusione un elettrolita tubolare di YSZ molto sottile, dallo spessore tra i 100 e i 200 μm e dal diametro tra 1 e 5 mm.

La configurazione tubolare presenta due vantaggi notevoli rispetto a quella tubolare:

- un incremento della densità di potenza: questa infatti aumenta proporzionalmente al reciproco del diametro del tubo, quindi passando dai 20 mm tipici di una cella tubolare ai 2 mm che caratterizzano invece una cella microtubolare la potenza per unità di volume aumenta addirittura di dieci volte;
- un valore molto elevato della resistenza agli shock termici rispetto alle altre configurazioni: mentre le SOFC tubolari di grosso diametro tendono a rompersi se vengono riscaldate velocemente, quelle microtubolari non si rompono anche quando vengono riscaldate dalla temperatura ambiente fino a circa 850°C molto velocemente (in 5 secondi circa). Ciò è dovuto al fatto che l'espansione volumetrica delle componenti è minima in virtù delle loro dimensioni limitate. Questa caratteristica è molto vantaggiosa in quelle applicazioni in cui i tempi di start-up devono essere contenuti.



Figura 2.31 -Esempio di cella microtubolare

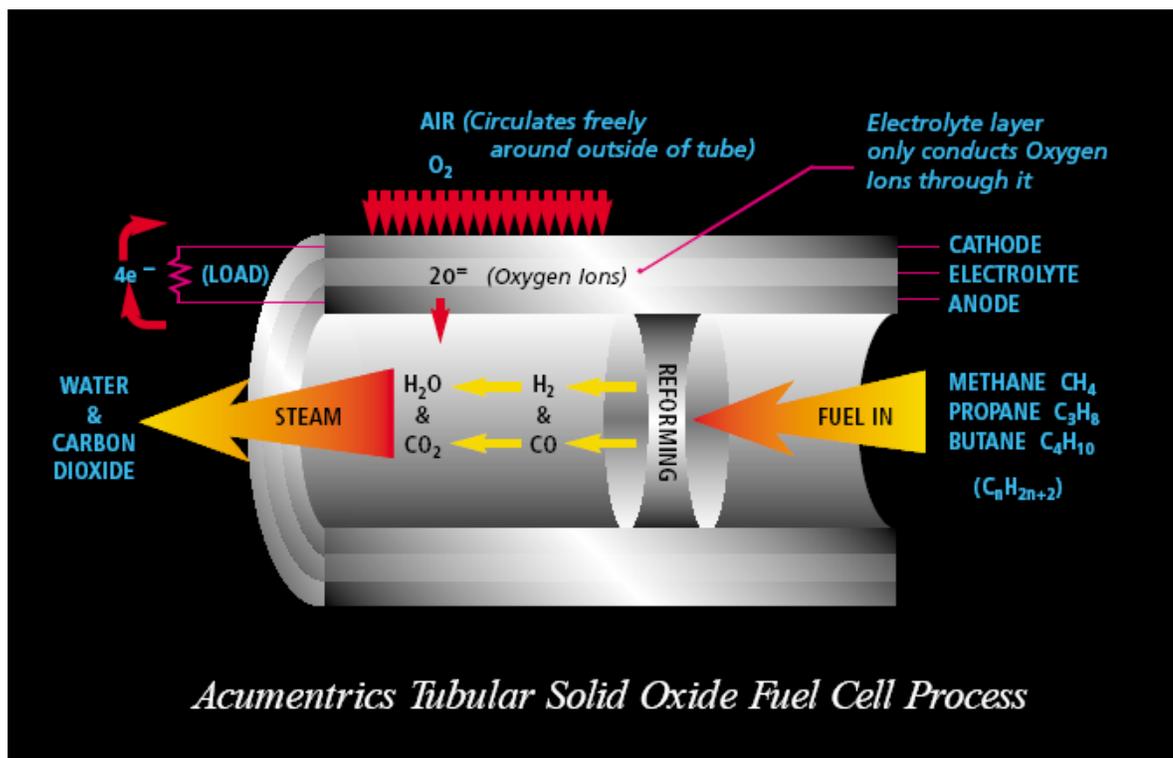


Figura 2.32-Cella SOFC microtubolare Acumentrics

In Figura 2.32 è rappresentato il design microtubolare proposto dalla Acumentrics: in questa configurazione l'anodo occupa la superficie interna del tubo ed il combustibile viene introdotto direttamente all'interno del tubo, in un ambiente nel quale la temperatura si aggira intorno ai 750°C. Il processo di reforming del combustibile (metano, propano o butano) viene realizzato mediante la tecnica dell'ossidazione parziale. Ne deriva quindi che non vi sia necessità di vapore per sostenere la conversione di idrocarburi in idrogeno. Tale circostanza, se da un lato garantisce al sistema semplicità ed economicità, è di gran lunga meno efficiente. È noto infatti (par. 1.11.7) che l'ossidazione parziale ha un'efficienza di conversione

pari a circa la metà di quella garantita dal processo di steam reforming. La diretta conseguenza di una tale scelta progettuale è che il sistema risulta relativamente semplice ed economico ma presenta anche efficienze di gran lunga inferiori rispetto alle altre tipologie di SOFC precedentemente analizzate.

Rispetto alla configurazione planare e a quella tubolare classica gli unici vantaggi della configurazione microtubolare sono legati all'operazione di sealing (sigillatura) e alla loro rapidità di avviamento.

2.4. BIBLIOGRAFIA

- [1] Singhal, S.C., Kendall, K., 2003, High temperature Solid Oxide Fuel Cells, Elsevier.
- [2] Larminie, J., Dicks, A., 2004, Fuel cell system explained, John Wiley & sons LTD.
- [3] Benjamin, T. G., Camera, E. H., Marianowski, L. G., 1995, Handbook of fuel cell performance, Institute of Gas Technology.
- [4] Fuel cell handbook (sixth edition), 2002, U.S. Department of Energy.
- [5] Fuel cell technology handbook, 2002, Gregors Hoogers, editor.
- [6] M.Ronchetti, A.Iacobazzi, celle a combustibile stato di sviluppo e prospettive della tecnologia, ENEA, febbraio 2002.
- [7] A. Boudghene Stambouli, E.Traversa, Solid oxide fuel cells (SOFC): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, Renewable and Sustainable Energy Reviews 6 (2002) 433–455.

CAPITOLO 3. CICLI IBRIDI BASATI SULLA TECNOLOGIA DELLE CELLE A COMBUSTIBILE

3.1. INTRODUZIONE

Da quanto è stato precedentemente esposto nei precedenti capitoli, emerge chiaramente il fatto che le celle a combustibile stanno focalizzando sempre più l'attenzione della comunità scientifica e politica, grazie alle elevatissime efficienze elettriche che esse promettono di garantire. Tale tecnologia, infatti, se utilizzata come sistema di conversione energetica del futuro, si propone di risolvere i problemi, drammaticamente attuali, di scarsità delle fonti energetiche tradizionali, emissioni di gas-serra in ambiente e di disponibilità di sistemi di produzione energetica distribuita sul territorio che siano con esso "eco-compatibili".

Inoltre, bisogna anche considerare che il già elevato valore di efficienza elettrica (50 %) che è in grado di garantire il componente cella a combustibile, può essere ulteriormente incrementato, fino al 70 % ed oltre, se questa viene integrata in cicli ibridi tradizionali (a gas oppure a vapore). Si ottiene in questo modo un sistema che è in grado di garantire un'efficienza elettrica di ben venti punti percentuali più elevata rispetto ai migliori cicli tradizionali esistenti (cicli combinati). È evidente quindi, che tali sistemi ibridi basati sulla tecnologia delle celle a combustibile, rappresentino senza dubbio il miglior sistema di conversione elettrica stazionaria del futuro.

Bisogna comunque sottolineare il fatto che tali sistemi potranno inserirsi solo in alcune fette del mercato dei sistemi di conversione di energia da combustibili. Infatti, essi si adattano ottimamente per la produzione di energia stazionaria centralizzata e distribuita ma non potranno mai essere utilizzati in applicazioni quali il trasporto, dove il valore di densità di potenza che essi sono in grado di garantire sono ben lontani dai target richiesti nelle suddette applicazioni.

Pertanto, uno dei principali obiettivi di questo lavoro di tesi è proprio quello di progettare, modellare e quindi ottimizzare un impianto ibrido basato sulla tecnologia delle celle a combustibile. Ovviamente, le celle che meglio si adattano all'integrazione in impianti ibridi sono quelle ad alta temperatura (MCFC e SOFC), in quanto il valore di temperatura dei propri gas esausti è sufficientemente elevato da consentire la produzione di vapore surriscaldato oppure per l'alimentazione diretta o indiretta di un ciclo Bryton. Tuttavia, esistono anche degli studi teorici che hanno

come obiettivo anche l'integrazione delle celle a bassa temperatura (principalmente PEM) all'interno di cicli ibridi. Tale tipologia di impianto presenta non pochi problemi legati alla tipologia di combustibile, ai valori di temperatura in uscita dalla PEM ed al sistema di fuel processing di cui la stessa PEM necessita. È evidente che queste limitazioni siano una diretta conseguenza delle caratteristiche tecniche delle PEM che si prestano poco e male all'integrazione in cicli ibridi. Si citano, infine, studi esclusivamente teorici che mirano allo sviluppo ed alla progettazione di cicli ibridi in cui vengono integrate le tecnologie tradizionali, quelle delle celle a bassa temperatura e delle celle ad alta temperatura.

Pertanto, per la produzione di potenza stazionaria, l'attenzione è stata focalizzata sulle celle a combustibile ad alta temperatura, come quelle ad ossidi solidi (SOFC) ed a carbonati fusi (MCFC), le quali possono essere efficientemente usate in applicazioni di cogenerazione o per impianti ibridi.

3.2. CICLO BRAYTON

Il ciclo ibrido Brayton-cella a combustibile differisce da un ciclo Brayton tradizionale, per la presenza di uno stack di celle a combustibile, al posto della camera di combustione (Figura 3.1).

L'aria (flusso 1) che attraversa il compressore, giunge in uno scambiatore di calore controcorrente, in cui riceve energia termica dai gas in uscita dalla turbina; arriva, quindi, al comparto catodico della cella ove reagisce con il combustibile inviato all'anodo.

All'uscita del modulo è prevista una camera di combustione dove i gas esausti, ricchi di incombusti, vengono bruciati; questi infine espandono in turbina, per generare ulteriore potenza meccanica, necessaria ad azionare sia il compressore, ad essa accoppiato, che il generatore di energia elettrica.

Le variabili, più significative, che caratterizzano il ciclo sono la temperatura di esercizio della cella, temperatura e pressione di entrata dei gas alla turbina. In Figura 3.1 si riporta nel piano (T,S) il diagramma del ciclo considerato; sia la compressione che l'espansione sono riportate ipotizzando le trasformazioni isoentropiche (adiabatiche reversibili). Inoltre si assume che i flussi di aria e di

combustibile attraversino lo scambiatore, la cella a combustibile e la camera di combustione, sempre a pressione costante. Il rapporto di espansione (compressione), è stabilito dalla temperatura di ingresso in turbina, e dalla temperatura operativa della cella. In generale, il rapporto di pressione di un ciclo Brayton è più basso rispetto a un ciclo combinato Brayton-Rankine.

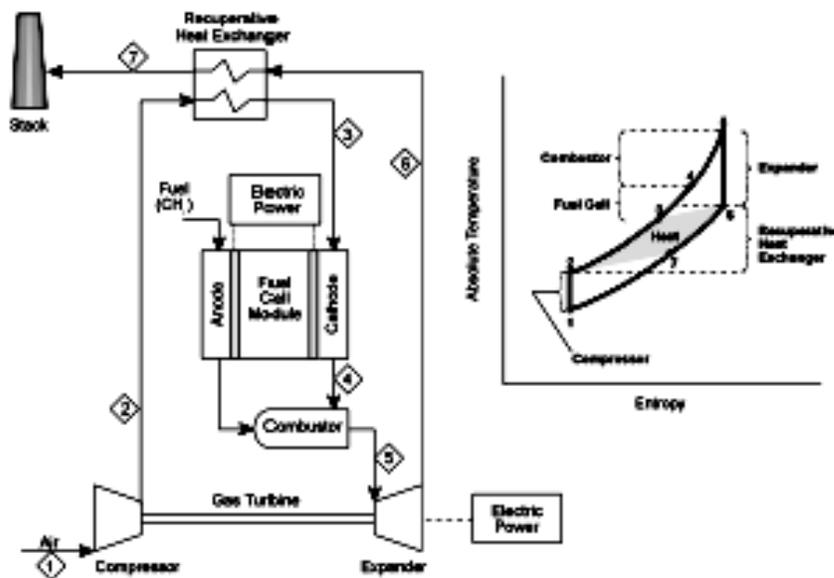


Figura 3.1-Layout di ciclo Brayton con cella a combustibile

L'utilizzo di uno scambiatore, per raffreddare il flusso di esauti in uscita dalla turbina, e l'immissione degli stessi all'interno del compressore, renderebbe il ciclo, un ciclo Brayton chiuso. Nei prossimi paragrafi, si andranno ad analizzare, i vantaggi, in termini di efficienza, dell'utilizzo dell'uno o dell'altro ciclo.

In definitiva, nella fase di sviluppo e progettazione del sistema, è necessario tenere in grande considerazione, anche altri aspetti, come ad esempio la possibilità di utilizzare un reformer esterno, o ancora, la produzione di vapore per il processo di reforming o per evitare la deposizione di carbonio nella cella, l'accoppiamento delle turbomacchine, i sistemi di gestione e controllo dell'impianto, etc.

In letteratura sono disponibili un notevole numero di modelli di simulazione di impianti ibridi cella a combustibile-ciclo Brayton: i rendimenti elettrici calcolati vanno dal 60% fino a superare anche il 70%, in funzione della tipologia di impianto e di cella presa in considerazione.

I principali vantaggi di un ciclo Brayton risiedono in:

- Ciclo semplice, e minimo numero di componenti;

- Basso valore del rapporto di compressione e di espansione;
- Basso valore della pressione di esercizio della cella a combustibile, ciò evita i problemi causati dalla differente pressione tra anodo e catodo della cella;
- Basso valore della temperatura di immissione in turbina, circa 1082°C per le celle ad ossidi solidi, e 788°C per le celle a carbonati fusi. Inoltre non è richiesto il raffreddamento delle pale del rotore della turbina;
- Relativa semplicità per la rimozione del calore dalla cella, compiuta da una portata di aria in eccesso;
- Massimizzazione della conversione del combustibile, e aumento dell'efficienza della cella;
- Adattabilità a sistemi di piccola scala di potenza.

Tuttavia si deve tener conto che:

- Sono richiesti grossi scambiatori di calore a causa delle caratteristiche dei fluidi in essi evolventi;
- L'efficienza e il lavoro in uscita dal ciclo sono sensibili alle perdite di pressione, alle differenze di temperatura e all'efficienza della cella, del compressore e della turbina;
- Vi è bisogno di un notevole sforzo per adattare l'attrezzatura del compressore e della turbina alla temperatura e alla pressione di esercizio della cella.

3.3. CICLO COMBINATO BRAYTON-RANKINE

Il ciclo è del tutto simile al precedente, differisce per il fatto che l'aria attraversa uno scambiatore a diretto contatto con la cella, che rimuove il calore prodotto all'interno della cella, e la mantiene a temperatura costante (Figura 3.2). I gas in uscita dalla turbina vengono utilizzati per la produzione di vapore che alimenta una turbina a vapore.

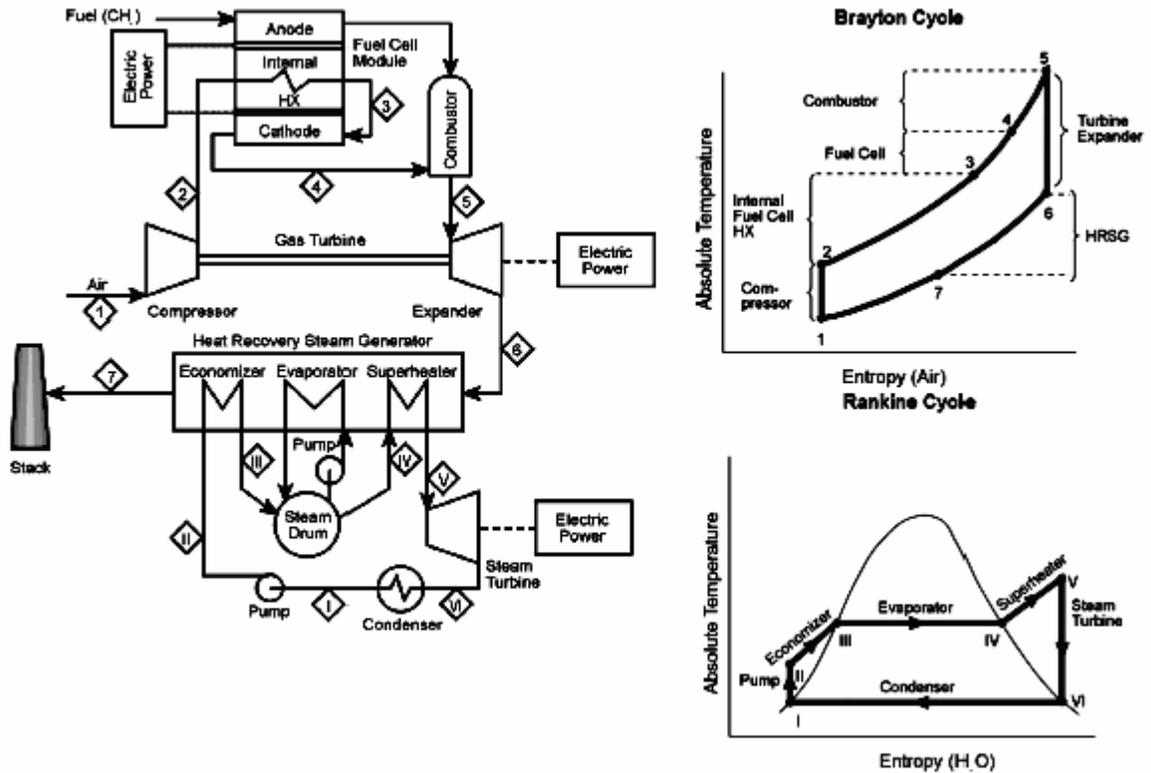


Figura 3.2-Layout del ciclo combinato Bryton-Rankine e cella a combustibile

In Figura 3.2 si sono riportati i diagramma nel piano T-S dei due cicli considerati, nell'ipotesi di fluido ideale e trasformazioni reversibili. Si può notare che la pressione e la temperatura, durante la compressione del combustibile e dell'aria, aumentano maggiormente che in un ciclo semplice di Brayton descritto nel paragrafo precedente.

Considerando un ciclo Rankine semplice, senza surriscaldamenti ripetuti, né spillamenti di vapore, è possibile calcolare, in maniera semplificata, le prestazioni di un sistema cella a combustibile ad ossidi solidi, con un ciclo combinato Brayton-Rankine. Assumendo: efficienza della cella pari al 57%; un'efficienza dell' 83%, dell' 89% e del 90%, rispettivamente, per il compressore e per la turbina e per la turbina a vapore. Dai dati ricavati, si può notare che l'efficienza dell'intero sistema, è aumentata dal 57% per la sola cella SOFC, al 75% per l'intero sistema. È da notare che, il ciclo combinato Brayton-Rankine, pur essendo costruttivamente più complesso, e meno efficiente di un ciclo semplice di Brayton, elimina l'inconveniente di avere uno scambiatore di calore di grossa taglia. Ulteriori svantaggi sono legati alla necessità di avere elevate pressioni di esercizio, di un sistema ad aria compressa per rimuovere il calore dalla cella, e di un corretto

bilanciamento della pressione all'anodo e al catodo, per prevenire la rottura dell'elettrolita.

La chiave di collegamento tra i cicli Brayton e Rankine, è il generatore di vapore, le cui operazioni sono evidenziate nel diagramma temperatura-calore, riportato in Figura 3.3.

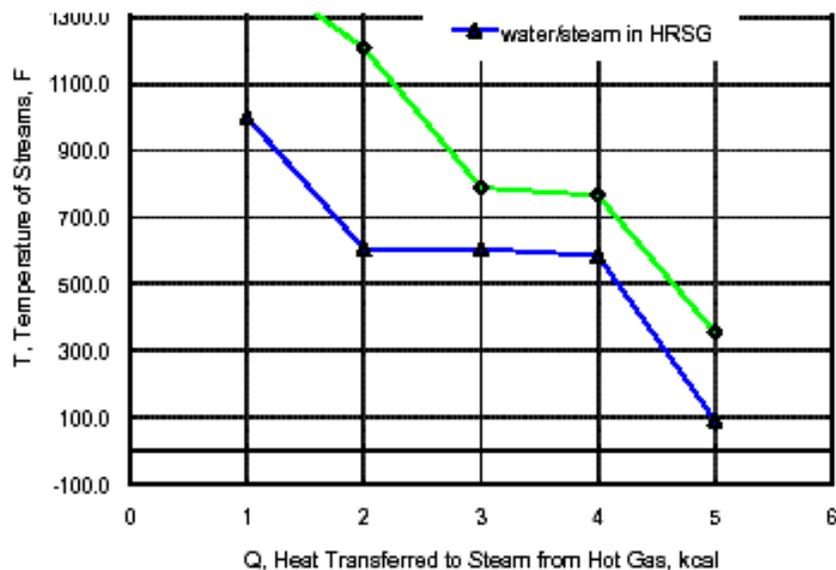


Figura 3.3-Andamento delle temperature nell'HRSG

La temperatura dei gas e dell'acqua, T , sono diagrammati in funzione del calore, Q , trasferito dai gas esausti della combustione, all'acqua-vapore, tra la loro entrata e un qualsiasi punto del generatore di vapore. L'area compresa tra le due curve, è un'indicazione delle irreversibilità risultanti dal trasferimento di calore. Per ridurre le irreversibilità, (area), bisogna incrementare la superficie di scambio nel generatore di vapore. Frequentemente sono utilizzati anche serbatoi multipressione, o surriscaldamenti del vapore, per minimizzare le perdite di calore.

3.4. CICLO RANKINE

Il sistema cella a combustibile-ciclo Rankine, rappresentato schematicamente in Figura 3.4, impiega un generatore di vapore, e un combustore a pressione atmosferica. Si può notare che parte dei gas in uscita dalla cella vengono combusti ed utilizzati per avere il vapore necessario alle operazioni di reforming, mentre la restante parte è inviata direttamente al reformer per preriscaldare e riformare il

combustibile in entrata al sistema, in maniera tale che sia l'idrogeno che il monossido di carbonio entrino all'anodo ad una temperatura prossima a quella regnante nella cella. Le condizioni operative e il diagramma nel piano T-S, del ciclo Rankine, sono pressoché identiche a quelle illustrate, nel paragrafo precedente, per il ciclo combinato Rankine-Brayton.

Ripetendo lo stesso calcolo, riportato nel precedente paragrafo, relativamente ad un sistema SOFC-Ciclo Rankine, si nota che l'efficienza dell'intero sistema è aumentata dal 57% della singola cella al 72%. Tuttavia tale ciclo, anche essendo meno complesso, è meno efficiente di un ciclo Brayton o, ancorché, di un ciclo Brayton-Rankine. Esso elimina, inoltre, la presenza di grossi scambiatori di calore e, in presenza di applicazioni cogenerative, esso fornisce anche una fonte di vapore.

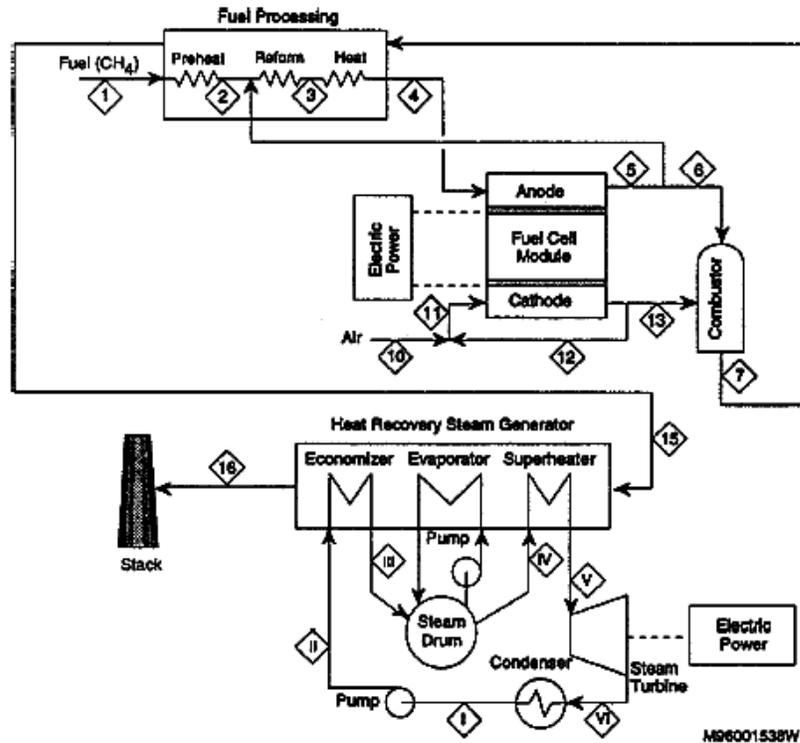


Figura 3.4-Layout ciclo ibrido Rankine e cella a combustibile

La cella opera a pressione atmosferica, riducendo la complessità impiantistica legata all'introduzione di un "vessel" pressurizzato; a differenza degli altri cicli, precedentemente discussi, non è richiesta la presenza di una turbina, ma solo di ventilatori per l'aria e per i gas esausti, in tal modo si riducono i costi d'impianto.

Si è detto che un ciclo Brayton necessita di grossi scambiatori di calore, per il recupero dell'energia termica degli esausti ad elevata temperatura, in un ciclo Rankine non sono necessari. Infatti, per il recupero del calore è prevista una caldaia.

Un'ulteriore vantaggio di un ciclo Rankine, risiede nel fatto che è disponibile vapore per applicazioni cogenerative.

Bisogna tenere in conto, tuttavia, che nel ciclo è necessaria la presenza di un condensatore per il vapore all'uscita della turbina, quindi si ha una maggiore complessità costruttiva. Infine, così come evidenziato in precedenza, l'efficienza si riduce rispetto ai cicli considerati precedentemente.

3.5. SISTEMI IBRIDI

Gli impianti di potenza che combinano celle a combustibile ad elevata temperatura, con turbine a gas, motori alternativi o altre celle a combustibile, potenzialmente, possono raggiungere efficienze che superano il 70%. La loro commercializzazione è prevista intorno al 2010. Inoltre si dovrebbe avere un abbattimento dei costi di circa il 25% rispetto ad una cella a combustibile ad alta temperatura di uguale taglia; sono inoltre previsti risparmi del 10-20% in termini di costo dell'elettricità prodotta, rispetto alle tecnologie attuali di produzione. Inizialmente si dovrebbero avere sistemi con potenza minore di 20 MW, tipicamente 1-10 MW.

Il tipico impianto ibrido può essere realizzato utilizzando due moduli di celle a combustibile ad ossidi solidi da 100 kW combinate con avanzate microturbine ed, introducendo sofisticati sistemi di raffreddamento e riscaldamento.

Un'ulteriore possibilità per i sistemi ibridi è quella di combinare una cella ad alta temperatura (tipicamente SOFC), con una cella a combustibile a membrana polimerica (PEM). La cella ad ossidi solidi produce sia energia elettrica che idrogeno che, opportunamente raffreddato, verrà utilizzato dalla cella a membrana polimerica, a bassa temperatura, per produrre un ulteriore quantità di energia elettrica.

In generale è possibile raggruppare i cicli ibridi secondo le seguenti categorie:

- SOFC(o MCFC)-Brayton
- SOFC(o MCFC)-Rankine
- SOFC(o MCFC)- Brayton – Rankine
- SOFC(o MCFC)- STIG
- SOFC(o MCFC)- PEM

Nel Capitolo 4 verrà introdotto l'impianto analizzato e modellato nel presente lavoro di tesi (SOFC-GT); al fine di confrontarne le prestazioni con le altre tecnologie (MCFC e SOFC-PEM) di cicli ibridi proposti, vengono brevemente di seguito sintetizzati i più importanti risultati al riguardo forniti in letteratura.

3.5.1. SISTEMA IBRIDO MCFC/TG

In questo paragrafo ci si descriverà un sistema ibrido turbina a gas a ciclo aperto - cella a combustibile a carbonati fusi, in seguito si farà riferimento al ciclo chiuso e alla possibilità di immettere vapore nella turbina, realizzando cioè un ciclo STIG.

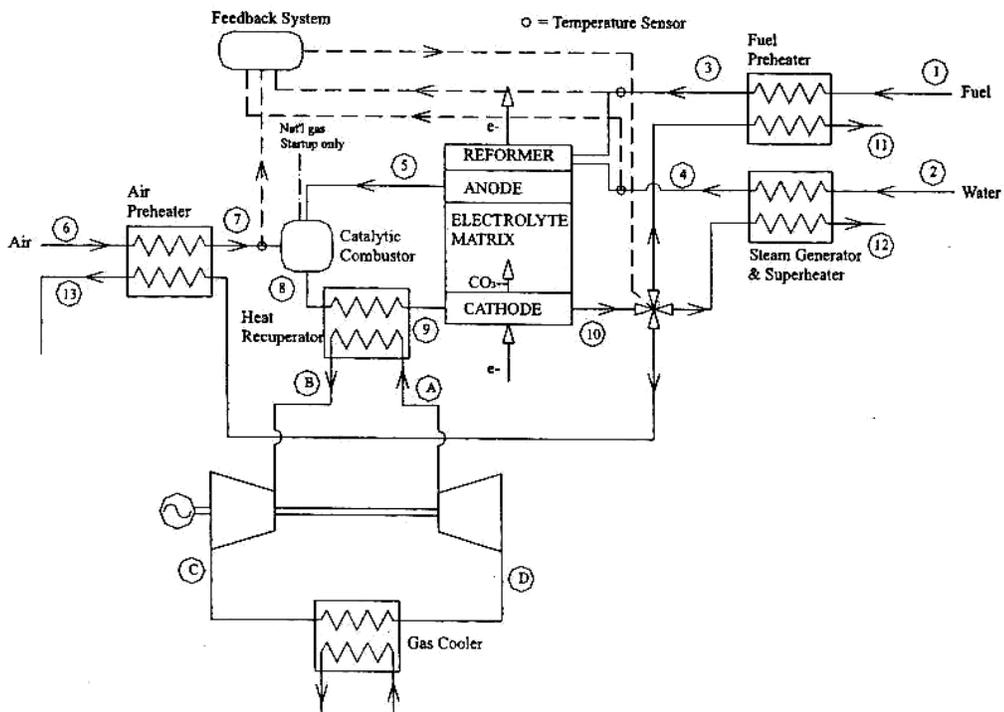


Figura 3.5-Layout ciclo ibrido MCFC-TG

In Figura 3.5 è riportato uno schema semplificato dell'impianto MCFC/TG. Il sistema, studiato all'Università di Perugia, è basato su una cella a carbonati fusi a pressione atmosferica, e da una turbina a gas a combustione esterna. Il cuore della cella è costituito da 32 stacks per una potenza totale di 16 MW (Tabella 3.1). Ogni cella opera con una densità di corrente di 152 mA/cm², e un fattore globale di utilizzazione del combustibile dell'80%. Inoltre il potenziale risultante è di 820 mV.

MCFC	Valori
Superficie singola cella (m ²)	1
Temperatura (K)	923
Densità di corrente (mA/cm ²)	152
Potenziale cella singola (mV)	820
Numero di celle per stack	400
Potenza in uscita per ogni stack (KW)	500
Numero di stack	32

Tabella 3.1 Caratteristiche MCFC-TG

Il combustibile, prima di essere inviato alla cella, dovrà subire opportuni trattamenti per la rimozione delle impurità esistenti, inoltre dovrà essere preriscaldato e miscelato con il vapore, il tutto ad una temperatura di circa 623 K.

Nella cella, tutte le reazioni hanno luogo ad una temperatura prossima ai 923 K; temperatura che allo stato attuale, rappresenta il migliore compromesso sia per la cinetica delle reazioni, sia per le perdite di potenziale e per i problemi di corrosione all'interno della cella. Nel sistema proposto è stato previsto la presenza di un reformer interno, eliminando la necessità di un processore esterno.

Gli esausti anodici, miscelati con l'aria vengono combusti in un combustore esterno; la quantità d'aria deve essere scelta in maniera tale da avere il 20% di eccesso di ossigeno al catodo. Gli esausti catodici sono divisi in tre flussi (11,12,13), attraverso una valvola a quattro uscite. L'energia termica del flusso 11 è utilizzato per preriscaldare il carburante prima che entri all'anodo. Mentre il flusso di gas 12 è utilizzato per vaporizzare e surriscaldare l'acqua in ingresso al sistema. Ad operazioni ultimate, il carburante entra nello stack alla temperatura di 681 K, mentre il vapore a 824 K, mantenendo così le condizioni richieste dal processo. Il flusso residuo (13) di gas esausti, va a preriscaldare l'aria prima che

essa entri in contatto con i reflui anodici e successivamente bruciata. L'aria entra nel combustore ad una temperatura prossima ai 753 K, e ne esce approssimativamente a 1146 K. L'energia termica disponibile dal processo di combustione su menzionato, è recuperata dalla sezione sottostante del sistema proposto.

Sotto determinate condizioni, può essere ancora disponibile calore ad alta temperatura, recuperato dagli esausti della turbina; è stata prevista la presenza di un recuperatore di calore per la produzione di vapore all'uscita della turbina (Figura 3.6), il vapore così ottenuto sarà iniettato nell'espansore. Tale pratica è largamente utilizzata per ottenere potenze maggiori in molte applicazioni, ed è meglio conosciuta come ciclo STIG.

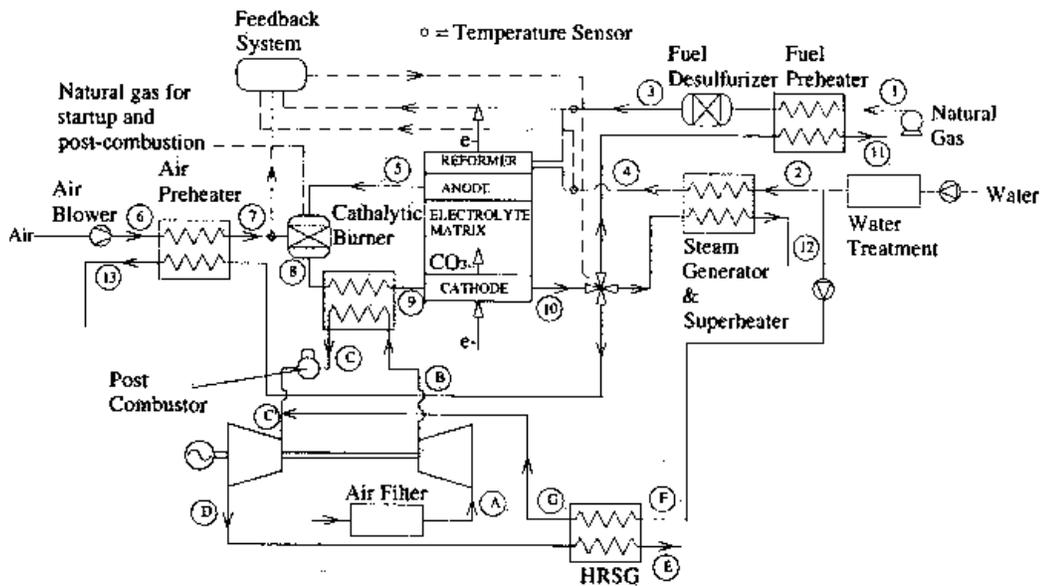


Figura 3.6-Ciclo ibrido MCFC-STIG

Il vapore è prodotto ad una pressione maggiore di 1.3 volte rispetto alla pressione massima del ciclo, ed è miscelato con l'aria, e demineralizzato³ prima di essere immesso in turbina. Il sistema è stato progettato ritenendo pari al 2.9% le perdite di energia termica all'interno della cella, del 2% nel combustibile e nell'aria preriscaldati, ed infine del 3% nel generatore di vapore e surriscaldatore. Si è ritenuto inoltre un rendimento isoentropico del compressore pari al 90%, e del 92% per la turbina.

³ Il vapore viene trattato per evitare danni alle palette della turbina.

Cambiando le condizioni ambientali, le condizioni di immissione, e le perdite di energia, si potrebbero avere alterazioni dei parametri progettuali del processo. Al fine di mantenere inalterate le condizioni di processo, dovrà essere introdotto un sistema di feedback.

Il sistema è stato ottimizzato utilizzando il programma di simulazione Aspen Plus, i risultati ottenuti, sia per il ciclo STIG, che per quello semplice, sono riportati in Tabella 3.2. Si può notare che l'immissione di vapore all'interno della turbina, sebbene comporta una maggiore complessità dell'impianto, produce una maggiore efficienza elettrica totale.

	STIG	Ciclo semplice	Diff. %
Portata d'aria TG (Kg/s)	8.75	10.7	18.22
Portata di vapore iniettata (Kg/s)	0.715	-	-
Rapporto di espansione	10	13	23.07
Potenza in uscita TG (MWe)	2.35	2.02	-16.33
Rapporto di potenza TG/MCFC (%)	15.8	13.7	-15.32
Efficienza elettrica totale (P.C.I.)	0.69	0.67	-2.98

Tabella 3.2-Principali caratteristiche del sistema ottimizzato

A questo punto, volendo realizzare un ciclo TG/MCFC chiuso, è necessario cambiare lo schema di impianto aggiungendo un refrigeratore per i gas all'uscita della turbina si ricava che la maggiore efficienza elettrica, 67% si ottiene utilizzando argon come fluido di lavoro.

3.5.2. SISTEMA IBRIDO MCFC/TURBINA A VAPORE

Nel precedente paragrafo, si è discusso della possibilità di integrare una turbina a gas con una cella a combustibile a carbonati fusi. Utilizzando turbine di nuova concezione, allo stato di prototipi, si sono ottenute ottime efficienze.

Tuttavia le turbine a gas disponibili sul mercato, richiedono temperature di ingresso molto elevate, raffrontate a quelle dei gas esausti in uscita dalla cella, test pilota hanno mostrato efficienza massime del 55%, per un sistema MCFC/Turbina a gas, molto inferiori ai valori teorici trovati con turbine ottimizzate.

Per tale motivo, si andrà ad analizzare un sistema MCFC – Turbina a vapore; poiché i gas di uscita di una cella a carbonati fusi sono all'incirca alla temperatura di 680-720°C, e la temperatura massima ottimale per un ciclo a vapore è intorno ai 600°C; non è necessaria l'immissione di ulteriore combustibile, per la produzione di vapore. Quindi, ogni kW_e prodotto dal ciclo a vapore, rappresenta un aumento di efficienza; quando, invece, si considera un ciclo con turbina a gas, nella maggior parte dei casi è necessaria l'introduzione di ulteriore combustibile in camera di combustione, con conseguente riduzione dell'efficienza elettrica totale.

Preliminarmente, si può osservare la presenza di due generatori di vapore, uno per il ciclo Rankine, l'altro per il processo di reforming del metano.

L'impianto può essere modificato, inserendo un unico generatore per entrambi i processi, prevedendo lo spillamento di vapore dalla turbina.

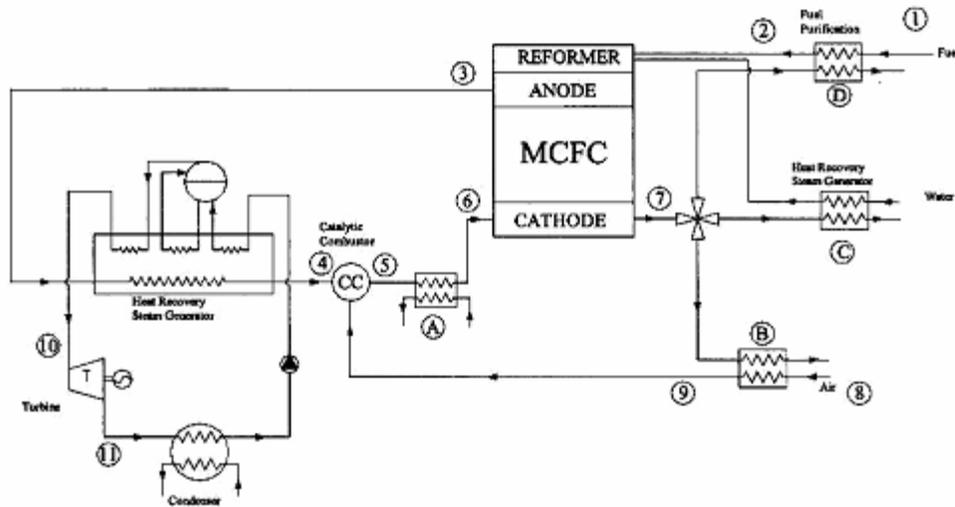


Figura 3.7-Layout ciclo MCFC-TV

Una soluzione del genere, porta ad una forte riduzione dei costi, ma, allo stesso tempo, ad una maggiore complessità dell'intero impianto, e ad un continuo reintegro di acqua al ciclo. In questo studio, è stato considerato lo schema di Figura 3.7, per la sua relativa semplicità.

È stato considerato metano come combustibile. La cella a carbonati fusi prevede un reforming interno. All'uscita del comparto anodico, i gas esausti, ad elevato contenuto energetico, vengono inviati in un generatore di vapore (HRSG), per la produzione del vapore necessario al ciclo sottostante. All'uscita del

generatore è situato un combustore catalitico, che provvederà alla completa ossidazione dell'idrogeno e del metano non utilizzato.

Prima di entrare al catodo i gas vengono raffreddati in uno scambiatore; il calore recuperato, potrà essere riutilizzato per fini cogenerativi. All'uscita del comparto anodico, l'elevata energia termica degli esausti, viene utilizzata per: pretrattare il combustibile, produrre vapore necessario per le operazioni di reforming, ed infine, preriscaldare l'aria necessaria per le operazioni di combustione degli esausti anodici.

È stata condotta una simulazione dell'intero impianto, con il software Aspen Plus. La percentuale di vapore circolante nel ciclo a vapore, è stata calcolata, al fine di ottenere una opportuna temperatura di uscita dei gas; infatti, tale temperatura non può essere troppo bassa, per evitare la condensazione del vapore. Il valore scelto è di 90°C. Il rapporto steam to carbon è stato scelto in maniera da evitare la deposizione del carbonio, che andrebbe a danneggiare la turbina. Il coefficiente di utilizzo del combustibile è stato variato, aumentando o diminuendo la superficie attiva delle celle, o anche, diminuendo il numero di celle.

La simulazione è stata svolta per differenti valori del coefficiente di utilizzo, ottenendo efficienze abbastanza elevate, il cui valore più elevato è prossimo al 63%.

3.5.3. SISTEMA IBRIDO SOFC/PEM

A causa dell'elevato interesse nel campo del trasporto, le celle ad elettrolita polimerico, stanno subendo un rapido sviluppo, molto più veloce rispetto alle altre tipologie di celle a combustibile. Tuttavia tali celle hanno bisogno di un combustibile ad elevata percentuale di idrogeno; pertanto, in assenza di una economica e abbondante fonte di idrogeno, è necessario trattare altri combustibili, tramite il processo di steam reforming.

Combinando insieme le celle ad ossidi solidi e quelle ad elettrolita polimerico, si è pensato di coniugare i grandi vantaggi delle celle ad alta temperatura, con la produzione di un'ulteriore aliquota di energia derivante dagli esausti della SOFC inviati alla PEMFC.

Infatti, per la capacità delle celle ad alta temperatura di subire un reforming interno, è possibile produrre sia energia elettrica, sia un flusso di gas riformato, che, opportunamente raffreddato, verrà inviato in un reattore ove subirà una reazione di shift: è sufficiente il vapore contenuto nel gas per sostenere l'intero processo, il tutto a condizione che il coefficiente di utilizzo del combustibile ecceda dello 0.5%. Il gas ricco di idrogeno dovrà subire un'ulteriore processo di ossidazione catalitica, per rimuovere le restanti tracce di monossido di carbonio, al fine di prevenire l'usura dei catalizzatori utilizzati nello stack PEM.

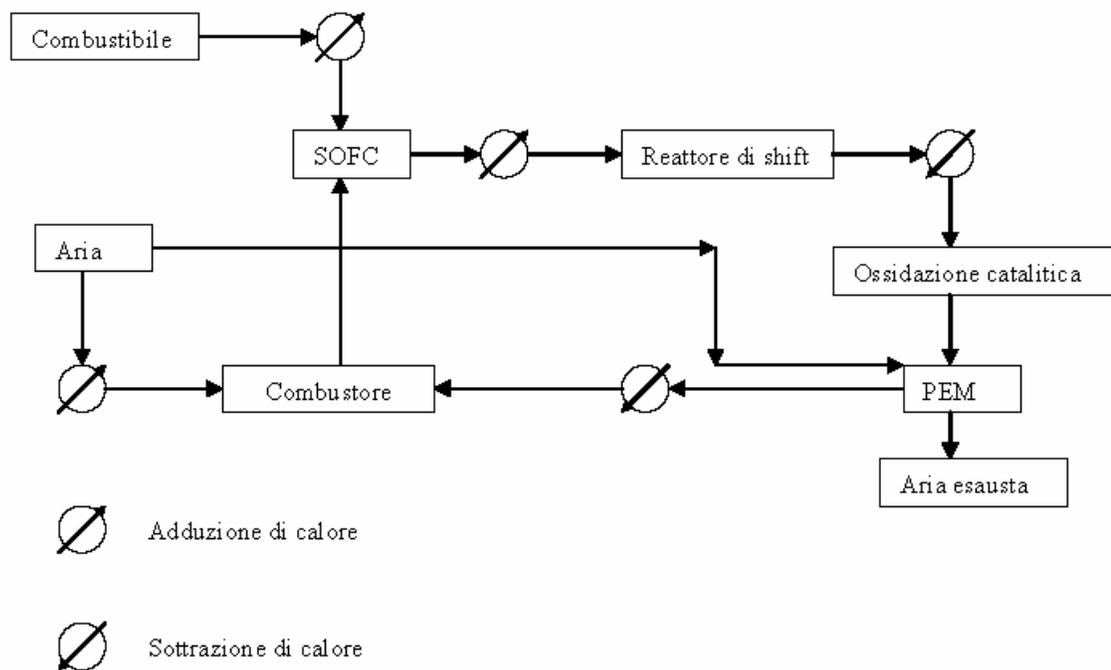


Figura 3.8-Layout di un sistema ibrido SOFC-PEM

A tal punto il flusso di carburante verrà raffreddato a circa 70°C, prima di essere inviato nello stack della cella⁴, per la produzione di una aliquota addizionale di energia. All'uscita dall'anodo i gas esausti contengono ancora idrogeno incombusto, che verrà bruciato in un combustore, e utilizzato per preriscaldare l'aria da inviare al catodo della SOFC.

Sono allo studio diverse opportunità, per ottimizzare le prestazioni del processo. Innanzitutto, particolare attenzione, è data alla distribuzione del carburante tra i due diversi tipi di cella, in maniera tale da avere il più elevato coefficiente di utilizzo del combustibile.

⁴ Si ricorda che la temperatura di esercizio di una cella ad elettrolita polimerico è di circa 70°C

Se le altre variabili in gioco (pressione, temperatura della cella, etc), non variano, l'unico modo per incrementare il coefficiente di utilizzo è quello di accrescere l'area delle celle, con un conseguente aumento dei costi.

Dalle simulazioni computerizzate sono state ottenute per un sistema ibrido SOFC-PEMFC:

- Efficienza globale del sistema del 61%;
- Potenza netta in uscita di 489.7 Kwe.

3.6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Singhal, S.C., Kendall, K., 2003, High temperature Solid Oxide Fuel Cells, Elsevier.
- [2] Larminie, J., Dicks, A., 2004, Fuel cell system explained, John Wiley & sons LTD.
- [3]
- [4] Benjamin, T. G., Camera, E. H., Marianowski, L. G., 1995, Handbook of fuel cell performance, Institute of Gas Technology.
- [5] Fuel cell handbook (sixth edition), 2002, U.S. Department of Energy.
- [6] Fuel cell technology handbook, 2002, Gregors Hoogers, editor.
- [7] M.Ronchetti, A.Iacobazzi, celle a combustibile stato di sviluppo e prospettive della tecnologia, ENEA, febbraio 2002.
- [8] A. Boudghene Stambouli, E.Traversa, Solid oxide fuel cells (SOFC): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, Renewable and Sustainable Energy Reviews 6 (2002) 433–455.
- [9] Stefano Campanari, Carbon dioxide separation from high temperature fuel cell power plants, Journal of Power Sources 112 (2002) 273–289.
- [10] Piero Lunghi, Stefano Umbertini, Umberto Desideri, Highly efficient electricity generation through a Hybrid molten carbonate fuel cell-closed loop gas turbine plant, Energy Conversion and Management 42 (2001) 1657-1672.
- [11] Piero Lunghi, Roberto Bove, Umberto Desideri, Analysis and optimization of hybrid MCFC gas turbine plants, Journal of Power Sources 118 (2003) 108-117.
- [12] S. Ubertini, P.Lunghi, Assessment of an Ambient Pressure MCFC: External Heated GT Hybrid Plant with Steam Injection and Post-Combustion, Fuel cells 1 (2001) 177-184.

- [13] P.Barbucci, F.Donatini, Sviluppo di celle ad ossidi solidi e integrazione con cicli a gas, *Generazione distribuita* 2002.
- [14] P.Costamagna, L.Magistri, A.F.Massardo, Design and part-load performance of a hybrid system based on a solid oxid fuel cell reactor and a micro gas turbine, *Journal of Power Sources* 96 (2001) 352-368.
- [15] S.Campanari, Power plants based on Solid Oxide Fuel Cells combined with gas turbine cycles, Ph.D. Thesis, Politecnico di Milano, Milano, 1998.
- [16] S.H. Chan, H.M. Wang, Thermodynamic analysis of natural-gas fuel processing for fuel cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy* 25 (2000) 441-449.
- [17] S.H. Chan, H.K.Ho ,Y.Tian, Multy-level modelling of SOFC-gas turbine Hybrid system, *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003) 889-900.
- [18] L.Magistri, P.Costamagna, A.F.Massardo, C.F.Mc Donald, C.Rodgers, A hibryd system based on a personal turbine (5 KW) and a SOFC stack: a flexible and high efficiency energy concept for the distributed power market, ASME Paper 2001-GT-0092.
- [19] S.C.Singhal, Advances in Solid Oxide Fuel Cell technology, *Solid state ionics*, vol. 135, 305, 2000.
- [20] S.H.Chan, H.K.Ho, Y.Tian, Modelling for part load operation of solid oxide fuel cell-gas turbine hybrid power plant, *Journal of Power Sources* 114 (2003) 213-227.
- [21] Stefano Campanari, Full load and part load performance prediction for integrated sofc and microturbine systems, *Journal of Power Sources* 96 (2001) 352-368.
- [22] Shinji Kimijima , Nobuhide Kasagi, Performance evaluation og gas-turbine-fuel cell hybrid micro generation system, ASME turbo expo 2002, Amsterdam June 3-6 2002.
- [23] Yoshihiro Mugikura, Koichi Asano, Performance of Several Types of Fuel Cells and Factor Analysis of Performance, *Electrical Engineering*

- in Japan, Vol. 138, No. 1, 2002, Translated from Denki Gakkai Ronbunshi, Vol. 120-B, No. 6, June 2000, pp. 885-892.
- [24] Klaus Hassmann, SOFC Power Plants, the Siemens-Westinghouse Approach.
- [25] S.H.Chan, H.K.Ho, Y.Tian, Modelling of simple hybrid solid oxide fuel cell and gas turbine power plant, *Journal of Power Sources* 109 (2002) 111-120.
- [26] Wolfgang Winkler, Hagen Lorenz, The design of stationary and mobile solid oxid fuel cell-gas turbine system, *Journal of Power Sources* 105 (2002) 222-227.
- [27] Osamu Yamamoto, Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2423-2435.
- [28] K. Tanakaa, C. Wen, K. Yamada, Design and evaluation of combined cycle system with solid oxide fuel cell and gas turbine, *Fuel* 79 (2000) 1493-1507.

CAPITOLO 4. IMPIANTO IBRIDO SOFC-GT: LAYOUT E MODELLO

4.1. INTRODUZIONE

Nel precedente capitolo si è visto che esistono numerosi modi per integrare la tecnologia delle celle a combustibile all'interno di un ciclo tradizionale. Tipicamente, maggiore è il numero di componenti e la complessità impiantistica, maggiore è l'efficienza elettrica che tale impianto riesce a raggiungere. Tuttavia, in questa sede l'obiettivo non può essere solamente quello di progettare l'impianto ibrido con la maggiore efficienza possibile, in quanto non si terrebbe conto di numerosi altri aspetti altrettanto importanti, quali:

- affidabilità;
- semplicità di gestione;
- flessibilità rispetto alla richiesta di carico elettrico;
- costo dell'impianto;
- redditività dell'investimento.

Ovviamente, l'ultimo punto è di cruciale importanza in quanto la tecnologia alternativa dei cicli ibridi, basati sulla tecnologia delle celle a combustibile, non riuscirà ad aprirsi una breccia nel mercato della produzione di energia elettrica stazionaria, fino a quando essa non dimostrerà di essere più redditiva rispetto alle tecnologie tradizionali. Pertanto, complicazioni impiantistiche, utilizzo di costosi sistemi di gestione e controllo, almeno in questa fase preliminare dello sviluppo della tecnologia, sono assolutamente da evitare. L'obiettivo è quello di progettare, realizzare e testare un impianto ibrido che, pur essendo il più semplice possibile, riesca a garantire comunque gli elevati rendimenti promessi dalla tecnologia dei cicli ibridi con celle a combustibile. In questo modo sarà possibile contenere gli elevatissimi costi di investimento di tali impianti e quindi consentirne una futura commercializzazione.

In questo senso la tecnica che meglio si presta allo scopo è quella della nota ottimizzazione termoeconomica, in cui tramite un codice di simulazione viene costruita la funzione obiettivo che sarà quindi passata ad un algoritmo di ottimizzazione che sarà in grado di trovare il set di variabili di progetto cui

competere il minimo valore della funzione obiettivo. Tale funzione può essere di diversi tipi e può considerare uno o più effetti (tipicamente costo di esercizio e di investimento dell'impianto, efficienza dell'impianto, impatto ambientale dell'impianto, etc.). In questo lavoro di tesi si è scelto come funzione obiettivo il costo complessivo dell'impianto durante tutta la sua vita utile (somma dei costi di ammortamento e di esercizio ed eventuali risparmi); l'algoritmo di ottimizzazione (in questo caso un algoritmo Genetico, come verrà meglio descritto nell'ultimo capitolo) sarà in grado di trovare il set di variabili tali da rendere minimo il suddetto costo.

Una siffatta procedure pur essendo estremamente semplice nella sua logica prevede uno sforzo notevole nella sua implementazione in quanto, prima di arrivare all'ottimizzazione vera e propria, è necessario passare per alcuni step intermedi, di difficile ed onerosa implementazione, ovvero:

- scelta del layout di impianto
- scelta delle caratteristiche fisiche e geometriche di tutti i componenti di cui l'impianto è costituito
- sviluppo ed implementazione di modelli di simulazione dei componenti e quindi dell'impianto, in grado di fornire tutte le prestazioni dell'impianto al variare del set delle variabili di progetto;
- sviluppo ed implementazione di modelli di costo, capaci di stimare il costo di investimento di tutti i componenti di cui l'impianto è costituito al variare del set delle variabili di progetto;
- implementazione dell'algoritmo di ottimizzazione
- analisi dei risultati dell'ottimizzazione

4.2. IL PROCESSO DI SELEZIONE DEL LAYOUT DI IMPIANTO

4.2.1. SCELTA DELLA TIPOLOGIA DI IMPIANTO

In questo studio si focalizza l'attenzione verso gli impianti destinati ad avere un ruolo chiave nella produzione distribuita del futuro. In questa fase, infatti, appare

premature progettare e studiare impianti di potenza stazionaria propriamente detti in quanto le loro tipiche taglie sono incompatibili con l'attuale stato dell'arte delle celle a combustibile.

Dal punto di vista strettamente teorico è possibile creare una cella a combustibile di taglia grande quanto si vuole, accoppiando fra loro un numero sufficientemente elevato di celle di dimensioni minori. Tuttavia, nella pratica, gli impianti reali difficilmente superano la taglia del MW, in quanto esistono numerose problematiche legati ai costi ed al manifolding di tali impianti.

Bisogna considerare, infatti, che gli impianti ibridi attualmente in fase di sviluppo sono esclusivamente dei “*proof of concept*”, ovvero dei test per verificarne la funzionalità. Tali impianti, quindi, hanno dei costi elevatissimi, talmente alti che vengono progettati per la taglia minima compatibilmente con le dimensioni dei componenti tradizionali (turbine, compressori, etc.). Evidentemente, solo nel momento in cui saranno state testate e verificate la funzionalità e l'affidabilità di tali impianti, sarà possibile pensare alla progettazione ed allo sviluppo di impianti della taglia tipica degli attuali impianti tradizionali per conversione termoelettrica.

Inoltre, bisogna anche considerare che uno degli obiettivi principali della ricerca delle case costruttrici è quello di ridurre il costo delle celle e dei relativi impianti ibridi, in modo da consentirne la seppur graduale penetrazione nel mercato dei sistemi di conversione energetica. Tale obiettivo può essere perseguito fondamentalmente progettando impianti che consentano di ottenere il miglior compromesso fra semplicità (e quindi costi d'investimento) ed efficienza.

In questo senso, il ciclo ibrido Brayton è quello che meglio si presta alle due summenzionate esigenze, in quanto:

- presenta efficienze comunque molto elevate con conseguente riduzione dell'impatto ambientale;
- è possibile costruire impianti anche di taglie relativamente piccole (dell'ordine di alcune centinaia di kW), utilizzando la tecnologia emergente delle microturbine a gas;
- esso è costituito da un numero molto ridotto di componenti, rispetto ad altre tipologie di ciclo;

- esso è estremamente compatto, adatto quindi per la produzione distribuita sul territorio di energia elettrica.

Scelto il ciclo Brayton, bisogna quindi determinare quale cella a combustibile meglio si adatta alle esigenze imposte dalle sue caratteristiche termodinamiche. È noto che il ciclo a gas presenta efficienze tanto più elevate quanto maggiore è la temperatura di ingresso in turbina (ovvero la temperatura massima del ciclo). È necessario quindi selezionare la cella a combustibile che metta a disposizione il livello di temperatura più elevato possibile. Anche in questo caso la scelta è immediata: la cella ad ossidi solidi. È ovvio che un ciclo ibrido a gas basato sulla tecnologia delle MCFC risulta estremamente limitato nel rendimento dalle temperature relativamente basse disponibili all'uscita della cella.

Una volta che si è stabilito di utilizzare un ciclo ibrido SOFC-GT bisogna determinarne almeno le caratteristiche generali, per poi andarne a definirne nei dettagli il layout. Le possibili scelte sono:

1. ciclo aperto o chiuso
2. utilizzo dei gas di scarico della SOFC direttamente in turbina oppure in uno scambiatore di calore intermedio
3. reforming interno oppure esterno
4. utilizzo di un HRSG oppure del ricircolo anodico per la produzione di vapore necessaria al processo di steam reforming.

Anche in questo caso la selezione, almeno qualitativa, della tipologia impiantistica è guidata dalle due esigenze di ridurre i costi dell'impianto ed aumentarne l'efficienza. Un approccio formalmente più corretto sarebbe quello di introdurre all'interno della procedura di ottimizzazione, delle variabili di tipo logico indicanti la specifica scelta progettuale. Ad esempio, il valore 1 (VERO) di una variabile di questo tipo, potrebbe indicare un impianto con reforming interno, il valore 0 (FALSO), indicherebbe invece il caso di reforming esterno. Una tale procedura richiede, però, lo sviluppo di codici di calcolo per ognuna delle possibili configurazioni progettuali aggravando in maniera inaccettabile lo sviluppo della procedura di ottimizzazione. Per questo motivo, si è preferito procedere alla

selezione dell'impianto facendosi guidare da considerazione solamente di tipo qualitativo, rinunciando quindi ad affermare che la scelta effettuata sia quella "termo-economicamente" più conveniente. In tal senso, è possibile dare una risposta ai quesiti precedenti così come segue:

1. la scelta di un ciclo chiuso comporterebbe l'utilizzo di uno scambiatore di calore gas-gas che, come noto, ha dimensioni e quindi costi notevoli. Si noti che un ciclo a gas chiuso, pur comportando maggiori costi di investimento, è potenzialmente in grado di raggiungere efficienze più elevate rispetto al corrispondente ciclo aperto. Infatti, è comunque possibile pensare ad un impianto ibrido SOFC-GT in cui la SOFC, funzionante a pressione atmosferica, fornisca l'energia termica necessaria alla fase di riscaldamento di un ciclo Brayton chiuso, che quindi potrebbe utilizzare fluidi più adatti all'applicazione (ad esempio l'elio). Una tale scelta comporterebbe però l'utilizzo di ben due scambiatori di calore gas-gas (SOFC-ciclo Brayton e ciclo Brayton-ambiente esterno), contro le esigenze di semplicità e riduzione dei costi di cui si è detto in precedenza. La scelta obbligata è quindi quella di un ciclo aperto
2. La scelta di cui al punto precedente influenza direttamente anche l'accoppiamento fra cella SOFC e ciclo Brayton. Infatti, utilizzando la SOFC nella posizione in cui è tradizionalmente posta la camera di combustione di un ciclo Brayton aperto, si hanno numerosi vantaggi, quali: si risparmia l'utilizzo di un costoso ed ingombrante scambiatore gas-gas; la cella a combustibile viene fatta funzionare a pressione maggiore di quella atmosferica con evidente incremento del rendimento (cfr. 1.10).
3. Le celle SOFC hanno temperature di esercizio molto elevate (prossime ai 1000°C). Tali valori sono sufficientemente alti da consentire di realizzare il processo di reforming all'interno della cella semplicemente rivestendo il comparto anodico della cella con un materiale che abbia azione catalizzante per la suddetta reazione di reforming. Se si considera che l'anodo della cella è composto prevalentemente da Nichel, che è un buon catalizzatore della reazione di reforming, si conclude che è possibile utilizzare la cella senza ulteriori modifiche per realizzare il processo di reforming al suo interno. Tuttavia, un reforming interno "integrale", ovvero dove tutta la conversione avviene

all'interno della cella, è sconsigliabile per alcuni motivi pratici quali: nella prima parte della SOFC non sarebbe ancora disponibile idrogeno, essa quindi funzionerà come semplice reattore di reforming, con inaccettabile aggravio di costi; all'interno del combustibile esiste comunque una frazione seppur ridotta di idrocarburi pesanti che dovranno essere sottoposti al processo di "cracking" esternamente alla cella stessa. In definitiva la soluzione migliore appare quella di utilizzare un reforming interno accoppiato ad un pre-reformer esterno in modo da risolvere i problemi precedentemente menzionati. Il vapore necessario al processo di steam reforming può essere prodotto in tre modi diversi:

- a) utilizzando un'ulteriore aliquota di combustibile in una caldaia per produrre vapore da acqua di rete
- b) utilizzare l'energia termica dei gas in uscita dalla turbina a gas, in un "Heat Recovery Steam Generator", a partire da acqua di rete opportunamente demineralizzata.
- c) Ricircolare il flusso anodico che contiene vapore d'acqua prodotto dalla semi-reazione elettrochimica

4. Ovviamente la soluzione a) è quella energeticamente ed economicamente meno efficiente in quanto comporta un aggravio di consumo di combustibile ed un ulteriore costo per il consumo di acqua demineralizzata. La soluzione b) pur non determinando riduzioni dell'efficienza dell'impianto, comporta costi notevoli per l'HRSG e per il consumo di acqua demineralizzata. Si deve considerare, infatti che l'HRSG è un componente solitamente molto ingombrante e costoso. L'ultima soluzione (c), invece appare come la più efficiente in quanto non comporta alcuno degli oneri relativi alle precedenti soluzioni. È necessario semplicemente prevedere un "sealing" imperfetto all'uscita anodica, in modo da creare il ricircolo. Bisogna comunque considerare che sarà necessario utilizzare una caldaia durante le operazioni di start-up in cui la reazione elettrochimica non è ancora andata a regime e quindi non rende disponibile vapore per la reazione di reforming. Tuttavia, considerando che lo start-up è un evento abbastanza sporadico e che il costo di una caldaia è tipicamente trascurabile rispetto a quello degli altri componenti dell'impianto, si è confidenti nell'affermare che la

soluzione del ricircolo anodico è quella che garantisce le migliori prestazioni tecnico-economiche dell'impianto.

Le considerazioni precedenti hanno portato quindi all'analisi di un ciclo ibrido SOFC-GT aperto con reforming interno e pre-reformer esterno e ricircolo del flusso anodico. Lo schema di impianto è riportato nella Figura 4.1.

4.2.2. L'ESPERIENZA SIEMENS

Sin dal 1982, Siemens Westinghouse ha testato 22 sistemi, basati sulla tecnologia SOFC, con potenze variabili da 0,4 fino a 220 kW. L'applicazione più recente di ciclo ibrido SOFC-GT è relativa all'impianto da 220 kW testato presso il National Fuel Cell Research Center in California. I componenti principali di questo impianto sono:

- stack di celle SOFC, simile a quello proposto per applicazioni a pressione ambiente, ma installato all'interno di un contenitore in pressione;
- microturbina con rigeneratore senza né inter-refrigerazioni del compressore né postcombustione alla turbina.

L'impianto è stato fatto partire nel Maggio 2000: un primo guasto si è avuto dopo appena 154 ore di esercizio, dovuto al fatto che una piccola aliquota di combustibile aveva by-passato lo stack ed aveva reagito per combustione con l'aria all'esterno dello stack; in questo modo la zona dove era installato il comando di potenza dell'impianto, si era surriscaldata causando il fermo di tutto l'impianto. L'impianto è stato fatto ripartire nel Gennaio 2001, funzionando per 514 ore, fino a quando una riduzione di tensione in una delle file di celle dello stack ha causato un secondo arresto. In ogni caso, le prestazioni offerte dall'impianto durante questo periodo di funzionamento sono state tutt'altro che soddisfacenti, attestandosi su valori ben lontani dal target che ci si era prefissi (Tabella 4.1). La differenza fra i valori di efficienza misurati e quelli progettati, può essere giustificata considerando

che una cella SOFC necessita di almeno 1000 ore di funzionamento prima di raggiungere il valore nominale delle proprie prestazioni. Inoltre si è anche visto che la microturbina aveva una taglia troppo elevata rispetto a quelle che erano le reali esigenze dell'impianto e che vi erano dei difetti di fabbricazione in una fila di celle, le quali presentavano una degradazione delle prestazioni decisamente anomala. In sintesi, l'esperienza proveniente dal funzionamento di tale sistema è stata solo in grado di dimostrare la possibilità di integrare una SOFC con una microturbina, ma è ben lontana da costituire anche un primo prototipo per una fase di pre-commercializzazione di tale tecnologia. È necessario infatti intervenire sia sulla turbina che sulla cella al fine di ottimizzarne le prestazioni e soprattutto di migliorarne l'integrazione.

	Valore Obiettivo	Valore misurato
Corrente media (A)	267	234
Tensione media (V)	0.61	0.64
Potenza SOFC (DC) (kW)	187	172
Potenza GT (AC) (kW)	47	22
Potenza impianto (AC) (kW)	220	181
Efficienza elettrica (%)	57	52
Ore di esercizio	3000	667

Tabella 4.1-Valori delle prestazioni previste e misurate dell'impianto ibrido SOFC-GT installato presso il NFCRC in California

Sulla base di queste esperienze Siemens sta ora sviluppando nuovi sistemi ibridi da 1 MW allo scopo di risolvere i problemi legati alla taglia della turbina. Tuttavia, lo sviluppo di questi impianti ibridi sta trovando notevoli difficoltà in quanto risulta estremamente complesso trovare in commercio una turbina adatta alle esigenze imposte dalla SOFC. Verosimilmente, tali problemi saranno risolti quando verrà commissionato lo studio e la progettazione di una turbina progettata ad hoc per questa tipologia di impianti. In questo caso, si otterrà l'ulteriore vantaggio di ridurre i problemi legati alla taglia della turbina ed alla sua integrazione con la SOFC, che tanto hanno penalizzato le prestazioni dell'impianto in California.

4.2.3. LAYOUT DI IMPIANTO: DESCRIZIONE DEI COMPONENTI E PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO

I componenti dell'impianto, i simboli adottati per la loro identificazione, la loro tipologia e destinazione d'uso sono descritti dettagliatamente nella Tabella 4.2. Il principio di funzionamento dell'impianto può essere brevemente sintetizzato come segue:

il combustibile viene prelevato dalle condizioni di temperatura e pressione ambiente (nodo 14) ed inviato al compressore combustibile (FC) che provvede ad incrementarne la pressione (nodo 15) fino al valore richiesto dal funzionamento della cella a combustibile. Ovviamente, all'aumento di pressione corrisponde anche un incremento della temperatura, tanto maggiore quanto minore sarà il rendimento isoentropico del compressore. Questo è mosso da un motore elettrico che preleva un'aliquota (molto piccola, se si considera la modesta portata di combustibile) di energia elettrica prodotta dall'impianto. Il combustibile all'uscita del compressore (nodo 15) viene pre-riscaldato nel HE2 allo scopo di ridurre il gradiente di temperatura all'interno della cella a combustibile. Il combustibile in uscita da HE2 (nodo 1) può essere in parte inviato direttamente al combustore (C) (nodo 23) ed in parte mandato verso il pre-reformer (PR) (nodo 24). Quest'ultimo flusso viene miscelato con una parte del flusso in uscita dall'anodo (nodo 5), allo scopo di creare la miscela combustibile/vapore necessaria a sostenere la reazione di reforming nel PR. All'uscita del Mixer (nodo 25) tale miscela entra nel PR dove subisce almeno in parte il processo di reforming. L'energia termica necessaria a supportare tale reazione all'interno del PR è fornita dal fluido nelle condizioni 26, che quindi uscirà dal mantello del PR a temperatura inferiore (nodo 27). Il fluido in uscita dal PR (nodo 2) è ricco di idrogeno e può partecipare alla reazione elettrochimica e di reforming nella IRSOFC.

Similmente, l'aria, prelevata in condizioni di temperatura e pressione ambiente (nodo 12) viene compressa nell'AC fino alle condizioni 13, successivamente preriscaldata nell'HE1 fino alle condizioni 18. Qui, una parte del flusso può essere direttamente inviata in turbina per controllarne la temperatura (nodo 20); la rimanente parte è inviata allo stack (nodo 22). Qui, essa subisce un'ulteriore pre-

riscaldamento all'interno del tubo di iniezione dell'aria nello stack, schematizzato come uno scambiatore tubo in tubo controcorrente (HEC). All'uscita da HEC (nodo 6) l'aria entra nel comparto catodico della SOFC dove partecipa alla reazione elettrochimica che ha come risultato la produzione di corrente elettrica continua, convertita in alternata dall'inverter. L'aria in uscita dal catodo (nodo 7) ed il flusso residuo dal ricircolo anodico (nodo 4) vengono fatti reagire per combustione nel CB. All'uscita di questo componente (nodo 8) il fluido attraversa il primario di HEC da cui esce nelle condizioni 9. Qui, parte è inviato al mantello esterno del pre-reformer (nodo 26), parte al mixer (nodo 31), che lo miscela col fluido in uscita dal PR (nodo 27). All'uscita dal mixer (nodo 28) viene miscelato col flusso nelle condizioni 20, per uscirne nelle condizioni 21. Qui, entra nella GT dove produce l'energia meccanica necessaria a muovere EG ed AC; all'uscita dalla GT (nodo 10) parte del flusso viene inviato ad HE1 e parte ad HE2. Le rispettive uscite (nodi 11 e 19) costituiscono gli ingressi dei primari dei due scambiatori cogenerativi HE3 e HE4 che incrementano la temperatura di due flussi di acqua liquida da inviare alle utenze termiche dell'impianto.

Il risultato complessivo del funzionamento dell'impianto è:

- produzione di energia elettrica dall'inverter
- produzione di energia elettrica dal generatore elettrico
- produzione di energia termica da HE3 ed HE4

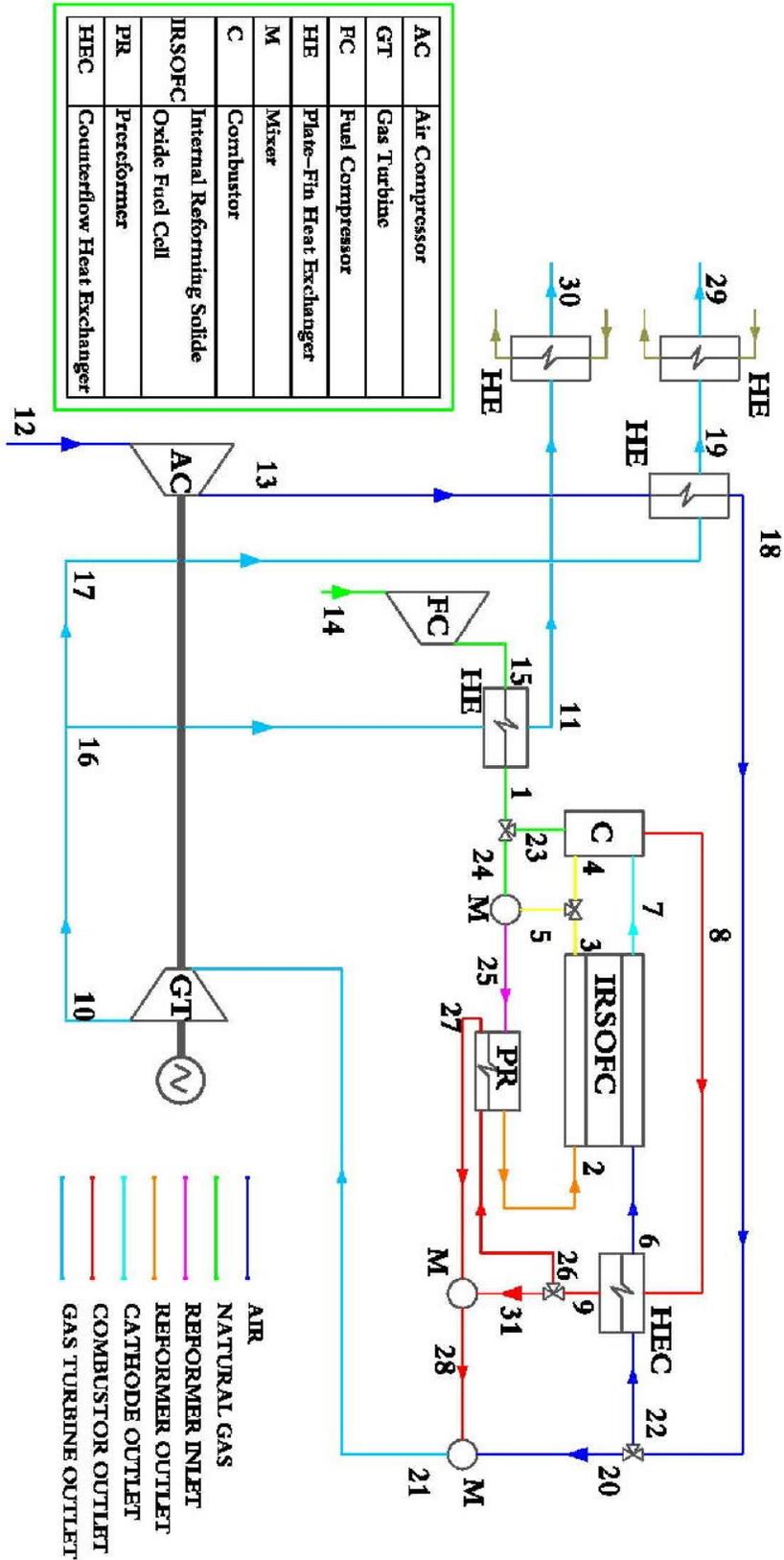


Figura 4.1-Layout dell'impianto SOFC-GT selezionata

<i>simbolo</i>	<i>tipologia componente</i>	<i>descrizione</i>
HE1	Scambiatore di calore a piastre alettate	Utilizza il contenuto energetico del gas in uscita dalla turbina (circuito primario) per preriscaldare l'aria in ingresso alla cella (circuito secondario)
HE2	Scambiatore di calore a piastre alettate	Utilizza il contenuto energetico del gas in uscita dalla turbina (circuito primario) per preriscaldare il combustibile in ingresso alla cella(circuito secondario)
HE3	Scambiatore di calore a piastre alettate	Utilizza il contenuto energetico del gas in uscita da HE1(nel circuito primario) per riscaldare l'acqua (nel circuito secondario) utilizzate per fini cogenerativi
HE4	Scambiatore di calore a piastre alettate	Utilizza il contenuto energetico del gas in uscita da HE2 (nel circuito primario) per riscaldare l'acqua (nel circuito secondario) utilizzate per fini cogenerativi
HEC	Scambiatore di calore tubo in tubo controcorrente	Utilizza il contenuto energetico del gas in uscita dal combustore (nel circuito primario) per preriscaldare ulteriormente l'aria in ingresso (nel circuito secondario) nel tubo SOFC
PR	Pre-reformer costituito da tubi, riempito di catalizzatore, posizionati in un mantello nel quale scorre in controcorrente il gas in uscita dal combustore	Realizza le reazioni di shift e di steam reforming per la conversione di una frazione del combustibile in idrogeno; l'energia termica viene trasferita dai gas caldi provenienti da HEC al fluido reagente mediante scambio termico in tubi coassiali in controcorrente
IRSOFC	Cella a combustibile ad ossidi solidi con reforming interno	Completa le reazioni di shift e di steam reforming per la conversione del combustibile in idrogeno;realizza la reazione elettrochimica per la conversione dell'energia chimica del combustibile in energia elettrica
GT	Turbina a Gas di tipo radiale	Mediante l'espansione dei gas in uscita dal combustore consente di produrre energia meccanica, utilizzata per azionare AC (calettato sullo stesso albero) ed il generatore elettrico EG

Tabella 4.2- Componenti dell'impianto: descrizione (continua)

FC	Compressore del combustibile di tipo centrifugo	Porta il combustibile dalla pressione di consegna (supposta pari a quella ambiente) fino alla pressione di esercizio della cella
AC	Compressore dell'aria di tipo centrifugo	Porta l'aria dalla pressione ambiente fino alla pressione di esercizio della cella
CB	Combustore Catalitico	Realizza la reazione di combustione fra l'aria in eccesso in uscita dal comparto catodico ed i combustibili non utilizzati (CO,H ₂ ,CH ₄) in uscita dall'anodo della IRSOFC
EG	Generatore elettrico	Realizza la conversione dell'energia meccanica prodotta dal gruppo AC/GT in energia elettrica (in corrente alternata)
INV	Inverter	Realizza la conversione della corrente continua prodotta dalla IRSOFC in corrente alternata. È utilizzato anche come sistema di condizionamento del segnale elettrico prodotto dalla cella
M	Mixer	Miscela flussi diversi
VB	Valvola di bypass	Separa un flusso in due aliquote

Tabella 4.2-Componenti dell'impianto: descrizione

4.3. IPOTESI E ASSUNZIONI UTILIZZATE NEL MODELLO DI SIMULAZIONE

L'obiettivo principale del presente lavoro di tesi è quello di ricercare la combinazione dei parametri di progetto alla quale corrisponda il minimo valore della funzione obiettivo fissata. Per realizzare la procedura di ottimizzazione è stato preventivamente necessario sviluppare e costruire un apposito modello di simulazione dell'impianto, in mancanza di un qualsiasi software commerciale che fosse in grado di simulare in maniera affidabile il funzionamento di un siffatto ciclo ibrido. Tale modello è basato su un'accurata indagine bibliografica, intrapresa allo scopo di comprendere i fenomeni fisici e chimici che sono alla base del funzionamento dell'impianto e di valutare il migliore modo per modellare tali fenomeni.

È ovvio che maggiore è il grado di dettaglio del modello, maggiore sarà la difficoltà di una sua implementazione e maggiore sarà il tempo di calcolo. Per questo motivo, è stato necessario operare un compromesso fra l'esigenza di accuratezza di calcolo e quella di avere un codice di simulazione che potesse

fornire la soluzione matematica del funzionamento dell'impianto in un tempo accettabile. Tale tempo di calcolo deve essere particolarmente breve in quanto la procedura di ottimizzazione necessita ripetere la simulazione dell'impianto per un numero enorme di combinazioni delle variabili di progetto. Per questo motivo, la scelta che è apparsa obbligata è stata quella dell'implementazione di un modello del tipo 0-dimensionale, basato su bilanci di energia, massa, carica e moli su ogni componente dell'impianto. Ovviamente, un siffatto approccio comporta anche delle semplificazioni (e quindi delle in accuratezze nel calcolo), dovute principalmente al fatto che sovente le proprietà e le equazioni sono state mediate all'interno del componente stesso, nell'impossibilità di determinarne l'andamento dei profili lungo i componenti stessi. Tale scelta è in accordo con l'approccio scelto dalla gran parte degli studiosi, impegnati nell'analisi di tali impianti, che già da anni hanno relegato i complessi ed onerosi modelli 3-D transitori ad applicazioni meramente locali, per valutare le prestazioni degli impianti tramite i più snelli modelli 0-dimensionali.

Inoltre, nella simulazione di alcuni fenomeni, soprattutto di tipo elettrochimico, si è spesso preferito utilizzare un approccio di tipo semi-empirico piuttosto che utilizzare la forma rigorosa dell'equazione che regge il fenomeno. Infatti, il primo approccio è in grado di garantire la stessa accuratezza nel calcolo ma con tempi di esecuzione notevolmente inferiori. Bisogna tuttavia notare che per alcuni componenti dell'impianto, specialmente PR ed IRSOFC, con l'approccio 0-D si perdono alcune informazioni importanti per la comprensione fisica dei fenomeni, ma non significative ai fini della precisione del calcolo richiesta dalla procedura di ottimizzazione. Perciò, per i suddetti componenti, sono stati sviluppati modelli 1-D stazionari allo scopo di prevedere il profilo delle grandezze chimico-fisiche al loro interno. Tuttavia, una loro implementazione all'interno della procedura di ottimizzazione si è dimostrata impossibile in quanto avrebbe dilatato i tempi di calcolo in maniera inaccettabile.

Di seguito verranno quindi analizzati tutti i componenti di cui l'impianto è costituito ed i fenomeni che sono alla base del suo funzionamento. Per ognuno di essi saranno proposti i modelli rigorosi e le eventuali semplificazioni adottate per la loro implementazione all'interno della procedura di ottimizzazione.

Tutte le analisi successivamente riportate si basano sulle seguenti assunzioni del tutto generali:

- Flusso monodimensionale
- Regime stazionario
- Equilibrio termodinamico
- Assenza di perdita di fluido da parte dei componenti
- Perdite di energia termica verso l'ambiente trascurabili
- Trascurabilità dei termini cinetici e gravitazionali nelle equazioni di bilancio di energia e energia

Le ulteriori ipotesi eventualmente necessarie alla simulazione dei singoli componenti verranno richiamate all'interno dei rispettivi paragrafi.

4.4. PROPRIETÀ TERMOFISICHE

L'impianto ibrido in esame è alimentato con due flussi: da un lato il combustibile e dall'altro l'aria.

Per quanto riguarda il combustibile, in questo studio si è assunto di utilizzare il gas naturale; in realtà è noto che le celle SOFC possono essere alimentate da una vasta gamma di combustibili quali metano, idrogeno, gas naturale, propano, butano, syngas, biogas etc. Tuttavia, fra questi, il gas naturale appare sicuramente come il candidato più favorito in virtù del suo elevatissimo contenuto in metano, della capillare distribuzione sul territorio della rete di trasporto e del suo costo. Bisogna comunque sottolineare che la dicitura gas naturale non identifica in maniera univoca la composizione del combustibile; è noto infatti che la composizione del gas naturale varia in funzione di moltissimi parametri quali: luogo di provenienza, condizioni ambientali, sistema di trasporto, etc. Pertanto, in questo studio si è assunto di utilizzare la tipica composizione del gas naturale estratto in Italia. Ovviamente tale combustibile avrà composizione tipicamente diversa rispetto a quella registrabile in un qualsiasi punto di consegna italiano in quanto la gran parte del gas naturale utilizzato in Italia viene importato dall'estero.

Dalla lettura della Tabella 4.3 emerge palesemente come la percentuale di metano presente nel gas naturale italiano sia elevatissima; in particolare si nota anche che la somma di tutti gli altri idrocarburi non supera lo 0,035%; tale valore consente di assumere che il metano sia l'unico idrocarburo contenuto nel gas naturale. Si noti che se si fossero considerate anche gli altri idrocarburi, il modello di calcolo si complicherebbe enormemente: questi idrocarburi, infatti, prendono parte alle reazioni chimiche nella SOFC e nel PR, rendendo necessaria l'implementazione delle relative cinetiche chimiche.

In definitiva, si assume che il combustibile sia costituito unicamente da N_2 , CO_2 e CH_4 , secondo le proporzioni suggerite dalla Tabella 4.3

sostanza	percentuale
CH_4	99,728
Etano	0,0006
Propano	0,0148
Isobutano	0,007
Butano	0,0019
Isopentano	0,0022
Pentano	0,00001
Esani	0,0078
N_2	0,207
CO_2	0,0311

Tabella 4.3 Composizione tipica del gas naturale italiano (10^2 mol/mol)

In teoria le celle SOFC potrebbero essere alimentate al comparto catodico con O_2 puro con notevoli vantaggi in termini di prestazioni. Tuttavia O_2 puro non è disponibile in natura e può essere ricavato solo con processi molto costosi; ne deriva l'ovvia scelta di utilizzare l'aria come ossidante, la quale si assume essere costituita dal 21% in O_2 e 79% in N_2 , trascurando il contenuto in H_2O , Argon, H_2 , He, etc.

Il principio di funzionamento dell'impianto ibrido SOFC-GT si fonda su alcune importanti reazioni chimiche ed elettrochimiche (reazioni di pre-reforming, reforming ed ossidazione elettrochimica) che ovviamente comportano una variazione della composizione chimica rispetto ai flussi in ingresso all'impianto stesso. Analizzando le suddette reazioni si conclude che, a partire da N_2 , O_2 e CH_4 in ingresso

all'impianto sono possibili le conversioni in altre sostanze quali CO, CO₂, H₂ ed H₂O. In generale, quindi si può considerare qualsiasi nodo dell'impianto come una miscela di sette diverse sostanze: H₂O, CO, H₂, O₂, N₂, CO₂ e CH₄. Ovvero, detto x il vettore delle frazioni molari, risulta:

$$x = \begin{pmatrix} x_{H_2O} & x_{CO} & x_{H_2} & x_{O_2} & x_{N_2} & x_{CO_2} & x_{CH_4} \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

La simulazione dell'impianto, basata su bilanci di I e II legge della termodinamica, si fonda sulla scelta del modello per il calcolo delle proprietà delle sostanze. Si può facilmente verificare che, fatta eccezione per l' H₂O, le temperature critiche delle sostanze precedentemente elencate sono ben al disotto della temperatura ambiente, ne deriva quindi che esse siano nella fase gassosa.

sostanza	P _{critica} (bar)	T _{critica} (K)
H ₂ O	220,55	647,1
CO	34,99	132,9
H ₂	13,13	33,19
O ₂	50,43	154,6
N ₂	34	126,2
CO ₂	73,83	304,2
CH ₄	45,99	190,6

Tabella 4.4-Pressioni e temperature critiche

Il modello più rigoroso da adottare dovrebbe tenere in considerazione il comportamento di gas reale, in quanto le condizioni di idealità non sono sempre verificate, tuttavia l'implementazione di tale modello sarebbe estremamente onerosa senza tra l'altro aggiungere particolare precisione al calcolo. Si assumerà quindi per i gas il comportamento ideale e si riterrà quindi valida la legge di Dalton, ovvero:

$$p = \sum_i p_i \quad (4.2)$$

$$p_i = p \times x_i \quad (4.3)$$

Si ricorda che affinché un gas possa essere considerato a comportamento ideale deve verificarsi almeno una delle seguenti condizioni:

$$p = \frac{p}{p_{crit}} < 0,050 \quad (4.4)$$

$$Q = \frac{T}{T_{crit}} > 15,0 \quad (4.5)$$

$$p < 0,20 \quad 2 < Q < 3 \quad (4.6)$$

Dall'analisi della Figura 4.2 e della Figura 4.3 emerge che solo per alcuni dei sei gas in esame è possibile adottare il comportamento ideale:

- CO mostra comportamento ideale per pressioni parziali inferiore ad 1,8 bar; circostanza questa che si verifica frequentemente in tutti i nodi dell'impianto;
- H₂ ha comportamento ideale in quanto la sua temperatura ridotta supera il valore 15,0 in tutte le condizioni operative dell'impianto;
- O₂, N₂ e CH₄ si discostano dal comportamento ideale in quasi tutti i nodi dell'impianto ed in quasi tutte le sue condizioni operative in quanto non vengono verificate le condizioni (4.4), (4.5) oppure (4.6).

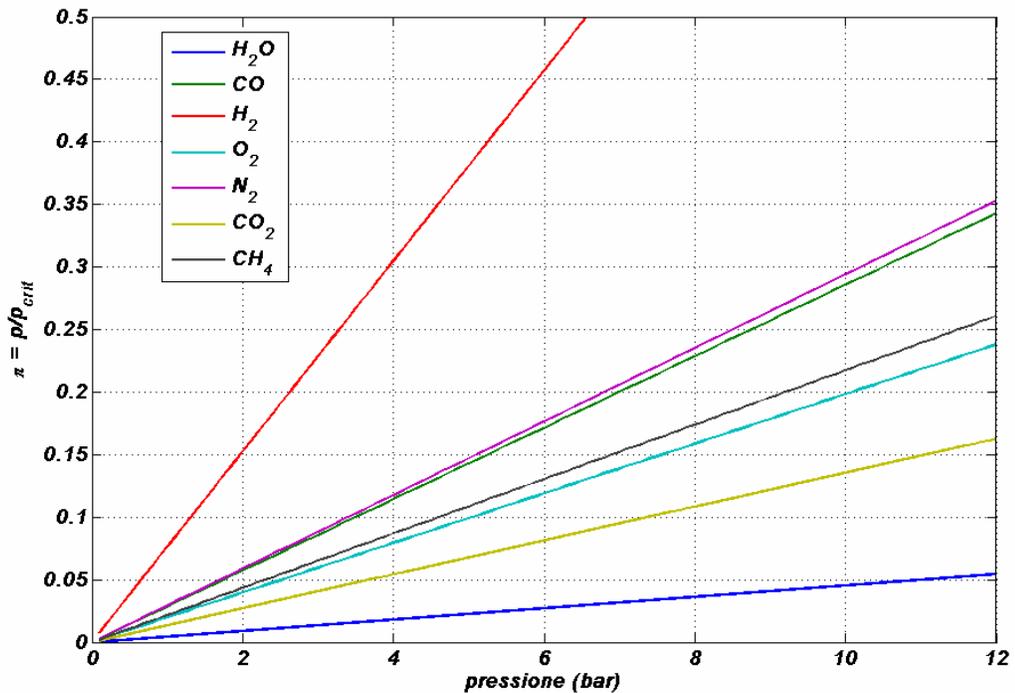


Figura 4.2-Pressioni ridotte

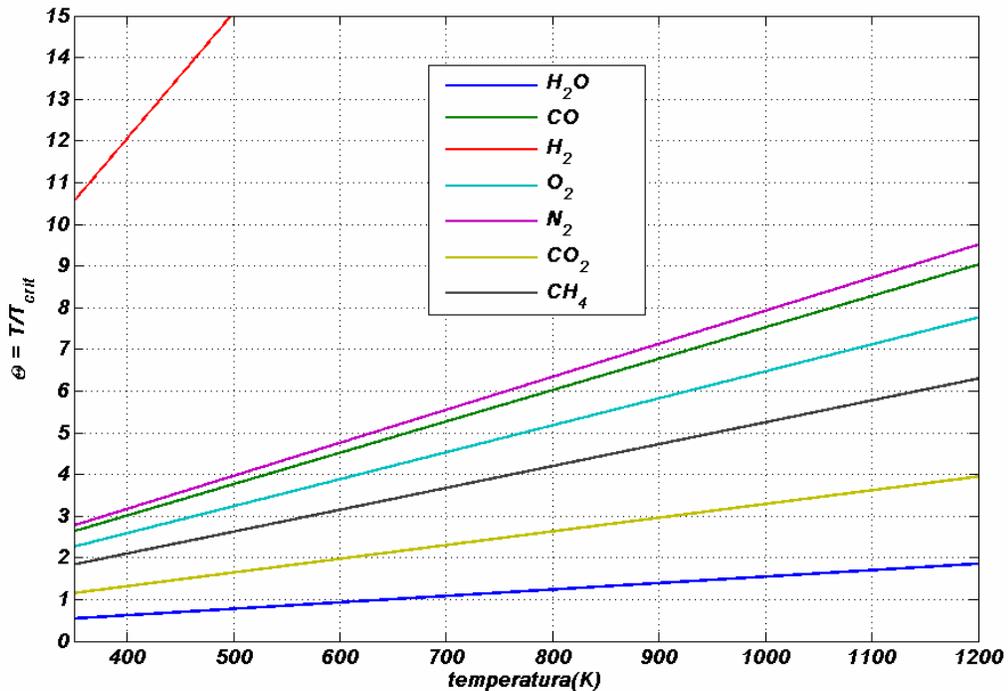


Figura 4.3-temperature ridotte

È possibile verificare che assumere il comportamento ideale della miscela comporta un errore nel calcolo delle sue proprietà che è sempre inferiore al 2%.

Si ricorda però che l'acqua, nella gran parte dei nodi dell'impianto, si trova ad una temperatura inferiore della propria temperatura critica, pertanto a rigore andrebbe applicato il modello di vapore surriscaldato. Proprio per questo motivo è stato sviluppato un modello per valutare le proprietà dell'acqua nel caso in cui questa si trovi nella condizione di vapore surriscaldato, vapore saturo o liquido sottoraffreddato, tale modello è ricavato basandosi sia sulle equazioni del IAPWS-IF97 e sui dati tabellati relativi al caso del vapore saturo, implementando apposite procedure di interpolazione. Il risultato è un modello di calcolo in grado di valutare le proprietà dell'acqua, in termini di pressione, temperatura, entropia, entalpia, energia interna e volume specifico in un range molto ampio di temperatura e pressione (50–2000°C e 0,1–400 bar).

Nel codice di calcolo utilizzato nel modello di simulazione tutte le proprietà specifiche dell'acqua sono valutate tramite la summenzionata procedura di calcolo. Tuttavia, bisogna anche valutare che se si fosse adottato in maniera semplificata il modello di gas ideale per l'acqua, l'errore non sarebbe stato rilevante, così come

è evidente dalla Figura 4.4. Ovviamente il modello di vapore surriscaldato tende ad avvicinarsi a quello di gas ideale all'aumentare della temperatura ed al ridursi della pressione.

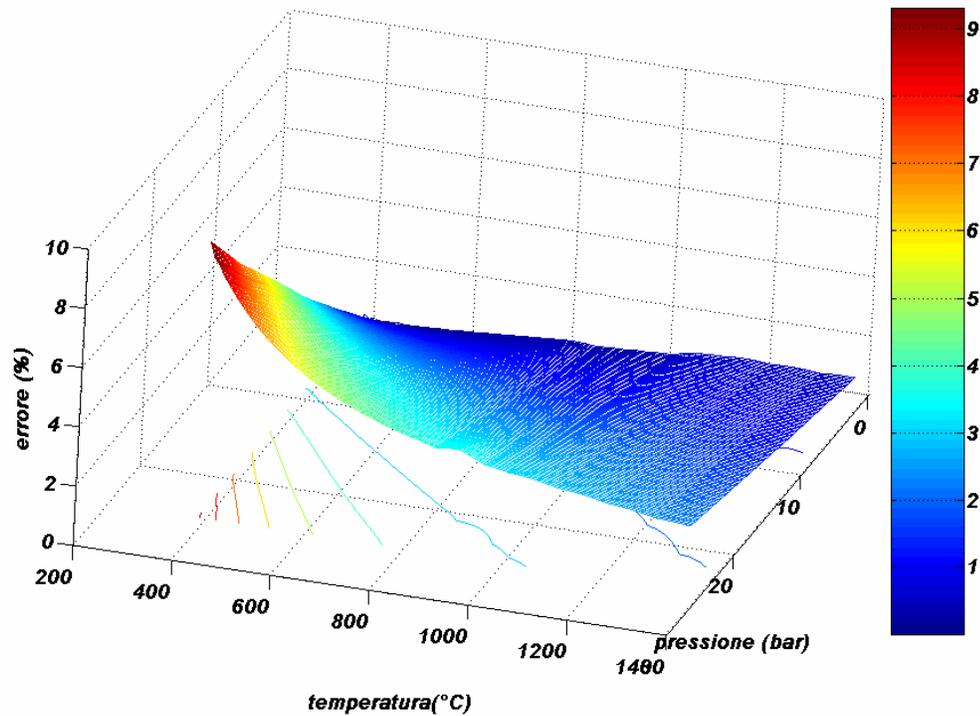


Figura 4.4-errore nell'utilizzo del modello di gas ideal per l'acqua

In definitiva, utilizzando la proprietà additiva è possibile calcolare entalpia, entropia, energia interna, volume specifico ed exergia fisica specifica della miscela utilizzando le seguenti equazioni, rispettivamente:

$$h = \sum_{i=1}^7 h_i \quad (4.7)$$

$$s = \sum_{i=1}^7 s_i \quad (4.8)$$

$$u = \sum_{i=1}^7 u_i \quad (4.9)$$

$$v = \sum_{i=1}^7 v_i \quad (4.10)$$

$$ex_{ph} = \sum_{i=1}^7 ex_{ph,i} \quad (4.11)$$

Nelle sommatorie di cui alle precedenti equazioni, il termine cui compete il pedice 1 (H₂O), viene valutato mediante il modello precedentemente descritto. Per

le altre specie, il cui comportamento può essere ritenuto ideale, l'entalpia è funzione della sola temperatura. La sua espressione è di solito semplificata facendo l'ipotesi di ritenere costante il calore specifico; tuttavia in questa sede il modello di gas ideale con calori specifici costanti è apparso eccessivamente semplificato; si è proceduto pertanto all'implementazione delle funzioni che esprimessero la dipendenza del calore specifico dalla temperatura. Di solito tali funzioni sono del tipo polinomiale, del tipo:

$$c_p = \sum_{k=0}^N A_k T^k \quad (4.12)$$

In cui si è soliti utilizzare un valore di N pari a 3. Tuttavia, siffatte espressioni presentano un campo di validità, in termini di temperatura, troppo ristretto rispetto all'effettivo range di temperatura riscontrabile in impianti ibridi SOFC-GT; pertanto si è preferito utilizzare un'espressione del tipo riportato nella (4.13) che, nel caso in esame è rigorosamente valida almeno fino a 1500 K.

$$c_{p,i} = \frac{R_o}{M_i} (A + BT + CT^2 + DT^{-2}) \quad (4.13)$$

In cui:

R_o è la costante universale dei gas;

M_i è la massa molecolare della specie i;

T è la temperatura in scala Kelvin;

A, B, C e D sono coefficienti, funzione della sostanza forniti dalla Tabella 4.5

sostanza	A _i	B _i (K ⁻¹)	C _i (K ⁻²)	D _i (K ²)
H ₂ O	3,47	1,450E-03	0	1,210E+03
CO	3,376	5,570E-04	0	-3,100E+03
H ₂	3,3249	4,220E-04	0	8,300E+03
O ₂	3,639	5,060E-04	0	-2,270E+04
N ₂	3,28	5,930E-04	0	4,000E+03
CO ₂	5,457	1,045E-03	0	-1,157E+05
CH ₄	1,702	9,081E-03	-2,164E-06	0

Tabella 4.5- Coefficienti A, B, C e D per diverse sostanze

L'applicazione del modello di cui all'eq. (4.13), consente altresì di esplicitare in maniera estremamente agevole il calcolo della variazione dell'entalpia specifica della i-esima sostanza:

$$h_i = \int_{T_0}^{T_i} c_{pi} dT = \frac{R_o}{M_i} \left[A_i (T_i - T_0) + \frac{B_i}{2} (T_i^2 - T_0^2) + \frac{C_i}{3} (T_i^3 - T_0^3) - D_i (T_i^{-1} - T_0^{-1}) \right] \quad (4.14)$$

In maniera del tutto analoga è possibile calcolare l'entropia dell'i-esimo componente:

$$s_i = \int_{T_0}^{T_i} \frac{c_{pi}}{T} dT - \int_{p_0}^{p_i} \frac{R_i}{p} dp = \frac{R_o}{M_i} \left[A_i \ln \frac{T_i}{T_0} + B_i (T_i - T_0) + \frac{C_i}{2} (T_i^2 - T_0^2) - 2D_i (T_i^{-2} - T_0^{-2}) \right] - R_i \ln \frac{p_i}{p_0} \quad (4.15)$$

Per ogni sostanza, lo stato di riferimento è fissato a $T_0=273.15$ K e $p_0=1,00$ bar.

Il codice di simulazione dell'impianto ibrido SOFC/GT è altresì anche in grado di valutarne le prestazioni dal punto di vista exergetico, anche se non strettamente necessario ai fini della procedura di ottimizzazione. L'analisi exergetica sarà principalmente utilizzata per avere una visione chiara e veloce dell'entità delle irreversibilità e della loro localizzazione all'interno dei componenti di cui l'impianto è costituito. Pertanto, oltre alla valutazione delle tradizionali proprietà termodinamiche risulta anche necessario valutare l'exergia, che come è noto è composta da due aliquote: l'exergia fisica e l'exergia chimica. La prima esprime è legata ai gradienti di pressione e temperatura, la seconda alla composizione chimica della miscela.

$$ex = ex_{ph} + ex_{ch} \quad (4.16)$$

L'exergia fisica è definita come la massima quantità di lavoro ottenibile quando un flusso di sostanza viene portato dal suo stato iniziale allo stato dell'ambiente attraverso processi fisici che includono al più un'interazione termica con l'ambiente. In base a tale definizione possiamo scrivere:

$$ex_{ph,i} = (h_i - h_a) - T_a(s_i - s_a) \quad (4.17)$$

In cui h_i ed h_a sono le entalpie specifiche della i-esima sostanza calcolate rispettivamente in (t_i, p_i) e (t_a, p_a) . Analogamente vengono definite s_i ed s_a . Le condizioni ambientali sono fissate a $T_a=298,15$ K e $p_a=1,00$ bar.

L'exergia chimica è definita come la massima quantità di lavoro ottenibile quando la sostanza viene portata dalle condizioni ambientali allo stato morto tramite processi che implicino scambi di calore e materia solo con l'ambiente. Lo stato di

riferimento per il calcolo dell'exergia chimica è fissato alle condizioni di temperatura, pressione e composizione tipiche dell'aria atmosferica. In questo modo l'exergia chimica specifica delle singole sostanze può essere calcolata con la seguente formula:

$$ex_{ch,a} = RT_a \ln \frac{p_a}{p_{0,a}} \quad (4.18)$$

L'exergia chimica di una qualsiasi sostanza può essere calcolata creando dei processi chimici reversibili virtuali che coinvolgano le sostanze contenute nell'aria ambiente e la sostanza stessa. Nel caso il flusso sia costituito da più sostanze l'exergia chimica specifica molare complessiva può essere calcolata come segue:

$$ex_{ch} = \sum_{i=1}^7 x_i ex_{ch,i}^0 + R_0 T_a \ln(x_i) \quad (4.19)$$

Nell'equazione (4.19) compaiono anche i termini $ex_{ch,i}^0$, rappresentativi delle exergie chimiche specifiche molari dei vari componenti in condizioni standard, i cui valori sono riportati in Tabella 4.6.

sostanza	$ex_{ch,i}^0$ (kJ/kmol)
H ₂ O	11710
CO	275430
H ₂	238490
O ₂	3970
N ₂	720
CO ₂	20140
CH ₄	836510

Tabella 4.6-Exergie chimiche specifiche in condizioni standard

Il significato fisico dei valori riportati in Tabella 4.6 è palese: l'exergia chimica rappresenta il potenziale di una sostanza di conversione in energia meccanica tramite processi di tipo chimico; evidentemente essa non dipende dalla temperatura ma solo dalla composizione chimica e quindi dalle pressioni parziali; tale parametro è strettamente legato al PCI (potere calorifico inferiore): ovviamente i combustibili avranno exergie chimiche di ordini di grandezza superiori rispetto a sostanze praticamente inerti quali ossigeno ed azoto. In conclusione si può dire che l'exergia specifica molare chimica di una miscela è nulla quando essa ha esattamente la stessa composizione chimica standard dell'ambiente.

In definitiva, le considerazioni precedenti hanno portato allo sviluppo e successiva implementazione di 4 differenti subroutines, in MATLAB, del tipo:

$$h = h(t, p, \mathbf{x}) \quad (4.20)$$

$$s = s(t, p, \mathbf{x}) \quad (4.21)$$

$$\text{ex}_{ph} = \text{ex}_{ph}(t, p, \mathbf{x}, t_a, p_a) \quad (4.22)$$

$$\text{ex}_{ch} = \text{ex}_{ch}(\mathbf{x}) \quad (4.23)$$

Inoltre, in molte circostanze si verifica la necessità di invertire le suddette funzioni; ad esempio la temperatura in uscita dal compressore è calcolata a partire dal valore di entropia, pressione e composizione chimica. Tuttavia le precedenti funzioni non sono invertibili esplicitamente; pertanto le corrispondenti funzioni inverse sono state costruite implementando le apposite procedure iterative di MATLAB e TOMLAB in grado di trovare lo zero di una funzione non lineare. In questo modo è stato possibile costruire potenti, veloci e utilissime subroutines del tipo:

$$t = t(s, p, \mathbf{x}) \quad (4.24)$$

$$t = t(h, p, \mathbf{x}) \quad (4.25)$$

Infine, il calcolo dei coefficienti di scambio termico e dei coefficienti di attrito necessari a risolvere i problemi di scambio termico e di valutazione delle perdite di carico, richiede anche l'implementazione di un codice di calcolo per la viscosità e la conducibilità delle miscele. Anche in questo caso si considera valida l'ipotesi di miscela di gas ideale.

È noto che la conducibilità del fluido risulta essere una funzione della temperatura del fluido stesso. Tale dipendenza funzionale è frequentemente esplicitata tramite equazioni di tipo polinomiale, oppure in forma grafica.

$$\begin{aligned}
 k_{\text{H}_2\text{O}} &= 0.00053 + 4.7093e-5T + 4.955e-8T^2 \\
 k_{\text{CO}} &= 0.00158 + 8.2511e-5T - 1.9081e-8 T^2 \\
 k_{\text{H}_2} &= 0.03951 + 4.5918e-4T - 6.4933e-8 T^2 \\
 k_{\text{O}_2} &= 0.00121 + 8.6157e-5T - 1.3346e-8 T^2 \\
 k_{\text{N}_2} &= 0.00309 + 7.5930e-5T - 1.1014e-8 T^2 \\
 k_{\text{CO}_2} &= -0.012 + 1.0208e-4T - 2.2403e-8 T^2 \\
 k_{\text{CH}_4} &= -0.00935 + 1.4028e-4T + 3.318e-8 T^2
 \end{aligned}
 \tag{4.26}$$

Analogamente è possibile ritrovare in letteratura delle relazioni che forniscano la dipendenza funzionale della viscosità delle sostanze pure dalla loro temperatura:

$$\begin{aligned}
 m_{\text{H}_2\text{O}} &= -36.826 + 4.29e-1T - 1.62e-5T^2 \\
 m_{\text{CO}} &= 23.811 + 5.3944e-1T - 1.5411e-4T^2 \\
 m_{\text{H}_2} &= 27.758 + 2.12e-1T - 3.28e-5T^2 \\
 m_{\text{O}_2} &= 44.224 + 5.62e-1T - 1.13e-4T^2 \\
 m_{\text{N}_2} &= 42.6064 + 4.75e-1T - 9.88e-5T^2 \\
 m_{\text{CO}_2} &= 11.811 + 4.9818e-1T - 1.0851e-4T^2 \\
 m_{\text{CH}_4} &= 3.844 + 4.0112e-1T - 1.4303e-4T^2
 \end{aligned}
 \tag{4.27}$$

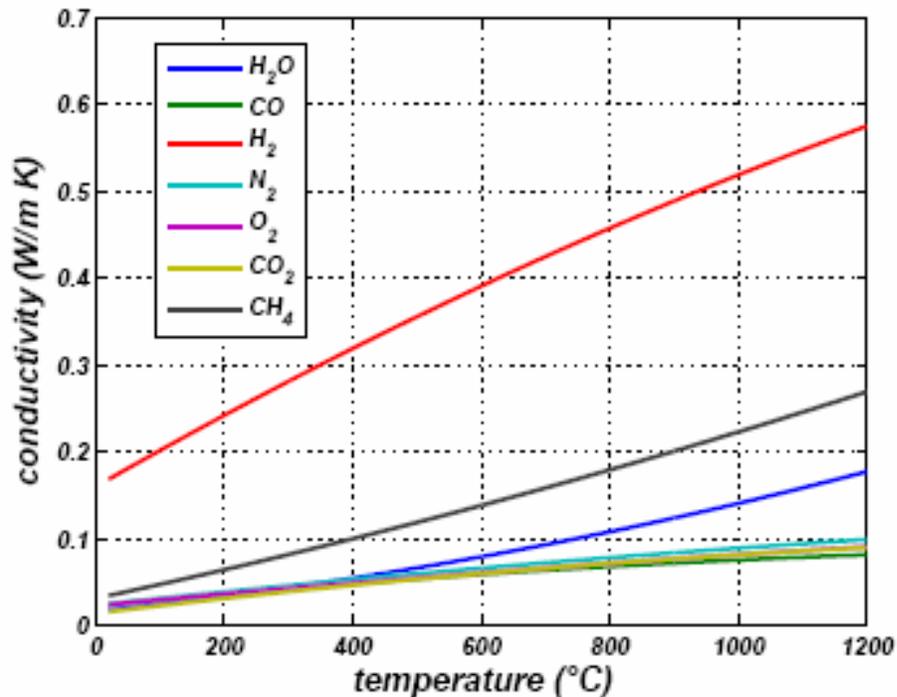


Figura 4.5-conducibilità sostanze pure

4.5. CELLA A COMBUSTIBILE SOFC

Le prestazioni dell'impianto ibrido SOFC-GT sono influenzate in modo sostanziale dalla scelta e dalla progettazione della cella a combustibile. Essa costituisce il componente più delicato cui compete la progettazione più complessa e che mostra palesi difficoltà nell'integrazione con componenti di tipo tradizionale. Pertanto, un'analisi accurata dell'impianto, nonché una sua relativa ottimizzazione termoeconomica, necessita di definire con accuratezza e quindi di modellare tutti i fenomeni chimici, elettrochimici, elettrici e termodinamici che avvengono al suo interno. Risulta altresì indispensabile integrare il modello di simulazione della SOFC all'interno dell'impianto, allo scopo di comprendere le relazioni che sussistono fra le sue prestazioni ed i parametri progettuali ed operativi di tutti gli altri componenti dell'impianto. In particolare, si ricorda che il componente IRSOFC è a sua volta un sottosistema molto complesso costituito da un numero notevole di componenti, componenti quali: cella a combustibile, pre-reformer, valvole di by-pass, mixers, scambiatori di calore ed un combustore. In Figura 4.1, il componente IRSOFC è stato schematizzato "smembrandolo" in componenti più o meno fittizi che ne descrivono il funzionamento. Il componente reale è raffigurato di seguito:

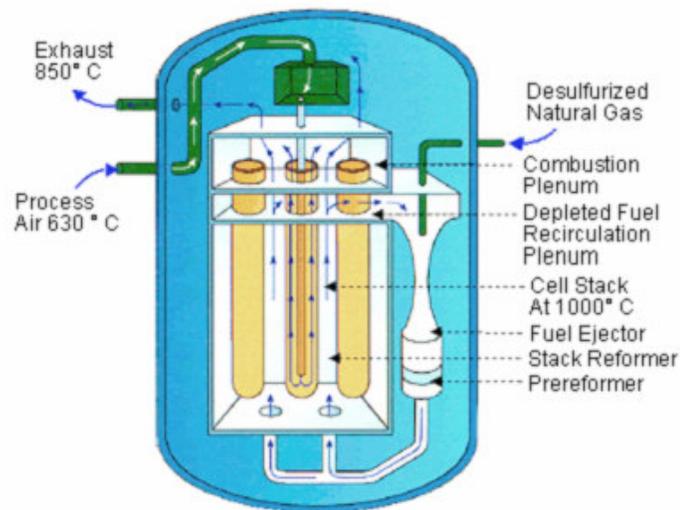


Figura 4.7-IRSOFC

Al fine di simulare il funzionamento di un siffatto sistema esso è stato schematizzato secondo lo schema riportato nella seguente figura (stralciata dalla Figura 4.1):

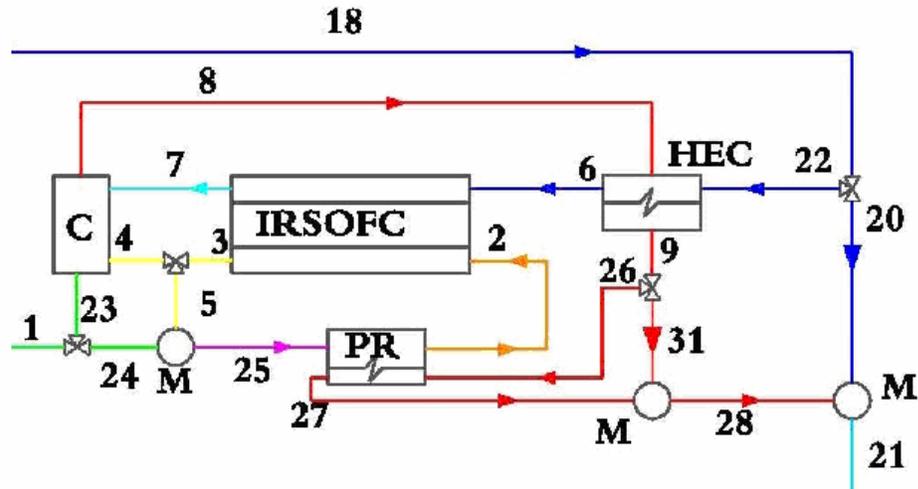


Figura 4.8-Schematizzazione dello stack SOFC

Evidentemente la simulazione di un siffatto componente è estremamente complessa in quanto richiede:

- calcolo delle prestazioni elettrochimiche della cella, ovvero calcolo della tensione reale di cella al variare dei parametri geometrici ed operativi dell'impianto; ovviamente tale calcolo richiede anche la valutazione di tutte le polarizzazioni (ohmiche, attivazione e concentrazione);
- calcolo del grado di reazione delle reazioni di reforming e shift all'interno del prereformer;
- calcolo del grado di reazione delle reazioni di reforming, shift ed elettrochimica all'interno della cella;
- calcolo dello scambio termico nella SOFC
- calcolo dello scambio termico nel Pre-reformer;
- calcolo dello scambio termico nel tubo di iniezione dell'aria (HEC);
- calcolo dei gradi di reazione nel combustore.

Come già accennato in precedenza, la procedura di ottimizzazione si basa su un modello del tipo 0-dimensionale, per problemi legati ai tempi di calcolo. Tuttavia,

nelle seguenti sezioni verranno comunque descritti ed implementati modelli del tipo 1-dimensionali e verranno brevemente descritti i risultati ottenuti utilizzando una siffatta procedura.

4.5.1. Elettrochimica

Il potenziale di cella di una SOFC dipende da un numero considerevole di parametri, quali:

- temperatura di esercizio;
- pressione di esercizio;
- spessori di anodo, catodo, elettrolita ed interconnessioni;
- materiali di cui la cella è composta;
- geometria della cella;
- lunghezza della cella;
- fattore di utilizzazione del combustibile;
- composizione e portata di combustibile;
- composizione e portata d'aria;
- densità di corrente.

Per determinare una dipendenza funzionale fra la tensione di cella e tutti i summenzionati parametri è necessario implementare modelli estremamente accurati per la determinazione delle polarizzazioni della cella. In questa sede, dove è estremamente importante ai fini dell'ottimizzazione trovare una relazione fra le caratteristiche fisico-costruttive e quelle termodinamiche della cella, appare del tutto inopportuno utilizzare i modelli semplificati delle sovratensioni, pur diffusissimi in letteratura, in quanto essi non sono in grado di porre in relazione le prestazioni della cella alle sue caratteristiche fisiche e geometriche.

In definitiva, di seguito si cercherà di esplicitare nel modo più dettagliato possibile la funzione:

$$V = E - h_{act,A} - h_{act,C} - h_W - h_{conc,A} - h_{conc,C} \quad (4.31)$$

In cui:

V	potenziale reale di cella
$h_{act,A}$	polarizzazione per attivazione anodica
$h_{act,C}$	polarizzazione per attivazione catodica
h_W	polarizzazione Ohmica (include l'effetto di anodo, catodo, elettrolita ed interconnessioni)
$h_{conc,A}$	polarizzazione per concentrazione anodica
$h_{conc,C}$	polarizzazione per concentrazione catodica

Dall'equazione (4.31) risulta chiaro che nel caso di celle SOFC è possibile trascurare le perdite per fuel crossover e correnti interne; infatti in questo caso l'elettrolita a matrice ceramica consente un ottimo isolamento sia per quanto riguarda il flusso di elettroni che quello di combustibile, ne deriva quindi che il valore di i_n sia talmente piccolo da poter essere trascurato senza inficiare la precisione del calcolo del potenziale di cella.

	U M	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	present
Aelettrrolita	ohm cm	0,0029 4	$10 \exp(1092(1/\pi - 1/1273,15))$	0,00294	/	/	/	0,002 94	0,002 94	/	/	0,0029 4
Aanodo	ohm cm	0,0029 8	0,0029 8	0,00298	/	/	/	0,002 98	0,002 98	/	/	0,0029 8
Acatodo	ohm cm	0,0081 4	0,0081 4	0,00814	/	/	/	0,008 11	0,008 11	/	/	0,0081 1
Ainterconn	ohm cm	/	/	0,1256	/	/	/	0,125 6	0,125 6	/	/	0,1256
Belettrrolita	K	-10350	$10 \exp(1092(1/\pi - 1/1273,15))$	-10350	/	/	/	- 10350	- 10350	/	/	-10350
Banodo	K	1392	1392	1392	/	/	/	1392	1392	/	/	1392
Bcatodo	K	-600	-600	-600	/	/	/	-600	-600	/	/	-600
Binterconn	K	/	/	-4690	/	/	/	-4690	-4690	/	/	-4690
Yanodo	mA/cm 2	2,13E+ 07	/	/	5,7E6/ 2,9E7	/	/	/	/	/	/	2,90E+ 07
Ycatodo	mA/cm 3	1,49E+ 07	/	/	7*E8/7 E7	/	/	/	/	/	/	7,00E+ 07
Eanodo	kJ/Km ol	110000	/	/	14000 0/1200 00	/	/	/	/	11578 1	/	110000

E_{catodo}	kJ/Kmol	110000	/	/	16000/ 12000 0	20000 0	/	/	/	15765 9	/	130000
δ_{anodo}	cm	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01/0, 005	0,075/0, 005	0,015	0,015	/	/	0,01
δ_{catodo}	cm	0,035	0,022/ 0,007/ 0,022	0,19	0,005	0,2/0,0 13	0,005	0,2	0,2	/	/	0,19
$\delta_{elettrol}$	cm	0,017	0,004	0,004	0,018	0,004/ 0,002	0,004/0, 05	0,004	0,004	/	/	0,004
δ_{int}	cm	/	/	0,004	/	0,004/ 0,007	/	0,004	0,01	/	/	0,004
L_{tubo}	cm	/	50/30/ 150	50	/	150/25	/	0,004	/	/	/	50
K_{anodo}	W/mK	11	/	/	2	4	/	/	/	/	/	/
K_{catodo}	W/mK	2,7	/	/	2	4	/	/	/	/	/	/
$k_{elettrolita}$	W/mK	6	/	/	2	4	/	/	/	/	/	/
$k_{tubosost}$	W/mK	1,1	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
$k_{tuboair}$	W/mK	1,1	/	/	/	10,4	/	/	/	/	/	/
$k_{interconn}$	W/mK	/	/	/	0,855	/	/	/	/	/	/	/
θ_a anodo		/	/	/	2	/	/	/	/	/	/	2
θ_c anodo		/	/	/	1	/	/	/	/	/	/	1
θ_a catodo		/	/	/	1,4	/	/	/	/	/	/	1,4
θ_c catodo		/	/	/	0,6	/	/	/	/	/	/	0,6
i_l	mA/cm ²	/	/	/	/	/	/	/	345	/	/	900

Tabella 4.7-Parametri alla base dei diversi modelli di simulazione

4.5.1.1. POTENZIALE A CIRCUITO APERTO

Già nel primo capitolo di questo lavoro sono stati sufficientemente affrontati temi fondamentali nello studio di una SOFC quali l'energia libera di Gibbs, il potenziale a circuito aperto di una cella e quindi l'equazione di Nernst. Proprio per questo motivo in questo paragrafo ci si limita solamente a riportare per pura comodità l'equazione di Nernst che fornisce l'espressione del potenziale a circuito aperto della cella in condizioni di pressione diverse da quelle standard:

$$E = \frac{-D\bar{g}_f^0}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}} \quad (4.32)$$

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}} \quad (4.33)$$

Nel caso di temperature elevate, come avviene per le SOFC che operano a circa 1000°C, si può assumere che anche il vapore si trova nelle condizioni di gas ideale e fissando $p_0 = 1$ bar l'equazione di Nernst fornisce:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} \quad (4.34)$$

Le prestazioni elettrochimiche vengono solitamente descritte tramite la curva di polarizzazione (già illustrata nel primo capitolo) ottenuta diagrammando la d.d.p. della cella in funzione della densità di corrente. In questo tipo di grafico vengono indicati la d.d.p. massima teorica reversibile e le perdite totali in funzione sempre della densità di corrente. In generale la cella raggiunge il valore massimo della d.d.p. reversibile quando non è richiesta corrente all'esterno.

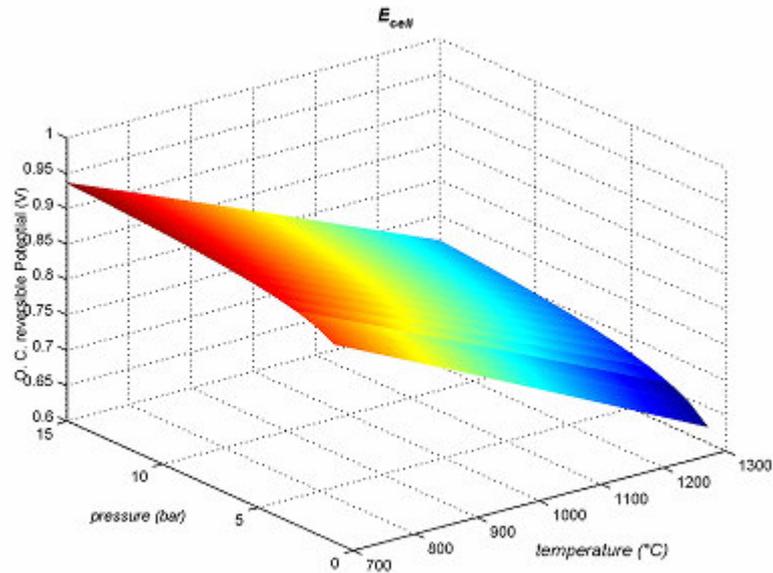


Figura 4.9-Potenziale di cella a circuito aperto in funzione della pressione e della temperatura

A questo punto analizziamo nel particolare i vari tipi di perdite, o polarizzazioni, che hanno luogo all'interno della cella.

4.5.1.2. PERDITE PER ATTIVAZIONE

In generale le reazioni chimiche, incluse quelle elettrochimiche, sono caratterizzate da barriere energetiche che devono essere superate dalle specie reagenti affinché la reazione stessa abbia luogo. Questa barriera viene solitamente detta "energia d'attivazione" e consiste in una perdita per l'attivazione o meglio per il trasferimento di carica, che è dovuta effettivamente al trasferimento di cariche fra il conduttore elettronico e quello ionico. Tale polarizzazione può essere interpretata come un potenziale extra necessario per superare la barriera energetica, che deve essere fornito per fare in modo che la reazione possa avvenire alla velocità desiderata. La velocità della reazione elettrochimica alle alte temperature (600-800°C) è elevata e quindi in tal caso la polarizzazione per attivazione è piccola, questo è il caso delle SOFC, le cui temperature di esercizio sono abbastanza alte. Quindi una parte del potenziale generato dalla cella viene perduto per fornire questa energia di attivazione senza la quale la reazione elettrochimica avverrebbe in maniera molto lenta, tale energia è solitamente

misurata tramite questo potenziale extra che deve essere fornito, che è pari alla differenza tra la d.d.p. all'equilibrio e quella non all'equilibrio.

Nel modello di simulazione adottato nel presente studio, la polarizzazione per attivazione, sia per l'anodo che per il catodo, viene calcolata tramite l'equazione di Butler-Volmer:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} h_{act}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F}{RT} h_{act}\right) \quad (4.35)$$

Tramite l'equazione di Butler-Volmer il calcolo della perdita per attivazione è molto dispendioso, si deve infatti procedere per iterazione dato che non è possibile esplicitare tale perdita in funzione di i , ovvero non è possibile invertire l'equazione stessa. Tuttavia, nel caso in esame, poiché non è possibile stabilire a priori se la cella funzionerà a densità di corrente molto alte o molto basse, non è possibile utilizzare le espressioni semplificate della Butler-Volmer, descritte nel primo capitolo.

In letteratura è anche possibile trovare relazioni semiempiriche per il calcolo di questo tipo di polarizzazione; queste vengono preferite all'equazione di Butler-Volmer per la loro semplicità, ma la loro accuratezza è soddisfacente solo in un limitato campo di condizioni di esercizio. Di queste le più largamente utilizzate sono quelle proposte da Achenbach:

per il catodo:

$$\frac{1}{R_C} = \frac{4F}{RT} r_C \frac{p_{O_2}^m}{p} \exp\left(\frac{E_C}{RT}\right) \quad (4.36)$$

per l'anodo

$$\frac{1}{R_{A,H_2}} = \frac{2F}{RT} r_{A,H_2} \frac{p_{H_2}^m}{p} \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad (4.37)$$

$$\frac{1}{R_{A,CO}} = \frac{2F}{RT} r_{A,CO} \frac{p_{CO}^m}{p} \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad (4.38)$$

Dove R_A e R_C sono le resistenze riferite alla superficie unitaria di anodo e catodo rispettivamente; si noti che la (4.38) considera anche la possibilità che CO possa essere ossidato elettrochimicamente all'interno della cella a combustibile. In realtà questa circostanza anche se teoricamente possibile, non è mai stata verificata nella pratica: la conversione di CO attraverso l'ossidazione elettrochimica

non è infatti l'unico modo per convertire CO in energia elettrica; è anche possibile che CO reagisca con H₂O tramite la reazione di shift, producendo H₂ che quindi può partecipare alla classica reazione elettrochimica dell'idrogeno, producendo energia elettrica e termica. Lo stato dell'arte della ricerca non è in grado di discernere se avviene l'uno o l'altro processo ed eventualmente in che proporzioni. In questo lavoro di tesi si assumerà pertanto che l'unica reazione elettrochimica sia quella dell'idrogeno e che CO partecipi esclusivamente alle reazioni di shift. I valori di E_A ed E_C sono rappresentativi delle rispettive energie di attivazione, secondo le definizioni fornite nel primo capitolo. Ovviamente maggiori saranno tali valori, maggiore sarà il salto energetico da compiere per attivare la reazione elettrochimica e quindi minore sarà la velocità della suddetta reazione. Nelle precedenti equazioni compaiono dei parametri pre-esponenziali (r_A ed r_C) i quali sono funzione della tipologia di elettrodo adottato; a valori elevati di tali parametri corrisponde una maggiore attività degli elettrodi e quindi un maggiore grado di reazione. I valori dei summenzionati parametri sono:

$$\begin{aligned}
 E_C &= 160 \text{ kJ/mol} & E_A &= 110 \text{ kJ/mol} \\
 r_{A,H_2} &= 1,489 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2 & r_{A,H_2} &= 2,128 \cdot 10^8 \text{ A/m}^2 & r_{A,CO} &= 2,98 \cdot 10^8 \text{ A/m}^2
 \end{aligned} \quad (4.39)$$

I fattori pre-esponenziali sono stati ottenuti sotto l'ipotesi di $R=0,10 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ a 1000°C . Per ottenere poi la perdita per attivazione totale, somma di quella relativa all'anodo e di quella relativa al catodo, si applica la formula:

$$h_{act} = (R_A + R_C)i \quad (4.40)$$

Un siffatto approccio, basato sulle eq. (4.36) e (4.40), è comunque destinato ad essere fallace per densità di corrente sufficientemente elevate; se si guarda con attenzione alle suddette equazioni esse non sono altro che la linearizzazione dell'equazione di Buter-Volmer nel quale sono sostate sostituite equazioni semi-empiriche per il calcolo delle correnti di scambio, del tipo:

$$i_{0,ox[fuel]} = g_{ox[fuel]} (p_{ox[fuel]})^m \exp\left\{\frac{\alpha E_{att}}{RT} - \frac{\beta}{\phi}\right\} \quad (4.41)$$

Ne deriva, quindi, che un approccio di questo tipo potrà essere utilizzato solo quando si è sufficientemente confidenti sul fatto che la densità di corrente operativa sia molto inferiore rispetto al minimo valore fra la densità di corrente di scambio anodica e catodica: solo in questo caso l'approssimazione della

linearizzazione può considerarsi accettabile. A ben guardare, questa eventualità è comunque molto frequente nelle celle SOFC che sono solite funzionare a densità di corrente molto basse (100-200 mA/cm²) e che presentano valori delle densità di corrente sufficientemente elevati (300-500 mA/cm²). Volendo tuttavia rendere la trattazione del tutto generale, pur utilizzando equazioni del tipo (4.41), si è preferito utilizzare direttamente l'equazione di Butler-Vomer. È tuttavia importante notare che l'utilizzo di un'equazione così complessa e così onerosa dal punto di vista calcolativo è giustificabile solo nel momento in cui i valori delle densità di corrente di scambio siano forniti in maniera sufficientemente attendibili. Proprio per questo motivo è stato realizzato un accurato lavoro di ricerca bibliografica allo scopo di trovare i valori dei parametri più affidabili per le equazioni del tipo (4.41).

Il calcolo della densità di corrente di scambio all'anodo e al catodo è uno dei maggiori problemi da affrontare nella simulazione del comportamento elettrochimico di una cella a combustibile: un errore nella sua valutazione può infatti amplificarsi nella valutazione del potenziale effettivo della cella e quindi della potenza da questa generata. Per effettuare una stima delle densità di corrente di scambio dei due elettrodi si può fare riferimento alle formule ricavate semiempiricamente da Mogensen e Yamamura:

$$i_{0,an} = g_{an} \frac{\gamma p_{H_2}^{\frac{1}{2}} \bar{C}_{H_2O}^{\frac{1}{2}}}{p_0} \frac{\bar{C}_{H_2O}^{\frac{1}{2}}}{p_0} \frac{\bar{C}_{H_2O}^{\frac{1}{2}}}{\bar{C}_{H_2O}^{\frac{1}{2}}} \exp \left[\frac{E_{act,A}}{RT} \right] \quad (4.42)$$

$$i_{0,an} = g_{an} \frac{\gamma p_{H_2}^{\frac{1}{2}} \bar{C}_{H_2O}^{\frac{1}{2}}}{p_{amb}} \frac{\bar{C}_{H_2O}^{\frac{1}{2}}}{p_{amb}} \frac{\bar{C}_{H_2O}^{\frac{1}{2}}}{\bar{C}_{H_2O}^{\frac{1}{2}}} \exp \left[\frac{E_{act,an}}{RT} \right] \quad (4.43)$$

$$i_{0,cat} = g_{cat} \frac{\gamma p_{O_2}^{\frac{1}{2}} \bar{C}_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{amb}} \frac{\bar{C}_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{\bar{C}_{O_2}^{\frac{1}{2}}} \exp \left[\frac{E_{act,C}}{RT} \right] \quad (4.44)$$

I valori di γ , E_{act} ed m sono forniti in letteratura, in particolare m è pari ad 1 per Mogensen ed è pari a 0,5 per Yamamura; mentre T è la temperatura della struttura solida (anodo, elettrolita, catodo). Come mostrano queste equazioni, e come sarà evidenziato tramite i grafici riportati successivamente, i valori delle densità di corrente di scambio all'anodo ed al catodo variano di molto in funzione dei parametri γ ed E_{act} . È evidente che variazioni anche ridotte delle energie di attivazione e dei coefficienti pre-esponenziali determinano considerevoli variazioni nella densità di corrente di scambio e quindi nella polarizzazione per attivazione.

Risulta quindi indispensabile scegliere questi parametri con estrema cautela ed ove possibile far riferimento a quei valori che trovano riscontro in effettivi dati sperimentali. Circostanza questa peraltro abbastanza rara se si considera che la gran parte delle relazioni fornite in letteratura non sono accompagnate da un'adeguata procedura di validazione sperimentali.

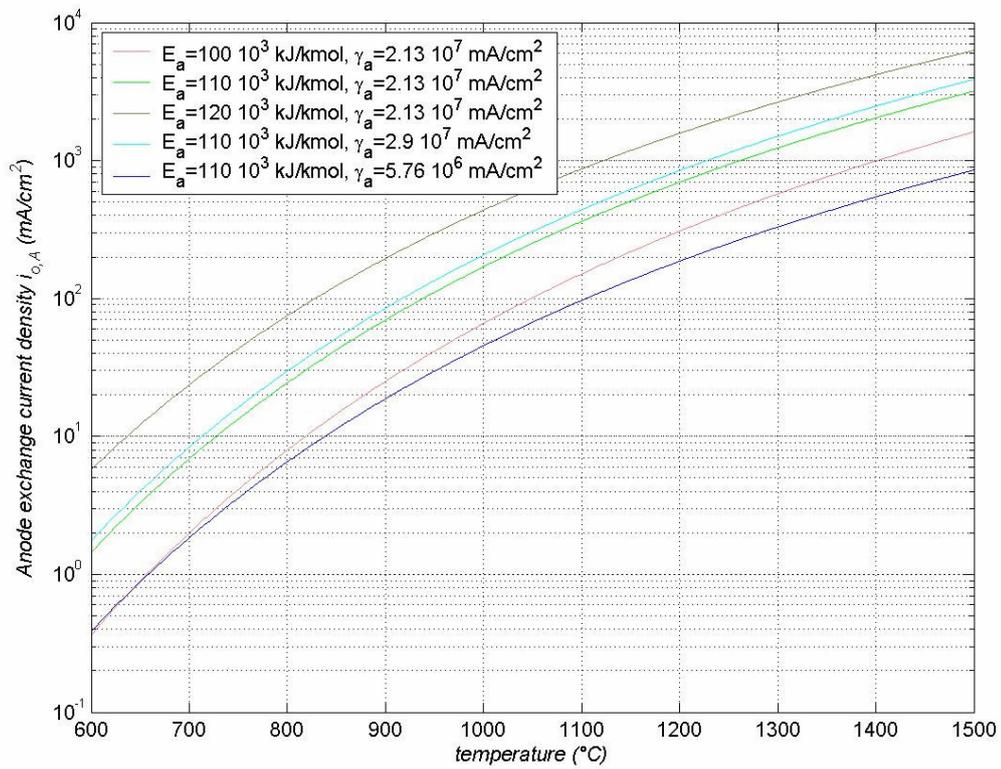


Figura 4.10-densità di corrente di scambio anodica

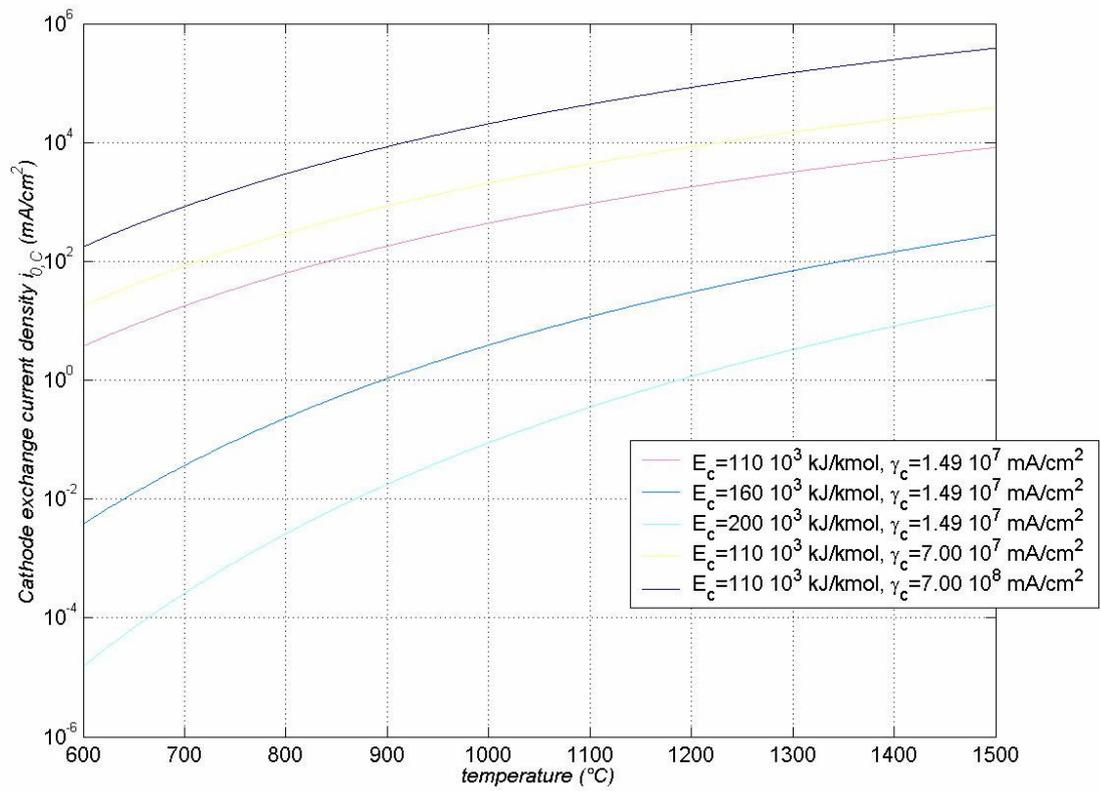


Figura 4.11 -Densità di corrente di scambio catodica

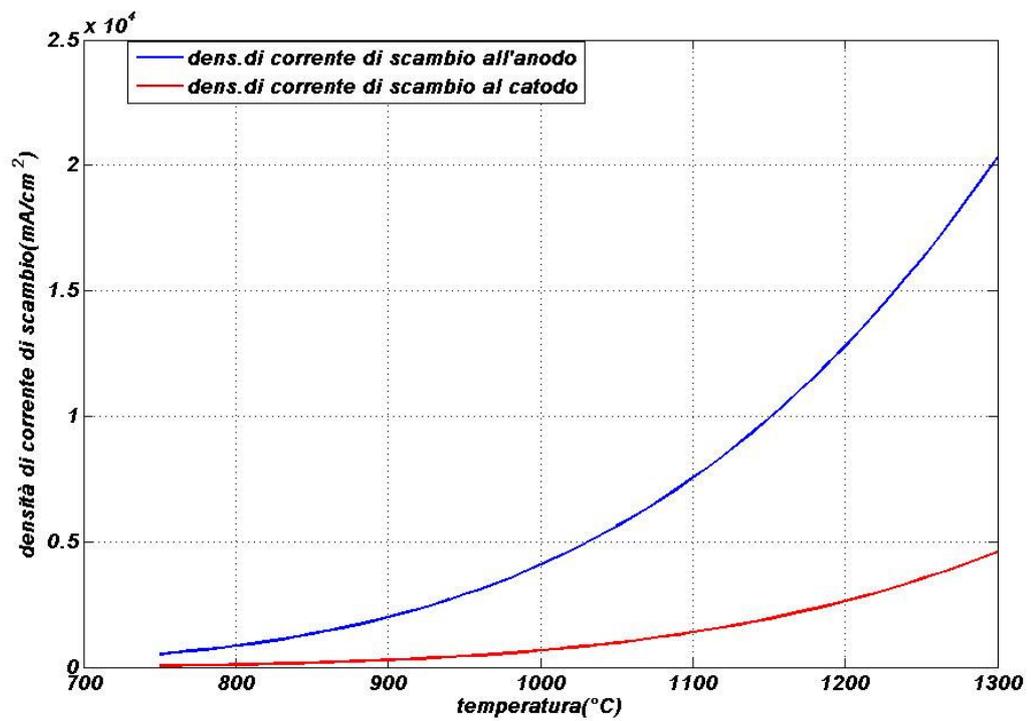


Figura 4.12-Densità di corrente anodiche e catodiche nel modello selezionato

Con i valori di γ ed $E_{act.}$, sia anodici che catodici, selezionati nel presente lavoro, risulta che la densità di corrente di scambio anodica è maggiore rispetto a quella catodica; ovvero che la polarizzazione per attivazione anodica è minore rispetto a quella catodica, in completo accordo con quanto ampiamente riportato in letteratura.

A questo punto, fissati gli andamenti con la temperatura della densità di corrente di scambio all'anodo ed al catodo della cella a combustibile in esame, riportiamo i grafici in cui viene rappresentato l'andamento delle perdite per attivazione all'anodo ed al catodo rispettivamente in funzione della densità di corrente e al variare di due parametri importantissimi quali temperatura e pressione di esercizio. I risultati riportati nelle figure sono stati ricavati implementando l'equazione di Butler-Volmer e le equazioni semi-empiriche ((4.42) e(4.44)) in una apposita subroutine in MATLAB.

La Figura 4.12 mostra che, in accordo con i dati utilizzati nella presente simulazione, ad una temperatura operativa di 1000°C, la densità di corrente di scambio anodica è molto alta (prossima a $5 \cdot 10^3 \text{ mA/cm}^2$); ne deriva che la cella funzionerà a densità di corrente molto minori rispetto al rispettivo valore di densità di corrente di scambio, ovvero vale la semplificazione della linearizzazione dell'equazione di Butler-Volmer. Tale eventualità è in perfetto accordo con i risultati ottenuti in Figura 4.13 e Figura 4.14, dove le curve presentano un andamento perfettamente lineare. Da tali figure, si nota inoltre che le perdite per attivazione anodiche aumentano al ridursi della pressione e della temperatura di esercizio. In particolare la dipendenza dalla temperatura di esercizio è molto marcata, così come è evidente dalla spaziatura fra le varie curve isoterme riportate in Figura 4.14.

Dalla stessa Figura 4.12 emerge come il valore di densità di corrente di scambio catodica sia decisamente inferiore rispetto a quello anodico: a 1000 °C è di poco inferiore a 1000 mA/cm^2 , ovvero non è più possibile affermare che la densità di corrente è molto minore rispetto al rispettivo valore di densità di corrente di scambio, né quantomeno è possibile affermare il contrario. Siamo quindi nella condizione in cui non è possibile realizzare nessuna delle due precedenti approssimazioni (linearizzazione oppure equazione di Tafel). Anche in questo caso, la

teoria è in perfetto accordo con i risultati ottenuti dalla simulazione: dalla Figura 4.16 e dalla Figura 4.15 è possibile vedere che le curve si discostano in maniera palese da un andamento lineare. Tale di scostamento è tanto più marcato quanto minore è la pressione e soprattutto la temperatura di esercizio in quanto per temperature e pressioni inferiori il valore di densità di corrente di scambio tende a ridursi, avvicinandosi alla densità di corrente operativa, ovvero facendo tendere la curva da un andamento lineare ad uno del tipo logaritmico. Ovviamente, stante la forma esponenziale dell'equazione della densità di corrente di scambio, la dipendenza con la temperatura di tale effetto è molto più marcata rispetto alla dipendenza con la pressione. Per lo stesso motivo le polarizzazioni per attivazione catodiche tendono a ridursi all'aumentare della pressione e soprattutto della temperatura operativa.

Si noti infine che la polarizzazione per attivazione globale, somma di quella anodica e catodica, è costituita prevalentemente dalla seconda aliquota. Infatti, così come mostrano la Figura 4.17 e la Figura 4.18, il contributo anodico è talmente modesto che esse ricalcano abbastanza fedelmente andamenti e valori riportati rispettivamente nella Figura 4.16 e nella Figura 4.15.

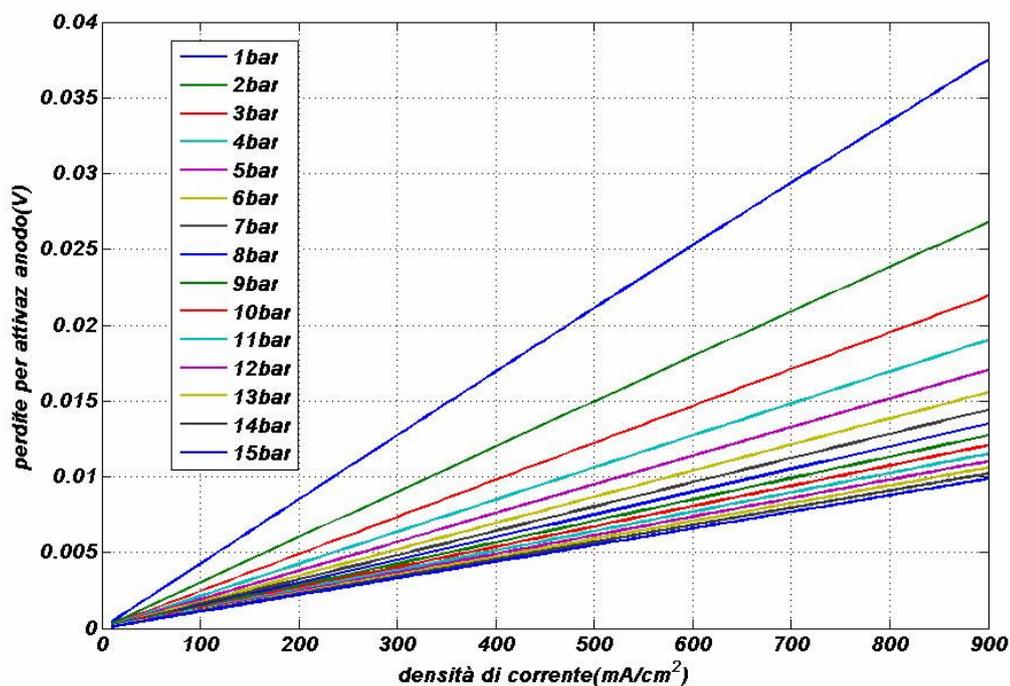


Figura 4.13-Perdite per attivazione anodiche al variare della pressione

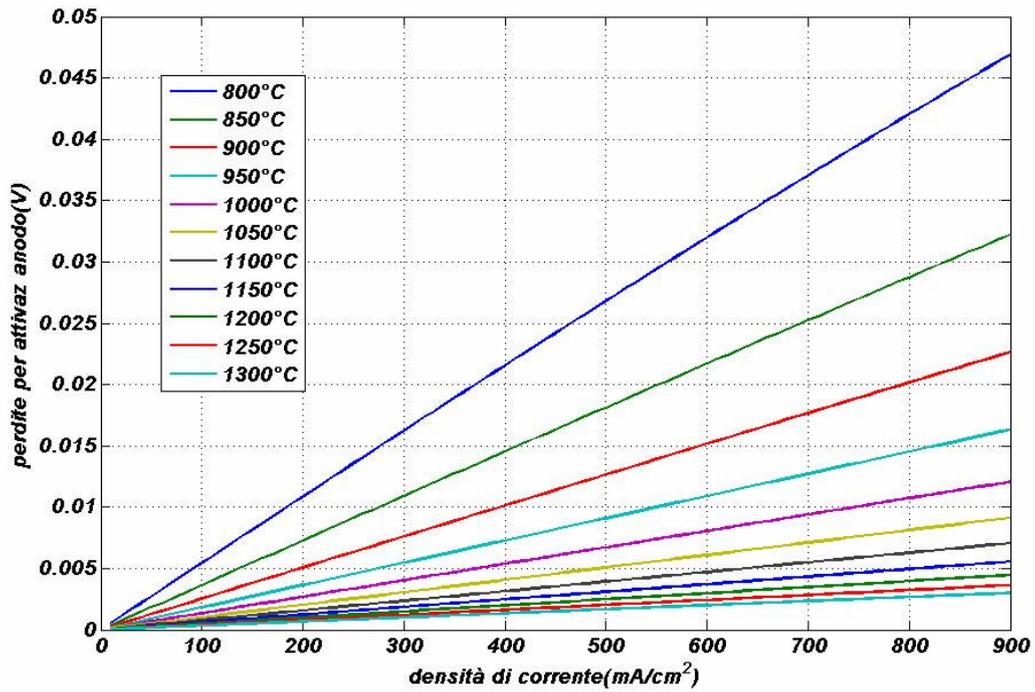


Figura 4.14-Perdite per attivazione anodiche al variare della temperatura

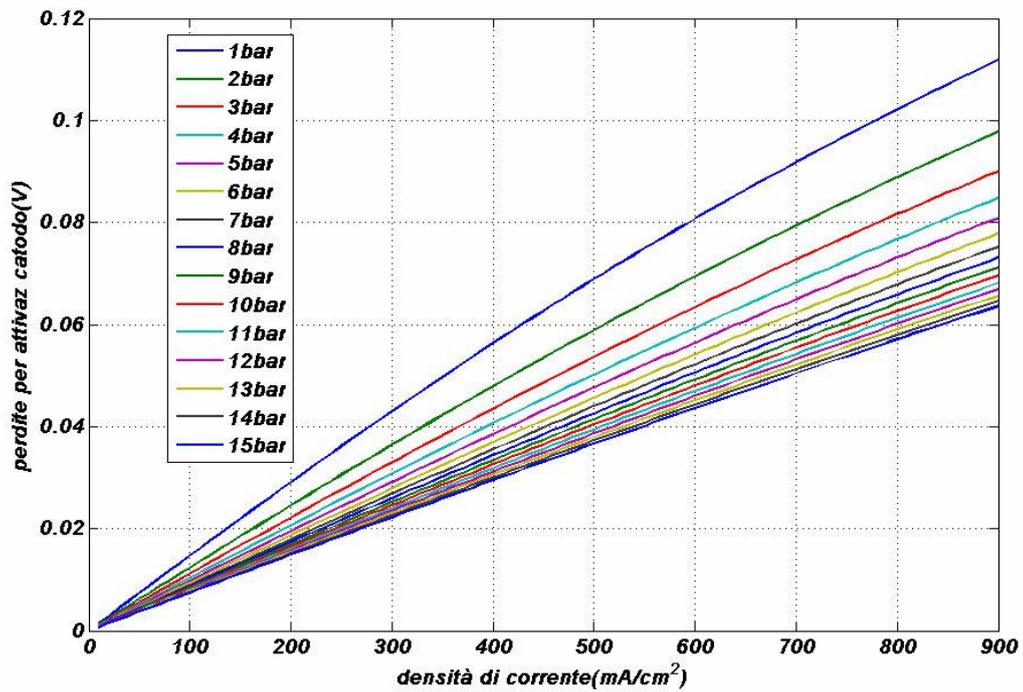


Figura 4.15-Perdite per attivazione catodiche al variare della pressione

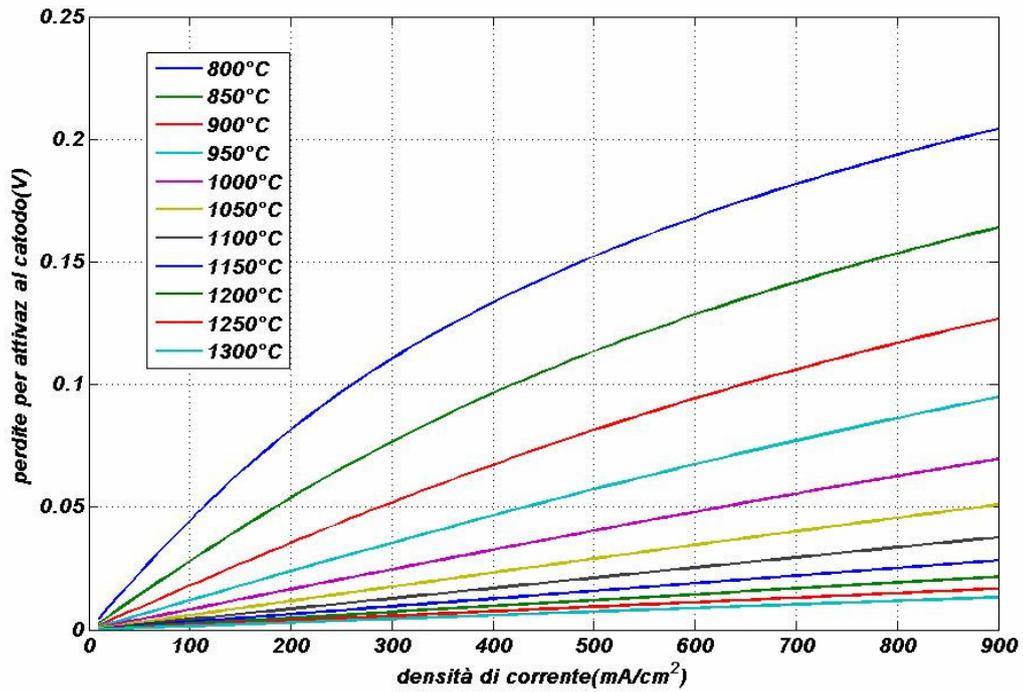


Figura 4.16-Perdite per attivazione catodiche al variare della temperatura

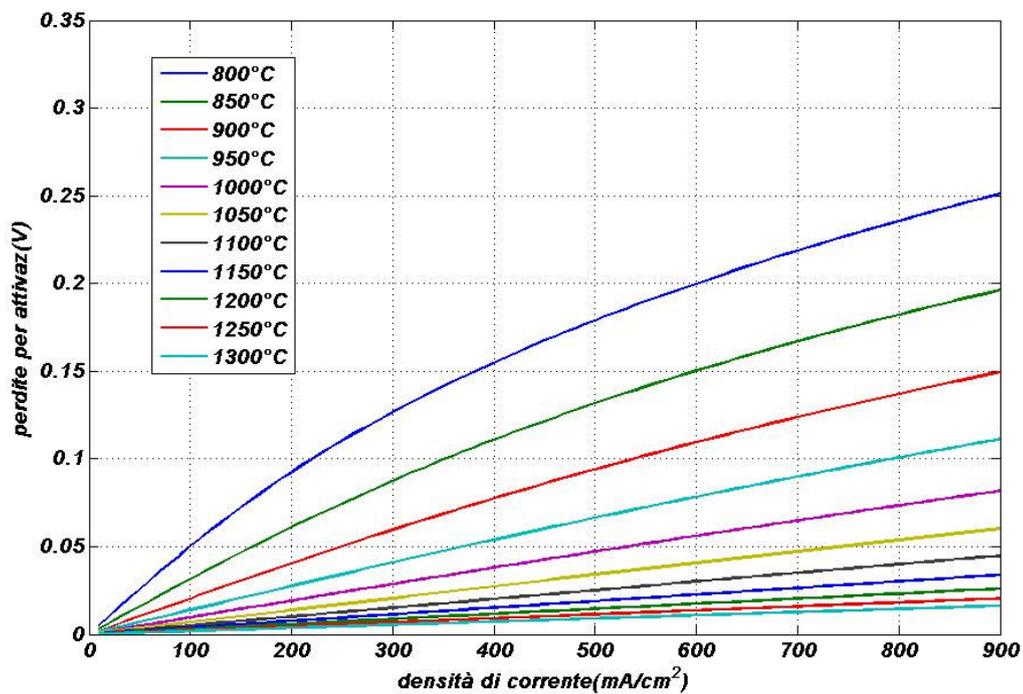


Figura 4.17-Perdite per attivazione globali al variare della temperatura

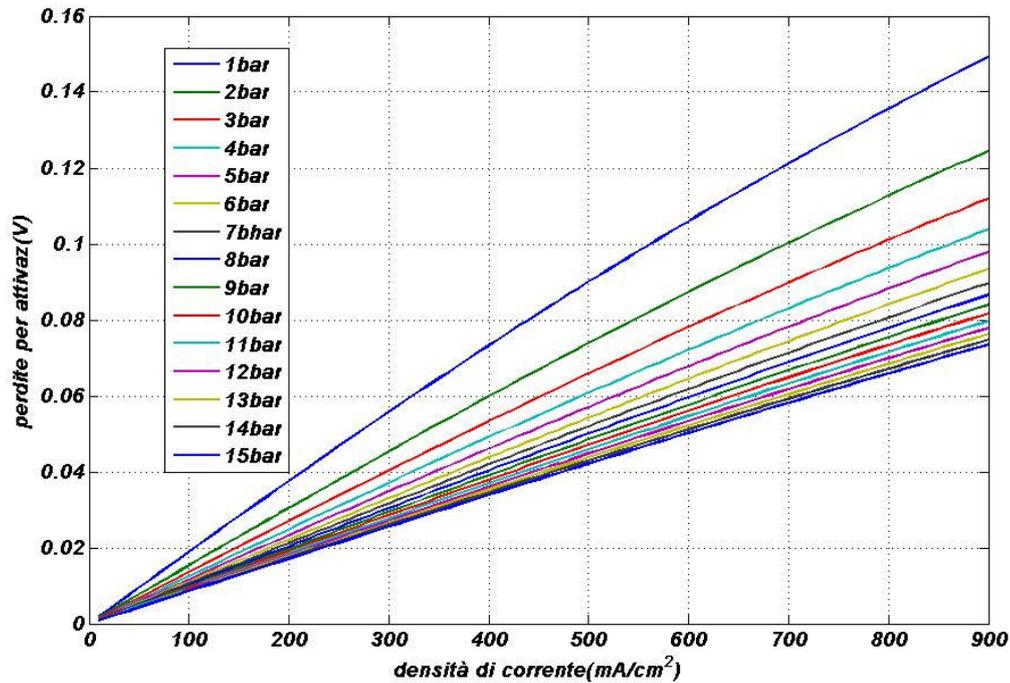


Figura 4.18- Perdite per attivazione globali al variare della temperatura

4.5.1.3. PERDITE PER CONCENTRAZIONE

Come è stato già brevemente descritto nel primo capitolo la semi-reazione elettrochimica che ha luogo nel comparto anodico comporta il consumo di idrogeno all'interfaccia elettrodo-elettrolita, similmente al comparto catodico l'ossigeno contenuto nel flusso d'aria viene consumato dalla relativa semi-reazione elettrochimica. Entrambe le semi-reazione possono avere luogo unicamente all'interfaccia elettrodo-elettrolita-gas, ovvero il cosiddetto "Three Phases Boundary", TPB, in quanto:

- il gas (combustibile oppure ossidante) è necessario per alimentare la semi-reazione;
- l'elettrolita è indispensabile per consentire il trasferimento di ioni;
- l'elettrodo deve essere presente per consentire il trasferimento di elettroni.

In definitiva, i flussi di combustibile ed ossidante che scorrono all'esterno dei rispettivi elettrodi alimentano le reazioni elettrochimiche che hanno luogo più internamente ovvero al TPB: Ovviamente, questa circostanza comporta che sia il combustibile che l'ossidante debbano poter penetrare attraverso i rispettivi elettrodi costituiti di materiale poroso. È noto che tale porosità costituisce una resistenza al passaggio della materia: in altri termini, meno il materiale è poroso e minore sarà la velocità con cui i gas riescono a penetrare all'interno dell'elettrodo. Ovviamente tale fenomeno determina un gradiente di concentrazione fra fluido esterno ed il TPB. Tale gradiente di concentrazione costituisce la forza spingente, ovvero la differenza di potenziale, che determina il flusso di materia dall'esterno all'interno dell'elettrodo. Da quanto appena sintetizzato emerge che all'aumentare della densità di corrente con cui la cella viene fatta funzionare, cresce anche la velocità con cui combustibile ed ossidante vengono consumati, determinando un aumento proporzionale del gradiente di concentrazione fra flusso esterno ed interno dell'elettrodo. Al limite, quando l'intensità di corrente è molto alta, la velocità con cui i reagenti vengono consumati è talmente elevata, rispetto alla loro velocità di penetrazione attraverso gli elettrodi, che la loro pressione parziale al TPB tende ad annullarsi, determinando un repentino crollo del potenziale di cella.

Evidentemente tale fenomeno è strettamente legato alla capacità delle specie chimiche di diffondere attraverso mezzi porosi, ovvero gli elettrodi della SOFC. La diminuzione della pressione parziale dell'idrogeno riduce il potenziale della cella e per una variazione da $p_{H_2,1}$ a $p_{H_2,2}$ si ottiene una variazione del potenziale a circuito aperto pari a:

$$DV = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2,2}}{p_{H_2,1}} \quad (4.45)$$

Un fenomeno analogo avviene al comparto catodico relativamente al flusso d'aria. Anche qui l'ossigeno viene consumato dalla semi-reazione elettrochimica, si ha quindi una diminuzione della pressione parziale dell'ossigeno e una conseguente riduzione del potenziale della cella pari a:

$$DV = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2,2}}{p_{O_2,1}} \quad (4.46)$$

Sempre nel primo capitolo, facendo riferimento alla legge di Fick, e dopo aver definito la densità di corrente limite il si è fornita per una valutazione approssimativa delle perdite per concentrazione la seguente relazione:

$$h_{conc} = \frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_l} \right) \quad (4.47)$$

Tuttavia un tale approccio ha delle forti limitazioni, dovute alle approssimazioni con cui l'equazione (4.47) è stata ricavata:

- la densità di corrente limite viene assunta costante, trascurando la sua dipendenza dalla temperatura e dalle pressioni parziali dei componenti;
- non emergono in nessun caso le caratteristiche dei materiali, in termini di porosità e tortuosità, di grande influenza nel calcolo delle perdite per concentrazione
- non vi è una relazione esplicita con gli spessori dei componenti ed i coefficienti di diffusione delle specie, anch'essi determinanti nella determinazione della polarizzazione per concentrazione

Un approccio basato sulla legge di Fick comporta quindi, inevitabilmente errori notevoli nel calcolo delle perdite per concentrazione specialmente nel caso di valori elevati delle densità di corrente; nel caso opposto, ovvero per basse densità di corrente, l'utilizzo della legge di Fick può essere comunque considerato ammissibile in quanto i valori delle perdite per concentrazione sono talmente bassi rispetto alle altre polarizzazioni che un errore nel loro calcolo ha scarsissimo peso nella valutazione della tensione reale di cella.

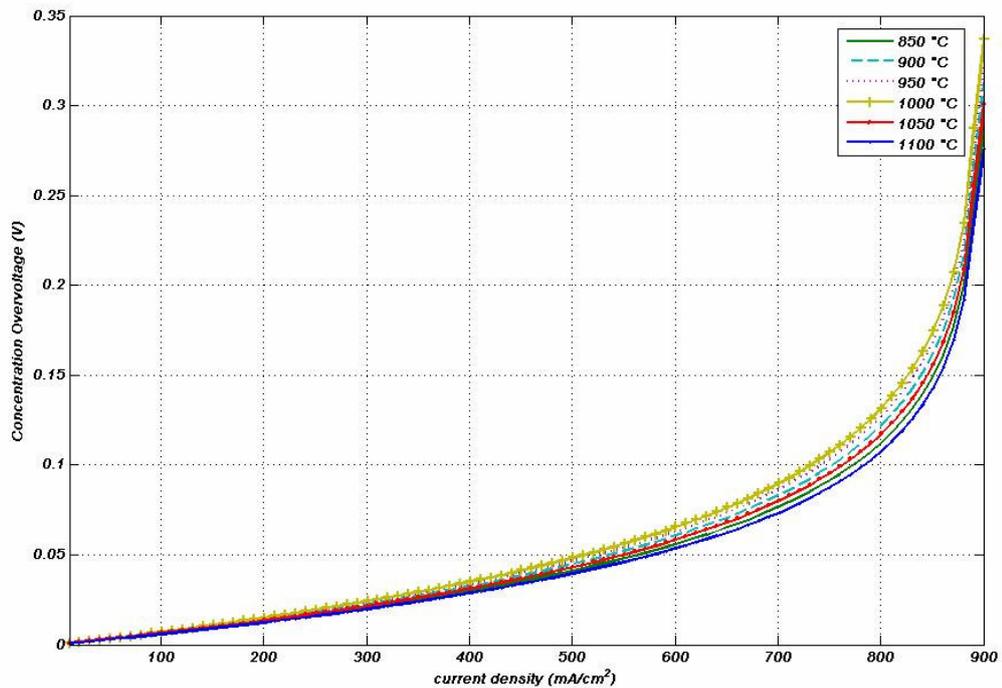


Figura 4.19-Calcolo delle perdite per attivazione tramite la legge di Fick

Dalla Figura 4.19 è evidente il fatto che, al variare della temperatura, tutte le curve ricavate mediante la legge di Fick, tendono allo stesso valore asintotico, ovvero la densità di corrente limite fissata. Si vedrà di seguito che un tale approccio è estremamente fallace in quanto la densità di corrente limite è estremamente sensibile alle variazioni di temperatura.

Al fine di considerare questa dipendenza funzionale e volendo quindi utilizzare un modello più accurato, nella successiva procedura di ottimizzazione, per il calcolo delle perdite per concentrazione ci si si è riferiti alla seguente espressione fornita da Bagotsky:

$$h_{conc} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_0}{C} - \frac{i}{i_{l,H_2}} \frac{C_0}{C} - \frac{i}{i_{l,O_2}} \frac{C_0^{0.5}}{C^{0.5}} \quad (4.48)$$

Dove i_{l,H_2} e i_{l,O_2} sono le densità di corrente limite per l'idrogeno e per l'ossigeno, rispettivamente.

Per il calcolo delle densità di corrente limite viene utilizzata la seguente formula:

$$i_{l,p} = \frac{2F}{n_p} \frac{C_{p,0}}{h_{mA}} \quad (4.49)$$

con:

- $C_{p,0}$ concentrazione del p-mo componente nel flusso libero;
- n_p coefficiente stechiometrico del p-mo componente nella reazione elettrochimica;
- $i_{l,p}$ densità di corrente limite del p-mo componente;
- h_m coefficiente medio di diffusione;
- A è l'area attiva ed indicati con L la lunghezza della cella e con D_o il suo diametro esterno si ottiene:

$$A = pLD_0 \quad (4.50)$$

Particolarizzando l'espressione precedente per idrogeno e l'ossigeno si ottiene:

$$i_{l,H_2} = 2F \frac{C_{H_2,0}}{1/h_{m,H_2}A} \quad (4.51)$$

$$i_{l,O_2} = 4F \frac{C_{O_2,0}}{1/h_{m,O_2}A} \quad (4.52)$$

dove:

$$C_{H_2,0} = \frac{\bar{Y}_{H_2}^{anodo} p_{cell}}{RT_{cell}} \quad (4.53)$$

$$C_{O_2,0} = \frac{\bar{Y}_{O_2}^{catodo} p_{cell}}{RT_{cell}} \quad (4.54)$$

con:

$$\bar{Y}_{H_2}^{anodo} = \frac{y_{H_2,i}^{anodo} + y_{H_2,o}^{anodo}}{2} \quad (4.55)$$

$$\bar{Y}_{O_2}^{catodo} = \frac{y_{O_2,i}^{catodo} + y_{O_2,o}^{catodo}}{2} \quad (4.56)$$

$\bar{Y}_{H_2}^{anodo}$ e $\bar{Y}_{O_2}^{catodo}$ composizioni medie dell'idrogeno e dell'ossigeno rispettivamente e dove: $y_{p,i/o}^{anodo,catodo}$ è la frazione molare del p-mo componente all'ingresso/all'uscita in corrispondenza dell'anodo/del catodo.

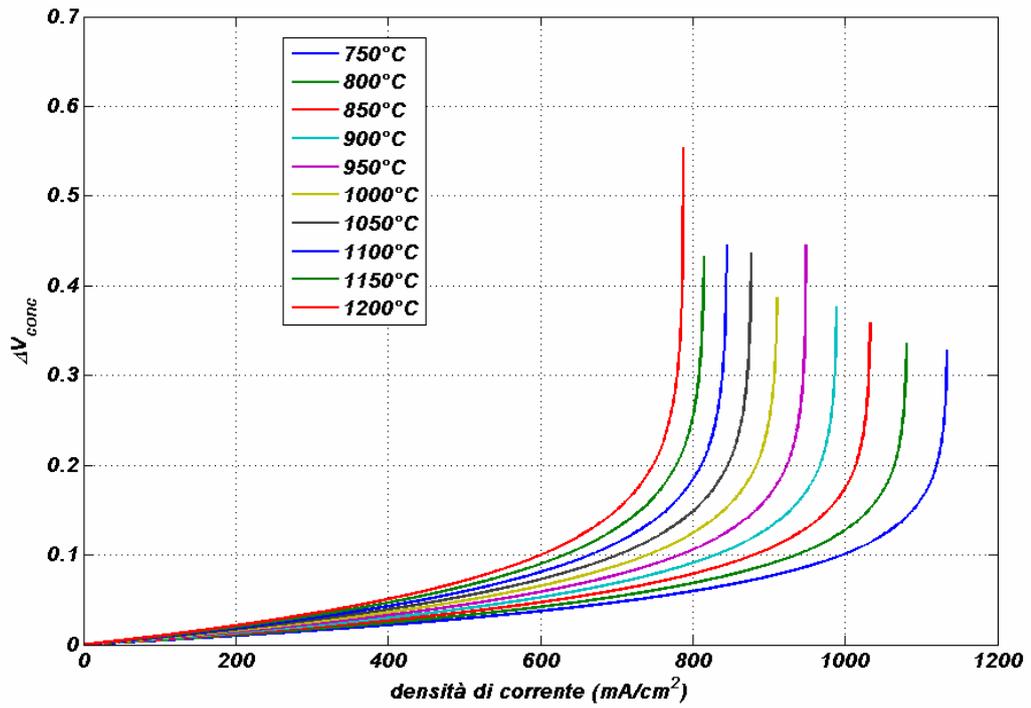


Figura 4.20-Perdite per concentrazione calcolate con Bagotsky al variare della temperatura

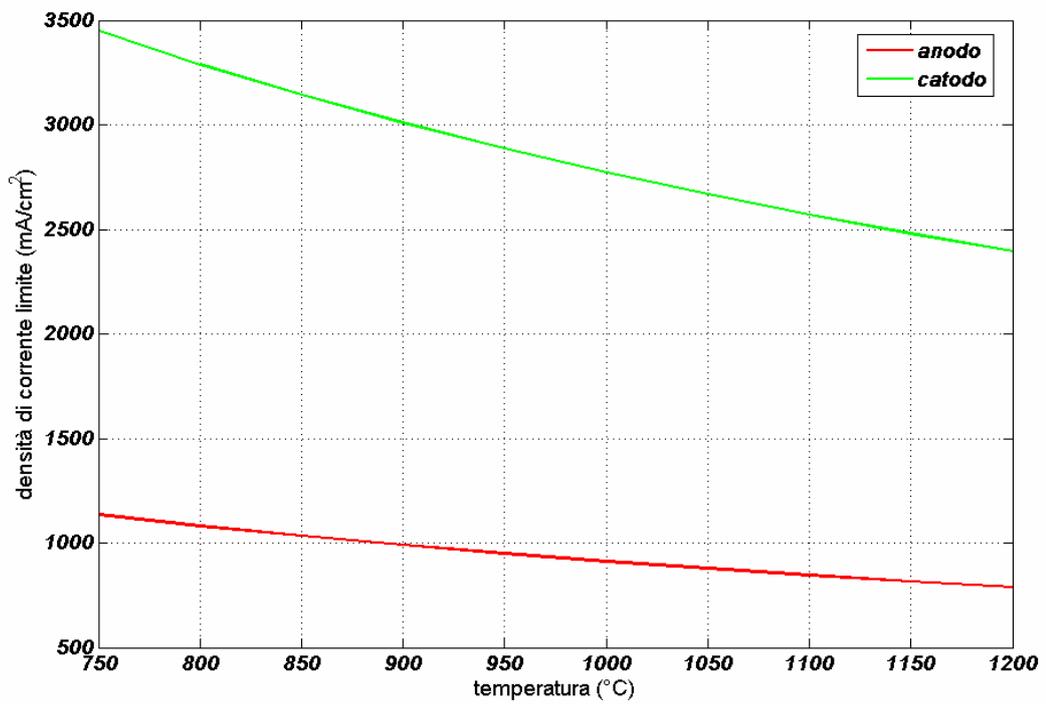


Figura 4.21-densità di corrente limite, calcolate con Bagotsky al variare della temperatura

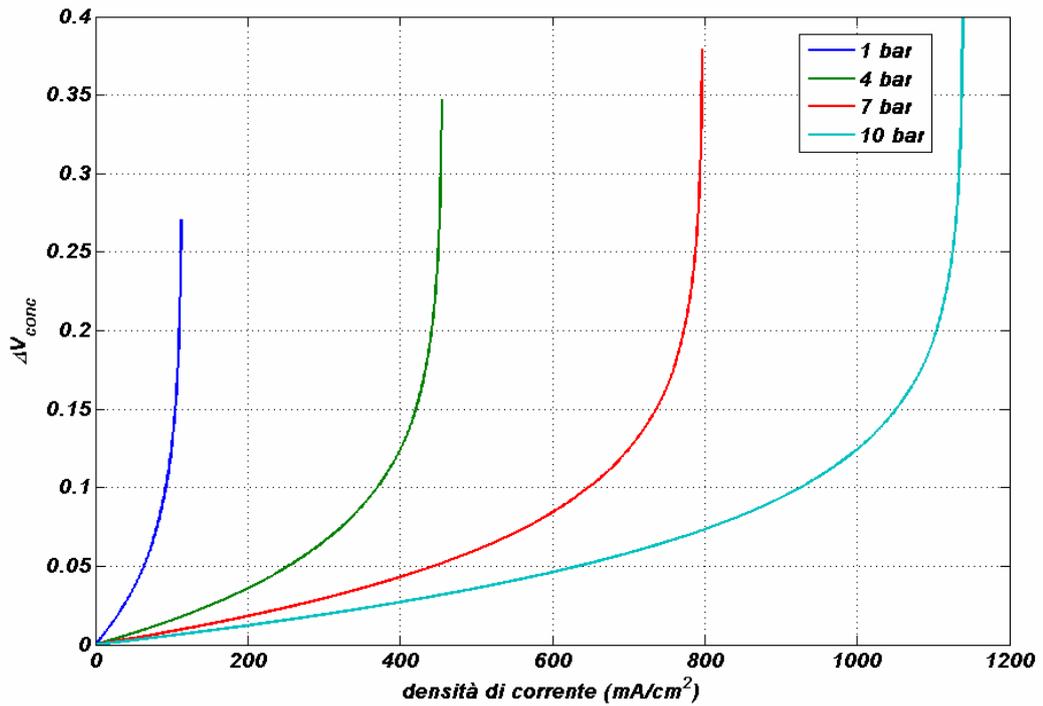


Figura 4.22-Perdite per concentrazione calcolate con Bagotsky al variare della pressione

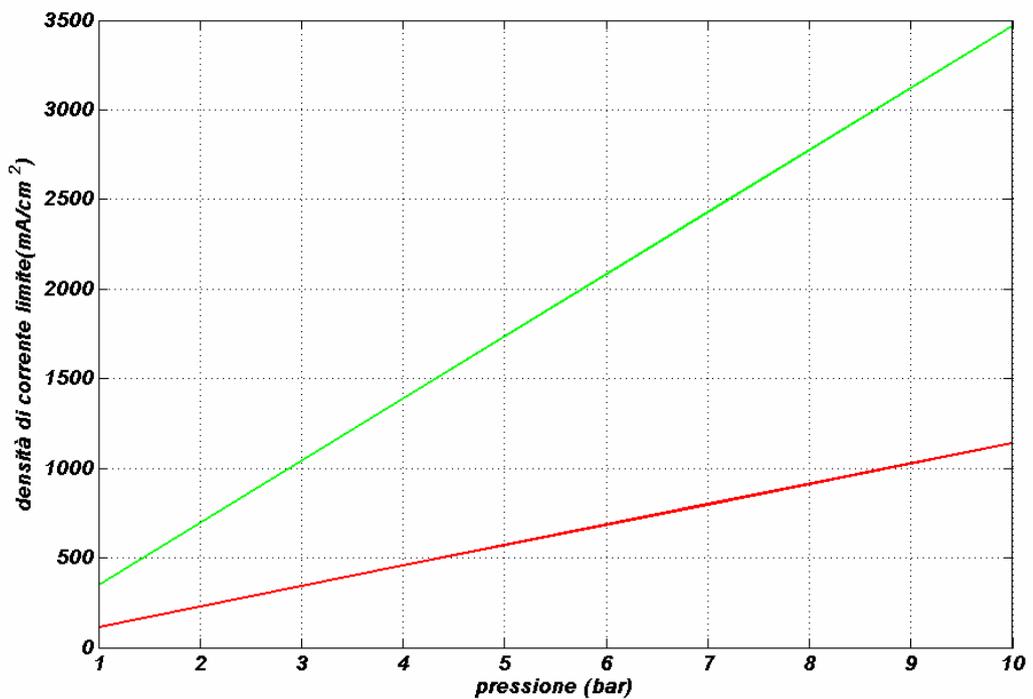


Figura 4.23-densità di corrente limite, calcolate con Bagotsky al variare della pressione

L'approccio Bagotsky si dimostra notevolmente accurato in quanto riesce a far apprezzare alcuni fenomeni non visibili tramite la legge di Fick; in particolare dalla

Figura 4.21 che le perdite per concentrazione aumentano all'aumentare della temperatura e dalla Figura 4.22 emerge anche che le suddette perdite diminuiscono al ridursi della pressione; è altresì evidente il fatto che le densità di corrente limite siano estremamente sensibili alle variazioni sia della temperatura (Figura 4.22) che della pressione (Figura 4.23).

Tuttavia, tale approccio, pur essendo decisamente più accurato rispetto alla legge di Fick, non può però definirsi completamente rigoroso in quanto si basa sull'utilizzo di coefficienti medi di diffusione, il che costituisce una semplificazione della realtà fisica. È noto infatti che tali coefficienti variano in funzione della temperatura, pressione parziale, tortuosità porosità, etc. Tuttavia, il modello di Bagotsky, pur basandosi su una semplificazione notevole della teoria della diffusione dei gas, si dimostra estremamente efficiente dal punto di vista pratico in quanto, come descritto in precedenza, è in grado di apprezzare tutti i maggiori fenomeni legati alla diffusione dei gas attraverso gli elettrodi della cella a combustibile. Pertanto, nella seguente procedura di ottimizzazione verrà implementato proprio il modello di Bagotsky, il quale consente di ottenere il miglior compromesso fra tempi e precisione di calcolo. Infatti, l'approccio rigoroso, di seguito discusso, per il calcolo delle perdite per concentrazione, è estremamente complesso ed oneroso dal punto di vista computazionale, al punto da rendere impossibile una sua implementazione in una procedura di ottimizzazione dell'impianto ibrido.

Per rendere completa la trattazione, di seguito verrà comunque descritta e discussa la teoria che ad oggi appare più rigorosa da utilizzare per la valutazione delle perdite per concentrazione, nella quale si fa riferimento ai modelli di diffusione ordinaria e di Knudsen di seguito riportati. Per essa verranno riportati i risultati più significativi in termini di dipendenza dei fenomeni dalla temperatura, pressione, porosità, tortuosità, spessori degli elettrodi, etc.

Il fenomeno della diffusione attraverso un materiale poroso viene tipicamente descritto tramite due modelli:

- diffusione ordinaria;
- Knudsen.

La diffusione ordinaria si verifica quando il diametro del poro del materiale è grande rispetto al cammino libero medio delle molecole di gas. Invece il trasporto molecolare attraverso pori che sono piccoli rispetto al cammino libero medio del gas viene affrontato con il modello della diffusione dovuto a Knudsen. In quest'ultimo caso le molecole urtano più frequentemente contro le pareti dei pori che contro le altre molecole presenti. Durante l'urto gli atomi vengono istantaneamente assorbiti dalla superficie del poro e vengono poi rilasciati in maniera diffusiva. Ovviamente, a causa del frequente urto delle molecole con le pareti dei pori, il trasporto delle molecole di gas viene fortemente impedito.

In entrambi i modelli devono essere dunque definiti i cosiddetti coefficienti di diffusione che permettono di studiare e descrivere meglio il fenomeno. Di seguito verrà pertanto brevemente ripresa la teoria secondo la quale vengono definiti e calcolati i coefficienti di diffusione.

Si consideri un piano poroso che separa due differenti miscele degli stessi due componenti A e B. La differente concentrazione ai due lati del piano considerato, determina flussi diffusivi della sostanza A e B. Nel caso di diffusione ordinaria e di una miscela costituita da due soli componenti A e B tali coefficienti di diffusione sono definiti dalle seguenti relazioni:

$$J_A^M = -cD_{AB}\tilde{N}x_A \quad (4.57)$$

$$J_B^M = -cD_{BA}\tilde{N}x_B \quad (4.58)$$

dove:

J_A^M e J_B^M sono i flussi molali di A e di B rispettivamente attraverso un piano per il quale il numero di moli di A e B che lo attraversano su ambo i lati sono invarianti;

x_A e x_B sono le frazioni molari di A e di B rispettivamente attraverso lo stesso piano;

c è la concentrazione molare totale;

D_{AB} e D_{BA} sono i coefficienti di diffusione.

Si supponga che non vi siano fenomeni di accumulo e che quindi il flusso molare netto sia nullo:

$$J_A^M + J_B^M = 0 \quad (4.59)$$

dal momento che risulta:

$$\tilde{N}_{x_A} + \tilde{N}_{x_B} = 0 \quad (4.60)$$

si ricava che:

$$D_{AB} = D_{BA} \quad (4.61)$$

Il coefficiente di diffusione rappresenta quindi la proporzionalità fra il flusso di A relativo ad un piano di flusso netto nullo ed il gradiente $c\tilde{N}_{x_A}$.

I risultati cui si farà riferimento sono stati ricavati utilizzando la teoria della diffusione di una miscela binaria di gas ideali, questi si ottengono risolvendo l'equazione di Boltzmann e sono esclusivamente dovuti a Chapman ed Enskog, che separatamente ricavarono la seguente equazione:

$$D_{AB} = \frac{3}{16} \frac{kT}{n s_{AB}^2 W_D} \frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \frac{1}{\bar{v}} f_D \quad (4.62)$$

dove:

- o M_A e M_B sono le masse molecolari;
- o n è il numero delle molecole presenti nella miscela;
- o k è la costante di Boltzmann;
- o T è la temperatura assoluta;
- o W_D è l'integrale di collisione per la diffusione (adimensionale), è una funzione della temperatura e dipende anche dalla scelta della legge per la forza intermolecolare esistente fra le molecole che si scontrano;
- o s_{AB} è una lunghezza caratteristica, espressa in Angstrom, anch'essa dipende dalla legge scelta per la forza intermolecolare;
- o f_D è un termine di correzione dell'ordine dell'unità, se $M_A \gg M_B$ allora $1.0 \leq f_D \leq 1.02$ senza tener conto della composizione della miscela e delle forze intermolecolari.

Se f_D viene scelto pari all'unità ed n viene espresso tramite la legge dei gas ideali allora l'equazione diventa:

$$D_{AB} = 1,858 \cdot 10^{-3} T^{3/2} \frac{(M_A + M_B)^{1/2}}{p s_{AB}^2 W_D} \quad (4.63)$$

dove:

p è la pressione, in atm.

Il calcolo del coefficiente di diffusione D_{AB} dipende dalla scelta della legge per la determinazione delle forze intermolecolari. Si è detto, infatti che sia l'integrale dei intercollisione (W_D) che la lunghezza caratteristica (s_{AB}) variano in funzione del modello di forze intermolecolari.

Una relazione comune, proposta da Lennard-Jones, che lega tra loro l'energia intermolecolare y fra due molecole ad una distanza pari ad r è la seguente:

$$y(r) = 4e \left[\frac{e}{r} \right]^{12} - \frac{e}{r} \left[\frac{s}{r} \right]^6 \quad (4.64)$$

con e e s rispettivamente energia e lunghezza caratteristiche di Lennard-Jones.

Per utilizzare l'equazione (4.64) deve essere preventivamente determinata una metodologia per ottenere a partire da s_A e s_B il valore binario s_{AB} , inoltre si può dimostrare che W_D è funzione solamente di kT/e_{AB} e anche in questo caso deve essere scelta una legge per correlare e_A ed e_B ad e_{AB} . Le semplici leggi che vengono più spesso utilizzate sono:

$$e_{AB} = (e_A e_B)^{1/2} \quad (4.65)$$

$$s_{AB} = \frac{s_A + s_B}{2} \quad (4.66)$$

Il valore di W_D è riportato in tabelle in funzione di kT/e_{AB} e sono disponibili anche alcune approssimazioni analitiche, una di queste è quella proposta da Neufeld e altri:

$$W_D = \frac{A}{t^B} + \frac{C}{\exp(Dt)} + \frac{E}{\exp(Ft)} + \frac{G}{\exp(Ht)} \quad (4.67)$$

dove:

$$t = \frac{kT}{e_{AB}} \quad (4.68)$$

$$\begin{aligned}
 A &= 1,06036 & B &= 0,15610 \\
 C &= 0,19300 & D &= 0,47635 \\
 E &= 1,03587 & F &= 1,52996 \\
 G &= 1,76474 & H &= 3,89411
 \end{aligned}
 \tag{4.69}$$

In realtà l'equazione (4.62) è stata ricavata sotto le ipotesi di gas ideale (bassa pressione); molecole non-polari, sferiche e monoatomiche; le funzioni (4.64), (4.65) e (4.66) sono state invece ricavate mediante approcci semi-empirici; evidentemente l'implementazione di un siffatto modello di calcolo a qualsivoglia miscela di gas comporta un errore che dipende da quanto la suddetta miscela si discosti dalle ipotesi in base alle quali le precedenti equazioni sono state ricavate. Si è visto, però, che la precedente formulazione consente di calcolare i coefficienti di diffusione con estrema accuratezza, rispetto ai valori misurati sperimentalmente, per una ampia gamma di miscele e per un ampio range di pressioni e temperature. Tale circostanza è dovuta principalmente al fatto che l'equazione (4.63) è scarsamente sensibile alle variazioni di e_{AB} . Pertanto, è possibile adottare la suddetta formulazione per qualsiasi miscela di gas ideali senza commettere errori apprezzabili. L'implementazione di teorie più dettagliate è opportuna solo nei casi in cui i valori di M_A e M_B sono molto diversi fra loro.

In generale i valori di e e s possono essere ricavati sperimentalmente mediante misure sulla viscosità delle sostanze; esiste anche la possibilità di misurare questi parametri tramite misure di tipo diffusivo: tuttavia questo metodo anche se più accurato, è raramente applicato a causa delle difficoltà intrinseche insite in questo tipo di misura.

In maniera analoga al coefficiente di diffusione binaria viene anche definito il coefficiente di "autodiffusione", particolarmente importante nel calcolo delle perdite per concentrazione al lato catodico:

$$D_{AA} = 1.20 \frac{RT}{Mp} \frac{W_v}{W_D} h_A \tag{4.70}$$

In cui:

- o D_{AA} è il coefficiente di autodiffusione della specie A

- o $\frac{W_v}{W_D}$ è sostanzialmente indipendente dal rapporto kT / e : esso vale 1.1 in ampio range di temperatura
- o h_A dipende solo debolmente dal modello di forza intermolecolare

Molti ricercatori hanno scelto il potenziale proposto da Lennard-Jones per la sua semplicità, la difficoltà risiede nella scelta di valori appropriati per e e s , è importante fare comunque riferimento ai valori di questi parametri scelti dalla stessa fonte, infatti questi possono differire in modo considerevole al variare della fonte da cui vengono prelevati, ma se scelti dalla stessa fonte porteranno sempre allo stesso risultato.

Molti metodi proposti per una stima del coefficiente di diffusione D_{AB} relativo ad una miscela binaria di gas a bassa pressione utilizzano l'equazione proposta da Chapman ed Enskog con le costanti empiriche basate sui dati sperimentali. I valori di D_{AB} stimati tramite questi metodi sono generalmente in accordo con i valori sperimentali con un'approssimazione del 5-10 %, anche se spesso sono rilevati scostamenti superiori al 20%.

Si cita infine il metodo di Fuller, Schettler e Giddings che sembra essere più semplice da applicare rispetto agli altri, forse perché basato su un numero maggiore di dati. La correlazione empirica ottenuta usando questo metodo è:

$$D_{AB} = \frac{10^{-3} T^{1.75} \frac{\epsilon M_A + M_B}{\epsilon M_A M_B} \frac{\bar{v}_A^{1/2} \bar{v}_B^{1/2}}{\bar{v}_A \bar{v}_B}}{p \left(\bar{v}_A \right)^{1/3} + \left(\bar{v}_B \right)^{1/3}} \quad (4.71)$$

dove la temperatura è espressa in Kelvin e la pressione in atmosfere. Per determinare la \bar{v} devono essere utilizzati i valori dei volumi di diffusione atomica delle specie che costituiscono la miscela e che sono forniti in letteratura.

In definitiva, il calcolo dei coefficienti binari di diffusione è stato implementato affidandosi alle equazioni (4.63), (4.65), (4.66), (4.67), (4.68) e (4.69). I valori delle costanti in essa presenti sono riportati nella seguente tabella:

sostanza	s	e/k
N ₂	3,798	106,7
O ₂	3,467	106,7
CH ₄	3,758	148,6
H ₂ O	2,641	809,1
CO	3,69	91,7
H ₂	2,827	59,7
CO ₂	3,941	195,2

Tabella 4.8-Costanti di Lennard-Jones

Con il modello della diffusione dovuto a Knudsen vengono invece studiati, come abbiamo già detto, quei casi in cui le molecole di gas urtano con maggiore frequenza le pareti del poro piuttosto che le altre molecole, ciò si verifica quando il cammino libero medio delle molecole di gas è dello stesso ordine di grandezza delle dimensioni caratteristiche del campo di flusso: in tal caso si parla di flusso di molecole libere. Negli studi compiuti su questo tipo di flussi sono sempre stati presi in considerazione pori di piccole dimensioni in strati molto sottili, in tal modo infatti si assicurava che durante il loro passaggio attraverso il poro le molecole non si sarebbero urtate le une con le altre e che quindi il moto di ognuna di esse era indipendente dal moto delle altre. In questo caso quindi il numero di molecole passanti attraverso il poro poteva essere determinato dal prodotto del numero di molecole che entravano nel poro per la probabilità che aveva una molecola entrante nel poro di oltrepassarlo. In un regime di questo tipo non c'è infatti distinzione fra flusso e diffusione, e non ha importanza la composizione del gas. Tale fenomeno venne studiato da Knudsen intorno al 1907-1908.

Se consideriamo un gas con una densità molecolare pari ad n (molecole/m³) che si trova da un lato di un poro, mentre dall'altro lato vi è il vuoto, il flusso libero molecolare attraverso il poro J_K (molecole/m²) è dato da:

$$J_K = wn\bar{C} \quad (4.72)$$

dove :

w è un fattore di probabilità, adimensionale;

\bar{C} è la velocità media molecolare.

Se c'è gas su entrambi i lati del poro allora il flusso netto è proporzionale alla differenza delle densità molecolari dei due gas presenti su due lati:

$$J_K = w\bar{C}(n_2 - n_1) \quad (4.73)$$

Per utilizzare questa equazione sono necessarie le espressioni della velocità media molecolare e del fattore di probabilità adimensionale. La velocità media molecolare viene prontamente calcolata utilizzando la teoria cinetica per mezzo della quale si ottiene la seguente espressione:

$$\bar{C} = \sqrt{\frac{(8RT)}{pM}} \quad (4.74)$$

dove:

R è la costante universale dei gas (J/kmol K);

T è la temperatura (K);

M è la massa molare del gas (kg/kmol).

Il calcolo del fattore di probabilità è invece molto complesso e richiede la conoscenza della geometria del poro. Valori di w con l'assunzione di una dispersione diffusa per due semplici geometrie alle quali si possono ricondurre molte situazioni fisiche sono:

- o un poro infinitamente sottile per il quale $w = 1/4$;
- o un lungo tubo dritto a sezione circolare di raggio r e lunghezza L con $L \gg r$ per il quale

$$w = \left(\frac{2}{3}\right) \frac{r}{L} \quad (4.75)$$

Il modello largamente utilizzato di pori paralleli per i mezzi porosi adotta l'ultima delle due geometrie semplificate descritte sopra. Sostituendo nell'equazione di J_K le espressioni di \bar{C} e di w si ottiene:

$$J_k = \frac{2}{3} \frac{r}{L} \sqrt{\frac{(8RT)}{pM}} (n_2 - n_1) \quad (4.76)$$

La (4.76) può essere scritta in forma differenziale, applicandola lungo l'asse del poro di forma cilindrica, ed utilizzando la convenzione che il flusso procede dalle alte verso le basse concentrazioni:

$$J_k = - \frac{2}{3} \frac{r}{L} \sqrt{\frac{(8RT)}{pM}} \frac{dn}{dz} \quad (4.77)$$

Considerando che il flusso J_K è fornito in moli e non in molecole e che viene presa in esame la velocità di cambiamento della concentrazione del gas (mol/m³) piuttosto che la concentrazione molecolare dobbiamo scrivere:

$$J_k = - \frac{2}{3} \bar{c} r \frac{\bar{c}}{\bar{\phi}} \sqrt{\frac{(8RT)}{pM}} \frac{dc}{dz} \quad (4.78)$$

Da qui, in analogia con la diffusione ordinaria, possiamo definire il coefficiente di diffusione di Knudsen D_K per un poro lungo e dritto con dispersione diffusa:

$$D_K = \frac{2}{3} \bar{c} r \frac{\bar{c}}{\bar{\phi}} \sqrt{\frac{(8RT)}{pM}} = 97,0r \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (4.79)$$

Possiamo dunque notare come il coefficiente di diffusione di Knudsen risulta essere proporzionale al raggio del poro ed alla velocità media molecolare.

La formula appena ottenuta è relativa al caso specifico di passaggio del flusso in un poro cilindrico. Se si analizzano invece geometrie diverse del poro si ottengono equazione dello stesso tipo ma con parametri geometrici differenti. Per questo motivo spesso si fa riferimento ad una equazione generale ottenuta usando un coefficiente di Knudsen K_0 . Questo parametro, che collega la teoria del flusso di molecole libere ad una specifica applicazione, ha il valore del fattore di probabilità adimensionale w moltiplicato per un coefficiente costante pari a 4/3. Il coefficiente di Knudsen è definito dalla relazione:

$$D_K = \frac{4}{3} K_0 \bar{C} \quad (4.80)$$

Uno dei casi più frequenti è quello in cui i pori del materiale in esame sono di forma pressoché cilindrica e si fa riferimento quindi ad un valore medio del raggio del poro dato da:

$$\bar{r} = \frac{2e}{S_A r_B} \quad (4.81)$$

dove:

- e è la porosità del materiale in esame;
- r_B è la cosiddetta "bulk-density";
- S_A è l'area della superficie del materiale poroso.

Di conseguenza il coefficiente di diffusione di Knudsen assume la seguente forma:

$$D_K = 97,0 \bar{r} \sqrt{\frac{T}{M}} = 97,0 \frac{2e}{S_A r_B} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (4.82)$$

A causa della complessità delle geometrie che presentano la maggior parte dei mezzi porosi i coefficienti di diffusione di Knudsen sono tipicamente calcolati sulla base di dati empirici. Se questi non sono disponibili deve essere selezionato un modello, come quello a pori paralleli, ed una espressione per il coefficiente di diffusione di Knudsen associata al modello scelto. L'approccio tipicamente adottato è quello di considerare i mezzi porosi come costituiti da una certa percentuale di pori aperti (porosità) nei quali può aver luogo il flusso di Knudsen, e che hanno un certo grado di interconnessione tra loro per mezzo di sentieri presenti nel materiale stesso e che sono più lunghi rispetto ad un collegamento diretto tra i pori (tortuosità). Per questo motivo il flusso di Knudsen attraverso i materiali porosi può essere studiato utilizzando le equazioni ottenute in precedenza sostituendo al coefficiente di diffusione di Knudsen un coefficiente di diffusione di Knudsen effettivo che tiene dunque conto della porosità e della tortuosità del materiale in esame:

$$D_{K,eff} = \frac{e}{x} D_K \quad (4.83)$$

dove x è la tortuosità del materiale.

Il ragionamento appena fatto per ottenere il coefficiente di diffusione di Knudsen effettivo può essere ripetuto anche per la diffusione ordinaria, per cui anche in questo caso, sempre facendo riferimento ad una miscela binaria di gas, si definisce il coefficiente di diffusione effettivo dato da:

$$D_{AB,eff} = \frac{e}{x} D_{AB} \quad (4.84)$$

La diffusione ordinaria e quella di Knudsen possono aver luogo contemporaneamente, di conseguenza per il componente A della generica miscela binaria di componenti A e B il coefficiente di diffusione effettivo è dato da:

$$\frac{1}{D_{A,eff}} = \frac{1}{D_{AB,eff}} + \frac{1}{D_{AK,eff}} \quad (4.85)$$

$$\frac{1}{D_{A,eff}} = \frac{e}{x} \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{AK}} \quad (4.86)$$

In questo contesto viene considerato l'effetto combinato di entrambi i tipi di diffusione sulle perdite per concentrazione.

Se si considera la semireazione elettrochimica che avviene al comparto anodico, si nota che essa consuma idrogeno che deve diffondere dall'esterno all'interno dell'elettrodo; contemporaneamente essa produce acqua (vapore), la quale deve percorrere il percorso di diffusione inverso, ovvero dall'esterno all'interno dell'elettrodo. Siamo quindi nel caso di una diffusione equimolare di reagenti e prodotti in controcorrente; tale diffusione è in controcorrente considerando i diversi percorsi di H_2 e H_2O ed è equimolare in quanto per ogni mole di idrogeno consumata ne viene prodotta una di vapore d'acqua.

Nel reparto anodico la reazione chimica avviene alla fine del percorso di diffusione; nelle ipotesi di regime stazionario ed utilizzando la stechiometria della reazione, è possibile scrivere:

$$J = J_{H_2} + J_{H_2O} = 0 \quad (4.87)$$

Dal momento che la massa dell'idrogeno che diffonde in una direzione non eguaglia necessariamente la massa che diffonde nell'altra direzione è presente un certo flusso di massa in una direzione. Le equazioni della diffusione sono:

$$J_{H_2} = -D_{H_2,eff} \tilde{N}c_{H_2} + c_{H_2}v \quad (4.88)$$

$$J_{H_2O} = -D_{H_2O,eff} \tilde{N}c_{H_2O} + c_{H_2O}v \quad (4.89)$$

dove c_j è la concentrazione molare del j-mo componente della miscela, v è la velocità del gas e come discusso in precedenza i coefficienti effettivi di diffusione sono dati da:

$$\frac{1}{D_{H_2,eff}} = \frac{1}{D_{H_2-H_2O,eff}} + \frac{1}{D_{H_2K,eff}} \quad (4.90)$$

$$\frac{1}{D_{H_2O,eff}} = \frac{1}{D_{H_2-H_2O,eff}} + \frac{1}{D_{H_2O K,eff}} \quad (4.91)$$

Tenendo conto del fatto che in condizioni stazionarie risulta:

$$\tilde{N}c_{H_2} = -\tilde{N}c_{H_2O} \quad (4.92)$$

La condizione (4.92), unitamente alla (4.87), consente di esplicitare la velocità di diffusione del gas, utilizzando la (4.88) e la (4.89). In definitiva si ottengono le seguenti espressioni:

$$J_{H_2} = - D_{a(eff)} \tilde{N} c_{H_2} \quad (4.93)$$

$$J_{H_2O} = - D_{a(eff)} \tilde{N} c_{H_2O} \quad (4.94)$$

Dove

$$D_{a(eff)} = \frac{\frac{x}{c} c_{H_2O} \frac{\ddot{D}}{\ddot{\phi}}}{c_{H_2} + c_{H_2O}} + \frac{\frac{x}{c} c_{H_2} \frac{\ddot{D}}{\ddot{\phi}}}{c_{H_2} + c_{H_2O}} \quad (4.95)$$

Ovvero, nelle ipotesi di miscele di gas ideali:

$$D_{a(eff)} = \frac{\frac{x}{p} p_{H_2O} \frac{\ddot{D}}{\ddot{\phi}}}{p_{H_2} + p_{H_2O}} + \frac{\frac{x}{p} p_{H_2} \frac{\ddot{D}}{\ddot{\phi}}}{p_{H_2} + p_{H_2O}} \quad (4.96)$$

Nell'ipotesi che la cella sia alimentata con idrogeno puro oppure che le pressioni parziali degli altri componenti siano trascurabili:

$$D_{a(eff)} = \frac{\frac{x}{p} p_{H_2O} \frac{\ddot{D}}{\ddot{\phi}}}{p_a} + \frac{\frac{x}{p} p_{H_2} \frac{\ddot{D}}{\ddot{\phi}}}{p_a} \quad (4.97)$$

Si può inoltre considerare che il termine $D_{a(eff)}$ varia in maniera assai modesta durante il percorso di diffusione. Pertanto è possibile integrare in maniera semplice l'equazione:

$$J_{H_2} = - D_{a(eff)} \frac{dc_{H_2}}{dx} \quad (4.98)$$

Dove x è la coordinata lungo il percorso di diffusione, ovvero nel caso di cella SOFC x rappresenta la direzione radiale. L'integrazione della precedente equazione risulta agevole se si considerano: bilanci di carica; definizione di concentrazione per gas ideali e utilizzando la condizione al contorno che la pressione parziale dell'idrogeno all'esterno dell'elettrodo sia $p_{H_2}^l$:

$$dc_{H_2} = \frac{dp_{H_2}}{RT} \quad (4.99)$$

$$J_{H_2} = - \frac{i}{2F} \quad (4.100)$$

Le precedenti equazione consentono di scrivere la seguente:

$$dp_{H_2} = \frac{RTi}{2FD_{a(eff)}} dx \quad (4.101)$$

Integrando la (4.101), utilizzando la precedente condizione al contorno, si ottiene:

$$p_{H_2} = p_{H_2}^I - \frac{RTi}{2FD_{a(eff)}} d_a \quad (4.102)$$

Ripetendo lo stesso ragionamento, per l'equazione relativa al vapore d'acqua, si ottiene:

$$p_{H_2O} = p_{H_2O}^I + \frac{RTi}{2FD_{a(eff)}} d_a \quad (4.103)$$

Nella quale:

$$D_{anodo,eff} = \frac{\epsilon_a p_{H_2O}}{\epsilon_a p_{anodo}} \frac{\ddot{D}_{H_2,eff}}{\phi} + \frac{\epsilon_a p_{H_2}}{\epsilon_a p_{anodo}} \frac{\ddot{D}_{H_2O,eff}}{\phi} \quad (4.104)$$

dove, indicati con ϵ_a e x_a rispettivamente la porosità e la tortuosità del materiale che costituisce l'anodo:

$$\frac{1}{D_{H_2,eff}} = \frac{x_a \epsilon_a}{e_a} \frac{1}{D_{H_2-H_2O}} + \frac{1}{D_{H_2K}} \frac{\ddot{D}}{\phi} \quad (4.105)$$

$$\frac{1}{D_{H_2O,eff}} = \frac{x_a \epsilon_a}{e_a} \frac{1}{D_{H_2-H_2O}} + \frac{1}{D_{H_2O,K}} \frac{\ddot{D}}{\phi} \quad (4.106)$$

In definitiva, utilizzando la legge di Nernst, la polarizzazione per concentrazione all'anodo è data da:

$$h_{conc,anodo} = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\epsilon_a \left(1 - \left(\frac{RT}{2F} \right) \left(\frac{d_a}{D_{a,eff}} p_{H_2}^I \right) i \right)}{\epsilon_a \left(1 + \left(\frac{RT}{2F} \right) \left(\frac{d_a}{D_{a,eff}} p_{H_2O}^I \right) i \right)} \quad (4.107)$$

Ponendo invece l'attenzione al reparto catodico, si nota che il flusso di azoto è nullo è l'equazione della diffusione è:

$$J_{O_2} = - D_c \tilde{N} c_{O_2} + X_{O_2} y_{O_2} J_{O_2} \quad (4.108)$$

dove:

X_{O_2} è la frazione molare di ossigeno; ed il parametro y_{O_2} risulta di seguito definito:

$$y_{O_2} = \frac{D_{O_2,K,eff}}{D_{O_2,K,eff} + D_{O_2-N_2,K,eff}} \quad (4.109)$$

Nel caso di flusso monodimensionale:

$$J_{O_2} = - D_{O_2,eff} \frac{dc_{O_2}}{dx} + X_{O_2} d_{O_2} J_{O_2} \quad (4.110)$$

Se si considera anche che valgono le seguenti equazioni:

$$J_{O_2} = - i / 4F \quad (4.111)$$

$$dc_{O_2} = dp_{O_2} / RT \quad (4.112)$$

L'equazione (4.110) può essere riscritta come:

$$\frac{dp_{O_2}}{p_c - y_{O_2}} = \frac{RTi}{4FD_{O_2(eff)}p_c} dx \quad (4.113)$$

Integrando la precedente equazione lungo la direzione radiale, considerando la condizione al contorno $p_{O_2} = p'_{O_2}$, si ottiene:

$$p_{O_2} = \frac{p_c}{y_{O_2}} - \frac{x_c}{e_c} \frac{p_c}{y_{O_2}} - p'_{O_2} \exp\left(\frac{y_{O_2} RT i d_c}{4FD_{catodo,eff} p_c}\right) \quad (4.114)$$

In cui:

d_c è lo spessore del catodo;

Il coefficiente di diffusione catodico efficace ($D_{O_2,eff}$) è dato da:

$$\frac{1}{D_{O_2,eff}} = \frac{x_c}{e_c} \frac{1}{D_{O_2,K}} + \frac{1}{D_{O_2-N_2}} \quad (4.115)$$

In cui e_c e x_c rispettivamente porosità e tortuosità del materiale che costituisce il catodo. Ovviamente, essendo l'ossigeno l'unico componente a partecipare alla reazione, vale:

$$D_{catodo,eff} = D_{O_2,eff} \quad (4.116)$$

In definitiva, risulta che la polarizzazione per concentrazione al catodo è data da:

$$h_{conc,cat} = - \frac{RT}{4F} \ln \frac{\left(\frac{p_c}{y_{O_2}}\right) - \left(\frac{p_c}{y_{O_2}} - p'_{O_2}\right) \exp\left(\frac{RT}{4F}\right) \left(\frac{y_{O_2} d_c}{D_{c,eff} p_c}\right) i}{p'_{O_2}} \quad (4.117)$$

Da quanto fino ad ora esposto risulta palese che modello di diffusione binaria e Knudsen risulta estremamente complesso sia nella sua formalizzazione teorica sia nella sua implementazione numerica. A fronte di tale complessità vi è comunque un maggior dettaglio nel calcolo delle perdite per concentrazione e soprattutto una maggiore sensibilità ai parametri geometrici, termodinamici e costruttivi della cella a combustibile.

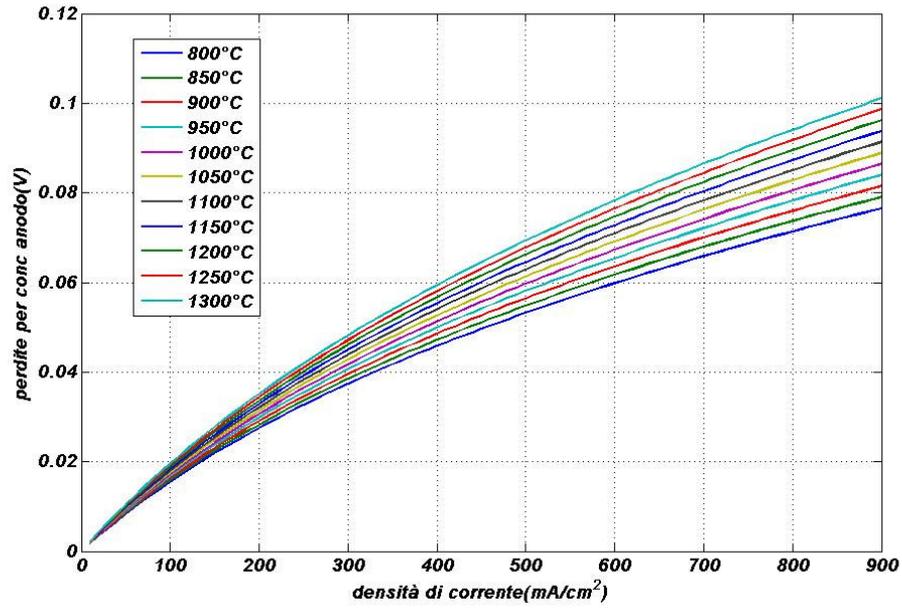


Figura 4.24- Perdite per concentrazione anodiche al variare della temperatura

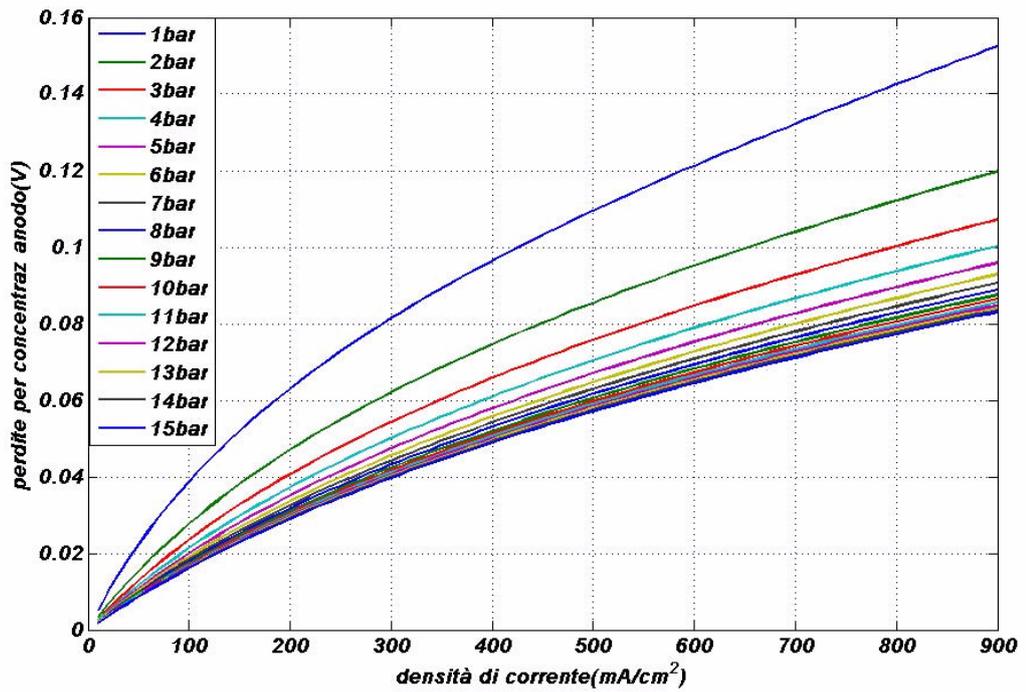


Figura 4.25-Perdite per concentrazione anodiche al variare delle pressione

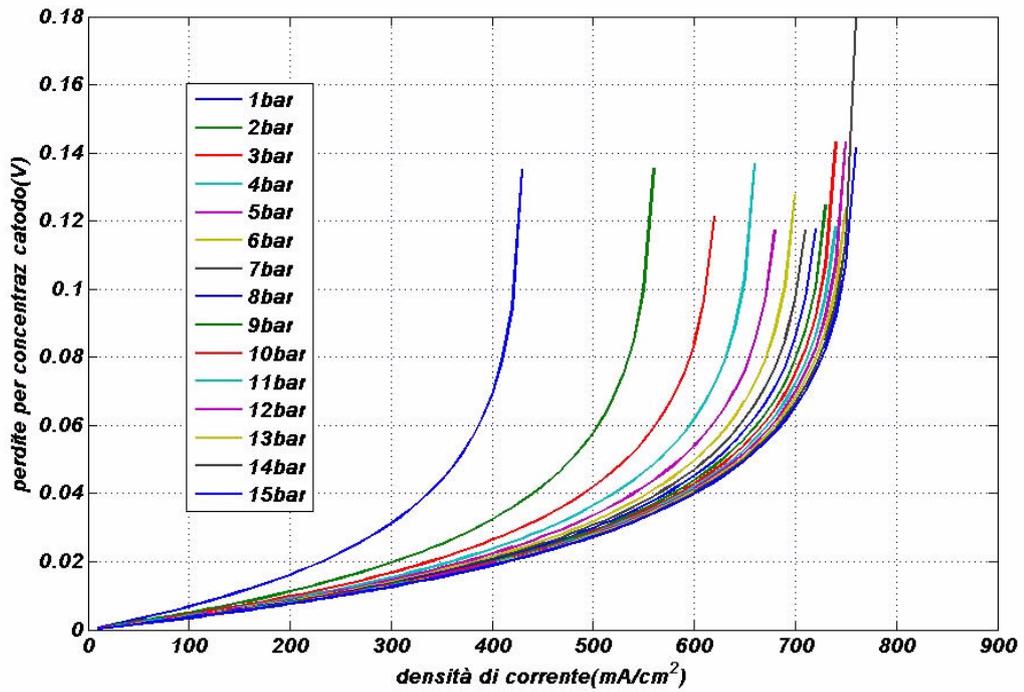


Figura 4.26-Perdite per concentrazione catodiche al variare delle pressione

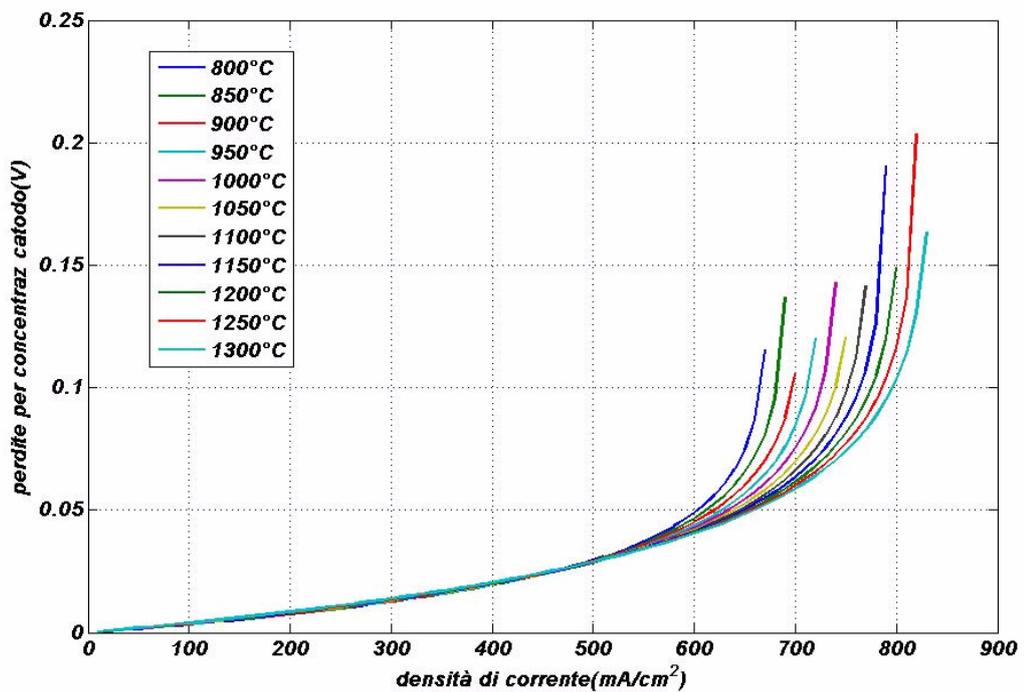


Figura 4.27-Perdite per concentrazione catodiche al variare della temperatura

Confrontando tra loro i grafici precedenti ci si può rendere subito conto di come le perdite per concentrazione al catodo siano più importanti rispetto a quelle

che si hanno all'anodo. Infatti le polarizzazioni per concentrazione al catodo, superato un certo valore della densità di corrente, presentano addirittura un asintoto, cosa che invece non accade affatto per le perdite all'anodo. Tale asintoto, che sta ad indicare perdite per concentrazione al catodo praticamente tendenti ad infinito, è presente per un valore della densità di corrente pari alla densità di corrente limite catodica, e dunque la tensione della cella è praticamente nulla. Tutto questo è dovuto ai fenomeni di diffusione che si verificano durante il moto dell'ossigeno, o dell'aria, che alimenta il catodo per dar luogo alla reazione elettrochimica. Infatti, l'ossigeno viene frenato a tal punto che per quel valore della densità di corrente la sua pressione parziale in corrispondenza del TPB è nulla, e quindi per l'equazione di Nernst sarà nulla proprio la tensione della cella. Sia chiaro che i fenomeni di diffusione interessano anche l'idrogeno che alimenta il reparto anodico solo che essi non sono tali da dar luogo a perdite pari a quelle che invece si registrano al catodo, che come abbiamo visto tendono in pratica ad infinito in corrispondenza di determinati valori della densità di corrente.

Le perdite per concentrazione che si verificano all'anodo ed al catodo, come già detto nel terzo capitolo, sono fortemente influenzate dalle caratteristiche dei materiali che costituiscono i due elettrodi, in particolare assumono un ruolo molto importante la porosità del materiale, ϵ , e la sua tortuosità, x . Rispetto ai casi dei grafici analizzati in precedenza vediamo cosa succede se si fa variare uno di questi parametri, ad esempio nei grafici successivi vengono riportati i risultati che si ottengono per le perdite per concentrazione all'anodo mantenendo inalterata la tortuosità e facendo variare la porosità ϵ del materiale, che da un valore pari al 50% nel caso base, viene fatta prima aumentare, fino al 60%, e poi diminuire fino al 40%. Ad un aumento della porosità farà riscontro una diminuzione delle perdite per concentrazione all'anodo, che invece aumenteranno al diminuire della porosità. Lo stesso ragionamento fatto adesso per le perdite per concentrazione all'anodo viene poi ripetuto per il catodo ed i relativi grafici sono riportati dalla Figura 4.32 alla Figura 4.35; in questo caso possiamo notare oltre ad una diminuzione delle perdite in seguito ad un aumento della porosità, ed un loro aumento come conseguenza di una diminuzione della porosità, anche un aumento del valore della densità di corrente limite catodica, in corrispondenza della quale si ha l'asintoto di

cui abbiamo già si è detto in precedenza; viceversa, al diminuire della porosità si riscontra anche una diminuzione del valore della densità di corrente limite catodica. Tutto ciò sempre in virtù del fatto che un aumento della porosità del materiale ha un effetto benefico sui fenomeni di diffusione dei gas sia all'anodo che al catodo influenzando quindi l'andamento delle rispettive perdite per concentrazione. Ovviamente invece di intervenire sul valore della porosità si può vedere cosa accade facendo variare la tortuosità del materiale; questa avrà però un effetto inverso, rispetto a quello provocato dalla porosità, sui valori delle perdite per concentrazione all'anodo ed al catodo, infatti ad un aumento della tortuosità del materiale farà riscontro un aumento delle perdite di carico, mentre se la si fa diminuire si avrà una diminuzione anche delle perdite di carico.

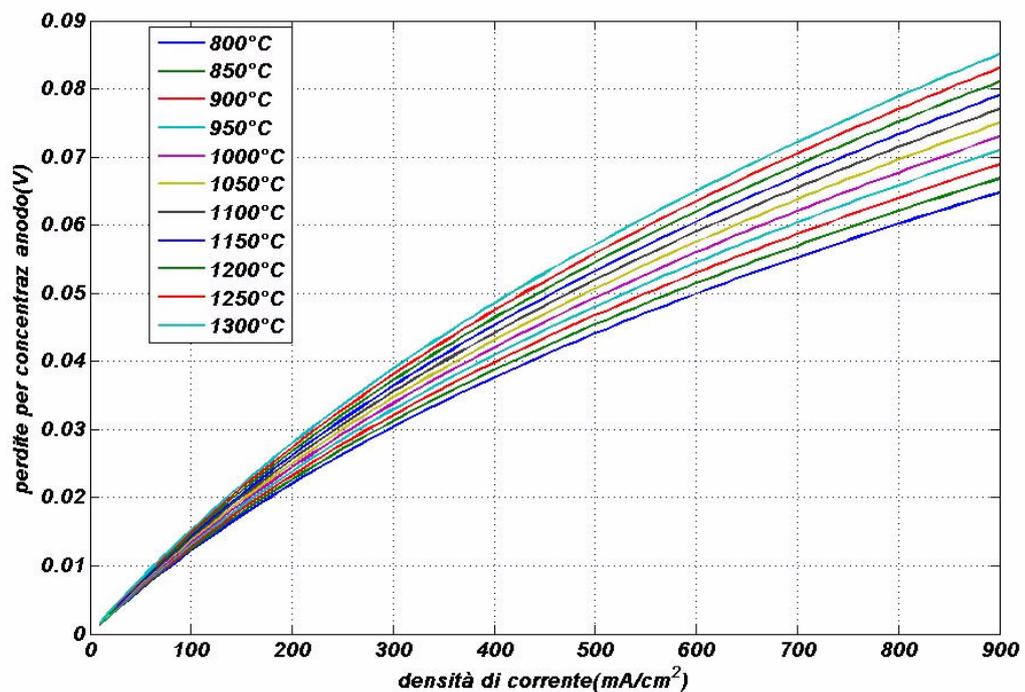


Figura 4.28- Perdite per concentrazione all'anodo in funzione della densità di corrente, al variare della temperatura per un valore della porosità pari al 60%

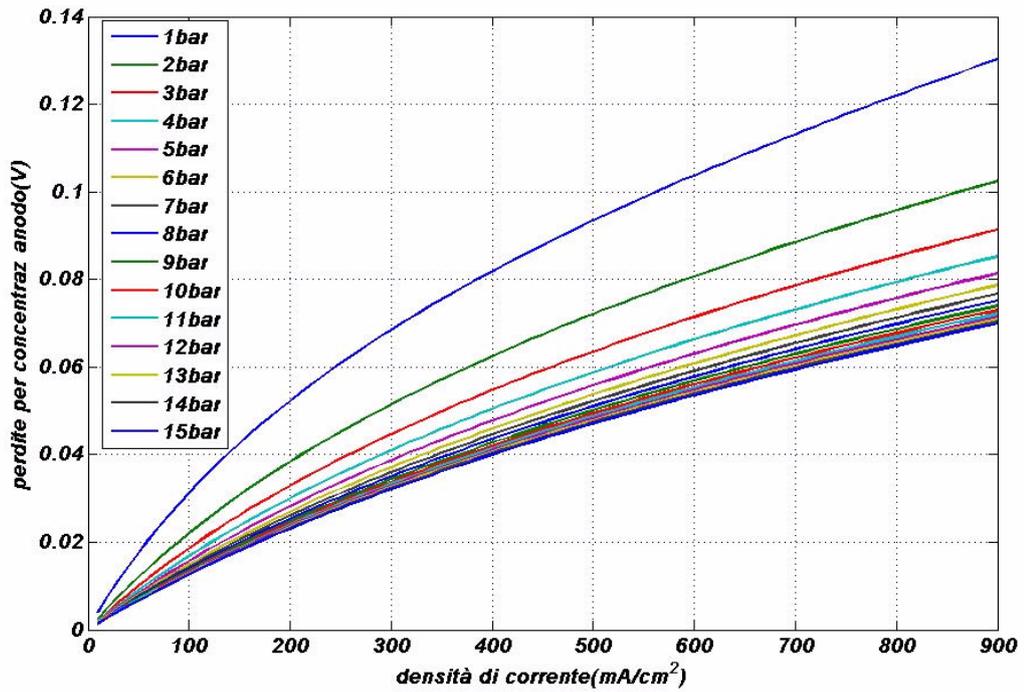


Figura 4.29 Perdite per concentrazione all'anodo in funzione della densità di corrente, al variare della pressione per un valore della porosità pari al 60%,

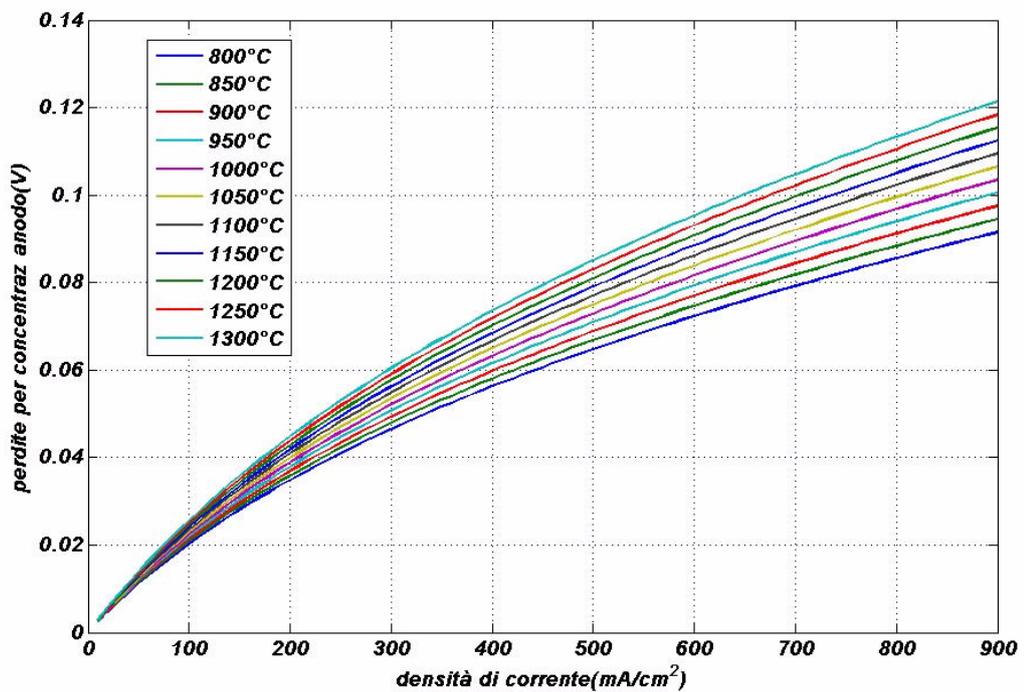


Figura 4.30- Perdite per concentrazione all'anodo in funzione della densità di corrente, al variare della temperatura per un valore della porosità pari al 40%

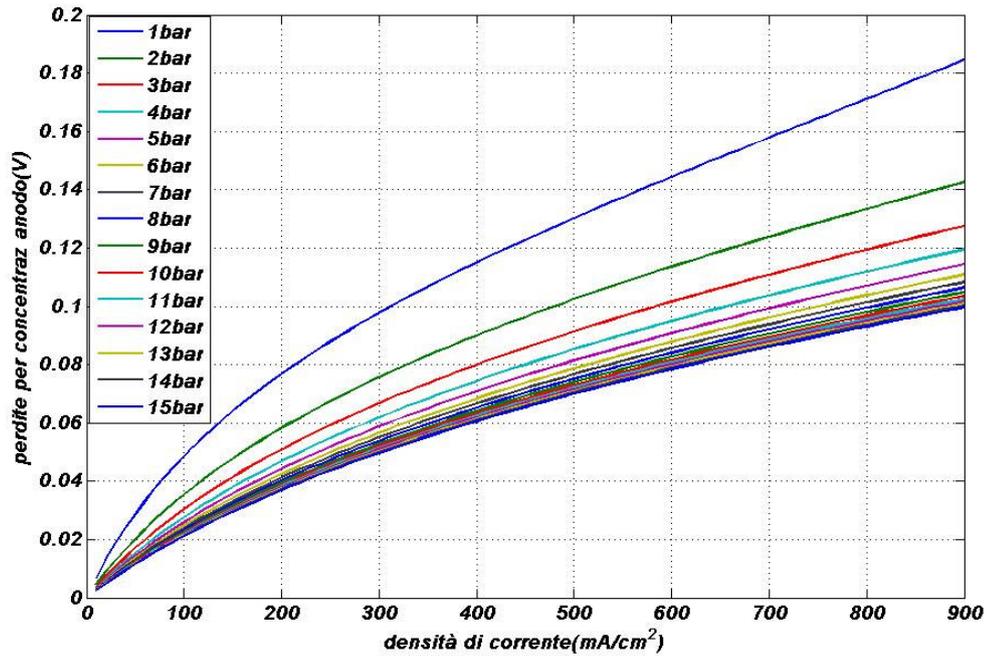


Figura 4.31 - Perdite per concentrazione all'anodo in funzione della densità di corrente, al variare della pressione per un valore della porosità pari al 40%

Tutto ciò lo si poteva capire già osservando le formule per il calcolo dei coefficienti di diffusione e delle perdite di carico per concentrazione anodiche e catodiche riportate nel terzo capitolo. I risultati che si ottengono intervenendo sulla tortuosità del materiale invece che sulla sua porosità sono praticamente identici a quelli riportati nelle fig. precedenti relativi ad una variazione della porosità del materiale, se però oltre alla tortuosità si fa variare anche la porosità del materiale mantenendo inalterato, rispetto ai casi precedenti, il valore del rapporto tra porosità e tortuosità, è infatti questo ultimo ad influenzare l'andamento delle perdite per concentrazione, come si evince dalle formule riportate nel terzo capitolo.

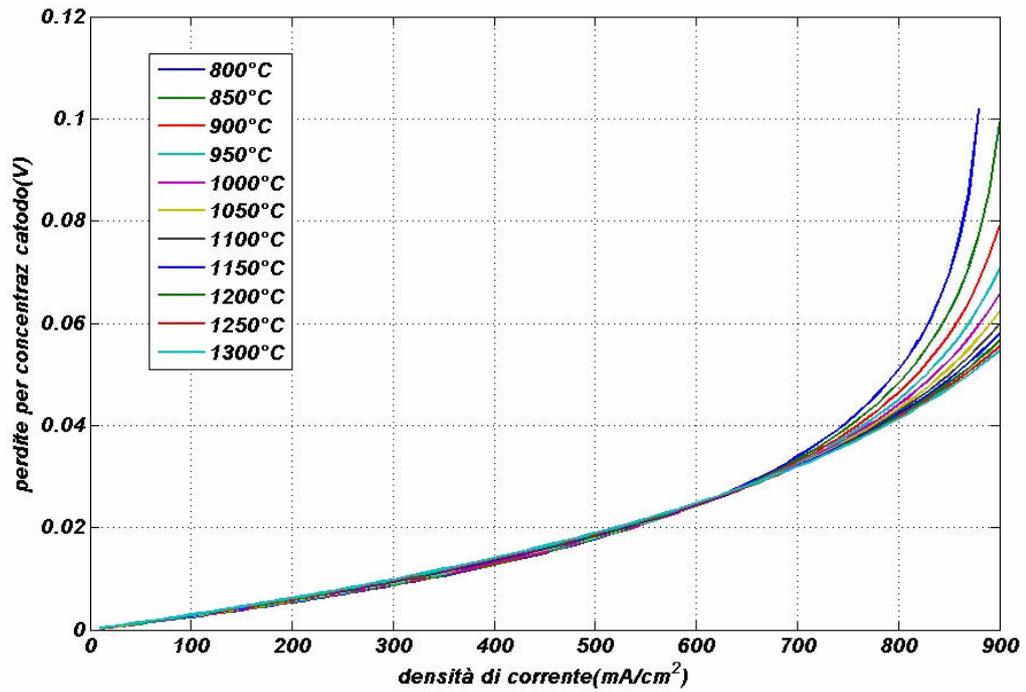


Figura 4.32- Perdite per concentrazione al catodo in funzione della densità di corrente, al variare della temperatura per un valore della porosità pari al 60%

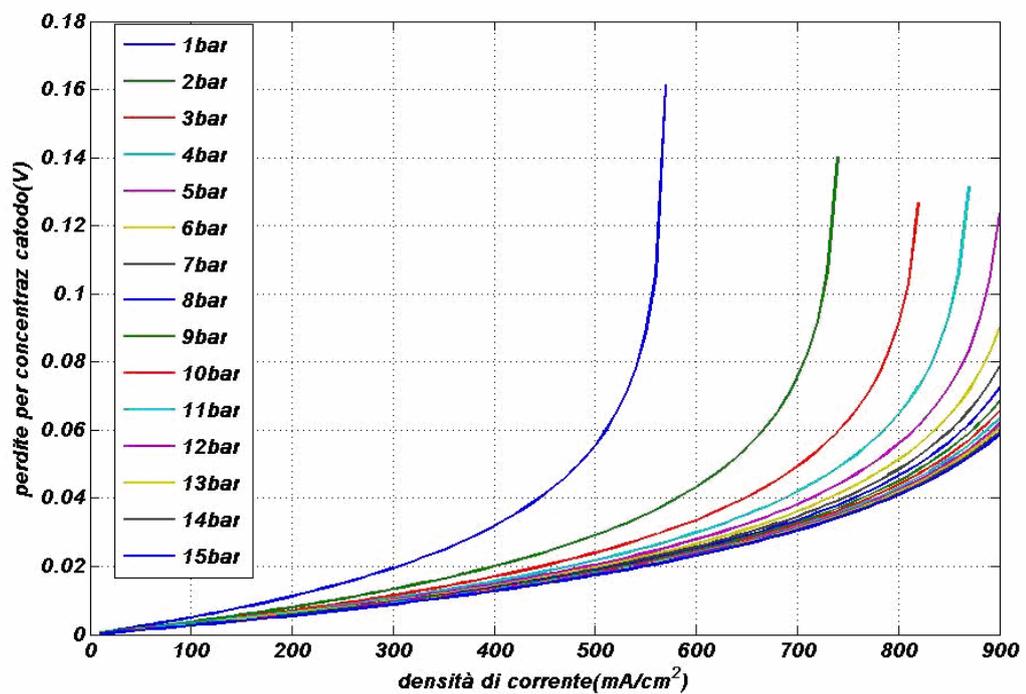


Figura 4.33- Perdite per concentrazione al catodo in funzione della densità di corrente, al variare della pressione per un valore della porosità pari al 60%

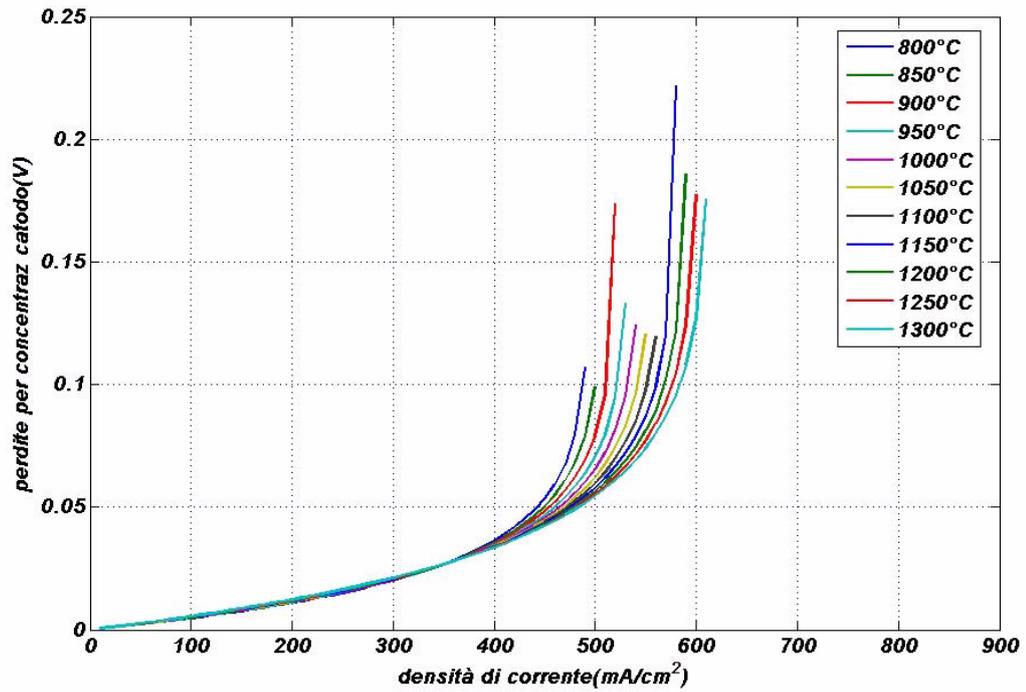


Figura 4.34- Perdite per concentrazione al catodo in funzione della densità di corrente, al variare della temperatura per un valore della porosità pari al 40%.

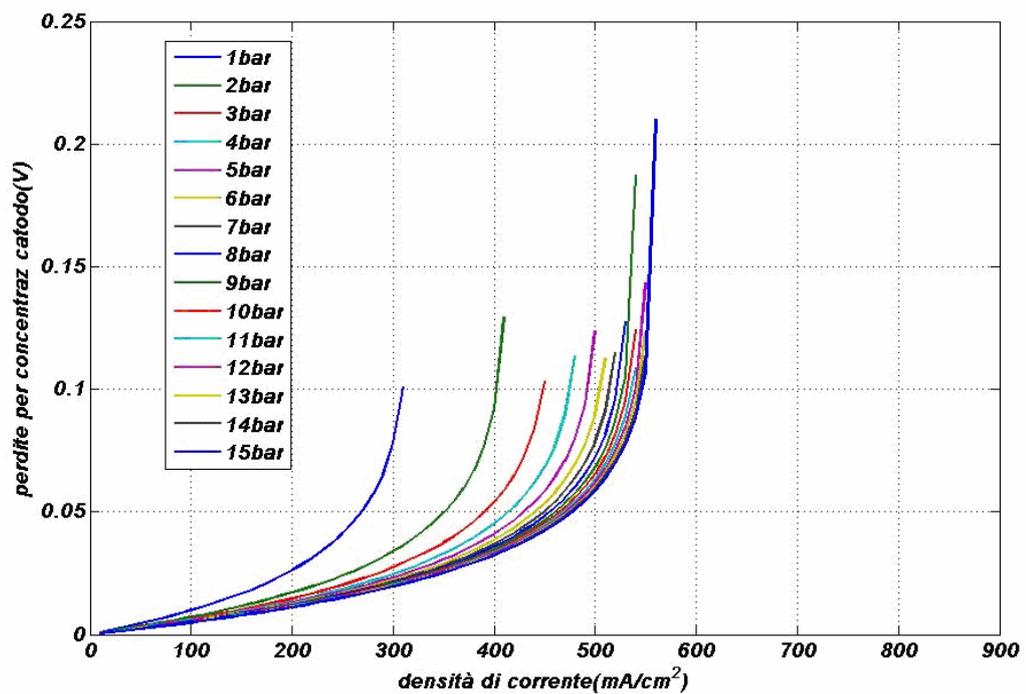


Figura 4.35- Perdite per concentrazione al catodo in funzione della densità di corrente, al variare della pressione per un valore della porosità pari al 40%.

4.5.1.4. PERDITE OHMICHE

Coma già accennato per sommi capi nel primo capitolo le perdite ohmiche sono causate dalla resistenza al moto delle cariche (elettroni e ioni) opposta dalle componenti della cella (elettrolita, anodo, catodo ed interconnessioni). Questo tipo di perdita è tipicamente predominante nel caso di una cella nella quale l'elettrolita funge da supporto; invece nelle celle in cui è l'anodo a svolgere il ruolo di supporto il peso di tale perdita sul valore del potenziale della cella sarà minimo.

In entrambi i casi si può comunque affermare che le perdite ohmiche dovute agli elettrodi, data la loro alta conduttività elettrica, è molto minore rispetto ai contributi dovuti all'elettrolita ed alle interconnessioni. Ad esempio, per una SOFC che opera a 800°C la resistività ionica opposta dall'elettrolita (tipicamente ossido di zirconio stabilizzato con ossido di ittrio) è di circa 50 Ω cm contro i 10-2 Ω cm ed i 10-4 Ω cm di resistività elettrica del catodo e dell'anodo rispettivamente.

Per la valutazione di questo tipo di perdite esistono due approcci: il primo è basato sulla legge di Ohm e su relazioni temperatura-resistività, ipotizzando un semplice arrangiamento elettrico in serie; il secondo approccio, estremamente più dettagliato, a partire dalle stesse funzioni resistività-temperatura, considera invece percorsi delle cariche ioniche ed elettriche molto più complessi, combinando meccanismi di serie e parallelo elettrici.

Il primo, che poi è quello più utilizzato in virtù della sua semplicità e velocità computazionale, assume un legame di tipo lineare tra la caduta di potenziale e la densità di corrente (legge di Ohm), ipotizzando una semplice serie elettrica fra anodo, catodo, elettrolita ed interconnessioni:

$$h_w = i \sum_{j=1}^4 r_j \quad (4.118)$$

dove:

i è la densità di corrente della cella;

$r_j = r_j d_j$ è la resistenza per unità di area (Ω cm²), con r_j resistività (Ω cm) e d_j spessore (cm) del j-mo componente della cella.

In questo tipo di approccio, essenzialmente dovuto al lavoro svolto da Bassette e Chan, i vari elementi che costituiscono la cella, ovvero anodo, catodo, elettrolita

ed interconnessioni, vengono considerati collegati tra loro in serie ed è proprio per questo motivo che nella formula compare la sommatoria delle resistenze per unità di area dei singoli elementi della cella.

Per il calcolo delle resistenze e per la valutazione del legame esistente tra la resistività del singolo componente e la temperatura, in questo modello si fa riferimento alle seguenti relazioni:

$$\begin{aligned}
 r_{anodo} &= d_{anodo} r_{anodo} & r_{anodo} &= x_{anodo} \exp \left(\frac{a_{anodo}}{T} \frac{\dot{Q}}{\delta} \right) \\
 r_{catodo} &= d_{catodo} r_{catodo} & r_{catodo} &= x_{catodo} \exp \left(\frac{a_{catodo}}{T} \frac{\dot{Q}}{\delta} \right) \\
 r_{elettrol} &= d_{elettrol} r_{elettrol} & r_{elettrol} &= x_{elettrol} \exp \left(\frac{a_{elettrol}}{T} \frac{\dot{Q}}{\delta} \right) \\
 r_{interconn} &= d_{interconn} r_{interconn} & r_{interconn} &= x_{interconn} \exp \left(\frac{a_{interconn}}{T} \frac{\dot{Q}}{\delta} \right)
 \end{aligned} \tag{4.119}$$

dove x_j e l_j sono dei coefficienti caratteristici dei vari componenti della cella. Quindi la resistenza per unità di area dei singoli componenti è funzione dello spessore del materiale e della temperatura.

L'ipotesi base di questo primo approccio per il calcolo delle perdite ohmiche di una cella a combustibile è però non corretta in quanto i vari componenti della cella possono essere ritenuti collegati in serie tra loro da un punto di vista elettrostatico ma solo localmente, in realtà infatti i vari elementi della cella sono collegati tra loro sia in serie che in parallelo. Nell'approccio del secondo tipo si tiene conto di ciò ed uno dei primi modelli di questo tipo venne proposto da Sverdrup. La distribuzione di corrente proposta in questo modello è mostrata nella Figura 4.36.

La simmetria della SOFC tubolare permette di analizzare solamente metà della sezione ortogonale del tubo; poiché le due metà sono collegate in parallelo la resistenza totale della cella sarà pari alla metà della resistenza di mezza sezione ortogonale.

Nel seguito viene mostrato lo sviluppo delle equazioni che permettono il calcolo della resistenza della cella. Per descrivere la distribuzione di corrente, la tensione e la resistenza in una sezione ortogonale della cella viene considerata come

variabile la posizione angolare α . La Figura 4.37 chiarisce questo tipo di approccio.

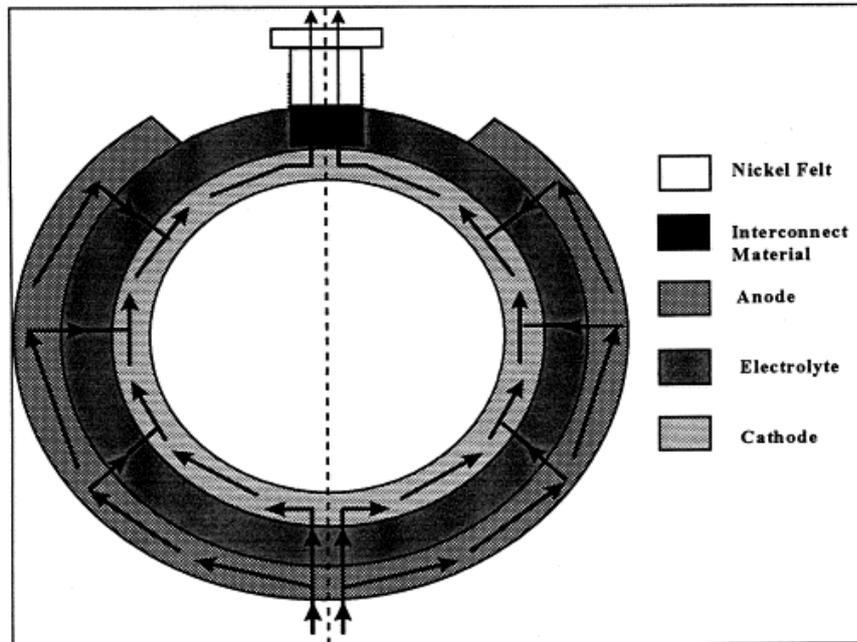


Figura 4.36 Distribuzione della corrente in una sezione ortogonale della fuel cell

Lo sviluppo delle equazioni necessarie al calcolo della resistenza totale della cella è stato reso possibile grazie all'utilizzo di uno schema elettrico equivalente mostrato in Figura 4.38, nella quale viene anche riportato il tipo di notazione utilizzata.

Il primo passo è quello di utilizzare la ben nota proprietà che la somma delle correnti nei nodi è nulla; in particolare, è possibile affermare che la somma delle correnti che esce dal nodo 1 dev'essere nulla:

$$i_{anode}(a) - i_{electrolyte}(a) - i_{anode}(a + Da) = 0 \quad (4.120)$$

dove i_{anode} e $i_{electrolyte}$ sono la corrente lungo l'anodo e l'elettrolita. Se indichiamo con $V_{electrolyte}$ la caduta di tensione attraverso l'elettrolita allora:

$$i_{electrolyte}(a) = \frac{V_{electrolyte}(a)}{R_{electrolyte}} \quad (4.121)$$

dove $R_{electrolyte}$ è la resistenza dell'elettrolita che può essere espressa in questo modo:

$$R_{electrolyte} = \frac{r_e d_e}{Da r_e L} \quad (4.122)$$

dove r_e è la resistività dell'elettrolita;

r_e è il raggio dell'elettrolita;

d_e è lo spessore dell'elettrolita;

L è la lunghezza della cella.

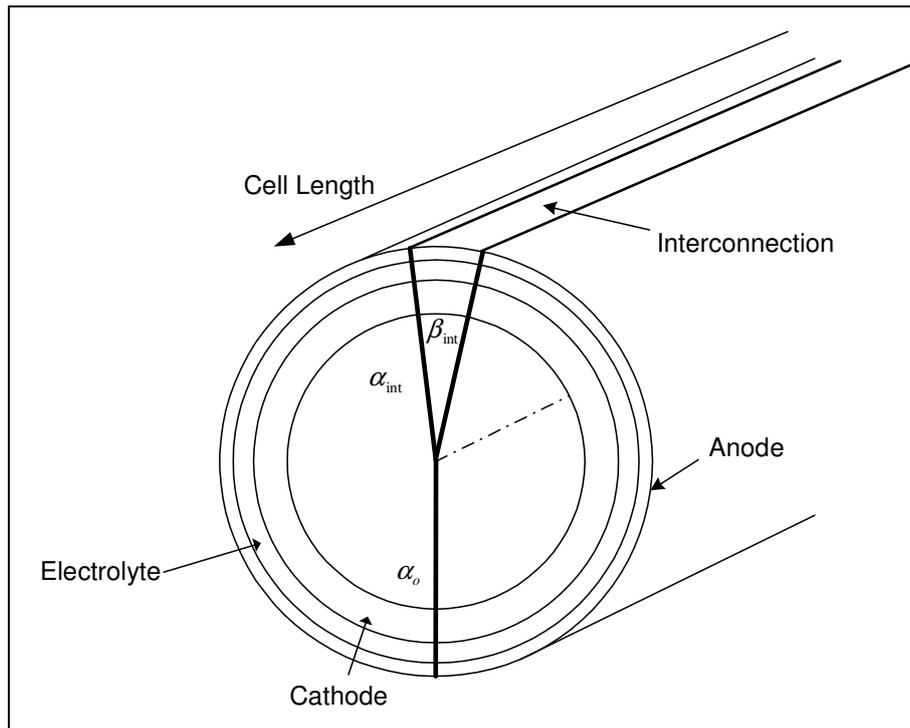


Figura 4.37 Descrizione delle variabili di distribuzione

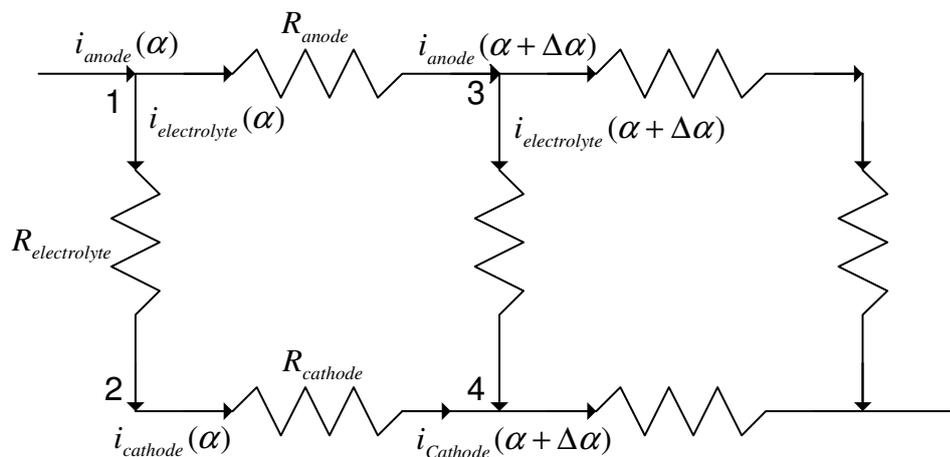


Figura 4.38- Schema elettrico equivalente

Effettuando delle opportune sostituzioni si ottiene la seguente relazione:

$$\frac{i_{anode}(a + Da) - i_{anode}(a)}{Da} = - \frac{V_{electrolyte}(a) r_e L}{r_e d_e} \quad (4.123)$$

Si può dimostrare che al limite quando $Da \gg 0$ si ha:

$$\frac{di_{anode}(a)}{da} = - V_{electrolyte}(a) \frac{r_e L}{r_e d_e} \quad (4.124)$$

Ripetendo lo stesso ragionamento per il nodo 2 si ottiene:

$$\frac{di_{cathode}(a)}{da} = V_{electrolyte}(a) \frac{r_e L}{r_e d_e} \quad (4.125)$$

dove $i_{cathode}$ è la corrente lungo il catodo.

Il secondo passo è quello di utilizzare l'altra ben nota proprietà che la somma delle tensioni lungo un circuito chiuso, ovvero la cosiddetta "maglia", sia nulla; in particolare è possibile affermare che la somma delle cadute di tensione lungo il percorso che collega i nodi 1, 2, 3 e 4 è nulla:

$$\begin{aligned} V_{electrolyte}(a + Da) + i_{anode}(a + Da)R_{anode} - \\ V_{electrolyte}(a) - i_{cathode}(a + Da)R_{cathode} = 0 \end{aligned} \quad (4.126)$$

dove R_{anode} e $R_{cathode}$ sono la resistenza dell'anodo e del catodo rispettivamente che possono essere espresse nel modo seguente:

$$R_{anode} = \frac{r_a r_a Da}{d_a L} \quad (4.127)$$

$$R_{cathode} = \frac{r_c r_c Da}{d_c L} \quad (4.128)$$

Dove

r_a, r_c sono la resistività dell'anodo e del catodo rispettivamente;

r_a, r_c sono il raggio dell'anodo e del catodo rispettivamente;

d_a, d_c sono lo spessore dell'anodo e del catodo rispettivamente.

Sostituendo questi valori di R_{anode} e $R_{cathode}$ dall'equazione precedente si ottiene:

$$\begin{aligned} \frac{V_{electrolyte}(a + Da) - V_{electrolyte}(a)}{Da} = \\ i_{cathode}(a + Da) \frac{r_c r_c}{d_c L} - i_{anode}(a + Da) \frac{r_a r_a}{d_a L} \end{aligned} \quad (4.129)$$

Si può anche dimostrare che al limite quando $Da \gg 0$ si ha:

$$\frac{dV_{electrolyte}(a)}{da} = i_{cathode}(a) \frac{r_c r_c}{d_c L} - i_{anode}(a) \frac{r_a r_a}{d_a L} \quad (4.130)$$

Derivando queste equazione rispetto ad α e sostituendo i valori delle derivate di i_{anode} e $i_{cathode}$ rispetto ad α ottenute in precedenza si ottiene l'equazione per la caduta di tensione fra l'anodo ed il catodo ad ogni posizione angolare:

$$\frac{d^2 V_{electrolyte}(a)}{d^2 a} = V_{electrolyte}(a) \frac{r_e}{r_e d_e} \frac{\partial r_c r_c}{\partial d_c} + \frac{r_a r_a}{d_a} \frac{\partial}{\partial \alpha} \quad (4.131)$$

Quest'ultima equazione è una tipica equazione differenziale del secondo ordine dove la caduta di tensione $V_{electrolyte}$ può essere espressa tramite la seguente equazione esponenziale:

$$V_{electrolyte}(a) = A e^{ma} + B e^{-ma} \quad (4.132)$$

Dove

$$m = \frac{r_e}{d_e r_e} \frac{\partial r_c r_c}{\partial d_c} + \frac{r_a r_a}{d_a} \frac{\partial}{\partial \alpha} \quad (4.133)$$

Le costanti A e B dipendono dalle condizioni al contorno. La Figura 4.39 chiarisce la situazione ad ogni estremità dell'anodo e del catodo:

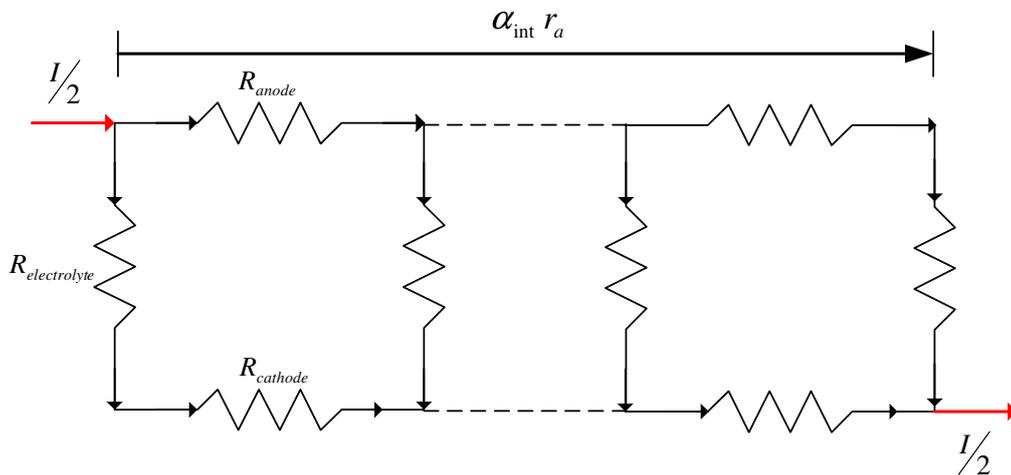


Figura 4.39-Le condizioni al contorno all'estremità dell'anodo e del catodo

Il parametro α_{int} , che compare in Figura 4.39, rappresenta la posizione angolare dell'interfaccia fra l'anodo e l'interconnessione. Quindi due sono le condizioni al contorno richieste per risolvere l'equazione differenziale ottenuta in

precedenza. La prima si ottiene richiedendo che l'anodo trasporti tutta la corrente alla posizione angolare a_0 :

$$i_{anode}(a_0) = \frac{I}{2} \quad (4.134)$$

dove I è la corrente totale della cella.

È importante notare che nella condizione al contorno compare la corrente totale della cella divisa per due in quanto, come già detto in precedenza, viene considerata solo mezza sezione ortogonale della cella.

Quindi imponendo questa condizione al contorno si ottiene:

$$\frac{dV_{Electrolyte}(a_0)}{da} = Am - Bm = -\frac{I r_a r_a}{2 d_a L} \quad (4.135)$$

La seconda condizione al contorno è data dalla seguente uguaglianza:

$$r_e L \int_{a=a_0}^{a_{int}} J_e(a) da = \frac{I}{2} \quad (4.136)$$

dove la densità di corrente J_e può essere espressa in questo modo:

$$J_e(a) = \frac{i_{electrolyte}(a)}{r_e L a} = \frac{V_{electrolyte}(a)}{R_e r_e L a} = \frac{V_{electrolyte}(a)}{r_e d_e} \quad (4.137)$$

Effettuando le opportune sostituzioni la seconda condizione al contorno fornisce:

$$\frac{I r_e d_e m}{2 r_e L} = \int_{a=a_0}^{a_{int}} (A e^{ma} + B e^{-ma}) da \quad (4.138)$$

A questo punto la distribuzione della caduta di tensione attraverso l'elettrolita viene calcolata usando le equazioni appena ottenute. Poi usando la legge di Ohm può essere calcolata la distribuzione della resistenza dell'elettrolita R_e al variare della posizione angolare α :

$$R_e(a) = \frac{V_{electrolyte}(a)}{I/2} \quad (4.139)$$

L'equazione differenziale che esprime la distribuzione della caduta di tensione V_{anode} lungo l'anodo è stata ottenuta considerando un elemento differenziale dell'anodo, come illustrato nella Figura 4.39:

$$V_{anode}(a + Da) - V_{anode}(a) = i_{anode}(a + Da) \frac{r_a r_a Da}{d_a L} \quad (4.140)$$

Al limite quando $Da \gg 0$:

$$\int_{a_0}^{a_{int}} D V_{anode} = V_{anode}(a_{int}) - V_{anode}(a_0) = \frac{r_a r_a}{dL} \int_{a_0}^{a_{int}} i_{anode}(a) da \quad (4.141)$$

dove l'espressione della i_{anode} può essere ricavata a partire dalla (4.124):

$$\int_{a_0}^{a_{int}} i_{anode} da = - \frac{r_e L}{r_e d_e} \int_{a_0}^{a_{int}} V_{electrolyte}(a) da \quad (4.142)$$

Allo stesso modo è possibile pervenire all'espressione che fornisce la distribuzione della caduta di tensione lungo il catodo, ovvero:

$$\int_{a_0}^{a_{int}} D V_{cathode} = V_{cathode}(a_{int}) - V_{cathode}(a_0) = \frac{r_c r_c}{dL} \int_{a_0}^{a_{int}} i_{cathode}(a) da \quad (4.143)$$

Analogamente al caso anodico, l'espressione della $i_{cathode}$ è data da:

$$\int_{a_0}^{a_{int}} i_{cathode} da = \frac{r_e L}{r_e d_e} \int_{a_0}^{a_{int}} V_{electrolyte}(a) da \quad (4.144)$$

Quindi in generale la resistenza R di metà sezione ortogonale della cella è il rapporto fra la caduta di tensione totale attraverso la sezione e la metà della corrente totale della cella:

$$R = \frac{\int_{a_0}^{a_{int}} D V_{anode} + V_{electrolyte}(a_{int}) + \int_{a_0}^{a_{int}} D V_{cathode}}{I/2} \quad (4.145)$$

In definitiva, la resistenza totale della cella R_{cell} può essere determinata usando lo schema elettrico equivalente mostrato in Figura 4.40.

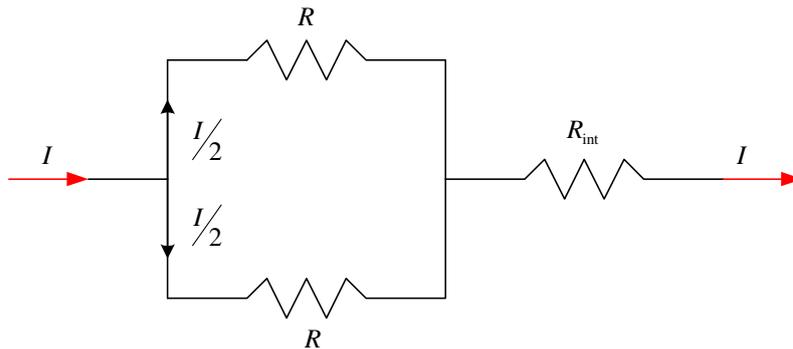


Figura 4.40 Schema elettrico equivalente per l'intera cella

Come già detto in precedenza, le resistenze R di ognuna delle due metà della sezione ortogonale della cella sono considerate collegate tra loro in parallelo, mentre l'interconnessione R_{int} è in serie. Quindi l'espressione della resistenza totale della cella è la seguente:

$$R_{cell} = \frac{R}{2} + R_{int} \quad (4.146)$$

dove la resistenza dell'interconnessione è data da:

$$R_{int} = \frac{r_i d_i}{L r_i b_{int}} \quad (4.147)$$

Con :

r_i resistività dell'interconnessione;

d_i spessore dell'interconnessione;

r_i raggio dell'interconnessione;

b_{int} angolo d'apertura dell'interconnessione (Figura 4.37).

In definitiva, tutte le precedenti considerazioni consentono di calcolare la caduta di tensione per anodo, catodo, elettrolita ed interconnessione, ovvero in altre parole di valutare le perdite Ohmiche.

Anche in questo caso risulta chiaro che l'approccio proposto da Sverdrup, pur essendo estremamente interessante dal punto di vista teorico, è assai oneroso nell'implementazione in un codice di calcolo e come conseguenza ha un peso notevole sui relativi tempi di calcoli.

Sulla base degli studi di Sverdrup, è stato in seguito proposto da Nisancioglu, un'ulteriore formulazione della teoria precedentemente riportata che fornisce espressioni più articolate ma anche più compatte per il calcolo della sovratensione ohmica, con evidenti notevoli vantaggi per una sua implementazione in una procedura di calcolo. Anche questo modello si basa sul fatto che la singola cella può essere studiata da un punto di vista elettrico come combinazione in serie e parallelo dei suoi componenti. Pertanto, se si risale al valore della resistenza di una singola cella si può ottenere facilmente il valore della resistenza dell'intero stack tramite la semplice applicazione delle leggi di Kirchoff al circuito equivalente che rappresenta lo stack di celle. Nella maggior parte delle SOFC i componenti della cella che trasportano le cariche sono molto più sottili rispetto alla dimensione caratteristica nella direzione del flusso di corrente ($\delta \ll L$), inoltre, come già detto, le resistività degli elettrodi sono molto più piccole rispetto a quelle

dell'elettrolita e delle interconnessioni. Questi fattori permettono di fare le seguenti ipotesi semplificative:

- trascurabilità degli effetti di bordo;
- eventuali variazioni attraverso lo spessore dell'elettrodo sono trascurabili, di conseguenza si può assumere il flusso di corrente unidirezionale lungo la dimensione caratteristica dell'elettrodo;
- il passaggio di corrente attraverso due elettrodi paralleli, attraverso l'elettrolita o attraverso l'interconnessione avviene perpendicolarmente alle superfici dell'elettrodo, in altre parole il passaggio di corrente attraverso l'elettrolita e l'interconnessione è unidirezionale nello spessore. Non si verificano significativi flussi di corrente nel verso della lunghezza di questi materiali;
- le resistività dei componenti della cella sono costanti nello spazio.
- Anche in questo caso, in virtù della simmetria nella distribuzione della corrente (non si ha flusso di corrente attraverso il piano di simmetria) nell'analisi viene presa in considerazione solamente una metà del cilindro. Per le ipotesi semplificative fatte in precedenza mezza, sezione ortogonale della cella è elettricamente equivalente alla cella mostrata nella Figura 4.41 ed inoltre questa geometria può essere rappresentata da tre tipi di "sotto-unità" della cella connesse tra loro in serie come mostrato sempre nella stessa figura. In tal modo la resistenza della cella è data da:

$$R = \frac{1}{2}(R_1 + R_2 + R_3) \quad (4.148)$$

dove R_1 , R_2 e R_3 sono le resistenze delle tre "sotto-unità".

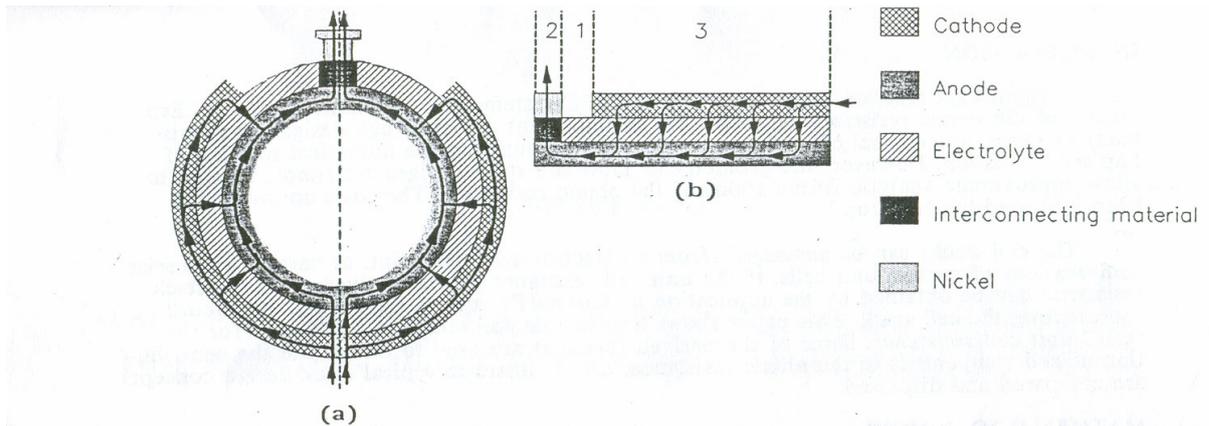


Figura 4.4 | (a) Sezione ortogonale di un tubo di SOFC. (b) Modello geometrico per il calcolo della resistenza ohmica

La formula per la resistenza della cella scritta in precedenza, ignorando il contributo alla resistenza fornito dalla “sotto-unità” 1, e cioè trascurando R_1 , diventa:

$$R = \frac{\frac{r_a r_c}{d_a d_c} \frac{\dot{Q}^2}{\sigma} + \frac{r_c \dot{Q}^2}{d_c \sigma} \frac{1}{\cosh J_e} + \frac{r_a r_c}{d_a d_c} (2 + J_e \sinh J_e)}{2 \frac{1}{r_e d_e} \frac{\dot{Q}^{1/2}}{\sigma} \frac{r_a}{d_a} + \frac{r_c \dot{Q}^{3/2}}{d_c \sigma} \sinh J_e} + \frac{\sqrt{r_{int} d_{int} \frac{r_c \dot{Q}}{d_c \sigma}}}{2 \tanh J_{int}} \quad (4.149)$$

dove:

$$J_e = \frac{L_e}{2} \sqrt{\frac{1}{r_e d_e} \frac{r_a}{d_a} + \frac{r_c \dot{Q}}{d_c \sigma}} \quad (4.150)$$

$$J_{int} = \frac{L_{int}}{2} \sqrt{\frac{r_c / d_c}{r_{int} d_{int}}} \quad (4.151)$$

Il valore della resistenza della cella così ottenuto è espresso in Ω cm, per passare ad Ω bisogna andare a dividere il valore ottenuto per la lunghezza della cella.

Ottenuto così con questo secondo approccio, utilizzando uno dei due modelli descritti, il valore della resistenza della cella espresso in Ω per il calcolo delle perdite ohmiche della cella basta semplicemente andare a moltiplicare tale valore della resistenza per la corrente I che attraversa la cella:

$$h_w = IR_{cella} \quad (4.152)$$

In generale, l'approccio fornito da Sverdrup o Nisancioglu appare più dettagliato rispetto a quello proposto da Chan, basato sull'ipotesi di un semplice

collegamento in serie; tuttavia la gran parte dei ricercatori, impegnati nella simulazione di impianti ibridi mediante modelli O-D, preferiscono utilizzare il modello di Chan per la sua semplicità di implementazione. In questo studio e nella successiva procedura di ottimizzazione si è utilizzato il medesimo approccio ritenendo che la maggior accuratezza del modello di Nisancioglu non fosse compatibile con l'incertezza insita intrinsecamente in un modello O-D.

Per la valutazione delle perdite ohmiche presenti all'interno della cella a combustibile si fa riferimento ai modelli proposti da Chan e da Nisancioglu già trattati nel terzo capitolo. In particolare si effettua, seguendo il modello proposto da Chan, il calcolo delle resistenze per unità di area dei vari elementi che costituiscono la cella a combustibile, oltre che di quella globale, ed i risultati vengono riportati in Figura 4.42.

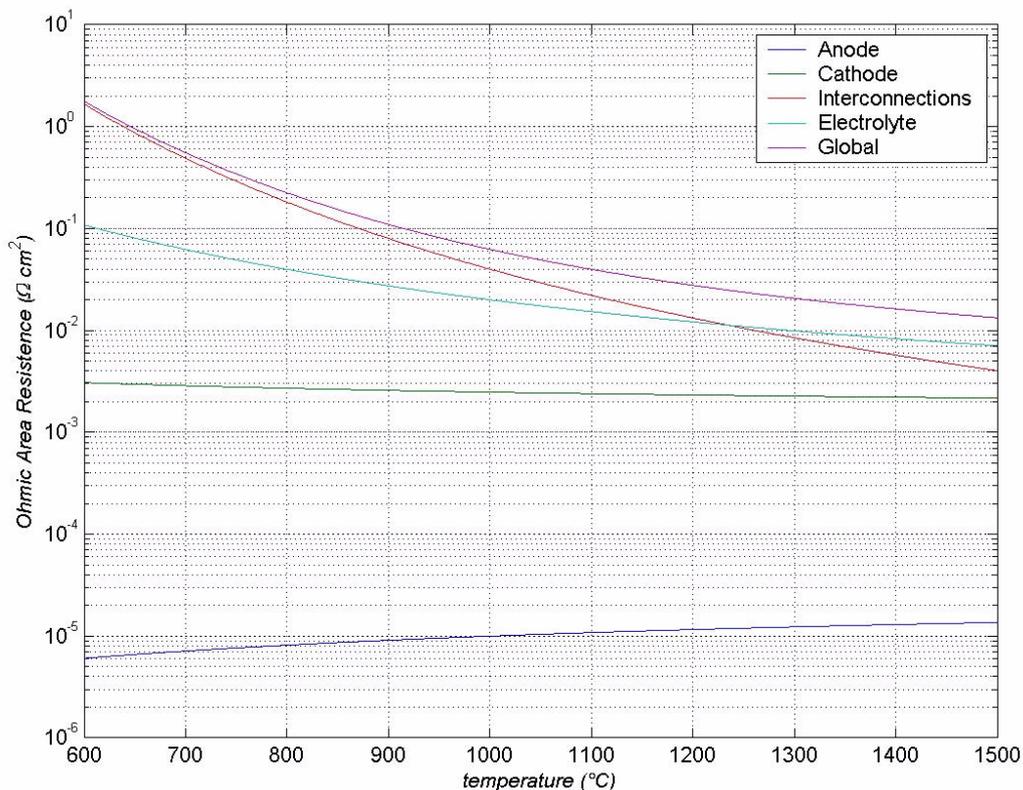


Figura 4.42-resistività specifica di anodo, catodo, elettrolita ed interconnessioni

Dalla Figura 4.42 possiamo notare come il contributo maggiore alla resistenza per unità di area globale sia dovuto essenzialmente all'elettrolita ed alle interconnessioni, mentre l'apporto dovuto invece ad anodo e catodo è molto

minore vista l'elevata conduttività dei materiali che li costituiscono, di conseguenza le perdite ohmiche della cella, che si ottengono semplicemente moltiplicando la resistenza per unità di area globale per la densità di corrente della cella, si hanno quasi esclusivamente nell'elettrolita e nelle interconnessioni.

Questi valori delle resistenze per unità di superficie sono stati calcolati sulla base del modello di Chan, se invece si fa riferimento al modello proposto da Nisancioglu i valori che si ottengono sono ben diversi e questo scostamento è dovuto essenzialmente alle diverse ipotesi su cui si fondano i due modelli. Infatti, a parità di funzioni resistività-temperatura dei materiali della SOFC, mentre nel modello di Chan si fa l'ipotesi che i vari componenti della cella siano collegati tra di loro, da un punto di vista elettrico, in serie, nel modello proposto da Nisancioglu si ipotizza che essi siano collegati tra loro sia in serie che in parallelo avvicinandosi molto di più alla situazione reale. I risultati in termini di resistenza globale per unità di superficie che si ottengono applicando le formule relative a questi due modelli riportate in precedenza vengono riportati nella Figura 4.43, mentre per fare un confronto tra i risultati ottenuti applicando questi due differenti modelli ne viene riportato, nella Figura 4.44, lo scarto percentuale.

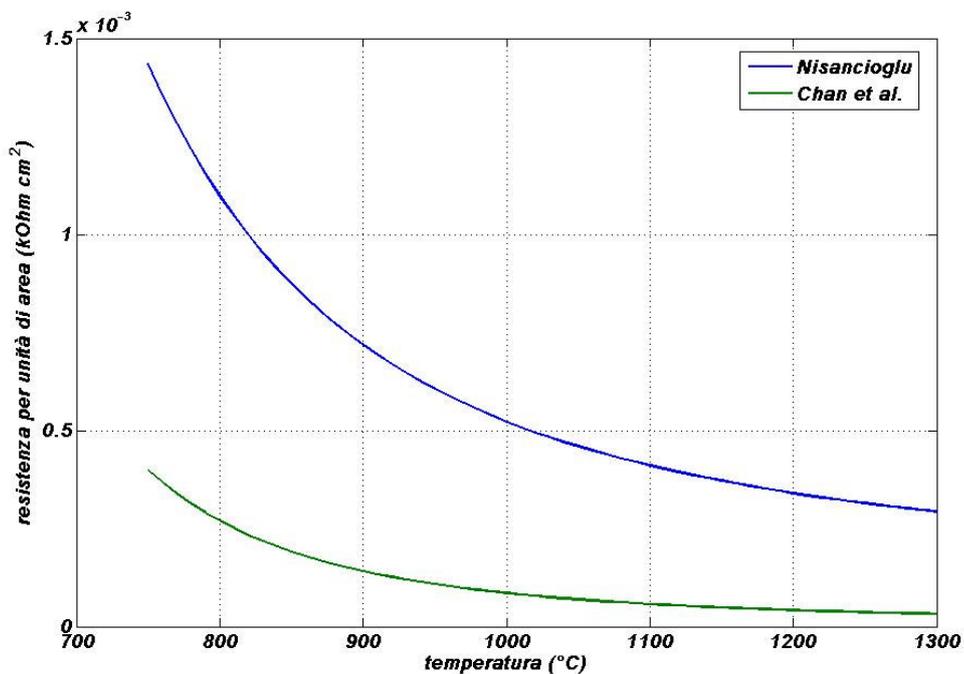


Figura 4.43 Andamento della resistenza globale per unità di superficie calcolata applicando i due modelli

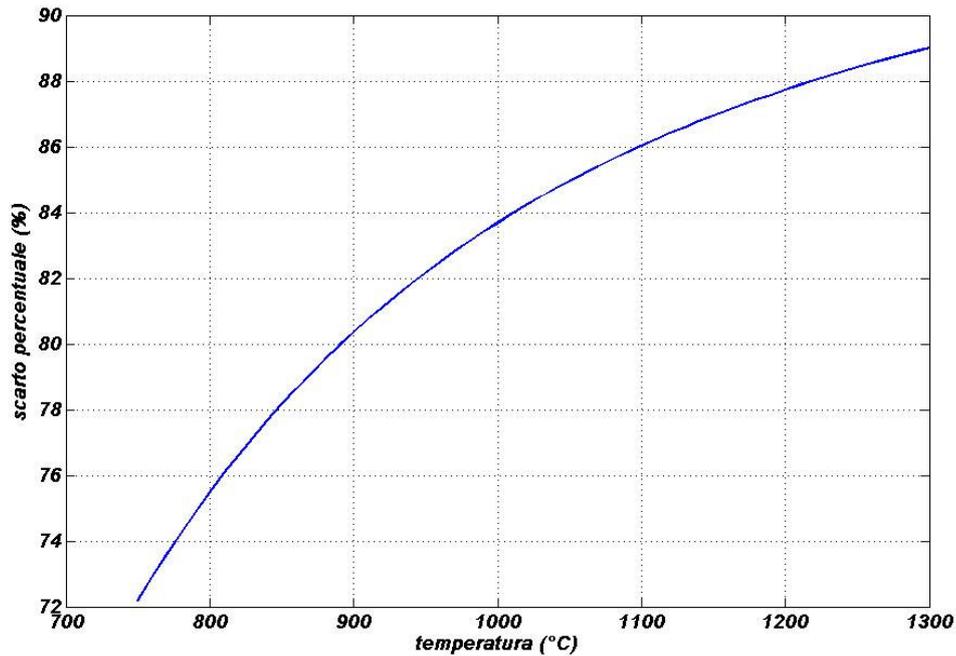


Figura 4.44 Andamento dello scarto percentuale tra i valori della resistenza globale per unità di superficie calcolati applicando i due modelli

4.5.1.5. CURVE DI POLARIZZAZIONE

L'analisi e delle prestazioni elettrochimiche di una qualsivoglia cella a combustibile sono usualmente sintetizzate plottando la ben nota curva di polarizzazione che, esprimendo la caratteristica tensione-densità di corrente è in grado di mostrare in maniera qualitativa e quantitativa l'andamento delle perdite e della tensione totale della cella al variare dei parametri di progetto ed operativi.

Nelle sezioni precedenti le polarizzazioni sono state analizzate introducendo svariati modelli, con diversi gradi di dettaglio. Pertanto di seguito verranno discussi i risultati dell'applicazione di due diverse combinazioni di modelli:

- o Butler-Volmer per l'attivazione, Bagotsky per la concentrazione e Chan per le perdite Ohmiche, in modo da ottenere in maniera rapida curve di polarizzazione tutto sommato sufficientemente affidabili
- o Butler-Volmer per l'attivazione, Knudsen e diffusione binaria per la concentrazione e Nisancioglu per le perdite Ohmiche, in modo da ottenere il maggior grado di dettaglio possibile.

Si fa notare che nella procedura di ottimizzazione è stato implementato il primo approccio in quanto il primo risultava incompatibile con il numero di simulazioni imposti dall'algoritmo di ottimizzazione. Viceversa, il secondo approccio è stato implementato nella modellazione monodimensionale del reattore SOFC, di seguito descritta.

4.5.1.5.1 APPROCCIO I

Nei grafici seguenti si riportano gli andamenti delle curve di polarizzazione al variare della pressione, della temperatura e della densità di corrente. Il modello è in grado di fornire risultati comunque affidabili in quanto è possibile notare in che modo la tensione di cella cresca al variare della pressione e della temperatura operativa; è inoltre estremamente fedele l'andamento della tensione in funzione della densità di corrente. I risultati ricavati mediante tale modello sono stati validati mediante i dati sperimentali resi disponibili da Singhal (Figura 4.47). Si noti che un siffatto approccio si presta in maniera ottimale alla seguente procedura di ottimizzazione in quanto è in grado di prevedere le variazioni della tensione di cella al variare dei più comuni parametri geometrici ed operativi (area, temperatura, pressione, etc.) una volta che siano stati fissati tipologia e spessori dei suoi componenti. Infatti, molti dei parametri utilizzati nel suddetto modello (coefficienti medi di diffusione, energie di attivazione, fattori pre-esponenziali, etc.) dipendono dalla tipologia e dallo spessore degli elettrodi.

Si noti che questi ultimi non sono considerati parametri su cui l'ottimizzatore può intervenire; pertanto è possibile affermare che, una volta fissati tipologie e spessori dei componenti della SOFC, il suddetto approccio consente di calcolare in maniera estremamente accurata le prestazioni elettrochimiche della cella. Nel caso in cui, invece, si considerassero anche la tipologia e gli spessori dei componenti della SOFC come parametri di Synthesis/Design (S/D), allora sarebbe necessario implementare il secondo approccio che è in grado di fornire il valore della tensione di cella al variare di qualsivoglia parametro geometrico, costruttivo oppure operativo della cella SOFC.

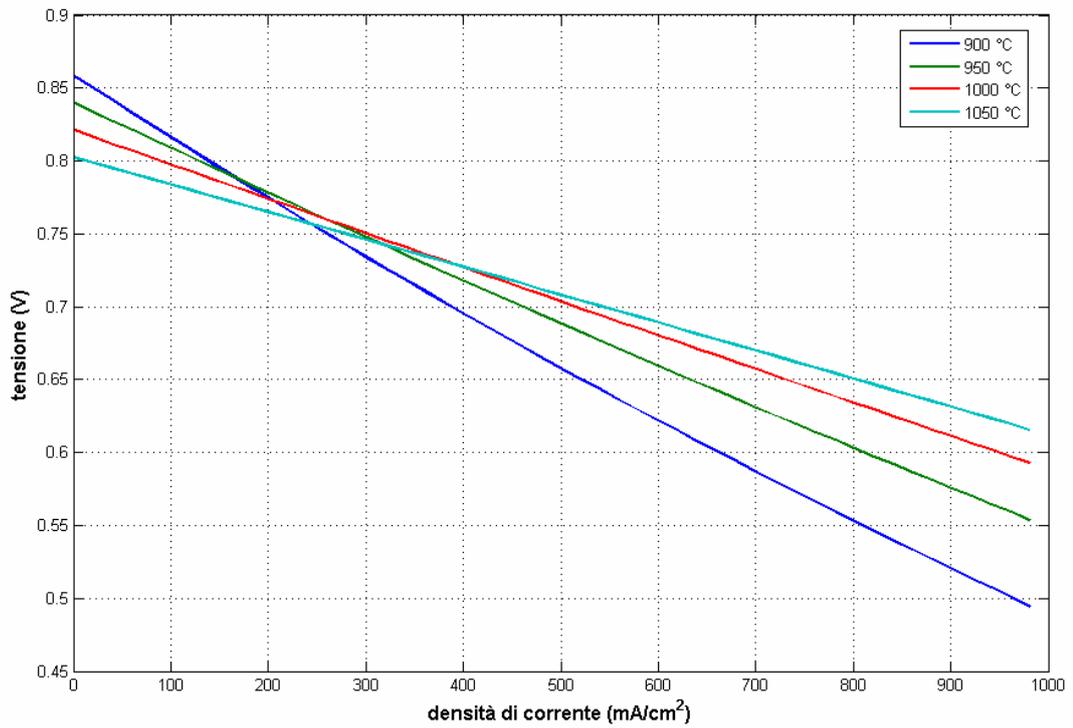


Figura 4.45- Curve di polarizzazione al variare della temperatura (approccio I), fissata la pressione e le composizioni di combustibile ed ossidante

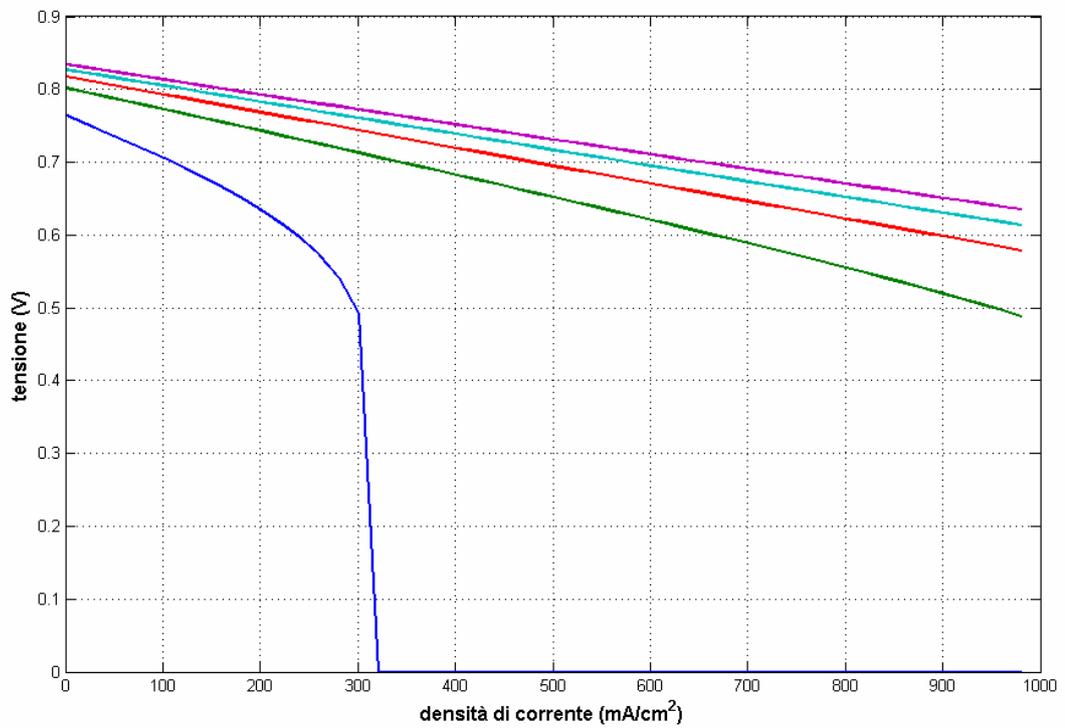


Figura 4.46- Curve di polarizzazione al variare della pressione (approccio I), fissata la temperatura e le composizioni di combustibile ed ossidante

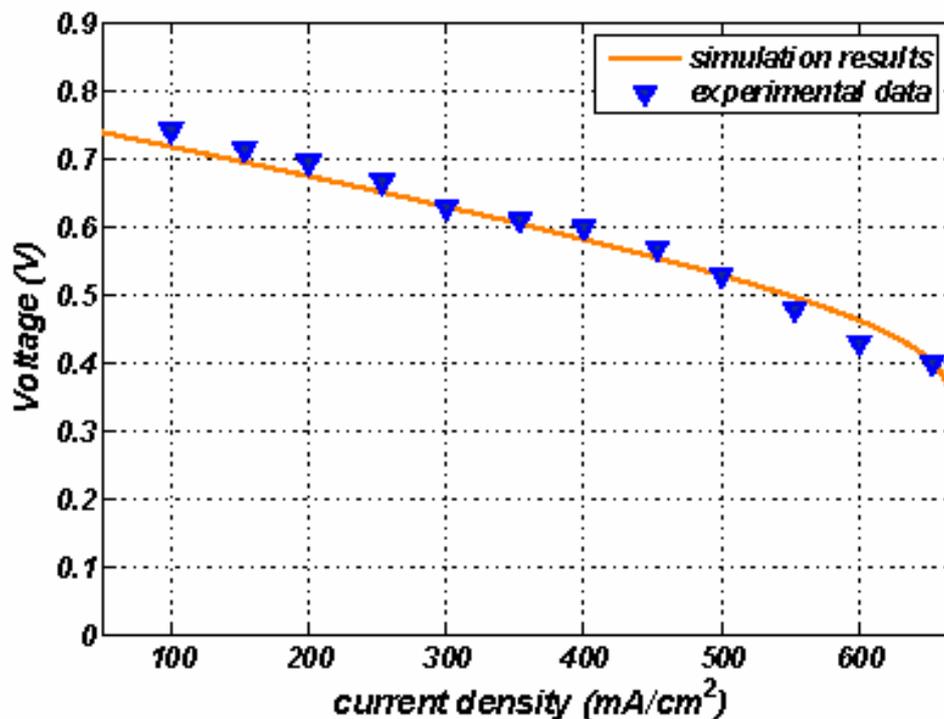


Figura 4.47- validazione del modello elettrochimico

4.5.1.5.2 APPROCCIO 2

L'approccio descritto in precedenza, pur essendo estremamente preciso ed affidabile, ha la limitazione di non essere in grado di apprezzare le variazioni della tensione di cella in funzione dei cambiamenti di alcuni dei suoi parametri geometrici, se non modificando alcuni dei parametri inclusi nelle equazioni su cui esso si fonda. Di contro, un approccio più dettagliato, che tenga in conto di tutti i modelli più accurati per il calcolo delle polarizzazioni, sarà in grado di mostrare come variano le prestazioni elettrochimiche della cella a combustibile al variare dei più comuni parametri geometrici e costruttivi della cella SOFC (spessore di anodo, catodo, elettrolita, interconnessioni, lunghezza e diametro della cella, tortuosità, porosità etc). Pertanto, di seguito ci si propone di realizzare un'analisi di sensibilità delle prestazioni elettrochimiche della cella sulla base di quello che abbiamo ritenuto essere il modello di simulazione più dettagliato attualmente disponibile (approccio 2).

Si fissa un caso base di partenza, o meglio configurazione base della SOFC, a partire dal quale saranno variati i parametri geometrici ed operativi della cella. I

valori di tali parametri utilizzati nel caso base sono riportati in Tabella 4.9; nella Figura 4.48 si riporta invece l'andamento della tensione della cella a circuito aperto, nonché delle varie perdite presenti e quindi della tensione effettiva della cella in funzione della densità di corrente. Sono stati fissati i valori della temperatura e della pressione di esercizio della cella.

Parametro	valore	Unità di Misura
Lunghezza cella	100	cm
Tortuosità	5.5	/
Porosità	50	%
Spessore anodo	0.01	cm
Spessore catodo	0.22	cm
Spessore elettrolita	0.004	cm
Spessore interconnessioni	0.0085	cm
Diametro cella	1.56	cm
Ainterconn./Acella	0.097	/
Pressione anodo	10	bar
Pressione catodo	10	bar
Temperatura cella	1000	°C
x_{H_2O} ingresso anodo	0.01	/
x_{H_2O} uscita anodo	0.3	/
x_{H_2} ingresso anodo	0.2	
x_{H_2} uscita anodo	0.15	/
x_{O_2} ingresso catodo	0.21	/
x_{O_2} uscita catodo	0.17	/

Tabella 4.9-Parametri utilizzati nel caso base della simulazione della SOFC

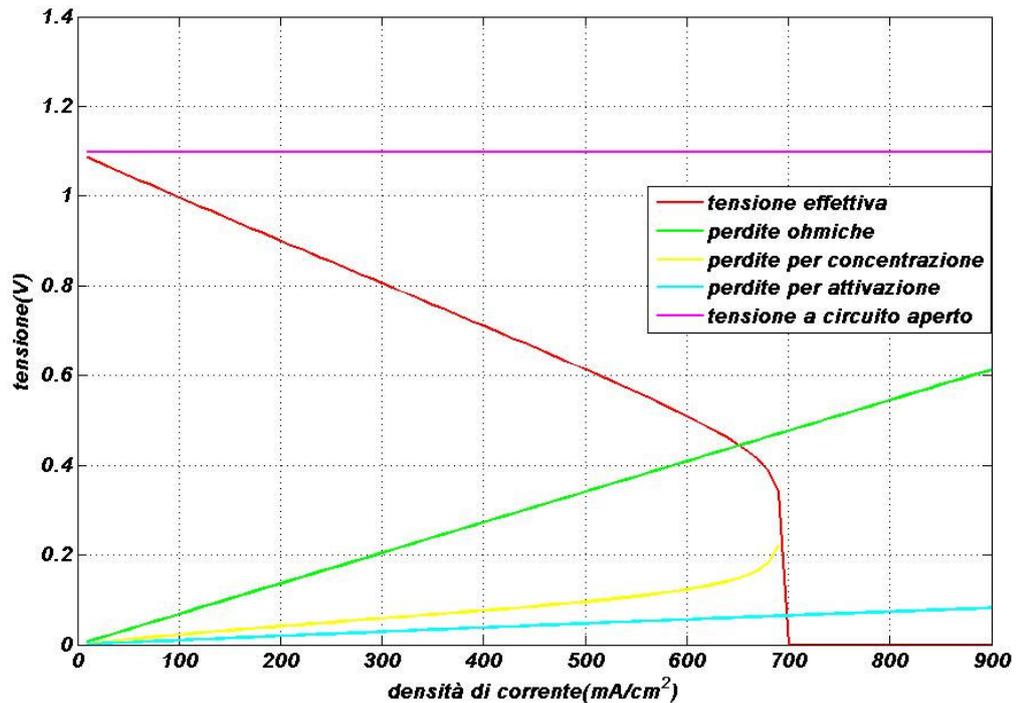


Figura 4.48 Andamento della tensione effettiva della cella e della varie perdite in funzione della densità di corrente nel caso base

In questo modo è dunque possibile fare una valutazione del peso che i vari tipi di perdite hanno sull'andamento del potenziale della cella. È evidente che nella tipologia di cella a combustibile presa in considerazione il ruolo delle perdite Ohmiche è dominante, almeno fino a quando non ci si avvicina al valore della densità di corrente limite dove le perdite per concentrazione tendono ad aumentare asintoticamente. Nelle Figura 4.49 e Figura 4.50 si può notare invece come la curva di polarizzazione varia in funzione della temperatura e della pressione. Le dipendenze di tale curva in funzione di temperatura e pressione trovano giustificazione nelle considerazioni fatte nei precedenti paragrafi.

In particolare, possiamo notare come sia ad un aumento della pressione che ad un aumento della temperatura di esercizio corrisponda un aumento della densità di corrente limite della cella.

Uno dei primi parametri su cui è possibile intervenire è il diametro della cella, che nel caso base esso era fissato al valore di 1,56 cm; per analizzare la sensibilità delle curve di polarizzazione al variare del suddetto parametro, si considerino

dunque i casi di cella con diametro pari ad 1,00 cm e a 2,00 cm rispettivamente, mantenendo invariati rispetto al caso base tutti gli altri parametri.

Dai diagrammi riportati nelle figure precedenti (da Figura 4.51 a Figura 4.54), e dal confronto con quelli relativi al caso base, è possibile notare che:

- Se si fa diminuire il diametro della cella si ha un aumento della tensione di questa, ad es. per $i=600 \text{ mA/cm}^2$ e per $p=3 \text{ bar}$ si passa da 0,408 a 0,512 V (per $i=600 \text{ mA/cm}^2$ e per $T=900^\circ\text{C}$ si passa da 0,367 a 0,473 V);
- Se si fa aumentare il diametro della cella si ha una diminuzione della tensione di questa, ad es. per $i=600 \text{ mA/cm}^2$ e per $p=3 \text{ bar}$ si passa da 0,408 a 0,299 V (per $i=600 \text{ mA/cm}^2$ si passa da 0,367 a 0,256 V).

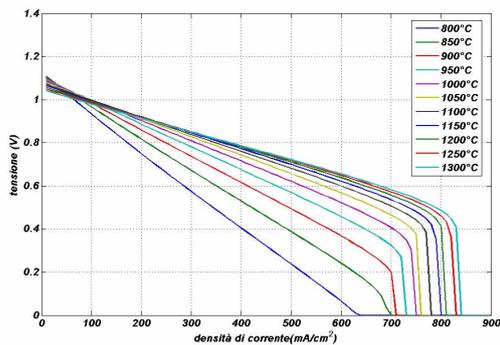


Figura 4.49- Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla temperatura ed alla pressione nel caso base

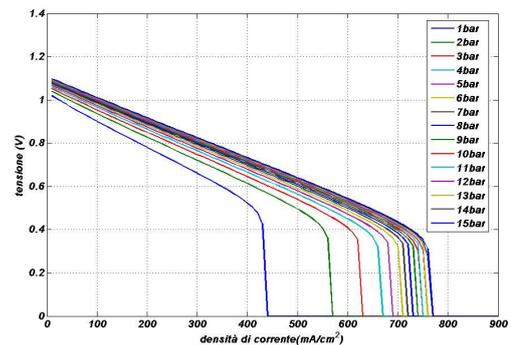


Figura 4.50- Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla temperatura ed alla pressione nel caso base

È ovvio quindi che un incremento del diametro della cella risulta estremamente negativo per la prestazioni elettrochimiche della cella in quanto si incrementa il percorso delle cariche e quindi le perdite Ohmiche; dal confronto fra la Figura 4.55 e la Figura 4.56, risulta anche evidente che l'abbassamento della curva di polarizzazione, all'aumentare del diametro di cella, è dovuto quasi esclusivamente all'incremento della pendenza della curva della polarizzazione Ohmica. In altri termini, l'aumento della tensione effettiva della cella al diminuire del suo diametro è dovuto ad una diminuzione delle perdite ohmiche, che ad es. per $i=500 \text{ mA/cm}^2$ passano

da 0,340 a 0,254 V. Perdite ohmiche che, all'aumentare del diametro della cella, ne fanno diminuire la tensione effettiva passando, per $i=500 \text{ mA/cm}^2$ da 0,340 a 0,431 V.

È tuttavia necessario anche notare che non è possibile costruire una cella a combustibile dal diametro piccolo quanto si vuole in quanto bisogna anche considerare numerosi fattori limitanti, quali:

- comportamento fluidodinamico del combustibile e dell'ossidante;
- resistenza meccanica della cella
- processo e tecniche costruttive
- costi di produzione

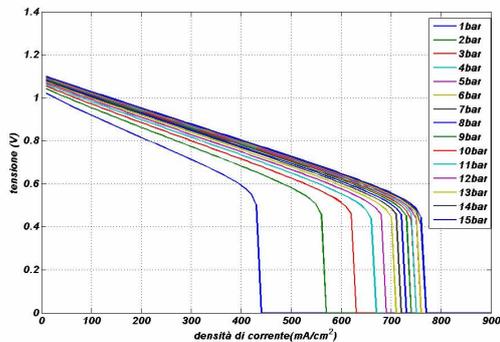


Figura 4.51 -Curve di polarizzazione (Dcell= 1,00 cm) al variare della pressione

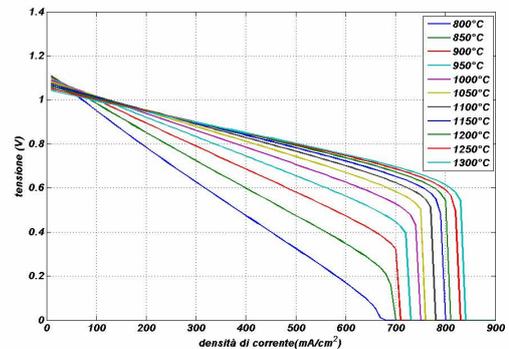


Figura 4.52-Curve di polarizzazione (Dcell= 1,00 cm) al variare della temperatura

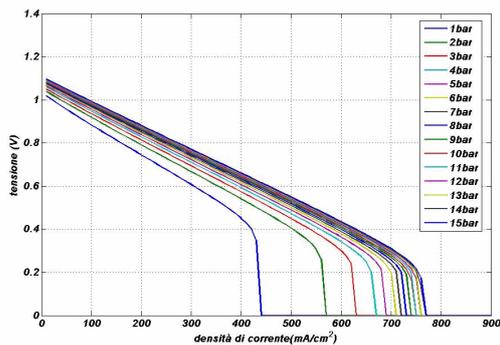


Figura 4.53-Curve di polarizzazione (Dcell=2,00 cm) al variare della pressione

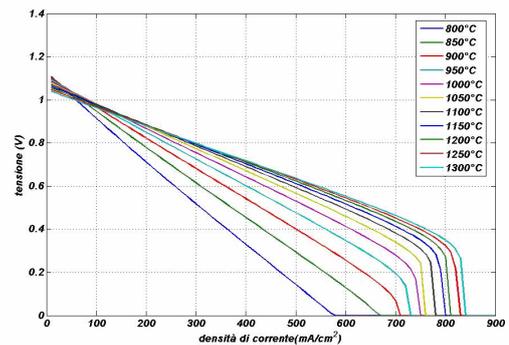


Figura 4.54-Curve di polarizzazione (Dcell=2,00 cm) al variare della temperatura

Si analizzi ora l'andamento delle curve di polarizzazione ottenute facendo variare la porosità o la tortuosità dei materiali che costituiscono la cella. Ovviamente, anche in questo caso si registrerà una variazione del valore della tensione effettiva della cella dovuta esclusivamente ad una variazione delle perdite per

concentrazione, dato che i parametri su cui si interviene hanno un ruolo importante proprio nella valutazione di questo tipo di perdite. Ad esempio, si consideri il caso in cui si fa prima diminuire e poi aumentare il valore della porosità e dei materiali, passando da 0,5, valore relativo al caso base, a 0,3 prima e 0,7 poi (da Figura 4.57 a Figura 4.60).

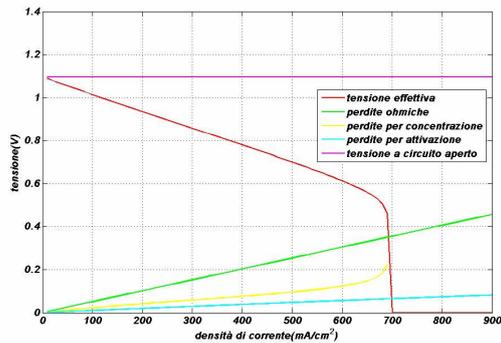


Figura 4.55- Andamento della tensione effettiva della cella e delle varie perdite in funzione della densità di corrente nel caso di cella con diametro pari a 1,00 cm

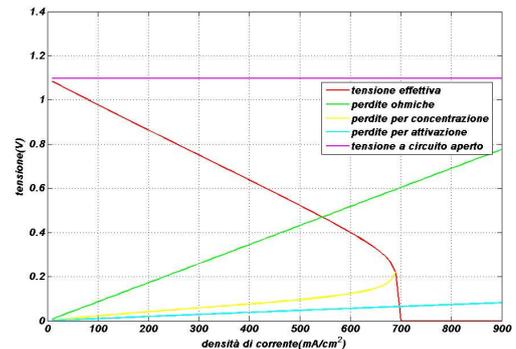


Figura 4.56- Andamento della tensione effettiva della cella e delle varie perdite in funzione della densità di corrente nel caso di cella con diametro pari a 2,00 cm

Dai grafici precedenti e dal loro confronto con quelli relativi al caso base si può notare che:

- Se e diminuisce il valore della tensione effettiva della cella diminuisce, dato che il fenomeno di diffusione dei gas incontra maggiori difficoltà; ad es. per $i=400 \text{ mA/cm}^2$ e per $p=5 \text{ bar}$ si passa da 0,689 a 0,587 V (per $i=400 \text{ mA/cm}^2$ e per $T=950^\circ\text{C}$ si passa da 0,675 a 0,611 V);
- Se e aumenta il valore della tensione effettiva della cella aumenta, dato che la diffusione dei gas attraverso gli elementi che costituiscono la cella è facilitata dall'aumento della porosità dei materiali che li costituiscono; ad es. per $i=400 \text{ mA/cm}^2$ e per $p=5 \text{ bar}$ si passa da 0,689 a 0,709 V (per $i=400 \text{ mA/cm}^2$ e per $T=950^\circ\text{C}$ si passa da 0,675 a 0,693 V).

Passando invece ai grafici globali (Figura 4.61 e Figura 4.62) si vede come diminuendo la porosità la densità di corrente limite della cella diminuisce. Nel caso di porosità più alta si vede che si ha un forte incremento della densità di corrente limite della cella. Inoltre a parità di densità di corrente nel caso con porosità pari a

0,3 sono logicamente molto più elevate le perdite per concentrazione, che invece diminuiscono nel caso di porosità pari a 0,7.

Tutto quanto appena derivato tramite il modello di simulazione è in perfetto accordo con uno dei principali obiettivi dei costruttori, ovvero quello di rendere gli elettrodi più porosi possibile. In questo modo, infatti, oltre ad ottenere il vantaggio appena citato di favorire la diffusione dei gas verso i TPB; si ottiene l'ulteriore vantaggio di aumentare l'area attiva della reazione, a parità di area geometrica del tubo. Anche in questo caso il massimo valore di porosità raggiungibile è limitato dalla disponibilità di tecniche costruttive e dal loro costo.

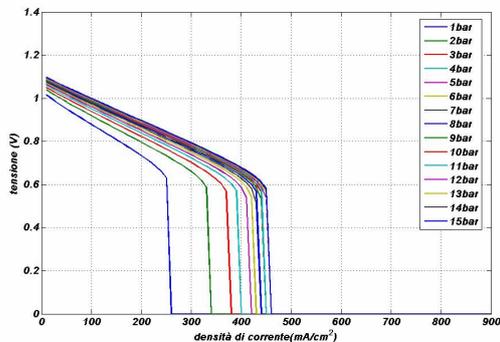


Figura 4.57-Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla pressione con ϵ pari a 0,3

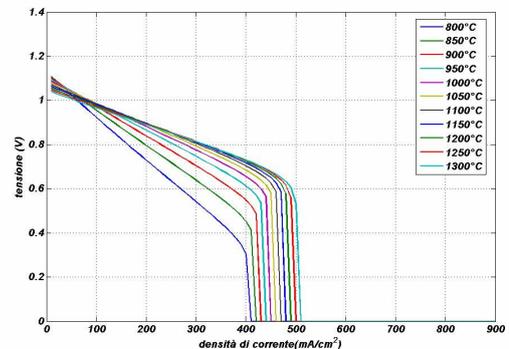


Figura 4.58-Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla temperatura con ϵ pari a 0,3

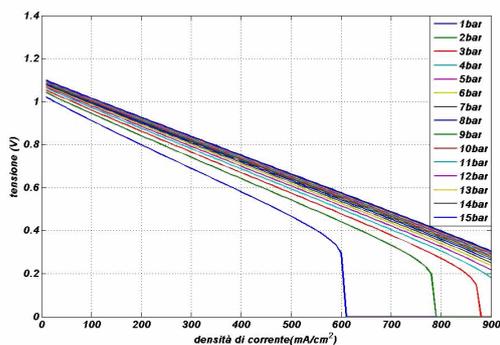


Figura 4.59-Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla pressione con ϵ pari a 0,7

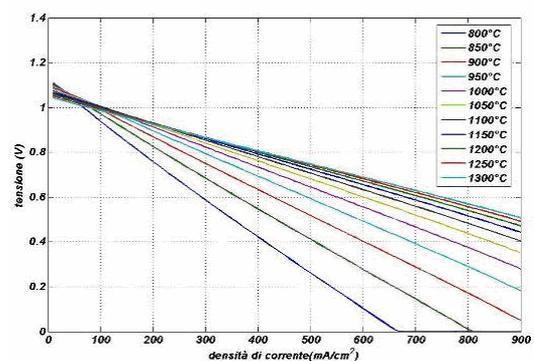


Figura 4.60-Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla temperatura con ϵ pari a 0,7

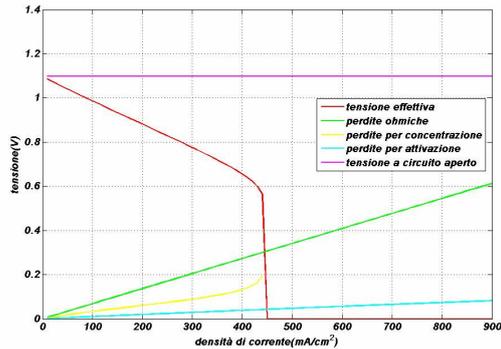


Figura 4.61 - Andamento della tensione effettiva della cella e delle varie perdite in funzione della densità di corrente nel caso di cella con ε pari a 0,3.

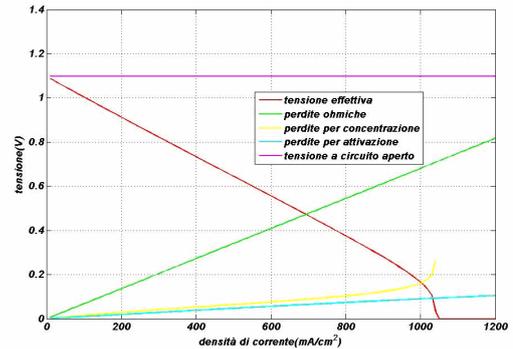


Figura 4.62- Andamento della tensione effettiva della cella e delle varie perdite in funzione della densità di corrente nel caso di cella con ε pari a 0,3

Altri parametri che hanno un ruolo fondamentale per il valore della tensione effettiva della cella sono gli spessori dei tre elementi base della cella: anodo, catodo ed elettrolita. Si analizziamo cosa accade alle curve di polarizzazione della cella in esame facendo variare proprio questi parametri.

Cominciamo dal valore dello spessore dell'anodo e rispetto al caso base vediamo cosa si verifica facendolo prima dimezzare e poi raddoppiare. Dalla Tabella 4.9 si ricava che lo spessore dell'anodo nella configurazione base è pari a 0,01 cm.

Dai grafici riportati nelle figure seguenti (da Figura 4.63 a Figura 4.66) e dal loro confronto con quelli relativi al caso base possiamo dedurre che:

- Dimezzando lo spessore dell'anodo si ha un lieve aumento della tensione effettiva della cella; ad es. per $i=600 \text{ mA/cm}^2$ e per $p=3 \text{ bar}$ si passa da 0,408 a 0,439 V (per $i=600 \text{ mA/cm}^2$ e per $T=900^\circ\text{C}$ si passa da 0,367 a 0,391 V);
- Raddoppiando lo spessore dell'anodo si ha una lieve diminuzione della tensione effettiva della cella; ad es. per $i=600 \text{ mA/cm}^2$ e per $p=3 \text{ bar}$ si passa da 0,408 a 0,367 V (per $i=600 \text{ mA/cm}^2$ si passa da 0,367 a 0,334 V).

Dal confronto dei grafici globali relativi a questi due casi (Figura 4.67 e Figura 4.68) si nota come l'andamento sia molto simile. Infatti, un incremento dello spessore dell'anodo determina un aumento della relativa perdita Ohmica (dovuto al

relativo incremento del percorso delle cariche); tale incremento non è però apprezzabile al livello globale in quanto:

- lo spessore anodico è comunque molto basso;
- la resistività anodica è molto minore rispetto a quella dell'elettrolita e delle interconnessioni.

Parallelamente, un incremento dello spessore dell'anodo, determina anche una maggiore resistenza alla diffusione del combustibile al comparto anodico stesso. Tale fenomeno si palesa in un lieve incremento delle perdite per concentrazioni, responsabili della variazione globale della curva di polarizzazione.

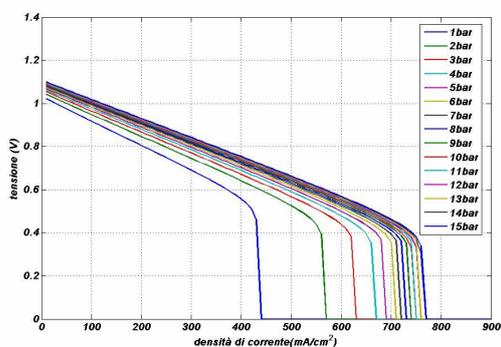


Figura 4.63 Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla pressione dimezzando lo spessore dell'anodo della cella

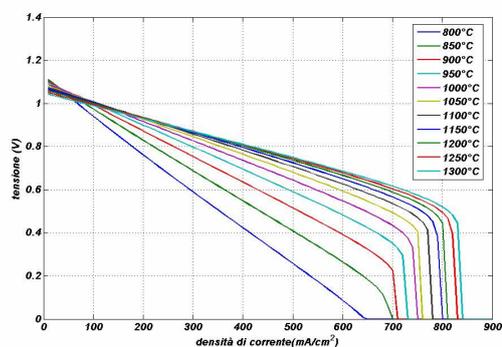


Figura 4.64 Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla temperatura dimezzando lo spessore dell'anodo della cella

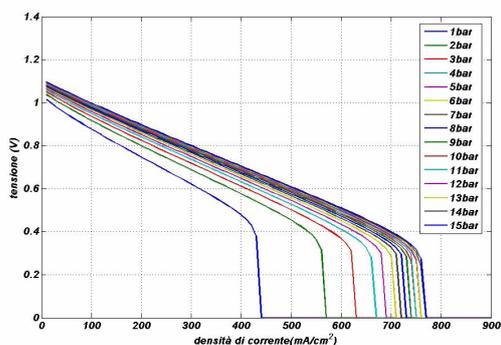


Figura 4.65 Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla pressione raddoppiando lo spessore dell'anodo della cella

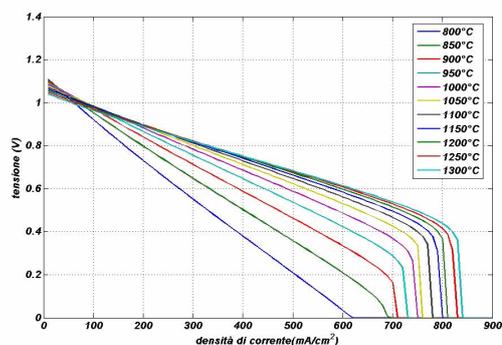


Figura 4.66- Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla temperatura raddoppiando lo spessore dell'anodo della cella

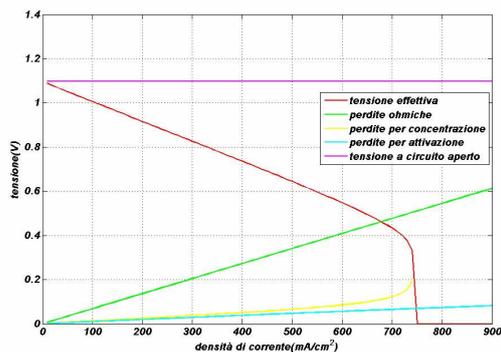


Figura 4.67 Andamento della tensione effettiva della cella e delle varie perdite in funzione della densità di corrente dimezzando lo spessore dell'anodo

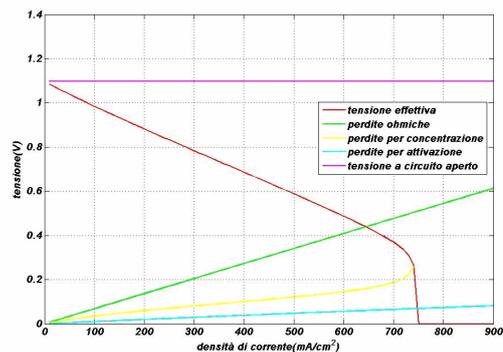


Figura 4.68- Andamento della tensione effettiva della cella e delle varie perdite in funzione della densità di corrente raddoppiando lo spessore dell'anodo

In maniera analoga al caso precedente, è possibile analizzare la sensibilità delle prestazioni elettrochimiche della cella SOFC, dimezzando e poi raddoppiando lo spessore del catodo. Nella configurazione base esso è pari a 0,22 cm, secondo i dati riportati in Tabella 4.9. I risultati di tale analisi di sensibilità sono riportati nei seguenti grafici (da Figura 4.69 a Figura 4.72)

Quello che è interessante notare in questo caso non è la variazione del valore della tensione della cella, che diminuisce ed aumenta lievemente rispettivamente raddoppiando e dimezzando lo spessore del catodo. La cosa importante da notare è la forte influenza che ha la variazione dello spessore del catodo sul valore della densità di corrente limite, che aumenta al diminuire di questo parametro e diminuisce se invece aumenta lo spessore del catodo. Dal confronto dei diagrammi globali relativi a questi due casi si può vedere quanto sia importante il valore dello spessore del catodo sull'andamento delle varie perdite presenti e sul valore della densità di corrente limite (Figura 4.73 e Figura 4.74).

In definitiva un incremento dello spessore del catodo determina come prevedibile un incremento delle perdite Ohmiche, che però ha una scarsa influenza al livello globale dato il basso valore di resistività di tale elettrodo. Molto più marcato è l'effetto dell'aumento della resistenza al passaggio dell'ossigeno dall'esterno all'interno dell'elettrodo, determinando la riduzione della densità di corrente limite dal valore di 1500 a 380 mA/cm².

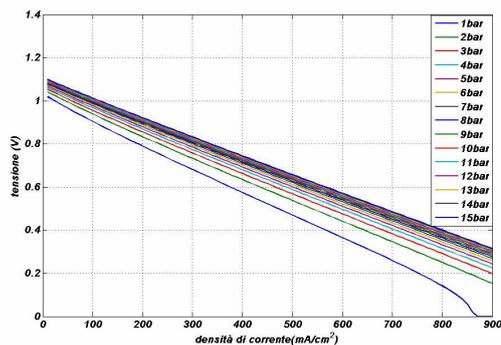


Figura 4.69 Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla pressione dimezzando e poi raddoppiando lo spessore del catodo della cella.

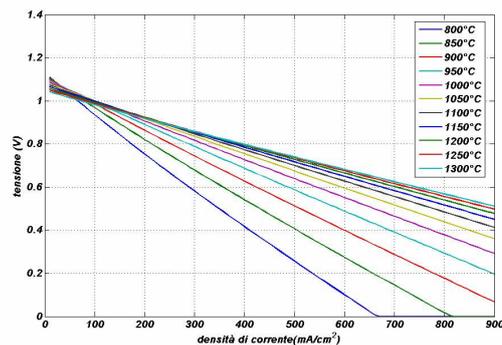


Figura 4.70- Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla temperatura dimezzando lo spessore del catodo della cella.

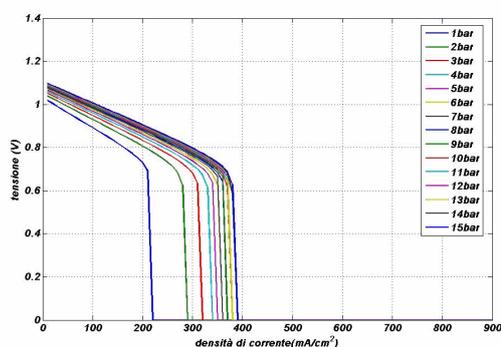


Figura 4.71 Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla pressione raddoppiando lo spessore del catodo della cella.

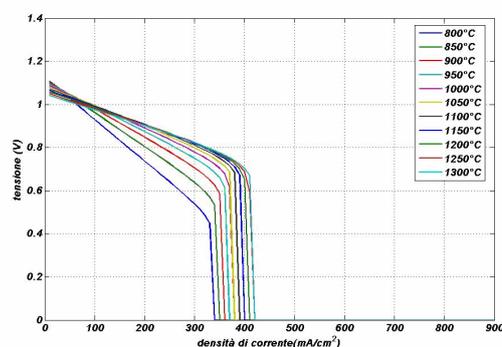


Figura 4.72 Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla temperatura raddoppiando lo spessore del catodo della cella.

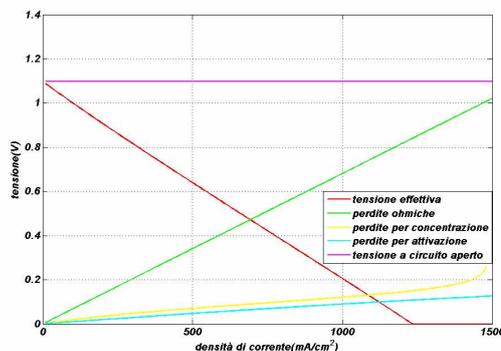


Figura 4.73 Andamento della tensione effettiva della cella e della varie perdite in funzione della densità di corrente dimezzando lo spessore del catodo.

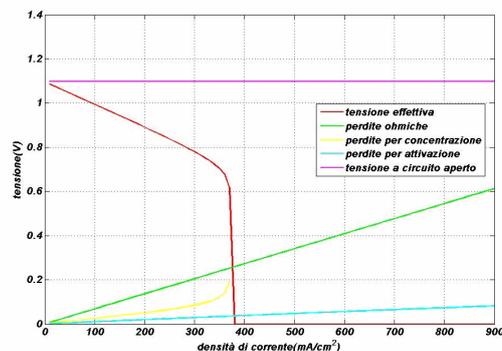


Figura 4.74 Andamento della tensione effettiva della cella e della varie perdite in funzione della densità di corrente raddoppiando lo spessore del catodo.

Passando infine all'elettrolita, facendo sempre dimezzare e poi raddoppiare il valore del suo spessore rispetto a quello relativo al caso base si ottengono i seguenti grafici (da Figura 4.75 a Figura 4.78):

Nella configurazione base lo spessore dell'elettrolita è pari a 0,004 cm (si fa sempre riferimento alla Tabella 4.9). Dall'analisi dei vari grafici riguardanti questi due casi si può notare come lo spessore dell'elettrolita abbia comunque un'influenza molto limitata sull'andamento delle curve di polarizzazione. Tali curve rimangono pressoché inalterate. Infatti la variazione dello spessore dell'elettrolita ha influenza esclusivamente sulle perdite Ohmiche (Figura 4.79 e Figura 4.80), le quali però sono scarsamente sensibili alla riduzione di tale parametro in quanto esso è estremamente piccolo rispetto agli spessori degli altri componenti.

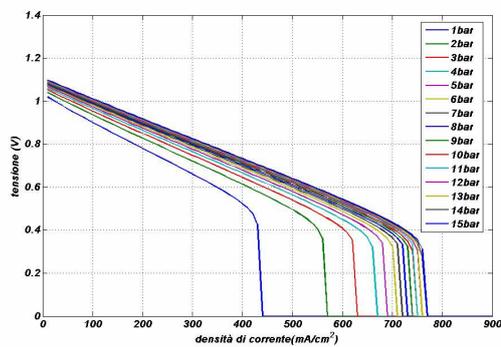


Figura 4.75 Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla pressione dimezzando lo spessore dell'elettrolita della cella.

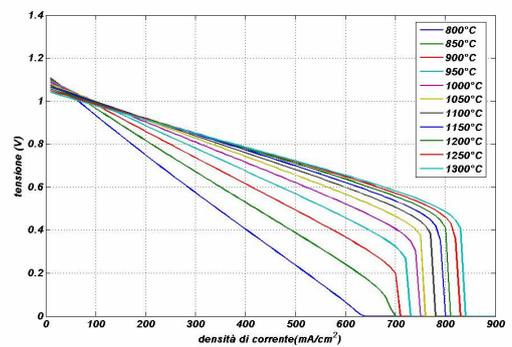


Figura 4.76 Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla temperatura dimezzando lo spessore dell'elettrolita della cella.

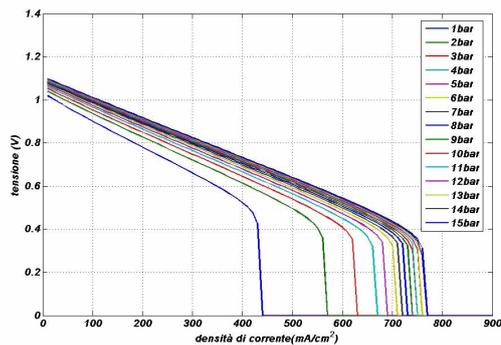


Figura 4.77 Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla pressione raddoppiando lo spessore dell'elettrolita della cella.

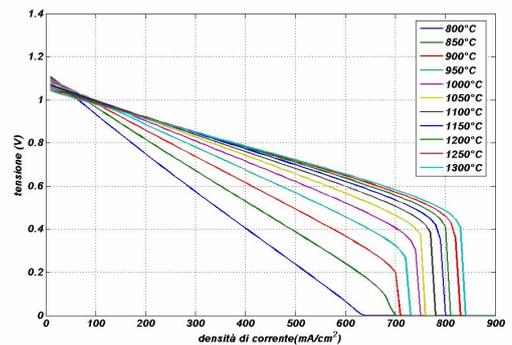


Figura 4.78 Curve di polarizzazione parametrizzate rispetto alla temperatura raddoppiando lo spessore dell'elettrolita della cella.

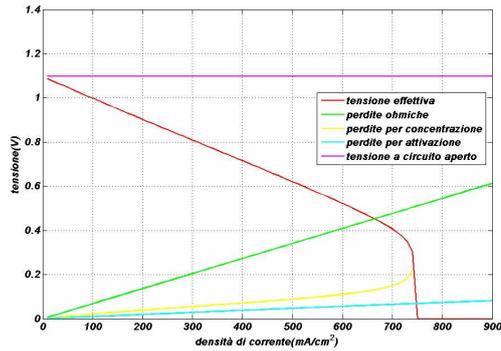


Figura 4.79 Andamento della tensione effettiva della cella e delle varie perdite in funzione della densità di corrente dimezzando lo spessore dell'elettrolita.

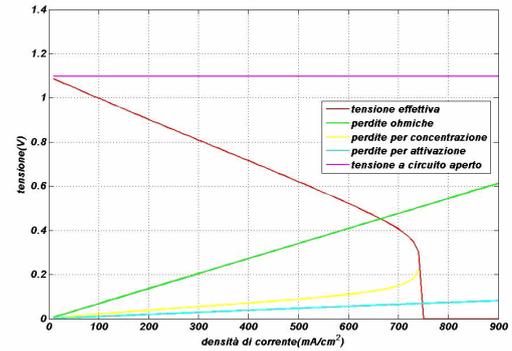


Figura 4.80 Andamento della tensione effettiva della cella e delle varie perdite in funzione della densità di corrente raddoppiando lo spessore dell'elettrolita.

Infine possiamo anche intervenire sul valore del fattore di lunghezza delle interconnessioni utilizzate per la cella, ovvero il rapporto fra l'area esterna del tubo ricoperta da interconnessioni ed il suo valore geometrico. Esso ci fornisce la percentuale di superficie della cella che è ricoperta dalle interconnessioni. Come al solito facciamo prima aumentare e poi diminuire il valore di questo parametro, facendolo passare dal valore di 0,097 del caso base, al valore di 0,080 prima e di 0,12 poi.

I principali risultati provengono dal confronto fra la Figura 4.81 e la Figura 4.82, da cui emerge che:

- il valore di tale parametro, come prevedibile, influenza esclusivamente, ed in maniera sostanziale, l'andamento della polarizzazione Ohmica, da cui essa dipende;
- per migliorare le prestazioni elettriche della cella SOFC è necessario aumentare la superficie delle interconnessioni compatibilmente con i problemi di tipo geometrici derivanti dall'accoppiamento fra due superfici cilindriche e dai problemi di tipo fluidodinamici legati alla distribuzione del combustibile al comparto anodico.

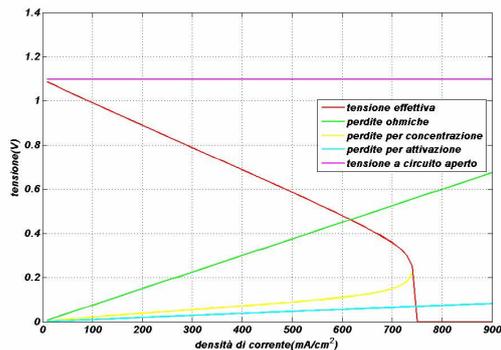


Figura 4.81 Andamento della tensione effettiva della cella e della varie perdite in funzione della densità di corrente per lunghezza delle interconnessioni pari a 0,12 cm.

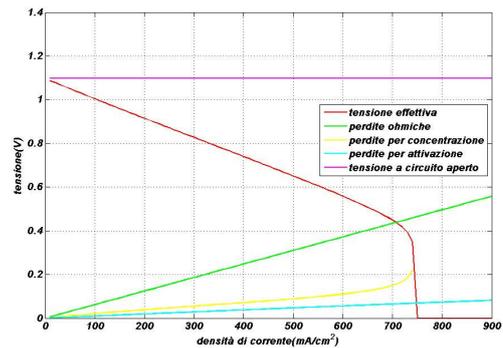


Figura 4.82- Andamento della tensione effettiva della cella e della varie perdite in funzione della densità di corrente per lunghezza delle interconnessioni pari a 0,12 cm.

4.5.2 PRE-REFORMER

Si è detto in precedenza che uno dei principali vantaggi derivanti dall'utilizzo di una cella ad alta temperatura, e in particolare di una SOFC, risiede nella possibilità di realizzare il processo di reforming, all'interno della cella stessa sostenuto dall'energia termica da essa prodotta.

Tuttavia, un processo di reforming integralmente "interno" non viene mai realizzato nella pratica in quanto porterebbe dei rischi per la sicurezza di esercizio della cella e ne determinerebbe inoltre una riduzione di efficienza. Infatti, bisogna considerare che::

- il gas naturale è composto anche da una piccola frazione di idrocarburi complessi che devono subire un processo di "cracking" prima di entrare nella cella, in quanto potrebbero non essere efficientemente convertiti in idrogeno all'interno della cella stessa;
- se il processo di reforming avvenisse completamente all'interno della cella a combustibile, all'ingresso anodico verrebbe inviato gas naturale o metano puro. In questo modo, il tratto iniziale nel comparto anodico non vi sarebbe idrogeno disponibile per la reazione elettrochimica; ovvero tale tratto avverrebbe esclusivamente la reazione di reforming. Tale eventualità è da evitare in quanto determina una riduzione dell'area attiva di cella.

Pertanto, l'ingresso anodico della SOFC verrà alimentato con il fluido in uscita dal pre-reformer, nel quale è già presente H_2 , disponibile per la reazione elettrochimica, e tutti gli idrocarburi complessi hanno già subito un processo di "cracking".

L'unità dove viene effettuato il pre-reforming è costituita da un numero di tubi posti all'interno di un involucro (costituito da un tubo coassiale) e riempiti con un particolare materiale catalitico. Il combustibile da sottoporre a reforming scorre all'interno dei tubi, mentre all'esterno scorrono i gas caldi provenienti dal combustore fornendo in questo modo l'energia termica necessaria per fare avvenire il processo di reforming che è globalmente fortemente endotermico. Lo schema di uno dei tubi di cui il pre-reformer è costituito è riportata in

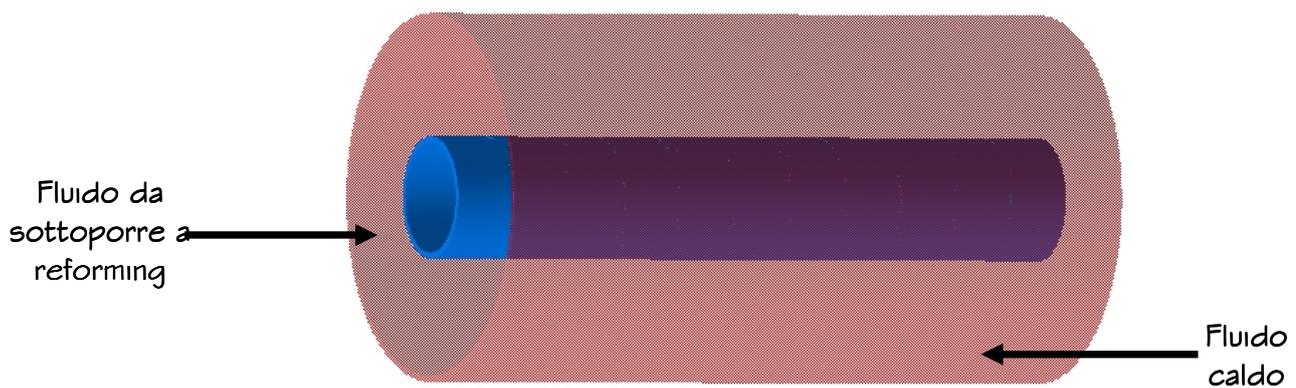


Figura 4.83-Schema tubo pre-reformer

Il componente pre-reformer verrà alimentato dal lato "freddo" con l'aliquota di flusso anodico ri-circolata, contenente CH_4 , N_2 , CO , CO_2 , H_2O ed H_2 . Il lato "caldo" è invece alimentato con il fluido all'uscita del combustore posto sulla parte superiore dello stack SOFC, ovvero il fluido al termine dello scambio in controcorrente con l'aria nel tubo di iniezione della cella.

La simulazione del componente pre-reformer è estremamente complessa in quanto prevede la risoluzione di due differenti tipologie di problemi:

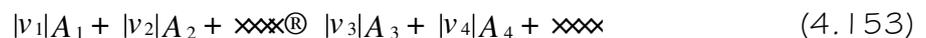
- calcolo del grado di reazione del processo
- calcolo dello scambio termico fra fluido reagente e fluido caldo.

Anche in questo caso verranno proposti due approcci: il primo, utilizzato nella procedura di ottimizzazione, consente un calcolo sufficientemente rapido del componente ed è basato su un modello di tipo 0-dimensionale; il secondo, estremamente più dettagliato, basato su un modello di tipo monodimensionale, invece è in grado di stimare profili di temperatura, pressione e composizione chimica in entrambi i lati del componente. Tuttavia, il secondo approccio è inapplicabile all'interno di una procedura di ottimizzazione, in quanto esso si basa sulla soluzione di un sistema di equazioni algebriche non-lineari estremamente oneroso dal punto di vista computazionale.

In entrambi i casi il calcolo del grado di razione del processo di reforming si fonda sulla stima delle costanti di equilibrio. In questo lavoro tali costanti sono state valutate mediante considerazioni di tipo termodinamico, evitando l'utilizzo di correlazioni che hanno campi di validità spesso troppo ristretti. Di seguito vengono quindi riportate le considerazioni utilizzate per il calcolo di tali costanti.

4.5.2.1. EQUILIBRIO DI UNA REAZIONE CHIMICA.

Nello studio delle reazioni chimiche, che avvengono all'interno della cella a combustibile e all'interno del pre-reformer, fondamentale è il calcolo delle costanti di equilibrio di tali reazioni. Di seguito si riassume brevemente la teoria che sta alla base di tali costanti. A tal proposito consideriamo una generica reazione chimica del tipo:



dove v_i è un coefficiente stechiometrico e A_i indica una formula di un composto chimico. Gli stessi v_i sono detti numeri stechiometrici e secondo la convenzione sono positivi per i prodotti e negativi per i reagenti. Per la stessa reazione le variazioni nel numero di moli delle specie presenti avvengono in proporzione diretta coi numeri stechiometrici e quindi possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} \frac{dn_2}{v_2} &= \frac{dn_1}{v_1} \\ \frac{dn_3}{v_3} &= \frac{dn_1}{v_1} \\ &\dots \end{aligned} \quad (4.154)$$

La lista continua fino ad includere tutte le specie presenti. Confrontando queste equazioni tra loro alla fine otteniamo:

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_4}{\nu_4} = \dots \quad (4.155)$$

Essendo tutti i termini uguali li si può identificare nell'insieme tramite una sola quantità che rappresenta una quantità caratteristica della reazione, viene così definita la quantità:

$$de = \frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_4}{\nu_4} = \dots \quad (4.156)$$

In tal modo la relazione generale esistente fra una variazione infinitesima dn_i del numero di moli di uno dei reagenti e de è data da:

$$dn_i = \nu_i de \quad (4.157)$$

Questa nuova variabile e viene detta grado di reazione e la sua definizione viene completata per ogni reazione ponendola uguale a zero per lo stato iniziale del sistema prima della reazione stessa. Integrando l'equazione precedente tra uno stato iniziale in cui non avviene la reazione, per il quale $e = 0$ e $n_i = n_{i0}$, ed uno finale raggiunto dopo un'arbitraria reazione si ottiene:

$$\int_{n_{i0}}^{n_i} dn_i = \int_0^e \nu_i de \quad (4.158)$$

oppure

$$n_i = n_{i0} + \nu_i e \quad (4.159)$$

Sommando su tutte le specie presenti si ottiene:

$$n = n_0 + \nu e \quad (4.160)$$

Dove:

$$\begin{aligned} n &= \sum_i n_i \\ n_0 &= \sum_i n_{i0} \\ \nu &= \sum_i \nu_i \end{aligned} \quad (4.161)$$

In questo modo le frazioni molari y_i delle specie presenti sono legate ad e dalla relazione:

$$y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_{i0} + \nu_i e}{n_0 + \nu e} \quad (4.162)$$

Conformemente a quanto detto nel primo capitolo la variazione dell'energia libera di Gibbs, per un processo isobaro isoterma, è data per definizione dalla relazione:

$$DG = DH - TDS \quad (4.163)$$

L'energia totale di Gibbs di un sistema chiuso a temperatura e pressione costanti deve decrescere durante un processo irreversibile e la condizione di equilibrio viene raggiunta quando tale energia totale di Gibbs raggiunge il suo valore minimo. Così se una miscela di composti chimici non è all'equilibrio chimico qualunque reazione avvenga a temperatura e pressione costanti porta ad una diminuzione dell'energia totale di Gibbs del sistema. Poiché e è l'unica variabile che caratterizza il progresso di una reazione chimica e quindi la composizione del sistema, l'energia totale di Gibbs a pressione e temperatura costanti è determinata proprio da e . Quindi, assegnati determinati valori di temperatura e pressione, uno stato di equilibrio del sistema è caratterizzato da:

- l'energia totale di Gibbs G_t assume il suo valore minimo;
- la sua derivata, a pressione e temperatura costanti, è nulla.

Per l'energia totale di Gibbs vale la seguente relazione:

$$d(nG) = (nV) dP - (nS) dT + \sum_i m_i dn_i \quad (4.164)$$

$$m_i = \left(\frac{\partial (nG)}{\partial n_i} \right)_{T, n_j} \quad (4.165)$$

dove m_i è il potenziale chimico della specie i all'interno della miscela.

Se si verificano variazioni nel numero di moli n_i , come risultato di una singola reazione chimica in un sistema chiuso ogni termine dn_i può essere sostituito dal prodotto $v_i de$, e quindi l'equazione precedente diventa:

$$d(nG) = (nV) dP - (nS) dT + \sum_i v_i m_i de \quad (4.166)$$

Poiché nG è una funzione di stato il secondo membro di questa equazione è un differenziale esatto, per cui:

$$\sum_i v_i m_i = \left(\frac{\partial (nG)}{\partial e} \right)_{P} = \left(\frac{\partial (G^t)}{\partial e} \right)_{P} \quad (4.167)$$

Quindi la quantità $\sum_i \nu_i m_i$ rappresenta in generale la velocità con cui varia l'energia totale di Gibbs del sistema con il grado di reazione a pressione e temperatura costanti e tale quantità è nulla all'equilibrio, di conseguenza un criterio di equilibrio chimico di una reazione è dato da:

$$\sum_i \nu_i m_i = 0 \quad (4.168)$$

Riportiamo adesso la definizione di fugacità di una specie in soluzione:

$$m_i = G_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (4.169)$$

inoltre per la specie i nel suo stato standard alla stessa temperatura possiamo scrivere:

$$G_i^0 = G_i(T) + RT \ln f_i^0 \quad (4.170)$$

Sottraendo membro a membro queste due equazioni ricaviamo:

$$m_i - G_i^0 = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad (4.171)$$

Combinando tra loro le equazioni eliminando il termine m_i si ottiene per lo stato di equilibrio di una reazione chimica:

$$\sum_i \nu_i \left(G_i^0 + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right) \right) = 0 \quad (4.172)$$

oppure

$$\sum_i \nu_i G_i^0 + RT \sum_i \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right)^{\nu_i} = 0 \quad (4.173)$$

oppure

$$\ln \tilde{O} \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right)^{\nu_i} = \frac{- \sum_i \nu_i G_i^0}{RT} \quad (4.174)$$

dove \tilde{O} indica il prodotto su tutte le specie i . Bisogna però notare che facendo riferimento a gas a comportamento ideale il rapporto \hat{f}_i/f_i^0 è proprio pari alla pressione parziale del gas, p_i , e quindi l'equazione si semplifica:

$$\ln \tilde{O} (p_i)^{\nu_i} = \frac{- \sum_i \nu_i G_i^0}{RT} \quad (4.175)$$

In forma esponenziale questa equazione diventa:

$$\tilde{O} (p_i)^{\nu_i} = K \quad (4.176)$$

dove:

$$K = \exp\left\{\frac{-\Delta_r DG^0}{RT}\right\} \quad (4.177)$$

quest'ultima equazione definisce la costante di equilibrio K . Spesso si utilizza un'espressione alternativa:

$$\ln K = \frac{-\Delta_r DG^0}{RT} \quad (4.178)$$

Inoltre per definizione:

$$\Delta_r DG^0 = \sum_i \nu_i DG_i^0 \quad (4.179)$$

G_i^0 è una proprietà della specie pura i , che nel suo stato standard ad una certa pressione p^0 dipende solo dalla temperatura; ne deriva dall'equazione (4.179) che $\Delta_r DG^0$ e quindi anche K (equazione (4.177)) sono funzioni solo della temperatura.

Nonostante la sua dipendenza dalla temperatura K viene detta costante di equilibrio della reazione; $\sum_i \nu_i G_i^0$, rappresentata da $\Delta_r DG^0$, viene detta variazione standard dell'energia di Gibbs di reazione, e può essere calcolata sulla base di quanto detto nel paragrafo 1.10.3. Se la reazione è esotermica (endotermica) $\Delta_r DG^0$ cresce (decresce) e di conseguenza K è decrescente (crescente), come è possibile notare anche dalla seguente figura. Si noti infatti che le uniche due reazioni ad avere un andamento crescente della costante di equilibrio sono proprio le reazioni di reforming che presentano una marcata endotermica.

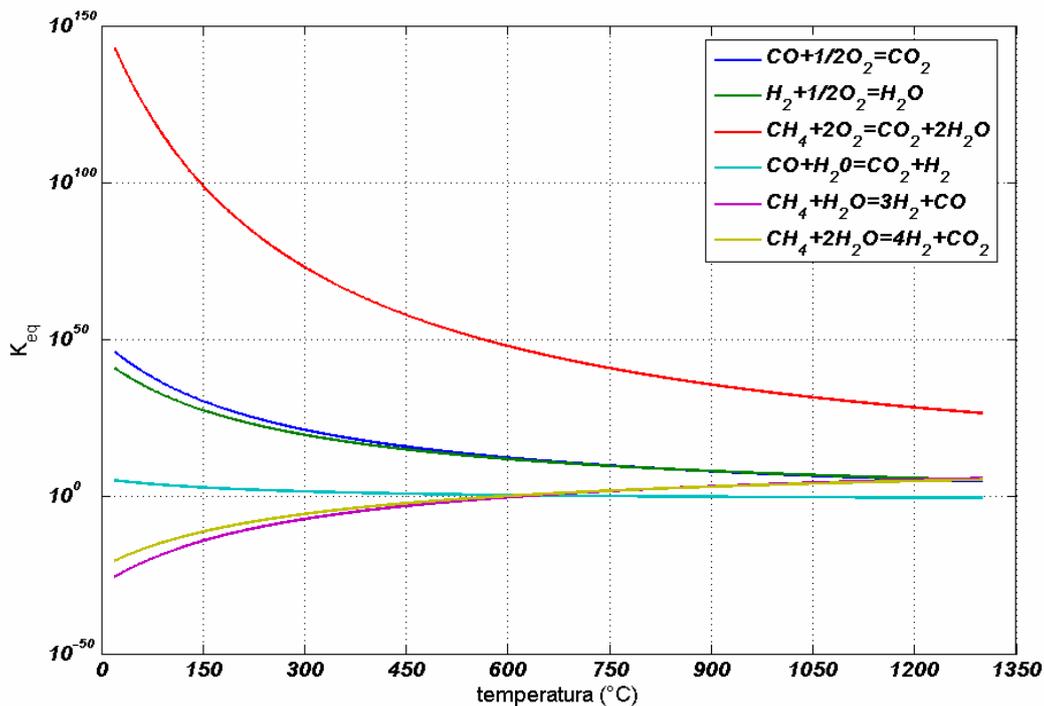


Figura 4.84-Costanti di equilibrio di alcune reazioni al variare della temperatura

4.5.2.2. MODELLO 0-DIMENSIONALE

Di seguito si descriverà in maniera accurata la formulazione teorica che sta alla base dello sviluppo del modello 0-dimensionale del pre-reformer, ponendo particolare attenzione al modello cinetico-chimico, di scambio termico ed al calcolo delle perdite di carico. Tali tre modelli saranno poi integrati nel codice di calcolo complessivo dell'impianto, descritto nell'ultima sezione di questo capitolo. In questa stessa sezione verranno descritti anche alcuni dei principali risultati derivati dal modello 0-D del pre-reformer.

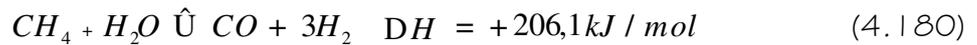
4.5.2.2.1 CINETICHE CHIMICHE

Il processo di steam reforming su catalizzatori di nickel-allumina è il principale metodo utilizzato per la produzione di idrogeno. La temperatura nei tubi va dagli 800 ai 1000 K, mentre la pressione è quella di 8-10 bar. Ciò porta alla richiesta di materiali con caratteristiche particolari per la realizzazione dei tubi. Tali dati riguardano la produzione industriale di H₂. Evidentemente, nel caso della SOFC le

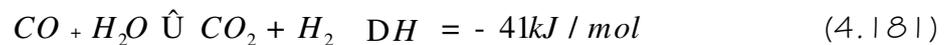
temperature e pressioni operative dell'impianto si adattano in maniera ottimale alle richieste imposte dalla tecnologia del processo adottato. Il catalizzatore si assume essere costituito da Nickel posto su un supporto di allumina con un contenuto di Nickel che va dal 7–15%.

Ipotizzando trascurabile il contenuto di idrocarburi pesanti, il processo di steam reforming coinvolge esclusivamente il metano. Tale processo viene schematizzato secondo le due seguenti reazioni:

- Steam Methan Reforming (SMR)



- Shift Reaction



Tuttavia, parallelamente alla suddette reazione possono avvenire anche altri fenomeni, spesso indesiderati. Fra questi, quello più pericoloso è la cosiddetta "carbon deposition": durante il processo di reforming del metano, è possibile che si verifichi che nelle zone laterali del pre-reformer o della cella stessa ci sia una scarsa disponibilità di vapore, tale da far avvenire la deposizione di carbonio secondo la seguente reazione:



Tale fenomeno deve essere assolutamente evitato o comunque minimizzato in quanto, anche se si ha produzione di idrogeno utile per il funzionamento della cella, il carbonio inerte depositandosi occupa i siti destinati alla reazione chimica (o eventualmente elettrochimica nella SOFC) inibendone il funzionamento, riducendo così il volume utile del reattore. Il rischio di deposizione di carbonio può essere evitato lavorando con un eccesso di vapore: pertanto, viene preso in considerazione il rapporto Steam to Carbon:

$$SC = \frac{n_{H_2O}}{n_{CH_4}} \quad (4.183)$$

Per evitare dunque questo fenomeno negativo di deposizione del carbonio basta operare in condizioni tali che il rapporto Steam to Carbon sia abbastanza elevato, solitamente si assumono valori almeno pari a 2.

La Steam Methane Reforming è lenta e fortemente endotermica mentre la Shift Reaction è veloce e debolmente esotermica, di conseguenza l'intero processo di reforming è dominato dalla reazione endotermica di reforming del metano che richiede calore fornito da altre fonti. Si assume che la shift reaction avvenga in condizioni di equilibrio chimico. Questo significa che tale reazione avviene in maniera istantanea e raggiunge l'equilibrio spontaneamente. Dall'altro lato invece il processo di reforming del metano è relativamente lento e si assume che tale reazione avvenga ad una velocità finita.

Le ipotesi semplificative utilizzate nella simulazione cinetico chimica del prereformer sono le seguenti: :

- viene analizzato un singolo tubo del reattore e tutti i tubi che costituiscono il reattore hanno un comportamento indipendente l'uno dall'altro;
- i gas in esame hanno comportamento ideale;
- il flusso di combustibile all'interno dei canali è del tipo plug-flow;
- la reazione di Steam Methane Reforming è considerata controllata dalla cinetica, mentre la Shift Reaction è controllata dall'equilibrio;
- all'interno di ogni elemento del tubo la temperatura è uniforme, in ogni sezione del tubo la temperatura del gas e quella dell'elemento catalitico sono uguali;
- non si verifica il fenomeno di deposizione del carbonio grazie ad un adeguato valore del rapporto tra vapore e combustibile.

Analizziamo dunque questo processo di pre-reforming prima di tutto da un punto di vista puramente chimico. Le due reazioni che vengono considerate in quest'approccio iniziale al problema sono la Steam Methane Reforming e la Shift Reaction. Il bilancio di materia viene effettuato per ogni componente della miscela e le due reazioni in esame, non avendo lo stesso comportamento, devono essere analizzate separatamente. Detto x il numero di moli reagite della reazione (4.180) ed y il numero di moli reagite della reazione (4.181), è possibile calcolare la composizione chimica in uscita mediante semplici bilanci stechiometrici. Ovvero:.

$$\begin{aligned}
 n_{CH_4,o} &= n_{CH_4,i} - x \\
 n_{CO_o} &= n_{CO_i} + x - y \\
 n_{H_2,o} &= n_{H_2,i} + 3x + y \\
 n_{O_2,o} &= n_{O_2,i} \\
 n_{N_2,o} &= n_{N_2,i} \\
 n_{CO_2,o} &= n_{CO_2,i} + y \\
 n_{H_2O_o} &= n_{H_2O_i} - x - y
 \end{aligned}
 \tag{4.184}$$

Sommando membro a membro tutte le equazioni contenute nella (4.184), si ottiene la seguente equazione:

$$n_{tot,o} = n_{tot,i} + 2x \tag{4.185}$$

Da cui è possibile calcolare frazione molare, ovvero la pressione parziale del p -esimo componente della miscela mediante la seguente formula:

$$y_{k,o} = \frac{n_{k,o}}{n_{tot,i} + 2x} \tag{4.186}$$

Tipicamente il problema del pre-reformer consiste nel fissarne la geometria (numero, lunghezza e diametri dei tubi) per determinare i gradi di reazione x ed y in base a considerazioni basati sull'equilibrio e sulla cinetica chimica. Tuttavia, questo approccio risulta estremamente oneroso in termini di tempi di calcolo ed appare anche poco rispondente a quelle che sono le effettive richieste del progettista. Molto più frequente è infatti il caso in cui si debba dimensionare il pre-reformer (e quindi determinarne i parametri geometrici), in maniera tale da raggiungere il grado di "demetanizzazione" desiderato, definito come:

$$V_{CH_4} = \frac{n_{CH_4,i} - n_{CH_4,o}}{n_{CH_4,i}} \tag{4.187}$$

Pertanto in questo lavoro il calcolo cinetico chimico del pre-reformer verrà realizzato secondo il seguente approccio:

1. si fissano diametro e lunghezza dei tubi interni ed esterni del pre-reformer;
2. si fissa il valore del grado di "demetanizzazione" desiderato e quindi si determina x ;

$$x = V_{CH_4} n_{CH_4,i} \tag{4.188}$$

3. si utilizza il valore di x determinato all'interno dell'equazione dell'equilibrio chimico della reazione di shift, per determinare l'incognita y ;

$$K_{shift}(T) = \frac{(n_{CO_2,i} + y)(n_{H_2,i} + 3x + y)}{(n_{H_2O,i} - x - y)(n_{CO,i} + x - y)} \quad (4.189)$$

4. con i parametri geometrici fissati ed i valori di x ed y precedentemente calcolati si entra nel modello chimico-geometrico del pre-reformer per determinare il numero di tubi necessario a raggiungere l'effetto desiderato.

L'implementazione del punto 4 è senza dubbio l'elemento di maggiore complessità teorica e computazionale in quanto richiede l'introduzione di concetti di equilibrio chimico, cinetica chimica e delle loro relazioni funzionali con i parametri fisico-geometrici del pre-reformer.

Una volta che sono state determinate la composizione e le corrispondenti frazioni molari dei componenti della miscela, si procede prima di tutto tramite un approccio di tipo puramente geometrico con il calcolo delle dimensioni e delle caratteristiche principali del pre-reformer vero e proprio. Fissato il diametro interno dei tubi, d_i , espresso in mm, si può immediatamente risalire al valore dell'area della sezione ortogonale di un singolo tubo A_{cr} espressa in mm^2 :

$$A_{cr} = \frac{\pi (d_i)^2}{4} \quad (4.190)$$

Indicando poi con t_w lo spessore in mm del tubo, il diametro esterno dei tubi d_o , sempre espresso in mm, sarà dato da:

$$d_o = d_i + 2t_w \quad (4.191)$$

La distanza radiale tra la superficie del tubo interno e quella del tubo esterno viene indicata con P_T ed il suo valore è funzione del diametro esterno dei tubi secondo la relazione:

$$P_T = 1,2 d_o \quad (4.192)$$

Tutti questi tubi che costituiscono il pre-reformer sono contenuti all'interno di un grosso reattore di forma cilindrica, il diametro esterno di questo reattore che

indichiamo con D_{shell} è funzione di altri parametri geometrici del pre-reformer ed il suo valore è calcolato facendo uso della seguente formula:

$$D_{Shell} = 0,661 \sqrt{pn_{tubi} (P_T)^2} \quad (4.193)$$

Dopo aver dunque analizzato ciò che avviene all'interno del pre-reformer da un punto di vista chimico ed aver poi ricavato i principali parametri geometrici del reattore procediamo, sempre facendo riferimento alle ipotesi base di questo modello semplificato, con l'analisi del fenomeno di conversione del metano effettuando un'analisi della cinetica della reazione.

Nota la frazione molare del metano in uscita dal reattore, calcolata in precedenza, e nota la pressione all'interno del reattore, $P_{Reactor}$, espressa in Pa, si calcola la pressione parziale del metano, P_{CH_4} , sempre espressa in Pa, utilizzando la relazione:

$$P_{CH_4,o} = y_{CH_4,o} P_{Reactor} \quad (4.194)$$

Allo stesso modo si calcola la pressione parziale del vapore, P_{H_2O} , sempre espressa in Pa:

$$P_{H_2O,o} = y_{H_2O,o} P_{Reactor} \quad (4.195)$$

Passando adesso ad un discorso che coinvolge l'aspetto puramente cinetico della reazione di reforming del metano possiamo dire che, per le ipotesi fatte in questo modello semplificato, la costante che misura la velocità della reazione in esame indicata con k ed espressa in $\text{kmol}/\text{mm}^2 \text{ s Pa}$, è fornita dalla relazione:

$$k(T) = k_0 e^{-\frac{E}{RT_{Reactor}}} \quad (4.196)$$

dove:

- k_0 = Fattore di frequenza ($\text{kmol}/\text{mm}^2 \text{ s Pa}$);
- E = Energia di attivazione (kJ/kmol);
- R = Costante universale dei gas ($\text{kJ}/\text{kmol K}$);
- $T_{reactor}$ = Temperatura del reattore (K).

Di conseguenza la velocità della reazione che viene indicata con r_{CH_4} , espressa in $\text{kmol}/\text{mm}^2 \text{ s}$, si può stimare mediante la relazione:

$$-r_{CH_4} = k(T) p_{CH_4} \quad (4.197)$$

Esistono anche altri modelli più complessi che permettono di calcolare la velocità della SMR, che risulta essere comunque legata ai materiali e agli elementi catalitici che vengono utilizzati. Facendo ad esempio riferimento ai modelli proposti da Achenbach e da Lee possiamo scrivere per la velocità dell'operazione di reforming la seguente formula :

$$r_{CH_4} = m c k_0 \exp\left(\frac{-E_{CH_4}}{RT}\right) p_{CH_4}^m p_{H_2O}^n \quad (4.198)$$

dove l'ordine degli esponenti m ed n delle pressioni parziali è rispettivamente di $1,0 - 1,25$ mentre le variabili mc , k_0 ed E_a dipendono da vari parametri legati alla geometria ed ai materiali del pre-reformer.

Molto interessante è lo sviluppo della relazione che lega fra loro la lunghezza del reattore, e quindi dei tubi, ed il fattore di conversione del metano, questa si ottiene infatti partendo da un'analisi su un volume di controllo del reattore del flusso di tipo plug-flow.

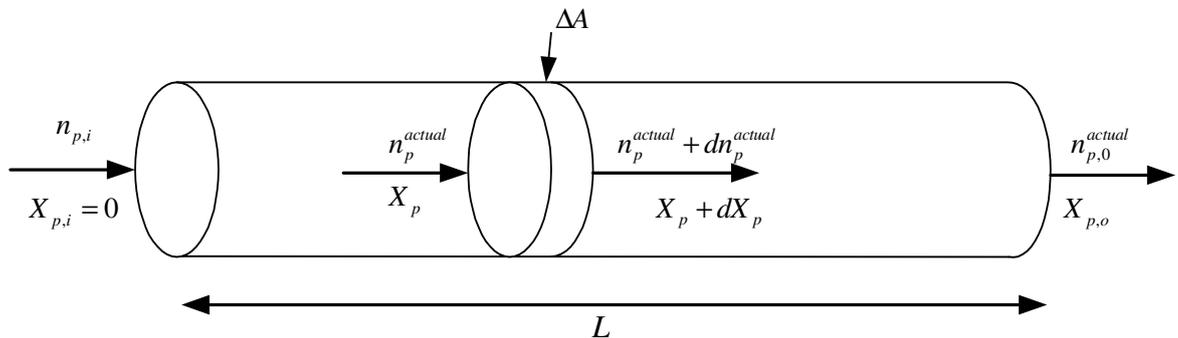


Figura 4.85-Volume di controllo e relativi bilanci di massa e materia

Il bilancio di massa sul volume di controllo (Figura 4.85) fornisce:

$$n_p^{actual} = (n_p^{actual} + dn_p^{actual}) + (-J_p)dA \quad (4.199)$$

dove:

n_p^{actual} è il numero di moli attuale del p -mo componente;

dn_p^{actual} è il differenziale del numero di moli attuale del p -mo componente;

$-J_p$ è la velocità di conversione del p -mo componente;

dA è la superficie catalitica differenziale.

La velocità viene espressa per unità di superficie catalitica. L'ultimo termine dell'equazione precedente esprime la scomparsa del componente p-mo durante la reazione, e quindi la quantità del componente p-mo che reagisce.

Inoltre il differenziale del numero di moli attuale può essere espresso come segue:

$$dn_p^{actual} = d \left((1 - X_p) n_p^{inlet} \right) = - n_p^{inlet} dX_p \quad (4.200)$$

dove:

X_p è il fattore di conversione del p-mo componente;

n_p^{inlet} è il numero di moli in ingresso del p-mo componente.

Andando a sostituire nell'equazione scritta in precedenza si ottiene:

$$n_p^{actual} = (n_p^{actual} - n_p^{inlet} dX_p) + (-J_p) dx pD \quad (4.201)$$

dove:

dx è la lunghezza differenziale della cella ;

D è il diametro esterno della cella.

Dall'equazione precedente si ricava:

$$n_p^{inlet} dX_p = (-J_p) pD dx \quad (4.202)$$

Integrando la lunghezza del reattore può essere espressa in funzione del fattore di conversione secondo la seguente espressione:

$$pD \int_{X=0}^X dx = n_p^{inlet} \int_{X=0}^{X_p} \frac{dX_p}{(-J_p)} \quad (4.203)$$

Utilizzando la formula appena ottenuta ed applicandola al pre-reformer si ricava che la lunghezza del reattore $L_{Reactor}$ espressa in mm è fornita dalla relazione:

$$L = \frac{n_{CH_{4,i}}^{anode} \int_{X=0}^{X=CH_4} dX}{pD_o (-J_p)} \quad (4.204)$$

Si ricorda che $-J_p$ è misurato in kmol/s mm^2 ; molto più frequente è invece il caso in cui il grado di demetanizzazione venga messo in relazione alla massa del catalizzatore presente nel prereformer, ovvero $-r_{CH_4}$, misurato in $\text{kmol/s } g_{cat}$.
Ovvero, introducendo il concetto di densità equivalente del catalizzatore (r_B), ed estendendo la formulazione a tutti gli n tubi di cui il pre-reformer è costituito:

$$L_{react} n_{tubi} p D_0 J_P = L_{react} n_{tubi} \frac{p D_0^2}{4} r_B r_{CH_4} \quad (4.205)$$

Da cui:

$$L_{Reactor} = \frac{n_{CH_{4,i}}^{Reactor}}{(n_{tubi} A_{cr} r_B)} \int_{X=0}^{X=X_{CH_4}} \frac{dX}{-r_{CH_4}} \quad (4.206)$$

dove r_B è la densità del Catalytic Bulk (kg/m³). Il suo valore è diverso da quello che invece ritroveremo nella SOFC in quanto i tubi del pre-reformer sono riempiti con il materiale catalitico, mentre i tubi della SOFC contengono parzialmente, in corrispondenza del comparto anodico, del materiale catalitico necessario proprio per completare il processo di reforming del metano.

I valori del fattore di frequenza e dell'energia di attivazione sono stati selezionati tra quelli forniti in letteratura per rappresentare la velocità della reazione di reforming nel modello cinetico del reattore e sono riportati nella Tabella 4.10.

k_0	Fattore di frequenza kmol/g h	$1 \cdot 10^6$
E	Energia di attivazione kcal/mol	31
r_B	Densità del catalytic bulk kg/m ³	1200
R	Costante universale dei gas kJ /kmol K	8.315

Tabella 4.10-Valore dei parametri cinetici e geometrici del pre-reformer

In definitiva, una volta che siano noti x , y , diametro e lunghezza dei tubi, l'equazione (4.206) contiene l'unica incognita numero di tubi, che può essere così agevolmente determinata.

Si fa notare che la soluzione esatta dell'integrale contenuto nell'equazione (4.206) richiederebbe la conoscenza di profilo di temperatura e pressione lungo il generico tubo del pre-reformer; tuttavia in un modello del tipo 0-dimensionale questa informazione non può essere disponibile in quanto possono essere calcolati esclusivamente i valori di temperatura e pressione all'ingresso ed all'uscita dei tubi, tramite i modelli di scambio termico e perdite di carico discussi di seguito. Pertanto l'integrale in oggetto verrà risolto riferendosi a valori di temperatura e

pressione medi,: questa approssimazione non comporta un errore considerevole in quanto:

- le perdite di carico sia per il primario che il secondario sono estremamente ridotte così che la pressione in uscita sia solo lievemente inferiore a quella in ingresso;
- la temperatura in uscita dal pre-reformer deve essere accuratamente controllata tramite un sistema di regolazione allo scopo di evitare gradienti di temperatura eccessivi per la cella: pertanto poiché il gradiente di temperatura della SOFC, lato anodico, sarà in modulo lo stesso gradiente di temperatura del pre-reformer (si noti che l'ingresso dell'uno corrisponde all'uscita dell'altro e viceversa), allora anche i gradienti di temperatura nel pre-reformer saranno estremamente ridotti in modo da rendere valida l'approssimazione dell'utilizzo della temperatura media.

Il valore di n_{tubi} precedentemente calcolato è stato ottenuto utilizzando le equazioni di cinetica chimica per il pre-reformer. In realtà a priori non è possibile sapere se l'uscita del pre-reformer sia all'equilibrio oppure sia ancora governata dalla cinetica chimica; pertanto bisogna verificare che i valori di x ed y precedentemente ricavati siano inferiori rispetto ai rispetti valori che si otterrebbero in condizioni di equilibrio, x_{eq} ed y_{eq} . Questi ultimi, fissata temperatura e pressione possono essere ricavati risolvendo il sistema non lineare fra l'equazione (4.189) e la condizione di equilibrio della reazione di reforming:

$$K_{ref}(t) = \frac{(n_{H_{2,i}} + 3x + y)^3 (n_{CO_i} + x - y)}{(n_{H_2O_i} - x - y)(n_{CH_{4,i}} - x)} \quad (4.207)$$

Nel caso in cui le condizioni $x < x_{eq}$ ed $y < y_{eq}$ siano entrambe verificate, sarà necessario rientrare nell'equazione (4.206) con i valori di x_{eq} ed y_{eq} calcolati e ricalcolare il numero di tubi del pre-reformer, in corrispondenza delle condizioni di equilibrio. In altri termini, sarebbe inutile avere una lunghezza maggiore di quella cui corrispondono condizioni di equilibrio in uscita, in quanto nel tratto addizionale non avverrebbe alcuna reazione poiché il sistema è già andato all'equilibrio. Bisogna

anche considerare che questa eventualità è estremamente rara in quanto, in condizioni di equilibrio, ed alle tipiche temperature operative di cella, i valori di x sono talmente elevati che in pratica tutto il processo di reforming si svolgerebbe nel pre-reformer, esternamente alla cella vanificando il vantaggio derivante dall'internal reforming.

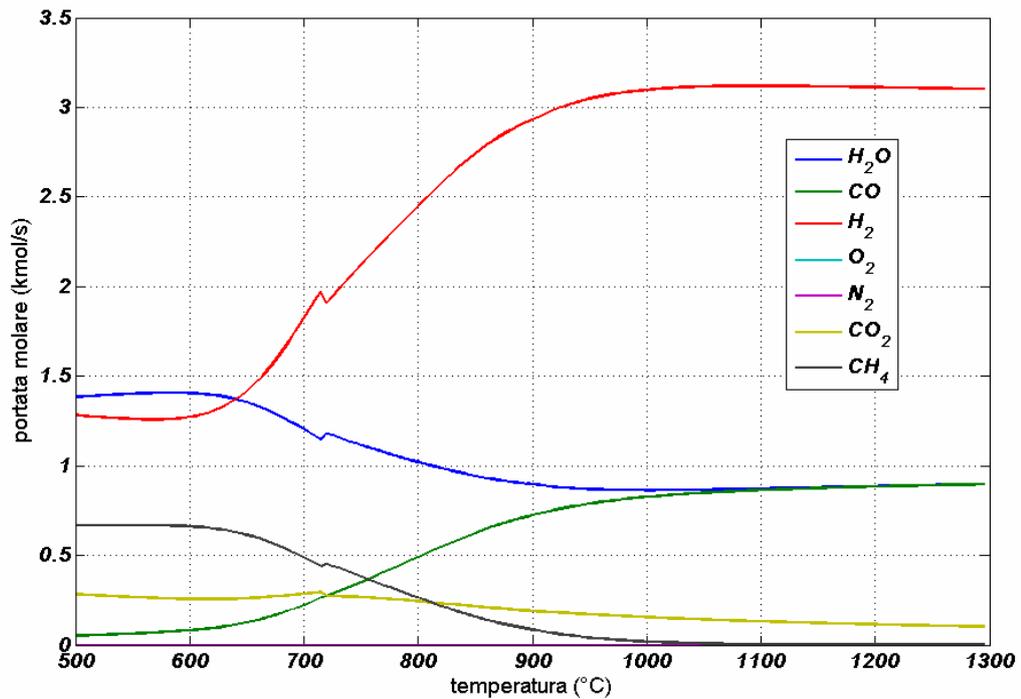


Figura 4.86-condizioni di equilibrio del pre-reformer al variare della temperatura, ingresso 1 knol/s di metano e 2 kmol/s di acqua

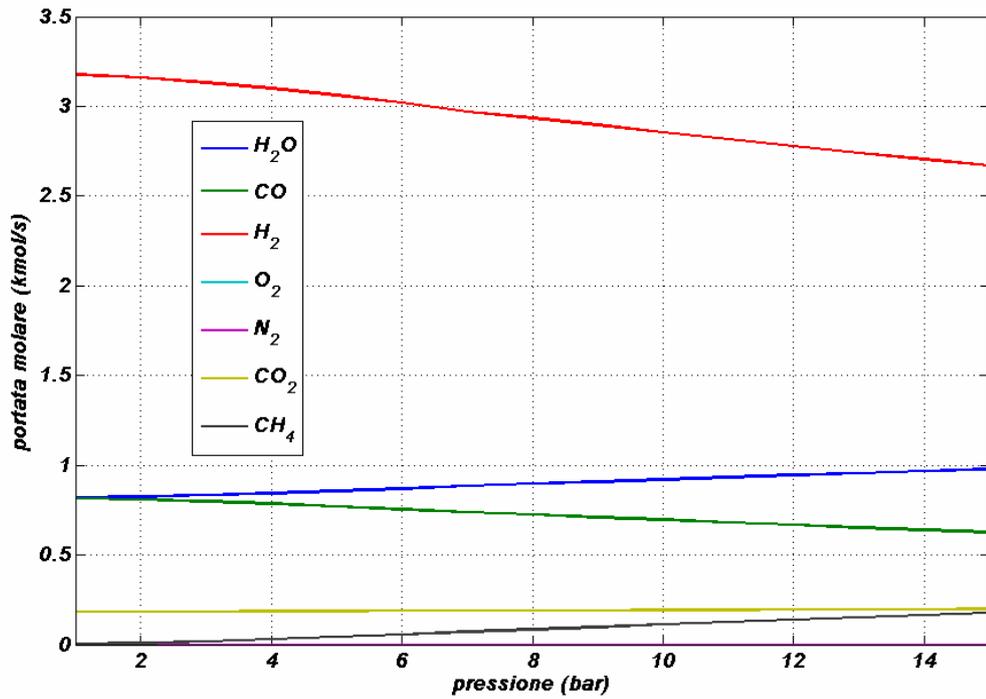


Figura 4.87-condizioni di equilibrio del pre-reformer al variare della pressione, ingresso 1 kmol/s di metano e 2 kmol/s di acqua

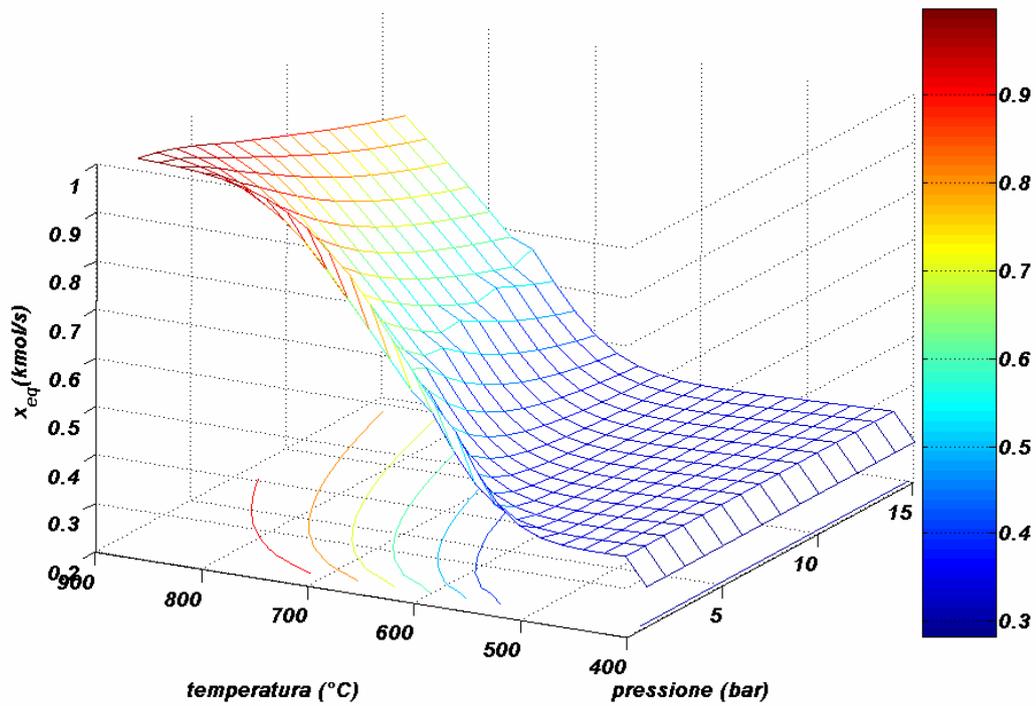


Figura 4.88- x_{eq} nel pre-reformer al variare della pressione e temperatura, ingresso 1 kmol/s di metano e 2 kmol/s di acqua

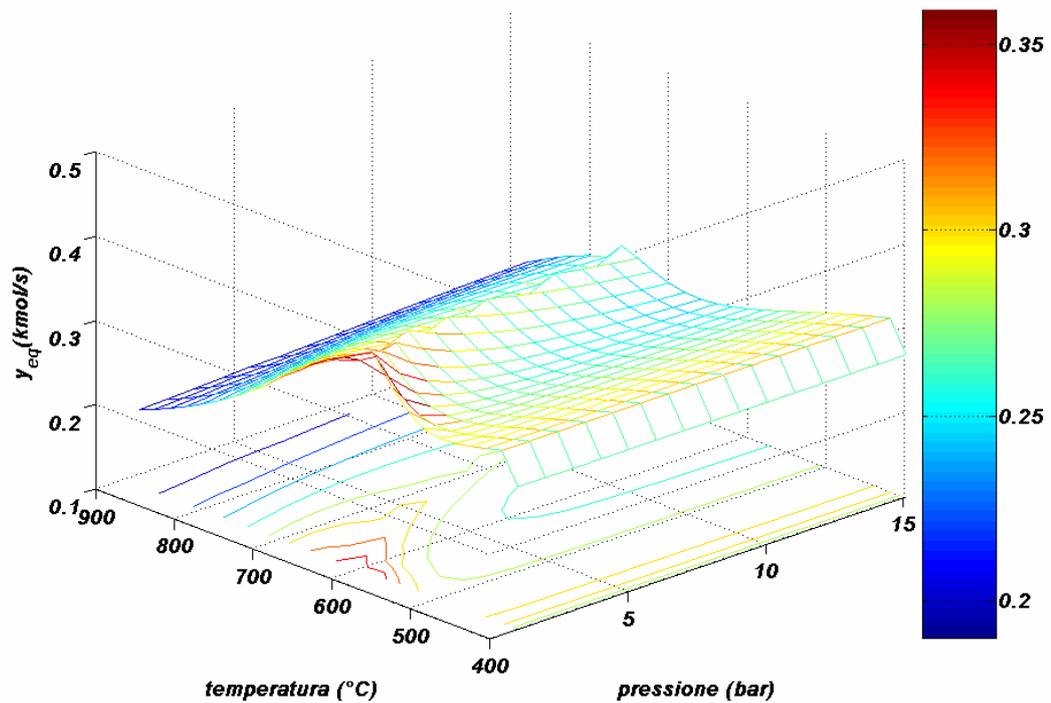


Figura 4.89- y_{eq} nel pre-reformer al variare della pressione e temperatura, ingresso 1 kmol/s di metano e 2 kmol/s di acqua

4.5.2.2.2 SCAMBIO TERMICO

Il pre-reformer dal punto di vista dello scambio termico può essere analizzato come uno scambiatore a tubi coassiali in controcorrente. Per tale tipologia di scambiatore, in letteratura esistono svariate tecniche in grado di determinarne, fissata la geometria dello scambiatore, le temperature in uscita una volta note temperature, portate massiche e composizioni chimiche dei fluidi in ingresso. Tra questi è possibile citare il metodo ϵ -NTU oppure il ΔT_{mi} ; entrambi però sono basati sull'ipotesi che i fluidi siano chimicamente non reagenti, quindi evidentemente inapplicabili nel caso del pre-reformer. Pertanto è stato sviluppato un apposito modello O-D in grado di simulare lo scambio termico nel pre-reformer, derivato a partire dalle equazioni differenziali di bilancio di massa ed energia.

Si applichi il bilancio di energia ad un elementino dx del volume di controllo di uno scambiatore controcorrente, sia dal lato del fluido caldo (h) che dal lato freddo (c):

$$\begin{aligned}
 d\dot{Q} &= - \dot{m}_h c_{p,h} dT_h + d\dot{H}_h \\
 d\dot{Q} &= - \dot{m}_c c_{p,c} dT_c + d\dot{H}_c
 \end{aligned}
 \tag{4.208}$$

Nella (4.208) si sono indicate con $d\dot{H}_h$ e $d\dot{H}_c$ le potenze termiche “generate” nell’elementino infinitesimo, dovute alle eventuali reazioni chimiche. Ovviamente, nel caso in cui tali reazioni fossero endotermiche tali quantità avrebbero segno negativo; viceversa, nel caso di reazioni esotermica il segno sarebbe positivo.

Dalla (4.208) ed introducendo il concetto di capacità termica oraria ($\dot{C}_i = \dot{m}_i c_{p,i}$), è possibile pervenire alla seguente equazione:

$$\begin{aligned}
 dT_h &= - \frac{d\dot{Q}}{\dot{C}_h} + \frac{d\dot{H}_h}{\dot{C}_h} \\
 dT_c &= - \frac{d\dot{Q}}{\dot{C}_c} + \frac{d\dot{H}_c}{\dot{C}_c}
 \end{aligned}
 \tag{4.209}$$

Inoltre, un semplice bilancio sulla superficie dA del volume di controllo in esame consente di scrivere:

$$d\dot{Q} = U dA (T_h - T_c)
 \tag{4.210}$$

In cui U è il coefficiente di scambio termico globale che tiene conto di tre resistenze in serie: convettiva lato freddo, conduttiva attraverso la parete dello scambiatore e convettiva lato caldo.

Il differenziale della differenza di temperatura fra fluido caldo e freddo, può essere esplicitato avvalendosi della (4.209) e della (4.210):

$$\begin{aligned}
 d(T_h - T_c) &= dT_h - dT_c = - \frac{d\dot{Q}}{\dot{C}_h} + \frac{d\dot{H}_h}{\dot{C}_h} + \\
 &\frac{d\dot{Q}}{\dot{C}_c} - \frac{d\dot{H}_c}{\dot{C}_c} = UM (T_h - T_c) dA + Y
 \end{aligned}
 \tag{4.211}$$

In cui:

$$M = \frac{1}{\dot{C}_c} - \frac{1}{\dot{C}_h}
 \tag{4.212}$$

e

$$Y = - \frac{d\dot{H}_h}{\dot{C}_h} - \frac{d\dot{H}_c}{\dot{C}_c}
 \tag{4.213}$$

Ragionando sulla (4.211) si perviene alla seguente espressione

$$\frac{d(w)}{w} = UMdA + \frac{QdA}{w} \quad (4.214)$$

In cui:

$$w = T_h - T_c \quad (4.215)$$

$$Q = - \frac{d\dot{H}_h}{dA\dot{C}_h} - \frac{d\dot{H}_c}{dA\dot{C}_c} \quad (4.216)$$

Ovvero:

$$\frac{dw}{dA} = wUM + Q \quad (4.217)$$

A questo punto è necessario fare alcune ipotesi semplificative per integrare l'equazione (4.217) e ricavare la funzione $w = w(A)$:

- si assume U costante, trascurando la sua dipendenza dalla temperatura e pressione
- si assumono i calori specifici costanti, trascurandone la dipendenza dalla composizione chimica e dalla temperatura
- si assume che li termini di "generazione" siano uniformemente distribuiti sull'area di scambio.

In queste ipotesi U, M e Q sono costanti pertanto la risoluzione dell'equazione differenziale (4.217), risulta molto semplice. Il suo integrale generale è

$$w = C_1 \exp(UMA) - \frac{Q}{UM} \quad (4.218)$$

La costante C_1 può essere ricavata imponendo la condizione al contorno:

$$w(A = 0) = C_1 - \frac{Q}{UM} = DT_a \quad C_1 = DT_a + \frac{Q}{UM} \quad (4.219)$$

Inoltre:

$$w(A = A_{tot}) = C_1 \exp(UMA_{tot}) - \frac{Q}{UM} = DT_b \quad (4.220)$$

Sostituendo la (4.218) all'interno della (4.210) si ottiene:

$$\frac{d\dot{Q}}{dA} = U \left(C_1 \exp(UMA) - \frac{Q}{UM} \right) - \frac{Q}{UM} = L \exp(PA) - L \quad (4.221)$$

Ovvero, integrando membro a membro fra $A=0$ ed $A=A_{tot}$, si ottiene:

$$\dot{Q} = \frac{l}{P} \exp(PA) - LA_{tot} - \frac{l}{P} \quad (4.222)$$

A questo punto si hanno a disposizione tutti gli strumenti per calcolare le temperature in uscita dallo scambiatore. Infatti, i dati in ingresso sono:

$$A_{tot}, U, c_{p,h}, \dot{m}_c, c_{p,c}, \bar{H}_h = \frac{d\dot{H}_h}{dA}, \bar{H}_c = \frac{d\dot{H}_c}{dA}, T_{h,i} \text{ e } T_{c,i}$$

A partire da questi sono noti anche i parametri P e Q

Infine è possibile riscrivere il bilancio globale di energia sullo scambiatore:

$$\dot{C}_h (T_{i,h} - T_{u,h}) + \bar{H}_h = \dot{C}_c (T_{u,c} - T_{i,c}) - \bar{H}_c \quad (4.223)$$

Le equazioni (4.220), (4.222) e (4.223) forniscono lo strumento desiderato, ovvero un sistema di tre equazioni in tre incognite, del tipo:

$$\begin{cases} f = f(\dot{Q}, T_{u,h}, T_{u,c}) \\ g = g(\dot{Q}, T_{u,h}, T_{u,c}) \\ h = h(\dot{Q}, T_{u,h}, T_{u,c}) \end{cases} \quad (4.224)$$

Ovviamente non è possibile esplicitare le equazioni che costituiscono il precedente sistema che quindi devono essere necessariamente risolte mediante tecniche iterative.

Si noti che l'accuratezza del calcolo dello scambio termico del pre-refrormer mediante questa tecnica può essere ulteriormente migliorata utilizzando coefficienti di scambio termico, proprietà delle sostanze e calori specifici mediati fra ingresso ed uscita in maniera tale da ridurre l'errore derivante dalle ipotesi semplificative fatte in precedenza.

4.5.2.2.3 CALCOLO DELLE PERDITE DI CARICO E DEL COEFFICIENTE DI SCAMBIO TERMICO

Per come è strutturato il pre-refrormer dobbiamo distinguere il caso in cui ci si trova dal lato del fluido caldo dal caso in cui invece ci si trova dal lato del combustibile da sottoporre a reforming, indichiamo dunque con il pedice 1 le grandezze relative al fluido caldo e con il pedice 2 quelle relative invece al fluido da sottoporre a reforming.

Indicato con n il numero di tubi che costituiscono il pre-reformer si supponga che la massa di fluido caldo e di combustibile in ingresso si suddivida equamente all'interno di questi tubi e quindi ragionando in termini di portata massica possiamo scrivere che le portate massiche di fluido caldo e di combustibile all'interno del singolo tubo sono date da:

$$\dot{m}_{1,2n} = \frac{\dot{m}_{1,2}}{n} \quad (4.225)$$

dove $\dot{m}_{1,2}$ sono le portate massiche di fluido caldo e di combustibile, rispettivamente, che alimentano l'intero pre-reformer.

Ne deriva che le velocità medie del fluido caldo e del combustibile all'interno di questa sono date da:

$$w_{1,2} = \dot{m}_{1,2n} / \rho_{1,2} A_{1,2n} \quad (4.226)$$

dove ρ_1 è la densità del fluido caldo, mediata fra ingresso ed uscita.

Partendo con l'analisi di ciò che succede nella parte di pre-reformer in cui scorre il fluido caldo, indichiamo con A_{in} l'area della sezione attraversata dal fluido caldo nel suo moto, ovvero l'area della sezione circolare compresa tra il cilindro interno, nel quale scorre il combustibile da sottoporre a reforming, ed il cilindro esterno, dove scorre il fluido caldo, del singolo tubo del pre-reformer. Per cui indicati con D_{react} il diametro del cilindro interno e con D_{shell} quello del cilindro esterno si ha:

$$A_{in} = p \frac{(D_{shell}^2 - D_{react}^2)}{4} \quad (4.227)$$

Per il calcolo sia dei coefficienti di scambio termico che dei fattori di attrito viene fatto ricorso ai numeri di Reynolds, Prandtl e Nusselt, dei quali vengono qui di seguito riportate le espressioni, ricordando che queste forniscono i valori di questi parametri dimensionali.

D_1 è il diametro equivalente per il fluido caldo dato da:

$$D_1 = 4 \frac{A_{in}}{P_{b1}} \text{ con } P_{b1} \text{ perimetro lambito dal fluido caldo pari a } p (D_{shell} + D_{react}).$$

Per quanto riguarda il numero di Nusselt dobbiamo distinguere due casi:

Se $Re_1 < 2300$ allora il numero di Nusselt deve essere ricavato mediante integrazione sulla lunghezza del tubo, del numero di Nusselt locale, fornito dalla seguente correlazione:

$$Nu_1 = 3,66 + \frac{(0,104 D_1 Re_1 Pr_1 / L_i)}{Re_1^{0,8} + 0,016 (D_1 Re_1 Pr_1 / L_i)^{0,8} \frac{0,6}{Pr_1}} \quad (4.228)$$

ed in questo caso i valori del coefficiente di trasmissione e del fattore d'attrito sono dati rispettivamente da:

$$h_1 = Nu_1 k_1 / L_i \quad (4.229)$$

$$f_1 = 16 / Re_1 \quad (4.230)$$

con L_1 lunghezza assiale del cilindro;

Se $Re_1 \geq 2300$ allora

$$Nu_1 = 0,0214 (Re_1^{0,8} - 100) Pr_1^{0,4} \quad (4.231)$$

ed i valori del coefficiente di trasmissione e del fattore d'attrito sono dati rispettivamente da (4.229) e

$$f_1 = 0,046 Re_1^{-0,2} \quad (4.232)$$

Passando adesso alla parte di pre-reformer nella quale scorre il combustibile da sottoporre a reforming le formule da applicare sono praticamente le stesse solo che bisogna considerare il fatto che varia l'espressione di alcune grandezze quali:

- L'area della sezione attraversata dal combustibile ed indicata con A_{2n} , che è proprio l'area della sezione ortogonale del cilindro interno presente nel singolo tubo del pre-reformer ed è dunque pari a:

$$A_{2n} = p \frac{D_{react}^2}{4};$$

- Il diametro equivalente, per il quale vale sempre la formula $D_2 = 4 \frac{A_{2n}}{P_{b2}}$,

ma stavolta essendo $P_{b2} = p D_{react}$ si ottiene che $D_2 = D_{react}$.

La correlazione da utilizzare per il calcolo del numero di Nusselt è:

$$Nu_1 = 3,66 + \frac{(0,104 D_1 Re_1 Pr_1 / L_i)}{Re_1^{0,8} + 0,016 (D_1 Re_1 Pr_1 / L_i)^{0,8} \frac{0,6}{Pr_1}} \quad (4.233)$$

Il fattore di attrito viene invece calcolato mediante una relazione del tipo:

$$\begin{aligned} \text{Re} < 2300 \quad f &= \frac{W}{\text{Re}} \\ \text{Re} > 2300 \quad f &= 0.046 \text{Re}^{-0.2} \end{aligned} \quad (4.234)$$

Il coefficiente W dipende dal rapporto D_{ext} / D_{int} :

D_{ext} / D_{int}	W
$D_{ext} / D_{int} < 0.05$	86.3
$0.05 < D_{ext} / D_{int} < 0.1$	89.4
$0.1 < D_{ext} / D_{int} < 0.5$	95.2
$0.5 < D_{ext} / D_{int} < 0.75$	95.9
$D_{ext} / D_{int} > 0.75$	96

Tabella 4.1 | -Calcolo fattore di attrito nell'anulus

A questo punto si può procedere al calcolo del coefficiente globale di scambio termico U :

$$UA = \frac{1}{\frac{1}{h_1 A_1} + \frac{1}{h_2 A_2} + \frac{s}{k A_{m \log}}} \quad (4.235)$$

e delle perdite di carico dal lato del fluido caldo e del combustibile da sottoporre a reforming che vengono valutate secondo la generica espressione:

$$Dp_{1,2} = f_{1,2} \frac{L_i}{D_{1,2}} \frac{w_{1,2}^2}{2} \quad (4.236)$$

4.5.2.3. MODELLO MONODIMENSIONALE

Il modello 0-dimensionale precedentemente descritto riesce a simulare in maniera estremamente rapida ed efficiente il funzionamento del pre-reformer; tuttavia esso non potrà mai essere in grado di fornire informazioni circa gli andamenti di temperatura, pressione e composizione chimica lungo il pre-reformer stesso. Tali informazioni, pur non essendo strettamente necessarie alla procedura di ottimizzazione, risultano estremamente importanti per il progettista del componente che deve selezionarne i parametri geometrici ed operativi in modo da ridurre gli stress termici, bilanciare le velocità dei processi chimici e di scambio termico, etc.

Pertanto, lo stesso componente pre-reformer è stato simulato anche con un approccio di tipo 1-D in grado di fornire tali informazione.

In generale tale modello è una sorta di metodo semplificato dei volumi finiti: ovvero il componente pre-reformer, o meglio una sua unità elementare, viene suddiviso in n "slices", per ognuna delle quali vengono applicati i bilanci di materia ed energia nonché i modelli di calcolo della cinetica chimica e delle perdite di carico. La differenza tra questa tecnica di discretizzazione ed il metodo dei volumi finiti è che in questo caso i coefficienti di trasmissione e le perdite di carico vengono valutate tramite correlazioni senza utilizzare le equazioni differenziali che reggono il fenomeno dal punto di vista termofluidodinamico.

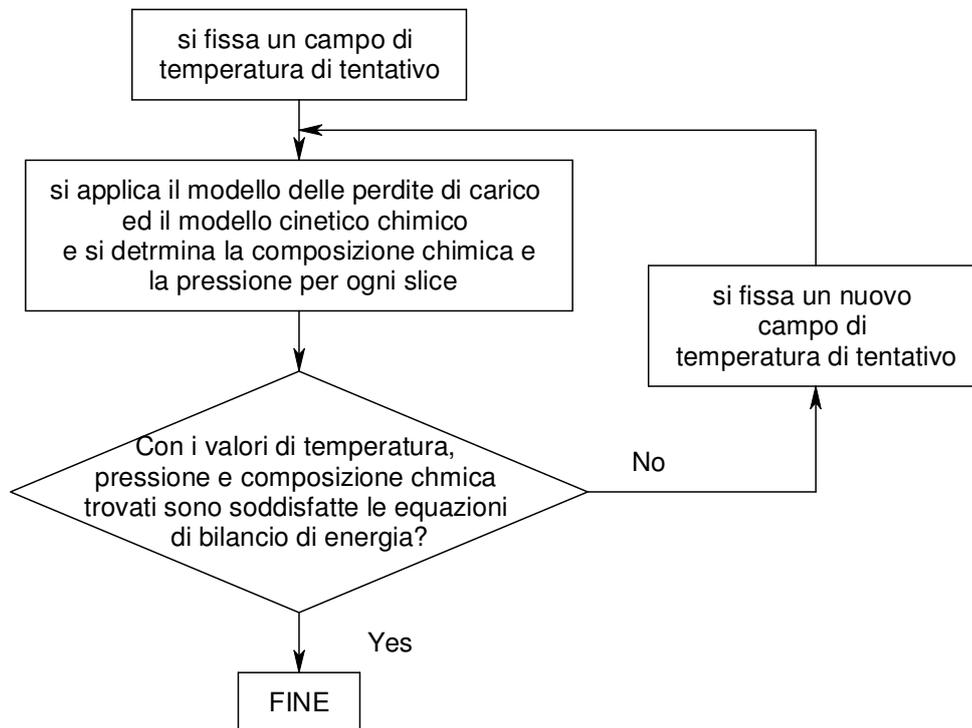


Figura 4.90-Processo di discretizzazione

In particolare, si fisserà un campo di temperatura di tentativo; in corrispondenza del quale, applicando il modello di perdite di carico sarà possibile calcolare il campo di pressioni; i campi di temperatura e pressione saranno poi utilizzati dal modello cinetico-chimico per determinare le composizioni chimiche dei fluidi in ogni nodo. Infine verrà ricalcolato il campo di temperatura, sulla base delle equazioni di bilancio di energia, utilizzando algoritmi per la soluzione iterativa di sistemi di equazioni non lineari.

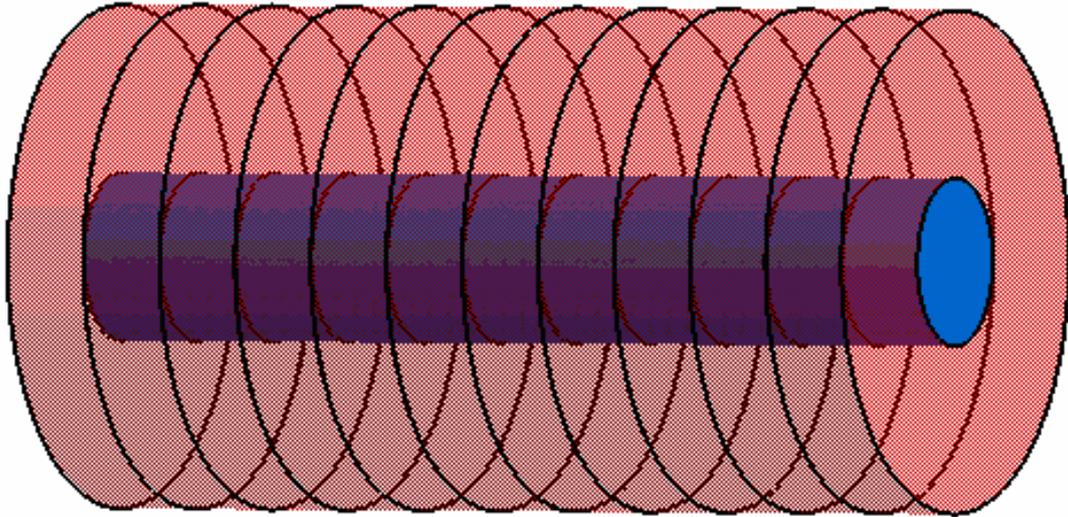


Figura 4.91 - Discretizzazione 1-D del pre-reformer

Di seguito verrà descritta la formulazione teorica ed alcuni dei principali risultati di tale modello.

4.5.2.3.1 CINETICA CHIMICA

Uno dei principali vantaggi derivanti dell'utilizzo di un modello di tipo monodimensionale deriva dalla possibilità di rimuovere un certo numero di ipotesi semplificative che è stato necessario fare per implementare un modello di tipo O-D. Pertanto, sarà quindi possibile generalizzare la teoria precedentemente esposta eliminando le seguenti semplificazioni:

1. utilizzo di calori specifici medi
2. utilizzo di coefficienti di scambio termico medi;
3. calcolo delle proprietà mediato fra ingresso ed uscita;
4. calcolo cinetico implementato alla temperatura e pressione media del pre-reformer
5. ipotesi di equilibrio della reazione di shift
6. calcolo parallelo della cinetica e dell'equilibrio della reazione di reforming.

In particolare i punti da 1 a 4 sono una diretta conseguenza della implementazione di un modello 1-D, tramite il quale è possibile apprezzare la

variazione delle proprietà lungo la coordinata assiale. I rimanenti punti, invece, si riferiscono alla possibilità di utilizzare teorie più accurate per il calcolo del grado di reazione del processo di reforming. Nella precedente sezione, si è detto che veniva realizzato un calcolo parallelo fra cinetica ed equilibrio e che nel caso in cui i valori ottenuti dal modello cinetico fossero stati maggiori di quelli ricavati tramite l'ipotesi di equilibrio, i primi sarebbero stati rigettati e sostituiti con i secondi. Tuttavia questa procedura comporta una discontinuità, almeno nella derivata, della funzione grado di reazione, in quanto:

$$\begin{aligned}
 x < x_{eq} & \quad \text{modello cinetico} \\
 x \geq x_{eq} & \quad \text{modello di equilibrio}
 \end{aligned}
 \tag{4.237}$$

Tuttavia l'equilibrio di una reazione chimica è una condizione asintotica, che è possibile raggiungere solo dopo un tempo infinito. È anche vero che la gran parte delle reazioni chimiche si portano verso valori molto prossimi a quelli di equilibrio in tempi ingegneristicamente apprezzabili: questa circostanza è funzione della pendenza con cui la curva del grado di reazione tende al valore asintotico di equilibrio. Pertanto, negli ultimi anni, la teoria della cinetica chimica sta abbandonando la tecnica del calcolo parallelo cinetica-equilibrio, per spostarsi verso l'utilizzo di relazioni che considerino contemporaneamente conto sia l'equilibrio che la cinetica chimica e che siano strutturate in modo che il valore di equilibrio sia raggiunto solo in maniera asintotica. Quanto finora esposto è ben visibile dalla rappresentazione qualitativa fornita nella seguente figura.

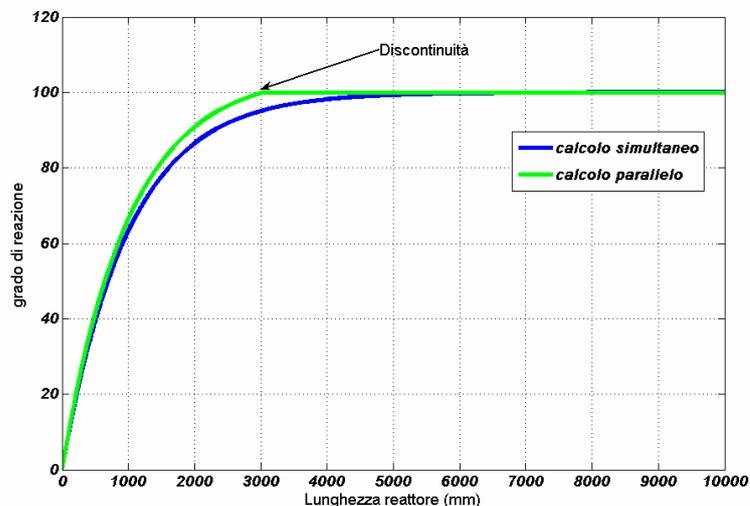


Figura 4.92-Rappresentazione qualitativa delle due metodologie per il calcolo del grado di reazione

Inoltre bisogna anche considerare che l'ipotesi base di equilibrio della shift reaction, utilizzata nella sezione precedente, è comunque approssimata, in quanto anche se la reazione avviene molto velocemente in realtà nei primi tratti di tubo comunque essa non avrà ancora raggiunto la condizione di equilibrio. Inoltre, pur raggiungendo rapidamente tale condizione, essa non può considerarsi stabile in quanto viene continuamente modificata dalle variazioni di concentrazione delle sostanze determinata dall'evolversi della reazione di steam reforming. Pertanto, utilizzare tale ipotesi anche nel modello 1-D costituirebbe un'approssimazione inaccettabile. Per evitare ciò si è ricercato in letteratura un modello di calcolo che condensasse tutte le summenzionate esigenze.

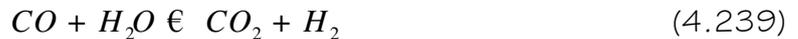
Questo è ad esempio quello che è stato sviluppato da Zanfir e Gavriliadis che può essere considerato una dei più accurati e generali, attualmente disponibili.

In questo caso vengono considerate tre reazioni anziché le due tradizionali precedentemente menzionate, ovvero:

- Steam Methane Reforming;



- Shift Reaction;



- Demethanation.



Si noti che la reazione di Demethanation può essere ottenuta sommando membro a membro la (4.238) e la (4.239). Sarebbe comunque errato pervenire alla rapida conclusione che essa sia ridondante, in quanto bisogna considerare che le tre summenzionate reazioni non sono all'equilibrio. Si ricorda, infatti che è possibile formare combinazioni lineari arbitrarie di equazioni chimiche, solo quando le reazioni in oggetto si trovino all'equilibrio. Quando questa condizione non è verificata, è evidente che l'equazione (4.240) aggiunge informazioni rispetto alla (4.238) e (4.239).

Le velocità di queste tre reazioni sono fornite dalle seguenti relazioni:

$$r_1 = \frac{\frac{k_1}{P_{H_2}^{2,5}} \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}}{K_{eq_1}} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_{eq_1}}}{DEN^2} \quad (4.241)$$

$$r_2 = \frac{\frac{k_2}{P_{H_2}} \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{K_{eq_2}} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{eq_2}}}{DEN^2} \quad (4.242)$$

$$r_3 = \frac{\frac{k_3}{P_{H_2}^{3,5}} \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}^2}{K_{eq_3}} - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_{eq_3}}}{DEN^2} \quad (4.243)$$

dove:

$$DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad (4.244)$$

I fattori di frequenza sono relazionati alla temperatura mediante relazioni di tipo esponenziali, legate alle rispettive energie di attivazione:

$$k_i = A_i \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad (4.245)$$

Ovviamente:

$K_{eq,j}$ è la costante di equilibrio della j-ma reazione;

r_i è la velocità della i-esima reazione chimica misurata in $mol / (h \times g_{cat})$

Risulta anche $i=$ reazione 1, 2, 3 e $j=CO, H_2, CH_4, H_2O$.

In questo modo nel calcolo delle velocità delle reazioni entrano in gioco, come si vede dalle formule ottenute, sia la cinetica che l'equilibrio delle singole reazioni evitando quindi la discontinuità della funzione r_i , tipica dell'approccio discusso in precedenza..

I valori dei parametri cinetici vengono riportati nella tabella seguente :

Reazione N.	A_i $\frac{mol}{h \times MPa^{0,5} \times (g_{cat})^1} \times i^{-1}$	E_i [kJ $\times mol^{-1}$]
1	$1,336 \times 10^{15}$	240,1
2	$1,955 \times 10^7$	67,13
3	$3,226 \times 10^{14}$	243,9

Tabella 4.12-Parametri del modello cinetico

L'applicazione del modello di Zanfir et al. risulta particolarmente interessante se implementata in un modello discretizzato in quanto è in grado di mostrare in maniera estremamente chiara l'andamento della velocità delle reazioni lungo la direzione assiale del reattore. Pertanto il pre-reformer è stato suddiviso in n celle elementari, con spaziatura regolare, ottenute intersecando i tubi coassiali con $n - 1$ piani perpendicolari all'asse dei cilindri. In definitiva si ottiene la discretizzazione riportata in Figura 4.93.

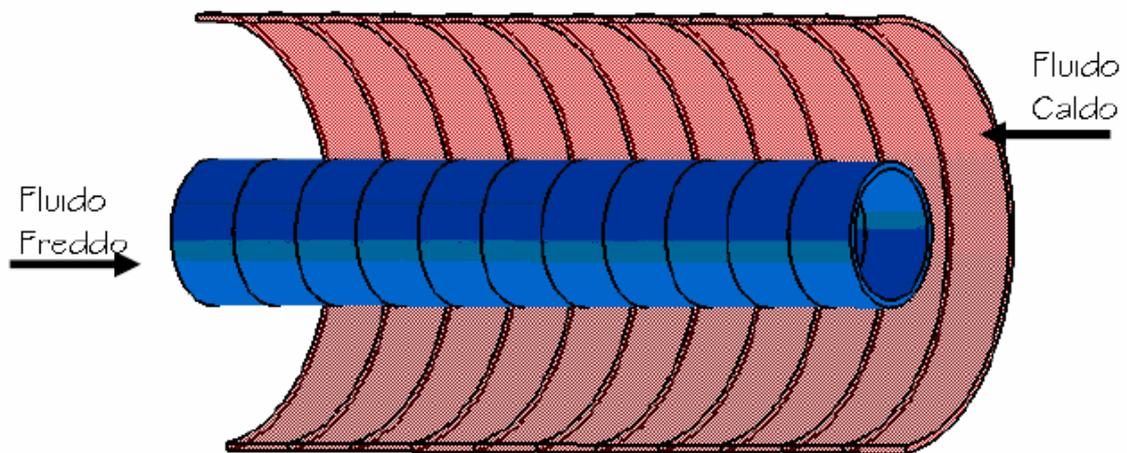


Figura 4.93-Sezione del pre-reformer discretizzato

Passiamo adesso a descrivere nel dettaglio il tipo di discretizzazione adottata per il pre-reformer. Si fissa l'ingresso dalla parte del tubo nella quale viene immesso il combustibile, ovvero l'uscita del fluido caldo proveniente dal combustore, il cui calore è stato utilizzato per alimentare il processo di reforming, suddividiamo il dominio precedentemente ottenuto in N slices equidistanti, ognuna delle quali sarà dunque costituita da una parte che appartiene al tubo esterno e da un'altra parte che appartiene invece a quello più interno. Per semplicità supponiamo che la parete esterna del tubo sia adiabatica e quindi non vi è scambio di calore con l'esterno.

A questo punto partendo dalla prima slice (ingresso combustibile), in base a quanto detto in precedenza, risultano noti, seppur come valori di tentativo, i campi di temperatura e pressione. Sempre facendo riferimento alla prima slice, risultano note anche le portate massiche e le composizioni chimiche dei due fluidi (condizioni

al contorno). Applicando quindi le equazioni precedenti è possibile calcolare la composizione chimica del combustibile all'uscita dalla prima slice, ovvero in ingresso alla seconda. Tale ultimo dato costituisce la condizione al contorno per il calcolo della composizione chimica del combustibile in uscita alla seconda slice. La procedura viene iterata fino al n-esima slice in cui il pre-reformer è stato suddiviso. Formalizzando il ragionamento precedente:

$$i = 1 : n - 1$$

$$\begin{aligned}
 r_{1,i} &= f_{k,i+1} \frac{t_i + t_{i+1}}{2} \frac{\dot{Q}}{\bar{\theta}} \quad k = 1 \dots 7 \\
 r_{2,i} &= g_{k,i+1} \frac{t_i + t_{i+1}}{2} \frac{\dot{Q}}{\bar{\theta}} \quad k = 1 \dots 7 \\
 r_{3,i} &= h_{k,i+1} \frac{t_i + t_{i+1}}{2} \frac{\dot{Q}}{\bar{\theta}} \quad k = 1 \dots 7 \\
 n_{CH_{4,i+1}} &= n_{CH_{4,i}} - r_{1,i} - r_{3,i} \\
 n_{CO_{i+1}} &= n_{CO_i} + r_{1,i} - r_{2,i} \\
 n_{H_{2,i+1}} &= n_{H_{2,i}} + 3r_{1,i} + r_{2,i} + 4r_{3,i} \\
 n_{O_{2,i+1}} &= n_{O_{2,i}} \\
 n_{N_{2,i+1}} &= n_{N_{2,i}} \\
 n_{CO_{2,i+1}} &= n_{CO_{2,i}} + r_{2,i} + r_{3,i} \\
 n_{H_2O} &= n_{H_2O_i} - r_{1,i} - r_{2,i} - 2r_{3,i}
 \end{aligned} \tag{4.246}$$

Si noti che la (4.246) costituisce un sistema di equazioni non lineare non esplicito in quanto le funzioni r_i contengono le pressioni parziali all'uscita che dipendono dalla composizione in uscita, ovvero dagli stessi r_i . Sarà pertanto necessario ricorrere ad algoritmi di risoluzione di sistemi di equazioni algebriche non lineari. Si sarebbe potuta ottenere una soluzione esplicita se le funzioni r_i fossero state valutate alle pressioni parziali all'ingresso della i -esima slice, introducendo però un errore del calcolo che è tanto maggiore quanto minore è il numero di slices che costituiscono la discretizzazione.

4.5.2.3.2 CALCOLO DELLE PERDITE DI CARICO E DEI COEFFICIENTI DI SCAMBIO TERMICO

Il calcolo dei fattori di attrito e dei coefficienti di scambio termico risulta estremamente più accurato in modello di tipo 1-D in quanto è possibile valutare le proprietà localmente senza ricorrere all'approssimazione di mediarle lungo il volume di controllo.

Le correlazioni utilizzate per il calcolo di tali coefficienti sono esattamente le stesse riportate nel caso 1-D, in quanto riferite a valori locali dei numeri dimensionali. In sintesi la procedura di calcolo del campo di pressione e dei coefficienti di scambio termico può essere sintetizzato mediante le seguenti equazioni:

$$\begin{aligned}
 & "i = n - 1 : - 1 : 1 \\
 \text{Re}_{h,i} &= f\left(\frac{\rho_{h,i} + \rho_{h,i+1}}{2}, p_{h,i}, b_{h,i} \frac{\mu_{h,i}}{\rho_{h,i}}\right) \\
 \text{Pr}_{c,i} &= g\left(\frac{\rho_{h,i} + \rho_{h,i+1}}{2}, p_{h,i}, b_{h,i} \frac{\mu_{h,i}}{\rho_{h,i}}\right) \\
 \text{Nu}_{h,i} &= h(\text{Re}_{h,i}, \text{Pr}_{h,i}) \\
 \overline{h}_{h,i} &= f(\text{Nu}_{h,i}, k_{h,i}) \\
 U_i &= \frac{1}{\frac{1}{\overline{h}_{h,i}} + \frac{s_{tubo}}{k_{tubo,i}} + \frac{1}{\overline{h}_{c,i}}} \\
 p_{h,i+1} &= p_{h,i} - \text{D}p_{h,i}
 \end{aligned} \tag{4.247}$$

Ovviamente, dal lato caldo la procedura deve essere implementata a ritroso:

$$\begin{aligned}
 & "i = 1 : n - 1 \\
 \text{Re}_{c,i} &= f\left(\frac{\rho_{c,i} + \rho_{c,i+1}}{2}, p_{c,i}, b_{c,i} \frac{\mu_{c,i}}{\rho_{c,i}}\right) \\
 \text{Pr}_{c,i} &= g\left(\frac{\rho_{c,i} + \rho_{c,i+1}}{2}, p_{c,i}, b_{c,i} \frac{\mu_{c,i}}{\rho_{c,i}}\right) \\
 \text{Nu}_{c,i} &= h(\text{Re}_{c,i}, \text{Pr}_{c,i}) \\
 \overline{h}_{c,i} &= f(\text{Nu}_{c,i}, k_{c,i}) \\
 p_{c,i+1} &= p_{c,i} - \text{D}p_{c,i}
 \end{aligned} \tag{4.248}$$

Si noti che ad ogni iterazione devono essere applicati contemporaneamente sia il modello di perdite di carico che quello cinetico-chimico. Infatti, per la generica i -esima slice, il modello di perdite di carico fornisce la pressione in ingresso alla slice $i+1$ (dato utilizzato per il calcolo cinetico-chimico della slice $i+1$); similmente il modello cinetico chimico fornirà la composizione chimica in ingresso alla slice $i+1$ che sarà utilizzata per il calcolo delle perdite di carico nella slice $i+1$.

4.5.2.3.3 MODELLO DI SCAMBIO TERMICO

Il modello di scambio termico rappresenta il loop esterno del ciclo logico riportato in Figura 4.90. Esso è basato sulle equazioni di bilancio di energia sia lungo la direzione assiale che quella radiale di ogni slice del pre-reformer. Ovvero, per ogni slice, viene scritta una prima relazione che stabilisce il bilancio fra l'energia termica ceduta dal fluido e quella ricevuta dal fluido freddo (tenendo conto anche delle "generazioni", dovute alle reazioni chimiche); una seconda equazione invece lega la potenza termica di cui alla prima equazione alla differenza di temperatura fra fluido caldo e fluido freddo, mediante il coefficiente di scambio termico.

Ovviamente tale coppia di equazioni può essere scritta solamente per metà volume di controllo in quanto il piano indicato in giallo in Figura 4.94, è simmetrico dal punto di vista termofluidodinamica, geometrico e delle condizioni al contorno e può pertanto essere considerato adiabatico.

Si noti, infine che se la discretizzazione del pre-reformer viene realizzata utilizzando n piani paralleli equidistanti, si otterranno $n - 1$ slices. Ne deriva quindi che il campo di temperatura è costituito da $2n$ valori, tuttavia le incognite sono $2(n - 1)$ in quanto le temperature di ingresso di fluido caldo e freddo sono note; contemporaneamente, i bilanci di energia di cui sopra forniscono 2 equazioni per ogni slice, ovvero nel complesso $2(n - 1)$ equazioni. In definitiva, si ottiene un sistema di $2(n - 1)$ equazioni nelle $2(n - 1)$ incognite che consente il calcolo delle temperature incognite. La risoluzione di tale sistema non è tuttavia delle più semplici in quanto esso è fortemente non-lineare, in virtù delle complesse dipendenze dei termini energetici dalla temperatura (i calori specifici, le pressioni e le composizioni chimiche sono dipendenti dalla temperatura). In generale quindi esiste più di una soluzione del sistema; verrà ritenuta accettabile solo quella che soddisfa i vincoli di seconda legge, ovvero che per ogni slice, la temperatura del fluido caldo sia maggiore di quella del fluido freddo. Anche in questo caso la soluzione del sistema di equazioni algebriche non lineari verrà affidata ad un apposito algoritmo, basato su tecniche di ottimizzazioni di funzioni non lineari, in

grado di fornire in maniera relativamente rapida ed affidabile la soluzione richiesta (TOMLAB).

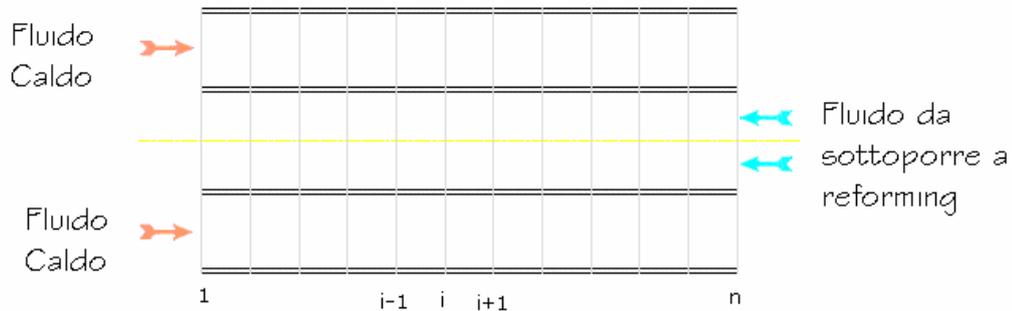


Figura 4.94-Sezione del pre-reformer discretizzato secondo un piano passante per l'asse dei cilindri

Le considerazioni precedenti possono essere formalizzate mediante le seguenti equazioni:

$$\begin{aligned}
 & "i = 1 : n - 1 \\
 & \dot{m}_h \left(\hat{q}_h(t_{h,i}, p_{h,i}, b_{h,i}) - h_h(t_{h,i+1}, p_{h,i+1}, b_{h,i+1}) \right) \dot{U} = \\
 & \sum_{j=1}^3 \dot{a}_j r_j D h_j + \dot{m}_c \left(\hat{q}_c(t_{c,i+1}, p_{c,i+1}, b_{c,i+1}) - h_c(t_{c,i}, p_{c,i}, b_{c,i}) \right) \dot{U} \\
 & \dot{m}_h \left(\hat{q}_h(t_{h,i}, p_{h,i}, b_{h,i}) - h_h(t_{h,i+1}, p_{h,i+1}, b_{h,i+1}) \right) \dot{U} = \\
 & U_i A_i \left(\frac{t_{h,i} + t_{h,i+1}}{2} - \frac{t_{c,i} + t_{c,i+1}}{2} \right) \dot{U}
 \end{aligned} \tag{4.249}$$

4.5.2.3.4 ANALISI DI SENSIBILITÀ

Sulla base di quanto descritto nei paragrafi precedente, sono stati implementati in MATLAB ed in TOMLAB modelli di simulazione monodimensionale del componente pre-reformer. Di seguito ci si propone di analizzarne i principali risultati, evidenziando i parametri che hanno maggior peso nella progettazione di un siffatto componente.

Da una prima analisi dei risultati si è visto che il processo di reforming è molto più veloce rispetto a quello di scambio termico fra fluido caldo e fluido da sottoporre a reforming. Ne deriva che il solo pre-reformer determinerebbe un sostanziale decremento della temperatura del fluido da sottoporre a reforming. Ciò

è inaccettabile in quanto il fluido in uscita dal pre-reformer è anche quello in ingresso nella SOFC; il valore della sua temperatura deve essere prossimo a quello della temperatura operativa della cella allo scopo di evitare stress termici che ne pregiudicherebbero funzionamento e durata. Pertanto si è deciso di aggiungere, in serie alla sezione di pre-reformer propriamente detta, una sezione destinata al solo scambio termico, allo scopo di riportare la temperatura in uscita dal reattore a valori accettabili per la SOFC. Per questo motivo bisogna distinguere la lunghezza del reattore da quella del pre-reformer vero e proprio. Si potrebbe pensare risolvere tale problema costruendo un pre-reformer molto lungo, ma nella realtà ciò non viene fatto perché:

- il processo di reforming del combustibile arriverebbe all'equilibrio e quindi verrebbe ultimato nel pre-reformer stesso, ed invece esso deve essere completato nella IRSOFC;
- ciò comporterebbe un aumento di costo ingiustificato se si tiene conto che la IRSOFC è in grado di realizzare almeno parte del processo di reforming internamente.

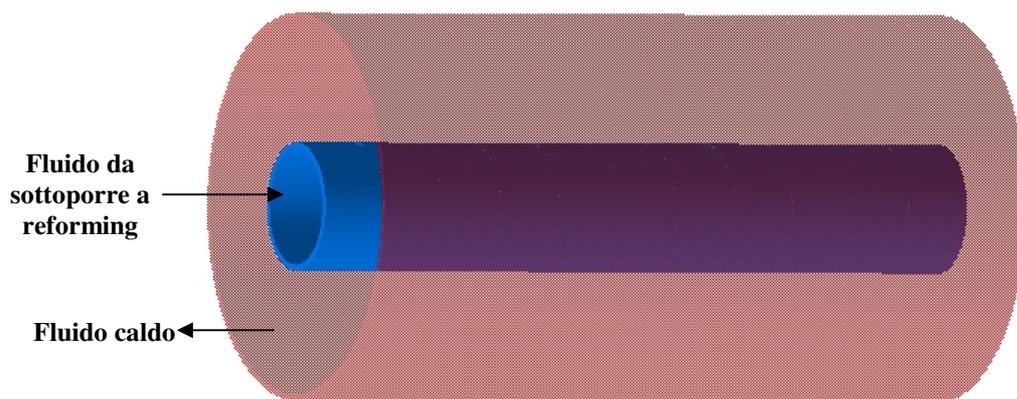


Figura 4.95-Tubo elementare del pre-reformer

Affinché il processo di reforming possa avvenire, bisogna fornire energia dall'esterno. Questa energia viene apportata proprio dal fluido caldo che scorre nell'anulus all'interno del pre-reformer. Per fare in modo però che il processo avvenga correttamente è necessario che la velocità della reazione di Steam Methane Reforming sia dello stesso ordine di grandezza della velocità dello

scambio termico tra fluido da riformare e fluido termico. Per evitare che la velocità del processo di reforming sia molto maggiore di quella dello scambio termico la superficie attraverso la quale avviene lo scambio termico viene opportunamente alettata. Si introduce a questo proposito un coefficiente, indicato con “*fatt*”, che è dato dal rapporto tra l’area di scambio termico e l’area geometrica vera e propria. In tal modo si riesce in modo fittizio ad aumentare la velocità dello scambio termico. Tale fattore tiene in conto l’effetto alettante dovuto al materiale catalizzatore incluso nel tubo interno del pre-reformer.

A questo punto possiamo procedere con un’analisi di sensitività relativa al pre-reformer, facendo variare i valori dei parametri che lo caratterizzano e valutando l’influenza che tale variazione ha sull’andamento, all’interno del reattore, di alcune grandezze caratteristiche del fluido caldo e del fluido da sottoporre a reforming che scorrono nel reattore stesso. Consideriamo dunque un caso base, ovvero una configurazione base, del pre-reformer e riportiamo gli andamenti di tali grandezze. Nella Tabella 4.13 vengono riportati i valori dei parametri caratteristici del pre-reformer in questo caso base.

$T_{i,fuel}$	Temp. d’ingresso del combustibile (°C)	800
$T_{i,flc}$	Temp. d’ingresso del fluido caldo (°C)	1070
$P_{i,fuel}$	Pressione d’ingresso del combustibile (bar)	8
$P_{i,flc}$	Pressione d’ingresso del fluido caldo (bar)	8
num_{tubi}	Numero di tubi	70
num_{slices}	Numero di slices	40
t_{wall}	Spessore del tubo (m)	0,0001
k_{wall}	Conducibilità termica del tubo (W/mK)	3
L_{React}	Lunghezza dell’intero reattore (m)	12
L_{PR}	Lunghezza del tratto usato come pre-reformer (m)	8
D_{React}	Diametro del cilindro interno (m)	0,0250
D_{Shell}	Diametro del cilindro esterno (m)	0,175
r_B	Densità del catalytic bulk (kg/m ³)	1200
$fatt$	area di scambio termico / area geometrica	20

Tabella 4.13-Parametri geometrici e costruttivi del pre-reformer

Per quanto riguarda il fluido caldo in ingresso nel pre-reformer esso è costituito da varie componenti le cui portate molarì, espresse in kmol/s, sono le seguenti:

$$n_{H_2O} = 0,0028, \quad n_{CO} = 0, \quad n_{H_2} = 0, \quad n_{O_2} = 0,0036, \quad n_{N_2} = 0,0240, \\ n_{CO_2} = 0,0014, \quad n_{CH_4} = 0.$$

Per il fluido da sottoporre a reforming invece le portate molari dei suoi costituenti sono, sempre in kmol/s:

$$n_{H_2O} = 0,0028, \quad n_{CO} = 0,0003, \quad n_{H_2} = 0,00045, \quad n_{O_2} = 0, \quad n_{N_2} = 0,00005, \\ n_{CO_2} = 0,0013, \quad n_{CH_4} = 0,0014.$$

Dai valori di n_{H_2O} e di n_{CH_4} del fluido da sottoporre a reforming si ricava che il rapporto SC per questa configurazione base è pari a 2, ed è dunque sufficiente per evitare il fenomeno della deposizione del carbonio.

Sull'asse delle ascisse vengono riportate le cellette risultanti dalla discretizzazione del pre-reformer.

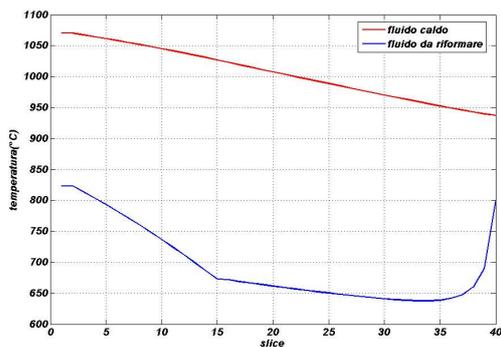


Figura 4.96-Andamento delle temperature (caso base)

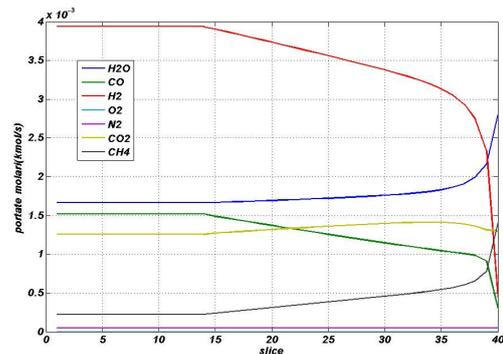


Figura 4.97-Andamento delle portate molari (caso base)

Dalla Figura 4.96 possiamo notare come nell'ultimo tratto del reattore, dalla slice 15 in poi, fluido caldo e fluido da sottoporre a reforming fluiscono in controcorrente, non avviene più la reazione di reforming ma solamente lo scambio termico al fine di aumentare il valore della temperatura del fluido da riformare. Ciò è evidente anche nella Figura 4.97, dove viene raffigurato l'andamento delle portate molari dei componenti della miscela di combustibile e del fluido caldo che alimentano il pre-reformer. Anche in tale figura infatti si nota che dalla slice 15 in poi l'andamento delle curve è orizzontale, e quindi le portate molari non variano, cioè la reazione di reforming non sta più avendo luogo. Si è infatti nella zona in cui il componente pre-reformer ha unicamente la funzione di scambiatore di calore. Da questo grafico si può inoltre capire se è stato raggiunto l'equilibrio chimico. Infatti,

se la reazione raggiunge l'equilibrio non vi sono cambiamenti nei gradi di reazione, ovvero delle portate molari tendono a diventare orizzontali. Nel caso in esame evidentemente il sistema sta raggiungendo l'equilibrio: i gradienti delle curve delle portate molari tendono velocemente ad annullarsi. Sulla base dei dati fissati nella suddetta simulazione si ricava che si è convertito circa l'85% di metano, e quindi il grado di reazione della reazione di reforming è abbastanza elevato. Quindi in pratica gran parte del processo di reforming è compiuto nel pre-reformer. Ciò non è positivo in quanto per motivi di carattere tecnico-economici è auspicabile che una parte consistente del processo di reforming avvenga all'interno della SOFC. Tale configurazione base non è dunque adatta per l'utilizzo all'interno di un impianto semplice oppure ibrido: è necessario ri-progettarla, riducendo il grado di conversione del metano, ovvero riducendo il volume utile del reattore oppure aumentando le portate molari. Bisognerebbe dunque considerare un'altra configurazione per la quale la percentuale di metano che reagisce non sia così elevata. Ad esempio è possibile considerare un pre-reformer che abbia tutti i parametri identici a quelli del caso base, ad eccezione della lunghezza del tratto di reattore usato come pre-reformer. Supponiamo che questo parametro passi da 8 m a 1,2 m, mantenendo inalterato il rapporto fra lunghezza utile e lunghezza totale del pre-reformer. Tale riduzione determinerà valori minori del grado di conversione del metano all'interno del pre-reformer. I diagrammi relativi a questa nuova configurazione sono riportati in Figura 4.98 e Figura 4.99.

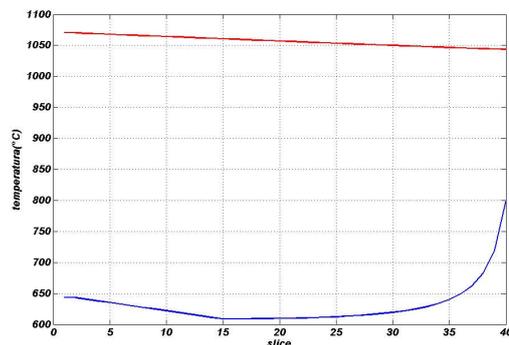


Figura 4.98-Andamento delle temperature
 (Lpr = 1,2m)

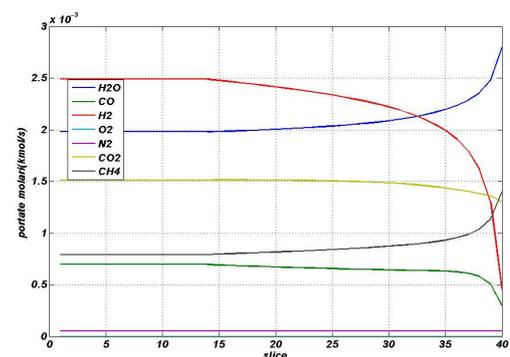


Figura 4.99-Andamento delle portate molari
 (Lpr = 1,2m)

Questa nuova configurazione base del pre-reformer si presta molto meglio all'utilizzo negli impianti in oggetto; infatti la percentuale del metano che ha reagito

è pari al 43%, e quindi una parte abbastanza consistente del processo di reforming sarà portato a termine nella SOFC. Dalla Figura 4.98 è anche evidente che la temperatura di uscita del fluido sottoposto a reforming è inaccettabilmente bassa se si considerano i problemi legati ai gradienti di temperatura all'interno dello stack SOFC. Una progettazione accurata del componente pre-reformer, non può quindi prescindere dal migliorare lo scambio termico fra fluido reagente e fluido caldo, in modo tale da ridurre gli stress termico per la SOFC. A tal fine sarà necessario intervenire sui coefficienti di scambio termico e sull'area di scambio termico del componente, nonché sarà necessario ottenere un miglior bilanciamento fra la velocità delle reazioni di reforming e velocità di scambio termico: dalla Figura 4.98 è evidente, infatti, che il primo fenomeno è talmente più veloce rispetto al secondo, che l'energia termica necessaria a sostenere la reazione di reforming viene prelevata prevalentemente dal flusso entalpico del fluido reagente piuttosto che da quello disponibile sul primario dai gas caldi in uscita dal combustore.

Sempre facendo riferimento al caso base è possibile valutare l'andamento del campo di pressioni sia al primario che al secondario del pre-reformer, riportati rispettivamente in Figura 4.100 e Figura 4.101.

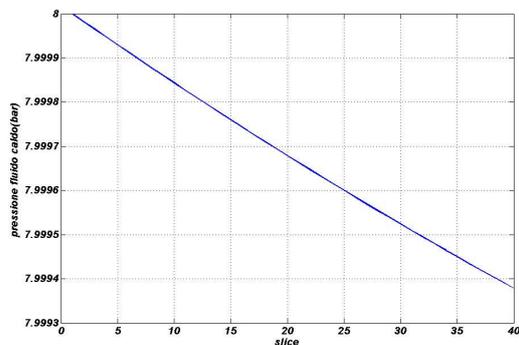


Figura 4.100- Andamenti della pressione del fluido caldo

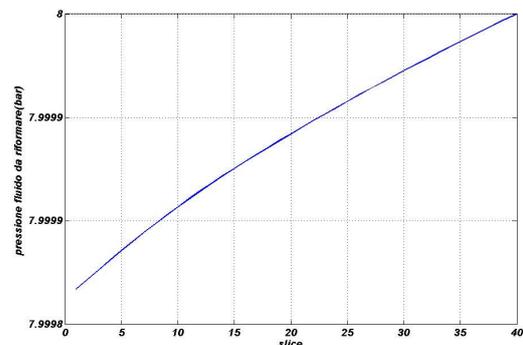


Figura 4.101 Andamento della pressione del fluido da sottoporre a reforming

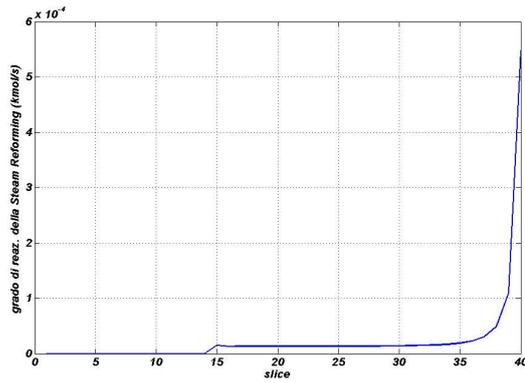


Figura 4.102- Andamento del grado di reazione della Steam Reforming.

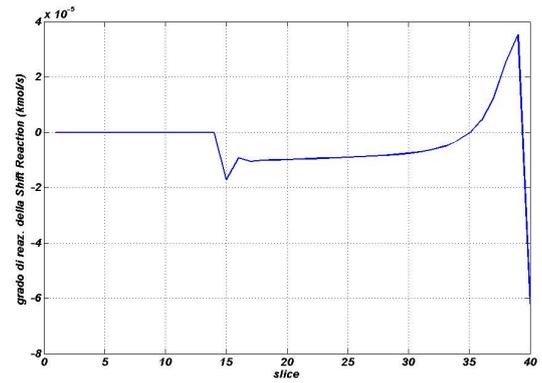


Figura 4.103- Andamento del grado di reazione della Shift Reaction.

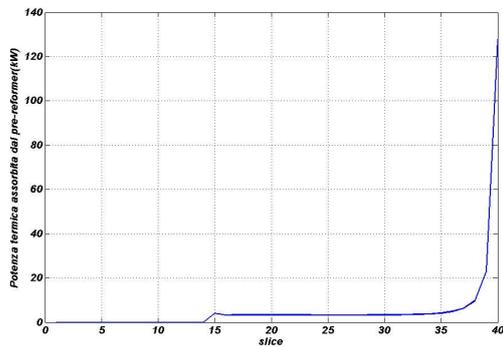


Figura 4.104 Andamento della potenza termica assorbita dal pre-reformer.

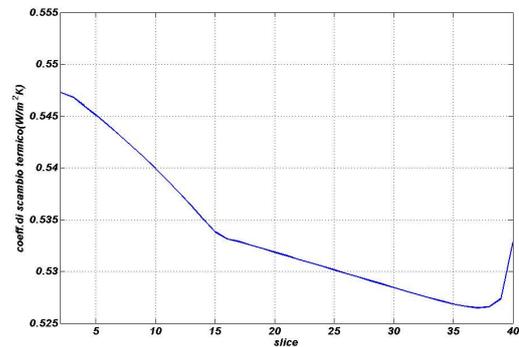


Figura 4.105 Andamento del coefficiente di scambio termico globale.

Dalla Figura 4.100 e dalla Figura 4.101 si nota come il valore delle perdite di carico sia estremamente ridotto; tale risultato è in accordo con quanto ci si aspettava in virtù del fatto che i fluidi che scorrono nel pre-reformer si trovano allo stato gassoso. Nel grafico di Figura 4.102 è riportato il grado di reazione della Steam Methane Reforming Reaction, dal quale si nota subito come, dato il forte gradiente di questo diagramma, la velocità di tale reazione sia molto alta. Anche qui si nota come dalla slice 15 in poi, muovendosi nel verso del fluido da sottoporre a reforming, si va nel tratto di solo scambio termico, infatti il grado di reazione è nullo, la reazione in esame cioè non ha luogo. Il grafico di Figura 4.103 riporta l'andamento del grado di reazione della shift reaction. Si può notare come all'inizio questo abbia un valore negativo in quanto la presenza di piccole quantità di idrogeno ed anidride carbonica fa sì che la reazione ($CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$) progredisca da destra verso sinistra. Dopo questa fase iniziale il grado di reazione, e quindi la velocità della reazione, aumenta per poi diminuire nuovamente fino a

raggiungere valori negativi: infatti al progredire del processo di reforming la quantità di idrogeno presente aumenta e la reazione tende a procedere nell'altro verso. Anche da questo diagramma è evidente come l'ultimo tratto del reattore sia utilizzato per il solo scambio termico. Nel grafico di Figura 4.104 è rappresentata la potenza termica assorbita dal pre-reformer, necessaria affinché avvenga il processo di reforming e che viene prelevata sia dal fluido caldo che scorre nel pre-reformer che dal calore sensibile del fluido reagente. L'andamento di questo grafico rispecchia quello del grado di reazione della SMR. Infatti, il calore richiesto dalle due reazioni di reforming è molto maggiore rispetto a quello ceduto dalla reazione di shift, così che la potenza termica assorbita assume lo stesso andamento del grado di reazione delle due reazioni di reforming. Infine il grafico di Figura 4.105 ci fornisce l'andamento del coefficiente globale di scambio termico. Da esso si può notare che nel tratto di reattore usato come pre-reformer esso prima diminuisca e poi aumenti ma molto lentamente. Nel tratto invece destinato al solo scambio termico U aumenta molto più rapidamente. Tale circostanza è ovviamente dovuta al profilo di temperatura del fluido nel secondario e dalla ben nota dipendenza di U dalla temperatura stessa.

Uno dei parametri caratteristici del reattore su cui è possibile intervenire è proprio la lunghezza del tratto utilizzato come pre-reformer, mantenendo inalterata invece la lunghezza del reattore stesso. Nel caso base tale lunghezza è pari a 8 m. Vediamo cosa succede facendola prima diminuire fino a 6 m e poi aumentare fino a 10 m. Lasciamo inalterati rispetto al caso base i valori di tutti gli altri parametri.

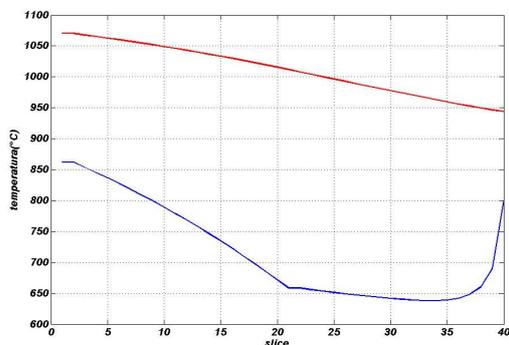


Figura 4.106-Andamento delle temperature (Lpr=6m)

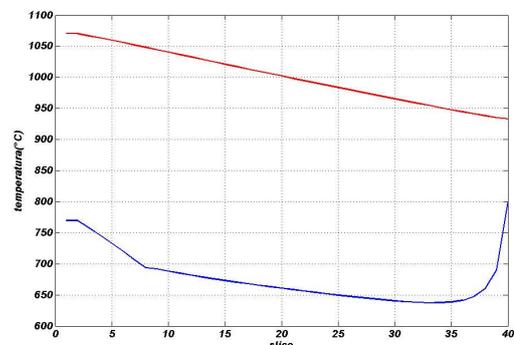


Figura 4.107-Andamento delle temperature (Lpr=10m)

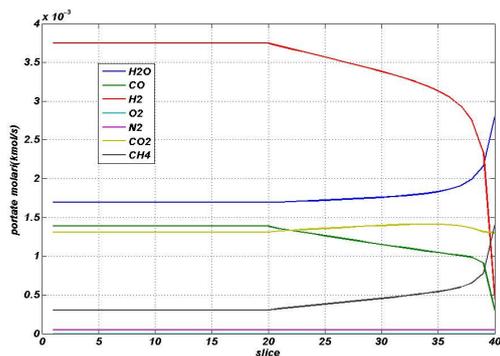


Figura 4.108-Andamento delle portate molar (Lpr=6m).

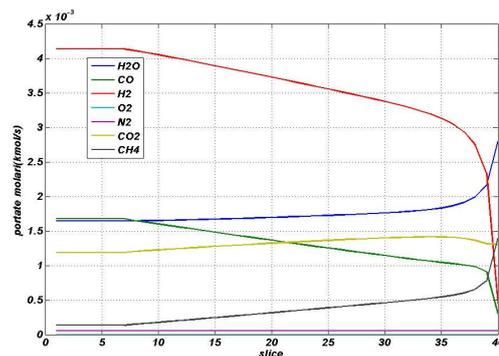


Figura 4.109-Andamento delle portate molar (Lpr=10m).

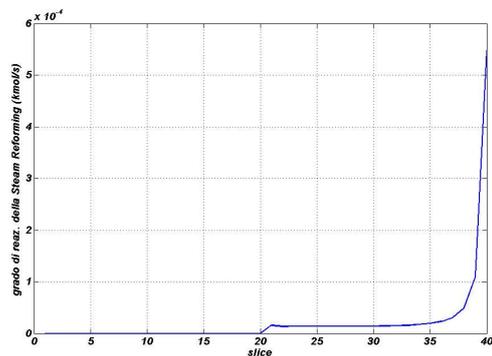


Figura 4.110- Andamento delle del grado di reazione della SMR (Lpr=6m).

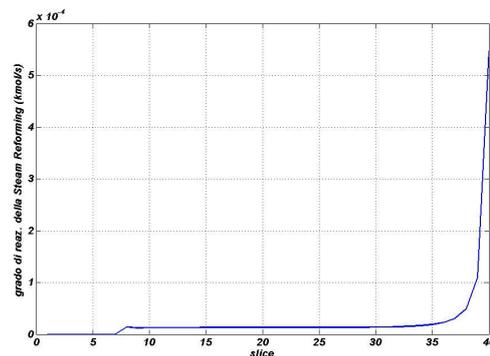


Figura 4.111 - Andamento delle del grado di reazione della SMR(Lpr=10m).

Dal confronto fra la Figura 4.108 e la Figura 4.109 è evidente l'incremento della lunghezza del reattore abbia determinato un maggior grado di conversione del metano; è anche evidente che tale incremento non è molto marcato, in virtù del fatto che anche nella configurazione di Figura 4.108, il grado di demetanizzazione complessivo è molto elevato. Se da un lato si è incrementato il grado di reazione, dall'altro si è ridotta l'area destinata puramente allo scambio termico e quindi, incrementando la lunghezza del pre-reformer, si ottengono temperature del fluido reagente in uscita decisamente più basse (confronto fra Figura 4.106 e la Figura 4.107).

Dai grafici dei gradi di reazione delle reazioni coinvolte nel processo (da Figura 4.110 a Figura 4.113) si può notare come gli andamenti dei gradi di reazione della Steam Methane Reforming Reaction e della Shift Reaction, che caratterizzano il processo di reforming, siano praticamente identici, attestandosi su valori molto prossimi fra loro; la motivazione di tale risultato va ricercata nel fatto che in

entrambi i casi i processi sono prossimi alla condizione di equilibrio e pertanto i gradi di reazione tendono in entrambi i casi ai rispettivi valori di equilibrio.

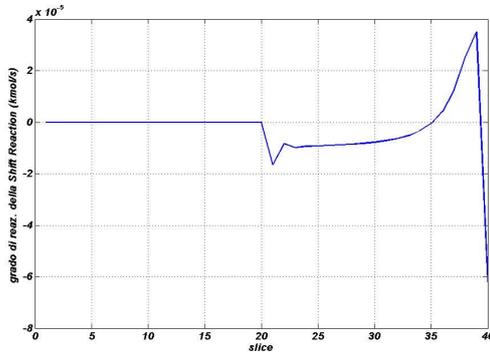


Figura 4.112 Andamento delle del grado di reazione della Shift Reaction (Lpr=6m)

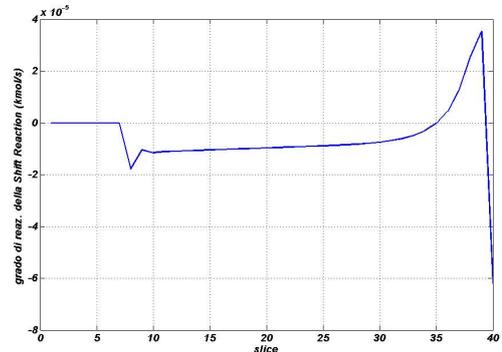


Figura 4.113- Andamento delle del grado di reazione della Shift Reaction (Lpr=10m)

Analizziamo adesso cosa accade mantenendo inalterata la lunghezza del tratto di reattore usato come pre-reformer vero e proprio, e variando la lunghezza del reattore rispetto al caso base, ovvero incrementando l'area destinata al solo scambio termico. Nel caso base la lunghezza del reattore è di 12 m: si analizzano di seguito due casi, nel primo tale parametro viene assunto pari a 9 e nel secondo pari a 15 m. Restano invariati rispetto al caso base i valori di tutti gli altri parametri.

Nei due casi la lunghezza del tratto usato per far avvenire il processo di reforming è la stessa, ed è pari al valore del caso base. Varia però la lunghezza del reattore e quindi varia la lunghezza del tratto che viene usato solo per lo scambio termico tra i due fluidi. Di conseguenza l'andamento delle temperature dei due fluidi nei due casi sarà diverso. Nel secondo caso che prevede una lunghezza maggiore del reattore, e quindi del tratto destinato allo scambio termico, la temperatura all'uscita del reattore del fluido sottoposto a reforming sarà sicuramente maggiore rispetto al primo caso, come è evidente dalle seguenti figure. I principali risultati di questo cambiamento sono:

- incremento deciso della temperatura di uscita del fluido reagente dovuto ad una maggiore area di scambio termico e quindi ad una maggiore efficienza dello scambio stesso (confronto fra la Figura 4.114 e la Figura 4.115)

- lieve incremento del grado di conversione dovuta all'innalzarsi del profilo di temperatura del fluido reagente (confronto fra la Figura 4.116 e la Figura 4.117).

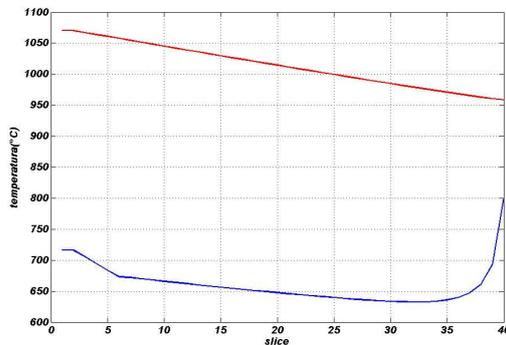


Figura 4.114-Andamento delle temperature (L_{react}=9m)

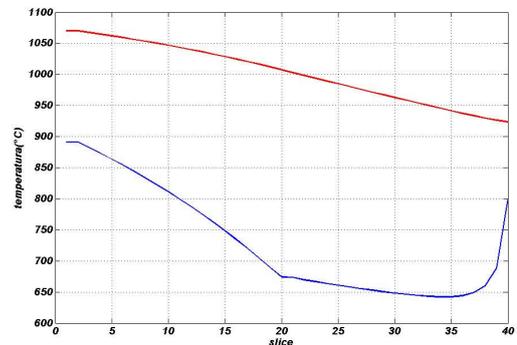


Figura 4.115-Andamento delle temperature (L_{react}=15m)

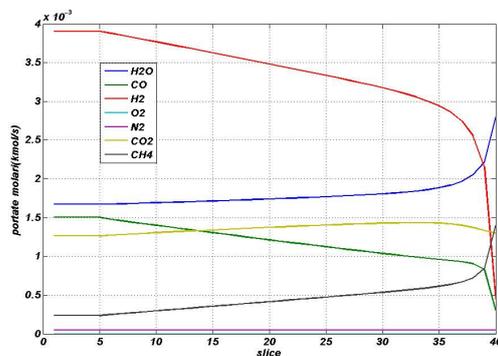


Figura 4.116- Andamento delle portate molarie (L_{react}=9m)

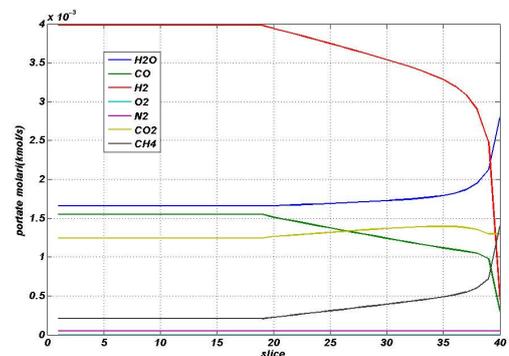


Figura 4.117- Andamento delle portate molarie (L_{react}=15m)

Tale risultato fornisce un'indicazione importante al progettista, per il quale è fondamentale ottenere temperature in uscita del fluido reagente le più elevate possibili: le figure precedenti mostrano chiaramente che è sufficiente aumentare lievemente l'area di scambio per ottenere il risultato prefissato

Un altro parametro fondamentale ai fini delle prestazioni del pre-reformer è r_B , ovvero la densità del "catalytic bulk". Esso ha influenza soprattutto sui costi del componente in quanto indica la massa di catalizzatore da utilizzare per unità di volume del reattore. Al solito analizziamo cosa succede facendo aumentare e poi diminuire il valore di questo parametro, che dai 1200 kg/m³ del caso base passa a 600 kg/m³ nel primo caso, ed a 1600 kg/m³ nel secondo. Ci si aspetteranno notevoli variazioni del grado delle reazioni e quindi dei profili di temperatura.

Questo parametro, infatti, è fondamentale per la determinazione della cinetica del processo di reforming: una sua variazione.

Come si vede da confronto fra la Figura 4.118 e la Figura 4.119, l'incremento di r_B non provoca alterazioni significative nell'andamento delle temperature dei due fluidi all'interno del reattore. La densità del Catalytic Bulk agisce invece sulla velocità della Steam Methane Reforming Reaction e della Shift Reaction: l'analisi dei grafici da Figura 4.120 a Figura 4.125 palesano l'influenza che il parametro r_B ha sulla cinetica delle reazioni di reforming:

- nel caso di r_B pari a 1600 kg/m^3 la portata di idrogeno in uscita supera il valore di $4,0 \text{ mol/s}$ contro il valore di $3,6 \text{ mol/s}$, raggiunto nel caso in cui r_B era pari a 600 kg/m^3 ;
- i gradi di reazione delle reazioni di reforming e delle reazioni di shift tendono tanto più velocemente ai loro rispettivi valori di equilibrio, quanto maggiore è il valore di r_B

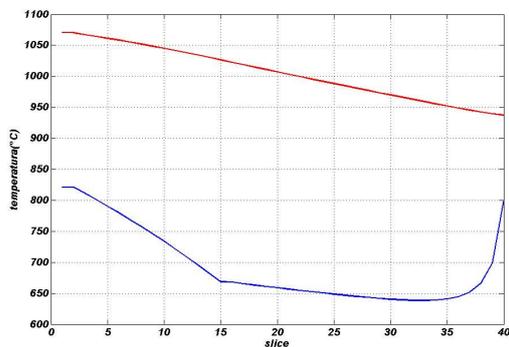


Figura 4.118- Andamento delle temperature nei casi di ρ_B pari a 600 kg/m^3

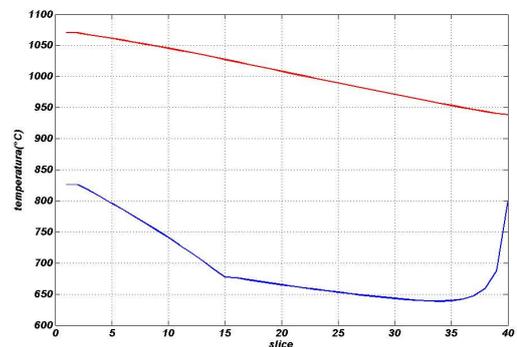


Figura 4.119- Andamento delle temperature nei casi di ρ_B pari a 1600 kg/m^3

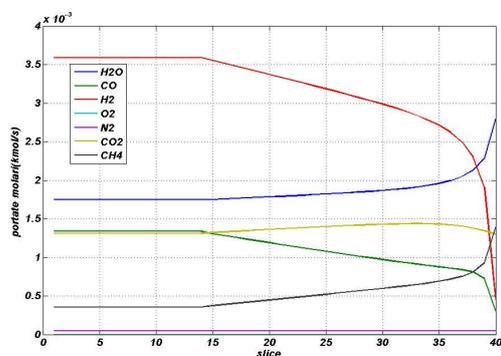


Figura 4.120- Andamento delle frazioni molarali nei casi di ρ_B pari a 600 kg/m^3

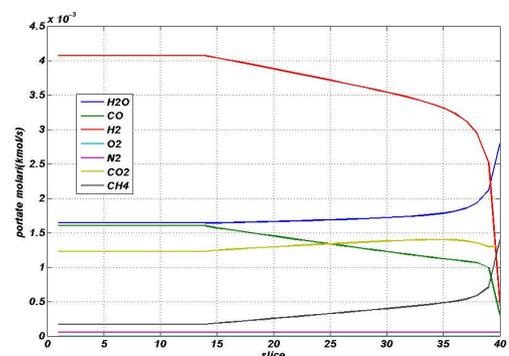


Figura 4.121- Andamento delle frazioni molarali nei casi di ρ_B pari a 1600 kg/m^3

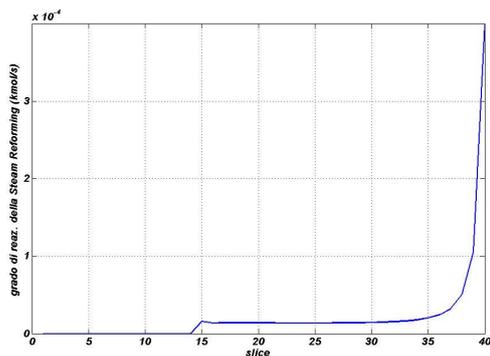


Figura 4.122- Andamento del grado di reazione della SMR nei casi di p_B pari a 600 kg/m^3

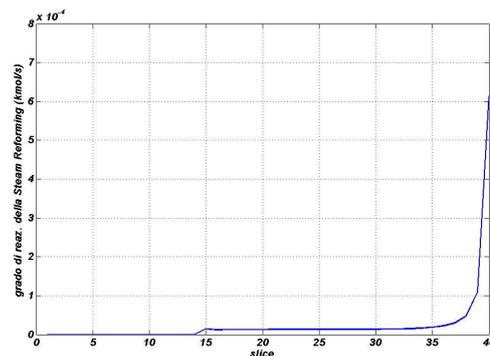


Figura 4.123- Andamento del grado di reazione della SMR nei casi di p_B pari a 1600 kg/m^3

Se si analizzano infatti la Figura 4.124 e la Figura 4.125, si nota come anche se l'andamento del grado di reazione della SMR è lo stesso nei due casi, i valori assunti nel secondo caso, in cui si ha un valore maggiore di r_B , sono decisamente più alti, indice di una maggiore velocità del processo cinetico-chimico. In definitiva si può concludere che la velocità della reazione di Steam Methane Reforming aumenta sensibilmente all'aumentare di r_B .

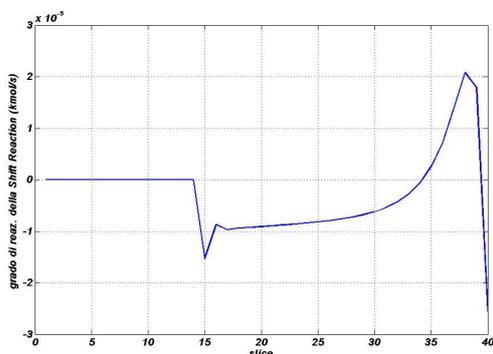


Figura 4.124- Andamento del grado di reazione della Shift Reaction nei casi di p_B pari a 600 kg/m^3

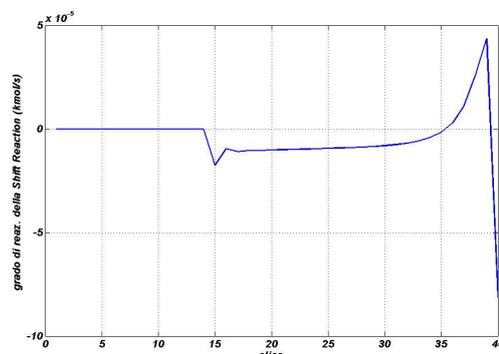


Figura 4.125- Andamento del grado di reazione della Shift Reaction nei casi di p_B pari a 1600 kg/m^3

Inoltre, se si analizzano i grafici di Figura 4.124 e di Figura 4.125, si nota come anche per la Shift Reaction i valori del grado di reazione sono più alti nel secondo caso, nel quale la r_B è maggiore. È inoltre evidente che nel caso di Figura 4.125, il sistema raggiunge una condizione prossima a quella di equilibrio molto prima rispetto al caso di Figura 4.124.

Già si è detto che i tubi che costituiscono il pre-reformer siano costituiti da un tubo più interno nel quale fluisce il combustibile da sottoporre a reforming, e da un

tubo più esterno, che contiene il primo. Nello spazio compreso tra tubo interno e tubo esterno scorre il fluido caldo. I parametri su cui si può intervenire sono proprio i diametri di questi due tubi. Vediamo dunque cosa succede facendoli aumentare in un primo caso, e diminuire in un secondo caso, mantenendo però in entrambi i casi inalterato il loro rapporto. Nel caso base il diametro del cilindro interno era di 0,0250 m, lo facciamo prima diminuire fino a 0,0200 m e poi aumentare fino a 0,0350 m; il diametro del cilindro esterno era invece pari a 0,175 m, lo facciamo prima diminuire fino a 0,140 m e poi aumentare fino a 0,245 m. In questo modo il rapporto tra il diametro del cilindro interno e quello del cilindro esterno viene mantenuto costante e pari a 0,143.

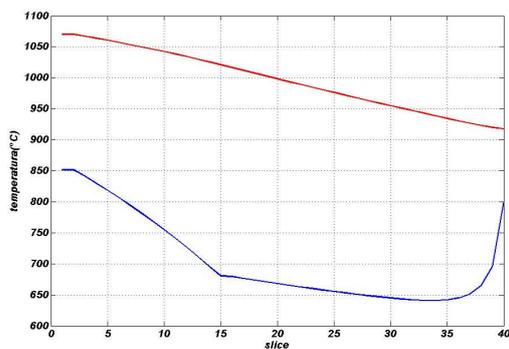


Figura 4.126- Andamento delle temperature nei casi di diametri dei tubi più piccoli.

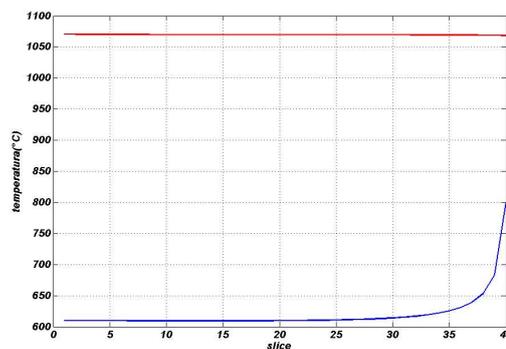


Figura 4.127- Andamento delle temperature nei casi di diametri dei tubi più grandi.

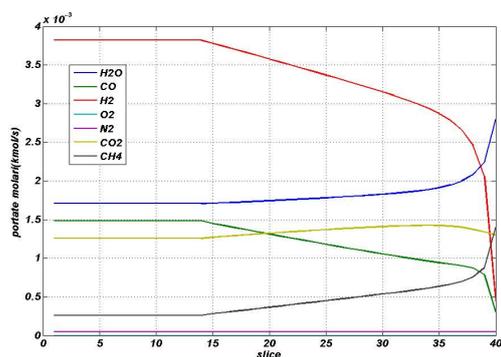


Figura 4.128- Andamento delle portate molari nei casi di diametri dei tubi più piccoli.

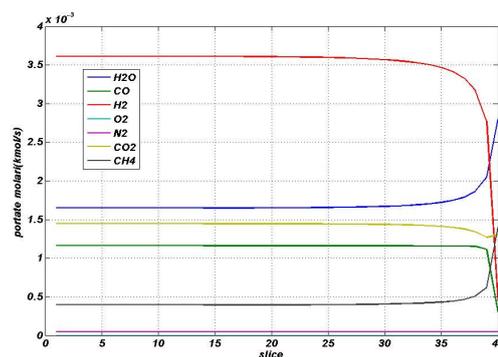


Figura 4.129- Andamento delle portate molari nei casi di diametri dei tubi più grandi.

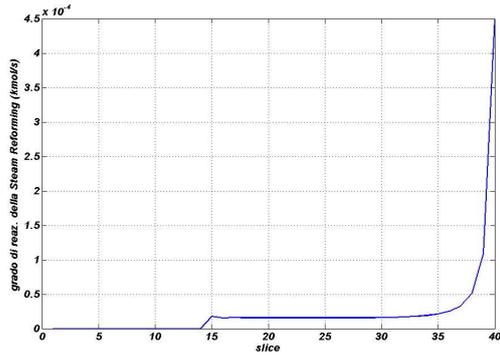


Figura 4.130-- Andamento del grado di reazione della SMR nei casi di diametri dei tubi più piccoli

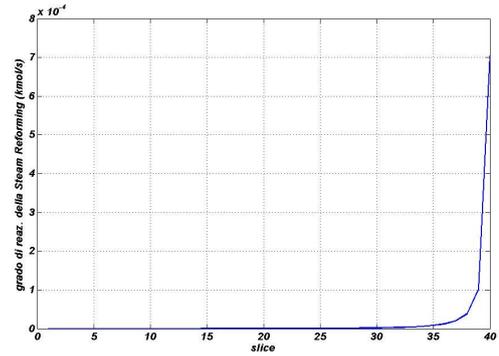


Figura 4.131 - Andamento del grado di reazione della SMR nei casi di diametri dei tubi più grandi.

Dal confronto fra i grafici riportati nella Figura 4.126 e nella Figura 4.127, si può notare come varia prima di tutto l'andamento delle temperature dei fluidi. La temperatura all'uscita del reattore del fluido da sottoporre al processo di reforming è più bassa nel caso di diametri maggiori, inoltre la temperatura del fluido caldo rimane praticamente costante. L'andamento di Figura 4.127 è indice di completa inefficienza del fenomeno di scambio termico, ovvero aumentando il diametro del tubo esterno ne si aumenta anche la sezione, determinando una riduzione delle velocità che a sua volta causa una brusca riduzione del coefficiente di scambio termico globale, come è evidente dalla Figura 4.134 e dalla Figura 4.135.

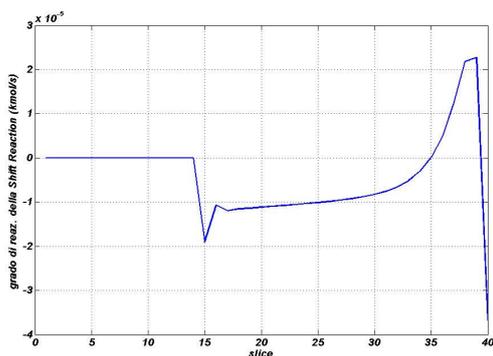


Figura 4.132- Andamento del grado di reazione della Shift Reaction nei casi di diametri dei tubi più grandi.

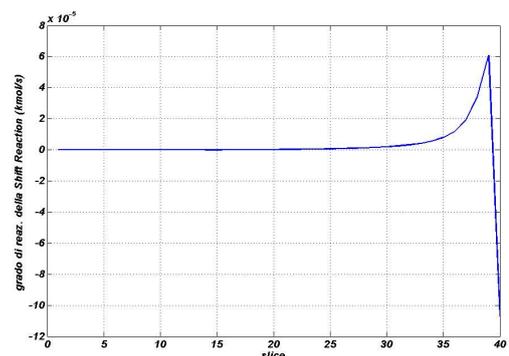


Figura 4.133- Andamento del grado di reazione della Shift Reaction nei casi di diametri dei tubi più grandi.

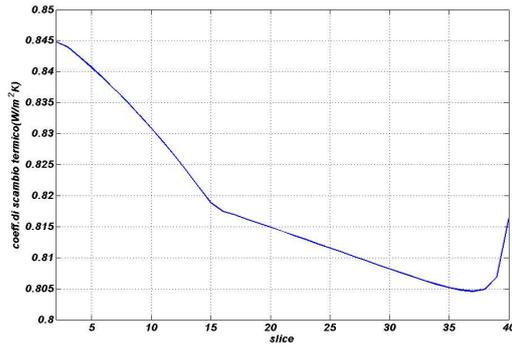


Figura 4.134- Andamento del coefficiente globale di scambio termico U nei casi di diametri dei tubi più piccoli.

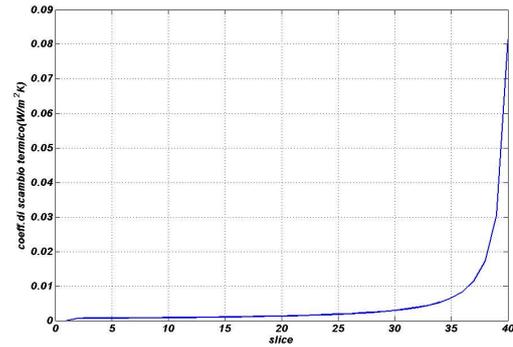


Figura 4.135- Andamento del coefficiente globale di scambio termico U nei casi di diametri dei tubi più grandi.

Di conseguenza mentre nel caso di Figura 4.126 si ha il classico profilo per le temperature dei due fluidi, con l'ultimo tratto di reattore usato per il solo scambio termico; nel caso di Figura 4.127 coefficiente di scambio termico U è talmente basso che in ogni caso non si manifesta una inversione di pendenza dell'andamento delle temperature all'interno del reattore.

Dai grafici precedenti (da Figura 4.143 a Figura 4.146) si vede anche che all'aumentare dei diametri, poiché aumenta il volume del reattore, vengono raggiunte più velocemente le condizioni di equilibrio. Possiamo dunque dire che le velocità delle reazioni, aumentando con la massa del catalizzatore, sono legate al valore del volume del reattore, e quindi al valore dei diametri in gioco.

Analizziamo invece adesso cosa succede se manteniamo inalterato il diametro del cilindro interno e variamo invece solo quello del cilindro esterno. Nel caso base il cilindro esterno ha un diametro pari a 0,175 m, nella nuova configurazione lo facciamo diminuire fino a 0,075m. I risultati sono riportati nei grafici da Figura 4.137 a Figura 4.139.

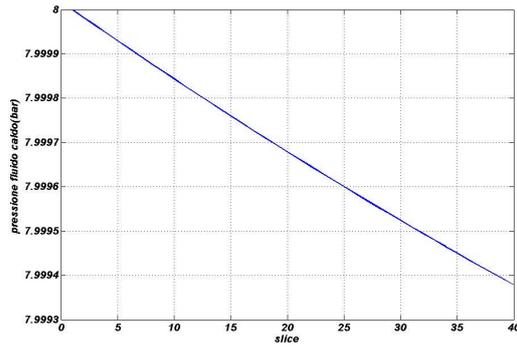


Figura 4.136- Andamenti della pressione del fluido caldo nel caso in cui si mantiene fisso il diametro del tubo interno e si diminuisce quello del tubo esterno.

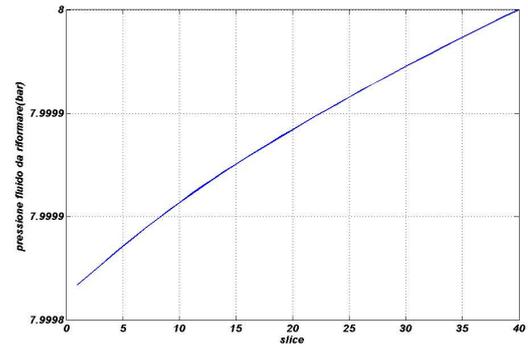


Figura 4.137- Andamenti della pressione del fluido da sottoporre a reforming nel caso in cui si mantiene fisso il diametro del tubo interno e si diminuisce quello del tubo esterno.

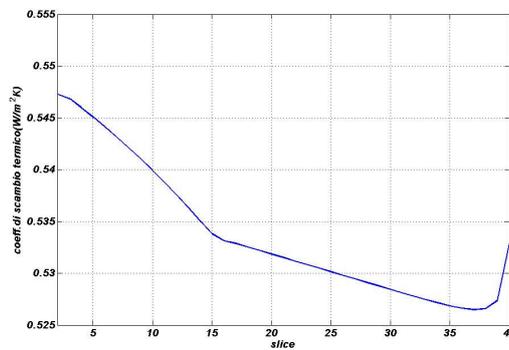


Figura 4.138- Andamento del coefficiente di scambio termico globale nel caso in cui si mantiene fisso il diametro del tubo interno e si diminuisce quello del tubo esterno

In tal caso la sezione dell'anulus diminuisce, dato che diminuisce il diametro del tubo esterno e resta fisso quello del tubo interno. Ciò si traduce in un aumento della velocità del fluido caldo che scorre proprio nello spazio compreso tra i due cilindri. In conseguenza di ciò mentre da un lato aumenta il coefficiente di scambio termico, e quindi si ha un miglioramento in termini di temperatura all'uscita per il fluido sottoposto a reforming, dall'altro lato aumentano anche le perdite di carico.

Un altro parametro su cui si può intervenire è quel coefficiente indicato con fatt che è stato introdotto all'inizio di questo paragrafo. Nel caso base esso è pari a 20. Analizziamo due casi: il primo con $fatt=1$, che è il suo valore minimo, che si ha quando non viene adottata alcun tipo di alettatura e quindi la superficie di scambio termico è proprio pari a quella geometrica; il secondo con $fatt=40$.

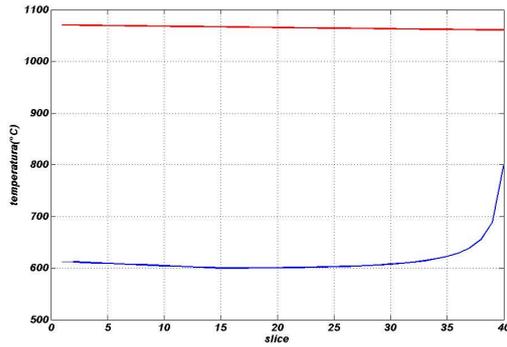


Figura 4.139- Andamento delle temperature (fatt= 1)

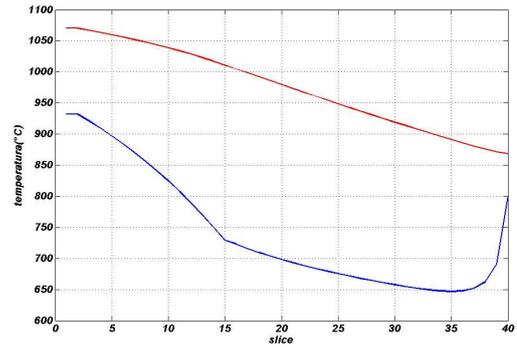


Figura 4.140- Andamento delle temperature (fatt=40)

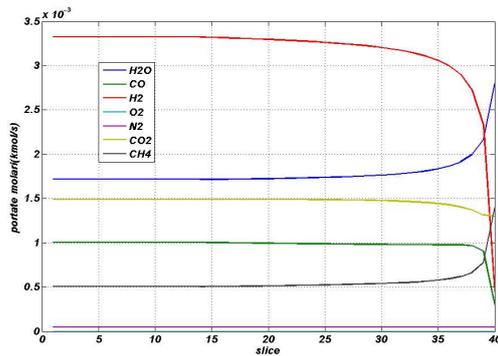


Figura 4.141- Andamento delle portate molar (fatt= 1)

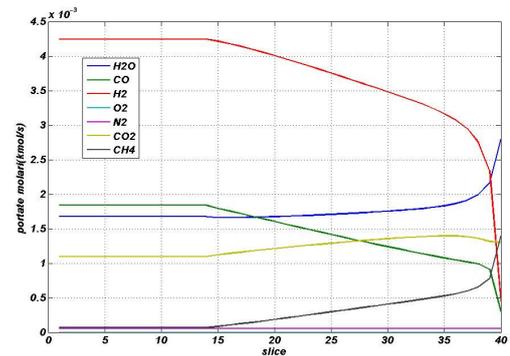


Figura 4.142- Andamento delle portate molar (fatt=40)

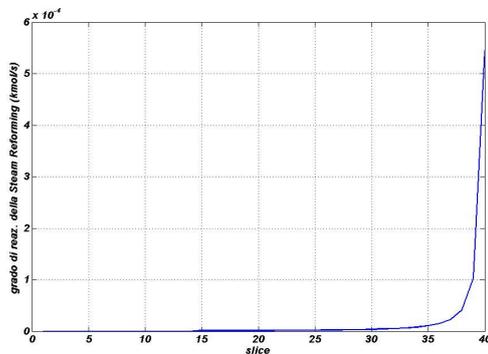


Figura 4.143- Andamento del grado di reazione della SMR nei casi di (fatt= 1)

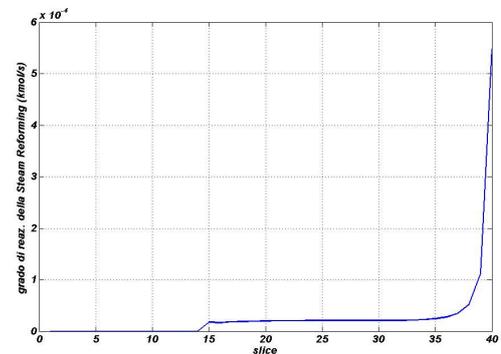


Figura 4.144- Andamento del grado di reazione della SMR (fatt=40)

Dai grafici riportati possiamo notare che per valori unitari del coefficiente *fatt* (Figura 4.141), la velocità del processo di reforming è di molto superiore rispetto alla velocità con cui ha luogo lo scambio termico tra i due fluidi presenti nel reattore. Ovvero, il migliore andamento del profilo di temperatura (Figura 4.139 e Figura 4.140) determina anche un sostanziale incremento della velocità del processo di reforming (da Figura 4.141 a Figura 4.146).

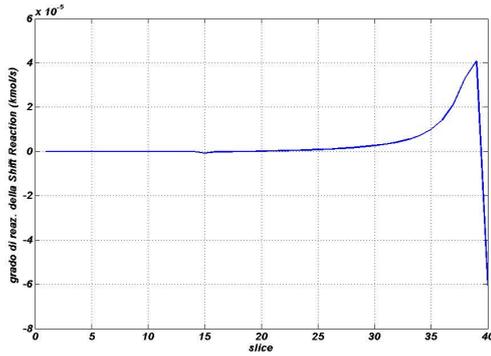


Figura 4.145- Andamento del grado di reazione della Shift Reaction nei casi di fatt=40

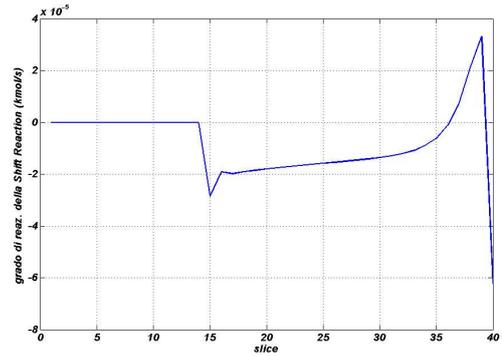


Figura 4.146- Andamento del grado di reazione della Shift Reaction nei casi di fatt=1

Vediamo adesso invece cosa succede intervenendo sul valore della pressione d'ingresso del fluido caldo e del fluido da sottoporre a reforming. Nel caso base entrambe erano pari ad 8 bar. Studiamo cosa accade se ci si trova invece nel caso in cui entrambe queste pressioni sono pari ad 1 bar, e nel caso invece in cui sono entrambe pari a 5bar.

Dai grafici seguenti (da Figura 4.147 a Figura 4.154), si nota come i profili delle temperature dei due fluidi sono simili ed anche il valore della temperatura del fluido da sottoporre a reforming all'uscita del reattore, che è poi il valore che più ci interessa, è lo stesso nei due casi. A variare sono invece gli andamenti delle portate molari e dei gradi di reazione della reazione di steam reforming e di shift. In particolare possiamo notare come nel caso di pressione più bassa ci si avvicina di più alle condizioni di equilibrio, infatti il grado di reazione della reazione di Steam Reforming, e dunque la sua velocità, è più alta.

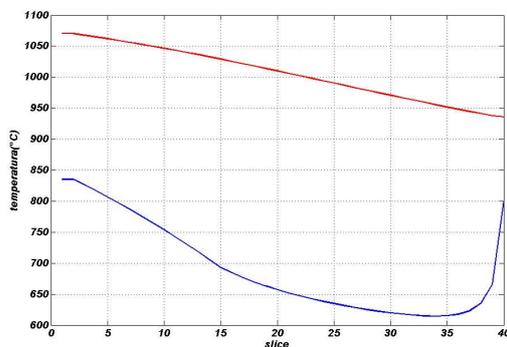


Figura 4.147- Andamento delle temperature per pressioni d'ingresso dei fluidi pari ad 1 bar.

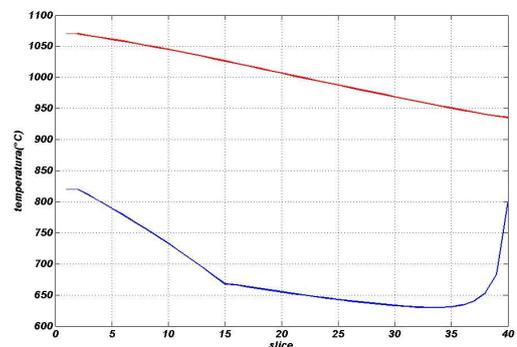


Figura 4.148 Andamento delle temperature per pressioni d'ingresso dei fluidi pari a 5 bar.

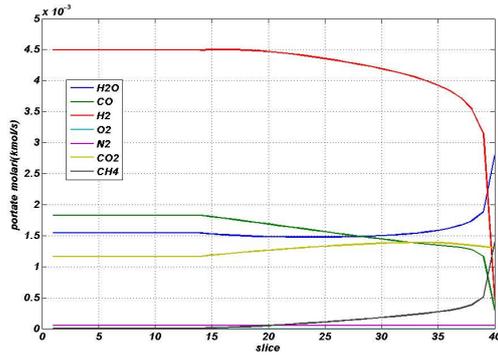


Figura 4.149- Andamento delle portate molar per pressioni d'ingresso dei fluidi pari ad 1 bar

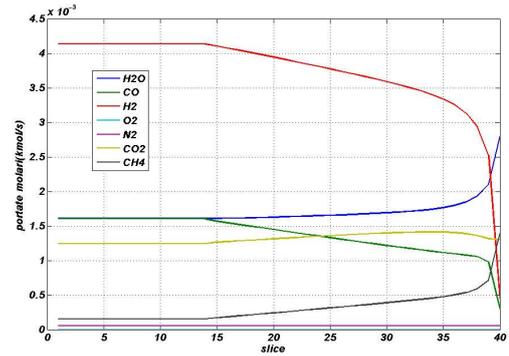


Figura 4.150- Andamento delle portate molar per pressioni d'ingresso dei fluidi pari a 5 bar

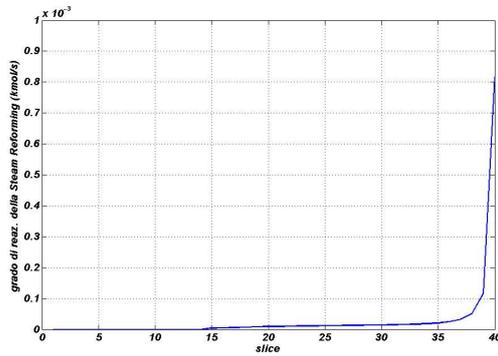


Figura 4.151- Andamento del grado di reazione della SMR per pressioni d'ingresso dei fluidi pari ad 1 bar

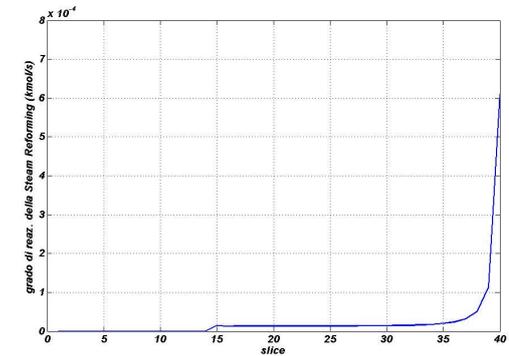


Figura 4.152- Andamento del grado di reazione della SMR per pressioni d'ingresso dei fluidi pari a 5 bar

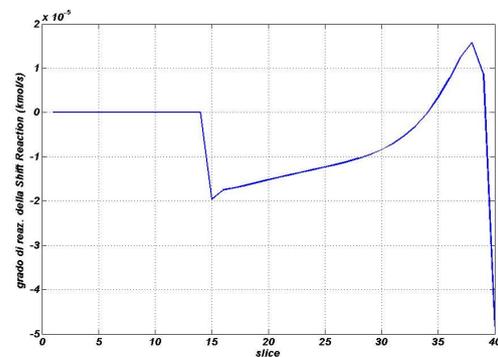


Figura 4.153- Andamento del grado di reazione della Shift Reaction per pressioni d'ingresso dei fluidi pari ad 1 bar.

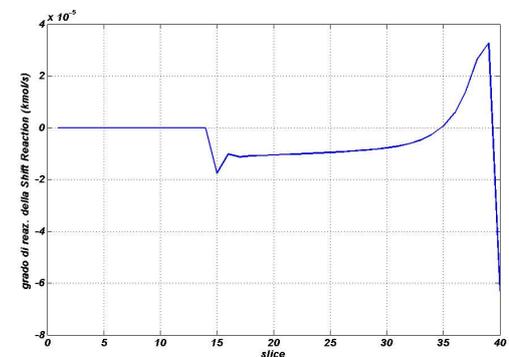


Figura 4.154 Andamento del grado di reazione della Shift Reaction per pressioni d'ingresso dei fluidi pari a 5 bar.

Infine un parametro fondamentale su cui si può intervenire è la temperatura di ingresso del fluido caldo. Essa nel caso base è pari a 1070°C. Prendiamo in esame due casi: nel primo si fa diminuire il valore di questa temperatura fino a 900°C, nel secondo caso la si fa aumentare fino a 1100°C.

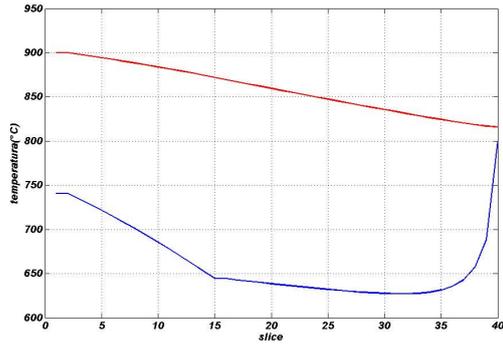


Figura 4.155- Andamento delle temperature per temperatura di ingresso del fluido caldo pari a 900°C e 1100°C

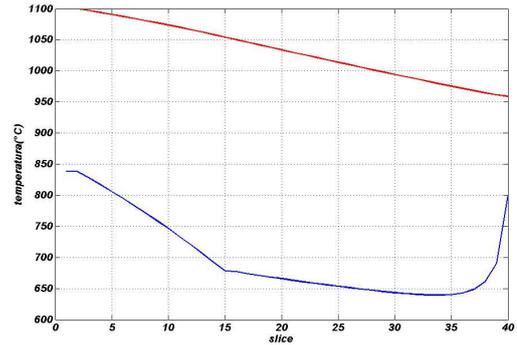


Figura 4.156- Andamento delle temperature per temperatura di ingresso del fluido caldo pari a 1100°C

Dai diagrammi sui profili di temperatura (Figura 4.157 e Figura 4.158), si nota come il caso più vantaggioso è sicuramente quello di destra relativo al valore della temperatura del fluido caldo pari a 1100°C in quanto permette di raggiungere all'uscita dal reattore un valore più elevato della temperatura del fluido da sottoporre a reforming, eliminando in tal modo i problemi relativi agli stress termici presenti all'ingresso nella SOFC.

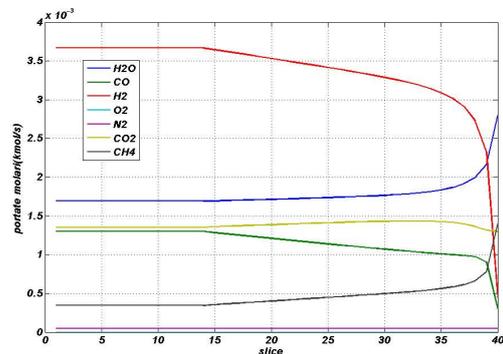


Figura 4.157 Andamento delle portate molar per temperatura di ingresso del fluido caldo pari a 1100°C

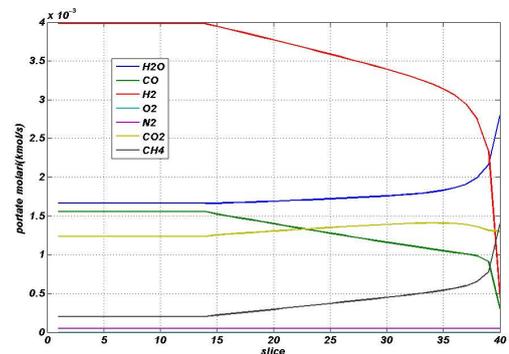


Figura 4.158 Andamento delle portate molar per temperatura di ingresso del fluido caldo pari a 1100°C

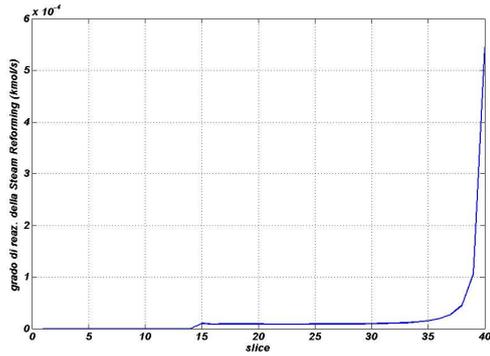


Figura 4.159 Andamento del grado di reazione della SMR per temperatura di ingresso del fluido caldo pari a 900°C.

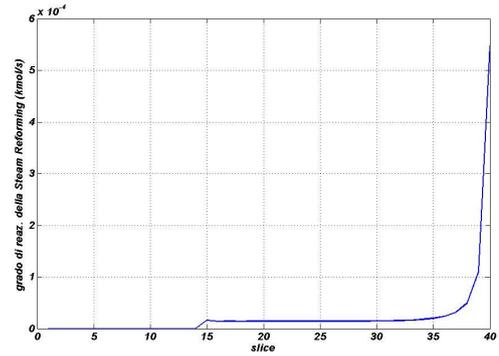


Figura 4.160 Andamento del grado di reazione della SMR per temperatura di ingresso del fluido caldo pari a 1100°C.

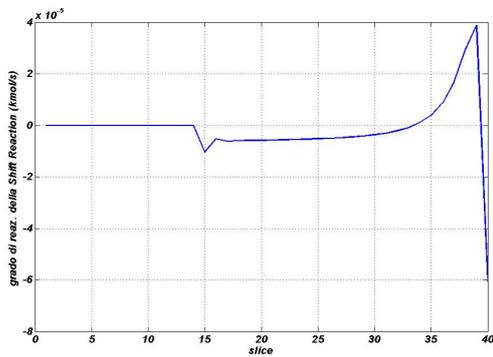


Figura 4.161 Andamento del grado di reazione della Shift Reaction per temperatura di ingresso del fluido caldo pari a 1100°C.

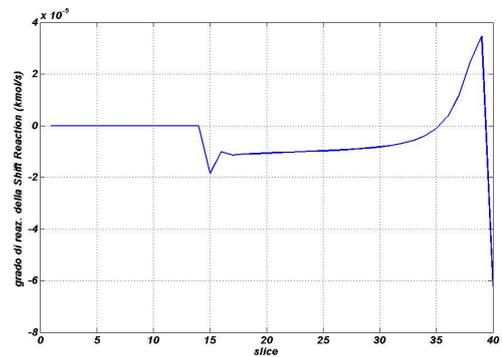


Figura 4.162 Andamento del grado di reazione della Shift Reaction per temperatura di ingresso del fluido caldo pari a 900°C.

All'aumentare della temperatura il grado di reazione delle reazioni di reforming (Figura 4.159 e Figura 4.160) non subisce variazioni notevoli, in quanto già prossimo al valore di equilibrio; al contrario, la reazione di shift, essendo esotermica, rallenta all'aumentare della temperatura, così come è evidente dal confronto fra la Figura 4.161 e la Figura 4.162.

4.5.3 CINETICHE CHIMICHE NELLA SOFC (INTERNAL REFORMING)

Abbiamo già detto come il tipo di cella che viene utilizzata in questo studio sia una SOFC con internal reforming ovvero una IRSOFC, e quindi l'operazione di reforming del metano, già avviata all'interno del pre-reformer, viene portata a termine nella parte bassa della SOFC in modo tale da ottenere l'idrogeno necessario per far avvenire la reazione elettrochimica, quindi per il funzionamento della cella stessa e dunque dell'impianto ibrido nel suo complesso. Anche nella

SOFC devono dunque essere analizzate le reazioni chimiche così come fatto nel pre-reformer oltre a tanti altri aspetti sui quali ci soffermeremo. Nella IRSOFC il comparto anodico è progettato in modo tale da poter realizzare sia la reazione di Steam Methane Reforming che quella di shift. Per far ciò viene utilizzato un catalizzatore appropriato nella stessa regione dello stack della SOFC dove avviene la reazione elettrochimica. Quindi in definitiva tre reazioni chimiche (Steam Methane Reforming, shift reaction e reazione elettrochimica, quella di demethation viene trascurata come già fatto per il pre-reformer) devono essere prese in considerazione simultaneamente all'interno della cella.

Il calcolo delle cinetiche chimiche all'interno della cella a combustibile può essere sviluppato in maniera analoga a quanto precedentemente descritto per il pre-reformer. Ovviamente, in questo caso, alle summenzionate reazioni di reforming, bisognerà accoppiare la reazione elettrochimica.

Tuttavia l'approccio metodologico rimarrà completamente inalterato: anche in questo caso verranno sviluppati due modelli, un primo di tipo 0-dimensionale implementato nella procedura di ottimizzazione ed un secondo di tipo mono-dimensionale che consente di apprezzare le variazioni delle grandezze fisico-chimiche lungo la direzione assiale del tubo SOFC.

È anche chiaro che, pur utilizzando lo stesso approccio metodologico, bisognerà introdurre relazioni cinetiche derivate proprio per il processo di internal-reforming.

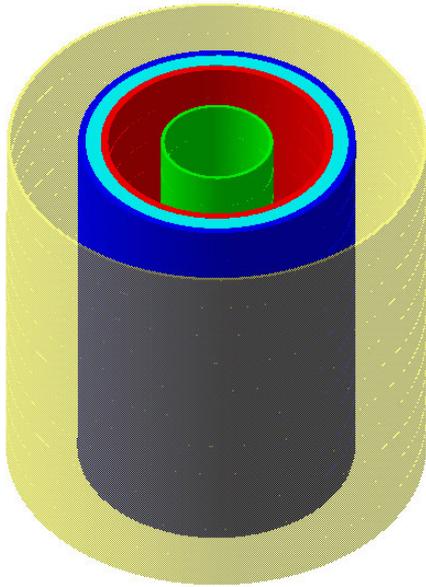


Figura 4.163-cella elementare sezionata secondo due piani normali all'asse

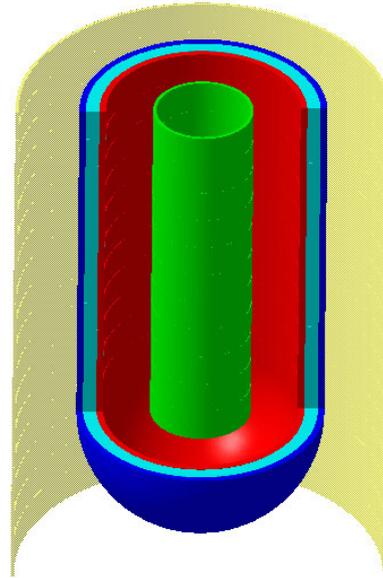


Figura 4.164-Sezione di una cella SOFC

4.5.3.1. MODELLO 0-DIMENSIONALE

Nel caso di modello 0-D è necessario ricorrere all'integrazione dei gradi di demetanizzazione, lungo la direzione assiale del reattore. Pertanto è necessario riferirsi ad una formulazione semplificata del processo, descrivibile mediante i meccanismi accoppiati di steam reforming e reazione elettrochimica:

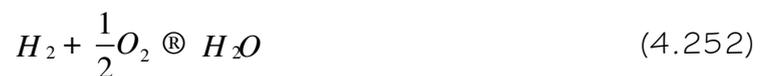
- Steam Methan Reforming (SMR)



- Shift Reaction



- Ossidazione elettrochimica dell'idrogeno



Il modello semplificato cui si fa riferimento in tal caso è lo stesso già utilizzato nello studio del pre-reformer e dunque le ipotesi base sono sempre le stesse, anche in questo caso quindi non si considera la reazione di demetanizzazione (eq. (4.240)) ed inoltre si ipotizza che la Shift Reaction raggiunga l'equilibrio.

Utilizzando dunque le stesse notazioni usate nel paragrafo del pre-reformer è possibile effettuare dei semplici bilanci di massa, dalla parte dell'anodo della SOFC, e calcolare i numeri di moli del p-mo componente della miscela dopo la Steam Methane Reforming Reaction, dopo la Shift Reaction e dopo l'ossidazione dell'idrogeno all'anodo ovvero all'uscita dal comparto anodico. In definitiva, noti x , y e r_{H_2} , gradi di reazione rispettivamente della (4.250), (4.251) e (4.252), da semplici bilanci di moli è possibile calcolare le portate molari al termine del processo:

$$\begin{aligned}
 n_{CH_4,o} &= n_{CH_4,i} - x \\
 n_{CO,o} &= n_{CO,i} + x - y \\
 n_{H_2,o} &= n_{H_2,i} + 3x + y - r_{H_2} \\
 n_{O_2,o} &= n_{O_2,i} - \frac{1}{2}r_{H_2} \\
 n_{N_2,o} &= n_{N_2,i} \\
 n_{CO_2,o} &= n_{CO_2,i} + y \\
 n_{H_2O,o} &= n_{H_2O,i} - x - y + r_{H_2}
 \end{aligned} \tag{4.253}$$

Così come fatto nello studio del pre-reformer anche per la SOFC il calcolo delle incognite x , y ed r_{H_2} viene realizzando valutando le prestazioni della cella sia mediante le equazioni di equilibrio chimico che mediante quelle cinetiche. A differenza del pre-reformer, in cui il processo è governato prevalentemente dalla cinetica, nella SOFC è molto più plausibile che esso si trovi all'equilibrio, in quanto:

- le temperature di esercizio sono elevatissime
- l'idrogeno prodotto è continuamente consumato dalla reazione elettrochimica, spostando l'equilibrio della stessa verso destra;
- il processo è già stato in parte realizzato nel pre-reformer.

In definitiva, assumendo valida l'ipotesi di equilibrio, le tre summenzionate incognite vengono calcolate risolvendo il sistema non lineare di equazioni, basato sulla definizione di costante di equilibrio e di fattore di utilizzazione del combustibile. Formalizzando il precedente concetto:

$$K_{ref}(t) = \frac{(n_{H_2,i} + 3x + y - r_{H_2})^3 (n_{CO,i} + x - y)}{(n_{H_2O,i} - x - y + r_{H_2})(n_{CH_4,i} - x)} \tag{4.254}$$

$$K_{shift}(T) = \frac{(n_{CO_2,i} + y)(n_{H_2,i} + 3x + y - r_{H_2})}{(n_{H_2O,i} - x - y + r_{H_2})(n_{CO,i} + x - y)} \quad (4.255)$$

$$U_f = \frac{r_{H_2}}{3x + y + n_{H_2,i}} \quad (4.256)$$

Ipotezzando

$$U_f = 0.85$$

$$\vec{n}_{inlet} = [0.0048 \quad 0.0019 \quad 0.0036 \quad 0 \quad 0.0001 \quad 0.0024 \quad 0.0018]$$

Si ottiene il risultato di Figura 4.165

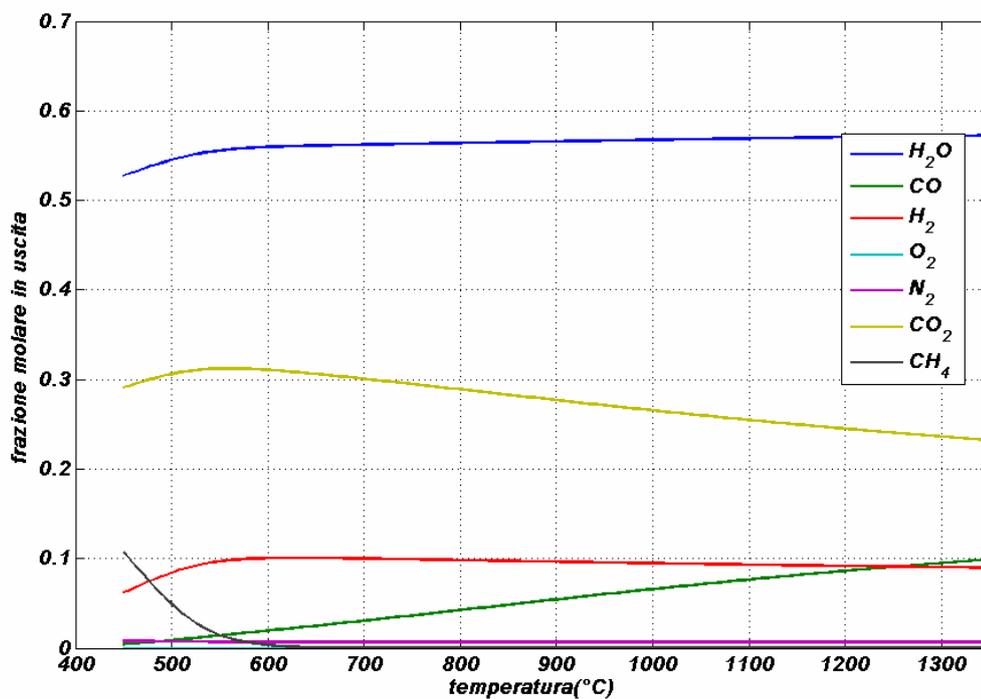


Figura 4.165-Frazioni molarì in uscita dalla SOFC

Dalla risulta Figura 4.165 è evidente che:

- la frazione molare di metano in uscita è praticamente nulla per ogni condizione di temperatura di esercizio della SOFC;
- le condizioni di equilibrio sono debolmente dipendenti dalla temperatura, nel range tipico di funzionamento della SOFC

Il risultato ottenuto, sotto l'ipotesi di equilibrio delle reazioni, deve essere confrontato con i valori delle variabili calcolati nelle ipotesi di reazione di reforming,

governata dalla cinetica. In questo caso, nel sistema precedente, è necessario sostituire all'equazione (4.254), con un'equazione del tipo:

$$L = \frac{n_{CH_4,i}^{Anode} \delta_{X=0} \frac{dX}{-r_{CH_4}}}{pD_0} \quad (4.257)$$

La velocità della reazione che viene indicata con r_{CH_4} ed è espressa in $\text{kmol/mm}^2 \text{ s}$ si calcola con la formula:

$$-r_{CH_4} = k(T) P_{CH_4} P_{H_2O}^{-1,25} \quad (4.258)$$

l'esponente, -1,25, della pressione parziale dell' H_2O è l'ordine di reazione dell' H_2O stesso, infatti nella SOFC a differenza che nel caso del pre-reformer deve essere considerata anche la reazione elettrochimica. Nella (4.258):

$$k(T) = k_0 e^{-\frac{E}{RT_{Cell}}} \quad (4.259)$$

dove:

k_0 Fattore di frequenza ($\text{kmol/mm}^2 \text{ s Pa}^{-1}$);

E Energia di attivazione (kJ/kmol);

R Costante universale dei gas (kJ/kmol K);

T_{Cell} Temperatura della cella (K) fornita dalla relazione $T_{Cell} = \frac{T_i^f + T_o^f}{2}$ dove

T_i^f e T_o^f sono rispettivamente la temperatura di ingresso e di uscita del combustibile dalla cella.

Nel caso della SOFC, a differenza del pre-reformer, si fissano la lunghezza della cella e tutti gli altri parametri geometrici, per ricavare quindi le tre incognite x , y ed r_{H_2} , sulla base delle equazioni (4.255), (4.256) e (4.257).

I valori del fattore di frequenza e dell'energia di attivazione sono stati selezionati tra quelli forniti in letteratura per un tipico anodo di zirconio stabilizzato con ittrio e sono riportati nella Tabella 4.14.

Il fattore di frequenza deve essere espresso per unità di superficie catalitica e quindi :

$$k_0 = 4775 r_{Bda} [\text{kmol/mm}^2(\text{cat.}) \text{ s Pa}^{-0,25}] \quad (4.260)$$

dove d_a è lo spessore dell'anodo espresso in mm.

k_0	Fattore di frequenza mol/g(cat)h(MPa) l -a	4775
a	Ordine di reazione dell'H ₂ O	1,25
r_B	Densità del catalytic bulk g/mm ³	0,00467
R	Costante universale dei gas kJ /kmol K	8.315
E	Energia di attivazione kcal/mol	23,5

Tabella 4.14- Costanti del modello cinetico della cella

Si noti che in questo caso il valore di r_B è minore del valore dello stesso parametro adottato nel pre-reformer: infatti, come già detto in precedenza, nel caso del pre-reformer i tubi sono riempiti di materiale catalitico, nel caso della SOFC, invece, il materiale catalizzatore è contenuto nel materiale che ne costituisce l'anodo. Considerando i valori degli spessori degli anodi delle SOFC, è evidente, quindi, che se la massa di catalizzatore viene rapportata a tutto il volume utile del reattore, nel caso della SOFC il parametro r_B sia molto minore rispetto al corrispondente pre-reformer.

Si sottolinea inoltre che in letteratura esistono numerose relazioni che forniscono la funzione grado di reazione della reazione di steam reforming, oltre a quella riportata nell'equazione (4.258). Ad esempio, Achenbach e Lee propongono la seguente relazione per esprimere la velocità della reazione di Steam Reforming:

$$r_{CH_4} = mc k_0 \exp\left(-\frac{E_{CH_4}}{RT}\right) P_{CH_4}^m P_{H_2O}^n \quad (4.261)$$

dove l'ordine degli esponenti m ed n delle pressioni parziali è rispettivamente di 1,0-1,25 mentre le variabili mc , k_0 ed E_a dipendono dal materiale di cui è costituito l'anodo e dai processi lavorativi utilizzati per ottenerlo.

Se invece si fa riferimento al lavoro svolto da Stiller la velocità della stessa reazione è valutata secondo la formula :

$$r_{CH_4} = 4274 \exp\left(-\frac{82}{RT}\right) P_{CH_4} A \quad (4.262)$$

Il fatto che lo stesso fenomeno venga simulato mediante modelli così diversi non deve sorprendere: bisogna infatti considerare che la gran parte delle suddette

relazioni sono state ricavate mediante studi teorici oppure attraverso esperienza da laboratorio che non riproducevano la realtà del processo di internal reforming che avviene nella SOFC. La difficoltà di avere un unico modello standardizzato deriva dalla carenza di dati sperimentali, indicanti la variazione della composizione chimica lungo l'asse della SOFC, dovuta all'estrema complessità di una misura di tal genere. In questo panorama di ambiguità, si è preferito utilizzare l'equazione (4.258) che, seppur in particolari condizioni, si è dimostrata affidabile nel prevedere la reale composizione chimica all'uscita della cella a combustibile.

Anche nel caso della SOFC, a valle del calcolo parallelo fra cinetica ed equilibrio gli effettivi gradi di reazione verranno scelti secondo lo schema riportato in Figura 4.166.

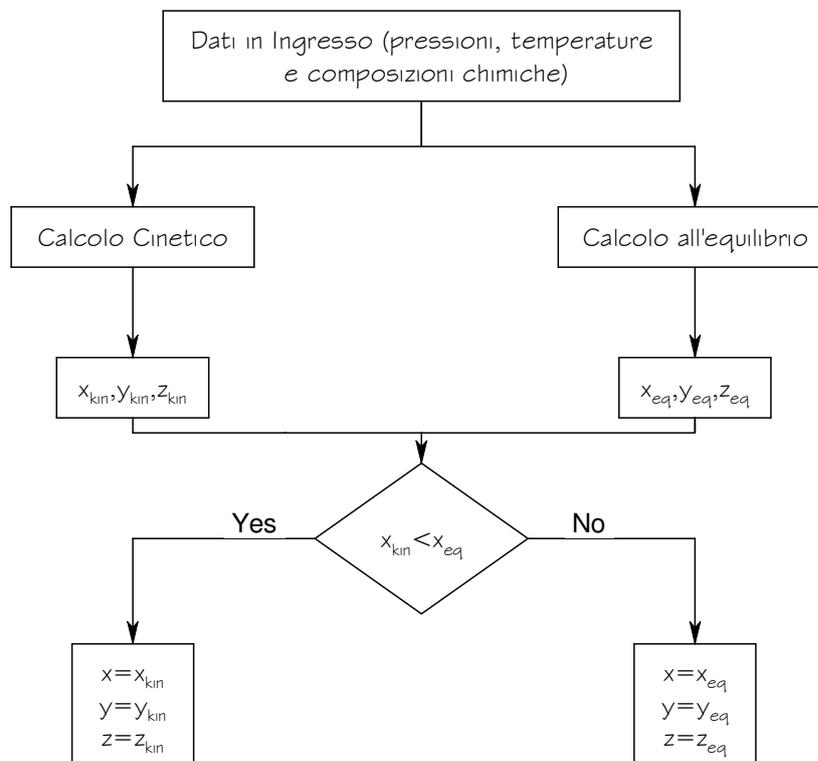


Figura 4.166-Calcolo parallelo cinetica-equilibrio

Il modello di scambio termico della SOFC è parte integrante del modello di calcolo dell'impianto, ovvero la temperatura di uscita anodica e catodica (supposte uguali), sono calcolate mediante le procedure iterative necessarie a risolvere il problema della simulazione dell'intero impianto. Tali procedure, descritte nelle sezioni successive, sono ovviamente basate su bilanci di energia e materia sul componente.

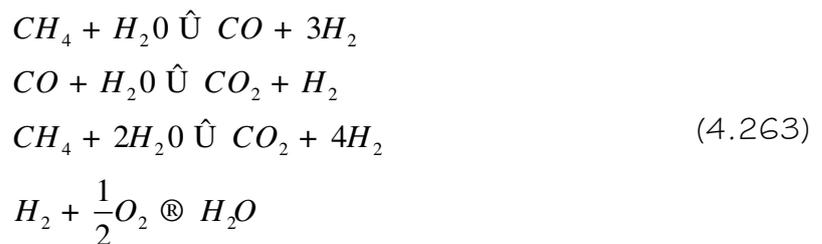
In definitiva, il modello O-D fino ad ora esposto è in grado di risolvere in maniera rapida ed efficiente il problema del calcolo delle concentrazioni all'uscita dell'anodo e del catodo della cella; pertanto esso si presta efficientemente ad una sua implementazione nell'algoritmo di ottimizzazione tecnico-economica dell'impianto. Tuttavia, per la conoscenza dei profili di temperatura, pressione, composizione chimica e corrente è necessario implementare un modello di tipo monodimensionale.

4.5.3.2. MODELLO MONODIMENSIONALE

In maniera del tutto analoga a quanto descritto nel caso del pre-reformer è possibile implementare per la SOFC un modello di scambio di materia, ed energia di tipo monodimensionale. Pur utilizzando lo stesso approccio descritto in precedenza, è ovviamente necessario aggiungere alle tre reazioni descritte in precedenza anche la reazione elettrochimica di ossidazione dell'idrogeno. La cinetica di quest'ultima reazione, sarà governata dalla tensione richiesta alla cella.

In definitiva, l'implementazione di un modello 1-D stazionario per la SOFC, prevede lo sviluppo dei seguenti punti:

1. definizione delle reazioni che occorrono all'interno della cella



2. bilanci di moli per il calcolo delle frazioni molari in uscita, sulla base dei gradi di reazione incogniti delle quattro precedenti reazioni, rispettivamente r_1 , r_2 , r_3 ed r_4 :

$$\begin{aligned}
 n_{CH_4,o} &= n_{CH_4,i} - r_1 - r_3 \\
 n_{CO_o} &= n_{CO_i} + r_1 - r_2 \\
 n_{H_2,o} &= n_{H_2,i} + 3r_1 + r_2 + 4r_3 - r_4 \\
 n_{O_2,o} &= n_{O_2,i} - \frac{1}{2}r_4 \\
 n_{N_2,o} &= n_{N_2,i} \\
 n_{CO_2,o} &= n_{CO_2,i} + r_2 + r_3 \\
 n_{H_2O_o} &= n_{H_2O_i} - r_1 - r_1 - 2r_3 + r_4
 \end{aligned} \tag{4.264}$$

3. Discretizzazione del volume di controllo secondo piani perpendicolari all'asse dei tubi, equidistanti fra loro. Verranno trascurati gli effetti di bordo comunque presenti nella parte inferiore del tubo, dove l'aria inverte la direzione del proprio flusso.

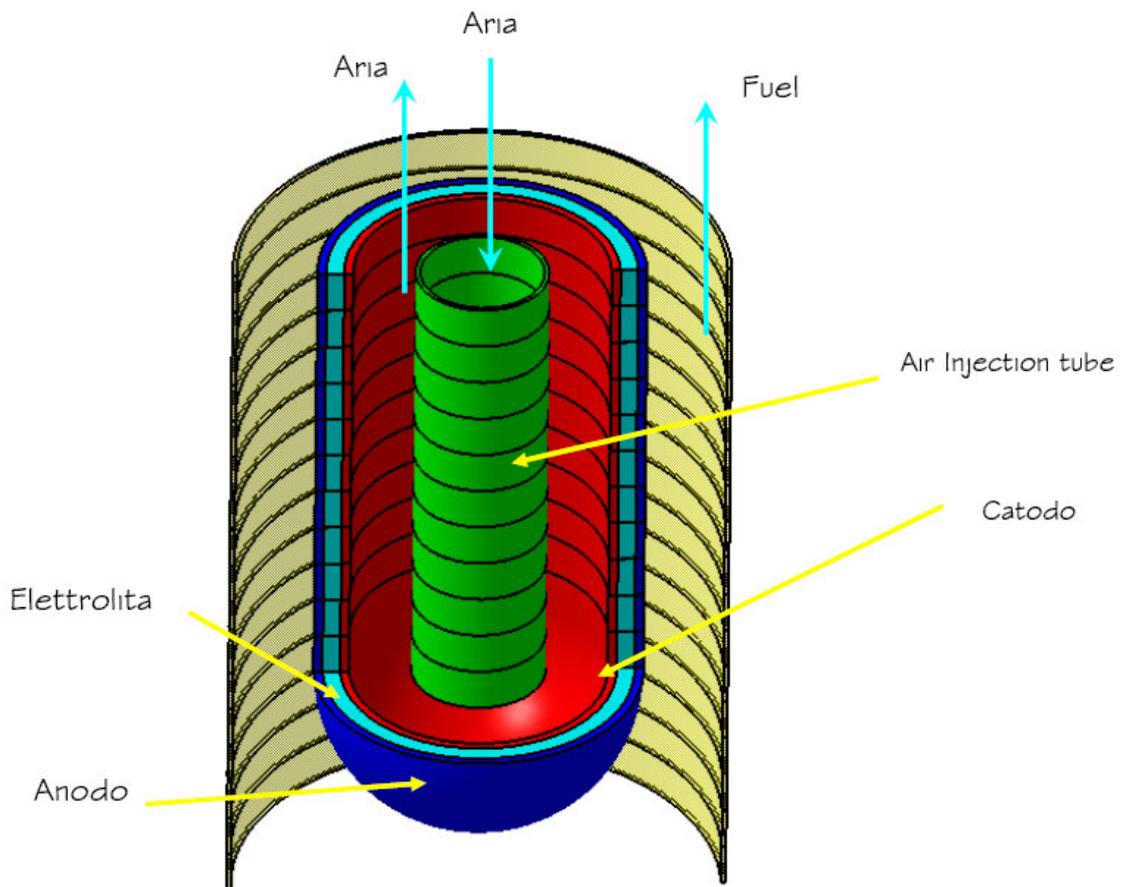


Figura 4.167-Discretizzazione della cella elementare SOFC

4. Adattamento del modello di Zanfir e Gavriliadis, per il calcolo dei gradi di reazione delle prime tre reazioni dell'equazione (4.263). In questo caso saranno applicate le equazioni da (4.241) a (4.245), utilizzando però un

valore di r_B equivalente che tenga in conto dell'effettiva massa di catalizzatore presente nel tubo SOFC

5. Il calcolo di r_4 , richiede di accoppiare alle equazioni di cui al punto precedente, un'ulteriore equazione che quantizzi il grado di reazione della reazione elettrochimica. Tale equazione verrà ricavata secondo la seguente procedura:

- si fissa la tensione della cella elementare; in realtà tale valore deriva dall'intersezione fra la curva di polarizzazione della cella e la curva di carico dell'utenza. Tuttavia, non essendo specificato in questo studio il tipo di utenza collegata alla cella, è sempre possibile supporre di scegliere un'utenza che abbia una curva caratteristica tale da fornire proprio il valore di tensione di cella richiesto.
- Supponendo che ogni slice che compone il volume di controllo sia elettricamente in parallelo con tutte le altre (si veda Figura 4.41 e Figura 4.40), è possibile affermare che ogni celletta abbia la stessa tensione e che la corrente erogata dalla cella sia la somma delle correnti erogate da ogni slice. Ne deriva quindi che, noto che sia il campo di temperatura, pressione e composizione chimica, per ogni celletta è possibile invertire la funzione curva di polarizzazione e ricavare il valore della densità di corrente, e quindi anche della corrente, tale da garantire il valore di potenziale richiesto (V_0). Ovvero, mediante tecniche iterative di risoluzione di equazioni non lineari, si ricerca il valore di i che soddisfa la seguente equazione:

$$V_0 - V_k = \int_{\text{geometria e materiali della SOFC}} \frac{\partial \psi}{\partial i} = 0 \quad (4.265)$$

Si noti che nella precedente equazione, il calcolo della tensione di cella richiede, tra l'altro, anche la conoscenza delle composizioni chimiche in uscita dalla generica cella, ovvero comprende le incognite del problema. Pertanto, la precedente equazione è integrata nella procedura iterativa di risoluzione del campo di composizioni chimiche.

- La determinazione del campo di composizioni chimiche, consente infine anche di determinare il valore di densità di corrente, per qualsiasi slice della discretizzazione, mediante semplici bilanci molarì:

$$r_{H_2} = \frac{i}{2F} \quad (4.266)$$

$$r_{O_2} = \frac{i}{4F} \quad (4.267)$$

- A partire dalla prima celletta, fissato il campo di temperatura e di pressione, è possibile risolvere il sistema di equazioni nelle incognite r_h , e quindi determinare la composizione chimica in uscita dalla prima cella, utilizzando le (4.264). La composizione chimica in uscita dalla prima cella costituisce anche la condizione al contorno per la seconda cella, per la quale, ripetendo la summenzionata procedura, è possibile calcolare il valore di composizione in uscita. Tale procedimento verrà ripetuto per tutte le celle in cui il volume di controllo è stato discretizzato.

Di seguito vengono proposti alcuni dei principali risultati applicando il suddetto modello, nelle ipotesi di reattore isobaro ed isoterma ed utilizzando i precedenti risultati riguardanti le curve di polarizzazione.

Ci si propone di analizzare i principali risultati effettuando un'analisi di sensitività ed evidenziando i parametri che hanno maggior peso nella progettazione chimico-elettrochimica della SOFC.

Si farà riferimento ad un caso, o configurazione base, e a partire da questa si faranno variare i parametri che la caratterizzano. I valori dei principali parametri che caratterizzano la SOFC sono riportati nella Tabella 4.15.

Per quanto riguarda il combustibile in ingresso nella SOFC, ovvero il flusso proveniente dal pre-reformer, esso è costituito da varie componenti le cui portate molarì, espresse in kmol/s, sono le seguenti:

$$n_{H_2O} = 0,429 \times 10^{-6}, \quad n_{CO} = 0,086 \times 10^{-6}, \quad n_{H_2} = 0,389 \times 10^{-6}, \quad n_{O_2} = 0, \\ n_{N_2} = 0,95 \times 10^{-6}, \quad n_{CO_2} = 0,344 \times 10^{-6}, \quad n_{CH_4} = 0,166 \times 10^{-6}.$$

T_{op}	Temperatura operativa della cella(°C)	1000
L_{cell}	Lunghezza della cella (m)	1,5
P_{op}	Pressione operativa della cella (bar)	8
D_{cell}	Diametro della cella (m)	0,0156
V_{OP}	Tensione operativa della cella (V)	0,650
l_{int}	Fattore di lunghezza delle interconnessioni	0,097
d_{an}	Spessore dell'anodo (m)	0,01
d_{cat}	Spessore del catodo (m)	0,22
d_{el}	Spessore dell'elettrolita (m)	0,004
d_{int}	Spessore delle interconnessioni (m)	0,0085
e	Porosità dei materiali usati per gli elettrodi	50%
x	Tortuosità dei materiali usati per gli elettrodi	5,5
r_B	Densità del catalytic bulk(kg/m ³)	30

Tabella 4.15-Parametri della SOFC, nel caso base.

Nelle precedenti sezioni sono stati analizzati i risultati riguardanti le varie perdite presenti all'interno della cella, la relativa curva di polarizzazione, e la sua sensibilità alla variazione dei più comuni parametri geometrici ed operativi. Di seguito, così come fatto per il pre-reformer, si procede ad analizzare cosa succede all'interno della SOFC applicando ad essa una discretizzazione ai volumi finiti. In questo studio si fa riferimento ad una cella suddivisa, in seguito alla discretizzazione, in 100 slices. Contrariamente al caso del pre-reformer però, per la SOFC quest'analisi sarà compiuta formulando l'ipotesi che la temperatura e pressione siano uniformi, ovvero svincolando il modello cinetico-chimico da quello di scambio termico e di perdite di carico. Il successivo accoppiamento fra i summenzionati modelli consentirà di trovare la configurazione di parametri geometrico-operativi, che permetta di ridurre il più possibile i gradienti di temperatura e quindi gli stress termici all'interno della cella. Questo è infatti uno dei principali obiettivi su cui si sta concentrando negli ultimi anni la ricerca teorica e sperimentale delle celle a combustibile ad Ossidi Solidi. I risultati che tengono conto dello sviluppo contemporaneo dei modelli cinetico-chimici di perdite di carico e scambio termico della SOFC saranno discussi nelle sezioni successive.

Il modello 1-D cinetico-chimico consente l'analisi delle cinetiche delle reazioni di reforming ed elettrochimica. Tali cinetiche sono di fondamentale importanza per una progettazione ottimale del tubo SOFC. Infatti, una SOFC ottimizzata dovrebbe

essere in grado di utilizzare una parte consistente dell'idrogeno da essa prodotta; in altre parole dovrebbe essere in grado di garantire fattori di utilizzazione del combustibile prossimi all'85%. Allo stesso tempo, valori più elevati di tale parametro non sono auspicabili in quanto determinerebbero notevoli aggravii di costi all'impianto, in conseguenza della maggiore area attiva di cella impiegata.

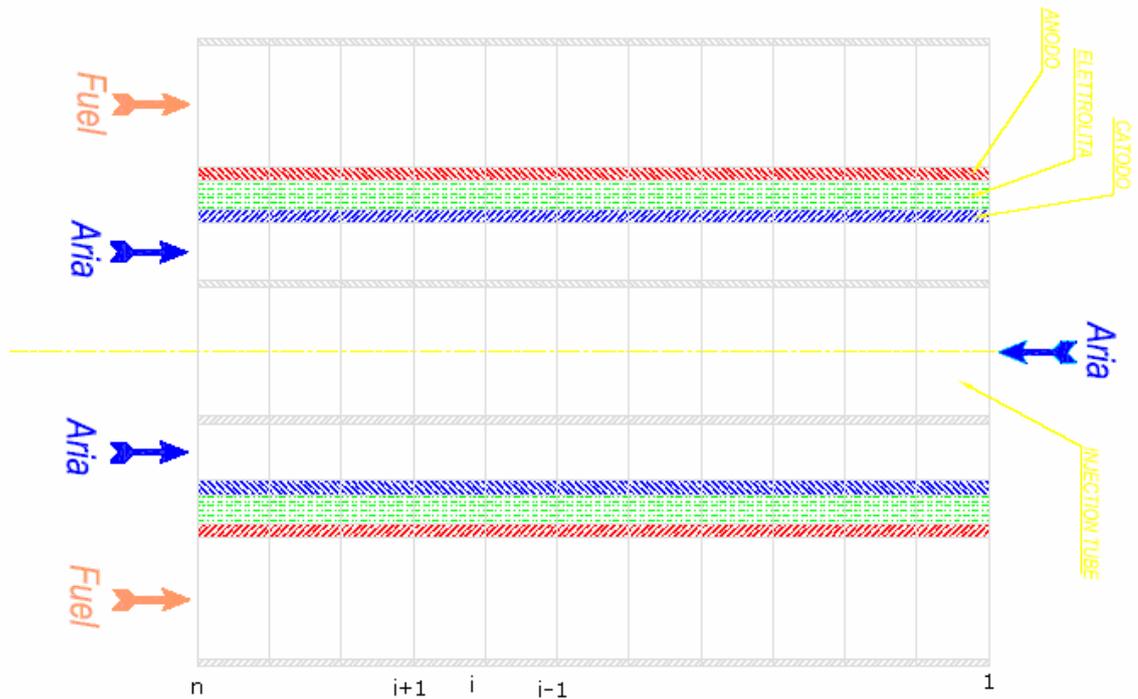


Figura 4.168-Sezione del tubo SOFC discretizzato (cinetica chimica)

In particolare di seguito, vengono riportati i grafici relativi all'andamento discretizzato delle frazioni molari delle varie sostanze presenti nella cella. I grafici seguenti vanno letti da destra verso sinistra, in quanto si è fissato l'ingresso del combustibile in corrispondenza dell'ultima slice della discretizzazione (Figura 4.168). In questi è evidente l'influenza che tali parametri caratteristici della cella sull'andamento delle reazioni chimiche che avvengono nella SOFC. Riportiamo il diagramma delle portate molarie dei diversi componenti, in funzione della coordinata assiale della cella, in corrispondenza dei valori dei parametri geometrici ed operativi riportati in Tabella 4.15.

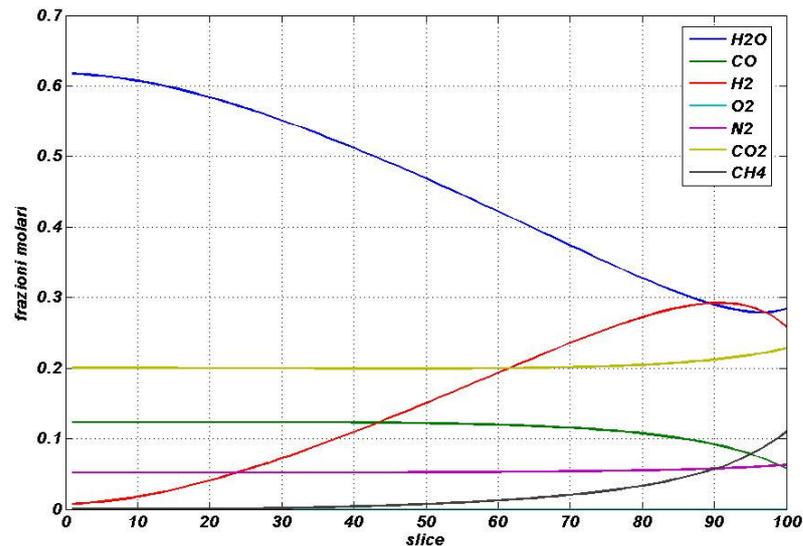


Figura 4.169- Andamento delle frazioni molari lungo la SOFC nel caso base

Come precedentemente menzionato, una delle caratteristiche essenziali a cui deve soddisfare la SOFC è quella di avere un elevato coefficiente di utilizzazione del combustibile. In pratica nel grafico delle frazioni molari, la curva relativa all'idrogeno deve tendere ad un valore sufficiente basso in uscita dalla SOFC. Questo circostanza infatti sta ad indicare che la quantità di idrogeno in uscita dalla cella è bassa, in caso contrario vi sarebbe infatti spreco di combustibile che al più potrebbe essere convertito in energia termica mediante la combustione all'uscita della cella. D'altro canto, bisogna anche considerare che la frazione molare di idrogeno in uscita non può essere troppo bassa: per ottenere pressioni parziali di idrogeno in uscita dalla cella estremamente ridotte, sarebbe necessario utilizzare aree attive di reazione decisamente maggiori, ed in maniera peraltro inefficiente. Infatti, nella sezione finale del tubo SOFC, dove la pressione parziale è molto bassa, le sovratensioni dovute all'equazioni di Nernst sarebbero elevatissime; al limite quando la pressione parziale dell'idrogeno tende a zero, nell'ultima parte del tubo SOFC si registrerebbero valori nulli della corrente erogata. Ciò deriva dalla forma dell'equazione di Nernst che afferma che al ridursi della pressione parziale dell'idrogeno, il potenziale tende rapidamente ad annullarsi. Un buon compromesso fra questi due fenomeni è quello di progettare la SOFC con un fattore di utilizzazione del combustibile prossimo all' 85%. Dall'analisi del diagramma relativo al caso base (Figura 4.169) in esame possiamo dire che la SOFC analizzata

soddisfa questa richiesta, in quanto è evidente che la pressione parziale dell'idrogeno all'uscita si mantiene su valori comunque molto bassi senza mai arrivare allo zero. Sempre dallo stesso diagramma possiamo anche notare come la quantità di metano presente all'ingresso della SOFC, non sia molto alta in quanto essa viene alimentata con combustibile che ha già in parte subito il processo di pre-reforming all'interno del pre-reformer. Questa quantità di metano, dato che stiamo trattando una cella a combustibile con internal reforming, tende a zero molto prima della sezione di uscita della cella. Tale circostanza indica che il processo di reforming tende molto rapidamente a raggiungere le condizioni di equilibrio, per le quali la frazione molare di metano residua è estremamente bassa. Il completamento del processo di reforming del combustibile viene infatti realizzato nella parte iniziale della SOFC. Si può poi notare come nella sezione di uscita siano presenti, ma comunque in quantità trascurabile, anidride carbonica, ossido di carbonio e azoto, oltre che vapore in grande quantità. Infine, se si confronta il grafico in esame con un qualunque altro diagramma riportante le stesse portate molarì in funzione della coordinata assiale, ma nel caso del pre-reformer, si notano due ovvie differenze:

- la frazione molare di idrogeno ha un andamento non monotono, prima crescente e poi decrescente. Infatti, nella parete iniziale del tubo SOFC la cinetica del processo di reforming è maggiore rispetto a quella elettrochimica, convertendo metano in idrogeno e quindi incrementandone la relativa pressione parziale; ben presto il processo di reforming tende ad esaurirsi, arrivando in maniera estremamente rapida all'equilibrio, e quindi l'idrogeno a disposizione viene gradualmente utilizzato dalla reazione elettrochimica. Si noti che nel caso della cella SOFC, la condizione di equilibrio del processo di reforming è estremamente favorita dal fatto che l'idrogeno prodotto è continuamente utilizzato dalla reazione elettrochimica.
- La frazione molare di acqua ha un andamento non monotono, prima decrescente e poi crescente, per le stesse ragioni di cui sopra.

Sempre relativamente al caso base possiamo riportare l'andamento della densità di corrente della SOFC per vedere come questa varia lungo la cella stessa.

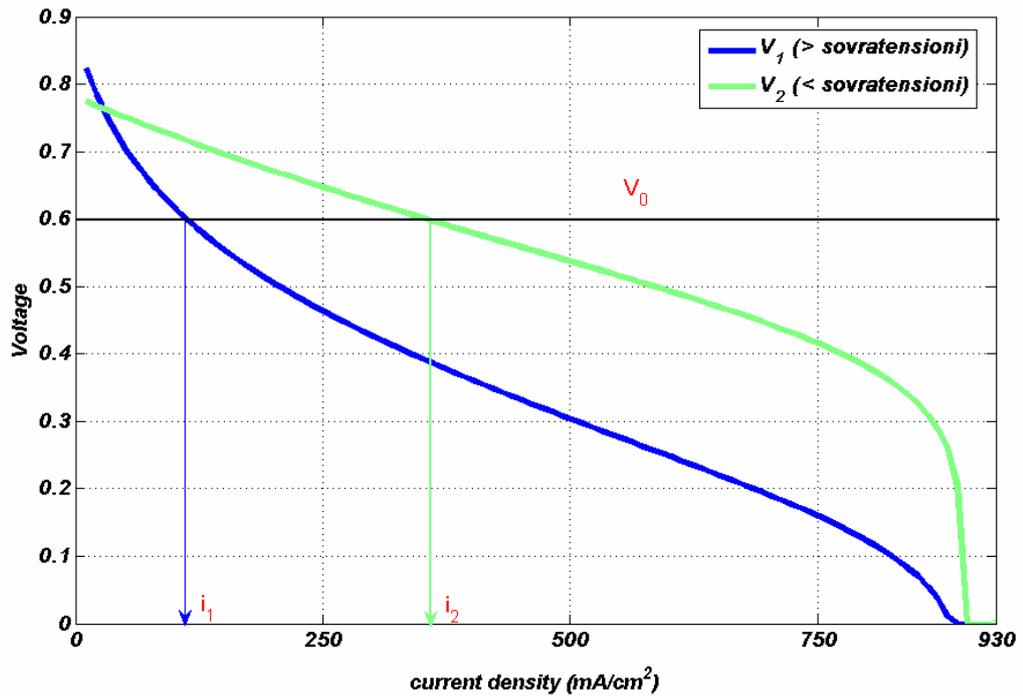


Figura 4.170- Variazione della densità di corrente al crescere polarizzazioni, fissata la tensione di cella

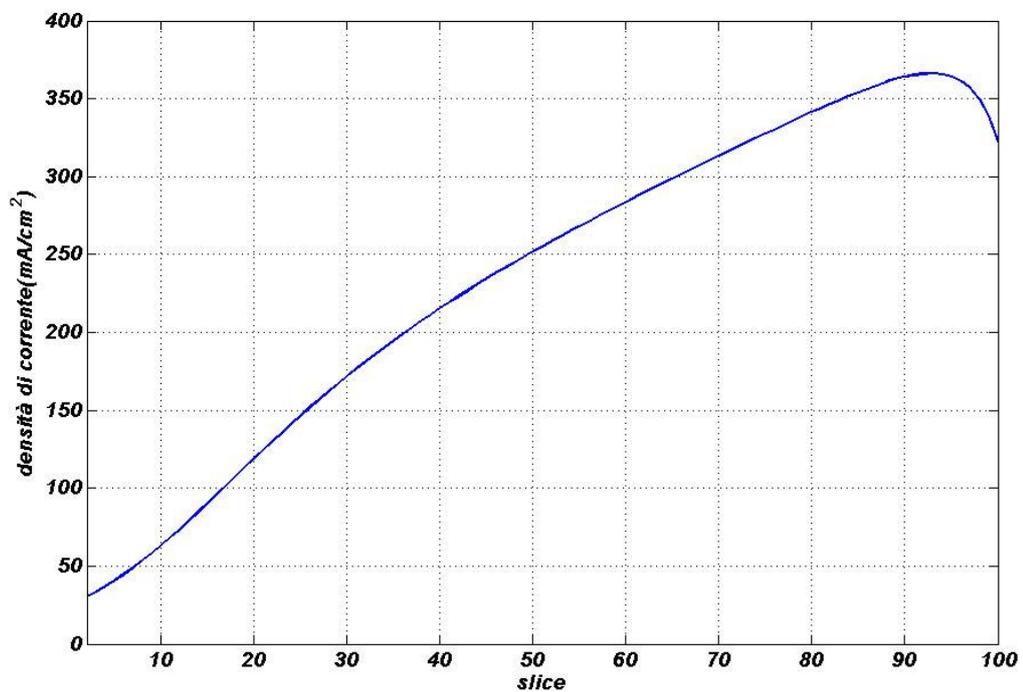


Figura 4.171 - Andamento della densità di corrente lungo la SOFC nel caso base

Il picco iniziale della densità di corrente si ha in corrispondenza del picco della reazione di reforming, e quindi la quantità di idrogeno presente è molto alta e

dunque lo è anche la sua pressione parziale, per cui il valore della densità di corrente avrà proprio qui il suo massimo. Ovviamente, fissata la tensione di cella, maggiori sono le sovratensioni minore sarà la densità di corrente, come evidente dalla Figura 4.170.

Pertanto, l'andamento di Figura 4.171 indica che, al progredire della reazione elettrochimica, aumentano le sovratensioni. Tale incremento, essendo costanti le caratteristiche geometriche della SOFC nonché la temperatura e la pressione operati. Uno dei parametri di maggiore influenza, sulle prestazioni della cella SOFC, è la temperatura operativa della cella. Nel caso base essa è pari a 1000°C. Si analizzando di seguito due casi, il primo con temperatura di cella pari a 800°C, il secondo con una temperatura di 1200°C. Evidentemente la temperatura ha un ruolo importantissimo ai fini della velocità con cui avvengono le reazioni chimiche.

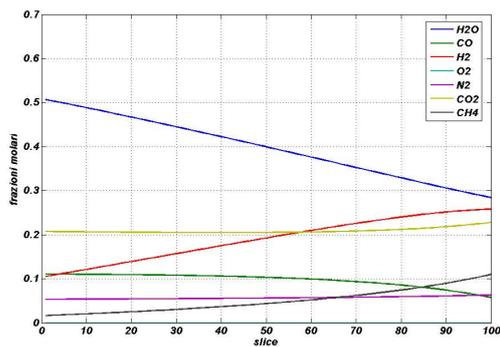


Figura 4.172- Andamento delle frazioni molari lungo la SOFC nei casi di temperatura della cella di 800 °C.

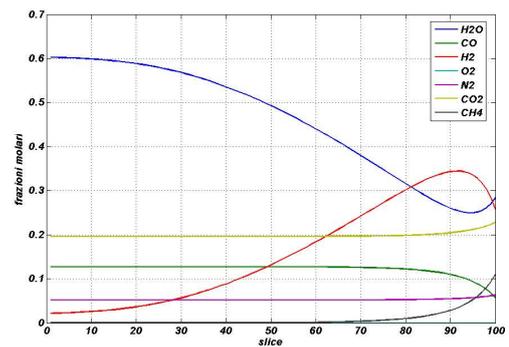


Figura 4.173- Andamento delle frazioni molari lungo la SOFC nei casi di temperatura della cella di 1200°C.

L'influenza della temperatura operativa di cella sulle cinetiche di reforming ed elettrochimiche è evidente dal confronto fra la Figura 4.172 e la Figura 4.173. Confrontando tra loro i due grafici è possibile infatti notare come nel caso di temperatura più basse le reazioni siano estremamente lente e nella sezione di uscita della SOFC si è ancora molto lontani dalle condizioni di equilibrio, con valori delle frazioni molari sia di metano che di idrogeno ancora molto alte. Infatti, all'aumentare della temperatura aumenta il grado di reazione delle reazioni di reforming; inoltre, se si considera la forma delle curve di polarizzazione, fissata la tensione, all'aumentare della temperatura, aumenta anche la densità e quindi l'intensità di

corrente. La conseguenza è che aumenta anche il grado di reazione della reazione elettrochimica. Nel caso di temperatura della cella di 1200°C le reazioni sono, almeno nella parte iniziale della cella, più veloci anche rispetto al caso base. Il caso di temperatura più bassa, 800°C, con l'attuale configurazione geometrica della SOFC (Tabella 4.15), è quindi sicuramente da escludere dato che la lentezza delle reazioni fa sì che la frazione molare dell'idrogeno nella sezione di uscita sia ancora troppo elevata, e quindi per questa SOFC il coefficiente di utilizzazione del combustibile è troppo basso. Inoltre sempre relativamente a questo caso, le reazioni sono talmente lente che il processo di reforming in corrispondenza della sezione di uscita non è ancora completato, infatti si nota un valore della frazione molare di metano ancora troppo alto. Entrambi i summenzionati fenomeni determinano una riduzione dell'efficienza, dovuta alla mancata conversione di metano in idrogeno ed alla mancata conversione di idrogeno in energia elettrica.

Un altro parametro caratteristico della cella sul quale si può intervenire e che ha un peso abbastanza importante ai fini del valore delle velocità di reazione, almeno del processo di reforming, è la densità dell'elemento catalitico che indichiamo con r_B . Nel caso base essa è pari a 30 kg/m³, di seguito si riportano i casi relativi rispettivamente ai valori di 10 ai 90 kg/m³.

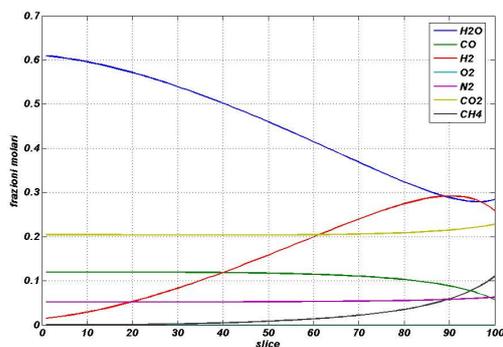


Figura 4.174- Andamento delle frazioni molari lungo la SOFC nei casi di ρ_B pari a 10 kg/m³.

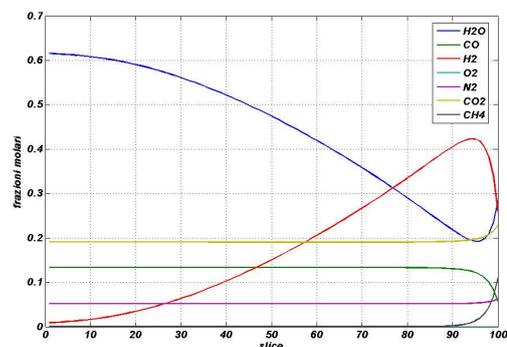


Figura 4.175- Andamento delle frazioni molari lungo la SOFC nei casi di ρ_B pari a 90 kg/m³.

Evidentemente, per il valore più basso di r_B le reazioni risulteranno, come evidente dal confronto fra i due precedenti grafici (Figura 4.174 e Figura 4.175), più lente rispetto al caso di un valore elevato di tale parametro per il quale infatti le velocità delle reazioni presentano gradienti molto più elevati. Dall'analisi delle suddette figure si evince anche che in entrambi i casi le reazioni di reforming

tendono comunque all'equilibrio; cambia soltanto la velocità con cui questo viene raggiunto. Infatti dagli stessi grafici, si nota che i valori delle frazioni molari nella sezione di uscita sono praticamente identici nei due casi, solo che nel secondo caso tendono all'equilibrio più velocemente. Evidentemente, tale circostanza è indice del fatto che, anche nella configurazione base, la lunghezza della cella è molto maggiore rispetto al valore necessario per portare all'equilibrio il processo di reforming.

Un altro parametro fondamentale per il funzionamento della cella è la sua tensione. In base a considerazioni puramente teoriche è possibile affermare che la tensione di cella è strettamente legata alla velocità della reazione elettrochimica. Infatti, dall'analisi di una qualunque curva di polarizzazione, emerge che a tensioni maggiori corrisponde una maggiore densità di corrente, e quindi anche una minore velocità della reazione elettrochimica. Variando tale parametro, si rimodulerà anche l'equilibrio della reazione di reforming. Nel caso base essa è pari a 0,650 V. Prendiamo in considerazione il caso limite, che non si presenta mai nella pratica, in cui essa ha un valore pari a 0,150 V. Per un confronto più diretto viene riportato, accanto al grafico relativo a tale nuovo caso, quello relativo al caso base.

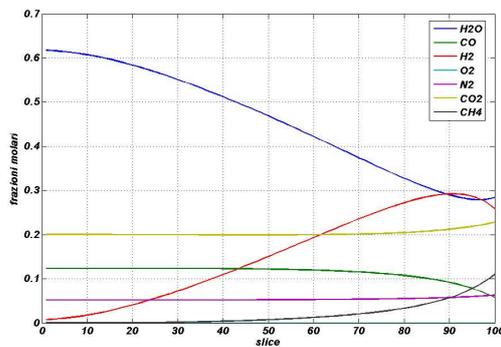


Figura 4.176 Andamento delle frazioni molari lungo la SOFC nel caso base .

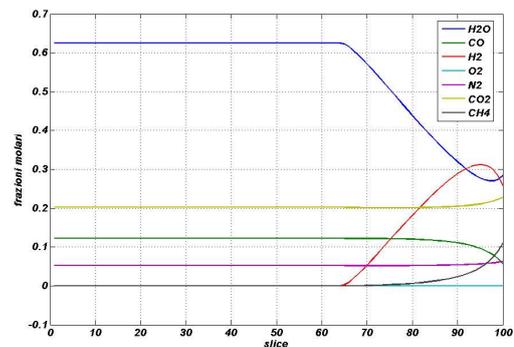


Figura 4.177- Andamento delle frazioni molari lungo la SOFC nel caso di tensione operativa pari a 0,150 V.

Come è evidente dall'andamento delle curve le reazioni tendono molto velocemente all'equilibrio, anche se i valori delle frazioni molari all'uscita della cella sono molto prossimi a quelli relativi al caso base. L'elevato valore della velocità delle reazioni ed il conseguente repentino raggiungimento delle condizioni di

equilibrio è dovuto al fatto che per un valore così basso della tensione operativa della cella la densità di corrente sarà molto elevata, e quindi vi sarà un altrettanto elevato valore del flusso di elettroni nel circuito esterno della cella. Di conseguenza, il grado della reazione elettrochimica che caratterizza la cella sarà molto alto, e così anche quello delle altre reazioni. Sempre in questo caso limite inoltre si ha una situazione del tutto teorica per quanto riguarda il valore del coefficiente di utilizzazione del combustibile. Infatti l'idrogeno viene consumato repentinamente dalla reazione elettrochimica. Anche la frazione molare di metano si azzerava velocemente, segno che il processo di reforming del combustibile viene completato quasi subito, in virtù dell'elevata velocità con cui l'idrogeno viene consumato alla cella, che a sua volta sposta l'equilibrio delle reazioni di reforming decisamente verso destra. Evidentemente se invece si fa aumentare il valore della tensione operativa della cella si avrà il comportamento opposto, ovvero reazioni che avvengono molto lentamente e quindi anche condizioni di equilibrio del processo di reforming ancora lontane. Anche relativamente a questo caso limite è utile riportare l'andamento della densità di corrente lungo la cella (Figura 4.178).

Rispetto al caso base il valore della densità di corrente all'inizio è molto alto in quanto la tensione operativa della cella è davvero bassa. Di conseguenza il grado di reazione della reazione elettrochimica è molto alto, ciò vuol dire che essa avviene molto velocemente e quindi l'idrogeno a disposizione viene consumato in modo estremamente rapido dalla reazione elettrochimica. Nello stesso tempo, si ha anche una brusca riduzione della densità di corrente all'aumentare della coordinata assiale, dovuta all'altrettanto brusca riduzione della pressione parziale dell'idrogeno ed al conseguente incremento del valore delle sovratensioni. Infatti, è evidente che la pressione parziale dell'idrogeno è praticamente nulla e quindi dalla slice 65 in poi, cui corrisponde anche un valore nullo della densità di corrente. Ciò avviene perché la quantità di idrogeno a disposizione è piccolissima ed esso non riesce a diffondere verso la "three phases boundary" in maniera sufficientemente rapida. In altre parole, l'incremento delle sovratensioni è imputabile principalmente alla polarizzazione per attivazione. Evidentemente, una situazione come quella prospettata in Figura 4.178, è altamente oneroso in quanto ben il 55% della cella sarebbe del tutto inutilizzato, ovvero non sarebbe sede né di

reazioni di reforming né elettrochimiche. In altri termini, darebbe possibile ottenere lo stesso risultato, con una cella avente una lunghezza pari al 45% del suo valore iniziale, con un conseguente risparmio in termini di costi di investimento.

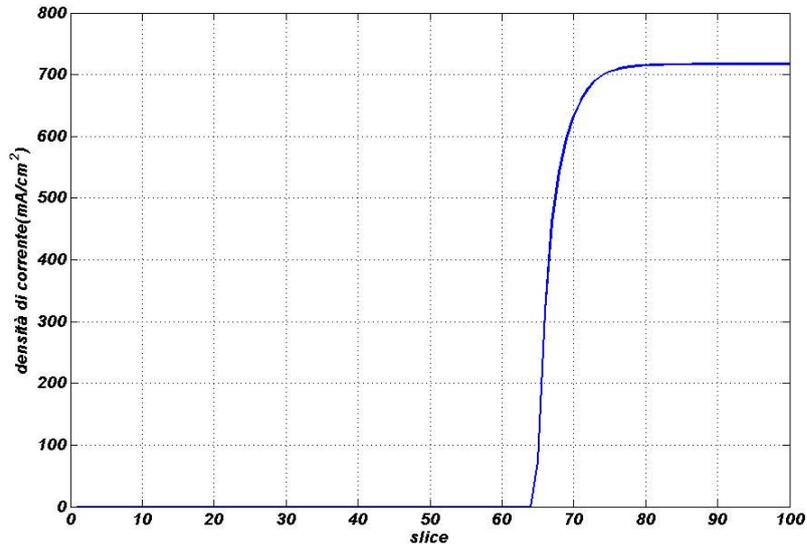


Figura 4.178- Andamento della densità di corrente lungo la SOFC nel caso di tensione operativa pari a 0,15V.

Si è visto quindi che anche la lunghezza di cella ha un ruolo fondamentale, estremamente sensibile alla variazione degli altri parametri geometrico-operativi. Si procede pertanto ad un'ulteriore analisi di sensibilità delle prestazioni della cella al variare della sua lunghezza. La SOFC del caso base è lunga 1,50 m. Consideriamo un primo caso in cui la lunghezza è pari ad 1,00 m, ed un secondo caso in cui vale 2,00 m. L'andamento delle curve è praticamente lo stesso e dunque anche le velocità delle reazioni sono più o meno simili. Solo che nel caso di lunghezza minore della cella le curve raggiungono un minore grado di reazione complessivo. In altre parole le reazioni non hanno lo spazio necessario per portarsi all'equilibrio. Per questo motivo, le curve non tendono a diventare orizzontali come invece accade nel caso di lunghezza della cella pari a 2,00 metri (Figura 4.179 e Figura 4.180).

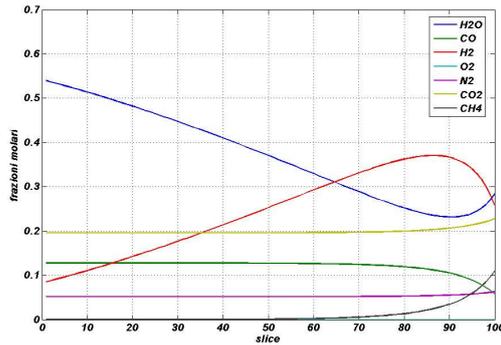


Figura 4.179- Andamento delle frazioni molari lungo la SOFC nei casi di lunghezza della cella pari a 1,00 m.

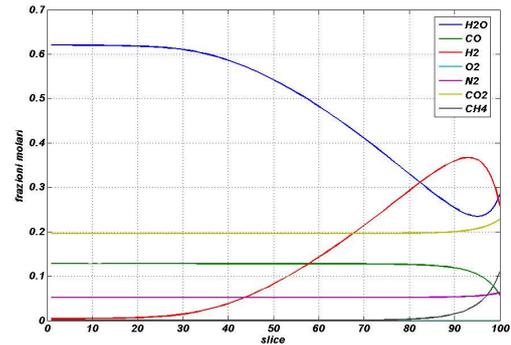


Figura 4.180- Andamento delle frazioni molari lungo la SOFC nei casi di lunghezza della cella pari a 2,0 m.

Logicamente nel caso di lunghezza di cella minore, visto che le reazioni non hanno il tempo di giungere all'equilibrio, la frazione molare di idrogeno in corrispondenza della sezione di uscita dalla cella non è nulla. Vi è dunque una certa quantità di combustibile che non viene utilizzata, e ciò deve essere evitato. Dall'analisi di questi risultati appare quindi evidente che la lunghezza di 1,5 m, fissati tutti gli altri parametri, rappresenta il valore migliore da assumere in fase progettuale, in quanto consente il miglior compromesso tecnico-economico fra fattore di utilizzazione del combustibile e lunghezza della cella.

Si è inoltre proceduta ad analizzare la sensibilità di questi risultati intervenendo anche su parametri quali pressione operativa della cella ed il suo diametro. Tuttavia, in questi casi l'andamento delle frazioni molari lungo la cella resta molto vicino a quello relativo al caso base. Pertanto tali grafici verranno omessi.

4.5.4 MODELLO 1-D DI SCAMBIO TERMICO, CALCOLO DELLE PERDITE DI CARICO NELLA SOFC E RISULTATI COMPLESSIVI

In maniera del tutto simile a quanto fatto nel caso del pre-reformer, è possibile applicare al volume di controllo della SOFC discretizzato anche i modelli di scambio termico e di calcolo delle perdite di carico. In questo modo, accoppiando tali modelli con quello summenzionato, relativo alla cinetica delle reazioni, è possibile conoscere in dettaglio profili di pressione, temperatura, composizione chimica, grandezze elettriche, etc. Si noti che nel caso della SOFC

l'operazione di discretizzazione necessaria per poter risalire ai valori di pressione e alla composizione del fuel e dell'aria all'uscita dalla cella stessa è lievemente più complessa rispetto al caso del pre-reformer proprio a causa della struttura della stessa SOFC. Si faccia riferimento alla Figura 4.168: la simmetria fisica geometrica e di condizioni al contorno della cella elementare consente di studiarne solo metà assumendo il piano di mezzeria adiabatico. In tale volume di controllo sono distinguibili tre flussi:

- combustibile sottoposto a reazioni di reforming ed elettrochimica
- aria all'interno del comparto catodico, sottoposto alla corrispondente semi-reazione;
- aria all'interno del tubo di iniezione, la cui composizione chimica rimane costante.

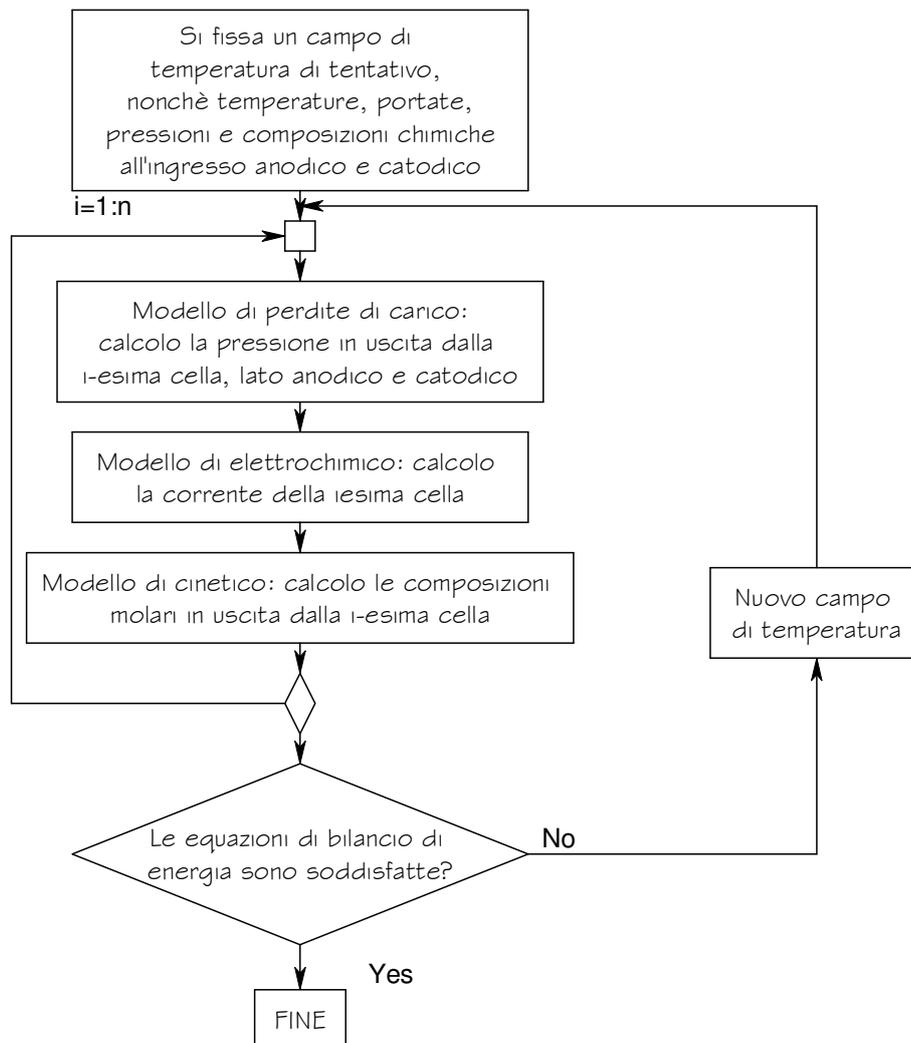


Figura 4.181- Procedura di calcolo dello scambio termico nel modello 1-D della SOFC

È evidente che i modelli cinetico-chimici saranno applicati unicamente ai primi due flussi; per tutti invece bisognerà calcolare scambio termico e perdite di carico. La procedura utilizzata per determinare i profili delle grandezze nella SOFC è estremamente complessa e si avvale spesso di tecniche di risoluzione di sistemi di equazioni non lineari in domini vincolati, linearmente e non. Una semplificazione della procedura utilizzata è riportata in Figura 4.181: l'algoritmo risolutore del campo di temperatura, per campo di temperatura, svolge la seguente procedura:

- nota la pressione in ingresso dell'aria (condizione al contorno) ed il campo di temperatura (relativo alla generica iterazione dell'algoritmo di risoluzione del campo termico), si applica il modello di perdite di carico e si calcola il profilo di temperatura lungo il tubo di iniezione dell'aria;
- il valore di pressione relativa all'ultima slice del tubo di iniezione dell'aria costituisce anche la condizione al contorno (ovvero la condizione in n'ingresso) dell'aria al comparto anodico;
- partendo dalla n-esima cella, cui corrisponde l'ingresso dell'aria al comparto catodico e del combustibile, si calcolano, sulla base delle composizioni chimiche e delle pressioni in ingresso, le perdite di carico e quindi le pressioni in uscita;
- nota la pressione in uscita dalla n-esima sia lato anodico che catodico, applicando il modello cinetico-chimico è possibile calcolare le composizioni chimiche all'uscita dalla n-esima cella;
- pressioni e composizioni chimiche in uscita dalla n-esima cella costituiscono la condizione al contorno per la (n-1)-esima cella, per la quale possono essere calcolate le pressioni e composizioni chimiche in uscita; ripetendo la stessa procedura fino alla prima cella si determinano i profili di composizione chimica e pressione al lato anodico e catodico;
- in questa fase sono noti temperatura, pressione e composizione chimica per i tre flussi in esame; sarà possibile quindi applicare le equazioni di bilancio di energia, come di seguito descritto; nel caso in cui queste non fossero soddisfatte l'algoritmo calcola il nuovo campo di temperatura, sulla base dei residui delle equazioni di bilancio, ed applica iterativamente la procedura finora descritta.

Per il modello di calcolo delle perdite di carico e dei coefficienti di scambio termico si rimanda a quanto descritto nel caso di modello 1-D del pre-reformer, in quanto le correlazioni utilizzate sono le medesime, implementate adoperando l'adeguata definizione di diametro equivalente.

Il calcolo complessivo risulta estremamente oneroso, in quanto ogni blocco descritto in Figura 4.181, si basa a sua volta sulla risoluzione di sistemi nonlineari di equazioni algebriche. In definitiva il calcolo di un unico punto di funzionamento della SOFC, richiede un tempo di calcolo non inferiore ai 100 minuti, assolutamente inaccettabile per l'integrazione in una procedura di ottimizzazione dell'impianto.

La definizione delle equazioni di bilancio di energia risulta decisamente più complessa rispetto al caso del pre-reformer. Infatti in questo caso si ha a che fare contemporaneamente con uno scambio equicorrente (aria catodica e combustibile); uno scambio in controcorrente (aria catodica ed aria in iniezione); due fluidi chimicamente reagenti (aria al catodo e combustibile) con relativa "generazione" ed "assorbimento" di energia. Inoltre, dati n piani di sezionamento, in questo caso il campo di temperatura è costituito da $3n$ variabili, di queste 2 sono note (condizioni al contorno: temperature in ingresso dell'aria nel tubo di iniezione e del combustibile); in generale le incognite sono $3n-2$; ad esse sarà quindi necessario associare $3n-2$ equazioni, provenienti dalle seguenti considerazioni:

- A. Si determinano le temperature medie, di ogni celletta, sia per il combustibile, aria catodica ed aria in iniezione.
- B. Si determina la temperatura del solido anodico applicando i bilanci di energia sul solido e le regole delle serie e paralleli di resistenze termiche.
- C. Per ogni celletta ($n-1$ in totale) si applica il bilancio di energia fra il flusso in direzione assiale e quello in direzione radiale, lato combustibile, ipotizzando che la "generazione" di energia sia localizzata tutta al lato anodico. In questo modo si ottengono $n-1$ equazioni.

- D. Per ogni celletta ($n-1$ in totale) si applica il bilancio di energia fra il flusso in direzione assiale e quello in direzione radiale, lato aria catodica. In questo modo si ottengono $n-1$ equazioni.
- E. Per ogni celletta ($n-1$ in totale) si applica il bilancio di energia fra il flusso in direzione assiale e quello in direzione radiale, lato aria in iniezione. Si ritengono trascurabili i fenomeni di scambio radiativo. In questo modo si ottengono $n-1$ equazioni.
- F. Trascurando gli effetti di bordo è possibile affermare che la temperatura dell'aria di iniezione al nodo 1 sia esattamente uguale alla temperatura dell'aria al comparto catodico nel nodo 1 . In questo modo si ottiene 1 equazione.

In definitiva, tirando le somme relativamente alle precedenti equazioni si ottengono $3n-2$ equazioni in $3n-2$ incognite. Tali equazioni possono essere formalizzate come segue, indicando con $1, 2$ e 3 rispettivamente il combustibile, l'aria al comparto catodico e l'aria nel tubo di iniezione.

Per ragioni di opportunità l'ingresso è stato fissato al lato dell'ingresso combustibile, secondo la Figura 4.182. Formalizzando il ragionamento fatto in presenza è possibile scrivere le equazioni di bilancio come segue:

$$\begin{aligned}
 & "i = 1 : n - 1 \\
 & t_{m,1} = \frac{t_{1,i} + t_{1,i+1}}{2} \\
 & t_{m,2} = \frac{t_{2,i} + t_{2,i+1}}{2} \\
 & t_{m,3} = \frac{t_{3,i} + t_{3,i+1}}{2}
 \end{aligned}
 \tag{4.268}$$

$$i = 1 : n - 1$$

$$\begin{aligned}
 UA_{1,i} &= \frac{1}{\frac{1}{h_{1,i} p L_{slice}(D_{cell})} + \frac{\ln \frac{D_{cell}}{D_{cell} - 2d_{anodo}}}{2k_{anodo} p L_{slice}}} \\
 UA_{2,i} &= \frac{1}{\frac{1}{h_{2,i} p L_{slice}(D_{cell} - 2d_{anodo} - 2d_{elettrol} - 2d_{catodo})} + \frac{\ln \frac{D_{cell} - 2d_{anodo}}{D_{cell} - 2d_{anodo} - 2d_{elettrol}}}{2k_{elettrol} p L_{slice}} + \frac{\ln \frac{D_{cell} - 2d_{anodo} - 2d_{elettrol}}{D_{cell} - 2d_{anodo} - 2d_{elettrol} - 2d_{catodo}}}{2k_{catodo} p L_{slice}}} \\
 UA_{3,i} &= \frac{1}{\frac{1}{h_{3,i} p L_{slice}(D_{tubo_inj})} + \frac{\ln \frac{D_{tubo_inj}}{D_{tubo_inj} - 2d_{tubo_inj}}}{2k_{tubo_inj} p L_{slice}}}
 \end{aligned} \tag{4.269}$$

$$t_{s,i} = \frac{UA_{1,i} t_{m1,i} + \sum_{j=1}^4 r_j D h_j + UA_{2,i} t_{m2,i}}{UA_{1,i} + UA_{2,i}} \tag{4.270}$$

$$i = 1 : n - 1$$

$$\begin{aligned}
 \dot{m}_1 h_1(t_{m1,i}, p_{1,i}, b_{1,i}) &= \\
 \dot{m}_1 h_1(t_{m1,i+1}, p_{1,i+1}, b_{1,i+1}) &+ UA_{1,i}(t_{m1,i} - t_{ms,i})
 \end{aligned} \tag{4.271}$$

$$i = 1 : n - 1$$

$$\begin{aligned}
 \dot{m}_2 h_2(t_{m2,i}, p_{2,i}, b_{2,i}) &+ UA_{2,i}(t_{ms,i} - t_{m2,i}) = \\
 \dot{m}_2 h_2(t_{m2,i+1}, p_{2,i+1}, b_{2,i+1}) &+ UA_{3,i}(t_{m2,i} - t_{m3,i})
 \end{aligned} \tag{4.272}$$

$$i = 1 : n - 1$$

$$\begin{aligned}
 \dot{m}_3 h_3(t_{m3,i+1}, p_{3,i+1}, b_{3,i+1}) &+ UA_{3,i}(t_{m2,i} - t_{m3,i}) = \\
 + \dot{m}_3 h_3(t_{m3,i}, p_{3,i}, b_{3,i}) &
 \end{aligned} \tag{4.273}$$

$$t_{3,1} = t_{2,1} \tag{4.274}$$

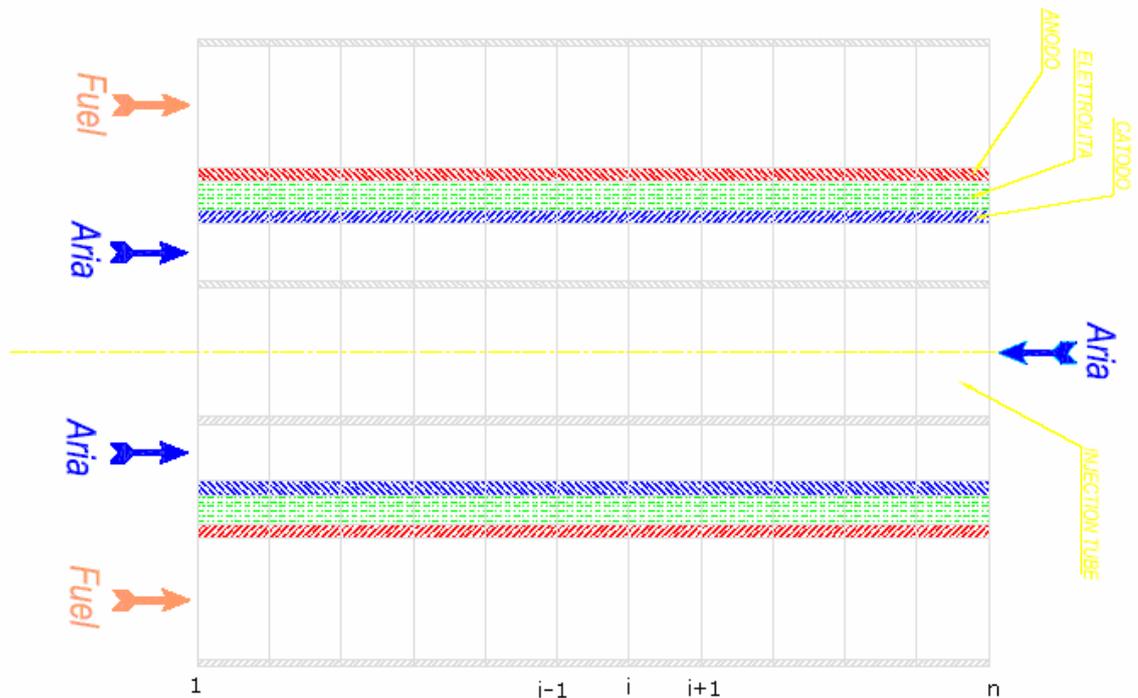


Figura 4.182- Discretizzazione cella SOFC (modello scambio termico)

Sulla base delle precedenti equazioni è stato implementato il modello di simulazione 1-D della SOFC. Si consideri un caso base in cui i parametri in ingresso siano fissati ai valori riportati nelle seguenti tabelle:

variabile	UM	valore
Tensione di cella	V	0,65
spessore anodo	cm	0,01
spessore catodo	cm	0,22
spessore elettrolita	cm	0,004
spessore interconnessioni	cm	0,0085
Lunghezza cella	m	1,5
Fattore interconnessioni	/	0,097
numero slices	/	34
pressione ingresso fuel	bar	5
pressione ingresso aria	bar	5
ρ_b	kg/m ³	0,55
temperatura ingresso fuel	°C	1000
temperatura ingresso aria	°C	920
Diametro cella	cm	1,56
Diametro tubo iniezione	cm	1,20

Tabella 4.16- Parametri fissi nella simulazione 1-D della SOFC

	portate molar(kmol/s)						
	H ₂ O	CO	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
aria	0	0	0	9,24E-06	3,48E-05	0	0
combustibile	4,29E-07	8,61E-08	3,90E-07	0,00E+00	9,52E-08	3,45E-07	1,66E-07

Tabella 4.17-Portate molar aria e combustibile nella simulazione I-D della SOFC

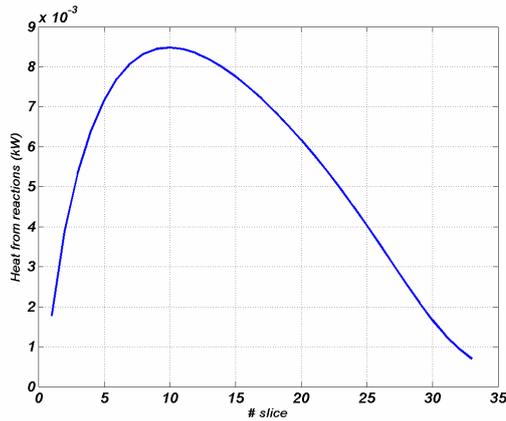


Figura 4.183- Potenza termica generata

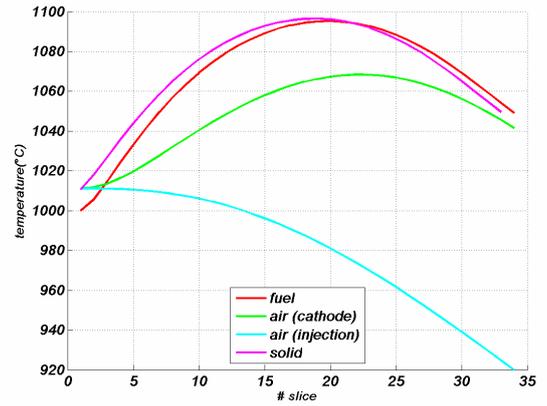


Figura 4.184-temperature

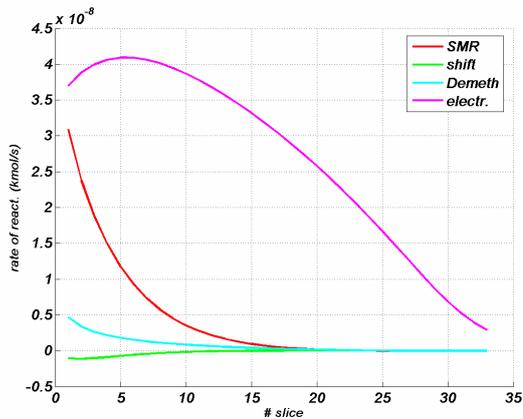


Figura 4.185-gradini di reazione

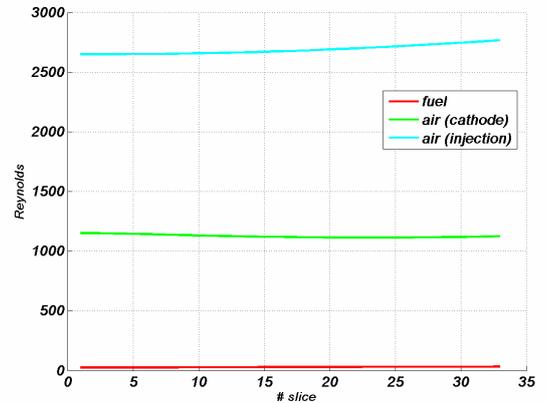


Figura 4.186-Numeri di Reynolds

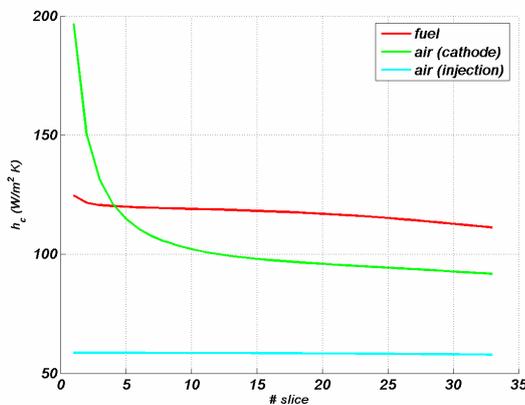


Figura 4.187- Coefficienti di scambio termico convettivo

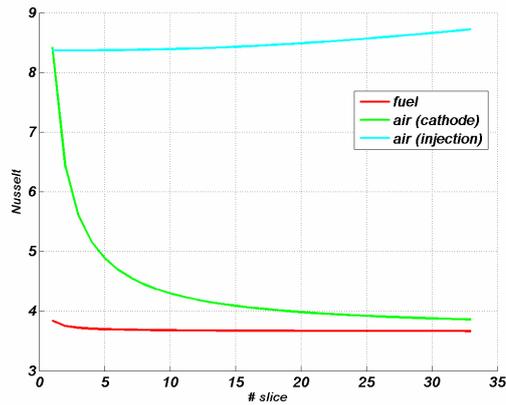


Figura 4.188- Numeri di Nusselt

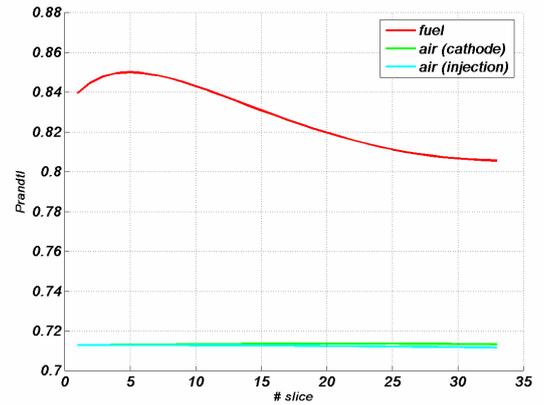


Figura 4.189- Numero di Prandtl

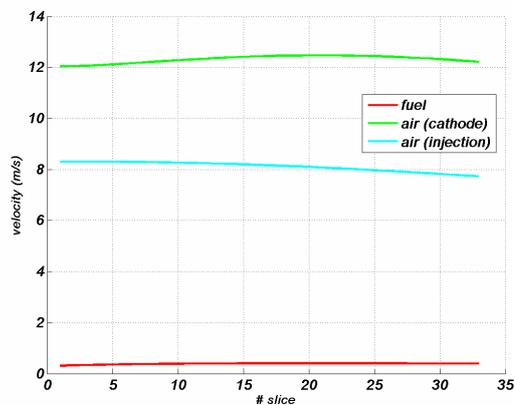


Figura 4.190- velocità

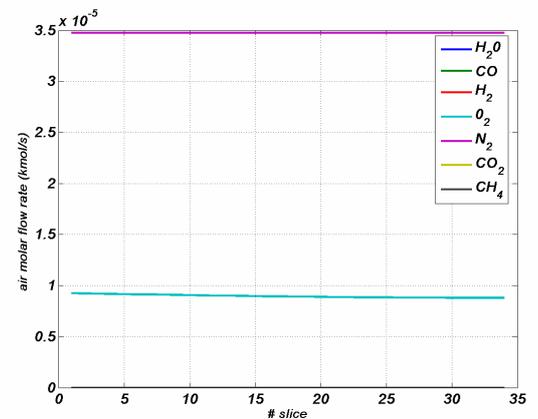


Figura 4.191- composizione aria

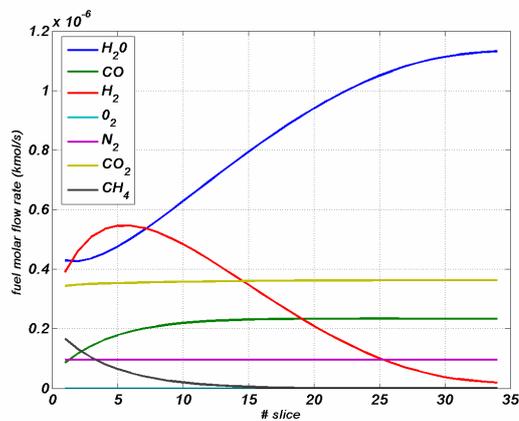


Figura 4.192- composizione combustibile

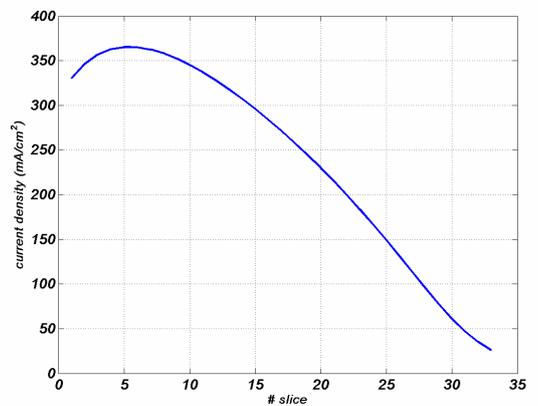


Figura 4.193- densità di corrente

Dall'analisi delle figure dalla Figura 4.183 alla Figura 4.193 è possibile trarre le seguenti conclusioni:

- Il modello è in grado di preveder con estrema accuratezza l'andamento di tutte le grandezze fisiche, chimiche ed elettriche di interesse in maniera continua nella direzione assiale ed in maniera discreta nella direzione radiale. Infatti, nella direzione assiale

l'accuratezza del calcolo è limitata esclusivamente dal numero di celle utilizzate per la discretizzazione; nella direzione radiale, non essendo stato implementato un modello di risoluzione del campo termofluidodinamica basato sulle Navier Stokes, si conoscono le grandezze solo nei solidi e nella mezzera dei flussi.

- I fenomeni che avvengono all'interno della SOFC sono strettamente legati all'evoluzione delle tre reazioni di reforming e della reazione elettrochimica. Il primo processo è estremamente rapido come conferma il relativo diagramma che mostra palesemente come già dalla metà del tubo SOFC il metano è stato completamente consumato e le reazioni di reforming sono andate all'equilibrio. Il Processo elettrochimico è invece governato dall'intensità di corrente la quale, a sua volta, dipende dalla tensione operativa di cella e dalle sovratensioni.
- Nella prima parte del tubo SOFC l'energia termica prodotta dalla reazione elettrochimica è utilizzata prevalentemente per sostenere il processo di reforming; nella seconda parte, invece essa è utilizzata per aumentare le temperature dei fluidi.
- L'andamento del diagramma delle densità di corrente è dovuto all'incrementarsi delle sovratensioni causate principalmente dalla riduzione della pressione parziale dell'idrogeno all'aumentare del grado di reazione della reazione elettrochimica.
- L'andamento della potenza termica generata ha un andamento non monotono a causa dell'andamento decrescente delle densità di corrente.
- La cella risulta avere un coefficiente di utilizzazione del combustibile pari a 84,3% in pieno accordo con le richieste progettuali.
- Le perdite di carico sono estremamente ridotte, come era nelle aspettative in virtù del fatto che tutte le sostanze si trovano nello stato gassoso.

Di seguito vengono proposte alcune analisi di sensibilità ottenute facendo varire alcuni dei parametri fissati in precedenza. Per ognuno di questi casi sono riportate

le tabelle con i valori in ingresso dei parametri, nonché i grafici delle grandezze con variazioni significative rispetto al caso base.

variabile	UM	valore
Tensione di cella	V	0,65
spessore anodo	cm	0,01
spessore catodo	cm	0,22
spessore elettrolita	cm	0,004
spessore interconnessioni	cm	0,0085
Lunghezza cella	m	1,5
Fattore interconnessioni	/	0,097
numero slices	/	80
pressione ingresso fuel	bar	5
pressione ingresso aria	bar	5
ρ_b	kg/m ³	0,55
temperatura ingresso fuel	°C	980
temperatura ingresso aria	°C	900
Diametro cella	cm	1,56
Diametro tubo iniezione	cm	1,20

Tabella 4.18- modello 1-D SOFC (sensibilità I)

	portate molar(kmol/s)						
	H ₂ O	CO	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
aria	0	0	0	9,24E-06	3,48E-05	0	0
combustibile	4,29E-07	8,61E-08	3,90E-07	0,00E+00	9,52E-08	3,45E-07	1,66E-07

Tabella 4.19-Portate molar in ingresso (sensibilità I)

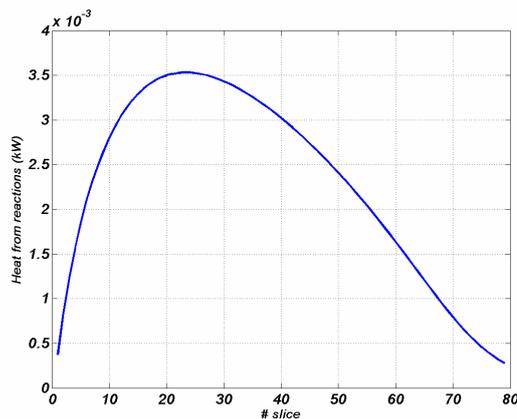


Figura 4.194-Potenza generata (Sens.I)

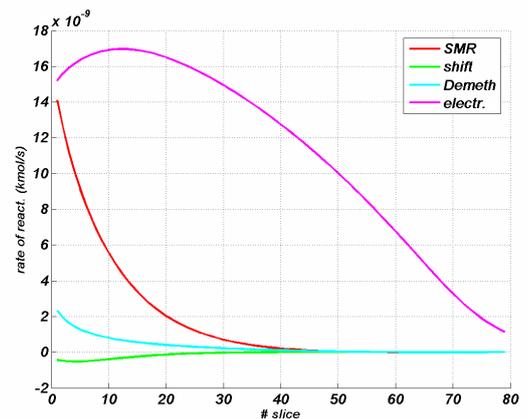


Figura 4.195-grad di reazione (Sens.I)

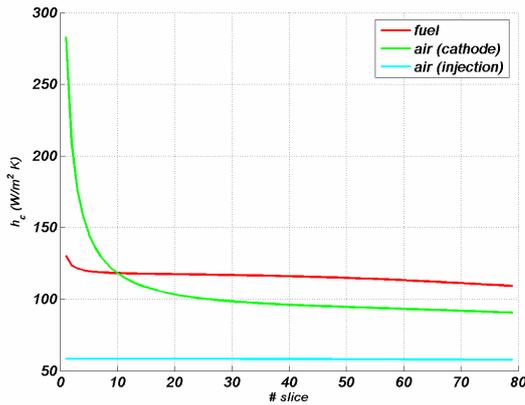


Figura 4.196-coefficienti di scambio convettivo (Sens.I)

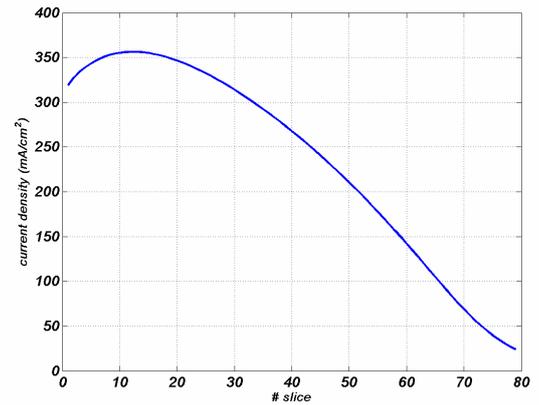


Figura 4.197-densità di corrente (Sens.I)

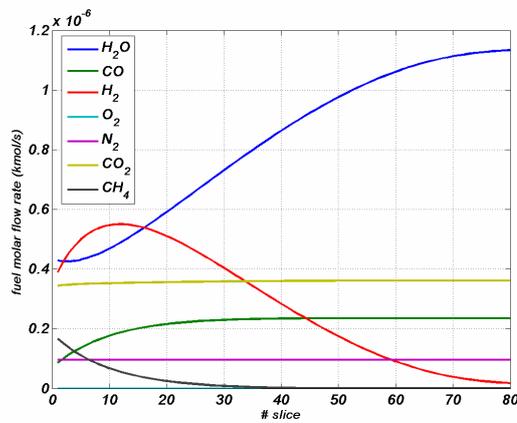


Figura 4.198-composizione fuel (Sens.I)

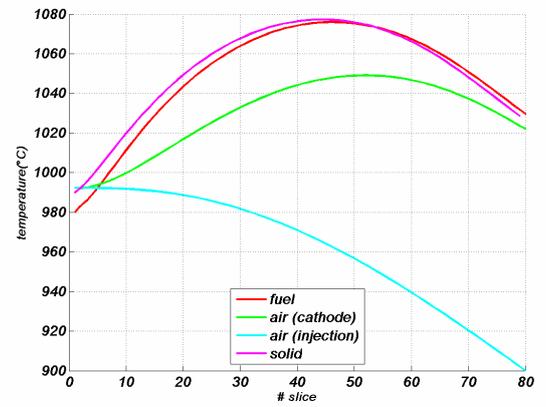


Figura 4.199-Gradi di reazione (sens.I)

Dall'analisi delle precedenti figure si nota che:

- Riducendo le temperature in ingresso di aria e combustibile non varia la forma del profilo di temperature nella SOFC ma, come ovvio, si riduce elusivamente il valore in uscita.
- Le minori temperature influenzano molto debolmente le reazioni elettrochimiche e di reforming che hanno andamenti pressoché identici rispetto al caso precedente.
- Il maggior numero di celle ha portato i tempi di calcolo a circa 10 ore.

Incrementando lievemente la temperatura in ingresso al lato anodico ed aumentando la tensione di cella, a parità di portate molari in ingresso, si ottiene il risultato di seguito descritto:

variabile	UM	valore
Tensione di cella	V	0,67
spessore anodo	cm	0,01
spessore catodo	cm	0,22
spessore elettrolita	cm	0,004
spessore interconnessioni	cm	0,0085
Lunghezza cella	m	1,5
Fattore interconnessioni	/	0,097
numero slices	/	140
pressione ingresso fuel	bar	5
pressione ingresso aria	bar	5
ρ_b	kg/m ³	0,55
temperatura ingresso fuel	°C	990
temperatura ingresso aria	°C	900
Diametro cella	cm	1,56
Diametro tubo iniezione	cm	1,20

Tabella 4.20-Simulazione I-D SOFC (sensibilità II)

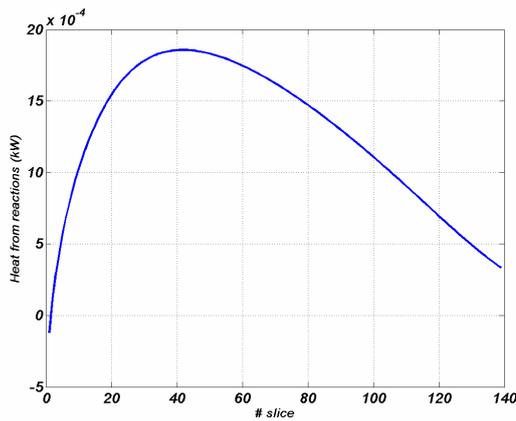


Figura 4.200-potenza generata (Sens. II)

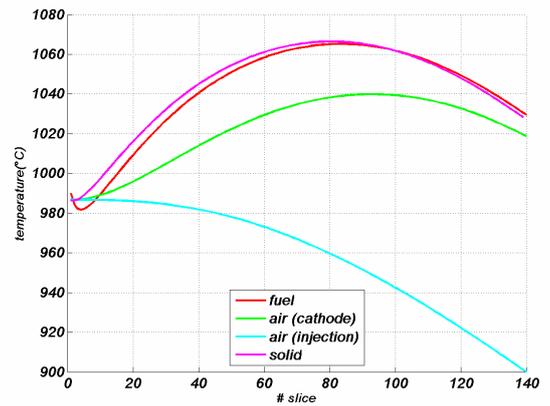


Figura 4.201- temperature (Sens. II)

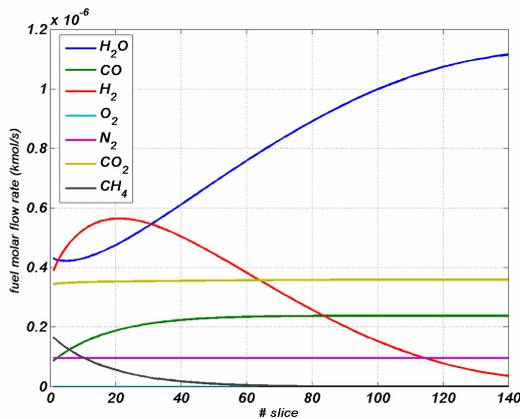


Figura 4.202- composizione fuel (Sens. II)

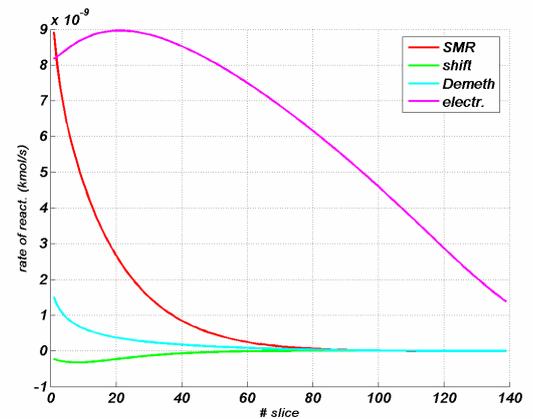


Figura 4.203-gradi di reazione (Sens. II)

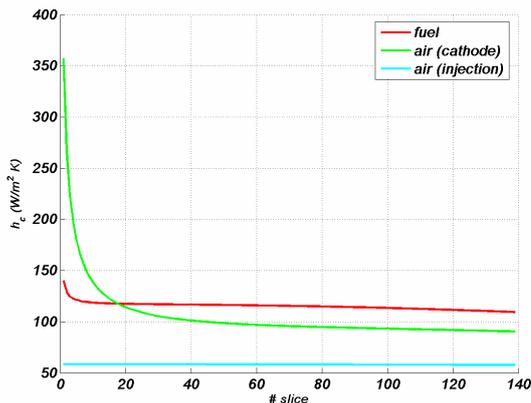


Figura 4.204-Coefficienti di scambio convettivo (Sens. II)

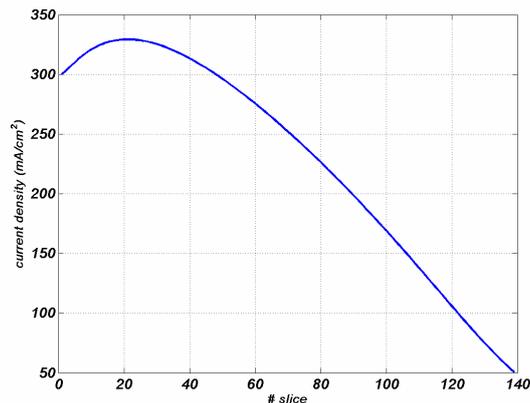


Figura 4.205-densità di corrente (Sens. II)

In questo caso, grazie all'elevatissimo numero di slices utilizzate, si riescono a ottenere andamenti molto dettagliati delle temperature, riuscendo peraltro ad apprezzare anche i piccolissimi gradienti che si verificano all'ingresso combustibile. In questa zona, il processo di reforming domina su quello elettrochimico al punto che la potenza termica generata globalmente sia negativa, determinando una decrescita del profilo di temperatura del fuel. Al progredire della reazione ovviamente il processo si inverte e la temperatura riprende a salire. Tutto ciò è determinato dalla maggiore tensione di cella che comporta una minore densità di corrente e quindi un minor grado di reazione del processo elettrochimico. Infatti, in questo caso il fattore di utilizzazione del combustibile scende all'82,0 %.

Riportiamo infine un ultimo caso in cui si sono variati numerosi parametri contemporaneamente, fra cui pressione, composizione del combustibile e temperature in ingresso al fine di ottenere un valore di temperatura della cella prossimo a quello dichiarato da Siemens (1000 °C).

	portate molarikmol/s						
	H ₂ O	CO	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
aria	0	0	0	9,24E-06	3,48E-05	0	0
combustibile	4,05E-07	1,68E-07	5,04E-07	0	9,82E-09	2,77E-07	1,48E-07

Tabella 4.2 I-Portate molarikmol/s in ingresso SOFC I_D (Sens. III)

variabile	UM	valore
Tensione di cella	V	0,65
spessore anodo	cm	0,01
spessore catodo	cm	0,22
spessore elettrolita	cm	0,004
spessore interconnessioni	cm	0,0085
Lunghezza cella	m	1,5
Fattore interconnessioni	/	0,097
numero slices	/	120
pressione ingresso fuel	bar	3
pressione ingresso aria	bar	3
ρ_b	kg/m ³	0,60
temperatura ingresso fuel	°C	921
temperatura ingresso aria	°C	860
Diametro cella	cm	1,56
Diametro tubo iniezione	cm	1,20

Tabella 4.22-simulazione 1-d della SOFC (sensibilità III)

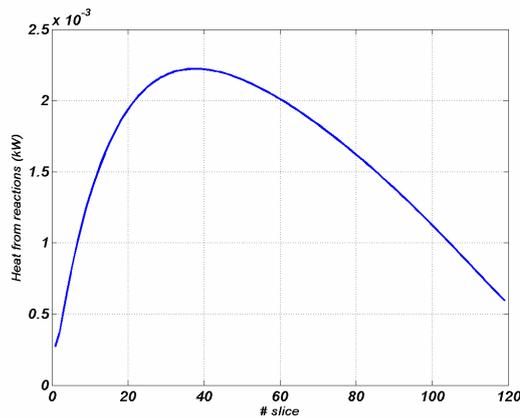


Figura 4.206-potenza generata (Sens III)

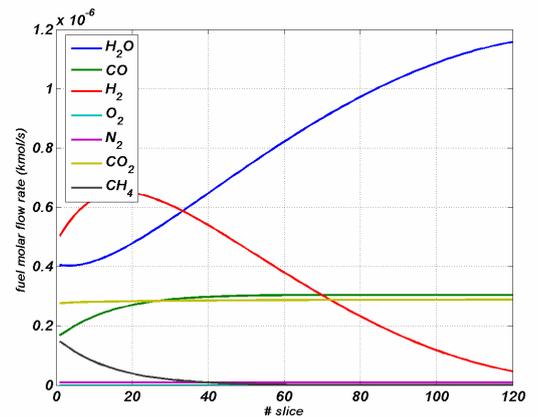


Figura 4.207-composizione fuel (Sens III)

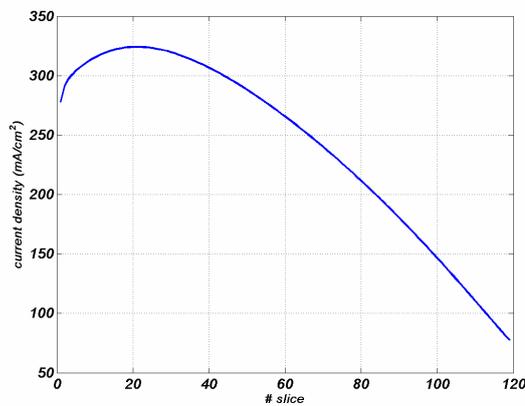


Figura 4.208-densità di corrente (Sens III)

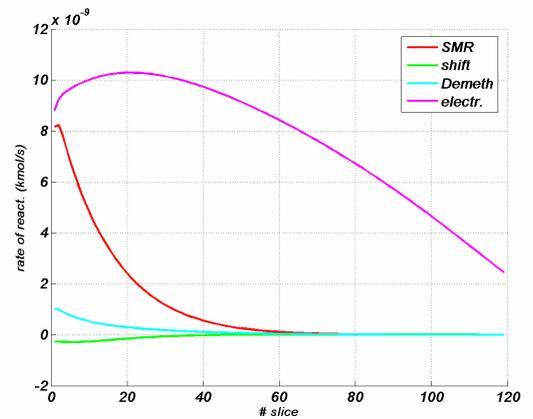


Figura 4.209-gradì di reazione (Sens III)

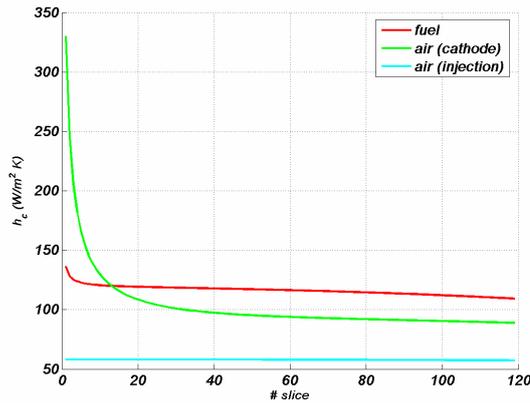


Figura 4.21 O-coefficienti di scambio convettivo (Sens IV)

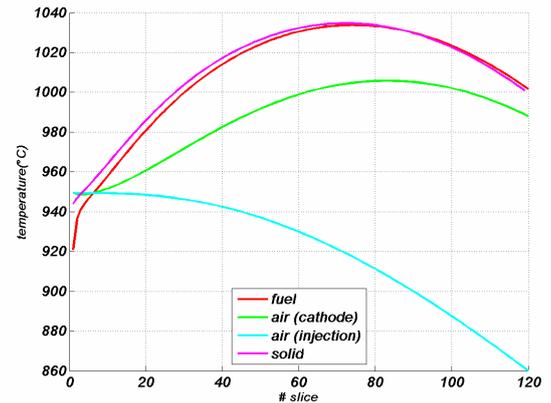


Figura 4.22 I-temperature (Sens IV)

4.6. SCAMBIATORI DI CALORE

L'impianto ibrido SOFC-GT basa il proprio funzionamento anche su un certo numero di componenti tradizionali che costituiscono il cosiddetto BOP (*"Balance of the Plant"*), ovvero l'insieme dei componenti che consentono alla SOFC di funzionare nelle condizioni di pressione e temperatura di progetto. Tra questi gli scambiatori di calore hanno un ruolo di primaria importanza per il controllo della temperatura dei flussi in ingresso alla SOFC e per il recupero termico in cogenerazione.

In questo studio si è assunto che tutti gli scambiatori siano del tipo a piastre alettate. Questa tipologia di scambiatori, infatti, consente di ottenere elevate potenze termiche scambiate con ingombri estremamente ridotti. Ovviamente, di contro presentano un costo di investimento lievemente superiore rispetto alle altre tipologie di scambiatore di calore.

In generale non è comunque possibile affermare con certezza che gli scambiatori di calore a piastre alettate costituiscano la scelta migliore per l'impianto in esame. Sarebbe necessario testare l'impianto con altre tipologie di scambiatori di calore e valutarne le corrispondenti prestazioni energetiche ed economiche; in altre parole sarebbe necessario introdurre all'interno della procedura di ottimizzazione un'ulteriore variabile di tipo logico, legata alla tipologia di scambiatore utilizzato. Tuttavia, un tale approccio comporterebbe anche lo sviluppo di appositi modelli per

ogni valore della suddetta variabile logica. Pertanto, in questo studio si è semplicemente assunto di utilizzare scambiatore a piastre in quanto, dal punto di vista qualitativo, garantiscono il miglior compromesso fra prestazioni, costi ed ingombri dell'impianto.

Bisogna infine ricordare che lo scambio termico che avviene fra l'aria in ingresso nella SOFC, nel tubo di iniezione, ed il fluido in fase di combustione, è stato schematizzato come uno scambio di energia termica in uno scambiatore controcorrente del tipo tubo in tubo. Di seguito pertanto verranno sintetizzati i modelli di simulazione utilizzati per le due tipologie di scambiatore presenti nell'impianto: a piastre alettate e tubo in tubo controcorrente. I modelli di seguito riportati, del tipo 0-dimensionale, sono in grado di calcolare pressioni e temperature in uscita, sia del fluido caldo che freddo, note pressioni, temperature, composizioni chimiche e composizioni molarie in ingresso.

4.6.1. SCAMBIATORI TUBO IN TUBO CONTROCORRENTE

Lo scambio di energia termica, nonché il calcolo delle perdite di carico, dello scambiatore tubo in tubo controcorrente, è stato implementato mediante una tecnica iterativa del ben noto metodo ϵ -NTU.

Le grandezze in ingresso, note, al codice di calcolo sono descritte nella seguente tabella:

simbolo	UM	descrizione
$t_{h,i}$	°C	Temperatura in ingresso del fluido caldo
$t_{c,i}$	°C	Temperatura in ingresso del fluido freddo
$P_{h,i}$	bar	Pressione in ingresso del fluido caldo
$P_{c,i}$	bar	Pressione in ingresso del fluido freddo
$\dot{n}_{h,t}^g$	kmol/s	Portata molare in ingresso del fluido caldo
$\dot{n}_{c,t}^g$	kmol/s	Portata molare in ingresso del fluido freddo
D_e	m	Diametro del tubo esterno
D_i	m	Diametro del tubo interno
n_t	/	Numero tubi
L_t	m	Lunghezza tubi

Tabella 4.23-Grandezze input nel modello dello scambiatore controcorrente tubo in tubo

Il metodo ϵ -NTU non può essere applicato nella sua formulazione standard in quanto esso si basa sulle ipotesi di calori specifici e coefficienti di scambio termico costanti, trascurandone la dipendenza dalla temperatura. Pertanto il metodo ϵ -NTU è stato adattato per tenere in conto anche della variazione con la temperatura di tali grandezze, utilizzando la procedura di seguito descritta basata su valori medi dei calori specifici e dei coefficienti di scambio termico.

La procedura iterativa di calcolo può essere sintetizzata come segue:

- assumendo che tutti i tubi dello scambiatore si comportino in maniera identica, è possibile studiare un unico tubo, per il quale è possibile ricalcolare tutte le grandezze come segue:

$$\begin{aligned} \dot{n}_h &= \frac{\dot{n}_{h,t}}{n_t} & x_h &= \frac{\dot{n}_h}{\dot{a} \dot{n}_h} & m_h &= \dot{a} \dot{n}_h \times M_h \\ \dot{n}_c &= \frac{\dot{n}_{c,t}}{n_t} & x_c &= \frac{\dot{n}_c}{\dot{a} \dot{n}_c} & m_c &= \dot{a} \dot{n}_c \times M_c \end{aligned} \quad (4.275)$$

- Si fissano valori di tentativo per le temperature e le pressioni di uscita del fluido caldo e del fluido freddo, rispettivamente $t_{h,o}$, $t_{c,o}$, $p_{h,o}$, $p_{c,o}$. È quindi possibile calcolare i valori medi dei calori specifici, viscosità, densità, conducibilità e velocità sia del fluido caldo che di quello freddo:

$$\begin{aligned} c_{pm} &= \frac{c_p(t_i, \bar{b}) + c_p(t_o, \bar{b})}{2} & m_m &= \frac{\dot{m}(t_i, \bar{b}) + \dot{m}(t_o, \bar{b})}{2} & r_m &= \frac{r(t_i, \bar{b}, p_i) + r(t_o, \bar{b}, p_o)}{2} \\ k_m &= \frac{k(t_i, \bar{b}) + k(t_o, \bar{b})}{2} & w_m &= \frac{\dot{m}}{r_m A_{cr}} & Re_m &= \frac{r_m w_m D}{m_m} \\ Pr_m &= \frac{m_m c_{pm}}{k_m} & Nu_m &= Nu_m(Pr_m, Re_m) & f_{a,m} &= f_{a,m} \left(\frac{Pr_m}{Re_m}, \frac{e}{D} \right) \end{aligned} \quad (4.276)$$

- Le correlazioni utilizzate per il calcolo di Nusselt e del fattore di attrito sono le stesse relative al caso del pre-reformer. Le equazioni (4.276) consentono di valutare i coefficienti di scambio termico convettivo e le pressioni in uscita, sia lato caldo che freddo:

$$h_m = \frac{Nu_m k_m}{D_m} \quad (4.277)$$

$$p_o = p_i - \frac{r_m f_{a,m} L_t w_m^2}{2D} 10^{-5} \quad (4.278)$$

- Nell'ipotesi che lo spessore del tubo sia molto minore rispetto al suo diametro è possibile calcolare il coefficiente di scambio termico globale utilizzando l'equazione (4.279); in alternativa è possibile utilizzare la

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_{m,h}} + \frac{1}{h_{m,c}} + \frac{s_{tubo}}{k_{tubo}}} \quad (4.279)$$

$$UA = \frac{1}{\frac{1}{pD_i L_t h_{m,h}} + \frac{1}{pD_i L_t h_{m,c}} + \frac{\ln \frac{D_e}{D_i}}{2k_{tubo} p L_t}} \quad (4.280)$$

- A questo punto, fissate le caratteristiche geometriche dello scambiatore di calore, è possibile applicare la procedura standard del metodo ϵ -NTU per ricalcolare pressioni e temperature in uscita:

$$\dot{C}_h^g = \dot{m}_h c_{pm,h} \quad (4.281)$$

$$\dot{C}_c^g = \dot{m}_c c_{pm,c} \quad (4.282)$$

$$\dot{C}_{\max}^g = \max(\dot{C}_c^g, \dot{C}_h^g) \quad (4.283)$$

$$\dot{C}_{\min}^g = \min(\dot{C}_c^g, \dot{C}_h^g) \quad (4.284)$$

$$NTU = \frac{UA}{\dot{C}_{\min}^g} \quad (4.285)$$

$$w = \frac{\dot{C}_{\min}^g}{\dot{C}_{\max}^g} \quad (4.286)$$

$$e = \frac{[1 - \exp(-NTU + NTUw)]}{1 - w \exp(-NTU + NTUw)} \quad (4.287)$$

$$\dot{Q}^g = e \dot{C}_{\min}^g (t_{h,i} - t_{c,i}) \quad (4.288)$$

$$t_{h,o} = t_{h,i} - \frac{\dot{Q}^g}{\dot{C}_h^g} \quad (4.289)$$

$$t_{c,o} = t_{c,i} + \frac{\dot{Q}^g}{\dot{C}_c^g} \quad (4.290)$$

- I valori di temperatura e pressione in uscita così calcolati ($t_{h,o}$, $t_{c,o}$, $p_{h,o}$, $p_{c,o}$) saranno quindi confrontati con i valori di tentativo precedentemente fissati:

se lo scarto fra valori calcolati e quelli di tentativo è maggiore dell'errore fissato allora i nuovi valori calcolati saranno utilizzati come valori di tentativo per l'iterazione successiva (Figura 4.212); nel caso in cui la condizione fosse verificata, il codice termina le iterazioni restituendo i valori di temperatura e pressione richiesti.

Noti tali valori, è possibile scrivere per il componente i bilanci di entropia ed exergia per calcolare grandezze di interesse quali exergia distrutta, entropia generata o rendimento exergetico.

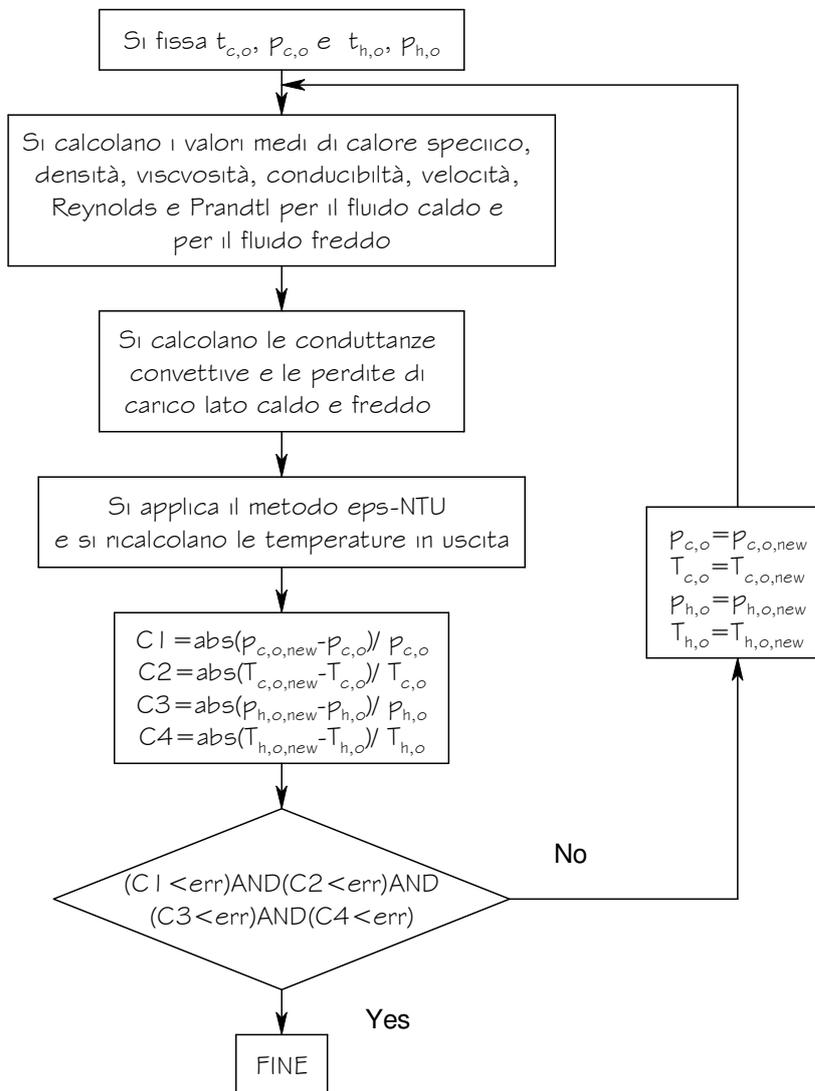


Figura 4.212-Flow chart del modello di simulazione dello scambiatore controcorrente

4.6.2. SCAMBIATORI A PIASTRE

Una delle principali caratteristiche degli scambiatori cosiddetti “compatti” è l’elevata area di scambio per unità di volume dello scambiatore stesso. Questi, possono essere del tipo a piastre alettate oppure a tubi alettati; in questo studio vengono utilizzati scambiatori compatti a piastre alettate, largamente diffusi nel caso in cui entrambi i fluidi siano allo stato gassoso. La termofluidodinamica di questa tipologia di scambiatori di calore è estremamente complessa a causa del moto dei fluidi attraverso i canali di cui lo scambiatore è composto. Pertanto, in letteratura sono disponibili pochissimi modelli che siano in grado di prevedere in maniera affidabile le prestazioni di un siffatto componente.

Di seguito verrà descritta la procedura di calcolo utilizzata in questo lavoro, basata sugli studi di Kays e London (1998) e di Munoz e von Spakovsky (1999).

Lo schema di principio dello scambiatore di calore è riportato in Figura 4.213; i dati in ingresso al codice di simulazione, di tipo sia termodinamico che geometrico, sono riportati in Tabella 4.24.

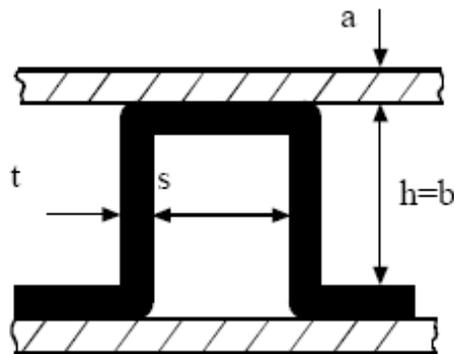


Figura 4.213-Schema dello scambiatore a piastre alettate

simbolo	UM	descrizione
$t_{h,i}$	°C	Temperatura in ingresso del fluido caldo
$t_{c,i}$	°C	Temperatura in ingresso del fluido freddo
$P_{h,i}$	bar	Pressione in ingresso del fluido caldo
$P_{c,i}$	bar	Pressione in ingresso del fluido freddo
$\dot{n}_{h,t}$	kmol/s	Portata molare in ingresso del fluido caldo
$\dot{n}_{c,t}$	kmol/s	Portata molare in ingresso del fluido freddo
a	m	Spessore della piastra
b_h	m	Distanza fra le piastre, lato caldo
b_c	m	Distanza fra le piastre, lato freddo
n_p	/	Numero piatti
t_f	m	Spessore aletta
L_h	m	Lunghezza piastra, lato caldo
L_c	m	Lunghezza piastra, lato freddo
b	m ² /m ³	Area di scambio/volume fra i piatti
s_h	m	Distanza fra le alette, lato caldo
s_c	m	Distanza fra le alette, lato freddo
k_w	W/mk	Conducibilità termica della piastra
k_f	W/mk	Conducibilità termica dell'aletta

Tabella 4.24-Parametri in ingresso nel codice di simulazione dello scambiatore a piastre alettate

Con le grandezze riportate nella precedente tabella è possibile definire il modello geometrico dello scambiatore di calore:

Area totale delle piastre:

$$A_w = 2(n_p + 1)L_cL_h \quad (4.291)$$

Resistenza termica della piastra:

$$R_w = \frac{a}{k_w A_w} \quad (4.292)$$

Altezza dello scambiatore:

$$H = b_h + 2a + n_p (b_h + b_c + 2a) \quad (4.293)$$

Lunghezza delle alette lato caldo:

$$l_{f,h} = \frac{b_h}{2} - t_f \quad (4.294)$$

Lunghezza delle alette lato freddo:

$$l_{f,c} = \frac{b_c}{2} - t_f \quad (4.295)$$

Volume di scambio, lato caldo:

$$V_h = L_c L_h b_h (n_p + 1) \quad (4.296)$$

Volume di scambio, lato freddo:

$$V_c = L_c L_h b_c n_p \quad (4.297)$$

Area di scambio termico, lato caldo

$$A_h = bV_h \quad (4.298)$$

Area di scambio termico, lato freddo:

$$A_c = bV_c \quad (4.299)$$

Diametro idraulico, lato caldo:

$$D_h = \frac{2s_h l_{f,h} b_h}{s_h l_{f,h} + b_h l_{f,h} + t_f b_h} \quad (4.300)$$

Diametro idraulico, lato freddo:

$$D_c = \frac{2s_c l_{f,c} b_c}{s_c l_{f,c} + b_c l_{f,c} + t_f b_c} \quad (4.301)$$

Area minima di flusso, lato caldo:

$$A_{0,h} = D_h A_h \quad (4.302)$$

Area minima di flusso, lato caldo:

$$A_{0,h} = D_h A_h \quad (4.303)$$

Area frontale, lato caldo:

$$A_{fr,h} = L_h H \quad (4.304)$$

Area frontale, lato freddo:

$$A_{fr,c} = L_c H \quad (4.305)$$

Frazione area di scambio alettata, lato caldo:

$$J_h = \frac{s_h + b_h}{2s_h + b_h} \quad (4.306)$$

Frazione di area di scambio alettata, lato freddo:

$$J_c = \frac{s_c + b_c}{2s_c + b_c} \quad (4.307)$$

Noti tutti i parametri geometrici, è possibile procedere iterativamente al calcolo delle temperatura e pressioni di uscita. In maniera analoga a quanto fatto per l'altra tipologia di scambiatore di calore, si fissano le temperature e le pressioni di uscita

di tentativo; si applica la procedura di seguito riportata per il calcolo delle nuove temperature pressioni di uscita e si itera il procedimento finché esso non raggiunge la convergenza.

Formalizzando quanto precedentemente esposto, sia per il fluido caldo che per quello freddo:

$$\begin{aligned}
 c_{pm} &= \frac{c_p(t_i, \bar{b}) + c_p(t_o, \bar{b})}{2} & m_m &= \frac{\dot{m}(t_i, \bar{b}) + \dot{m}(t_o, \bar{b})}{2} & k_m &= \frac{k(t_i, \bar{b}) + k(t_o, \bar{b})}{2} \\
 Pr_m &= \frac{m_m c_{pm}}{k_m} & G_m &= \frac{\dot{m}}{A_0} & Re_m &= \frac{G_m D}{m_m}
 \end{aligned} \quad (4.308)$$

Definiti i coefficienti:

$$\begin{aligned}
 a_h &= \frac{s_h}{b_h} & d_h &= \frac{t_f}{l_{f,h}} & g_h &= \frac{t_f}{s_h} \\
 a_c &= \frac{s_c}{b_c} & d_c &= \frac{t_f}{l_{f,c}} & g_c &= \frac{t_f}{s_c}
 \end{aligned} \quad (4.309)$$

Il coefficiente di Colburn ed il fattore di attrito si trovano mediante le seguenti relazioni, sia al lato caldo che a quello freddo:

se $Re < 2300$

$$f_a = 9.6243 Re^{-0.7422} a^{-0.1856} d^{-0.3053} g^{-0.2659}$$

$$j = 0.6522 Re^{-0.5403} a^{-0.1541} d^{-0.1499} g^{-0.0678}$$

se $Re > 2300$

$$f_a = 1.8699 Re^{-0.29932} a^{-0.0936} d^{-0.6820} g^{-0.2423}$$

$$j = 0.2435 Re^{-0.4063} a^{-0.1037} d^{-0.1955} g^{-0.1733}$$

$$h = j G c_p Pr^{-\frac{2}{3}}$$

(4.310)

Infine il calcolo del coefficiente di scambio termico si effettua come segue:

$$G = \frac{2h}{k_f t_f}$$

$$h_f = \frac{\tanh(Gl_f)}{Gl_f}$$

$$h_o = 1 - (1 - h_f)J$$

$$UA = \frac{1}{\frac{1}{h_{o,h} A_h h_h} + \frac{1}{h_{o,c} A_c h_c} + R_w}$$

(4.311)

Noto il coefficiente di scambio termico, è possibile calcolare NTU e quindi l'efficienza mediante la seguente relazione:

$$e = 1 - \exp\left(-\frac{A}{w} NTU\right) \exp\left(-w NTU^{0.78} - 1\right) \quad (4.312)$$

In maniera del tutto simile al caso precedente, il valore di efficienza consente di calcolare le temperature in uscita. Tali valori, unitamente a quelli di pressione, andranno confrontati con quelli di tentativo per verificare la convergenza della procedura (Figura 4.214). Note le temperature in uscita è possibile applicare il modello delle perdite di carico per il calcolo delle pressioni in uscita. Anche in questo caso la procedura deve essere implementata iterativamente: si fissano valori di tentativo delle pressioni in uscita, in base a questi valori si calcolano le densità medie (r_m) del fluido caldo e di quello freddo, per poi ricalcolare le pressioni in uscita mediante la seguente relazione:

$$p_o = p_i - \frac{G^2}{2r_i} + \frac{A_0}{A_{fr}} \frac{\dot{Q}^2}{r_o} + 2 \frac{r_i}{r_o} \frac{\dot{Q}}{\phi} + f_a \frac{A}{A_0} \frac{r_i}{r_m} - 1 - \frac{A_0}{A_{fr}} \frac{\dot{Q}^2}{\phi^2 r_o} 10^{-5} \quad (4.313)$$

La procedura viene quindi iterata secondo lo schema riportato in Figura 4.214.

Ovviamente, anche in questo caso, una volta note temperature e pressioni in uscita è possibile scrivere bilanci di energia, entropia ed exergia per determinare flussi termici, entropia generata, exergia distrutta e rendimento exergetico.

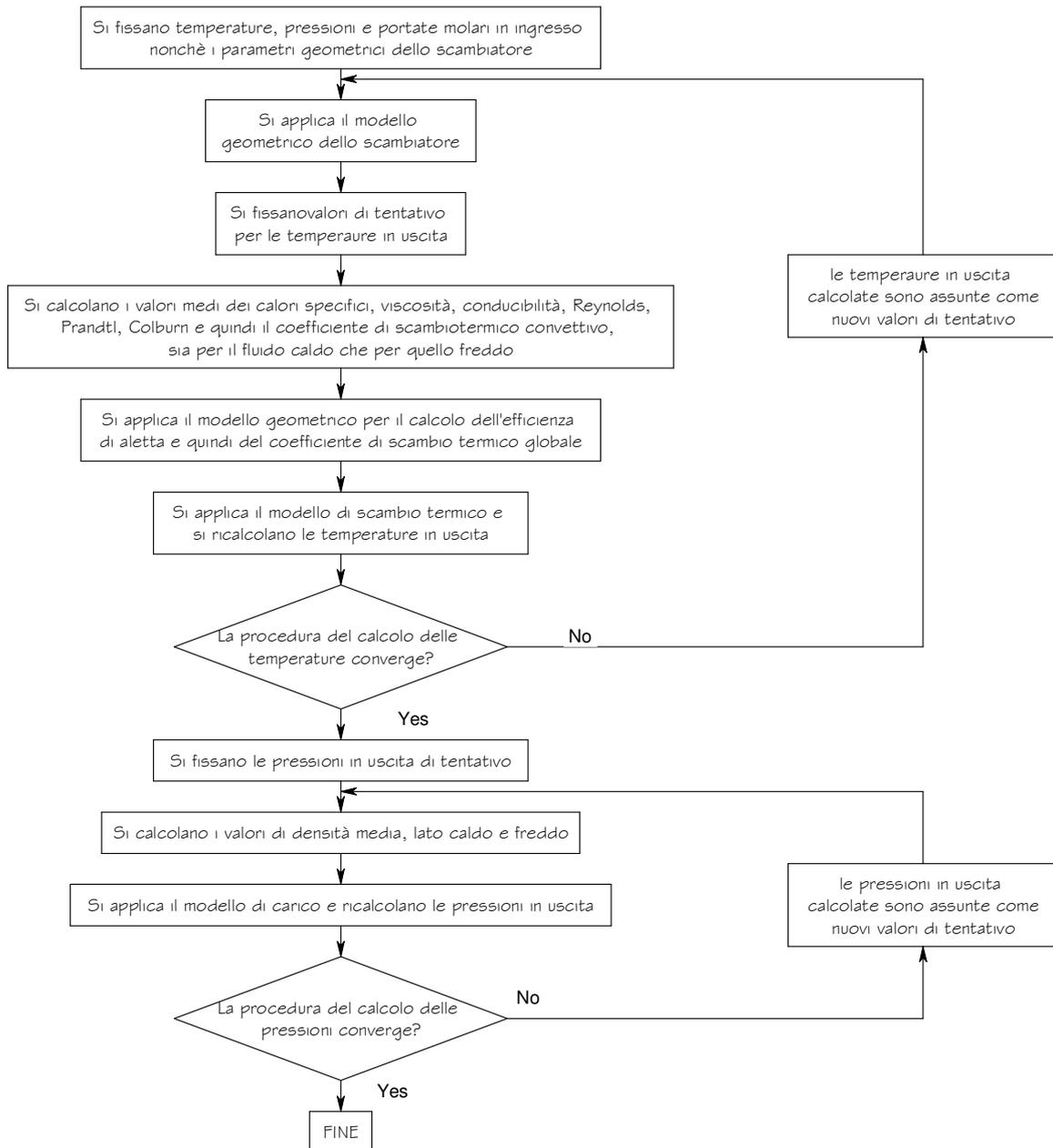


Figura 4.2 | 4- Flow chart del modello di calcolo dello scambiatore a piastre alettate

4.7. COMBUSTORE CATALITICO

Nel modello di impianto ibrido SOFC-GT in esame il combustore ha un ruolo estremamente importante in quanto consente di convertire in energia termica i combustibili non reagiti in uscita dalla cella. Il suo principio di funzionamento è estremamente semplice: esso è posizionato in corrispondenza della parte superiore dello stack, all'uscita anodo e catodo (Figura 4.7). Qui l'ossigeno non reagito al

lato catodico incontra CO , H_2 e CH_4 contenuti nel flusso anodico per reagire mediante combustione catalitica senza fiamma.

Il combustore catalitico viene simulato mediante semplici bilanci di energia, massa e moli, basandosi sulle seguenti reazioni di combustione:



Le considerazioni fatte in precedenza circa le costanti di reazione (cfr 4.5.2.1) consente di assumere che le reazioni di combustione siano all'equilibrio e che avvengano anche in maniera completa. Ovvero, detti x_1 , x_2 e x_3 i tre gradi di reazioni, le portate molari sono calcolabili mediante le seguenti equazioni:

$$\begin{aligned} n_{\text{CH}_{4,i+1}} &= n_{\text{CH}_{4,i}} - x_1 = 0 \\ n_{\text{CO}_{i+1}} &= n_{\text{CO}_i} - x_2 = 0 \\ n_{\text{H}_{2,i+1}} &= n_{\text{H}_{2,i}} - x_2 = 0 \\ n_{\text{O}_{2,i+1}} &= n_{\text{O}_{2,i}} - 2x_1 - \frac{1}{2}(x_3 + x_2) \\ n_{\text{N}_{2,i+1}} &= n_{\text{N}_{2,i}} \\ n_{\text{CO}_{2,i+1}} &= n_{\text{CO}_{2,i}} + x_2 \\ n_{\text{H}_2\text{O}} &= n_{\text{H}_2\text{O}_i} + x_1 + x_3 \end{aligned} \quad (4.317)$$

Note quindi le composizioni molari in ingresso ed in uscita, nonché le temperature e le pressioni in ingresso, mediante un bilancio di energia è possibile calcolare il flusso entalpico in uscita e quindi anche la temperatura in uscita. Si noti che in condizioni tipiche di esercizio la portata di aria inviata alla cella è molto maggiore rispetto a quella di combustibile: essa infatti, in aggiunta al ruolo di ossidante, ha l'altrettanto importante compito di controllare la temperatura della cella. Se questa fosse alimentata con una portata d'aria strettamente stechiometrica, le temperatura della cella potrebbero raggiungere valori di svariate migliaia di gradi Celsius, ovviamente inaccettabili. Questa circostanza, rende anche confidenti sul fatto che la portata molare di ossigeno in uscita al lato catodico sia molto maggiore rispetto al valore stechiometrico necessario ad ossidare

completamente i combustibili in uscita al lato anodico. Anche questa considerazione avvalorava l'ipotesi che tutte le reazioni avvengano in maniera completa.

Note le temperature in uscita ed in ingresso le pressioni possono essere calcolate applicando il modello di perdite di carico in maniera del tutto simile al caso dello scambiatore di calore in controcorrente. Anche in questo caso è possibile calcolare exergia distrutta, generazione entropica e rendimento exergetico, mediante semplici bilanci di entropia ed exergia. Ovviamente, nel caso del componente in esame, la distruzione exergetica sarà imputabile principalmente alla variazione di exergia chimica dei flussi.

4.8. MIXER

L'impianto ibrido si avvale dell'utilizzo di alcuni mixer, necessari sia per il funzionamento che per la regolazione dell'impianto stesso. I loro principali ruoli sono:

- miscelare il flusso anodico ricircolato con il combustibile, per creare lo SC necessario a far avvenire la reazione di reforming
- controllo di flussi e relativa regolazione, nel caso in cui siano posizionati a valle della valvola di bypass.

La modellazione del mixer viene affrontata mediante semplici bilanci di materia ed energia, ed assumendo che la pressione in uscita sia la minore delle due pressioni ingresso. Si noti che anche nel caso del mixer l'exergia distrutta è imputabile principalmente alle variazioni di exergia chimica, come d'altronde ben noto dalla letteratura.

4.9. TURBOMACCHINE

L'impianto ibrido SOFC-GT basa il proprio funzionamento sull'utilizzo di tre turbomacchine:

- compressore aria
- compressore combustibile
- turbina a gas

Il compressore aria e la turbina a gas sono calettati sullo stesso albero e collegati ad un generatore elettrico. Questi tre componenti avranno quindi la stessa velocità di rotazione. Il compressore combustibile, molto più piccolo, è invece mosso da un motore elettrico, che utilizza una piccola parte dell'energia elettrica prodotta dall'impianto.

La scelta e la progettazione di questi componenti è estremamente complessa in quanto lo stato attuale della tecnologia non offre una turbomacchina progettata ad ad hoc per l'utilizzo in impianti ibridi con cella a combustibile. Pertanto si è proceduto all'analisi delle tecnologie presenti sul mercato, ad una loro selezione ed infine si sono adattate le caratteristiche delle macchine esistenti alle esigenze dell'impianto ibrido. Tutte le turbomacchine utilizzate in questo studio non sono disponibili sul mercato, ma sono derivate mediante scalature di macchine reali; ne deriva quindi che modificando opportunamente le caratteristiche geometriche delle macchine esistenti è possibile progettare turbomacchine aventi mappe caratteristiche corrispondenti a quelle implementate in questo studio.

Le principali caratteristiche richieste ad una turbina a gas oppure ad un compressore aria per una buona integrazione all'interno dell'impianto ibrido sono:

- elevati rendimenti isoentropico
- valori di portata massica compatibili con la taglia dell'impianto;
- valori del rapporto di compressione compatibili con la pressione di progetto richiesta dalla cella;
- valori di temperatura, in ingresso ed in uscita, compatibili con la temperatura di progetto richiesta dalla cella;
- ampio range di funzionamento in termini di portata massica.

Le caratteristiche precedentemente menzionate rendono inapplicabile l'utilizzo di turbomacchine assiali, la cui mappe caratteristiche sono riportate nella Figura 4.215 e nella Figura 4.216. Si ricorda brevemente che la mappa caratteristica è un diagramma in cui su un asse sono riportate le portate massiche, sull'altro asse è riportato il rapporto di compressione (oppure di espansione), e le curve sono

parametrizzate in funzione del numero di giri del rotore; sono inoltre anche rappresentate curve “contour” ad efficienza isoentropica costante.

Un possibile utilizzo delle mappe potrebbe essere il seguente: nota la portata massica ed il numero di giri si calcola il rapporto di compressione ed il rendimento isoentropico.

Nella Figura 4.215 è riportata la mappa di un compressore assiale: sulle ascisse vi sono le portate e sulle ordinate il rapporto di compressione. Le curve a numero di giri costante rappresentano il rapporto fra il numero di giri attuale e quello nominale; la linea di stallo è rappresentata in rosso; le isoentropiche in blu. Anche una rapida lettura di questa mappa mostra che:

- le portate massiche sono molto più elevate rispetto alle usuali richieste di un impianto che abbia una taglia complessiva prossima al MW elettrico;
- per ogni fissato numero di giri; la curva è praticamente verticale, indicando che la turbomacchina è in grado di funzionare unicamente in corrispondenza del valore nominale di portate; variazioni di portata sono ottenibili esclusivamente variando il numero di giri del rotore.

È evidente quindi che una simile macchina, pur presentando elevati valori del rendimento isoentropico, si presterebbe molto male all'integrazione nel ciclo ibrido in esame.

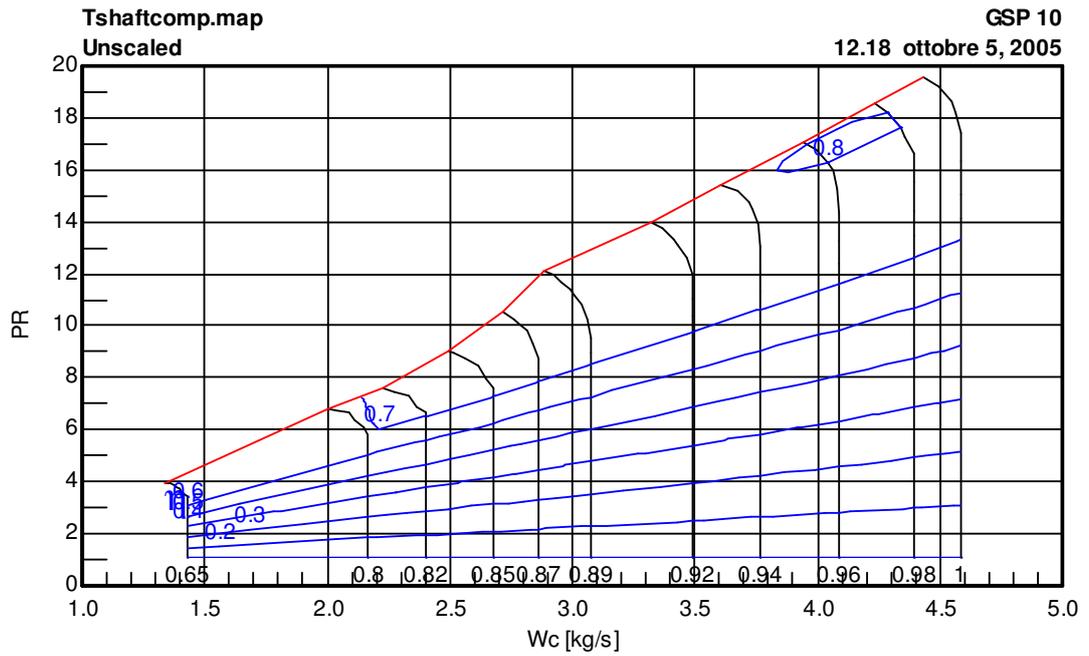


Figura 4.215-Mappa caratteristica di un compressore assiale

In maniera del tutto analoga è possibile ragionare per la turbina assiale che presenta potenze elevatissime e un range estremamente ridotto di funzionamento in termini di portata massica e rapporto di compressione.

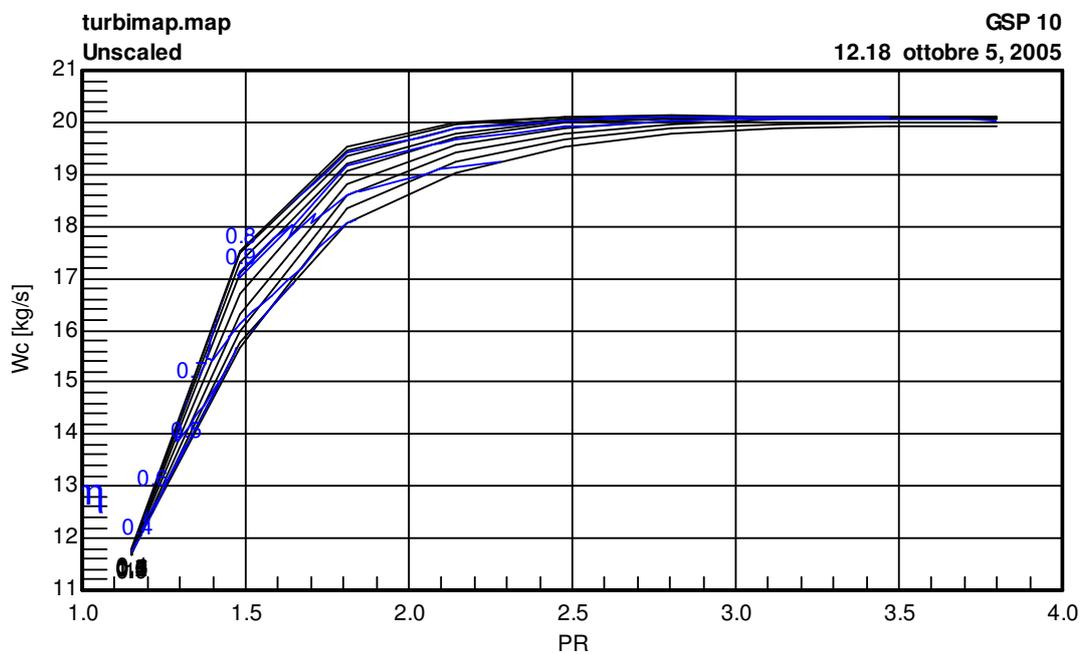


Figura 4.216-Mappa caratteristica di una turbina assiale

Pertanto, le turbomacchine più adatte all'utilizzo in impianti ibridi, dovranno essere ricercate tra le altre tecnologie disponibili sul mercato.

Inoltre, le mappe riportate nelle figure precedenti sono "non corrette" ovvero hanno validità unicamente per i valori di temperatura e pressione in ingresso per le quali sono state plottate. È noto infatti che le prestazioni delle turbomacchine siano funzione delle loro condizioni in ingresso. Per tenere in conto di questa dipendenza, e per evitare di plottare una mappa per ogni condizione in ingresso, si costruisce la cosiddetta mappa corretta, che contiene al proprio interno le informazioni circa le condizioni in ingresso. Tale mappa è costruita riportando sulle ascisse la cosiddetta portata corretta, le ordinate riportano il rapporto di compressione e le curve sono parametrizzate in funzione del numero di giri corretto. In questo modo si ha a disposizione uno strumento in grado di calcolare la prestazione del componente per qualsiasi condizione in ingresso. La portata corretta ed il numero di giri corretto sono fornite dalle seguenti relazioni:

$$m_c^g = \frac{m^g \sqrt{\frac{T_i}{T_{rif}}}}{P_i} \quad (4.318)$$

$$N_c = \frac{N}{\sqrt{\frac{T_i}{T_{rif}}}} \quad (4.319)$$

Si fa infine notare che l'utilizzo di mappe per la simulazione delle turbomacchine consente di incrementare l'affidabilità e l'accuratezza del modello stesso, in quanto riduce in maniera notevole i possibili punti di funzionamento dell'impianto. Potrebbero infatti avvenire alcune delle seguenti eventualità:

- il punto di funzionamento cade al di fuori della mappa;
- la pressione in uscita dalla turbina a gas è negativa;
- il lavoro netto turbina-compressore, calcolati sullo stesso albero è negativo.

Tutte queste soluzioni saranno scartate dal codice di simulazione in quanto fisicamente non accettabili, in pieno accordo con quanto avviene nella realtà. È noto, infatti, quanto sia complesso trovare un punto d'accoppiamento fra

compressore e turbina in un ciclo a gas tradizionale. Tale complessità è qui maggiormente enfatizzata dalla presenza della IRSOFC in luogo della camera di combustione.

4.9.1. COMPRESSORI

I compressori che meglio si adattano alle caratteristiche tecniche richieste dall'impianto sono quelli centrifughi, in virtù della loro elevata flessibilità nell'utilizzo, dei valori di portata massica e rapporto di compressione, nonché della loro efficienza. In realtà l'esigenza più stringente riguarda il compressore aria che ha un peso notevole all'interno del bilancio energetico dell'impianto; il compressore combustibile, dato il ridottissimo valore del rapporto combustibile/aria, richiede una potenza meccanica trascurabile nel bilancio dell'impianto. Tuttavia, per evidenti ragioni di semplicità si adottata la stessa tipologia di compressore anche nel caso del combustibile. L'utilizzo di compressori centrifughi è in perfetto accordo con la tecnologia attuale che vede tali macchine in ruoli dominanti per i range di potenza e pressione tipici dell'impianto in questione.

I compressori sono derivati dalla mappa del "99 DLR Centrifugal Research Compressor" (Ref ASME 95-GT-79), riportata in Figura 4.217.

È evidente che un siffatto compressore non può essere utilizzato tal quale all'interno dell'impianto in quanto i valori di pressione e portata non sono propriamente quelli richiesti dall'impianto stesso. Tuttavia esso presenta tutte le caratteristiche richieste in termini di rendimento isoentropico ed ampiezza dei range di funzionamento. È stato pertanto necessario scalare opportunamente la mappa del compressore per centrarla in corrispondenza dei valori di pressione e portata richiesti. Nella procedura di scalatura, ben nota dalla letteratura, si tiene conto che la velocità di rotazione è proporzionale al diametro mentre la portata massica è proporzionale all'inverso del quadrato del diametro. Ne deriva che la scalatura non consiste in un mero spostamento della mappa nel piano portata corretta, rapporto di compressione; tale dipendenza fa sì che, in seguito alla scalatura, le curve a numero di giri costanti cambiano anche la loro forma.

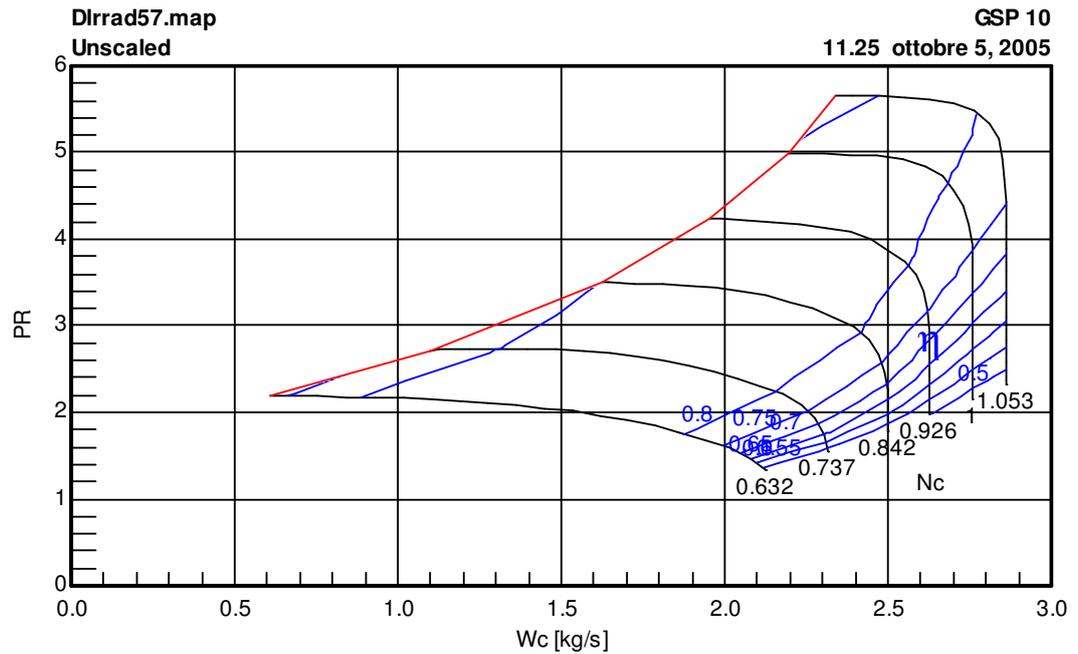


Figura 4.217-Mappa del compressore originario

Per realizzare la procedura di scalatura è stato necessario acquisire la mappa in formato numerico, disponibile nell software GSP, nel formato richiesto dal software di scalatura. Ovvero è stato sviluppato un apposito codice in MATLAB che acquisisce le mappe in formato GSP e le trasforma nel formato richiesto, in modo da poterle opportunamente scalare. Le mappe così ricavate sono conservate in forma digitale in un array 3D ed in un vettore contenente le corrispondenti velocità di rotazione. Il risultato, in condizioni di funzionamento nominale nel caso di compressore aria e compressore combustibile è riportato rispettivamente in Figura 4.218 ed in Figura 4.219:

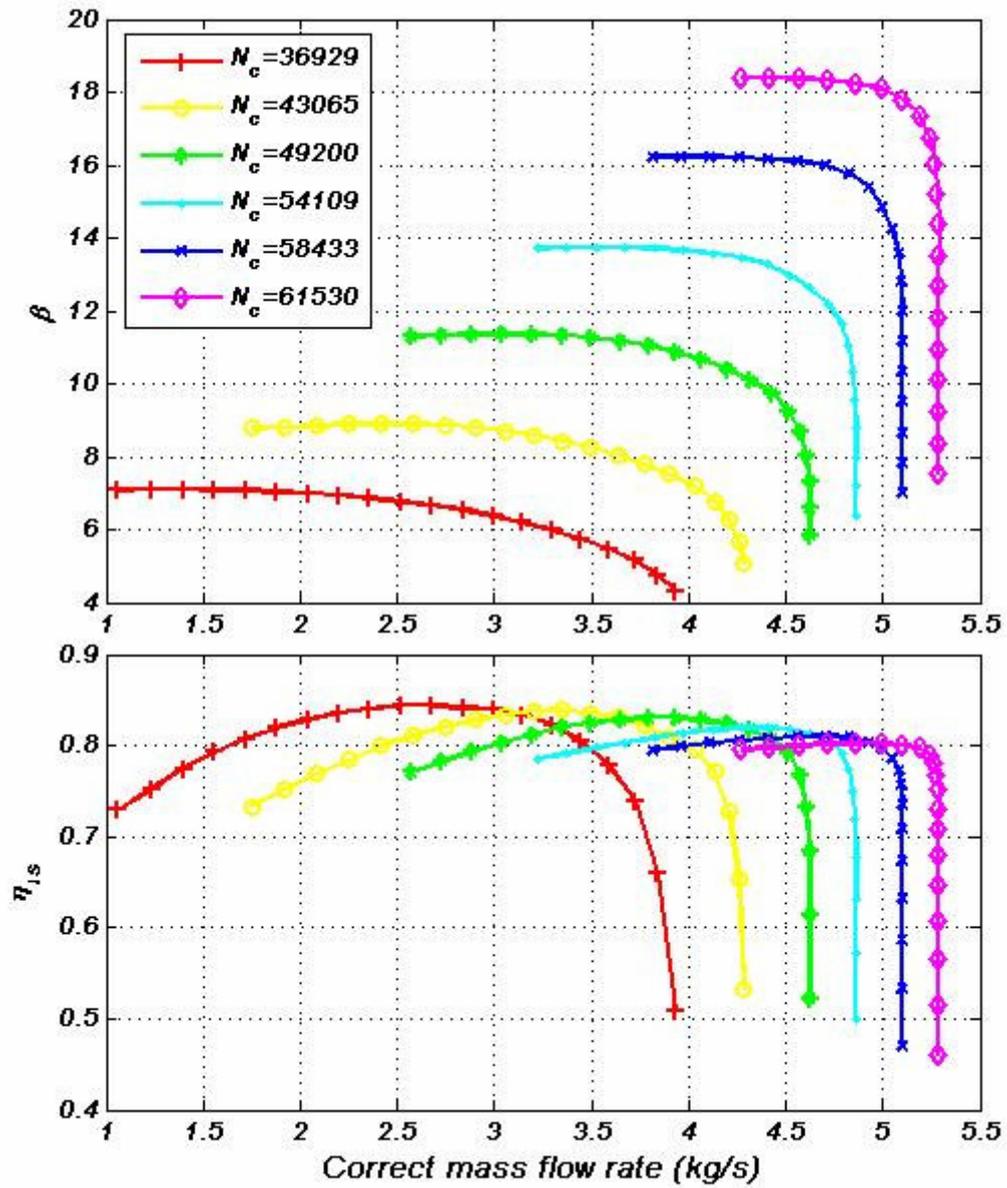


Figura 4.218-Mappa corretta del compressore aria

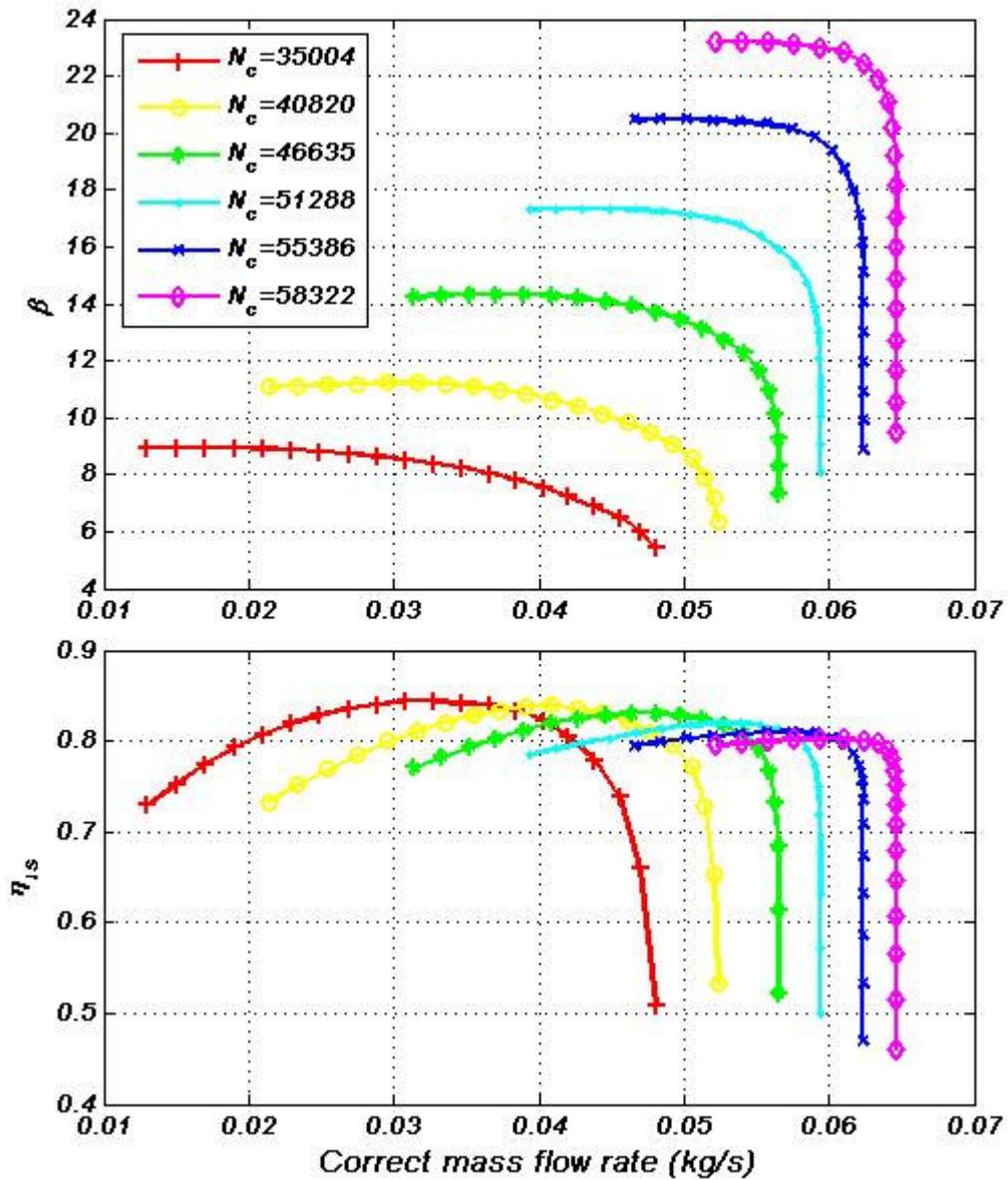


Figura 4.219-Mappa corretta del compressore combustibile

Le figure precedenti non sono altro che la rappresentazione grafica dell'array tridimensionale proveniente dalla summenzionata procedura di acquisizione e scalatura delle mappe. Ovvero:

N_1	N_m
$m_1(N_1)$ $b_1(N_1)$ $h_1(N_1)$	$m_1(N_m)$ $b_1(N_m)$ $h_1(N_m)$
.....
$m_n(N_1)$ $b_n(N_1)$ $h_n(N_1)$	$m_n(N_m)$ $b_n(N_m)$ $h_n(N_m)$

Si noti che nel caso di mera simulazione dell'impianto le summenzionate operazione vanno eseguite una tantum; nel caso invece di ottimizzazione dell'impianto, poiché i fattori di scalatura sono variabili del problema, l'operazione di scalatura deve essere ripetuta ad ogni iterazione dell'algoritmo di ottimizzazione.

Il calcolo delle condizioni in uscita del compressore, nonché dei suoi flussi di energia, entropia e di exergia viene eseguito secondo la seguente procedura:

- fissate le condizioni in ingresso (temperatura, pressione, composizione chimica e portata massica) e la velocità di rotazione della macchina, si calcola il valore della portata massica ridotta e della velocità ridotta, secondo le equazioni (4.318) e (4.319);
- noti questi due parametri, si entra nel summenzionato array 3-D con portata corretta, velocità corretta e, mediante un'apposita procedura di interpolazione "spline" 3-D implementata in MATLAB, si ricavano il rapporto di compressione (e quindi anche la pressione in uscita) ed il rendimento isoentropico della macchina;
- nota la pressione dello stato termodinamico in uscita (2) e lo stato in ingresso (1) è possibile calcolare la temperatura del punto in uscita corrispondente ad una trasformazione adiabatica internamente reversibile (2s), mediante un semplice bilancio di entropia:

$$s(p_1, t_1, \bar{b}) = s(p_2, t_{2s}, \bar{b}) \quad (4.320)$$

- dalla definizione di rendimento isoentropico si può invece calcolare l'entalpia dello stato in uscita dal compressore (2):

$$h(t_2, p_2, \bar{b}) = h(t_1, p_1, \bar{b}) + \frac{h(t_{2s}, p_2, \bar{b}) - h(t_1, p_1, \bar{b})}{h_{is}} \quad (4.321)$$

- da tale valore di entalpia, nota la composizione chimica e la pressione in uscita, invertendo la funzione entalpia, si calcola infine la temperatura corrispondente allo stato 2;
- note temperatura e pressione nello stato 2 è possibile scrivere i bilanci di energia, entropia ed exergia per ricavare rispettivamente potenza meccanica, entropia generata, exergia distrutta e rendimento exergetico.

4.9.2. TURBINA

Anche per la turbina valgono le stesse considerazioni fatte nel caso dei compressori aria e combustibile. La ricerca di un componente avente elevati rendimenti, ampi range di funzionamento e valori di pressione e portata massica compatibili con quelli richiesti dall'impianto ibrido, ha concentrato l'analisi sulle turbine radiali.

La turbina radiale che si è utilizzata come base di partenza è la "99 Radial Turbine" (Ref. NASA-CR-174646), la cui mappa di funzionamento è riportata in Figura 4.220. Anche in questo caso i valori di portata e rapporto di compressione non erano compatibili con quelli richiesti dall'impianto ed è stato pertanto necessario acquisire e scalare opportunamente la mappa. In maniera del tutto analoga si ottiene il vettore di velocità di rotazione e l'array 3-D descritto nel caso dei compressori.

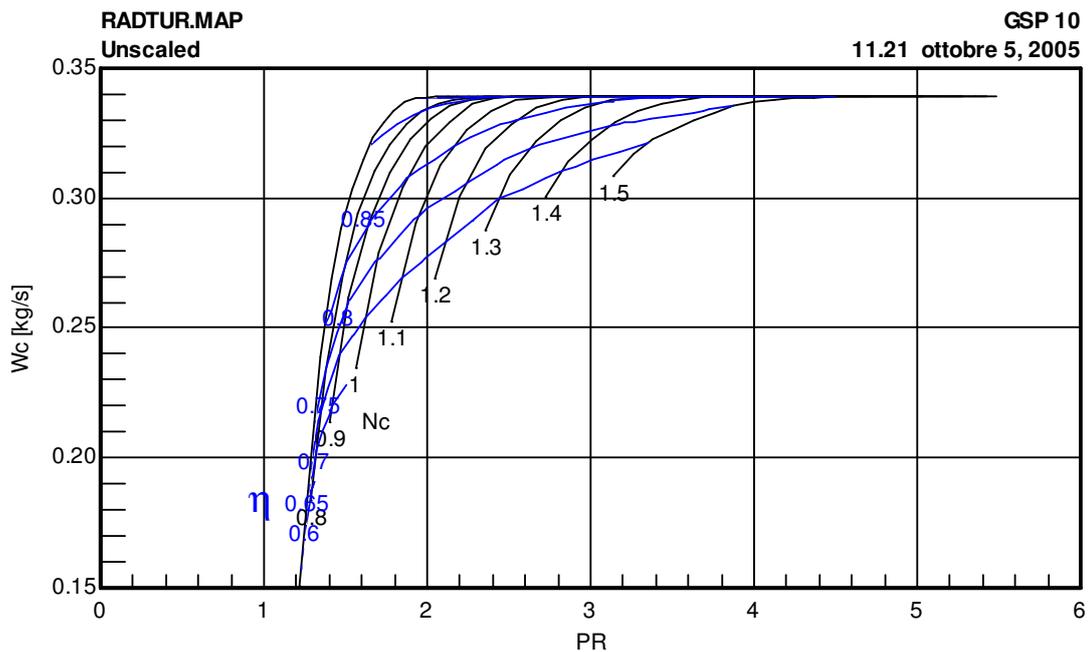


Figura 4.220-Mappa turbina radiale, in condizioni di progetto

Il risultato dell'operazione di acquisizione e scalatura è riportato in Figura 4.221.

Anche nel caso della turbina la scalatura è fatta dinamicamente dal codice di ottimizzazione, che utilizza i fattori di scala come variabili del problema. Si noti anche che la turbina è decisamente più sensibile, rispetto al compressore, alle

condizioni ingresso. Tali condizioni, nel caso della turbina, variano a seconda delle condizioni di funzionamento dell'impianto, ed in particolare della IRSOFC, determinando notevolissime variazioni della forma della mappa. Di contro, nel caso del compressore, le condizioni in ingresso corrispondono a quelle ambiente e quindi sono ritenute costanti.

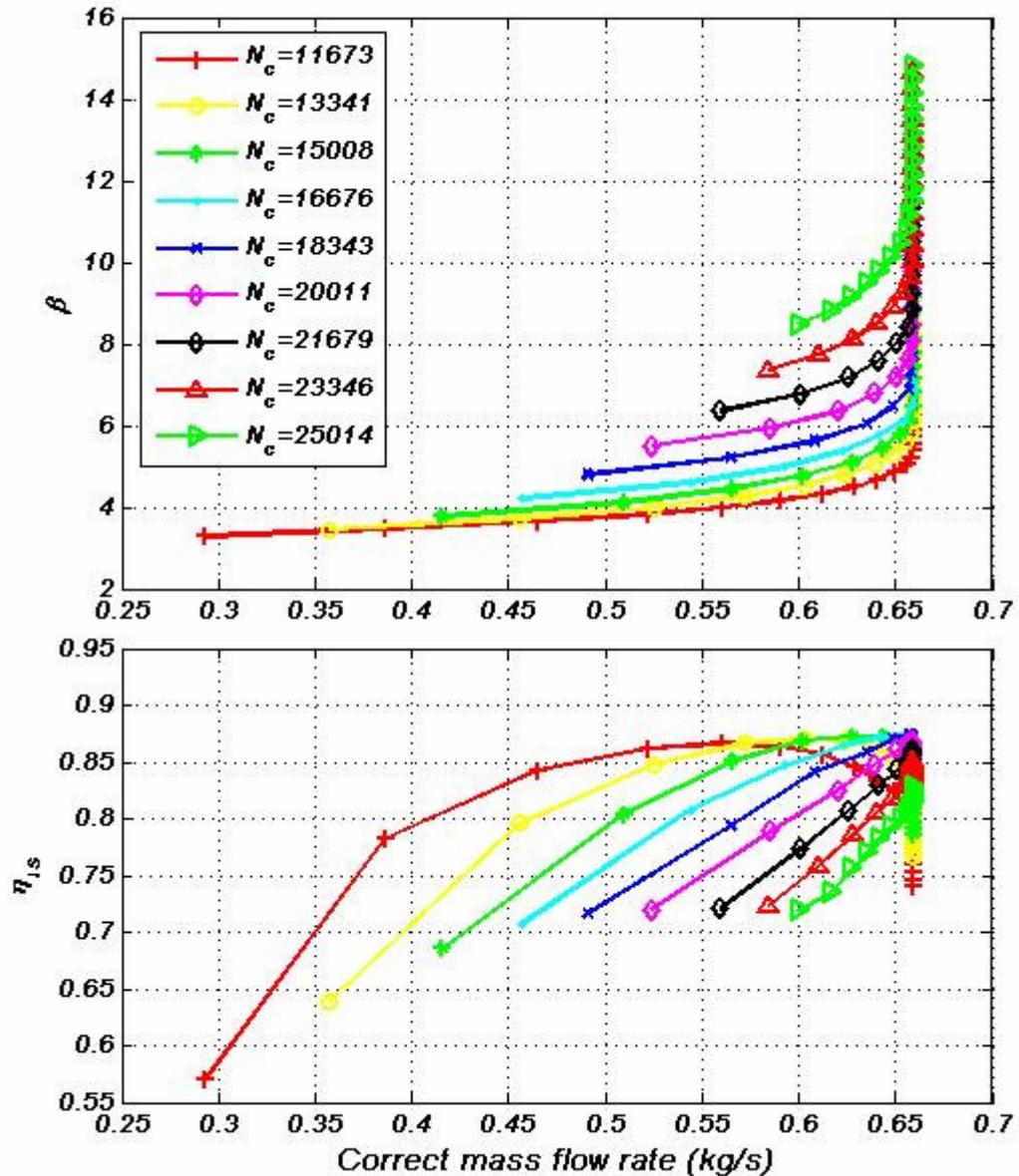


Figura 4.221 -Mappa corretta della turbina radiale

La simulazione della turbina a gas viene fatta in maniera del tutto analoga al caso del compressore:

- fissate le condizioni in ingresso (temperatura, pressione, composizione chimica e portata massica) e la velocità di rotazione della macchina (che deve essere uguale a quella del compressore aria), si calcola il valore della portata massica ridotta e della velocità ridotta, secondo le equazioni (4.318) e (4.319);
- noti questi due parametri, si entra nella summenzionata subroutine in MATLAB, e si ricavano il rapporto di espansione, e quindi anche la pressione in uscita, ed il rendimento isoentropico;
- nota la pressione dello stato termodinamico in uscita (2) e lo stato in ingresso (1) si calcola la temperatura del punto in uscita corrispondente ad una trasformazione adiabatica internamente reversibile (2s), mediante un semplice bilancio di entropia (eq. (4.320)):
- Dalla definizione di rendimento isoentropico si può invece calcolare l'entalpia dello stato in uscita dal compressore (2):

$$h(t_2, p_2, b) = h(t_1, p_1, b) - h_{is} \left(t_1, p_1, b \right) - h(t_{2s}, p_2, b) \quad (4.322)$$

- Da tale valore di entalpia, invertendo la funzione, si calcola infine la temperatura corrispondente allo stato 2;
- note temperatura e pressione nello stato 2 è possibile scrivere i bilanci di energia, entropia ed exergia per ricavare rispettivamente potenza meccanica, entropia generata, exergia distrutta e rendimento exergetico.

4.10. INVERTER E GENERATORE ELETTRICO

L'energia elettrica prodotta dalla cella a combustibile ad ossidi solidi è in corrente continua; si ricorda infatti che la cella a combustibile, dal punto di vista elettrico, si comporta esattamente alla stregua di una qualunque batteria. Inoltre, il segnale elettrico in uscita dalla cella è estremamente instabile, in quanto la tensione e la corrente subiscono notevoli oscillazioni anche in funzione della variazione delle condizioni operative della cella stessa. Pertanto il segnale elettrico in uscita dalla cella deve essere condizionato elettricamente, prima di essere immesso nella rete, sia per convertirlo in corrente alternata, sia per filtrare le

eventuali oscillazioni. Il componente utilizzato a tal fine è l'inverter. Il funzionamento di un siffatto componente si basa su principi di elettronica ed elettrotecnica che esulano da questo studio. Nel presente lavoro di tesi, l'unico parametro di interesse è la sua efficienza, ovvero il rapporto fra la potenza elettrica convertita in uscita a la potenza elettrica da convertire in ingresso. È possibile assumere che tale parametro sia una funzione lineare della potenza elettrica in ingresso.

Analogamente, l'energia meccanica prodotta dal gruppo GT-AC deve essere convertita in energia elettrica per essere utilizzata dall'utenza; l'organo deputato a tale conversione è il generatore elettrico. Anche in questo caso, il principio di funzionamento del generatore elettrico esula dai fini di questo studio. Esso viene semplicemente simulato in base alla propria efficienza, ovvero il rapporto fra la potenza elettrica in corrente alternata resa all'utenza e la potenza meccanica in ingresso. Anche in questo caso, è possibile assumere una dipendenza lineare fra l'efficienza del generatore e la potenza meccanica in ingresso.

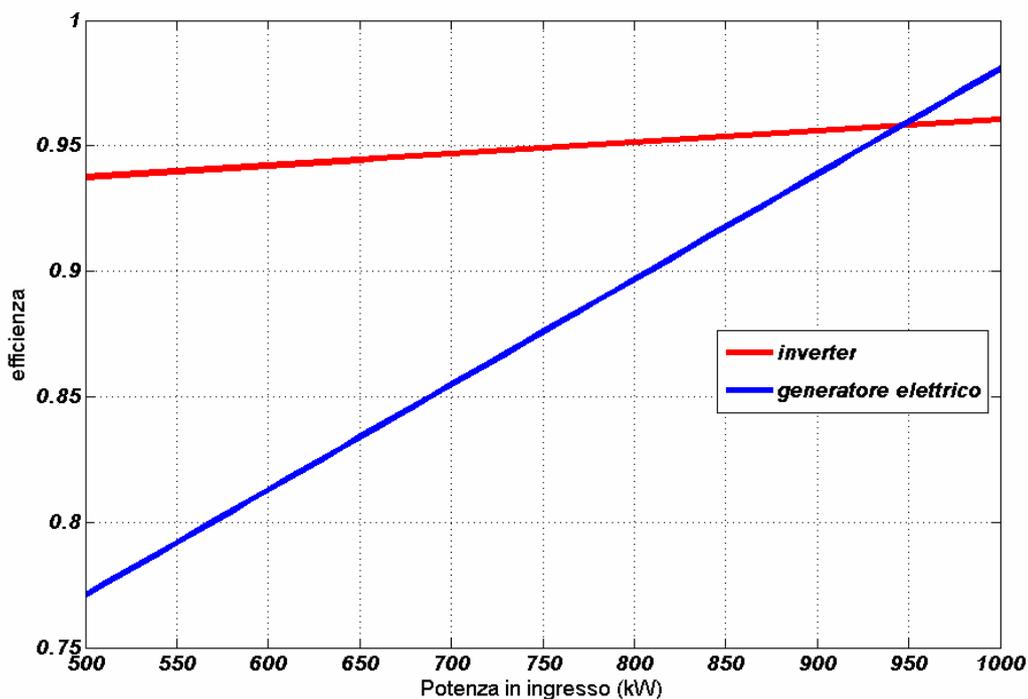


Figura 4.222-efficienze dell'inverter e del generatore elettrico

4.1.1. MODELLI DI COSTO E FUNZIONE OBIETTIVO DELL'OTTIMIZZAZIONE

La procedura di ottimizzazione termoeconomica descritta nel capitolo successiva restituisce risultati affidabili solo nel caso in cui i modelli di costo utilizzati siano sufficientemente dettagliati, ovvero siano esplicitate tutte le dipendenze dei costi dei singoli componenti dai propri parametri geometrici, tecnologici ed operativi.

Tutto quanto fino ad ora descritto riguarda esclusivamente la modellazione termodinamica dell'impianto in esame; per determinarne le prestazioni anche dal punto di vista economico è necessario stimare nella maniera più dettagliata possibile i costi di investimento dell'impianto. Pertanto si è proceduto ad analizzare con estrema cautela i modelli presenti in letteratura che fornissero in maniera affidabile una stima dei costi dei componenti e che fossero il più possibile articolati, tenendo in conto l'influenza del maggior numero dei parametri caratteristici del componente.

Ovviamente, per quanto possa essere accurato, ogni modello di costo porta con sé una certa aliquota di aleatorietà dovuta a tutta una serie di fattori che non sono implementabili all'interno di una funzione di costo. Pertanto, non ci si attende che la procedura di ottimizzazione fornisca in maniera esatta il costo dei componenti nella configurazione iniziale ed in quella ottimale; ci si aspetta invece che questa procedura fornisca delle indicazioni utili al progettista per comprendere su quale componente ed in che misura intervenire al fine di migliorare le prestazioni "termo-economiche" dell'impianto.

È anche ovvio che non è pensabile utilizzare gli attuali valori di costo per i componenti innovativi quali la cella SOFC. L'attuale costo di questa tecnologia è elevatissimo, e si aggira intorno ai 60 000 US\$/kWe. Se si utilizzasse un siffatto valore di costo il risultato dell'ottimizzazione sarebbe completamente inaffidabile. Pertanto, i modelli di costo utilizzati per i componenti dalla tecnologia non consolidata, si basano su stime di costo nel caso di commercializzazione o pre-commercializzazione del prodotto. Per quanto riguarda i componenti tradizionali, invece, i modelli di costo sono stati ricavati in base a funzioni ben note in letteratura.

$$C_{HE} = 111,6m^{0,65} \quad (4.325)$$

Il calcolo del costo dello scambiatore richiede quindi di valutare preventivamente la massa dello stesso attraverso il modello geometrico:

$$V_{piatti} = L_c L_h a (n_p + 2) \quad (4.326)$$

$$V_{alette} = (2s_c + 2b_c) t_f n_p \frac{\pi}{4} \frac{L_h}{s_c + 2t_f} + (2s_h + 2b_h) t_f n_p \frac{\pi}{4} \frac{L_c}{s_h + 2t_f} \quad (4.327)$$

$$m = r_{metallo} (V_{piatti} + V_{alette}) \quad (4.328)$$

4.1.1.4. SCAMBIATORE DI CALORE IN CONTROCORRENTE

Gli scambiatori di calore tubo in tubo in controcorrente rappresentano senza dubbio la tecnologia per le quali sono disponibili il maggior numero di modelli di costo. Essi sono legati all'area di scambio secondo funzioni di tipo potenza i cui coefficienti sono funzione del materiale e della tipologia di scambiatore adottato. In questo studio si utilizza la seguente relazione:

$$C_{HEC} = 130 \frac{\pi A_{sc}}{4} \frac{0,78}{0,093} \quad (4.329)$$

4.1.1.5. IRSOFC

La cella a combustibile è l'elemento più innovativo dell'impianto ibrido in esame; come ben noto essa è ben lungi da aver raggiunto un grado anche di pre-commercializzazione. Pertanto per essa sono state utilizzate funzioni di costo basate su stime di penetrazione nel mercato al 2020. Tale funzione, estrapolata in base a lavori presenti in letteratura ed agli obiettivi di costo prefissi dal SECA, lega il costo della cella sia alla sua area attiva che alla sua temperatura di esercizio, ovvero ai materiali utilizzati ed alle tecniche costruttive adoperate. In definitiva la funzione di costo della IRSOFC è la seguente:

$$C_{IRSOFC} = n_{celle} p D_{cella} L_{cella} (2.960 t_{cella} - 1907) \quad (4.330)$$

4.1.1.6. INVERTER

Il costo dell'inverter è stato ricavato mediante un'analisi di mercato delle apparecchiature aventi potenze nominali nel range di interesse. Anche in questo caso la migliore funzione interpolante è del tipo potenza. Inoltre, per il tipo di modello di simulazione adottato, la funzione di costo verrà messa in relazione esclusivamente alla potenza in ingresso, ovvero la potenza elettrica erogata dalla cella a combustibile; in particolare si è utilizzata l'equazione:

$$C_{inverter} = 105 \frac{C_{cella}^{0.7}}{500} \quad (4.331)$$

4.1.1.7. AUSILIARI SOFC (MIXERS, VALVOLE E COMBUSTORE)

I mixers, il combustore catalitico e le valvole di by-pass presenti all'interno dello stack SOFC, sono stati simulati mediante bilanci di massa ed energia senza entrare nella tipologia di tecnologia utilizzata. Pertanto non è stato possibile implementare un'adeguata funzione di costo in quanto non esistono parametri geometrici ed operativi a cui relazionarla. La soluzione più ragionevole è apparsa quella di considerare il costo di tali ausiliari come una percentuale fissa del costo dello stack:

$$C_{aux} = 0,10C_{IRSOFC} \quad (4.332)$$

4.1.1.8. FUNZIONE OBIETTIVO

La procedura di ottimizzazione deve fissare una funzione obiettivo da minimizzare (oppure massimizzare). Se si considera esclusivamente la prestazione energetica dell'impianto, tale funzione obiettivo potrebbe essere individuata nel rendimento elettrico (oppure nel rendimento globale, somma dei rendimenti elettrici e termici) dell'impianto. Ovviamente, in questo caso l'algoritmo di ottimizzazione dovrebbe ricercare il set di variabili di progetto tale da rendere massimo il rendimento dell'impianto. Tuttavia un siffatto approccio risulta estremamente limitato in quanto non tiene in alcuna considerazione i costi da sostenere per raggiungere il valore di

rendimento calcolato. In altre parole, non viene valutata l'effettiva convenienza economica di un impianto che abbia il set di variabili così calcolate. Per considerare quindi le prestazioni dell'impianto sia dal punto di vista energetico che economico è necessario seguire le indicazioni classiche della termoeconomica che individuano la funzione obiettivo nel costo globale dell'impianto, valutato su tutta la vita utile o su scala annuale.

Fissata la produzione di energia elettrica, come obiettivo primario dell'impianto, il costo totale deve essere valutato considerando tre diverse componenti:

- I) i costi di ammortamento dell'impianto
- II) il costo di esercizio dell'impianto
- III) il flusso di cassa positivo, o costo evitato, legato all'energia termica recuperata in cogenerazione.

Pertanto la funzione obiettivo, calcolata su base annuale, che l'algoritmo di ottimizzazione dovrà minimizzare è la seguente:

$$OF = \sum_i V_a C_i + c_{fuel} \dot{V}_{fuel} N_h - \frac{c_{fuel} \dot{Q}_{rec} N_h}{LHV h_c} \quad (4.333)$$

In cui:

OF	funzione obiettivo
$V = 0.12951/anno$	fattore di ammortamento
C_i	costo dell'i-esimo componente
c_{fuel}	costo del combustibile (US\$/Nm ³)
\dot{V}_{fuel}	portata molare di combustibile (Nm ³ /h)
N_h	ore annue di funzionamento (h)
\dot{Q}_{rec}	potenza termica recuperata (kW)
LHV	potere calorifico del metano (kWh/Nm ³)
h_c	rendimento convenzionale di caldaia

4.12. MODELLO TERMOECONOMICO DELL'IMPIANTO

Tutti modelli 0-dimensionali descritti in precedenza sono stati assemblati in unico codice di calcolo in grado di determinare le proprietà di ogni nodo nonché i flussi di energia, entropia ed exergia per ogni componente. Il suddetto codice è altresì in grado di calcolare tutti i parametri di interesse quali: efficienze, rendimenti isoentropico, fattori di utilizzazione, densità di corrente etc. Sulla base di tali parametri il codice di calcolo consente infine di determinare il costo di tutti i componenti dell'impianto.

Sono state sviluppate due diverse versioni del suddetto codice: una prima che determina le prestazioni dell'impianto al variare della portata di combustibile ed una seconda in cui invece l'utente deve introdurre la potenza netta resa dall'impianto. Di seguito si descriverà il principio con il quale è stata sviluppata la prima versione; la seconda si ricava banalmente dalla prima inserendola in un loop esterno che determina iterativamente il valore della porta massica di combustibile tale da garantire il richiesto valore di potenza netta.

Per entrambi i codici, sviluppati in MATLAB, sono state create apposite interfacce grafiche sia in termini di immissione dei dati di input sia come esportazione dei dati di output in termini di file testo contenente i dati calcolati e figure indicanti gli andamenti dei parametri di interesse.

Focalizzando l'attenzione sulla prima versione del codice, l'utente è invitato ad inserire i dati mediante apposite maschere, nelle quali sono già stati impostati i valori di default per tutte le variabili. Dalle seguenti figure è anche possibile leggere i valori delle variabili utilizzati per la simulazione dell'impianto nella propria configurazione iniziale, corrispondente in ogni caso ad una potenza elettrica netta di 1,50 MW.

INPUT PARAMETERS			
Air adduction SOFC tube Diameter (m)	Mean H2 Diffusivity	do you want to display warnings? [1=yes;0=no]	Scaling factor Mass Air compress
0.007	0.01	0	0
Steam To Carbon Ratio	Mean O2 Diffusivity	What is your name ?	Scaling factor Press. Air compress
2	0.01	Francesco Calise	0
Fuel Utilization Factor (Uf)	Prereformer Thickness Tube (m)	output folder for saving data	Scaling factor Mass fuel compress
0.85	0.0001	SOFC	0
Air adduction SOFC tube Length (m)	Compute IR also kinetically? (0=No,>0=Yes)	environment temperature (°C)	Scaling factor Press. fuel compress
0.1	0	25	0
in current density (mA/cm2)	nominal flow to the two HE(fatdiv)	environment pressure (bar)	Scaling factor Mass Gas Turbine
2	1	1	0
CO2 inlet molar flow ratio	air compressor map folder	SOFC guess temperature (°C)	Scaling factor Press. Gas Turbine
0	centrcompressor.dat	1050	0
N2(fuel) inlet molar flow ratio	fuel compressor map folder	combustion efficiency	Hequiv
0.02	metano1.dat	1	70000
CO(fuel) inlet molar flow ratio	turbine map folder	Inverter efficiency at design point (Pcell=1204 kW)	Cost Fuel (\$/Nm3)
0	radiaturbine3.dat	0.97	0.10
H2O(fuel) inlet molar flow ratio	air mass flow rate (kg/s)	Inverter efficiency at 10 % of design point	
0	1.755	0.92	
xH2(fuel) inlet molar flow ratio	methane mass flow rate (kg/s)	Generator efficiency at design point (Pgt=928 kW)	
0	0.0457	0.95	
max cell differential pressure (bar)	NG compressor speed (rpm)	Generator efficiency at 10 % of design point	
0.6	40000	0.60	
max cell temperature (°C)	air compressor and GT speed (rpm):	default air to GT by pass ratio	
1250	40000	0	
	max TIT (°C)	default fuel to the cathalytic burner bypass ratio	
	1300	0	

Figura 4.223-Schermata dati input (1)

INPUT PARAMETERS		
Prereforming Tube Internal Diamter(m)	HE air Cold Fluid Side Lenght (m)	HE air Cold Fluid Side Lenght (m)
0.0156	1.5	0.5
Prereformer Activation energy	HE air Hot Fluid Side Lenght (m)	HE air Hot Fluid Side Lenght (m)
98400	1.5	0.5
Prereformer Reactor Lenght (m)	He air Plate thickness (m)	He air Plate thickness (m)
0.22	0.000254	0.000254
CH4 Conversion in Prereformer	He air Cold Plate spacing (m)	He air Cold Plate spacing (m)
0.35	0.00635	0.00635
Prereformer Arrenius Fequency factor	He air Hot Plate spacing (m)	He air Hot Plate spacing (m)
2.3587	0.00635	0.00635
Prereformer Catalyst Density	He air Exch area Density (m2/m3)	He air Exch area Density (m2/m3)
1200	1204	1204
Max SOFC Temperature Diffrence (°C)	He air Fin conductivity (W/mK)	He air Fin conductivity (W/mK)
80	35	35
Anode Tube Internal Diamter(m)	He wall Fin conductivity (W/mK)	He wall Fin conductivity (W/mK)
0.0156	35	35
SOFC Tube Lenght	He air # of plates	He air # of plates
1.5	250	9
# SOFC Cell Tubes	He air Cold Fin Height (m))	He air Cold Fin Height (m))
15000	0.00635	0.00635
IR Activation energy	He air Hot Fin Height (m))	He air Hot Fin Height (m))
98395	0.004	0.004
IR Arrenius Fequency factor	He air Cold Fin Thickness (m))	He air Cold Fin Thickness (m))
2.3587	0.000152	0.000152
SOFC Catalyst Density		
4670		

Figura 4.224-Schermata dati input (2)

INPUT PARAMETERS	
HE wa Cold Fluid Side Lenght (m)	HE wf Cold Fluid Side Lenght (m)
0.6	0.3
HE wa Hot Fluid Side Lenght (m)	HE wf Hot Fluid Side Lenght (m)
0.6	0.3
HE wa Plate thickness (m)	HE wf Plate thickness (m)
0.000254	0.000254
HE wa Cold Plate spacing (m)	HE wf Cold Plate spacing (m)
0.00635	0.00635
HE wa Hot Plate spacing (m)	HE wf Hot Plate spacing (m)
0.00635	0.00635
HE wa Exch area Density (m ² /m ³)	HE wf Exch area Density (m ² /m ³)
1204	1204
HE wa Fin conductivity (W/mK)	HE wf Fin conductivity (W/mK)
35	35
He wall Fin conductivity (W/mK)	He wall Fin conductivity (W/mK)
35	35
HE wa # of plates	HE wf # of plates
100	10
HE wa Cold Fin Height (m))	HE wf Cold Fin Height (m))
0.00635	0.00635
HE wa Hot Fin Height (m))	HE wf Hot Fin Height (m))
0.004	0.004
HE wa Cold Fin Thickness (m))	HE wf Cold Fin Thickness (m))
0.000152	0.000152
Water Inlet temperature (°C)	Water Inlet temperature (°C)
60	60
Water Outlet temperature (°C)	Water Outlet temperature (°C)
80	80
OK	Cancel

Figura 4.225-Schermata dati input (3)

Di seguito ci si propone di schematizzare il principio di funzionamento del codice di calcolo, aiutandoci con i diagrammi di flusso di seguito riportati.

Il codice è basato su una funzione principale “chiamante” che si appoggia a tutta una serie di subroutines “chiamate”, utilizzate per vari scopi quali: simulazione dei componenti, calcolo delle perdite di carico, etc. A loro volta, queste subroutines possono “chiamare” in cascata altre subroutines, a più livelli, per la risoluzione di sottoproblemi quali calcolo delle proprietà, inversione di funzioni, risoluzione di

sistemi, etc. Ovviamente, per ragioni di brevità e di spazio di seguito verrà descritto esclusivamente il principio di funzionamento del file “chiamante”.

- Fissati tutti i dati ingresso, così come indicato nelle precedenti schermate, il codice individua il file di testo nel quale sono conservate le mappe delle turbomacchina e le acquisisce sotto forma degli array 3-D precedentemente descritti.
- Successivamente applica ad esse la procedura di scalatura secondo i prefissati valori dei fattori di scala. Note le mappe e le condizioni in ingresso (ambiente) dei compressori aria e combustibile è possibile prima determinarne rendimento isoentropico e rapporto di compressione e poi richiamare la subroutine che ne simula completamente il comportamento. In questa fase sono completamente noti i nodi 12, 12 14 e 15.
- A questo punto il codice verifica che non vi sia eccessiva differenza di pressione fra le uscite dei compressori aria e combustibile; nel caso questa condizione non fosse verificata uno dei due flussi viene laminato dalla valvola di controllo posta a valle dei compressori.
- Fissati valori di tentativo per il nodo 10 (composizione, temperatura e pressione) si determinano le proprietà dei nodi 16 e 17, in funzione delle richieste delle utenze in termini di ripartizione delle portate.
- Sono quindi note le condizioni in ingresso sia lato caldo che freddo per i due scambiatori a piastre gas-gas (HE1 ed HE2): è pertanto possibile calcolarne le condizioni in uscita (nodi 18,19, 1 e 11).
- Noto il nodo 1, esso viene ripartito fra i nodi 23e 25 secondo il prefissato fattore di bypass.
- Analogamente, fissato il fattore di bypass al nodo 18, si calcolano i nodi 22 e 20.
- Si fissano quindi valori di tentativo per la temperatura di uscita della cella (uguale al lato anodico e catodico) e della pressione in ingresso, lato catodico. Successivamente si fissano, come valori di tentativo anche la composizione al nodo 3 nonché le pressioni per i nodi 2 e 3.
- Si determina il grado di ricircolo anodico in base al valore minimo di Steam to Carbon fissato.

- Noti quindi i nodi 5 e 24 si risolve il mixer e quindi si determinano le proprietà del nodo 25.
- In base al valore di temperatura della cella ed al massimo gradiente fissato, si calcola la temperatura di uscita del pre-reformer (2). Per PR sono note le temperature di ingresso ed uscite: è possibile quindi applicare il modello di perdite di carico e calcolare p_2 e quindi applicare il modello cinetico-chimico e calcolare anche la composizione al nodo 2.
- Applicando ancora una volta il modello delle perdite di carico si ricalcola prima p_2 e quindi p_3 .
- Applicando il modello cinetico-chimico della SOFC, per la quale sono note le temperature in ingresso ed uscita, si ricalcola la composizione del nodo 3.
- I nuovi valori calcolati di pressione dei nodi 2 e 3 e composizione del nodo 3, vengono confrontati con quelli di tentativo: se lo scarto è minore dell'errore prefissato, il codice prosegue; in caso contrario i valori calcolati vengono utilizzati come valori di nuovo tentativo e l'iterazione viene ripetuta.
- In base al valore di tentativo di p_6 , si calcola prima p_7 e poi p_8 .
- Noti i nodi 7 e 4 si risolve prima il combustore e quindi HEC, ricalcolando quindi anche p_6 .
- Utilizzando il modello elettrochimico si calcola tensione e quindi la potenza di cella: tale dato è utilizzato in un bilancio di energia sulla IRSOFC per ricalcolare t_4 .
- Si verifica, analogamente al caso precedente la convergenza su t_4 e p_6 .
- Si risolve lo scambio termico nel PR, valutando la portata al nodo 26, necessaria ad avere la t_2 calcolata.
- Si risolvono quindi i due mixer a valle del PR e quindi la turbina a gas per ricalcolare le proprietà nel nodo 10.
- Verificato il criterio di convergenza sul nodo 10, si calcolano HE3 ed HE4 e l'impianto risulta completamente simulato.

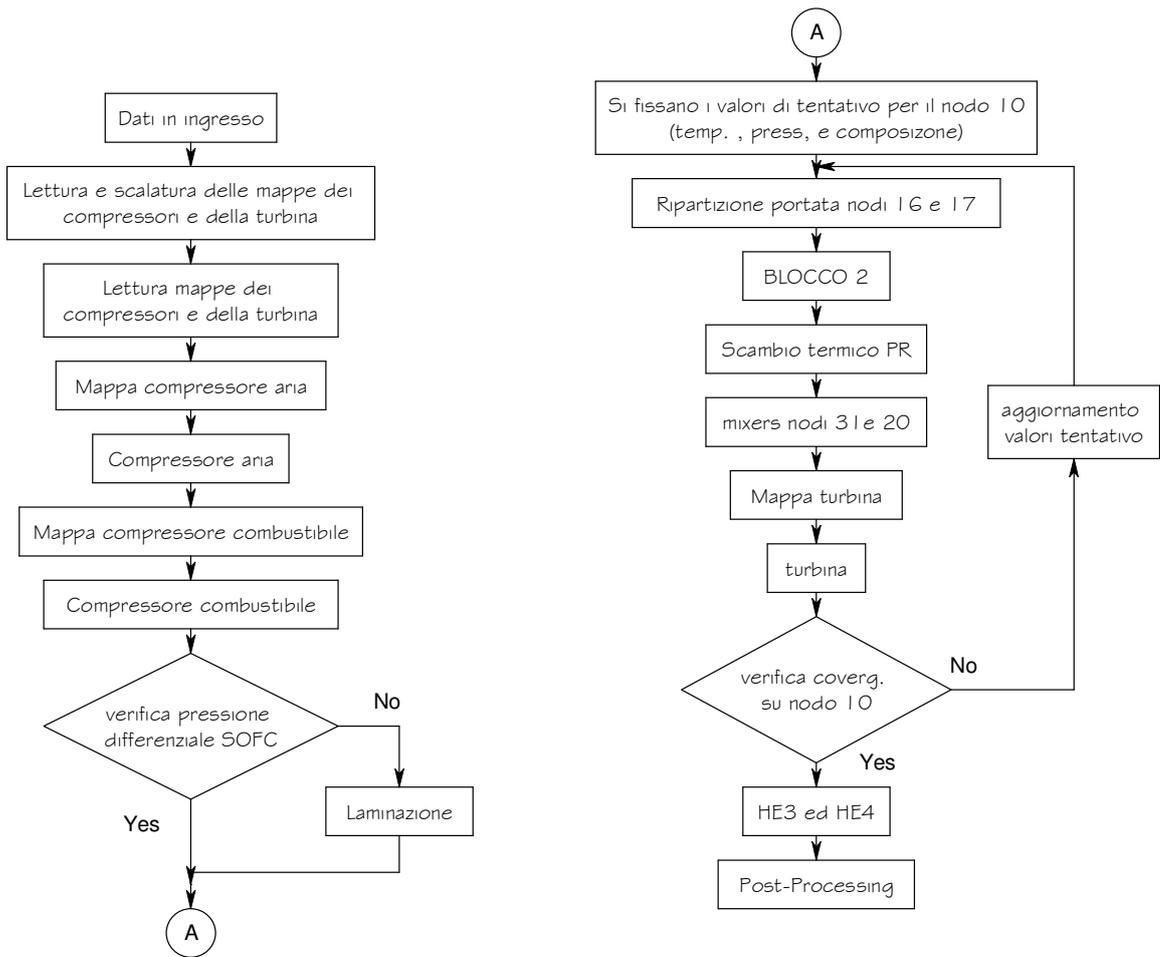


Figura 4.226-Diagramma di flusso codice impianto (I)

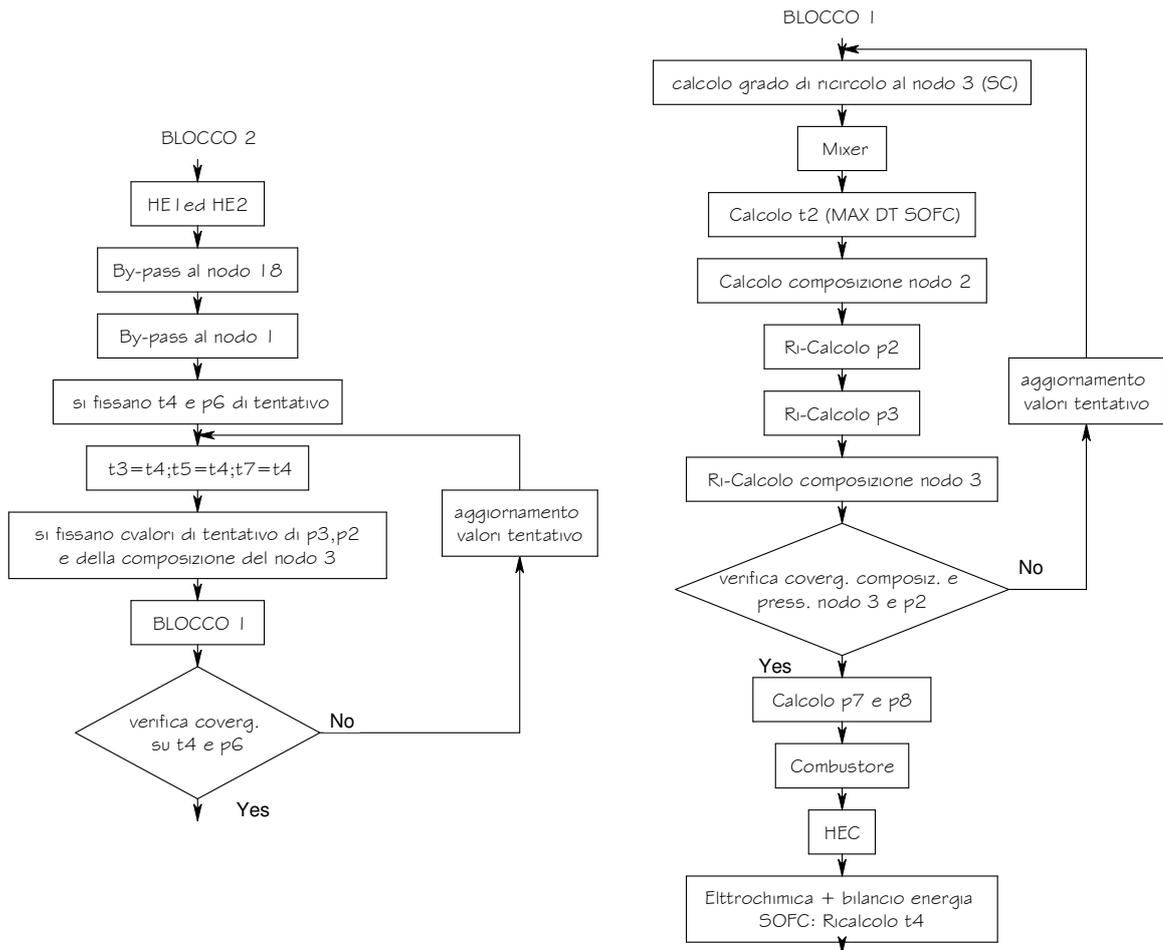


Figura 4.227-Diagramma di flusso codice impianto (2)

Immessi i dati in ingresso l'utente ha la possibilità di controllare l'andamento della simulazione mediante una figura dinamicamente aggiornata, indicante i residui dei diversi loops presenti nel codice di calcolo, nonché l'andamento del punto di funzionamento della turbina sulla sua mappa di funzionamento.

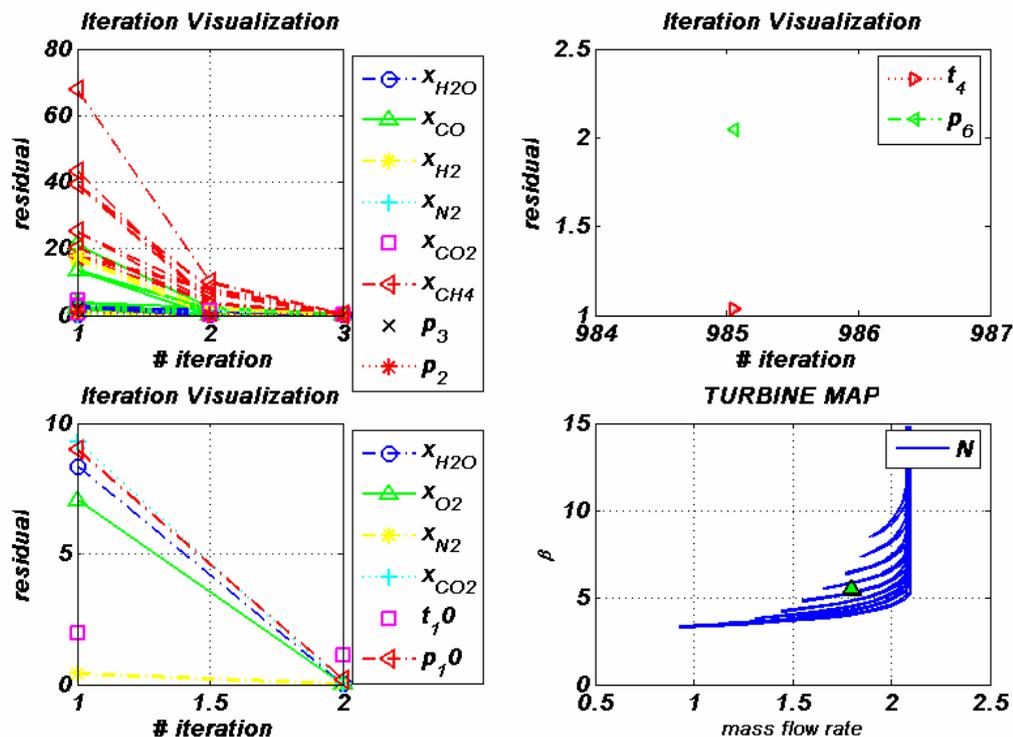


Figura 4.228- Visualizzazione delle iterazioni durante la simulazione.

Si noti inoltre che, la variazione di un valore di portata massica comporta anche la variazione del suo rapporto di compressione; nel caso in cui questa eventualità comportasse un'eccessiva differenza di pressione fra anodo e catodo della SOFC, il codice richiede l'intervento dell'utente per acconsentire alla laminazione del fluido a pressione maggiore prima dell'ingresso nella SOFC.

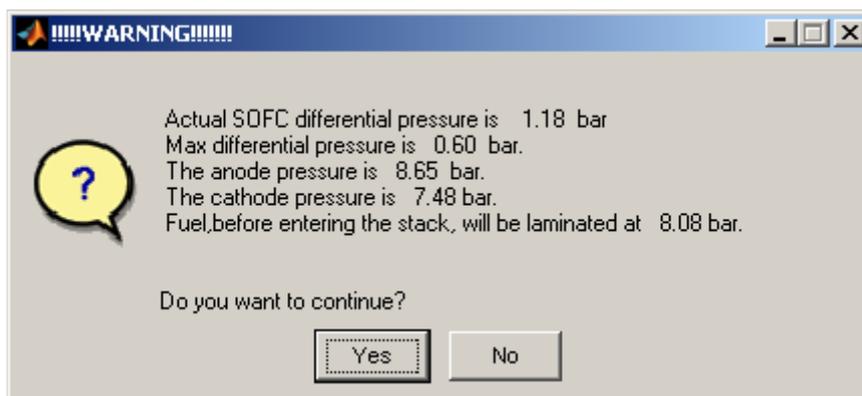


Figura 4.229- Intervento dell'utente durante la simulazione

Nel caso invece in cui non sia proprio possibile arrivare al calcolo del punto di funzionamento dell'impianto il codice di simulazione restituisce un messaggio di

errore indicando la fonte e la causa dello stop, in modo da dare indicazioni utili all'utente per la ricerca di un effettivo punto di funzionamento dell'impianto.

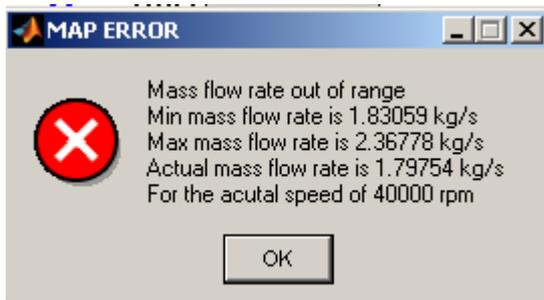


Figura 4.230- Messaggio di errore in caso di blocco del codice (GT)

Conclusa la simulazione il codice restituisce un file di testo contenente tutte le informazione fissate e calcolate ed un numero di figure indicanti proprietà termodinamiche, costi, flussi energetici, entropici, exergetici, etc.

Riportiamo, a titolo di esempio alcune delle figure generate dal codice di simulazione; per un analisi accurata dei risultati si rimanda al capitolo successivo.

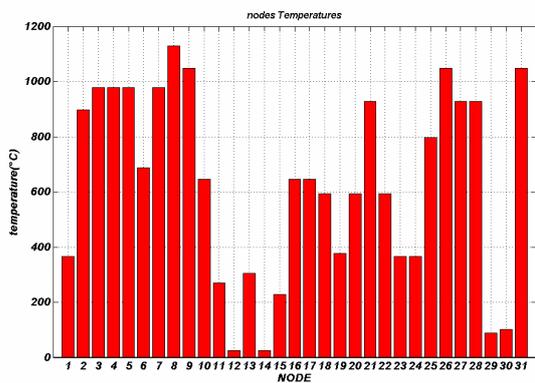


Figura 4.231-Temperature

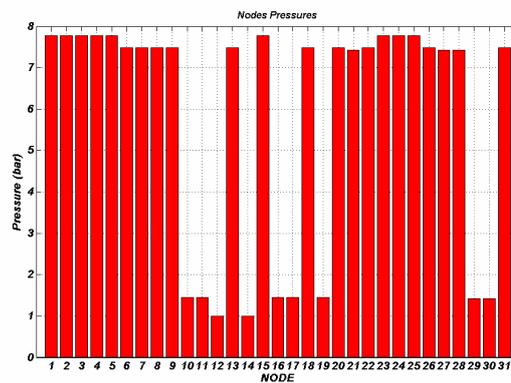


Figura 4.232-Pressioni

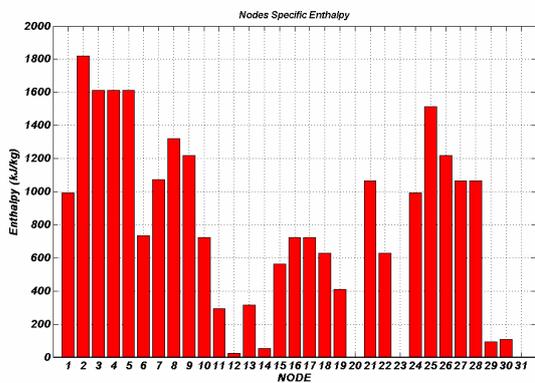


Figura 4.233-Entalpie

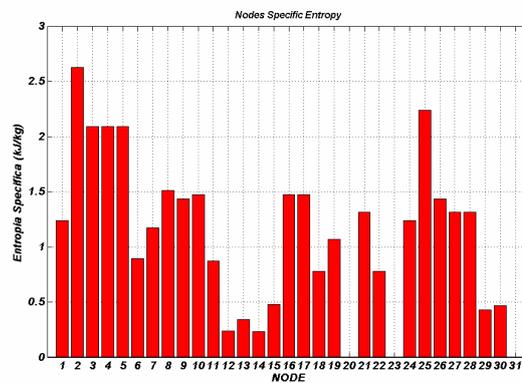


Figura 4.234-Entropie

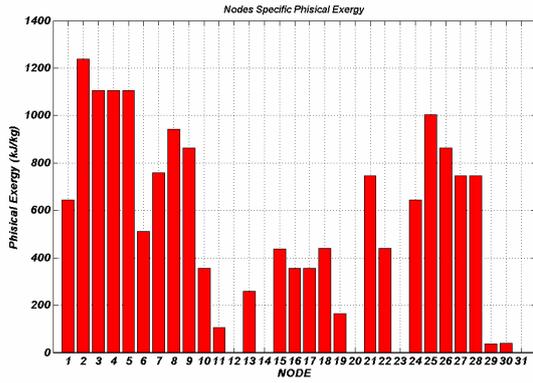


Figura 4.235-Exergie fisiche

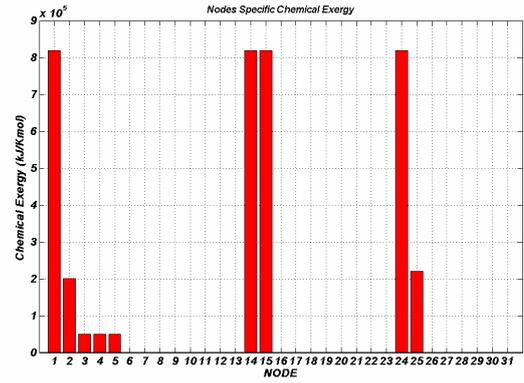


Figura 4.236-Exergie chimiche

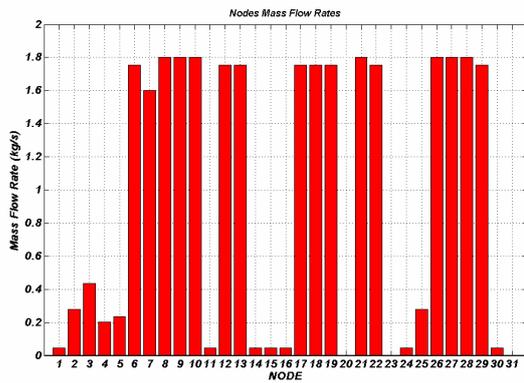


Figura 4.237-Portate massiche

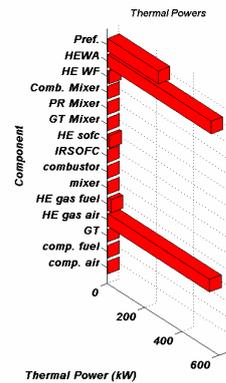


Figura 4.238-Potenze termiche

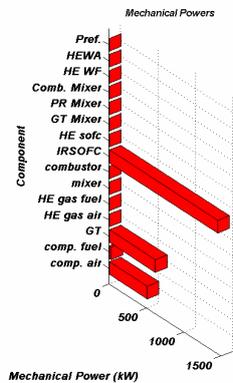


Figura 4.239-Potenze meccaniche

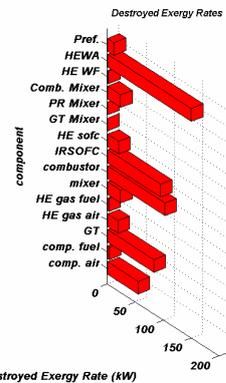


Figura 4.240-Exergie distrutte

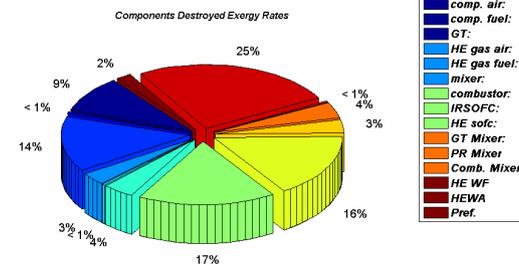


Figura 4.241-exergie ditutte (%)

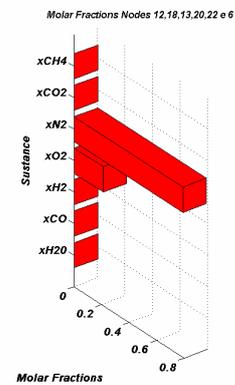


Figura 4.242-Frazioni molarì (l)

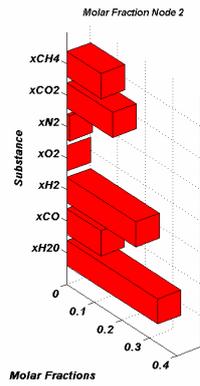


Figura 4.243- Frazioni molarì (2)

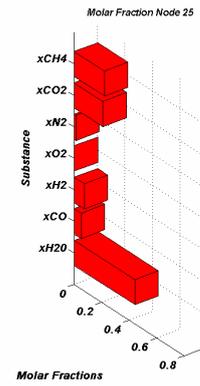


Figura 4.244- Frazioni molarì (3)

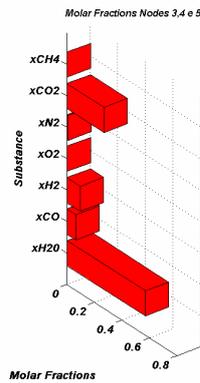


Figura 4.245- Frazioni molarì (4)

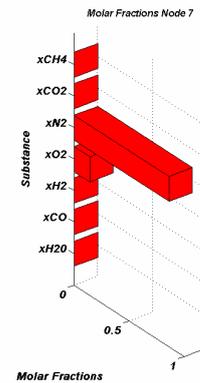


Figura 4.246- Frazioni molarì (5)

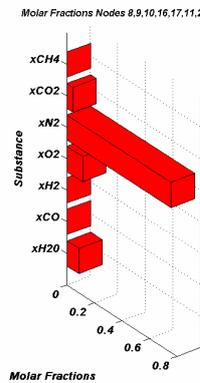


Figura 4.247 Frazioni molarì (6)

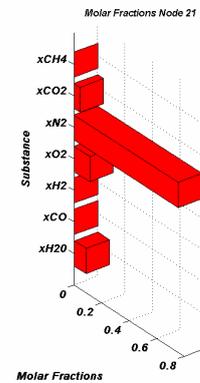


Figura 4.248 Frazioni molarì (7)

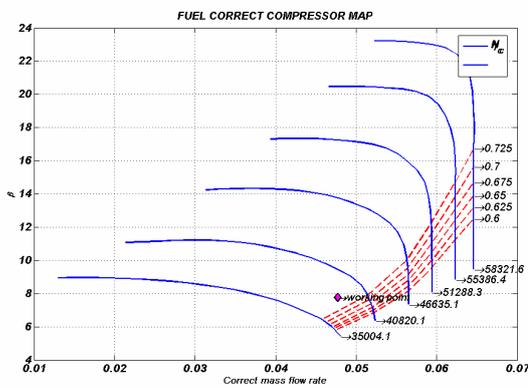


Figura 4.249-Mappa corretta compressore fuel

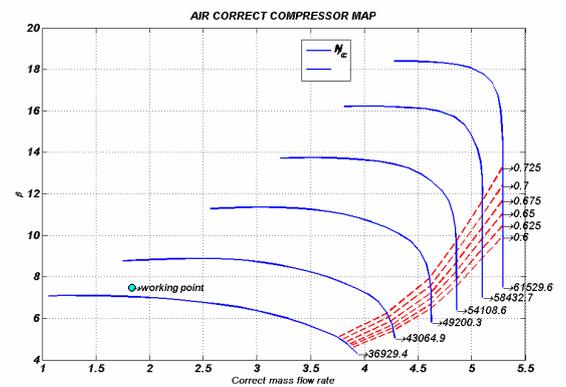


Figura 4.250-Mappa corretta compressore aria

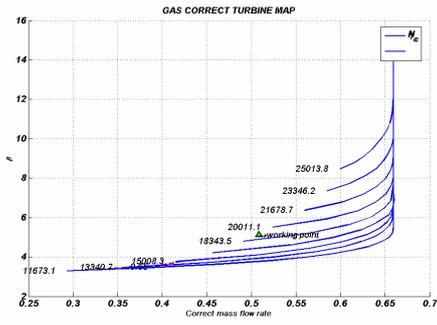


Figura 4.251 -Mappa corretta turbina

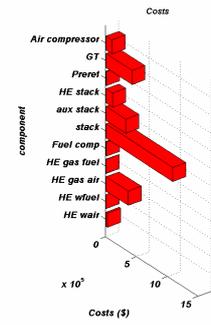


Figura 4.252-Costi componenti

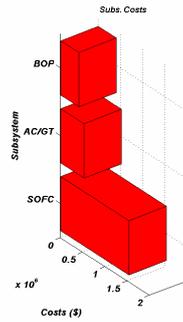


Figura 4.253-Costi sottosistemi

4.13. BIBLIOGRAFIA

- [1] Singhal, S.C., Kendall, K., 2003, High temperature Solid Oxide Fuel Cells, Elsevier.
- [2] Larminie, J., Dicks, A., 2004, Fuel cell system explained, John Wiley & sons LTD.
- [3] Benjamin, T. G., Camera, E. H., Marianowski, L. G., 1995, Handbook of fuel cell performance, Institute of Gas Technology.
- [4] Fuel cell handbook (sixth edition), 2002, U.S. Department of Energy.
- [5] Fuel cell technology handbook, 2002, Gregors Hoogers, editor.
- [6] Stefano Campanari, Carbon dioxide separation from high temperature fuel cell power plants, *Journal of Power Sources* 112 (2002) 273–289.
- [7] P.Costamagna, L.Magistri, A.F.Massardo, Design and part-load performance of a hybrid system based on a solid oxid fuel cell reactor and a micro gas turbine, *Journal of Power Sources* 96 (2001) 352-368.
- [8] S.Campanari, Power plants based on Solid Oxide Fuel Cells combined with gas turbine cycles, Ph.D. Thesis, Politecnico di Milano, Milano, 1998.
- [9] S.H. Chan, H.M. Wang, Thermodynamic analysis of natural-gas fuel processing for fuel cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy* 25 (2000) 441-449.
- [10] S.H. Chan, H.K.Ho ,Y.Tian, Multy-level modelling of SOFC-gas turbine Hybrid system, *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003) 889-900.
- [11] L.Magistri, P.Costamagna, A.F.Massardo, C.F.Mc Donald, C.Rodgers, A hibryd system based on a personal turbine (5 KW) and a SOFC stack: a flexible and high efficiency energy concept for the distributed power market, ASME Paper 2001-GT-0092.

- [12] S.C.Singhal, *Advances in Solid Oxide Fuel Cell technology*, Solid state ionics, vol. 135, 305, 2000.
- [13] S.H.Chan, H.K.Ho, Y.Tian, *Modelling for part load operation of solid oxide fuel cell-gas turbine hybrid power plant*, *Journal of Power Sources* 114 (2003) 213-227.
- [14] Stefano Campanari, *Full load and part load performance prediction for integrated sofc and microturbine systems*, *Journal of Power Sources* 96 (2001) 352-368.
- [15] Shinji Kimijima , Nobuhide Kasagi, *Performance evaluation of gas-turbine-fuel cell hybrid micro generation system*, ASME turbo expo 2002, Amsterdam June 3-6 2002.
- [16] Yoshihiro Mugikura, Koichi Asano, *Performance of Several Types of Fuel Cells and Factor Analysis of Performance*, *Electrical Engineering in Japan*, Vol. 138, No. 1, 2002, Translated from *Denki Gakkai Ronbunshi*, Vol. 120-B, No. 6, June 2000, pp. 885-892.
- [17] Klaus Hassmann, *SOFC Power Plants, the Siemens-Westinghouse Approach*.
- [18] S.H.Chan, H.K.Ho, Y.Tian, *Modelling of simple hybrid solid oxide fuel cell and gas turbine power plant*, *Journal of Power Sources* 109 (2002) 111-120.
- [19] S.C. Singhal, *Review Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications*, *Solid State Ionics* 152-153 (2002) 405-410.
- [20] J. M.Ralph, A.C.Schoeler, M.Krumpelt, *Materials for lower temperature solid oxide fuel cells*, *Journal of materials science* 36 (2001) 1161-1172.
- [21] Comas Haynes, William J. Wepfer, *Design for power of a commercial grade tubular solid oxide fuel cell*, *Energy Conversion & Management* 41 (2000) 1123-1139.
- [22] Y. Inui, S. Yanagisawa, T. Ishida, *Proposal of high performance SOFC combined power generation system with carbon dioxide recovery*, *Energy Conversion and Management* 44 (2003) 597-609.

- [23] Palsson, J., Selimovic, A., Sjunnesson, L., 2000, "Combined solid oxide fuel cell and gas turbine systems for efficient power and heat generation", *Journal of Power Sources* vol. 86, pp. 442-448.
- [24] Kimijima, S., Kasagi, N., 2002, "Performance evaluation of gas turbine – fuel cell hybrid micro generation system", *Proceedings of ASMETURBO EXPO 2002*, June 3-6, Amsterdam, The Netherlands.
- [25] Bae, B. H., Sohn, J. L., Ro, S. T., 2003, "Thermodynamic modeling and performance analysis of a power generation system based on the solid oxide fuel cell", *Proceedings of ASME Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology*, April 21-23, Rochester, New York, USA.
- [26] Bedringas, K. W., Ertesvag, I. S., 1997, "Exergy analysis of solid oxide fuel cell systems". *Energy: The International Journal*, vol. 22, 403-412.
- [27] Dunbar, W. R., Lior N., Gaggioli R., 1991, "Combining fuel cells with fuel-fired power plants for improved exergy efficiency". *Energy: The International Journal*, vol. 16, 10, pp. 1259-1274.
- [28] Dunbar, W. R., Lior, N., Gaggioli, R., 1993, "The effect of the fuel-cell unit size on the efficiency of a fuel-cell-topped Rankine Cycle". *ASME J. Energy Resources Technology*, vol. 115, pp. 105-107.
- [29] Chan, S. H., Low, C. F., Ding, O. L., 2002, "Energy and exergy analysis of a simple solid – oxide fuel cell power system.", *Journal of Power Sources*, vol. 103, pp.188-200.
- [30] Calise F., Dentice d'Accadia M., Palombo A., Vanoli, L., 2004, "Simulation and exergy analysis of a hybrid SOFC – Gas Turbine System. part I: description of the model", *17th International Conference on Efficiency. Costs. Optimization. Simulation and Environmental Impact of Energy and Process Systems*, Guanajuato, Mexico, 7-9 July.
- [31] Calise F., Dentice d'Accadia M., Palombo A., Vanoli, L., 2004, "Simulation and exergy analysis of a hybrid SOFC – Gas Turbine System, part II: Results and Discussion," *17th International*

- Conference on Efficiency. Costs. Optimization. Simulation and Environmental Impact of Energy and Process Systems, Guanajuato. Mexico 7-9 July.
- [32] Calise F. , Dentice d'Accadia M., Palombo A., Vanoli, L., Vanoli, R., 2004, "Modelling, simulation and exergy analysis of a hybrid SOFC - Gas Turbine System". 3rd International Symposium Energy and environment 2004, Sorrento, 30th September to 2nd October.
- [33] Muñoz, J. R., von Spakovsky, M. R., 2001, "A The Use of Decomposition Approach for the Large Scale Synthesis/Design Optimization of Highly Coupled, Highly Dynamic Energy Systems," International Journal of Applied Thermodynamics, March, vol. 4, no. 1.
- [34] Frangopoulos, C.A., von Spakovsky, M. R., Sciubba, E., 2002, "A Brief Review of Methods for the Design and Synthesis Optimization of Energy Systems," International Journal of Applied Thermodynamics, ICAT, Istanbul, Turkey, December, vol. 5, no. 4.
- [35] Reid, Prausnitz, The Properties of gases and liquids, Mc Graw Hill, 1977
- [36] Rancruel, D. F., von Spakovsky, M. R., 2003, "Decomposition with Thermo-economic Isolation Applied to the Optimal Synthesis/Design of an Advanced Fighter Aircraft System," International Journal of Thermodynamics, ICAT, Istanbul, Turkey, September, vol. 6, no. 3.
- [37] Campanari, S., 2002, "Carbon dioxide separation from high temperature power plants", Journal of Power Sources, vol. 112, pp. 273-289.
- [38] Campanari, S., 2001, "Full load and part load performance prediction for integrated sofc and microturbine systems", Journal of Power Sources, vol. 96, pp. 352-368.
- [39] Campanari, S., 2001, "Thermodynamic model and parametric analysis of a tubular SOFC module", Journal of Power Sources, vol. 92, pp. 26-34.

- [40] MOOLENI genetic algorithm software, 2004, LENI, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Switzerland.
- [41] Bellavia, S., Macconi, M., Morini, B., 2002, "An affine scaling trust region method approach to bound-constrained nonlinear systems," *Applied Numerical Mathematics*, accepted for publication.
- [42] Bellavia, S., Macconi, M., Morini, B., 2002, "STRSCNE: A Scaled Trust Region Solver for Constrained Nonlinear Equations". Technical Report.
- [43] Singhal, S. C., 1997, "Recent progress in Tubular Solid Oxide Fuel Cell Technology," Fifth International Symposium on Solide Oxide Fuel Cells.
- [44] Marechal, F., Favrat, D., Palazzi, F., Godat, J., 2004, "Thermoeconomic modeling and optimization of fuel cell systems," Fuel Cell Research Symposium, ETH Zürich, March.
- [45] <http://www.iapws.org/newform.htm>
- [46] Chemical Properties Handbook, 1999, McGraw Hill, pp. 531-556.
- [47] Chan, S. H., Ho, H. K., Tian, Y., 2003, "Modeling for part load operation of solid oxide fuel cell-gas turbine hybrid power plant", *Journal of Power Sources*, vol. 114, pp. 213-227.
- [48] Chan S.H., Kior K.A., Xia, Z.T., " a complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness, *Journal of Power Sources* 93 (2001) 130-140
- [49] Kakac, S., Liu, H., 1998, *Heat Exchanger Selection, Rating, And Thermal Design*, CRC Press, Boca Raton, Florida
- [50] Kays, W. M., London, A. L., 1998, *Compact Heat Exchangers*, Krieger Publishing Company, Florida, 3rd edition.
- [51] Rancruel, D. F., 2003, "A decomposition strategy based on thermoeconomic isolation applied to the optimal synthesis/design and operation of an advanced fighter aircraft system," M.S. thesis, advisor: M. R. von Spakovsky, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA.

- [52] Muñoz, J. R., 2000, "Optimization strategies for the synthesis/design of highly coupled. highly dynamic energy systems," Ph.D. dissertation, advisor: M. R. von Spakovsky, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA.
- [53] Georgopoulos, N., 2001, "Application of a decomposition strategy to the optimal synthesis/design and operation of a fuel cell based total energy system," M.S. thesis, advisor: M. R. von Spakovsky, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA.
- [54] Oyarzabal, B., 2001, "Application of a decomposition strategy to the optimal synthesis/design of a fuel cell sub-system," M.S. thesis, advisor: M. R. von Spakovsky, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA.
- [55] Zafir, M., Gavrilidis, A., 2003, "Catalytic combustion assisted methane steam reforming in a catalytic plate reactor". *Chemical Engineering Science*, vol. 58, pp. 3947 – 3960.
- [56] Gallucci, F., Paturzo, L. , Basile, A. , 2004, "A simulation study of the steam reforming of methane in a dense tubular membrane reactor", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 29, pp. 611 – 617.
- [57] Xu, J., Froment, G. F., 1989, "Methanes-steam reforming: methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics", *AIChE Journal*.
- [58] Rancruel, D. F., von Spakovsky, M. R., 2004, "Investigation of the control strategy development using an integrated model of a SOFC based APU under transient conditions," *International Mechanical Engineering Congress and Exposition – IMECE'2004*, ASME Paper No. 62372, N.Y., N.Y., November.
- [59] Rancruel, D. F., 2005, "Dynamic synthesis/ design and operational/control optimization approach applied to a solid oxide fuel cell based auxiliary power unit under transient conditions," Ph.D. dissertation, advisor: M. R. von Spakovsky, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA.

- [60] Rancruel, D. F., von Spakovsky, M. R., 2005, "Development and application of a dynamic decomposition strategy for the optimal synthesis/design and operational/ control of a SOFC based APU under transient conditions," International Mechanical Engineering Congress and Exposition – IMECE'2005, ASME, N.Y., N.Y., November, in preparation.
- [61] Traverso, A., Massardo, A., Logorio, G., Cazzola, W., 2004, "WIDGET-TEMP: a novel web-based approach for thermoeco-nomic analysis and optimization of conventional and innovative cycles", ASME paper 2004-GT-54115, N.Y., N.Y.
- [62] Chiesa, P., Consonni, S., Kreutz, T. G., Williams, R. H., 2003, "Co-production of Hydrogen. Electricity and CO₂ from Coal using Commercially-Ready Technology", Second Annual Conference on Carbon Sequestration, Washington. May 5-8.
- [63] Wolfgang Winkler, Hagen Lorenz, The design of stationary and mobile solid oxid fuel cell-gas turbine system, *Journal of Power Sources* 105 (2002) 222-227.
- [64] Cristoph Stiller, Bjorn Thorud, Steiner Seljebo, Oistein Mathisen, Havard Karoliussen, Olav Bolland, Finite volume modelling and hybrid-cycle performance of planar and tubular solid oxid fuel cells, *Journal of Power Sources* 141 (2005) 227-240.
- [65] Kemal Nisancioglu, Natural gas fuelled solid oxide fuel cells and systems, ohmic losses, Workshop on mathematical modelling, Charmey/Switzerland, July 2 to 6 1989.
- [66] www.matche.com
- [67] Bohem, R. F., 1987, *Design Analysis of Thermal Systems*, John Wiley and Sons.
- [68] Hernandez-Pacheco E.; Singh D., Hutton, P.N., Patel N., Mann M., A macro-level model for determinino the performance characteristics of solide oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 138 (2004) 174-186
- [69] Free Molecule (Knudsen) in porous media (www.fuelcellknowledge.org)

- [70] Diffusion vs Mass Transfer by Bulk Motion, Fick's Law and Mass transfer rate equation, CEICOOIO
- [71] Todd B., Young J.B., Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell, *Journal of power Sources* 110 (2002) 186-200
- [72] Chan S.H., Ding O.L., Simulation of a solid oxide fuel cell power system fed by methane, *Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 167-179
- [73] Ota T., Koyama M., Wen C., Yamada K., Takahashi H., Object-based modeling of SOFC system: dynamic behaviour of micro-tube SOFC, *Journal of Power Sources* 118 (2003) 430-439
- [74] Li P., Chyu M., Simulation of the chemical/electrochemical reactions and heat/mass transfer for a tubular SOFC in a stack, *Journal of Power Sources* 124 (2003) 487-498
- [75] Song T.W., Sohn J.L., Kim J.H., Kim T.S., Ro S.T., Suzuki K., Performance analysis of a tubular solid oxide fuel cell/micro gas turbine hybrid power system based on a quasi two dimensional model, *Journal of Power Sources* 142 (2005) 30-42
- [76] Xue X., Tang J., Du Y., Dynamic modeling of a single tubular SOFC combining heat/mass transfer and electrochemical reaction effects, *Journal of Power Sources* 142 (2005) 211-222
- [77] Peters R., Dahl R., Palm C., Stolten D., Internal reforming of methane in solid oxide fuel cell system, *Journal of Power Sources* 106 (2002) 238-244
- [78] Campanari S., Iora P., Definition and sensitivity analysis of a finite volume SOFC model for a tubular cell geometry, *Journal of Power Sources* 132 (2004) 113—226
- [79] Costamagna P., Honneger K., Modeling of a Solid Oxide Heat Exchanger Integrated Stacks and simulation at high fuel utilization, *Journal of Electrochemical Society*, vo. 145 , no. 11 3995-4007
- [80] Calise F., Dentice d'Accadia M., Palombo A., Vanoli L., Simulation and exergy analysis of a SOFC-gas turbine system, accepted for

- publication on Energy: the international Journal /ECOS 04 special issue
- [81] Calise F., Palombo A., Vanoli L., Design and partial load exergy analysis of a hybrid sofc-gt power plant, in press journal of power sources
- [82] Calise F., Dentice d'Accadia M., Vanoli L., von Spakovsky M.R., Single-Level Strategy for the optimal Syntheses/design of a Hybrid SOFC-GT Power Plant, accepted for publication on Journal of Power Sources
- [83] Bove R., Lunghi P., Sammes M., SOFC mathematic model for systems simulations, Journal of Power Sources 30 (2005) 181-200
- [84] Zhang W., Croiset E., Douglas P.L., Fowler M.W., Entchev E., Simulation of a tubular dolid oxide fuel cell stack using Aspen Plus™ unit operation models, Energy conversion and management 46 (2005) 181-196
- [85] Chen, T.P., Wright, J.D., Krist, K., "SOFC system analysis", GRI study

CAPITOLO 5. OTTIMIZZAZIONE TERMOECONOMICA
DELL'IMPIANTO IBRIDO SOFC-GT

5.1. STRATEGIA DI OTTIMIZZAZIONE

Nel precedente capitolo si è fornita la descrizione dettagliata del modello 0-dimensionale sviluppato per la simulazione dell'impianto ibrido SOFC-GT. Delle due versioni sviluppate, in questa sede verrà utilizzata quella in cui la potenza elettrica netta dell'impianto costituisce un dato di input del codice di simulazione. Infatti, nella progettazione di un impianto di conversione energetica, la potenza resa all'utenza costituisce nella maggior parte dei casi un parametro noto, in base al quale dimensionare l'impianto stesso.

In questa fase ci si propone di utilizzare il suddetto modello di simulazione, per realizzare un'ottimizzazione termo-economica dell'impianto; ovvero ricercare il set di parametri di progetto tali da rendere minimo il valore della funzione obiettivo (4.333). Ovviamente, anche nei casi più semplici, la funzione obiettivo non può essere minimizzata con tecniche tradizionali in quanto essa è definita nello spazio i^n , con n numero di variabili indipendenti del problema (parametri di progetto), tipicamente molto grande. In teoria, il problema di minimo può essere risolto facendo valutare alla procedura di ottimizzazione il valore della funzione obiettivo per tutte le possibili combinazioni dei valori dei parametri di progetto, restituendo quindi il set per il quale è minima la funzione obiettivo. In pratica, una siffatta procedura richiederebbe tempi di calcolo infiniti. Infatti, anche limitando superiormente ed inferiormente i valori delle variabili, bisogna considerare che la gran parte delle stesse è di tipo reale. Pertanto sono infinite le possibili n -ple di valori per le quali la procedura di ottimizzazione dovrebbe valutare il valore della funzione obiettivo. Tale problema è ben noto in letteratura e viene tipicamente risolto utilizzando dei metodi a gradienti, ovvero tecniche che, in base al calcolo dell'Hessiano, individuano le direzioni che portano al punto di minimo, ed utilizzano questa informazione per aggiornare il valore delle variabili indipendenti. In questo modo, è possibile raggiungere un punto di minimo, almeno locale, della funzione obiettivo. Tale approccio è estremamente rigoroso nel caso di funzioni continue e convesse e, compatibilmente con la tolleranza fissata, restituisce un valore molto prossimo al minimo "matematico" della funzione.

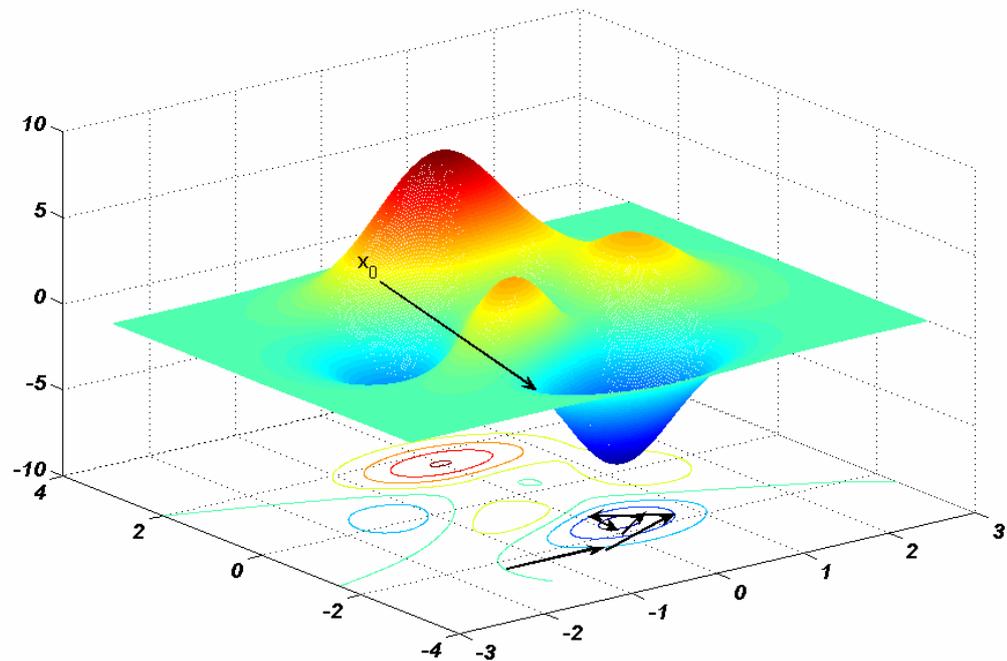


Figura 5.1 - Metodologia di calcolo di minimo del metodo a gradienti

L'accurata fase di analisi e di sviluppo del modello, descritta nel quarto capitolo ha portato alla sviluppo di un modello che sia in grado di predire il funzionamento dell'impianto per qualunque configurazione di parametri geometrici ed operativi. Esso è altresì in grado di determinare in quali casi i valori dei parametri di progetto sono tali da non permettere il funzionamento all'impianto. È bene tenere presente che non tutte le possibili combinazioni di parametri di progetto restituiscono un reale punto di funzionamento dell'impianto. Il dominio funzionamento è fortemente limitato da molti fattori fra i quali:

- accoppiamento delle turbomacchina
- massima temperatura di ingresso in turbina
- massima temperatura operativa della cella
- massimo gradiente di pressione accettabile nella cella
- massimo gradiente di temperatura accettabile nella cella

Pertanto, in corrispondenza di un set di parametri di progetto, per il quale almeno uno dei suddetti vincoli non sia rispettato, non è possibile assegnare alcun valore alla funzione obiettivo.

Tale circostanza complica notevolmente la risoluzione del problema di minimo. Riassumendo i concetti precedentemente esposti, unitamente alle considerazioni provenienti dalla descrizione del modello, è possibile sintetizzare le caratteristiche della funzione obiettivo in esame, come segue:

- essa è non convessa, in quanto non è definita sul tutto il dominio di valori delle variabili indipendenti;
- essa è fortemente non lineare, come evidente dalla descrizione del modello fornita nel precedente capitolo;
- potrebbe essere non continua sia la funzione obiettivo che le sue derivate;
- alcune delle variabili indipendenti sono definite nel campo dei numeri interi (ad esempio: numero di tubi della cella e del pre-reformer, numero di piatti degli scambiatori);

Siamo quindi di fronte ad un tipico caso di funzione MINLP (“Mixed Integer Non-Linear Problem”), per il quale l’utilizzo di un metodo a gradienti potrebbe risultare fallace.

In primo luogo, bisogna considerare che la funzione è non continua e non convessa e quindi un metodo a gradienti potrebbe restituire valori completamente sballati. Infatti, il calcolo delle derivate in corrispondenza dei punti di discontinuità perderebbe il significato; inoltre tale metodo potrebbe convergere verso un punto in cui la funzione non è definita, restituendo di fatto un punto di non-funzionamento dell’impianto.

In secondo luogo si deve considerare che un metodo a gradienti fornisce unicamente il minimo locale della funzione, pertanto esso è influenzato dal valore di tentativo fissato per il set di variabili indipendenti. Nel caso in esame, si ha a che fare con una funzione obiettivo che può presentare più minimi locali correndo il grave rischio nell’errore di confondere minimi locali con minimi globali. Nell’esempio riportato nella seguente figura è evidente che la scelta di un valore di tentativo nella posizione A porta il metodo a gradienti ad essere “attratto” dal corrispondente minimo locale; per ottenere il minimo globale è necessario porsi in prossimità della concavità (punto B):

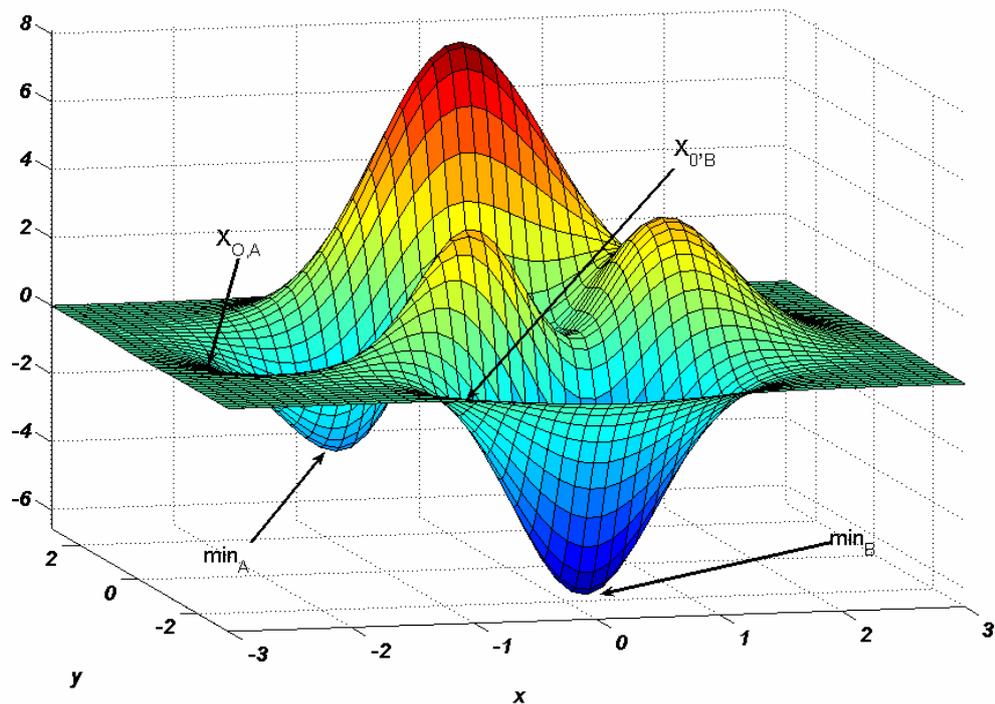


Figura 5.2- Minimi locali e globali di una funzione di 2 variabili

In definitiva si può concludere che l'utilizzo di un metodo a gradienti è incompatibile con la tipologia di problema in oggetto, restituendo risultati assolutamente inaffidabili. Pertanto, in questo lavoro di tesi verrà utilizzata una procedura di tipo euristico, in grado di gestire in maniera estremamente efficiente problemi MINLP non continui e non convessi, in quanto essa non è basata sul calcolo delle derivate della funzione obiettivo. Di seguito si forniscono alcuni brevi cenni sui principi che stanno alla base degli algoritmi genetici (tratto da http://it.wikipedia.org/wiki/Algoritmi_genetici).

5.1.1. L'ALGORITMO GENETICO

Un algoritmo genetico è un metodo euristico di ricerca ed ottimizzazione, ispirato al principio della selezione naturale di Charles Darwin che regola l'evoluzione biologica. Nel corso dell'esecuzione, l'algoritmo interviene a modificare ripetutamente una popolazione costituita da un certo numero di soluzioni (individui): a ciascuna iterazione, esso opera una selezione casuale di individui della popolazione corrente, impiegandoli per generare nuovi elementi della popolazione stessa, che andranno a sostituire un pari numero d'individui già presenti, e a

costituire in tal modo una nuova popolazione per l'iterazione (o generazione) seguente. Tale successione di generazioni evolve verso una soluzione ottima del problema assegnato.

Gli algoritmi genetici sono applicabili alla risoluzione di un'ampia varietà di problemi d'ottimizzazione non indicati per gli algoritmi classici, compresi quelli in cui la funzione obiettivo è discontinua, non derivabile, stocastica, o fortemente non lineare.

Secondo i principi classici dell'evoluzione naturale, ogni individuo trasmette parte del suo patrimonio genetico ai propri discendenti; inoltre, sporadicamente nascono individui con caratteristiche non comprese tra quelle presenti nel corredo genetico della specie originaria, dando origine in tal modo a variazioni genetiche. Infine, gli individui con le qualità più adatte all'ambiente in cui si trovano hanno maggiori possibilità di sopravvivere e riprodursi.

Gli algoritmi genetici sono una particolare classe di algoritmi utilizzati in diversi campi, tra cui l'intelligenza artificiale. Sono chiamati algoritmi genetici perché mutuano la terminologia dalla genetica, branca della biologia.

Il loro obiettivo è applicare l'evoluzione all'informatica. Un tipico algoritmo genetico parte da un certo numero di possibili soluzioni chiamate popolazione e provvede a farle evolvere. La loro evoluzione viene ottenuta attraverso una parziale ricombinazione delle soluzioni e attraverso delle mutazioni introdotte casualmente nella popolazione di partenza. Finita la fase di evoluzione la popolazione delle soluzioni viene analizzata e vengono tenute solo le soluzioni che meglio risolvono il problema. Queste soluzioni subiranno una nuova fase di evoluzione e così via. Alla fine ci si aspetta di trovare una popolazione di soluzioni che riescano a risolvere adeguatamente il problema posto. Non vi è modo di decidere a priori se l'algoritmo sarà effettivamente in grado di trovare una soluzione accettabile. Di norma gli algoritmi genetici vengono utilizzati per problemi di ottimizzazione per i quali non si conoscono algoritmi di complessità lineare o polinomiale.

La traduzione e l'estensione di tali principi, validi per i sistemi biologici, anche ai sistemi artificiali, si deve storicamente a John Holland. Dopo un non breve periodo di tempo, in cui il rilievo di tale lavoro non fu pienamente riconosciuto, l'impiego

degli algoritmi genetici si è andato consolidando in ambito informatico, ingegneristico, finanziario ed ovviamente nel campo delle scienze sociali e naturali.

L'implementazione di un algoritmo genetico rispetta l'analogia esistente con i sistemi naturali, e prevede sempre alcune fasi fondamentali, che si elencano di seguito:

- una fase di selezione, in cui sono individuati gli individui da riprodurre, detti genitori, i quali contribuiscono alla generazione successiva della popolazione di soluzioni;
- una fase d'incrocio o riproduzione degli individui selezionati, in cui due genitori sono combinati in modo da formare opportunamente dei nuovi individui per la prossima generazione;
- infine, una fase di mutazione, nel corso della quale vengono apportati dei cambiamenti casuali ai genitori prima che questi possano generare nuovi individui, che pertanto avranno un patrimonio genetico di caratteri diverso da quello dei genitori.

In dettaglio, l'algoritmo evolve attraverso i seguenti punti:

- l'algoritmo comincia generando, in maniera casuale, una popolazione iniziale;
- l'algoritmo crea in seguito una sequenza di nuove popolazioni, o generazioni. In ciascuna iterazione, gli individui della popolazione corrente sono usati per creare la generazione successiva, e a questo scopo si compiono degli ulteriori passi:
 - o ciascun membro della popolazione corrente è valutato calcolandone il rispettivo valore di fitness (idoneità);
 - o si determina un opportuno ordinamento di tali individui sulla base dei valori di fitness;
 - o gli individui più promettenti sono selezionati come genitori;
 - o a partire da tali individui si genera un pari numero di individui della generazione successiva, e ciò può avvenire secondo due modalità distinte, vale a dire effettuando cambiamenti casuali su un singolo

genitore – mutazione – oppure combinando opportunamente le caratteristiche di una coppia di genitori – incrocio;

o gli individui così generati vanno a sostituire i genitori consentendo la formazione della generazione successiva;

- infine, l'algoritmo s'interrompe quando uno dei criteri d'arresto è soddisfatto.

Un noto teorema, dovuto ancora a Holland, assicura che, sotto determinate ipotesi, gli individui con alti valori di fitness tendono a crescere esponenzialmente nella popolazione attraverso il meccanismo dell'incrocio, assicurando così la convergenza dell'algoritmo genetico verso una soluzione ottimale. Nel suo teorema sugli schemi (schema theorem), detto anche "teorema fondamentale degli algoritmi genetici", egli dimostra che uno schema (ossia una particolare combinazione di geni che occupano posizioni precise all'interno di un cromosoma) prolifera più rapidamente se, oltre ad avere un alto valore di fitness, contiene un piccolo numero di geni specifici non lontani l'uno dall'altro. Ciò, infatti, riduce la probabilità di distruggere lo schema durante la fase di riproduzione.

Brevi successioni di geni, che assumono particolari valori, definiscono i cosiddetti blocchi costitutivi (building blocks): favorendo l'incrocio dei cromosomi meglio adattati, in cui si riscontra statisticamente la presenza di peculiari blocchi costitutivi, l'algoritmo aumenta la probabilità che blocchi costituenti opportuni, provenienti da cromosomi diversi, si ritrovino in uno stesso cromosoma. Assumendo che l'associazione di siffatti blocchi sia dunque vantaggiosa, dovrà anche ritenersi probabile la comparsa di un cromosoma (soluzione) eccellente per il problema in esame, in un tempo ragionevole.

La dimostrazione del teorema degli schemi è basata sull'ipotesi di codifica binaria, ma Wright (1991) l'ha estesa al caso di codifica con numeri reali; lo stesso Wright ha mostrato che una codifica reale è da preferirsi nel caso di problemi continui d'ottimizzazione. Herrera e Lozano (1998) hanno poi presentato un'ampia rassegna di operatori genetici applicabili a cromosomi codificati mediante numeri reali, compresi vari tipi di operatori di crossover (incrocio).

Pertanto, il campo dei numeri reali costituisce ormai un'appropriata e consolidata forma di rappresentazione per gli algoritmi genetici in domini continui.

Tuttavia, a causa di complessi fenomeni di interazione non lineare (epistaticità) tra gruppi di valori di una stringa rappresentante un individuo, non si può affermare con certezza che la combinazione di blocchi costitutivi altamente performanti sia sempre destinata a produrre individui ancora migliori. In altri termini, non sempre l'operazione genetica di crossover produce risultati accettabili, e anzi a volte accade che, a partire da due genitori estremamente promettenti, si ottenga un discendente decisamente meno valido.

Funzionamento

La soluzione del problema viene codificata in una struttura, di solito una stringa, detta gene.

Inizialmente viene creato un certo numero di geni in maniera casuale e si definisce una funzione che restituisce la "bontà" di un gene come soluzione del problema, detta funzione di fitness. L'algoritmo consiste nell'applicazione di operazioni, descritte più in basso, che tendono a modificare la popolazione dei geni, nel tentativo di migliorarli in modo da ottenere una soluzione sempre migliore. L'evoluzione procede quindi in passi, per ognuno di questi viene per prima cosa eseguito un ordinamento dei geni sulla base del risultato della funzione di fitness. Vengono poi eseguite le operazioni su un numero di geni stabilito dai parametri dell'algoritmo, che in generale determinano quanti geni devono subire crossover e mutazioni, e in quale misura.

Calcolo evolutivo

In questi casi, il cosiddetto calcolo evolutivo, sviluppato principalmente da David B. Fogel [Fogel D.B., *Evolutionary computation: toward a new philosophy of machine intelligence*, IEEE Press, NewYork, 1995], anch'esso ispirato all'evoluzione naturale ma non alla genetica, può essere impiegato con successo nelle applicazioni. Tale metodologia differisce dagli algoritmi genetici in quanto non utilizza l'operazione genetica di crossover, che invece per essi risulta imprescindibile.

Programmazione genetica

La programmazione genetica, elaborata fondamentalmente ad opera di John R. Koza [Koza J.R., *Genetic programming: on the programming of computers by means of natural selection*, MIT Press, Cambridge, MA, 1992], è invece un metodo per la

generazione automatica di programmi, a partire da una descrizione ad alto livello del task da svolgere, e basato sul principio darwiniano della selezione naturale allo scopo di sviluppare una popolazione di programmi migliorativi nell'arco delle successive generazioni. Essa si avvale di operazioni capaci di alterare l'architettura di detti programmi e di prendere decisioni sull'uso delle subroutine, dei loop, della ricorsione e della memoria.

Da ciò si nota che la programmazione genetica costituisce in sostanza un'estensione degli algoritmi genetici al caso di popolazioni costituite da programmi di dimensione variabile; la programmazione genetica sostituisce in altri termini alla stringa di lunghezza costante, codificata in vario modo, un programma con struttura ad albero, il cui corpo (radice, nodi intermedi) è costituito da funzioni aritmetiche o logiche, mentre i nodi terminali rappresentano variabili o costanti numeriche. Pertanto la popolazione risulta ora composta da un numero opportuno di programmi, i quali mediante le operazioni genetiche di riproduzione (non è prevista alcuna mutazione) producono, in un certo numero di generazioni, il programma che risolve al meglio un problema assegnato, in forma topologica parametrizzata.

Neuroevoluzione

Infine, si denota col termine neuroevoluzione l'uso degli algoritmi genetici, o di altri metodi e tecniche evolutive, nella messa a punto delle reti neurali artificiali, per quanto riguarda sia l'architettura della rete (cioè la sua struttura intesa come numero di nodi e numero di connessioni tra i nodi stessi), sia i parametri relativi (ossia i pesi delle connessioni tra i nodi). Un metodo neuroevolutivo degno di nota è quello proposto recentemente da K. Stanley, denominato NEAT (NeuroEvolution of Augmenting Topologies), e basato su un processo di graduale incremento della complessità strutturale delle reti che si propongono di risolvere un problema assegnato (tipicamente un problema di reinforcement learning). A partire da reti estremamente semplici, in quanto completamente prive di neuroni intermedi, la procedura in questione sembra avere maggiori possibilità di determinare soluzioni efficaci e robuste rispetto a metodi analoghi, che però partono da topologie predeterminate o comunque casuali. I tre principi fondamentali su cui si basa il NEAT sono i seguenti:

- il primo principio è l'omologia: il NEAT codifica ciascun nodo e ciascuna connessione della rete attraverso un gene. Ogni volta che una mutazione strutturale sfocia nella creazione di un nuovo gene, quel gene riceve un contrassegno numerico che lo rende permanentemente rintracciabile. Tale marcatura storica è utilizzata in seguito per verificare la conciliabilità di geni omologhi durante l'operazione di crossover, e per definire un operatore di compatibilità;
- il secondo principio è la protezione dell'innovazione. L'operatore di compatibilità definito in precedenza è adoperato per dividere la popolazione, composta da reti neurali, in specie differenti, allo scopo di proteggere le soluzioni innovative da un'eliminazione prematura, e di prevenire l'incrocio di materiale genetico incompatibile. Tali innovazioni strutturali presentano una significativa possibilità di raggiungere il loro pieno potenziale, in quanto protette dal resto della popolazione attraverso la suddivisione in specie, cioè la creazione di nicchie o spazi riservati;
- da ultimo, il principio secondo cui la ricerca di una soluzione dovrebbe avvenire nel più piccolo spazio possibile (inteso come numero di dimensioni), da espandere poi in maniera graduale. Cominciando il processo evolutivo da una popolazione di elementi a struttura minima, le successive mutazioni topologiche comportano l'aggiunta di nuovi nodi e connessioni alle reti, conducendo pertanto ad una crescita incrementale della popolazione stessa. Dal momento che solo le modifiche strutturali vantaggiose tendono a sopravvivere nel lungo termine, le topologie che vengono raffinate tendono ad essere le minime necessarie alla soluzione del problema assegnato.

Crossover

In base a un coefficiente stabilito inizialmente, alcune parti dei geni risultati migliori vengono scambiate, nell'ipotesi che questo possa migliorare il risultato della funzione di fitness nel successivo "passo evolutivo".

Single point crossover

Ci sono varie tecniche di crossover. Una delle più semplici è la "single point crossover" che consiste nel prendere due individui e tagliare le loro stringhe di codifica in un punto a caso. Si creano così due teste e due code. A questo punto si scambiano le teste e le code, ottenendo due nuovi geni. Il crossover non è applicato sempre, ma con una probabilità p_c . Nel caso in cui non venga applicato i figli sono semplicemente le copie dei genitori.

Sperimentalmente si può vedere che il miglioramento diventa apprezzabile solo dopo un certo numero di passi. Questo a meno di casi fortunati, ovviamente.

5.2. IMPOSTAZIONE ED EVOLUZIONE DELL'OTTIMIZZAZIONE

Il codice di simulazione descritto nel quarto capitolo, unitamente all'algoritmo genetico, fornito da MOOLENI, costituiscono lo strumento utilizzato per la risoluzione del problema di ottimizzazione.

Definita la funzione obiettivo, resta da stabilire quali parametri siano fissati e quali invece siano soggetti alla procedura di ottimizzazione. Bisogna infatti individuare con accuratezza i parametri progettuali su cui la procedura di ottimizzazione può intervenire liberamente. In altri termini, bisogna verificare che tutti i parametri gestiti dall'ottimizzazione non siano vincolati da altri fattori. Infatti, molti dei parametri in ingresso al codice di simulazione sono unicamente rappresentativi di vincoli di tipo tecnologico e pertanto saranno considerati parametri fissi dalla procedura di ottimizzazione. Saranno altresì ritenuti fissati tutti i parametri esterni quali condizioni ambiente, costo del combustibile, composizione dell'aria, temperatura acqua in recupero termico, etc.

Si noti anche che maggiore è il numero di variabili indipendenti dell'ottimizzazione maggiore sarà anche il tempo necessario alla determinazione del punto di ottimo. Pertanto, al fine di snellire i tempi di calcolo si sono ritenuti fissati anche alcuni parametri di scarsa influenza progettuale, quali spessori delle alette, densità del metallo, etc.

Infine, bisogna anche fissare gli spessori degli elementi della SOFC: si ricorda infatti che il modello di perdite per concentrazione si basa su valori medi dei coefficienti di diffusione, dipendenti dai fissati valori degli spessori dei componenti. Pertanto pur variando tali spessori, i coefficienti di diffusione rimarrebbero gli

stessi, generando quindi errori nella valutazione delle perdite per concentrazione. Tale problema potrebbe essere by-passato includendo nel modello una correlazione che lega i coefficienti di diffusione medi agli spessori dei componenti: purtroppo niente di simile è disponibile in letteratura.

<i>n</i>	<i>Descrizione</i>	<i>UM</i>	<i>Valore</i>
1	Steam to Carbon	/	2
2	Fattore di utilizzazione del combustibile	/	0,85
3	Max gradiente di pressione SOFC	bar	0,6
4	Max gradiente di temperatura SOFC	°C	60
5	Spessore tubo del Pre-reformer	m	0,0001
6	Max TIT	°C	1250
7	Efficienza del combustore	/	0,98
8	Costo del fuel	\$/Nm ³	0,2
9	Densità di area di scambio (HE)	m ² /m ³	1204
10	Conducibilità aletta (HE)	W/m K	35
11	Conducibilità piastra (HE)	W/m K	35
12	Spessore aletta (HE)	m	0,000152
13	Temperatura ingresso acqua (HE3 ed HE4)	°C	60
14	Temperatura uscita acqua (HE3 ed HE4)	°C	80
15	Spessore anodo	cm	0,01
16	Spessore catodo	cm	0,22
17	Spessore elettrolita	cm	0,004
18	Spessore interconnessioni	cm	0,0085

Tabella 5.1-Parametri fissati nella procedura di ottimizzazione

La procedura di ottimizzazione deve quindi interfacciarsi in uno spazio $i^{42} \cdot \mathbb{N}^6$, in quanto sei delle 48 variabili sono del tipo intero. Inoltre le suddette variabili non sono libere di variare liberamente: esistono dei limiti superiori ed inferiori, fissati arbitrariamente in sede progettuale, nonché delle condizioni fisiche da verificare (ad esempio il diametro del tubo di iniezione aria non può essere superiore del diametro della SOFC). I limiti superiori ed inferiori sono stati in generale fissati pensando ad una escursione del $\pm 30\%$ delle variabili, rispetto al loro valore iniziale di tentativo. Per alcune di queste variabili, particolarmente influenti a livello globale, sono stati fissati range più piccoli, allo scopo di ridurre il numero di punti di non-funzionamento restituiti dal codice di simulazione. La formalizzazione del problema è la seguente:

$$\begin{aligned}
 \min_{\mathbf{x}} \quad & \Phi(\mathbf{x}) \\
 \text{s.t.} \quad & \mathbf{l} \leq \mathbf{x} \leq \mathbf{u} \\
 & \mathbf{H}(\mathbf{x}) = \mathbf{0} \\
 & \mathbf{G}(\mathbf{x}) \leq \mathbf{0}
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

Dove

\mathbf{l} vettore dei limiti inferiori

\mathbf{u} vettore dei limiti superiori

\mathbf{x} vettori delle variabili di progetto Synthesis/Design (S/D)

\mathbf{H} sono le equazioni di bilancio contenute nel codice di simulazione

\mathbf{G} sono le limitazioni fisiche e termodinamiche da rispettare

<i>n</i>	<i>Descrizione</i>	<i>UM</i>	<i>Valore di tentativo</i>	<i>Valore Minimo</i>	<i>Valore Massimo</i>
1	"fatdiv"	/	1,00E+00	0,00E+00	1,00E+00
2	Velocità di rotazione FC	rpm	4,00E+04	3,80E+04	4,50E+04
3	Fattore di scala FC (portata massica)	/	0,00E+00	-2,00E-01	2,00E-01
4	Fattore di scala FC (rapporto di compressione)	/	0,00E+00	-2,00E-01	2,00E-01
5	Lc (HE1)	m	1,50E+00	1,05E+00	1,95E+00
6	Lh (HE1)	m	1,50E+00	1,05E+00	1,95E+00
7	bc (HE1)	m	6,35E-03	4,45E-03	8,26E-03
8	bh (HE1)	m	6,35E-03	4,45E-03	8,26E-03
9	np (HE1)	/	2,50E+02	1,75E+02	3,25E+02
10	sc (HE1)	m	6,35E-03	4,45E-03	8,26E-03
11	sh (HE1)	m	4,00E-03	2,80E-03	5,20E-03
12	Lc (HE2)	m	5,00E-01	3,50E-01	6,50E-01
13	Lh (HE2)	m	5,00E-01	3,50E-01	6,50E-01
14	bc (HE2)	m	6,35E-03	4,45E-03	8,26E-03
15	bh (HE2)	m	6,35E-03	4,45E-03	8,26E-03
16	np (HE2)		9,00E+00	6,30E+00	1,17E+01
17	sc (HE2)	m	6,35E-03	4,45E-03	8,26E-03
18	sh (HE2)	m	4,00E-03	2,80E-03	5,20E-03
19	Lc (HE3)	m	6,00E-01	4,20E-01	7,80E-01
20	Lh (HE3)	m	6,00E-01	4,20E-01	7,80E-01
21	bc (HE3)	m	6,35E-03	4,45E-03	8,26E-03
22	bh (HE3)	m	6,35E-03	4,45E-03	8,26E-03
23	Velocità di rotazione AC	rpm	4,00E+04	3,80E+04	4,50E+04
24	np (HE3)	/	1,00E+02	7,00E+01	1,30E+02

25	sc (HE3)	m	6,35E-03	4,45E-03	8,26E-03
26	sh (HE3)	m	4,00E-03	2,80E-03	5,20E-03
27	Lc (HE4)	m	3,00E-01	2,10E-01	3,90E-01
28	Lh (HE4)	m	3,00E-01	2,10E-01	3,90E-01
29	bc (HE4)	m	6,35E-03	4,45E-03	8,26E-03
30	bh (HE4)	m	6,35E-03	4,45E-03	8,26E-03
31	np (HE4)	/	1,00E+01	7,00E+00	1,30E+01
32	sc (HE4)	m	6,35E-03	4,45E-03	8,26E-03
33	sh (HE4)	m	4,00E-03	2,80E-03	5,20E-03
34	Diametro tubo di iniezione aria della SOFC	m	7,00E-03	4,90E-03	9,10E-03
35	Lunghezza tubo di iniezione aria della SOFC	m	1,00E-01	7,00E-02	1,30E-01
36	Lunghezza tubi del pre-reformer	m	2,20E-01	1,54E-01	2,86E-01
37	Fattore di de-metanizzazione del pre-reformer	/	3,50E-01	2,50E-01	6,00E-01
38	Diametro tubo SOFC	m	1,56E-02	1,09E-02	2,03E-02
39	Lunghezza tubo SOFC	m	1,50E+00	1,05E+00	1,95E+00
40	Numero di tubi SOFC	/	1,50E+04	1,05E+04	1,95E+04
41	Fattore di by-pass nodo 18	/	0,00E+00	0,00E+00	5,00E-01
42	Fattore di by-pass nodo 1	/	0,00E+00	0,00E+00	5,00E-01
43	Diametro del tubo del Pre-reformer	m	1,56E-02	1,09E-02	2,03E-02
44	Fattore di scala AC (portata massica)	/	0,00E+00	-2,00E-01	2,00E-01
45	Fattore di scala AC (rapporto di compressione)	/	0,00E+00	-2,00E-01	2,00E-01
46	Fattore di scala GT (portata massica)	/	0,00E+00	-2,00E-01	2,00E-01
47	Fattore di scala GT (rapporto di compressione)	/	0,00E+00	-2,00E-01	2,00E-01
48	Portata massica di aria	kg/s	1,76E+00	1,23E+00	2,28E+00

Tabella 5.2-Variabili S/D dell'ottimizzazione

L'algoritmo genetico discusso in precedenza è stato utilizzato in maniera estremamente accorta: a differenza di un metodo a gradienti, per il quale può essere "matematicamente" stabilito se il punto trovato sia un minimo oppure no; l'algoritmo genetico troverà un punto che riterremo essere il minimo finché in una generazione successiva non si troverà un valore inferiore della funzione obiettivo. Ne deriva quindi che la certezza di avere raggiunto l'effettivo minimo della funzione, si può raggiungere solo dopo un numero infinito di generazioni. Pertanto, in questa sede si è preferito non fissare a priori il numero di generazioni del GA, ma si è

lasciato proseguire lo stesso GA fino al punto in cui non vi fosse alcuna evoluzione della funzione obiettivo da un numero considerevole di generazioni. Il valore così ottenuto è quello che reputiamo essere il valore di minimo. Esistono anche tecniche più raffinate di ottimizzazione che utilizzano un algoritmo ibrido fra GA e metodo a gradienti: in una prima fase il GA trova alcuni vettori di variabili, cui corrisponde il maggior grado di evoluzione; in una seconda fase questi stessi vettori sono utilizzati come valore di “guess” in un metodo a gradienti per rifinire la soluzione precedentemente trovata. In questa sede, per mancata disponibilità di un software commerciale basato su tali algoritmi ibridi, si ritiene sufficiente all'accuratezza fornita dal solo GA.

La stessa procedura di ottimizzazione è stato realizzati per differenti valori del costo del combustibile, analizzandone la sensibilità dei risultati ottenuti.

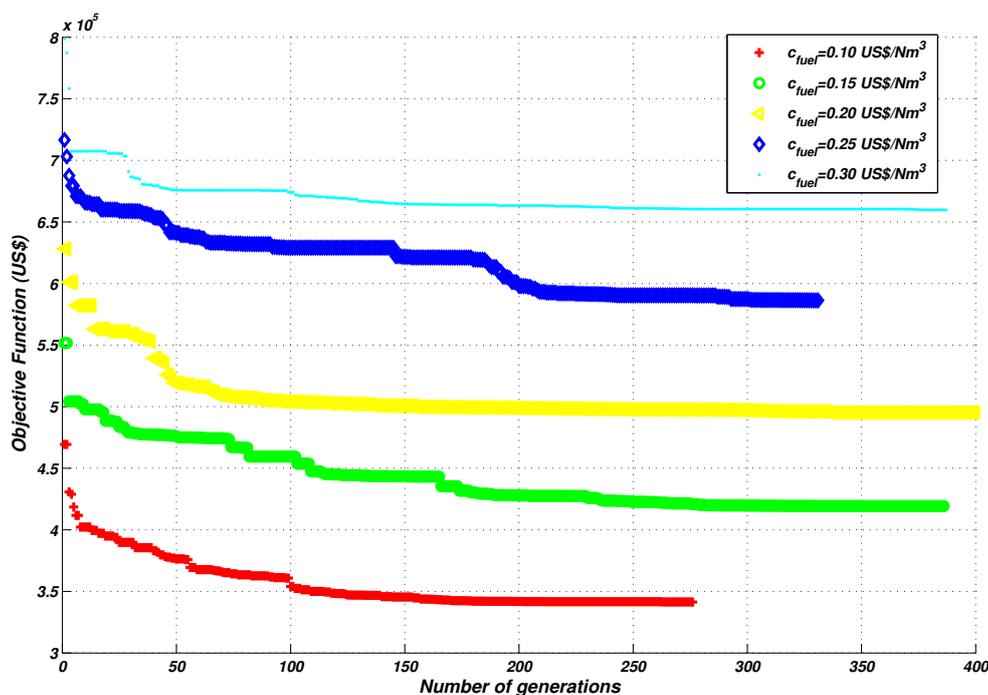


Figura 5.3-Andamento del GA al variare del costo del combustibile

Dalla Figura 5.3 è anche evidente che per qualsiasi valore del costo del combustibile, bisogna far progredire l'algoritmo genetico per almeno 250 generazioni, per essere sufficientemente confidenti circa l'affidabilità della soluzione trovata. È anche evidente, dall'analisi della stessa figura, che il numero di

generazioni utilizzate per l'evoluzione dell'algoritmo varia a seconda del valore del costo del combustibile.

5.3. RISULTATI E DISCUSSIONI

La procedura di ottimizzazione basata sul GA, seppur estremamente onerosa dal punto di vista computazionale, riesce in maniera estremamente efficiente a fornire indicazioni utili al progettista circa le soluzioni ottimali da adottare. In particolare, l'abbinamento GA - simulatore impianto fornisce un numero notevole di informazioni: in primo luogo esso restituisce il valore ottimale dei parametri di progetto al variare del costo del combustibile; in secondo luogo, in corrispondenza di ogni configurazione ottimale, è anche possibile prevedere le proprietà termodinamiche dei nodi dell'impianto, i flussi di energia, exergia ed i costi dei componenti, anche in questo caso al variare del costo del combustibile. In definitiva, è possibile avere un controllo completo di tutti i parametri ottimali dell'impianto e studiarne la sensibilità al variare del costo del combustibile.

Dalla Figura 5.4 si vede che il valore minimo della funzione obiettivo dipende in maniera lineare dal costo del combustibile. Tale dipendenza può essere giustificata considerando la forma della funzione obiettivo: all'aumentare del costo del combustibile da un lato aumenta il costo relativo al fuel in ingresso dall'altro aumenta in valore assoluto, ma con segno negativo, l'aliquota che fa riferimento all'energia recuperata in fase di cogenerazione. È evidente che il bilancio fra i due fenomeni porta i punti di ottimo ad allinearsi lungo una stessa retta.

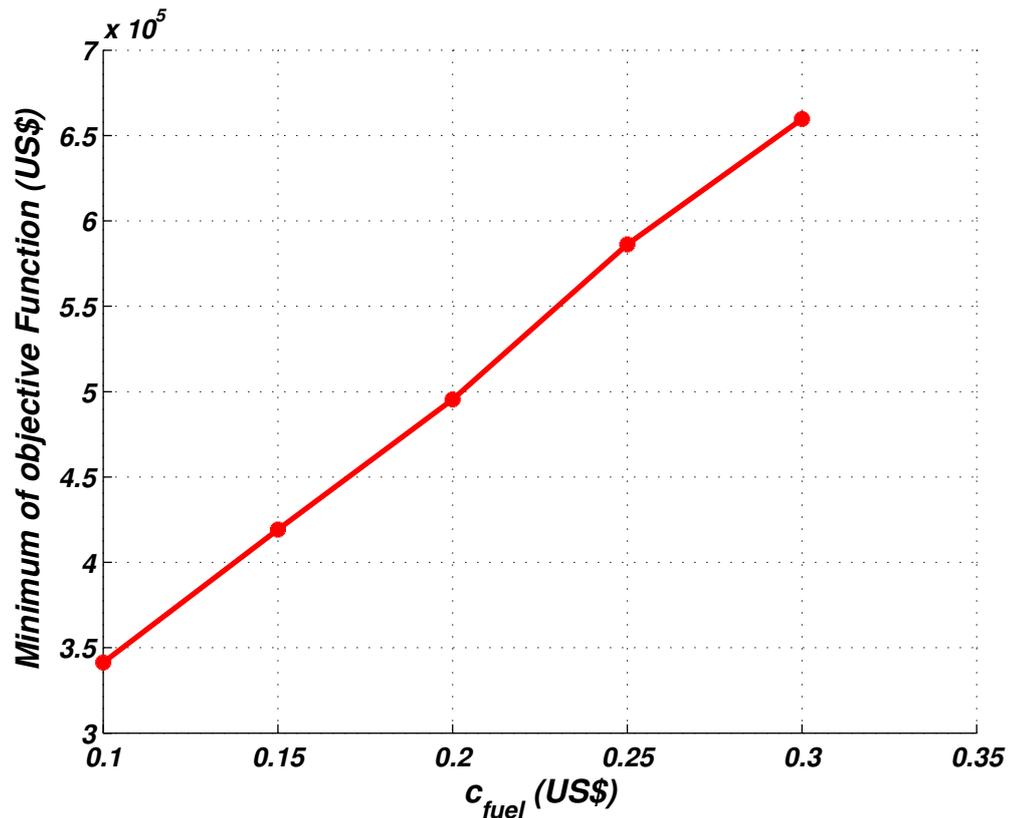


Figura 5.4- Funzione obiettivo al variare del costo del combustibile

5.3.1. VARIABILI DI PROGETTO (S/D)

La procedura di ottimizzazione termoeconomica restituisce i valori ottimali delle variabili di progetto in funzione del costo del combustibile; di seguito ci si propone di fornire un'interpretazione fisica ed economica ad i risultati forniti in Tabella 5.3:

- il parametro $fatdiv$ è definito come segue:

$$fatdiv = \frac{\dot{m}_{16}^g (\dot{m}_{12}^g + \dot{m}_{14}^g)}{\dot{m}_{14}^g} \quad (5.2)$$

Overo esso indica in che modo la portata massica al nodo 10 viene ripartita fra i nodi 17 e 16; in fase progettuale è prevedibile che tale parametro abbia un valore prossimo all'unità in maniera tale da avere i due scambiatori di calore (HE1 ed HE2) bilanciati, ovvero con capacità termiche orarie simili al primario ed al secondario. In altri termini il flusso entalpico al nodo 10 deve essere ripartito in funzione delle portate termiche richieste

dallo scambiatore HE1 ed HE2, rispettivamente. I risultati dell'ottimizzazione sono in pieno accordo con quanto previsto in teoria: il valore di "fatdiv" è sempre molto prossimo all'unità

- il compressore del combustibile risulta scollegato meccanicamente rispetto al gruppo AC-GT, pertanto la velocità di rotazione di tale componente è indipendente da quella del gruppo turbina-compressore. Nonostante questo maggiore grado di libertà il valore ottimale della velocità di rotazione è sempre prossima ai 40000giri: spostandosi da tale valore, infatti i valori di portata massica e rapporto di compressione non sono compatibili con le esigenze dell'impianto.
- Il compressore combustibile risulta essere dimensionato in maniera non ottimale: si nota, infatti, che i fattori di scala della sua mappa di funzionamento subiscono variazioni considerevoli per qualsiasi valore del costo del combustibile.
- Lo scambiatore di calore HE1, nella sua configurazione iniziale, risulta notevolmente sovradimensionato rispetto ai valori ottimali dei parametri geometrici restituiti dalla procedura di ottimizzazione: dalla lettura della Tabella 5.3 è infatti evidente che sia il numero di piatti dello scambiatore che le lunghezze lato caldo e lato freddo, per ogni valore del costo del combustibile, sono sempre prossimi ai valori limite inferiori fissati a monte dell'ottimizzazione.
- Lo scambiatore HE2 ha dimensioni molto minori rispetto ad HE1 in virtù del valore del rapporto aria/combustibile utilizzato per l'esercizio dell'impianto. Ne deriva anche che i margini di intervento che la procedura di ottimizzazione ha a disposizione siano molto minori: anche per HE2 si registra una riduzione dell'area di scambio, ma sicuramente non così marcata come nel caso di HE1
- Per gli scambiatori HE3 ed HE4 si registra un comportamento opposto rispetto ad HE1 ed HE2. La procedura di ottimizzazione, infatti, restituisce valori del numero di piatti e delle dimensioni dei piatti sempre prossimi al valore limite massimo fissato a monte della procedura di ottimizzazione. Si ricorda, infatti, che tali scambiatori sono utilizzati per recupero di energia

termica in cogenerazione. Tale recupero, essendo un flusso di cassa positivo per l'impianto, viene incrementato dalla procedura di ottimizzazione in maniera tale da aumentare il valore del costo evitato dal recupero termico. Ovviamente, tale maggior recupero comporterà anche un maggior costo degli scambiatori HE3 ed HE4.

- Anche per la velocità del gruppo AC-GT vale lo stesso discorso fatto per il compressore del combustibile. Il sistema è estremamente sensibile alla variazione di tale parametro: è sufficiente modificare leggermente la velocità del gruppo per ottenere un punto di non-funzionamento dell'impianto. Si può anche affermare che il dimensionamento iniziale delle turbomacchine è abbastanza prossimo ai valori ottimali calcolati tramite la procedura di ottimizzazione: si registrano unicamente lievi variazioni dei fattori di scala delle portate sia per il compressore aria che per la turbina a gas.
- L'ottimizzazione fornisce anche alcune importanti indicazioni circa lo scambio termico che avviene nel tubo di iniezione dell'aria a contatto con il fluido in fase di combustione. È noto che tale scambio è estremamente inefficiente in quanto l'area di scambio è molto piccola: l'ottimizzazione pertanto suggerisce di ridurre ulteriormente tale area di scambio in modo da ridurre il peso di tali inefficienze al livello globale. Infatti, i valori ottimali del diametro e della lunghezza del tubo di iniezione sono sempre prossimi ai loro valori minimi inferiori, per qualsiasi valore del costo del combustibile.
- Anche per il pre-reformer, la procedura di ottimizzazione indica un sovradimensionamento iniziale rispetto ai valori ottimali. Infatti, anche se con lievi variazioni in funzione del costo del combustibile, sia la lunghezza del pre-reformer che il fattore di demetanizzazione sono molto bassi, prossimi ai valori limite inferiore. Tale eventualità è anche indice del buon funzionamento del processo di internal reforming che quindi ridimensiona il ruolo del pre-reformer all'interno dell'impianto.
- Ulteriori modifiche sono anche state fatte sui parametri geometrici della cella: l'ottimizzazione restituisce valori molto prossimi ai limiti inferiori per il diametro, la lunghezza ed il numero di tubi della cella SOFC. È evidente quindi che nella configurazione iniziale si era fissato un valore dell'area attiva

di cella non giustificabile dal punto di vista economico. In altri termini, il vantaggio derivante dalla maggiore efficienza della cella avente una maggiore area attiva, non è ripagato da un adeguato ritorno economico in termini di consumi di combustibile.

- Si nota anche che i fattori di by-pass sono molto prossimi al valore iniziale: circostanza questa prevedibile se si considera che il ruolo di tali by-pass risulta fondamentale principalmente nella regolazione a carico parziale dell'impianto.
- Infine anche la portata d'aria risulta molto prossima al valore iniziale, sintomo che il rapporto aria/combustibile può subire oscillazioni molto lievi a causa delle enormi ripercussioni sulle temperature di esercizio della cella.

S/D	costo del combustibile (US\$/Nm ³)				
	0,10	0,15	0,2	0,25	0,30
1	7,88E-01	9,82E-01	1,00E+00	9,94E-01	1,00E+00
2	3,97E+04	4,28E+04	3,82E+04	3,94E+04	3,87E+04
3	2,50E-02	1,19E-01	1,48E-01	1,01E-01	1,95E-01
4	-1,17E-02	-1,99E-01	6,85E-02	-1,17E-02	-1,31E-01
5	1,11E+00	1,05E+00	1,05E+00	1,07E+00	1,05E+00
6	1,09E+00	1,05E+00	1,07E+00	1,13E+00	1,05E+00
7	4,85E-03	6,35E-03	4,54E-03	4,89E-03	4,46E-03
8	6,18E-03	6,40E-03	4,45E-03	5,47E-03	7,82E-03
9	1,77E+02	1,75E+02	1,75E+02	1,75E+02	1,82E+02
10	4,65E-03	7,85E-03	8,04E-03	6,64E-03	6,37E-03
11	2,97E-03	2,81E-03	2,83E-03	3,14E-03	2,81E-03
12	5,30E-01	3,98E-01	3,50E-01	4,74E-01	3,64E-01
13	5,20E-01	3,80E-01	4,63E-01	5,51E-01	4,71E-01
14	4,51E-03	8,05E-03	4,85E-03	6,29E-03	6,96E-03
15	5,27E-03	4,70E-03	8,22E-03	7,37E-03	5,66E-03
16	8,00E+00	1,10E+01	8,00E+00	1,10E+01	7,00E+00
17	5,70E-03	4,90E-03	7,73E-03	4,48E-03	7,99E-03
18	3,07E-03	4,14E-03	4,22E-03	3,15E-03	4,51E-03
19	5,39E-01	6,63E-01	7,70E-01	7,79E-01	6,98E-01
20	6,36E-01	7,52E-01	7,76E-01	6,25E-01	7,77E-01
21	4,83E-03	4,69E-03	4,54E-03	5,16E-03	4,46E-03
22	4,46E-03	4,48E-03	4,45E-03	4,53E-03	4,45E-03
23	3,96E+04	3,86E+04	3,90E+04	3,99E+04	4,06E+04
24	1,07E+02	1,25E+02	1,30E+02	1,25E+02	1,21E+02

25	4,48E-03	6,43E-03	4,61E-03	7,10E-03	5,59E-03
26	2,97E-03	3,00E-03	2,87E-03	2,86E-03	2,86E-03
27	3,74E-01	3,85E-01	3,71E-01	3,01E-01	3,47E-01
28	3,90E-01	3,37E-01	2,77E-01	3,88E-01	3,89E-01
29	6,50E-03	8,20E-03	6,50E-03	8,00E-03	4,60E-03
30	4,95E-03	6,19E-03	4,52E-03	8,16E-03	7,36E-03
31	1,00E+01	7,00E+00	8,00E+00	1,20E+01	8,00E+00
32	4,47E-03	4,58E-03	4,59E-03	6,46E-03	6,07E-03
33	2,84E-03	2,98E-03	2,80E-03	2,84E-03	5,15E-03
34	4,90E-03	4,91E-03	4,91E-03	4,93E-03	4,90E-03
35	7,12E-02	7,09E-02	7,43E-02	9,76E-02	7,55E-02
36	1,74E-01	2,09E-01	1,67E-01	1,62E-01	1,63E-01
37	2,88E-01	3,14E-01	2,75E-01	2,58E-01	2,78E-01
38	1,12E-02	1,11E-02	1,09E-02	1,20E-02	1,10E-02
39	1,05E+00	1,06E+00	1,06E+00	1,15E+00	1,05E+00
40	1,07E+04	1,06E+04	1,05E+04	1,15E+04	1,05E+04
41	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
42	1,47E-04	0,00E+00	4,89E-04	1,61E-03	1,64E-03
43	1,80E-02	1,98E-02	1,33E-02	1,48E-02	1,96E-02
44	-1,36E-01	-2,00E-01	-1,87E-01	-1,93E-01	-1,22E-01
45	-7,96E-03	-3,31E-02	8,74E-02	1,10E-02	-1,02E-01
46	-1,77E-01	-9,59E-16	-1,73E-01	-1,11E-01	-2,63E-02
47	9,36E-03	1,61E-02	1,37E-01	1,14E-01	2,01E-02
48	1,76E+00	1,79E+00	1,87E+00	1,84E+00	1,79E+00

Tabella 5.3-Valori ottimali delle S/D al variare del costo del combustibile

5.3.2. PROPRIETÀ TERMODINAMICHE

Il codice di calcolo consente anche di visualizzare le proprietà termodinamiche di interesse in corrispondenza dei valori ottimali delle variabili di progetto. In questa sede si riportano i valori delle proprietà termodinamiche unicamente nella configurazione iniziale e per un costo del combustibile pari a 0,20 US\$/Nm³.

Dal confronto fra le due tabelle successive appare evidente che la procedura di ottimizzazione ha determinato un punto di funzionamento cui corrispondono proprietà termodinamiche del tutto simili, rispetto a quelle ottenute in corrispondenza del punto iniziale.

CAPITOLO 5 - OTTIMIZZAZIONE TERMOECONOMICA DELL'IMPIANTO IBRIDO SOFC-GT

Key-point	Temp. (°C)	Press.(bar)	Enthalpy Flow Rate (kW)	Entropy Flow Rate (kW)	Physical Exergy Flow Rate (kW)	Chemical Exergy Flow Rate (kW)	Molar Flow Rate (kmol/s)	Mass Flow Rate (kg/s)	H ₂ O molar fraction	CO molar fraction	H ₂ molar fraction	O ₂ molar fraction	N ₂ molar fraction	CO ₂ molar fraction	CH ₄ molar fraction
1	327.63	8.37	40	0.04588	27	2312.4	0.0028216	0.045942	0	0	0	0	0.02	0	0.98
2	827.99	8.37	464.19	0.68516	314.86	2856.3	0.014095	0.28282	0.34286	0.09639	0.22323	0	0.008678	0.18665	0.14219
3	907.99	8.37	650.97	0.8586	444.73	857.53	0.018103	0.43962	0.56663	0.054784	0.095535	0	0.0067564	0.2763	2.96E-06
4	907.99	8.37	300.18	0.39593	205.08	395.44	0.0083481	0.20273	0.56663	0.054784	0.095535	0	0.0067564	0.2763	2.96E-06
5	907.99	8.37	350.78	0.46267	239.65	462.1	0.0097553	0.2369	0.56663	0.054784	0.095535	0	0.0067564	0.2763	2.96E-06
6	546.84	7.76	1076.4	1	767	8	0.064677	2	0	0	0	0.21	0.79	0	0
7	907.99	7.76	1693.4	2	1198.1	10	0.059777	2	0	0	0	0.14524	0.85476	0	0
8	1045.7	7.76	2317	3	1646.6	56	0.067499	2	0.081935	0	0	0.11929	0.75781	0.040968	0
9	981.37	7.76	2162.1	3	1527.6	56	0.067499	2	0.081935	0	0	0.11929	0.75781	0.040968	0
10	515.12	1.08	1087.5	3	441.21	56	0.067499	2	0.081951	0	0	0.11928	0.75779	0.040976	0
11	293.01	1.08	15	0.046599	4	1	0.0016501	0.046739	0.081951	0	0	0.11928	0.75779	0.040976	0
12	25	1.00	47	0.44096	0	8	0.064677	2	0	0	0	0.21	0.79	0	0
13	297.74	7.77	574.1	0.59149	482.2	8	0.064677	2	0	0	0	0.21	0.79	0	0
14	25	1.00	2	0.010729	0	2312.4	0.0028216	0.045942	0	0	0	0	0.02	0	0.98
15	243.97	8.37	28	0.024628	22	2312.4	0.0028216	0.045942	0	0	0	0	0.02	0	0.98
16	516.97	1.08	27	0.064276	11	1	0.0016501	0.046739	0.081951	0	0	0.11928	0.75779	0.040976	0
17	516.97	1.08	1064.9	3	432.8	54.171	0.065849	2	0.081951	0	0	0.11928	0.75779	0.040976	0
18	470.99	7.76	921.4	1	671.14	8	0.064677	2	0	0	0	0.21	0.79	0	0
19	354.02	1.07	717.67	2	230.42	54.171	0.065849	2	0.081951	0	0	0.11928	0.75779	0.040976	0
20	470.99	7.76	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
21	891.34	7.75	1948.2	2	1366.5	56	0.067499	2	0.081935	0	0	0.11929	0.75781	0.040968	0
22	470.99	7.76	921.4	1	671.14	8	0.064677	2	0	0	0	0.21	0.79	0	0
23	327.63	8.37	0.019566	2.25E-05	0.013259	1	1.38E-06	2.25E-05	0	0	0	0	0.02	0	0.98
24	327.63	8.37	40	0.045858	27	2311.3	0.0028202	0.045919	0	0	0	0	0.02	0	0.98
25	738.71	8.37	390.74	0.58792	259.43	2757	0.012576	0.28282	0.43955	0.042498	0.07411	0	0.0097264	0.21433	0.21978
26	981.37	7.76	2162.1	3	1527.6	56	0.067499	2	0.081935	0	0	0.11929	0.75781	0.040968	0
27	891.34	7.75	1948.2	2	1366.1	56	0.067499	2	0.081935	0	0	0.11929	0.75781	0.040968	0
28	891.34	7.75	1948.2	2	1366.1	56	0.067499	2	0.081935	0	0	0.11929	0.75781	0.040968	0
29	63	1.04	124.52	0.82372	12	54.171	0.065849	2	0.081951	0	0	0.11928	0.75779	0.040976	0

30	114.28	1.06	6	0.027506	1	1	0.0016501	0.046739	0.081951	0	0	0.11928	0.75779	0.040976	0
31	981.37	7.76	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabella 5.4- Proprietà termodinamiche nelle condizioni iniziali

Key-point	Temp. (°C)	Press.(bar)	Enthalpy Flow Rate (kW)	Entropy Flow Rate (kW)	Physical Exergy Flow Rate (kW)	Chemical Exergy Flow Rate (kW)	Molar Flow Rate (kmol/s)	Mass Flow Rate (kg/s)	H ₂ O molar fraction	CO molar fraction	H ₂ molar fraction	O ₂ molar fraction	N ₂ molar fraction	CO ₂ molar fraction	CH ₄ molar fraction
1	352.18	8.2808	44.256	0.052838	29.305	2343.9	0.00286	0.046568	0	0	0	0	0.02	0	0.98
2	827.42	8.2808	470.29	0.69589	318.82	2896.7	0.014347	0.28627	0.33926	0.099779	0.22927	0	0.0086291	0.18449	0.13857
3	907.42	8.2807	658.43	0.87019	449.33	867.65	0.018323	0.44498	0.56662	0.054714	0.095539	0	0.0067564	0.27637	2.93E-06
4	907.42	8.2807	303.62	0.40127	207.2	400.09	0.0084493	0.20519	0.56662	0.054714	0.095539	0	0.0067564	0.27637	2.93E-06
5	907.42	8.2807	354.81	0.46893	242.14	467.56	0.0098741	0.23979	0.56662	0.054714	0.095539	0	0.0067564	0.27637	2.93E-06
6	558.62	7.6786	1161.6	1.4313	823.97	8.8128	0.068259	1.9693	0	0	0	0.21	0.79	0	0
7	907.42	7.6786	1792.3	1.9918	1266.3	10.268	0.063299	1.8106	0	0	0	0.1481	0.8519	0	0
8	1041.2	7.6786	2426.4	2.8397	1722	55.628	0.071119	2.0159	0.07882	0	0	0.12274	0.75903	0.03941	0
9	961.64	7.6786	2225.4	2.682	1568.1	55.628	0.071119	2.0159	0.07882	0	0	0.12274	0.75903	0.03941	0
10	513.01	1.0629	1139.6	2.7609	458.78	55.63	0.071119	2.0159	0.078824	0	0	0.12273	0.75903	0.039412	0
11	307.95	1.0616	20.188	0.062357	5.8823	1.6753	0.0021417	0.060707	0.078824	0	0	0.12273	0.75903	0.039412	0
12	25	1	49.63	0.46538	0	8.8128	0.068259	1.9693	0	0	0	0.21	0.79	0	0
13	296.2	7.6811	602.69	0.62485	505.52	8.8128	0.068259	1.9693	0	0	0	0.21	0.79	0	0
14	25	1	2.4402	0.010875	0	2343.9	0.00286	0.046568	0	0	0	0	0.02	0	0.98
15	256.01	8.2811	30.155	0.028387	22.494	2343.9	0.00286	0.046568	0	0	0	0	0.02	0	0.98
16	513.01	1.0629	34.319	0.083143	13.816	1.6753	0.0021417	0.060707	0.078824	0	0	0.12273	0.75903	0.039412	0
17	513.01	1.0629	1105.3	2.6778	444.97	53.955	0.068978	1.9552	0.078824	0	0	0.12273	0.75903	0.039412	0
18	465.41	7.6786	960.45	1.1749	699.29	8.8128	0.068259	1.9693	0	0	0	0.21	0.79	0	0
19	352.47	1.0583	747.59	2.1716	238.18	53.955	0.068978	1.9552	0.078824	0	0	0.12273	0.75903	0.039412	0

20	465.41	7.6786	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
21	872.68	7.6652	2003.8	2.4967	1402	55.628	0.071119	2.0159	0.07882	0	0	0.12274	0.75903	0.03941	0
22	465.41	7.6786	960.45	1.1749	699.29	8.8128	0.068259	1.9693	0	0	0	0.21	0.79	0	0
23	352.18	8.2808	0.085214	0.00010174	0.056426	4.5132	5.51E-06	8.97E-05	0	0	0	0	0.02	0	0.98
24	352.18	8.2808	44.171	0.052736	29.248	2339.4	0.0028545	0.046478	0	0	0	0	0.02	0	0.98
25	744.26	8.2808	398.99	0.59958	264.73	2790.4	0.012729	0.28627	0.43955	0.042444	0.074114	0	0.0097264	0.21439	0.21978
26	961.64	7.6786	2225.4	2.682	1568.1	55.628	0.071119	2.0159	0.07882	0	0	0.12274	0.75903	0.03941	0
27	872.68	7.6652	2003.8	2.4967	1401.7	55.628	0.071119	2.0159	0.07882	0	0	0.12274	0.75903	0.03941	0
28	872.68	7.6652	2003.8	2.4967	1401.7	55.628	0.071119	2.0159	0.07882	0	0	0.12274	0.75903	0.03941	0
29	66.103	1.0371	135.79	0.87961	11.582	53.968	0.068978	1.9552	0.07884	0	0	0.12273	0.75901	0.03942	0
30	146.58	1.0403	9.442	0.041074	1.4819	1.6757	0.0021417	0.060707	0.07884	0	0	0.12273	0.75901	0.03942	0
31	961.64	7.6786	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabella 5.5- proprietà termodinamiche nelle condizioni ottimali ($c_{fuel}=0,20$ US\$/Nm³)

5.3.3.EFFICIENZE

L'impianto ibrido, nella sua configurazione iniziale raggiunge un'efficienza elettrica prossima al 68 %. Anche nelle configurazioni ottimizzate l'efficienza elettrica si attesta intorno allo stesso valore. Ovvero, considerando, quanto detto nel precedente paragrafo la procedura di ottimizzazione consente di raggiungere un risultato di tutto rispetto: progettare l'impianto con la stessa efficienza elettrica rispetto alla configurazione iniziale, ma con costi di investimento di gran lunga minori. Le stesse considerazioni valgono anche per i rendimenti termici, globali ed exergetici, come evidente dal confronto fra la Figura 5.6 e la Tabella 5.6.

Il risultato di cui sopra viene ottenuto principalmente migliorando i rendimenti isoentropici delle turbomacchine. Dalla Figura 5.7 è infatti evidente che sia i compressori che le turbine raggiungono nella configurazione ottimale valori dei rendimenti isoentropici decisamente superiori rispetto a quelli relativi alla configurazione iniziale.

Si noti infine che gli scambiatori di calore acqua – gas per recupero cogenerativo, in condizioni ottimali, raggiungono livelli di efficienza elevatissimi; tale circostanza è indice del peso relativo dell'aliquota relativa al costo evitato dell'energia termica, all'interno della funzione obiettivo.

Grandezza	valore
Residuo (kW)	122.43
Rendimento elettrico	0.679
Rendimento termico	0.256
Rendimento globale	0.935
Rendimento isoentropico AC	0.802
Rendimento isoentropico FC	0.770
Rendimento isoentropico GT	0.720
Efficienza HE1	0.846
Efficienza HE2	0.896
Efficienza HE3	0.910
Efficienza HE4	0.803

Tabella 5.6-Prestazioni dell'impianto nella configurazione iniziale

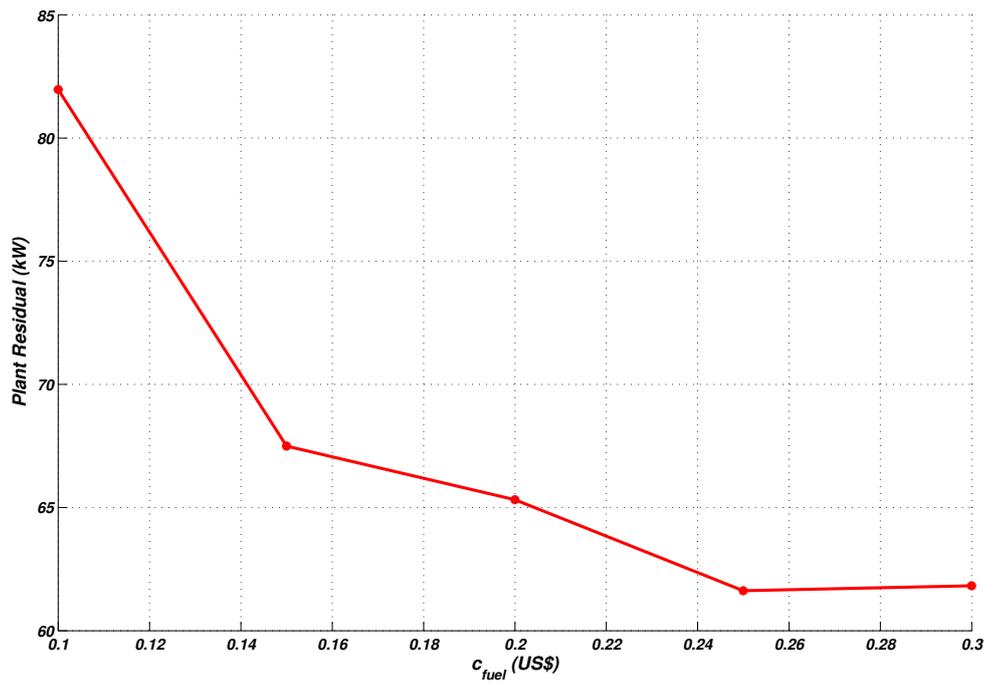


Figura 5.5-Residuo dell'impianto

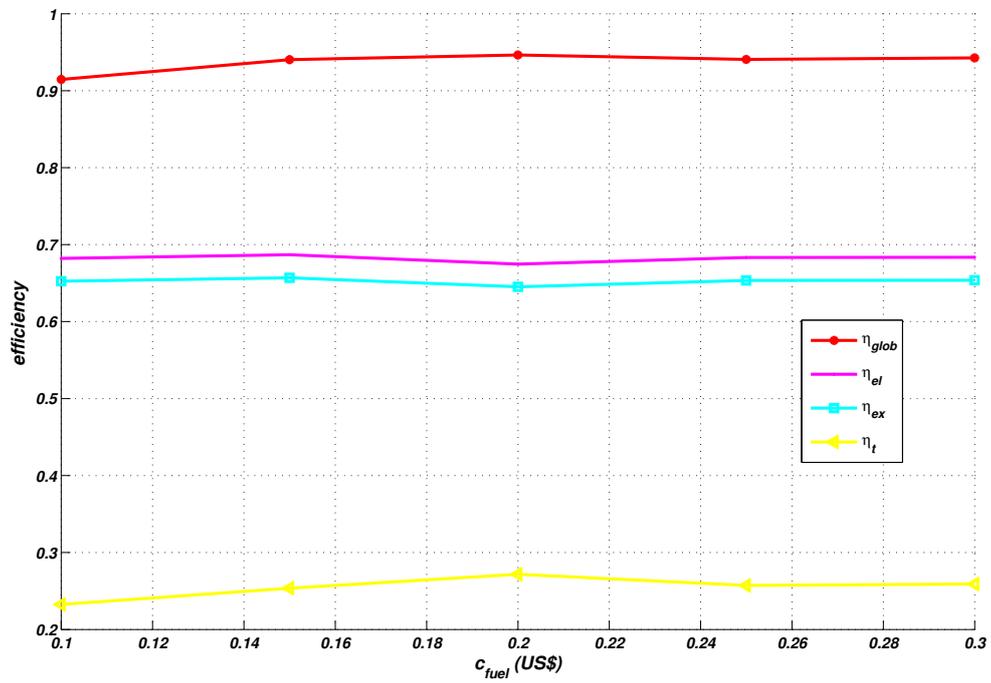


Figura 5.6-Efficienze dell'impianto

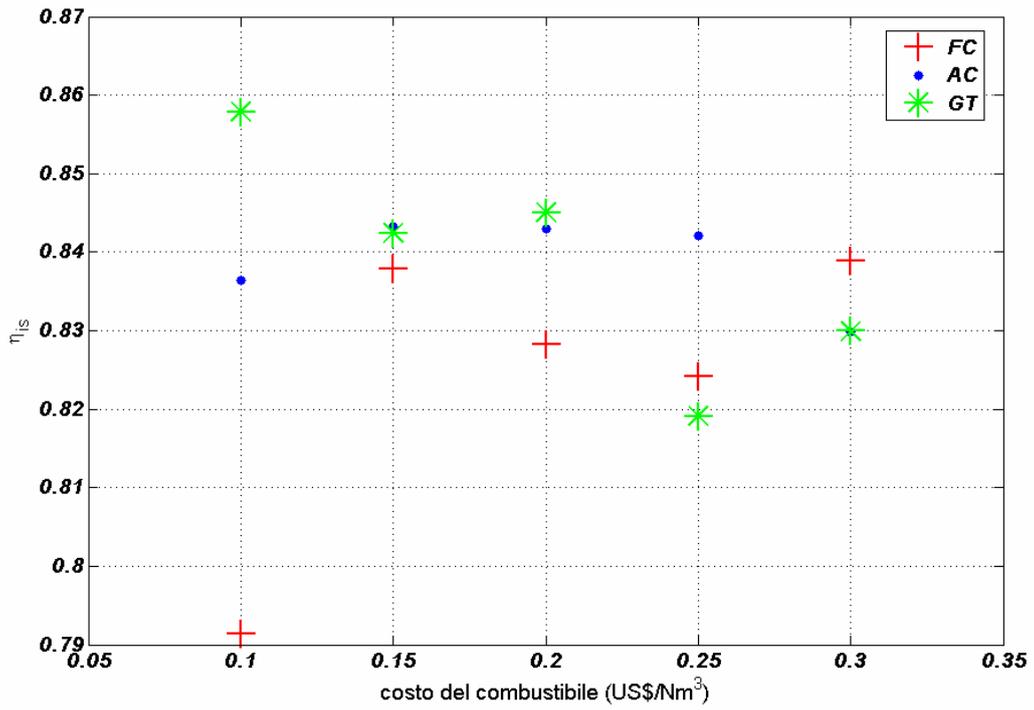


Figura 5.7-rendimenti isoentropici delle turbomacchina

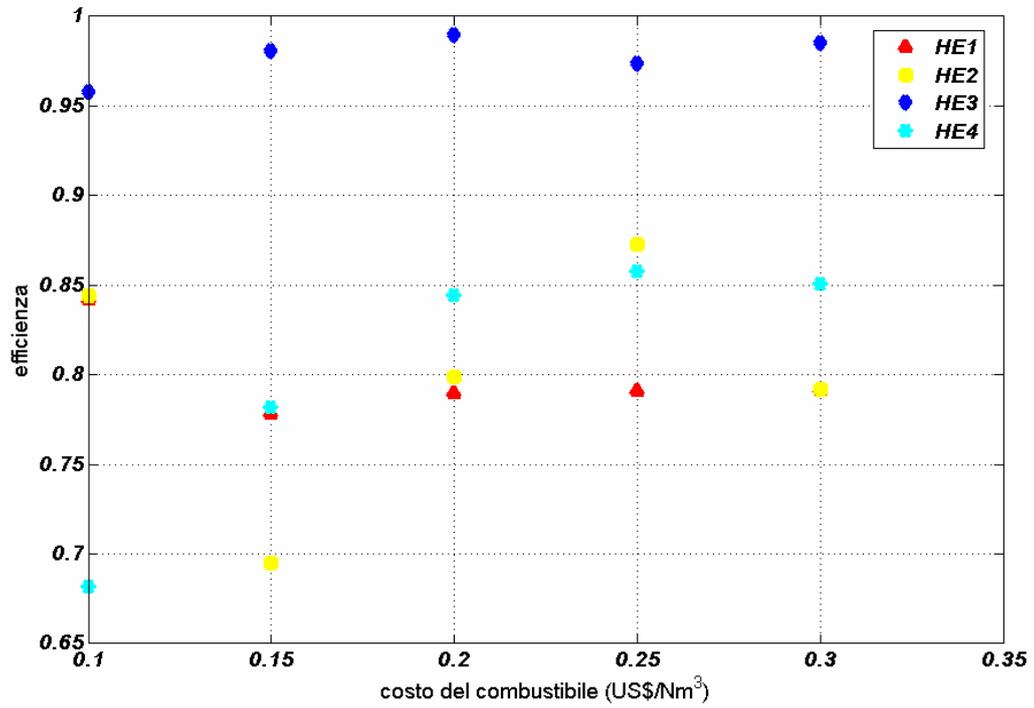


Figura 5.8-efficienze degli scambiatori di calore

5.3.4.POTENZA TERMICA

I risultati relativi alle variabili S/D degli scambiatori hanno una diretta conseguenza sulle potenze termiche che questi scambiano. Si è visto in precedenza che, nella configurazione ottimale, il numero di piatti e le dimensioni sia di HE1 che di HE3 erano di gran lunga inferiori rispetto ad i valori relativi alla configurazione base. Infatti, nella configurazione ottimale, le potenze termiche scambiate da questi due scambiatori sono molto minori rispetto alla configurazione base. È anche possibile registrare una tendenza di crescita di tali potenze all'aumentare del costo del combustibile.

Viceversa, si era anche notato che per gli scambiatori HE2 ed HE 4 non vi erano variazioni sostanziali dei parametri di progetto; anche i flussi termici relativi a tali componenti non subiscono variazioni di rilievo, se non lievi oscillazioni dovute alla precisione del calcolo dell'ottimizzatore.

Si noti, infine, che il pre-reformer in corrispondenza della condizione ottimale aveva una lunghezza ed un fattore di demetanizzazione molto minore rispetto alla configurazione base: ne deriva quindi che anche la potenza termica scambiata sia molto minore, in quanto si riduce la richiesta di energia termica necessaria a sostenere la reazione di reforming.

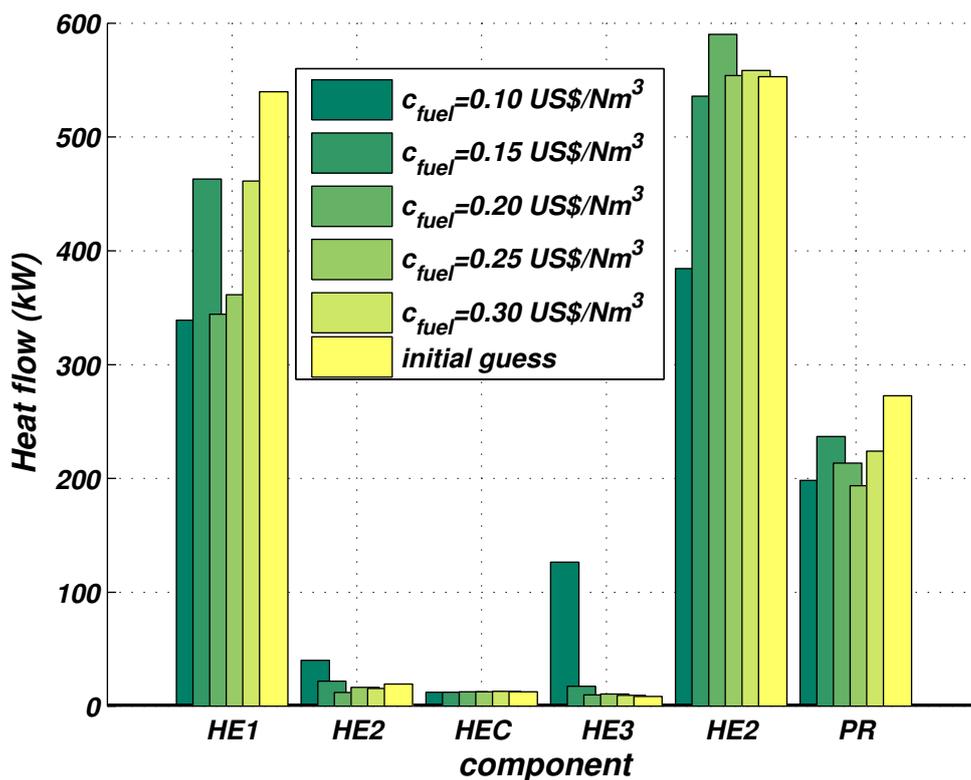


Figura 5.9-Potenze termiche nella configurazione iniziale ed in quelle ottimali

5.3.5.POTENZA MECCANICA

In corrispondenza della configurazione base le turbomacchine presenti nell'impianto non presentavano una progettazione ottimale, in quanto i valori dei rendimenti isoentropico erano inferiori rispetto ai relativi valori massimi. La procedura di ottimizzazione, mediante opportuna scalatura delle macchine, ed una scelta appropriata della velocità di rotazione ha restituito una configurazione progettuale cui corrispondono valori dei rendimenti isoentropici decisamente più elevati, soprattutto nel caso della turbina a gas.

In corrispondenza della stessa configurazione d'impianto ottimale, l'area attiva della cella veniva ridotta in maniera radicale rispetto al valore iniziale. Ovviamente, minore è l'area di cella minore è la potenza che questa è in grado di erogare. Evidentemente, l'aliquota di potenza non erogata dalla SOFC sarà invece fornita dal gruppo AC-GT.

In definitiva, dall'analisi della Figura 5.10 si nota che la potenza della SOFC decresce in corrispondenza della configurazione ottimale, mantenendosi sufficientemente stabile al variare del costo del combustibile. Nello stesso tempo, cresce proporzionalmente la potenza netta fornita dal gruppo AC-GT. Ovviamente tale incremento è imputabile principalmente alla maggiore potenza meccanica prodotta dalla turbina a gas; la potenza richiesta dal compressore aria, rimanendo praticamente invariata la portata d'aria e la pressione della cella, subisce invece solo una lieve riduzione grazie al raggiungimento di valori di rendimenti isoentropici più elevati.

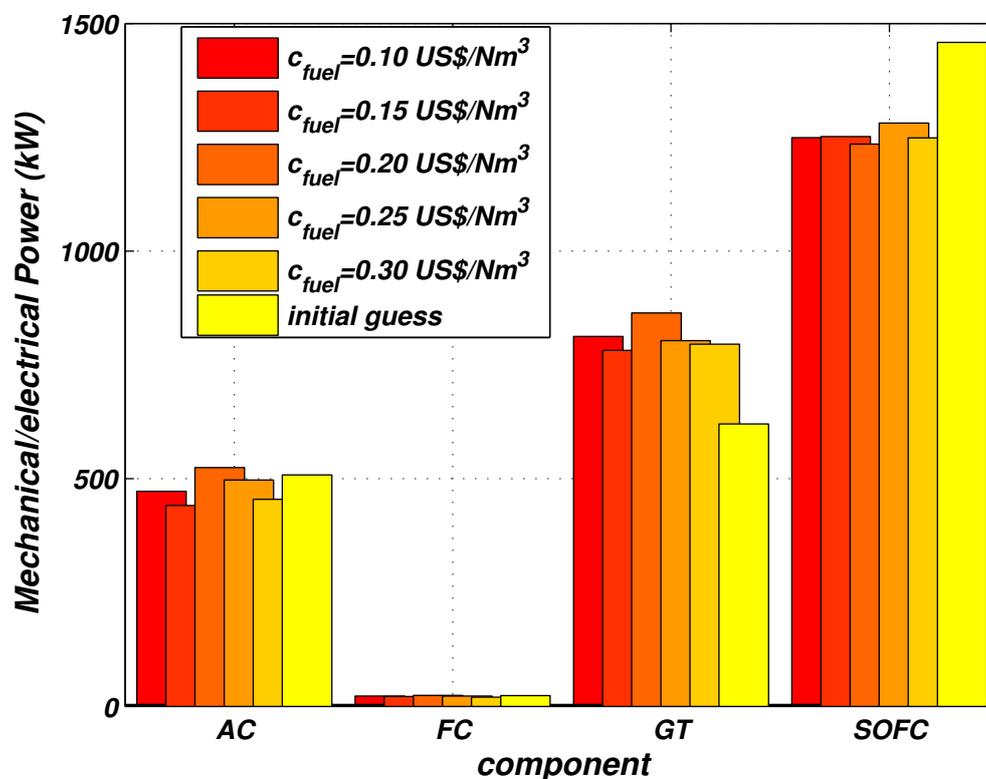


Figura 5.10- Potenze meccaniche nella configurazione iniziale ed in quelle ottimali

5.3.6. EXERGIA DISTRUTTA

L'andamento dei rendimenti isoentropico delle turbomacchine, riportato in Figura 5.7, ha un'influenza diretta sulle rispettive exergie distrutte:

- il compressore aria, lavorando a praticamente a parità di prodotto exergetico, avrà, in condizioni di progetto ottimali, difetti di efficienza

minori, principalmente a causa del maggior valore del rendimento isoentropico. Tale valore del difetto di efficienza è sufficientemente stabile al variare del costo del combustibile in quanto segue lo stesso andamento del rendimento isoentropico. Si noti inoltre che il peso dell'exergia distrutta di questo componente nel bilancio complessivo è relativamente basso, in virtù dell'elevata efficienza isoentropica raggiunta.

- Per il compressore fuel vale lo stesso discorso fatto per AC, ma bisogna anche considerare che il difetto di efficienza di questo componente è molto modesto, in virtù del valore estremamente basso di portata massica di combustibile e quindi di lavoro meccanico richiesto al compressore.
- Nonostante il fatto che il prodotto exergetico (lavoro meccanico), della turbina a gas cresca in condizioni ottimali, il maggior valore di rendimento isoentropico è tale da compensarne l'effetto: il risultato globale è un minor valore dell'exergia distrutta in corrispondenza delle condizioni ottimali. Tale valore, subisce variazioni considerevoli al variare del costo del combustibile, in virtù degli andamenti del prodotto e del rendimento isoentropico, riportati rispettivamente in Figura 5.10 ed in Figura 5.7.
- L'exergia distrutta degli scambiatori viene influenzata sia dal loro prodotto exergetico che dagli andamenti delle efficienze di scambio termico. In particolare, risulta molto sensibile la riduzione di exergia distrutta dello scambiatore HE4. Si noti anche che questo componente ha un peso notevole all'interno del bilancio exergetico complessivo, in virtù delle elevatissime differenze di temperatura sotto le quali avviene lo scambio termico. Migliori risultati si potrebbero ottenere facendo scorrere nel secondario un fluido a temperatura maggiore.
- Ovviamente, per la SOFC, riducendosi l'area di scambio aumentano le polarizzazioni e quindi l'exergia distrutta. Tale incremento talmente marcato da compensare completamente l'effetto opposto dovuto alla riduzione del prodotto della SOFC. Si noti infine che la IRSOFC è uno dei componenti sede principale di irreversibilità in quanto ospita numerosi processi di conversione chimica quali l'internal reforming e la reazione

elettrochimica. È noto che tali processi sono fra le principali cause di distruzione exergetica.

- Per lo stesso motivo di cui sopra, il pre-refrormer, che in condizioni ottimali ha un minor grado di demetanizzazione vedrà anche diminuire l'aliquota di exerzia distrutta ad esso imputabile.

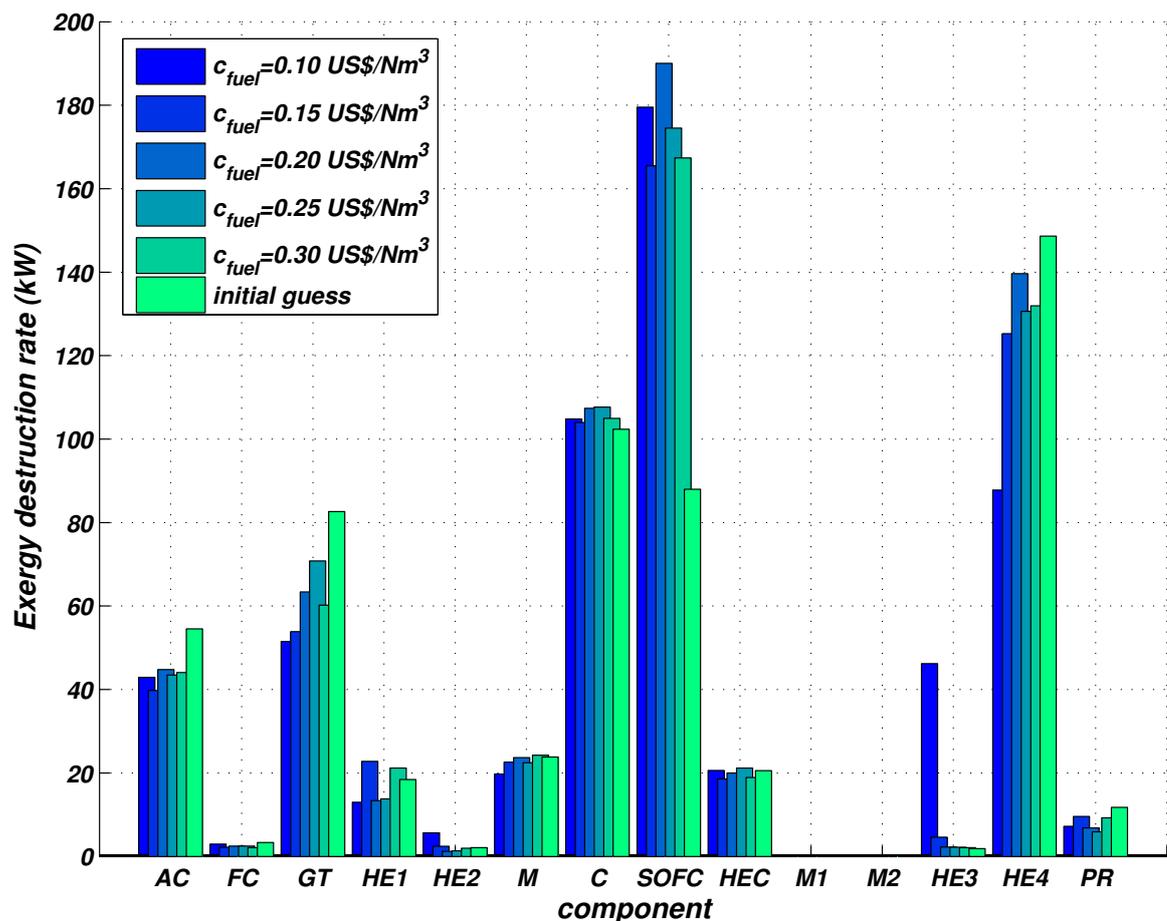


Figura 5.11 - Exergie distrutte nella configurazione iniziale ed in quelle ottimali

5.3.7.COSTI

I risultati esposti in Tabella 5.3 mostrano in maniera palese che la procedura di ottimizzazione ha operato importanti variazioni ai valori dei parametri di progetto. Ovviamente, tali modifiche hanno un'immediata ripercussione sui costi dell'impianto e dei singoli componenti. In particolare, il risultato più eclatante proveniente dalla procedura di ottimizzazione risiede nel fatto che essa è individuato una configurazione progettuale con un'efficienza elettrica molto prossima al valore

iniziale, ma con un costo di impianto pari a circa la metà del valore corrispondente alla configurazione iniziale. In dettaglio, il costo di impianto è passato da circa $2,50 \cdot 10^5$ US\$/Nm³ fino a valori oscillanti da $1,35 \cdot 10^5$ US\$/Nm³ a $1,40 \cdot 10^5$ US\$/Nm³ a seconda del costo del combustibile.

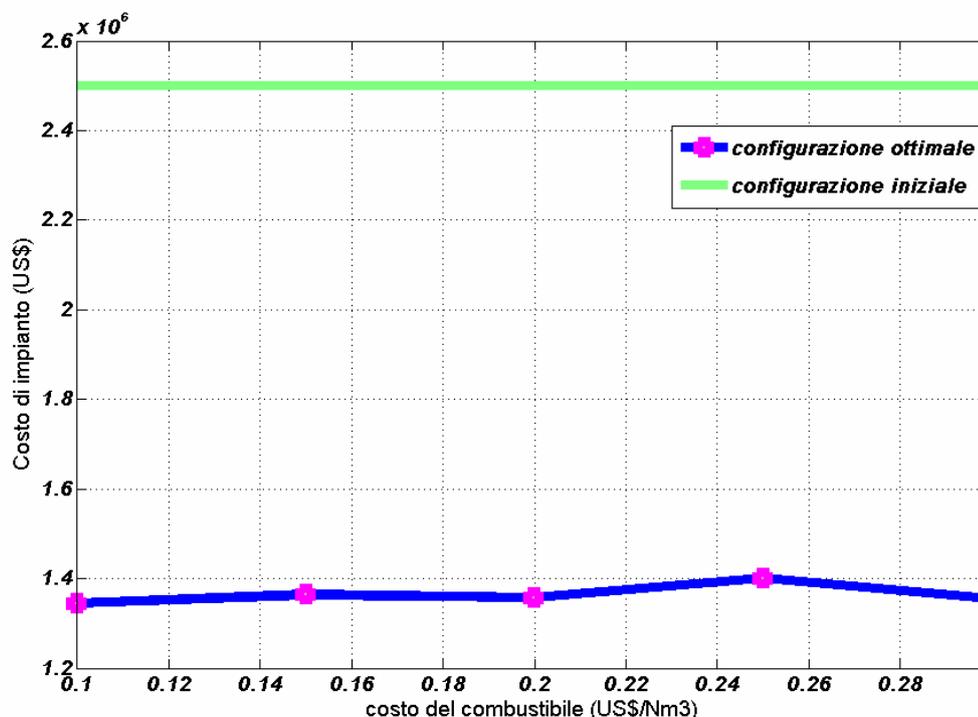


Figura 5.12- Costi di impianto nella configurazione ottimale ed in quella iniziale

La riduzione del costo di impianto viene naturalmente fatta corrispondere anche ad un valore minore della funzione obiettivo. Considerando il fatto che non vi sono variazioni sostanziali del rendimento di impianto, sia elettrico che termico, fra la configurazione iniziale e quelle finale, risulta chiaro che la procedura di ottimizzazione sia riuscita ad ottenere un valore inferiore della funzione obiettivo semplicemente agendo sul suo primo addendo, ovvero il costo dell'impianto. Si può quindi concludere che il risultato dell'ottimizzazione è stato quello di ricavare una configurazione progettuale avente caratteristiche termodinamiche ed energetiche simili rispetto alla configurazione iniziali, ma utilizzando componenti con dimensioni e quindi costi inferiori.

In particolare, come era lecito attendere dai risultati di Tabella 5.3, le variazioni più consistenti di costo competono alla cella SOFC ed agli scambiatori, per i quali il costo si è ridotto addirittura di un terzo rispetto al valore iniziale. I compressori

aria e combustibile lavorano in condizioni simili in entrambe le configurazioni, pertanto il loro costo non subisce variazioni sostanziali. Viceversa, la turbina a gas, in corrispondenza della configurazione ottimale presenta potenze meccaniche rese e rendimenti isoentropici più elevati, con conseguente aumento dei costi di investimento.

In sintesi si può quindi concludere che la procedura di ottimizzazione ha ripartito in maniera migliore le potenze elettriche rese fra cella a combustibile e turbina a gas, ridimensionandoli ruolo della prima in favore della seconda. In questo modo è possibile ottenere lo stesso risultato termodinamico dell'impianto, ma con costi di investimento decisamente inferiori.

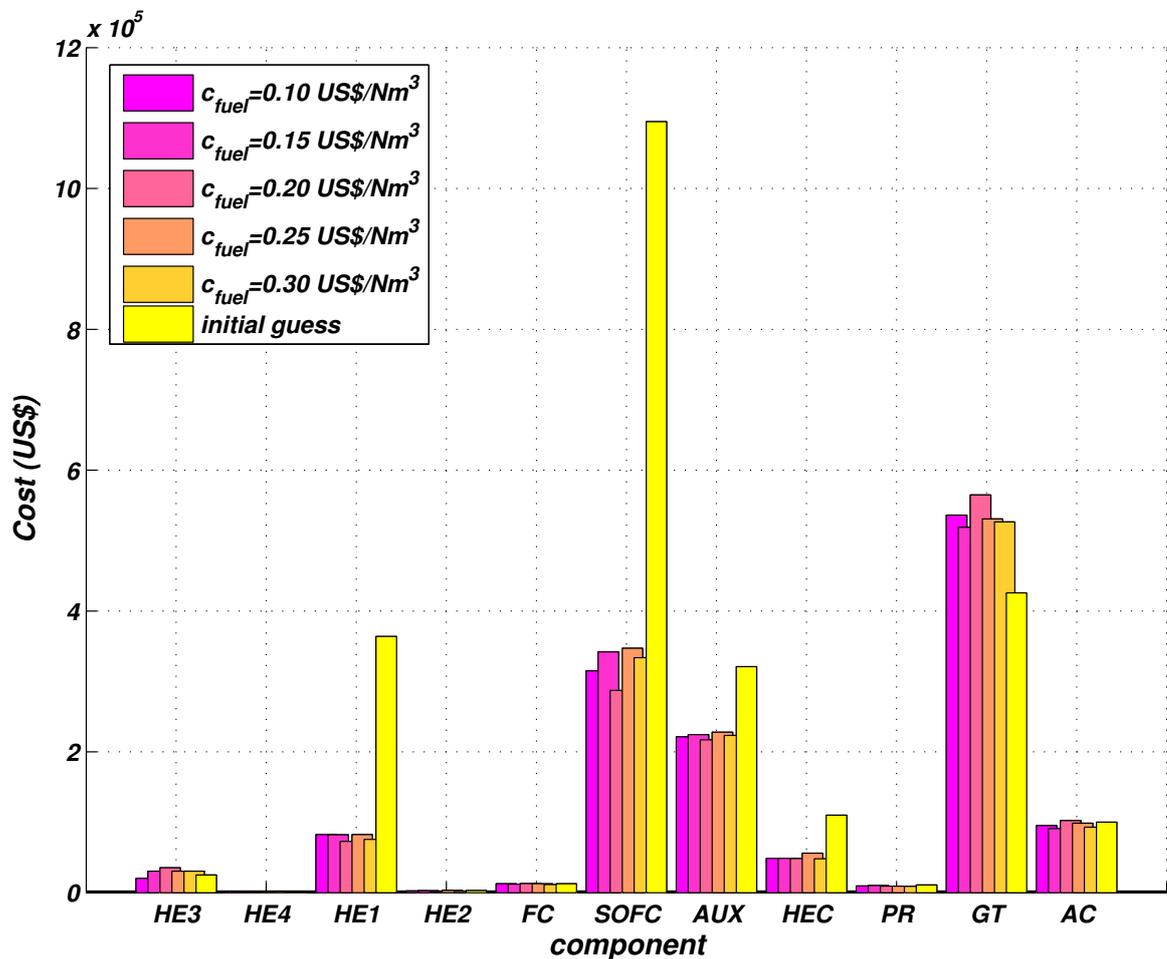


Figura 5.13- Costi nella configurazione iniziale ed in quelle ottimali

INDICE ANALITICO

- A.P.U.; 128
 accumulo del combustibile; 45
 Achenbach; 226; 306; 355
 acido levulinico; 95
 acido solforico; 53; 99
 acqua; 21; 22; 30; 38; 41; 43; 46;
 51; 53; 54; 55; 72; 91; 92; 94;
 99; 100; 101; 102; 103; 104;
 105; 106; 107; 108; 111; 114;
 116; 117; 118; 119; 130; 140;
 177; 181; 184; 197; 201; 203;
 210; 211; 252; 254; 310; 311;
 312; 364; 450; 451; 464
 acqua calda; 43
 Acumentrics; 168
 AFC; 34; 38; 52; 90
 Affidabilità; 43
 alimentazione; 28
 allumina; 139; 300
 alluminio; 138; 162
 alogenuri; 49
 ammoniaca; 49; 101
 analisi exergetica; 213
 Angstrom; 244
 anidride carbonica; 38; 60; 61; 63;
 93; 107; 108; 109; 334; 364
 anodo; 21; 22; 23; 27; 29; 32;
 34; 53; 56; 61; 62; 63; 78; 81;
 82; 87; 103; 104; 108; 117;
 128; 129; 130; 131; 134; 135;
 136; 139; 140; 141; 142; 143;
 146; 147; 152; 154; 155; 160;
 161; 168; 173; 175; 177; 178;
 181; 186; 196; 200; 204; 220;
 221; 223; 226; 227; 228; 231;
 239; 254; 258; 259; 260; 261;
 264; 266; 268; 269; 270; 272;
 275; 280; 281; 287; 288; 289;
 352; 354; 355; 357; 361; 396;
 425; 451
 area; 23; 25; 26; 27; 66; 80; 81;
 149; 177; 187; 239; 250; 264;
 265; 275; 278; 286; 292; 293;
 304; 314; 316; 317; 330; 333;
 336; 337; 338; 362; 391; 393;
 413; 414; 451; 457; 458; 468;
 470
 arrangiamento elettrico; 82; 264
 Arrhenius; 26
 atomi; 243
 attivazione; 25; 58; 75; 76; 77;
 79; 89; 90; 219; 221; 225;
 226; 227; 228; 231; 232; 233;
 234; 235; 277; 278; 305; 308;
 323; 354; 355; 369
 autodiffusione; 246
 autothermal reforming; 97; 98; 110
 azoto; 94; 101; 109; 113; 214;
 254; 364
Bacon; 21
 Bagotsky; 238; 240; 241; 242;
 277
 Ballard; 32
 Bassette; 264
 batterie; 27; 50; 51; 66; 129
 Bauer; 128
 benzina; 91; 93; 96; 97
 bio-combustibili; 44
 Biocombustibili; 95
 biogas; 44; 63; 95; 97; 120; 121;
 206
 biomasse; 91; 103; 117; 120; 122
 biossido di carbonio; 107; 112;
 120
 Boltzmann; 244
 BOP; 132; 133; 386
 Boyle; 94
 Bryton; 172; 176
 bulk-density; 250
 Butler-Volmer; 78; 226; 231
 Butler-Volmer; 226
 Butler-Volmer; 226
 Butler-Volmer; 277
 calore specifico; 212
 campi di validità; 295
 caratteristiche energetiche; 39
 carbon deposition; 301
 carbonati alcalini; 61

- carbone; 20; 56; 91; 93; 94; 97;
 102; 103; 111; 112; 113; 120;
 121; 122
 carbone polverizzato; 56
 carbonio; 31; 49; 51; 56; 57; 58;
 60; 63; 94; 96; 100; 101; 107;
 111; 112; 113; 120; 121; 128;
 134; 142; 155; 174; 178; 185;
 186; 301; 302; 331; 364
 carico parziale; 41; 459
 catalizzatore; 25; 26; 35; 51; 52;
 56; 91; 101; 121; 196; 203;
 301; 307; 338; 343; 350; 355;
 359
 catalizzatori; 25; 26; 36; 38; 55;
 57; 58; 59; 62; 63; 80; 89; 90;
 94; 97; 101; 107; 116; 118;
 120; 133; 136; 186; 300
 catodo; 21; 22; 23; 27; 29; 32;
 34; 51; 54; 56; 57; 59; 60; 61;
 62; 63; 78; 81; 82; 87; 103;
 104; 128; 129; 130; 131; 136;
 139; 141; 143; 144; 145; 146;
 147; 152; 154; 155; 159; 160;
 165; 175; 177; 181; 185; 186;
 201; 220; 221; 223; 226; 227;
 228; 231; 239; 255; 257; 258;
 262; 263; 264; 268; 269; 271;
 272; 275; 280; 281; 287; 289;
 290; 357; 361; 374; 396; 425;
 451
 Cavendish; 99
 cella a combustibile; 19; 20; 21; 22;
 23; 24; 26; 27; 29; 32; 34; 35;
 37; 39; 41; 64; 65; 66; 67; 68;
 69; 70; 71; 72; 73; 83; 84; 86;
 87; 88; 89; 90; 96; 108; 114;
 115; 138; 172; 174; 175; 176;
 177; 178; 179; 180; 183; 194;
 195; 196; 200; 218; 226; 228;
 231; 242; 255; 265; 275; 277;
 280; 282; 284; 293; 295; 350;
 356; 364; 399; 410; 414; 415;
 473
 cella fotoelettrochimica; 118
 celle planari; 150; 152; 164
 centrale fotovoltaica; 114; 115
 cermet; 130; 135; 142
 Chan; 189; 190; 264; 274; 275;
 276; 277; 430; 431; 432; 434;
 437
 Chapman; 244; 247
 Chimica; 25
 cicli combinati; 39; 64; 137; 172
 cicli ibridi; 41; 43; 133; 172; 173;
 179; 180; 192
 cicli termodinamici; 70
 ciclo combinato; 40; 58; 174; 176;
 178
 ciclo ibrido; 43; 178; 180; 194;
 195; 198; 204; 400
 cinetica chimica; 303; 304; 309;
 319; 321
 cinetica di reazione; 89
 circuito; 19; 20; 22; 23; 62; 65;
 66; 70; 73; 74; 75; 81; 82; 85;
 87; 88; 156; 203; 224; 225;
 236; 268; 272; 281; 369
 clean-up; 97
 cloro; 120; 139
 coefficiente di espansione termica;
 138; 141; 142; 144; 145; 146;
 150; 154
 coefficiente di utilizzo del
 combustibile; 185; 186
 coefficiente stechiometrico; 69;
 239; 295
 coefficienti di espansione termica;
 134; 141; 149; 154
 cogenerazione; 38; 43; 48; 55; 57;
 58; 64; 130; 136; 137; 173;
 386; 416; 455; 458
 comburente; 28
 combustibile; 22
 combustibili
 fossili; 20; 21; 35; 42; 43; 44;
 46; 59; 63; 91; 92; 93; 94;
 95; 96; 97; 99; 100; 101;
 109; 110; 130; 133; 158;
 172; 185; 204; 206; 214;
 396; 398
 combustibili fossili; 21; 44; 59; 101
 combustione; 19; 20; 24; 28; 36;
 39; 40; 41; 43; 87; 93; 95; 96;
 100; 102; 145; 152; 173; 174;
 177; 181; 182; 184; 185; 196;

- 198; 201; 204; 363; 387; 397;
403; 458
- commercializzazione; 37; 56; 57;
128; 130; 134; 137; 163; 179;
192; 199; 412; 414
- comportamento ideale; 67; 208;
209; 210; 298; 302
- composizione; 60; 77; 89; 90; 93;
95; 112; 113; 135; 142; 206;
207; 213; 214; 215; 220; 244;
248; 295; 297; 302; 304; 314;
318; 325; 326; 356; 357; 359;
360; 371; 372; 373; 407; 410;
421; 422; 450
- composti chimici; 297
- composti polimerici; 31
- composto chimico; 295
- concentrazione; 29; 75; 80; 82; 83;
84; 85; 86; 89; 90; 109; 113;
119; 121; 155; 219; 221; 235;
236; 237; 238; 239; 240; 241;
242; 243; 246; 250; 252; 253;
254; 255; 256; 257; 258; 259;
260; 261; 262; 263; 277; 285;
286; 322; 450
- condizioni operative; 60; 90; 178;
209; 410
- condotto; 28
- conducibilità; 29; 31; 51; 61; 87;
89; 137; 138; 141; 142; 143;
144; 145; 215; 216; 217; 388
- conducibilità elettrica; 29; 31; 87
- conducibilità termica; 31
- conduttività; 56; 81; 90; 138; 146;
155; 156; 157; 264; 276
- controcorrente; 152; 173; 201;
203; 252; 294; 312; 331; 374;
387; 390; 398; 414
- conversione termoelettrica; 19; 36;
39; 40; 194
- correlazioni; 69; 77; 295; 319;
326; 374
- correlazioni semiempiriche; 77
- corrente; 19; 22; 23; 27; 50; 65;
66; 67; 73; 76; 77; 78; 79; 80;
82; 84; 85; 86; 88; 89; 103;
114; 152; 165; 181; 201; 204;
224; 227; 228; 230; 231; 236;
238; 258; 259; 265; 266; 268;
270; 271; 272; 273; 274; 278;
285; 289; 357; 359; 363; 366;
367; 369; 410; 411; 443; 445
- corrente di cella; 66
- correnti di scambio; 227
- corrosività; 62
- costante di equilibrio; 299; 352
- Costi; 58; 429; 471; 472; 473
- costi di investimento; 107; 110;
192; 370; 412; 464; 473
- costi di produzione; 36; 102; 114;
122; 135
- costo; 31
- cracking; 102; 197; 293; 294
- cromo; 131; 134; 147
- crossover; 51; 87; 88; 89; 221;
446; 447; 449; 450
- curva di polarizzazione; 73; 85; 89;
224; 277; 282; 283; 288; 359;
361; 368
- d.d.p.; 224; 226
- Dalton; 208
- demetanizzazione; 303; 307; 336;
351; 458; 467; 471
- densità di corrente; 52; 55; 56; 57;
66; 73; 74; 76; 77; 78; 79; 80;
82; 84; 86; 88; 181; 220; 224;
226; 227; 228; 229; 231; 236;
237; 238; 239; 240; 241; 242;
258; 259; 260; 261; 262; 263;
264; 270; 276; 277; 278; 281;
282; 285; 287; 289; 290; 292;
293; 359; 360; 365; 366; 368;
369; 370; 417
- densità di corrente di scambio; 76;
78; 79; 228; 231
- densità di potenza; 36; 52; 55; 66;
129; 131; 133; 150; 159; 164;
165; 167; 172
- densità volumetrica; 150; 164
- derivata; 297; 321
- desulfurizzazione; 102; 107; 108;
120
- deterioramento; 158
- diffusione; 44; 54; 56; 57; 82; 83;
84; 86; 100; 237; 239; 242;
243; 244; 245; 246; 247; 248;

- 250; 251; 252; 253; 254; 255;
258; 259; 261; 277; 278; 285;
286; 288; 450
- diffusività; 155; 156; 160
- direct internal reforming; 59
- discontinuità; 321; 323; 442
- discretizzazione; 319; 324; 325;
327; 331; 360; 361; 362; 372
- distribuzione; 29; 30; 32; 33; 40;
44; 46; 80; 92; 95; 152; 186;
206; 265; 267; 270; 271; 273;
292
- DOE; 135
- dry reforming; 108
- efficienza elettrica; 36; 37; 41; 43;
72; 96; 172; 183; 184; 192;
464; 471
- efficienza energetica; 36; 101
- elemento differenziale; 270
- elettricità; 36; 39; 101; 102; 104;
106; 114; 115; 179
- elettrochimica; 24
- elettrodi; 19; 22; 23; 25; 26; 35;
36; 51; 53; 56; 61; 76; 77; 78;
80; 81; 82; 84; 86; 90; 103;
106; 118; 129; 130; 131; 141;
146; 150; 153; 154; 157; 165;
227; 228; 236; 242; 258; 264;
272; 273; 278; 286; 361
- elettrodo; 21; 22; 23; 25; 26; 77;
84; 103; 104; 118; 134; 141;
145; 160; 227; 235; 236; 252;
253; 273; 289
- elettrolisi; 102; 103; 104; 105;
106; 114; 118; 119
- elettrolita; 21; 22; 23; 24; 25; 26;
32; 34; 35; 38; 46; 48; 51; 53;
54; 56; 61; 62; 63; 77; 81; 82;
84; 86; 87; 89; 90; 91; 118;
128; 129; 130; 131; 133; 134;
135; 137; 138; 139; 141; 142;
143; 144; 145; 146; 150; 152;
154; 155; 156; 160; 161; 167;
177; 185; 186; 220; 221; 228;
235; 264; 266; 267; 270; 272;
273; 275; 280; 281; 287; 288;
290; 291; 292; 361; 451
- elettrolizzatori; 105; 106
- elettrotecnico; 27
- elio; 101; 196
- emissioni acustiche; 42
- emissioni di CO₂; 41
- ENEA; 45; 123; 170; 188
- energia di attivazione*; 25; 26; 76;
225; 308; 354
- energia elettrica; 20; 21; 34; 39;
42; 48; 50; 70; 78; 87; 94;
101; 104; 105; 114; 115; 119;
173; 179; 186; 192; 195; 200;
201; 203; 204; 227; 367; 399;
410; 411; 416
- energia libera di Gibbs; 64; 67; 68;
69; 70; 71; 224; 297
- energia meccanica; 43; 201; 203;
204; 214; 411
- energia termica; 22; 37; 43; 58;
60; 61; 64; 73; 87; 133; 173;
179; 181; 182; 185; 196; 197;
200; 201; 203; 206; 293; 294;
327; 333; 363; 387; 396; 416;
458; 464; 467
- energia totale di Gibbs; 297; 298
- Enskog; 244; 247
- equazioni differenziali; 312; 319
- equilibrio; 59; 60; 67; 76; 77; 78;
113; 137; 226; 295; 297; 298;
299; 300; 302; 303; 304; 309;
310; 311; 320; 321; 322; 323;
329; 331; 337; 339; 340; 343;
346; 349; 351; 352; 353; 356;
364; 366; 368; 370; 371; 397
- equilibrio chimico; 297; 298
- equimolare; 252
- esperimenti; 25
- Essen; 130
- etano; 93; 107; 112; 122
- etanolo; 43; 91; 95; 96
- EVD; 139; 143; 146; 160; 161;
163
- exergia; 211; 213; 214; 390; 395;
398; 407; 410; 417; 455; 470;
471
- external manifolding; 32
- fattore di frequenza; 308; 354
- fattore di intercollisione; 217

- fattore di utilizzazione; 90; 220;
352; 363; 371
- fenomeni di trasporto; 89; 90
- fermentazione alcolica; 95
- ferro; 99; 128
- fibre; 161
- Fick; 83; 237; 238; 241; 242;
437
- fluorite; 137; 138
- flusso; 30; 53; 54; 55; 61; 66; 72;
76; 81; 82; 109; 112; 115;
121; 152; 159; 162; 163; 173;
174; 181; 186; 197; 198; 200;
204; 213; 214; 221; 235; 236;
239; 243; 244; 248; 249; 250;
251; 252; 254; 272; 273; 294;
302; 306; 333; 358; 360; 369;
393; 397; 398; 416; 420; 423;
424; 456; 458
- fonti energetiche; 172
- fonti rinnovabili; 101
- formula chimica; 93; 94
- forze intermolecolari; 244; 245
- fotoelettrodo; 118
- fragilità; 62; 150
- frequency factor*; 26
- fuel processing; 173; 189; 430
- fugacità; 298
- Fuller; 247
- funzionamento; 24
- gas; 19; 20; 22; 23; 25; 26; 30;
32; 38; 43; 46; 48; 49; 53; 59;
60; 63; 67; 69; 83; 84; 89; 90;
91; 93; 94; 95; 96; 97; 99;
101; 102; 103; 106; 107; 108;
109; 110; 111; 112; 113; 117;
120; 121; 130; 133; 136; 137;
141; 142; 145; 152; 155; 156;
157; 159; 161; 172; 173; 175;
177; 178; 179; 180; 181; 183;
184; 185; 186; 188; 189; 190;
194; 195; 196; 197; 203; 206;
207; 208; 209; 210; 211; 212;
215; 217; 224; 235; 236; 242;
243; 244; 246; 247; 248; 249;
250; 251; 252; 253; 259; 285;
286; 293; 294; 298; 302; 305;
308; 333; 354; 355; 398; 399;
402; 403; 409; 413; 421; 422;
430; 431; 432; 434; 435; 436;
437; 458; 464; 468; 469; 470;
473
- gas naturale; 93; 107; 120; 206;
207
- gasificazione; 97; 111; 113
- gasolio; 47; 97
- gassificazione; 102; 111; 113; 121
- Gavrilidis; 322; 435
- generazione; 21; 39; 44; 47; 48;
65; 93; 108; 115; 116; 119;
133; 136; 165; 314; 374; 398;
444; 445; 446; 448; 453
- generazione distribuita; 133; 136
- generazione entropica; 65; 398
- geometria tubolare; 33; 83
- Giddings; 247
- gradiente; 65; 82; 200; 236; 244;
309; 334; 422; 441; 451
- gradiente di temperatura; 65; 200;
309; 441; 451
- grado di reazione; 25; 26; 78; 84;
219; 227; 294; 296; 298; 321;
332; 334; 336; 337; 340; 342;
345; 346; 347; 349; 355; 359;
366; 369; 370
- Grove*; 19; 20; 21; 22; 23; 25;
103
- guarnizioni; 134; 156
- hafnia; 138
- heat recovery steam generator; 60
- HPD; 135; 164; 165; 166; 167
- HRSG; 177; 184; 195; 197
- IAPWS; 210
- idrocarburi; 41; 93; 102; 103;
106; 108; 109; 111; 112; 114;
168; 197; 207; 293; 294; 301
- idrogeno; 19; 20; 21; 22; 23; 25;
28; 30; 41; 43; 44; 46; 47; 48;
49; 51; 55; 57; 58; 60; 61; 62;
66; 67; 68; 72; 82; 87; 91; 92;
93; 94; 95; 96; 97; 98; 99;
100; 101; 102; 104; 105; 106;
107; 108; 109; 110; 111; 112;
113; 114; 115; 116; 117; 118;
119; 120; 121; 122; 123; 130;
131; 133; 136; 146; 147; 168;

- 178; 179; 185; 186; 197; 200;
203; 206; 227; 235; 236; 238;
239; 252; 253; 258; 293; 300;
301; 334; 339; 349; 351; 352;
357; 362; 363; 364; 366; 369;
371
- impatto ambientale; 42; 45; 47; 93;
97; 99; 107; 114; 193; 194
- impianti dimostrativi; 63
- impianto ibrido; 172; 179; 192;
196; 199; 206; 207; 213; 218;
242; 332; 349; 386; 398; 399;
408; 414; 440; 464
- impurezze; 35; 36; 56; 58; 89; 133
- impunità; 96; 107; 113; 120; 121;
138; 181
- indirect internal reforming"; 59
- industria automobilistica; 45
- inquinamento; 44; 45
- inquinanti; 42; 96; 97; 99; 113
- interconnessioni; 81; 82; 129; 131;
134; 139; 142; 143; 146; 147;
148; 150; 152; 154; 161; 163;
220; 221; 264; 265; 273; 275;
280; 281; 288; 292; 293; 361;
451
- internal manifolding; 32
- internal reforming; 58; 59; 310;
349; 356; 364; 458; 470
- ioni; 21; 22; 23; 24; 51; 53; 61;
62; 81; 103; 104; 130; 131;
138; 146; 161; 235; 264
- irreversibilità; 73; 177; 213; 470
- IRSOFC; 200; 203; 204; 205;
218; 329; 349; 403; 409; 414;
422; 470
- isoentropiche; 173; 400
- ittrio; 128; 129; 130; 137; 138;
139; 160; 264; 354
- Jones; 245; 247; 248
- Joule; 37; 40; 41; 65; 87
- Kelvin; 212; 247
- Kirchoff; 272
- Knudsen; 242; 243; 248; 250;
251; 255; 277; 436
- l'azoto; 63; 93
- lantano; 38; 130; 131; 134; 144;
145; 146; 147; 154; 160; 161;
163
- Lavoisier; 99
- layout; 193; 195
- Lee; 306; 355
- legno; 94; 95
- Lennard; 245; 247; 248
- linearizzazione; 227; 228; 231
- liquido sottoraffreddato; 210
- livello energetico; 25
- LSM; 130; 145; 154
- macchina di Carnot; 70; 71
- magnetite; 128; 129
- manganese; 130; 144; 145
- manganito; 144; 145; 147; 154;
160
- manifolding; 152
- manifolding; 27; 29; 32; 33; 34;
194
- massimo lavoro; 64; 65
- materiali; 24; 25; 26; 31; 38; 63;
76; 78; 80; 81; 82; 83; 90; 94;
114; 118; 121; 131; 134; 136;
137; 138; 141; 145; 146; 147;
149; 150; 154; 156; 220; 237;
251; 258; 273; 276; 284; 285;
300; 306; 361; 414
- MATLAB; 215; 231; 328; 404;
407; 410; 417
- matrice carbonica; 56
- matrice ceramica; 61; 62; 63; 221
- MCFC; 34; 35; 36; 38; 49; 58;
59; 60; 61; 62; 63; 90; 96; 97;
99; 108; 172; 173; 180; 181;
182; 183; 184; 188
- membrana; 34; 51; 81; 110; 121;
149; 150; 159; 179
- mercurio; 120
- metanizzazione; 110; 121; 453
- metano; 44; 55; 57; 59; 60; 61;
62; 63; 91; 93; 96; 97; 101;
102; 103; 106; 107; 108; 109;
110; 111; 112; 113; 130; 136;
142; 159; 168; 184; 206; 207;
293; 301; 302; 305; 306; 308;
310; 311; 312; 332; 336; 349;
353; 364; 366; 369; 416

- metanolo; 43; 46; 48; 51; 91; 94;
95; 96; 98
- mezzi porosi; 236; 249; 251
- microcella; 51
- microcogenerazione; 56
- miscela; 29; 48; 60; 61; 62; 68;
93; 107; 200; 201; 208; 210;
211; 213; 214; 215; 217; 243;
244; 246; 247; 251; 252; 297;
302; 303; 304; 331; 352
- misura; 52; 56; 59; 66; 77; 78;
152; 246; 305; 356; 412; 447
- misure; 246
- modellazione; 83; 398; 412
- modello O-D; 275; 300; 312; 357
- modello cinetico-chimico; 300; 319;
361; 373; 422
- modularità; 40; 41; 47
- Mogensen; 228
- molecole; 26; 53; 54; 87; 100;
104; 119; 121; 145; 243; 244;
245; 246; 248; 250
- Mond*; 20
- monoatomiche; 246
- monodimensionale; 72; 206; 254;
278; 295; 318; 320; 328; 357
- nafta; 107; 109; 112; 122
- NASA; 21; 52; 408
- NEDO; 135
- Nernst; 82; 85; 224; 254; 258;
363
- Neufeld; 245
- nicel; 26; 62
- nickel; 62; 63; 120; 130; 134;
141; 142; 143; 154; 155; 161;
163; 300
- Nisancioglu; 272; 274; 275; 276;
277; 436
- numeri stechiometrici; 295
- numero di moli; 243; 295; 296;
297; 302; 306; 307
- Ohm; 81; 264; 270
- ossidazione; 62; 91; 97; 98; 104;
108; 109; 110; 111; 113; 120;
121; 141; 168; 185; 186; 207;
226; 352; 357
- ossidazione parziale; 109; 168
- ossidi solidi; 34; 82; 128; 130;
137; 173; 176; 179; 185; 189;
195; 203; 410
- ossido di litio; 62
- ossido di polietilene; 140
- ossidoriduzione; 78; 103
- ossigeno; 19; 22; 57; 61; 72; 82;
87; 94; 100; 101; 104; 105;
106; 109; 110; 112; 116; 117;
121; 129; 131; 144; 145; 146;
147; 153; 162; 164; 181; 214;
235; 236; 238; 239; 254; 255;
258; 289; 396; 397
- Ostwald*; 20
- ottimizzazione; 53; 192; 193; 195;
204; 205; 213; 218; 219; 220;
238; 242; 275; 278; 295; 350;
357; 374; 386; 407; 408; 412;
415; 416; 440; 443; 444; 446;
450; 451; 453; 454; 455; 456;
457; 458; 460; 464; 468; 471;
472; 473
- PAFC; 20; 34; 35; 36; 38; 49; 56;
57; 90; 96; 97; 99
- palladio; 121
- Paracelso; 99
- parzializzazione; 41
- PEM; 34; 35; 36; 51; 52; 53; 54;
55; 56; 57; 88; 96; 128; 173;
179; 180; 185; 186
- perdite di carico; 29; 82; 153;
160; 215; 259; 261; 300; 308;
309; 315; 318; 319; 325; 326;
334; 344; 361; 371; 373; 374;
387; 395; 398; 420; 422
- perdite per attivazione; 75; 78; 80;
231; 238; 282
- permeabilità; 24; 87; 146
- petrolio; 20; 93; 94; 102
- piatto bipolare; 28; 29; 30; 31; 31;
32; 33; 153
- pirolisi; 103; 120
- plasma spraying; 147; 148; 161
- plasticità; 155
- platino; 19; 22; 25; 26; 51; 55;
56; 57; 120
- plug-flow; 302; 306

- polarizzazione; 58; 73; 74; 75; 76;
82; 83; 86; 89; 90; 106; 134;
155; 165; 166; 220; 221; 225;
226; 228; 231; 232; 237; 254;
255; 277; 278; 279; 283; 284;
286; 287; 288; 290; 291; 292;
360; 367; 369
- policarbonato; 32
- polinomiale; 212; 215; 444
- politetrafluoroetilene; 53; 56
- politetrafluoroetilene solforato; 53
- pori; 53; 139; 161; 243; 248;
249; 250; 251
- poro; 243; 248; 249; 250
- porosità; 80; 82; 83; 84; 86; 90;
139; 141; 142; 143; 144; 155;
160; 236; 237; 242; 250; 251;
254; 255; 258; 259; 260; 261;
262; 263; 280; 284; 285; 286
- posizione; 196; 266; 269; 270;
442
- potenza distribuita; 47
- potenza meccanica; 37; 403; 407;
410; 411; 413; 469
- potenza stazionaria; 21; 36; 173;
194
- potenziale; 54; 56; 57; 58; 59; 62;
66; 68; 69; 70; 72; 73; 74; 75;
76; 77; 78; 81; 82; 83; 84; 85;
87; 89; 103; 104; 117; 154;
155; 156; 181; 214; 220; 221;
224; 225; 228; 236; 247; 264;
282; 297; 359; 363; 449
- potenziale reale di cella; 66; 221
- potenziale reversibile; 62; 68; 69;
72; 89
- potere calorifico; 93; 94; 95; 101;
214; 416
- potere calorifico superiore; 100
- POX; 97; 98; 99
- Prais; 128
- pre-reforming; 159; 207; 294;
302; 364
- pressione di esercizio; 35; 57; 89;
111; 175; 204; 220; 231; 281
- Pressione di esercizio; 57
- pressione operativa; 67; 72; 82;
371
- pressione parziale; 68; 72; 82; 84;
144; 147; 236; 242; 253; 258;
298; 303; 305; 354; 363; 364;
366; 369
- pressioni di esercizio; 63; 137; 176
- pressioni parziali; 60; 67; 72; 83;
89; 209; 214; 237; 253; 306;
325; 355; 363
- prezzo; 107; 110; 113; 122
- principio di funzionamento; 19; 21;
22; 29; 34; 41; 64; 200; 207;
396; 411; 420; 421
- processi produttivi; 134
- prodotti; 22; 24; 25; 50; 65; 80;
87; 96; 97; 108; 112; 117;
121; 141; 252; 295
- produzione energetica; 172
- proof of concept*; 194
- propano; 93; 168; 206
- Rankine; 37; 40; 41; 174; 175;
176; 177; 178; 179; 180; 184;
432
- reagenti; 25; 29; 31; 53; 54; 56;
65; 76; 80; 82; 84; 86; 89; 90;
91; 113; 152; 153; 156; 162;
163; 225; 236; 252; 295; 296;
312; 374
- reattore; 48; 50; 64; 96; 110;
113; 117; 186; 197; 278; 301;
302; 304; 305; 306; 307; 308;
324; 329; 330; 331; 335; 336;
337; 338; 339; 342; 343; 345;
346; 348; 351; 355; 360
- reattore catalitico; 110
- reazione; 25
- reazione chimica; 48; 64; 67; 69;
118; 121; 252; 295; 297; 298;
301; 321; 323
- reazione controllata; 109
- reazione elettrochimica; 22; 24; 25;
26; 39; 43; 51; 55; 59; 62; 65;
67; 68; 69; 70; 72; 76; 77; 78;
80; 85; 92; 97; 152; 162; 197;
201; 203; 225; 227; 235; 236;
258; 293; 294; 349; 350; 351;
352; 354; 357; 359; 364; 366;
367; 368; 369; 471
- reazione endotermica; 107; 302

- reazione esotermica; 25; 107
 reflui termici; 96
 reformer; 46; 59; 60; 96; 97; 109;
 110; 133; 149; 174; 177; 181;
 197; 198; 200; 201; 203; 218;
 219; 294; 295; 300; 301; 303;
 304; 305; 306; 307; 308; 309;
 310; 311; 312; 315; 316; 317;
 318; 319; 320; 324; 325; 327;
 328; 329; 330; 331; 332; 333;
 334; 335; 336; 337; 338; 340;
 349; 350; 351; 352; 354; 355;
 357; 360; 361; 364; 371; 374;
 388; 422; 442; 451; 453; 458;
 467
 relazione generale; 296
 rendimento di Carnot; 70
 rendimento elettrico; 39; 40; 60;
 63; 130; 415
 rendimento meccanico; 39
 rendimento termico; 60
 resina; 31
 resistenza; 23; 38; 81; 83; 86; 90;
 129; 134; 139; 141; 145; 149;
 150; 151; 155; 165; 167; 236;
 264; 265; 266; 268; 270; 271;
 272; 273; 274; 275; 276; 277;
 284; 288; 289; 313
 resistenza elettrica; 81
 Resistenza meccanica; 31
 resistenza specifica; 81
 resistività; 161; 264; 265; 267;
 268; 272; 273; 275; 288; 289
 rifiuti solidi; 114
 SC; 331; 398
 scambio termico; 203; 215; 219;
 294; 300; 308; 312; 313; 315;
 316; 318; 320; 325; 326; 327;
 328; 330; 331; 333; 334; 336;
 337; 342; 343; 344; 345; 356;
 361; 371; 372; 373; 374; 387;
 388; 389; 393; 394; 395; 413;
 422; 470
 scanalature; 29; 33
 scandia; 138
 Schettler; 247
 sealing; 157; 158; 169; 197
 SECA; 135; 414
 semireazione; 22
 serie; 28
 serra; 102; 109; 133; 172
 shift; 55; 58; 60; 62; 107; 108;
 113; 186; 203; 219; 227; 302;
 304; 320; 322; 334; 346; 349;
 350; 435
 Siemens; 132; 135; 139; 143;
 146; 148; 149; 157; 158; 190;
 198; 199; 431
 silicati di zirconio; 138
 silicio; 100
 Singhal; 123; 125; 170; 188; 189;
 278; 430; 431; 434
 sistema chiuso; 297
 sistema di controllo; 50
 sistema di raffreddamento; 50
 sistema di regolazione; 309
 sistemi; 28
 sistemi ausiliari; 48; 50; 91
 sistemi fotovoltaici; 114
 slice; 324; 325; 326; 327; 331;
 334; 359; 360; 362; 369; 373
 SMR; 106; 108; 109; 111; 122;
 301; 306; 335; 336; 340; 342;
 345; 347; 349; 351
 SOFC; 1; 34; 35; 36; 38; 49; 51;
 58; 59; 60; 81; 83; 87; 90; 96;
 97; 99; 124; 125; 127; 128;
 129; 130; 131; 132; 133; 134;
 135; 136; 137; 141; 142; 143;
 145; 146; 148; 149; 151; 156;
 157; 158; 159; 160; 161; 162;
 163; 164; 165; 166; 167; 168;
 169; 170; 172; 173; 176; 178;
 179; 180; 185; 186; 187; 188;
 189; 190; 191; 195; 196; 198;
 199; 201; 202; 203; 206; 207;
 212; 213; 218; 219; 220; 221;
 224; 225; 228; 236; 253; 264;
 265; 272; 274; 278; 280; 281;
 289; 292; 293; 294; 300; 301;
 308; 309; 329; 332; 333; 348;
 349; 350; 351; 352; 353; 354;
 355; 356; 357; 358; 359; 360;
 361; 362; 363; 364; 365; 366;
 367; 368; 370; 371; 372; 373;
 374; 386; 387; 396; 398; 412;

- 415; 422; 425; 430; 431; 432;
433; 435; 436; 437; 438; 439;
440; 450; 451; 453; 468; 469;
470; 472
- solfuri; 49
- sollecitazioni meccaniche; 134
- soluzione; 22
- Sorbition Enhanced Reforming; 108
- sovratensione; 76; 77; 79; 88; 272
- specie pura; 299
- spillamento; 184
- stack; 29; 30; 32; 33; 48; 49; 50;
55; 57; 59; 63; 81; 82; 128;
129; 131; 133; 134; 149; 150;
152; 153; 156; 157; 158; 159;
160; 161; 173; 181; 186; 189;
198; 200; 219; 272; 294; 333;
350; 396; 415; 430; 437; 438
- start-up; 134; 139; 156; 167; 197
- stato di riferimento; 213; 214
- steam reforming; 59; 60; 62; 106;
107; 108; 109; 111; 169; 195;
197; 203; 300; 301; 322; 346;
351; 355; 435
- Steam reforming; 55; 57; 103; 106
- steam to carbon; 185
- Steam to Carbon; 301; 421; 451
- STIG; 180; 182; 183
- Stiller; 355; 436
- stoccaggio; 44; 92; 107; 114
- stress meccanici; 81; 86
- stress termici; 134; 318; 329;
348; 361
- stronzio; 130; 144; 146; 147;
154; 161; 163
- struttura porosa; 56; 160
- superficie attiva; 36; 185
- supporto; 51; 56; 140; 141; 153;
154; 155; 159; 160; 264; 301
- Sverdrup; 265; 272; 274
- syngas; 44; 63; 95; 136; 206
- Tafel; 79; 88; 231
- tape casting; 139
- tape-casting; 139; 140
- Taylor; 80
- temperatura; 26
- temperatura critica; 210
- temperatura di esercizio; 35; 36;
51; 54; 56; 58; 61; 62; 63; 76;
133; 134; 136; 137; 145; 146;
149; 150; 155; 156; 173; 186;
220; 231; 232; 282; 414
- temperatura operativa; 26; 67; 82;
107; 152; 174; 231; 232; 278;
329; 366; 441
- Tempi di avviamento; 57
- tensione; 27; 28; 49; 50; 64; 66;
67; 72; 73; 81; 85; 88; 103;
104; 198; 219; 220; 237; 258;
265; 266; 268; 269; 270; 271;
272; 277; 278; 280; 281; 282;
283; 284; 285; 287; 289; 290;
292; 293; 357; 359; 365; 366;
367; 368; 369; 370; 410; 422
- Tensione di cella a Circuito Aperto;
73
- tensione effettiva; 64; 73; 81; 281;
282; 283; 284; 285; 287; 289;
290; 292; 293
- tensione ideale; 64; 72
- tensione operativa di cella; 66
- termodinamico; 36; 37; 39; 43; 64;
70; 76; 206; 295; 391; 407;
410; 473
- Three Phases Boundary; 23; 235
- titanio; 31; 118; 138
- TOMLAB; 215
- tortuosità; 83; 84; 86; 237; 242;
251; 254; 255; 258; 261; 280;
284
- TPB; 23; 25; 235; 236; 286
- trasferimento di carica; 78; 79; 225
- trasporto; 44; 45; 46; 91; 106;
123; 172; 185; 206; 243
- trattamento del combustibile; 45;
48; 49
- trazione ibrida; 128
- tubo; 19; 22; 129; 139; 145;
146; 148; 152; 157; 159; 160;
161; 162; 163; 164; 167; 168;
201; 203; 219; 249; 265; 274;
286; 292; 294; 302; 304; 308;
316; 317; 322; 324; 330; 340;
342; 344; 350; 358; 359; 361;
362; 363; 364; 372; 373; 374;

- 375; 387; 388; 389; 414; 451;
453; 458
- tubolare; 82; 129; 130; 131; 132;
136; 139; 145; 146; 148; 149;
150; 157; 158; 159; 162; 163;
164; 165; 166; 167; 169; 265
- turbomacchine; 174; 398; 399
- umidità relativa; 52; 53
- vapore; 19; 20; 30; 40; 43; 60;
61; 62; 68; 72; 102; 106; 107;
108; 110; 112; 113; 119; 133;
139; 162; 168; 172; 174; 175;
176; 177; 178; 179; 180; 181;
182; 183; 184; 185; 186; 195;
197; 200; 210; 211; 224; 252;
254; 301; 302; 305; 364
- vapore saturo; 210
- vapore surriscaldato; 210
- veicoli; 45; 55; 93; 101; 128
- velocità computazionale; 264
- velocità della reazione; 225; 305;
308; 329; 334; 340; 354; 355;
368
- velocità di reazione; 26
- velocità media molecolare; 248;
249; 250
- Viking Chemicals; 140
- viscosità; 215; 216; 217; 246;
388
- vita operativa; 52; 91
- vita utile; 55; 57; 63; 105; 137;
154; 193; 416
- volatilità; 95
- volume di controllo; 306; 312; 313;
325; 327; 358; 359; 360; 371
- Westervoort; 130
- Westinghouse; 130; 135; 139;
143; 146; 148; 149; 157; 158;
190; 198; 431
- Wilke; 217
- Yamamura; 228
- YSZ; 130; 134; 137; 138; 139;
140; 141; 142; 143; 145; 146;
149; 150; 154; 160; 161; 167
- ytterbia; 138
- Zanfir; 322; 324; 358; 435
- zinco; 80; 138
- zirconio; 38; 128; 129; 130; 137;
138; 139; 145; 159; 160; 264;
354
- zolfo; 101; 102; 109; 110; 113;
120; 121; 156; 159