

# CELLE A COMBUSTIBILE MCFC IN GEOMETRIA CILINDRICA DI PICCOLA TAGLIA

*Umberto Di Matteo, Federico Rossi, Andrea Nicolini*

Dipartimento di Ingegneria Industriale  
Università di Perugia

## SOMMARIO

Le celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) sono caratterizzate da alte temperature di funzionamento (600-700°C) e consentono la produzione di energia elettrica con elevati rendimenti. Tuttavia, allo stato attuale, sono state realizzate celle MCFC di grossa taglia (da qualche centinaio di kW a decine di MW). Nel presente lavoro sono illustrati i risultati dello studio di una cella MCFC di piccola taglia di concezione originale in geometria cilindrica. Le simulazioni numeriche mediante un codice di calcolo ai volumi finiti hanno permesso di analizzare le prestazioni termofluidodinamiche della cella proposta, verificando la validità delle soluzioni progettuali.

## 1. INTRODUZIONE

Il problema del risparmio energetico e del rispetto dell'ambiente ha focalizzato l'attenzione degli operatori del settore verso sistemi di produzione d'energia di tipo cogenerativo ossia caratterizzati dalla produzione contemporanea di energia elettrica e termica. A seguito della liberalizzazione del mercato dell'energia, particolare importanza è stata assunta dai sistemi cogenerativi di piccola taglia che possono soddisfare contemporaneamente le esigenze elettriche e termiche di piccole e medie utenze. Il vantaggio di tali sistemi è l'elevato rendimento complessivo e ridotti costi di installazione, gestione e manutenzione. A tale proposito, le celle a combustibile sono un sistema elettrochimico in grado di produrre energia elettrica dall'energia chimica di un combustibile, senza cicli termici intermedi, come avviene invece nelle macchine termiche tradizionali. Le celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell) sono caratterizzate da elevate temperature di funzionamento (600-700°C), che consentono di ottenere vantaggi significativi in termini di rendimento e cinetiche delle reazioni chimiche. Allo stato attuale, per motivi sia economici che tecnici (Hishinuma et al., 1997), sono state progettate unicamente celle MCFC di taglia elevata (da qualche centinaio di kW a decine di MW). Nel presente lavoro è proposto il progetto di una cella MCFC di piccola taglia di concezione originale (Brevetto PG2003A0019, IPASS, 2003). La geometria degli elementi che la compongono (anodo, catodo e matrice) garantisce vantaggi in termini di: tempi e costi di realizzazione; minimizzazione delle dispersioni termiche, a beneficio del rendimento globale; minimizzazione del problema di tenuta dei gas tra i diversi piatti; simmetria, che permette di ripartire in modo più uniforme lo sforzo di compressione sull'intera superficie di contatto. Le soluzioni progettuali adottate sono state verificate mediante simulazioni numeriche che hanno permesso di prevedere la distribuzione di temperatura, pressione e velocità all'interno della cella.

## **2. LE CELLE A COMBUSTIBILE MCFC**

Le celle a combustibile consentono di convertire l'energia chimica di un combustibile (tipicamente idrogeno) mediante un ossidante (ossigeno o aria), ricavando corrente elettrica continua, acqua ed energia termica. Una cella a combustibile è costituita essenzialmente da tre elementi: due elettrodi, catodo ed anodo, ed una matrice che costituisce o contiene l'elettrolita. Il combustibile e i gas ossidanti lambiscono rispettivamente l'anodo e il catodo (sulle facce opposte a quelle in contatto con l'elettrolita), alimentando reazioni di ossidazione del combustibile e riduzione dei gas ossidanti. Le singole celle vengono sovrapposte l'una all'altra e poi collegate elettricamente in serie in modo da ricavare una differenza di potenziale complessiva del valore desiderato. Le celle "impilate" formano il cosiddetto stack. Sono oggi disponibili diverse tipologie di celle a combustibile, che generalmente si distinguono per il tipo di elettrolita impiegato e le diverse temperature di funzionamento. Le celle a carbonati fusi (MCFC) impiegano come materia prima idrocarburi (dai quali si ottiene il combustibile idrogeno mediante una reazione interna di "reforming") e ossigeno (come ossidante). L'elettrolita è costituito da una miscela di carbonati (tipicamente di litio e di potassio); i due elettrodi sono entrambi a base di nichel, il catodo in ossido di nichel litiato, l'anodo in nichel con piccole percentuali di cromo; la temperatura media di esercizio è elevata, pari a 600-700 °C, caratteristica che consente elevati rendimenti (circa 60%). Le celle a combustibile MCFC presentano maggiori difficoltà tecnologiche nella realizzazione e nella fase di avvio (start-up), ma raggiungono rendimenti più elevati. I principali vantaggi che presentano le celle MCFC sono: possibilità di impiego di diversi combustibili, come gas naturale o distillati leggeri (es. GPL), anche non puri; cinetiche delle reazioni chimiche molto più veloci, che consentono di realizzare i catalizzatori di reazione senza l'impiego di metalli preziosi (es. platino), con conseguente abbattimento dei costi e riduzione del fenomeno dell'avvelenamento; disponibilità di energia termica ad elevata temperatura idonea per la cogenerazione industriale; possibilità di raggiungere rendimenti di produzione di energia elettrica con cicli combinati a vapore o a gas che possono superare il 65%. In questo lavoro, si propone il progetto di una cella MCFC di piccola taglia. La cella, alimentata direttamente a metano, è caratterizzata da una geometria originale e da un funzionamento termofluidodinamico innovativo. Le applicazioni possono riguardare sia il settore civile sia il settore industriale per sostituire le tradizionali caldaie a gas o a doppia alimentazione (gas + gasolio) per impianti di riscaldamento e contemporaneamente produrre l'energia elettrica necessaria per la stessa utenza. L'impiego della cella in combinazione con macchine ad assorbimento potrebbe essere particolarmente favorevole vista l'elevata temperatura alla quale è disponibile il calore, che consente di ridurre a parità di energia la dimensione dei circuiti e di incrementare i rendimenti energetici (effetto utile, coefficiente di prestazione) dei cicli termodinamici.

## **3. PROGETTO DELLA CELLA**

La cella proposta è costituita da uno stack, un bruciatore catalitico ed un bruciatore di lancio (vedi Figura 1). Lo stack è composto da 38 celle elettrochimiche elementari (ciascuna costituita da anodo, matrice e catodo), di forma cilindrica a base circolare impilate l'una sopra l'altra. Ciascuna unità ripetitiva è costituita da due comparti cilindrici distinti. Nel comparto anodico, posizionato nella parte bassa della cella elementare, fluisce il gas combustibile miscelato con vapore acqueo (riferimento 15, Figura 1a); nel comparto catodico, posizionato nella parte superiore, fluisce il comburente, costituito da una miscela aria-anidride carbonica (riferimento 17, Figura 1a). Il comparto anodico è a sua volta formato da due camere sovrapposte ottenute mediante l'interposizione di un piatto separatore forato nel centro (riferimento 7, Figura 1a).

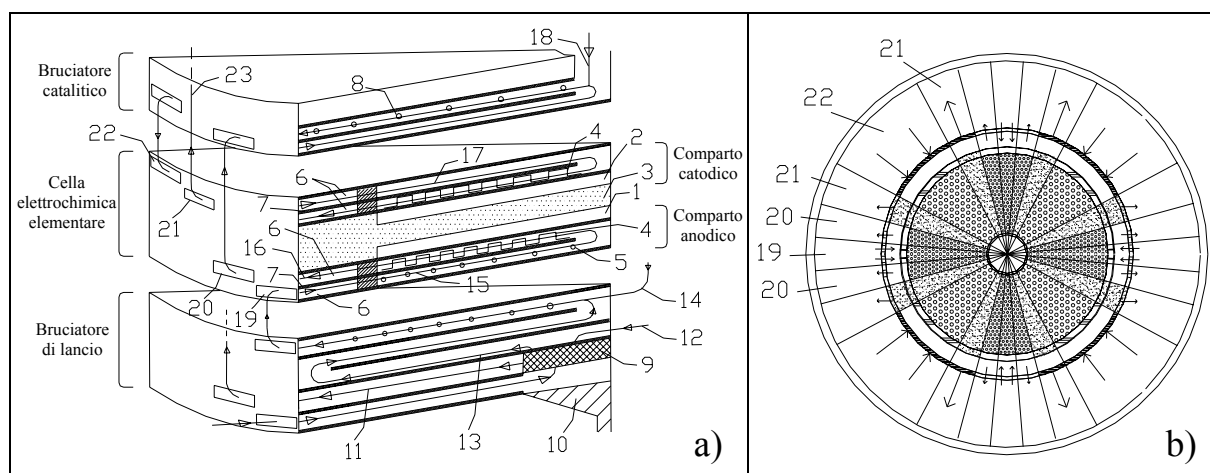
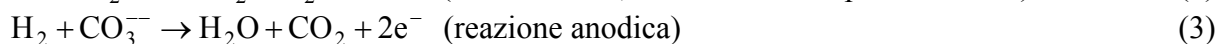
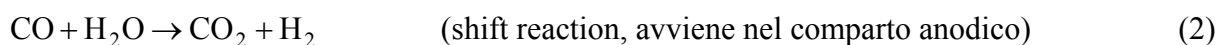
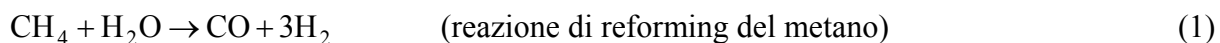


Figura 1: a) schema della cella a combustibile MCFC proposta; b) disposizione dei collettori di distribuzione e di scarico della cella a combustibile MCFC.

Nella parte inferiore è presente un catalizzatore a base di nichel depositato su pellets ceramici o spugna ceramica (riferimento 5, Figura 1a); in questa zona avviene la reazione endotermica di trasformazione del combustibile in idrogeno e monossido di carbonio detta di reforming. Nella camera superiore la miscela di  $H_2$  e  $CO$  viene in contatto con l'anodo, costituito da un elemento poroso in Nichel-Cromo (riferimento 1, Figura 1a). Tale configurazione permette di rendere subito disponibile per la reazione di reforming l'energia termica prodotta dalle reazioni elettrochimiche di cella. Nel comparto catodico della cella elementare i gas comburenti vengono in contatto con il catodo, costituito da un elemento poroso in ossido di nichel (riferimento 2, Figura 1a). Un terzo elemento poroso in alluminato di litio costituisce la matrice, impregnata da un'elettrolita in carbonati di litio e di potassio (riferimento 3, Figura 1a). All'anodo, l'idrogeno combinandosi con lo ione carbonato dell'elettrolita forma acqua ed anidride carbonica con cessione di elettroni. L'idrogeno è ottenuto sia dalla combinazione di metano ed vapore acqueo (reazione di reforming, avviene nella parte inferiore del comparto anodico), che dalla combinazione del  $CO$  prodotto dal reforming con vapore acqueo (shift reaction, avviene nella parte superiore del comparto anodico). Al catodo, l'ossigeno e  $CO_2$  combinandosi rigenerano lo ione carbonato. La reazione elettrochimica complessiva è esotermica. Le reazioni chimiche che caratterizzano il funzionamento della cella elementare sono di seguito elencate:



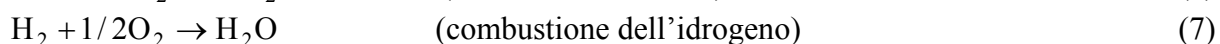
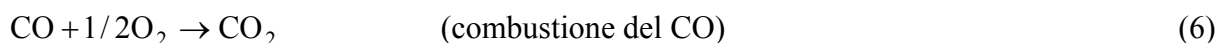
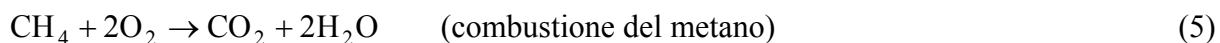
Gli ingressi (riferimenti 19 e 22, Figure 2a e 2b) e le uscite dei gas (riferimenti 20 e 21, Figure 2a e 2b) sono posizionati sulla superficie laterale dello stack. Per ogni cella elementare e per entrambi i flussi, anodico e catodico, è previsto un doppio percorso, convergente dall'esterno verso il centro nella fase di ingresso ed opposto nella fase di uscita, ottenuto mediante l'aggiunta di due piatti separatori, uno per ogni semicella. L'inversione del flusso avviene attraverso un foro verticale praticato al centro del piatto aggiuntivo. La reazione elettrochimica fra i gas e gli elettrodi avviene in entrambi i casi durante il percorso di uscita. Il sistema di distribuzione e di scarico dei gas, al fine di semplificare la realizzazione dei

rispettivi collettori, prevede sia una separazione verticale dei due tipi di ingressi ed uscite (anodico e catodico) che una separazione di tipo angolare. Per ottenere una distribuzione uniforme dei gas tra i piatti, gli ingressi e le uscite sono realizzati mediante più aperture esterne disposte in modo tale da rispettare criteri di simmetria (vedi Figura 1b). La forma dei piatti separatori è tale da presentare un canale anulare (a forma di corona circolare) esterno alla zona occupata dagli elettrodi, avente il compito di distribuire i gas in tutto l'arco di 360° (riferimento 6, Figura 1a). Questi canali assumono il ruolo di collettori di distribuzione interni alla cella.

Il sistema prevede nella zona interessata dagli elettrodi l'adozione di canali circolari concentrici, ottenuti creando sui piatti separatori dei risalti anulari (riferimento 4, Figura 1a), di raggio decrescente. Ogni canale è messo in comunicazione con quello adiacente grazie a dei passaggi radiali, creati in ugual numero su ogni nervatura e distanziati di uno stesso angolo  $\alpha$  l'uno dall'altro. Per evitare che si creino dei percorsi radiali preferenziali e zone scarsamente interessate dai flussi, le aperture sui risalti circolari consecutivi sono sfalsate di un angolo  $\beta = \alpha/2$ ; in questo modo i gas sono costretti a seguire un percorso a labirinto, che assicura il contatto su tutta la superficie dei piatti.

La distribuzione dei gas all'esterno dei piatti distributori è ottenuta per mezzo di un particolare sistema di collettori integrato nella struttura del mantello in acciaio che riveste esternamente la cella. L'intercapedine di separazione tra il mantello cilindrico di acciaio e la cella è suddivisa longitudinalmente mediante opportuni diaframmi in acciaio, posizionati in modo tale da delimitare i settori della superficie esterna della cella in cui sono collocate aperture omologhe di celle elementari distinte. I diaframmi sono solidali al mantello mentre sul lato della cella opportune guarnizioni ceramiche assolvono contemporaneamente il compito di tenuta dei gas e di isolamento elettrico. Al fine di evitare che eventuali fughe danneggino le celle portando a diretto contatto combustibile e gas ossidante, per ciascuno dei due flussi (anodico e catodico) è previsto un numero doppio di punti di scarico rispetto a quello delle alimentazioni, in modo che ogni collettore di ingresso possa essere collocato tra due collettori della stessa uscita (riferimenti 19, 20, 21 e 22, Figura 1b). Tale disposizione fa sì che un'eventuale fuga attraverso l'organo di tenuta dei diaframmi proceda dal collettore di alimentazione a quello di scarico, visto che i gas nel primo devono necessariamente avere una pressione maggiore che nel secondo.

Un bruciatore catalitico a geometria cilindrica (con base circolare) è posizionato sopra lo stack delle celle elettrochimiche elementari. La funzione del bruciatore catalitico è duplice: consentire il ricircolo dell'anidride carbonica proveniente dal comparto anodico (riferimento 16, Figura 1a) per l'alimentazione del comparto catodico ed eliminare i residui di combustibile contenuti nell'esausto anodico (metano, idrogeno, CO) mediante combustione catalitica. Il catalizzatore è in nichel depositato su supporto ceramico (riferimento 8, Figura 1a). L'aria esterna, necessaria per alimentare con O<sub>2</sub> la semireazione catodica (riferimento 18, Figura 1a), entra attraverso un'apertura collocata nella zona centrale del combustore catalitico, dove avvengono le seguenti reazioni:



Un bruciatore di lancio in materiale ceramico (riferimenti 9 e 10, Figura 1a), a potenza modulabile, è posizionato sotto lo stack delle celle elementari. La funzione del bruciatore di lancio è: la generazione dei gas caldi (riferimento 11, Figura 1a), da convogliare insieme

all'esausto anodico (riferimento 16, Figura 1a) verso il comparto catodico; il riscaldamento del combustibile (riferimento 14, Figura 1a) e la vaporizzazione dell'acqua (riferimento 12, Figura 1a) per il successivo reforming nel comparto anodico. Il bruciatore suddetto funziona a regime massimo nella sola fase di avviamento allo scopo di portare la pila alla temperatura di esercizio. A regime, il bruciatore opera invece a potenza ridotta contribuendo al solo preriscaldamento dei gas di processo.

#### **4. PECULIARITA' E VANTAGGI DELLA CELLA MCFC PROPOSTA**

La geometria degli elementi che costituiscono la cella elementare (anodo, catodo e matrice) rappresenta una delle peculiarità principali della cella. I vantaggi offerti da tale configurazione sono notevoli. In primo luogo gli elementi a disco di superficie ridotta consentono l'adozione di una tecnica di formatura, lo stampaggio ad iniezione, che ben si presta a produzioni di larga scala, con vantaggi in termini di tempi e di costi. Inoltre la configurazione cilindrica (a base circolare) del dispositivo facilita la minimizzazione delle dispersioni termiche verso l'esterno, grazie sia alle proprietà intrinseche di suddetta geometria, che alla più agevole coibentazione cui si presta. La struttura cilindrica consente infine di risolvere in maniera più agevole il problema di tenuta dei gas tra i diversi strati e di ripartire in modo uniforme lo sforzo di compressione sull'intera superficie di contatto. Il sistema di distribuzione dei gas nello stack costituisce insieme alla geometria cilindrica l'aspetto innovativo principale del dispositivo proposto. Con una geometria cilindrica la difficoltà principale è quella di mantenere separati gli ingressi dalle uscite di entrambi i flussi, anodico e catodico, e nello stesso tempo ottenere una distribuzione dei gas all'interno dei piatti tale da coinvolgere tutta la superficie degli elettrodi nel modo più uniforme possibile. Tale necessità viene risolta grazie all'adozione di una conformazione particolare per i piatti separatori e di un originale sistema di collettori integrato nella struttura del mantello esterno. Un'altra peculiarità della cella proposta è rappresentata dal bruciatore di lancio, che consente di: avviare lo stack senza l'impiego di sistemi ausiliari esterni; attivare e disattivare la cella in base alle esigenze del singolo utilizzatore.

#### **5. DIMENSIONAMENTO DELLA CELLA PROPOSTA**

Ai fini del dimensionamento della cella sono state calcolate le portate dei gas e le relative composizioni nei punti di ingresso e di uscita dei diversi reparti della cella elementare (reformer interno, vano anodico e catodico). Per determinare questi dati sono state impiegate le equazioni di bilancio per tutte le specie gassose coinvolte (Eq. (1)-(7)), tenendo conto dell'evoluzione delle reazioni chimiche e dell'impostazione generale dell'impianto. A tal fine, sono state adottate le seguenti ipotesi semplificative: la densità di corrente è costante su tutta la superficie degli elettrodi; il gas combustibile è costituito da metano puro, trascurando gli idrocarburi di peso molecolare superiore presenti nel gas naturale; la shift reaction avviene completamente nel vano anodico, dove si verificano condizioni più favorevoli al suo svolgimento (consumo di idrogeno e formazione di vapor d'acqua da parte della semi reazione di cella); il metano residuo proveniente dal reformer non subisce ulteriori conversioni a contatto con l'anodo, data la bassissima solubilità del  $\text{CH}_4$  nei carbonati fusi a contatto con la struttura anodica; tutto il combustibile residuo, contenuto nell'esausto anodico, è convertito secondo le reazioni (5), (6) e (7); l'aria in ingresso al bruciatore catalitico ha la seguente composizione molare:  $\text{O}_2$  (21%),  $\text{N}_2$  (79%), dove l'azoto non partecipa ad alcuna reazione chimica; la portata di anidride carbonica all'ingresso catodico è stata calcolata considerando il riciclo al catodo dell'intero esausto anodico; nel condensatore avviene l'eliminazione completa del vapor d'acqua presente nell'esausto anodico. I valori numerici da attribuire ai parametri di progetto della cella sono stati ricavati sia in base a valutazioni

termodinamiche sulle reazioni chimiche, che in base all'osservazione dei risultati, disponibili in letteratura, delle esperienze condotte sulle MCFC da numerosi ricercatori (Koh et al., 2002). Si è scelto un valore di progetto di 150 mA/cm<sup>2</sup> per la densità di corrente nelle condizioni di funzionamento a pieno regime. La composizione molare della miscela metano-vapore per l'alimentazione delle unità di reforming è stata assunta pari a: CH<sub>4</sub> = 33%; H<sub>2</sub>O = 67%, ottenuta considerando: il rapporto tra le moli di vapore acqueo e quelle di metano necessarie ad alimentare le reazioni di reforming e shift reaction; il fatto che tale configurazione evita la deposizione di carbonio sul catalizzatore nelle condizioni operative di pressione pari ad una atmosfera e temperatura pari a 650 °C (Freni et al., 1994). Nel caso della reazione di steam reforming del metano, la costante di equilibrio  $k_{ref}$  può essere espressa in funzione delle moli X di metano convertito secondo la seguente relazione:

$$k_{ref} = \frac{X \cdot (3X)^2 P^2}{(F_{CH_4} - X) \cdot (F_{CH_4} \cdot s/c - X) \cdot [F_{CH_4} (1 + s/c) + 2X]^2} \quad (8)$$

Considerando  $k_{ref}=2.85 \text{ atm}^2$  (Hou et al., 2001),  $P=1\text{atm}$ ,  $s/c=2$  (rapporto vapore acqueo-metano),  $F_{CH_4}=1$ , la soluzione dell'Eq. (8) fornisce un valore di X pari a 0.83; tale valore è stato attribuito al grado di utilizzazione del metano ( $U_{CH_4}$ ), avendo ritenuto che nel reformer possano essere raggiunte le condizioni di equilibrio. Procedendo in maniera analoga per la shift reaction, considerando l'effetto della reazione elettrochimica anodica (Eq.(3)), la costante di equilibrio  $k_{sr}$  può essere espressa in funzione delle moli Y di CO utilizzate dalla shift reaction:

$$k_{sr} = \frac{[Y + (3X + Y) \cdot U_{H_2}] \cdot [(3X + Y) \cdot (F_{CH_4} - U_{H_2})]}{[X - Y] \cdot [2 - X - Y + (3X + Y) \cdot U_{H_2}]} \quad (9)$$

Considerando  $k_{sr}=2.08 \text{ atm}^2$  (Hou et al., 2001) e il grado di utilizzazione dell'idrogeno (moli di H<sub>2</sub> che partecipano alla reazione elettrochimica anodica, rispetto a quelle prodotte dalle reazioni di reforming e di shift reaction nell'unità di tempo)  $U_{H_2} = 0.8$ , valore ottimale determinato legato alla densità di corrente di progetto di 150 mA/cm<sup>2</sup>, si è ottenuto un valore della quantità Y di CO consumato dalla shift reaction pari a 0.54. Il rapporto  $Y/X=0.66$  rappresenta la frazione del CO trasformata dalla shift reaction quando la cinetica di tale reazione è tale da consentire il raggiungimento delle condizioni di equilibrio in prossimità dell'uscita dalla camera anodica; essendo tale condizione difficilmente raggiungibile, poiché la composizione dei gas varia rapidamente nella parte superiore della camera anodica a causa della contemporanea reazione elettrochimica, per il grado di utilizzazione del monossido di carbonio  $U_{CO}$  è stato assunto un valore più basso, pari a 0.55. Il grado di utilizzazione dell'ossigeno  $U_{O_2}$  è il parametro che determina la portata di aria in ingresso al catodo; il suo valore di progetto è dunque legato, oltre alla stechiometria della reazione catodica, alle esigenze di raffreddamento della cella, in quanto il flusso di aria in ingresso viene generalmente usato come refrigerante. In questo caso, il reformer interno assorbe parte del calore delle reazioni elettrochimiche catodica e anodica; si è assunto un valore di  $U_{O_2}$  pari a 0.42, maggiore rispetto alle celle MCFC finora progettate (Freni et al., 1994). Sulla base delle suddette considerazioni, sono state calcolate le portate di progetto, il consumo e la formazione delle diverse specie chimiche all'interno della cella relativamente ad una monocella con elettrodi del diametro pari a 30 centimetri (vedi Tabella 1 e 2). Per valutare la quantità di

calore prodotto o assorbito dalle reazioni chimiche che avvengono all'interno della cella, è stato applicato il primo principio della termodinamica nel caso di processi elettrochimici:

$$\Delta E = Q + W_{pv} + W_{el} \quad (10)$$

Tabella 1: Portate di progetto (monocella con diametro elettrodi =30 cm)

	Portata molare mol/sec	Composizione molare mol/mol	Portata in massa kg/sec	Composizione in massa kg/kg
Alimentazione reforming	6.993e-4	CH <sub>4</sub> : 0.333 H <sub>2</sub> O: 0.667	1.212e-5	CH <sub>4</sub> : 0.308 H <sub>2</sub> O: 0.692
Uscita reformer	1.086e-3	CH <sub>4</sub> : 0.036 H <sub>2</sub> O: 0.251 H <sub>2</sub> : 0.534 CO: 0.178	1.212e-5	CH <sub>4</sub> : 0.052 H <sub>2</sub> O: 0.404 H <sub>2</sub> : 0.096 CO: 0.447
Uscita anodica	1.636e-3	CH <sub>4</sub> : 0.024 H <sub>2</sub> O: 0.438 H <sub>2</sub> : 0.084 CO: 0.053 CO <sub>2</sub> : 0.401	4.509e-5	CH <sub>4</sub> : 0.014 H <sub>2</sub> O: 0.286 H <sub>2</sub> : 0.006 CO: 0.054 CO <sub>2</sub> : 0.640
Ingresso catodico	4.834e-3	O <sub>2</sub> : 0.135 CO <sub>2</sub> : 0.162 H <sub>2</sub> O: 0.045 N <sub>2</sub> : 0.658	1.483e-4	O <sub>2</sub> : 0.141 CO <sub>2</sub> : 0.232 H <sub>2</sub> O: 0.026 N <sub>2</sub> : 0.601
Uscita catodica	4.010e-3	O <sub>2</sub> : 0.095 CO <sub>2</sub> : 0.058 H <sub>2</sub> O: 0.054 N <sub>2</sub> : 0.793	1.154e-4	O <sub>2</sub> : 0.105 CO <sub>2</sub> : 0.089 H <sub>2</sub> O: 0.034 N <sub>2</sub> : 0.772

Tabella 2: Consumo e formazione delle specie chimiche all'interno della cella

	Reazione	Specie	Consumo		Formazione	
			moli/sec	kg/sec	moli/sec	kg/sec
Reformer	Steam reforming	CH <sub>4</sub>	1.935e-4	3.09e-6		
		H <sub>2</sub> O	1.935e-4	3.48e-6		
		H <sub>2</sub>			5.804e-4	1.16e-6
		CO			1.935e-4	5.42e-6
Reparto anodico	Shift reaction	H <sub>2</sub> O	1.064e-4	1.92e-6		
		H <sub>2</sub>			1.064e-4	2.1e-7
		CO	1.064e-4			
		CO <sub>2</sub>		2.98e-6	1.064e-4	4.68e-6
	Semireazione anodica	H <sub>2</sub> O			5.494e-4	9.89e-6
		H <sub>2</sub>	5.494e-4	1.10e-6		
		CO <sub>2</sub>			5.494e-4	2.418e-5
Reparto catodico	Semireazione catodica	CO <sub>2</sub>	5.494e-4	2.418e-5		
		O <sub>2</sub>	2.747e-4	8.79e-5		

Il termine  $W_{el}=0$  per le reazioni di reforming e shift reaction, poiché non comportano la produzione di lavoro elettrico. In tal caso, il calore di reazione  $q$  per unità di mole è stato calcolato mediante la seguente relazione:

$$q = \sum_1^{Np} n_p h_p - \sum_1^{Nr} n_r h_r \quad (11)$$

Sono stati ottenuti i seguenti risultati:

$$\begin{aligned}
q_{\text{ref}} &= [h(\text{CO}) + 3h(\text{H}_2)] - [h(\text{CH}_4) + h(\text{H}_2\text{O})] = 224.8 \text{ kJ/mole (CH}_4\text{)} \\
q_{\text{sr}} &= [h(\text{CO}_2) + h(\text{H}_2)] - [h(\text{CO}) + h(\text{H}_2\text{O})] = -35.5 \text{ kJ/mole (CO)}
\end{aligned}
\tag{12}$$

I valori di  $q_{\text{ref}}$  e  $q_{\text{sr}}$  indicano rispettivamente che lo steam reforming del metano è un processo endotermico, mentre la shift reaction è esotermica, ma il cui calore prodotto è modesto. Nel caso del processo elettrochimico costituito dalla somma delle reazioni anodica e catodica, l'Eq (11) diventa:

$$\Delta h = \sum_1^{N_p} n_p h_p - \sum_1^{N_r} n_r h_r = q_{\text{el}} + w_{\text{el}}
\tag{13}$$

Il lavoro elettrico è stato valutato come il prodotto della carica per il potenziale di cella V:

$$w_{\text{el}} = -nFV
\tag{14}$$

Il potenziale di cella può essere calcolato considerando il potenziale reversibile  $\varepsilon_{\text{rev}}$ , che rappresenta la differenza di potenziale massima tra gli elettrodi, ottenibile in un processo reversibile.  $\varepsilon_{\text{rev}}$  è stato calcolato per via termodinamica, considerando che l'energia libera di Gibbs  $\Delta g$ , per una trasformazione a temperatura costante, è:

$$\Delta g = \Delta h - T\Delta s
\tag{15}$$

Sostituendo a  $\Delta h$  l'espressione (13) si ottiene:

$$\Delta g = q_{\text{el}} + w_{\text{el}} - T\Delta s
\tag{16}$$

Per un processo reversibile  $q_{\text{el}} = T\Delta s$ , perciò:

$$\Delta g = w_{\text{el}} = -nF\varepsilon_{\text{rev}}
\tag{17}$$

Per determinare il valore di  $\varepsilon_{\text{rev}}$  occorre quindi calcolare la variazione di energia libera tra prodotti e reagenti della reazione elettrochimica, che può essere espressa come:

$$\Delta g = \Delta g^0_{(T)} + RT \ln \left[ \frac{P_{\text{H}_2\text{O},a} P_{\text{CO}_2,a}}{P_{\text{H}_2,a} P_{\text{O}_2,c}^{1/2} P_{\text{CO}_2,c}} \right]
\tag{18}$$

La differenza di potenziale ottenibile dalla cella data la densità di corrente  $j$  può essere espressa come:

$$V = \varepsilon_{\text{rev}} - j \cdot (R_{\text{ohm}} + Z_a + Z_c)
\tag{19}$$

Sia  $\varepsilon_{\text{rev}}$  che le impedenze anodica  $Z_a$  e catodica  $Z_c$ , calcolate mediante le formule disponibili in Letteratura (Hou et al., 2001), sono funzione delle pressioni parziali dei gas, che variano lungo il percorso tra i piatti distributori in seguito all'evoluzione delle reazioni chimiche. Il potenziale V non è quindi distribuito uniformemente sulla superficie degli elettrodi; il lavoro elettrico è stato calcolato assumendo il potenziale V costante e pari alla media pesata tra i

potenziali valutati in cinque corone circolari sulle quali è stata suddivisa la cella. Si è ottenuta un potenziale di progetto  $V$  pari a  $0.756V$ , a cui corrisponde una potenza elettrica per unità di superficie di cella di  $1130 \text{ W/m}^2$ . Per elettrodi di diametro pari a  $30 \text{ cm}$ , la potenza elettrica nominale di  $3\text{kW}$  si ottiene impilando  $38$  celle. Sostituendo il potenziale di progetto nell'Eq. (14) si ottiene:

$$q_{el} = -101.71 \text{ kJ/mole}(\text{H}_2) \quad (16)$$

Si è infine calcolato il rendimento elettrico teorico  $\eta_{el}$  in corrente continua, definito dal rapporto tra la potenza elettrica generata dalla cella e l'energia associata al combustibile introdotto nell'unità di tempo nel reparto interno di reforming:

$$\eta_{el} = \frac{V \cdot j \cdot S}{F_{\text{CH}_4} \cdot \text{P.C.I.}_{\text{CH}_4}} \quad (17)$$

Moltiplicando i valori dei calori di reazione  $q_{ref}$ ,  $q_{sr}$  e  $q_{el}$  rispettivamente con il termine di consumo molare del metano, del monossido di carbonio e dell'idrogeno si sono ottenute le quantità di calore complessivamente prodotte o assorbite all'interno della cella elementare: calore assorbito dalla reazione di reforming= $43.5\text{W/cella}$ ; calore generato dalla shift reaction= $3.8\text{W/cella}$ ; calore generato dalla reazione elettrochimica= $55.9\text{W/cella}$ . La produzione netta di calore all'interno della cella elettrochimica è dunque pari a  $16.2\text{W/cella}$ .

## 6. VALIDAZIONE DEL PROGETTO MEDIANTE SIMULAZIONI NUMERICHE

Le prestazioni termofluidodinamiche della cella proposta sono state valutate mediante un codice di calcolo ai volumi finiti (Fluent Inc. 1998). La complessità dei fenomeni che avvengono all'interno dello stack ha reso indispensabile introdurre una serie di semplificazioni nella definizione del modello numerico: l'analisi è stata limitata ad una sola cella elementare; il sistema è stato considerato in condizioni stazionarie; i flussi dei gas tra i piatti distributori sono stati assunti laminari, sia nel lato anodico che in quello catodico; le superfici superiore ed inferiore che delimitano l'unità ripetitiva e la superficie cilindrica esterna sono state considerate adiabatiche. Si omette per brevità la discussione delle assunzioni effettuate. L'energia termica prodotta o assorbita dalle reazioni chimiche, il consumo dei reagenti e la formazione dei prodotti chimici nell'unità di tempo sono stati valutati mediante le ipotesi di lavoro riportate nel paragrafo 5.

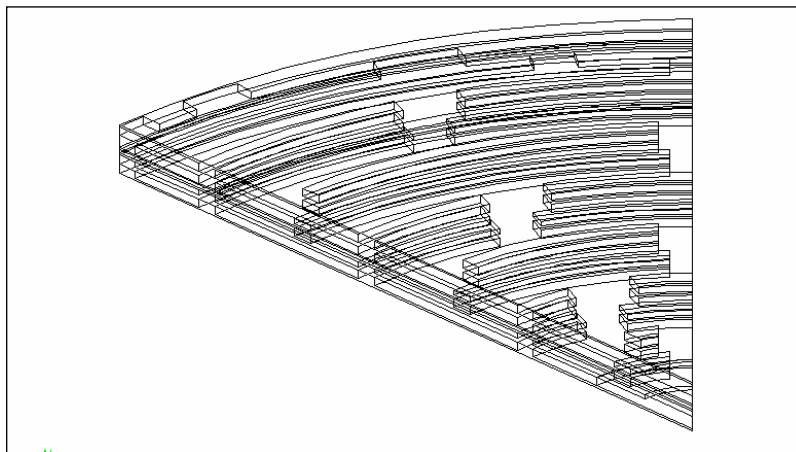


Figura 2: dominio di calcolo impiegato per la simulazione delle caratteristiche termofluidodinamiche della cella a combustibile MCFC proposta.

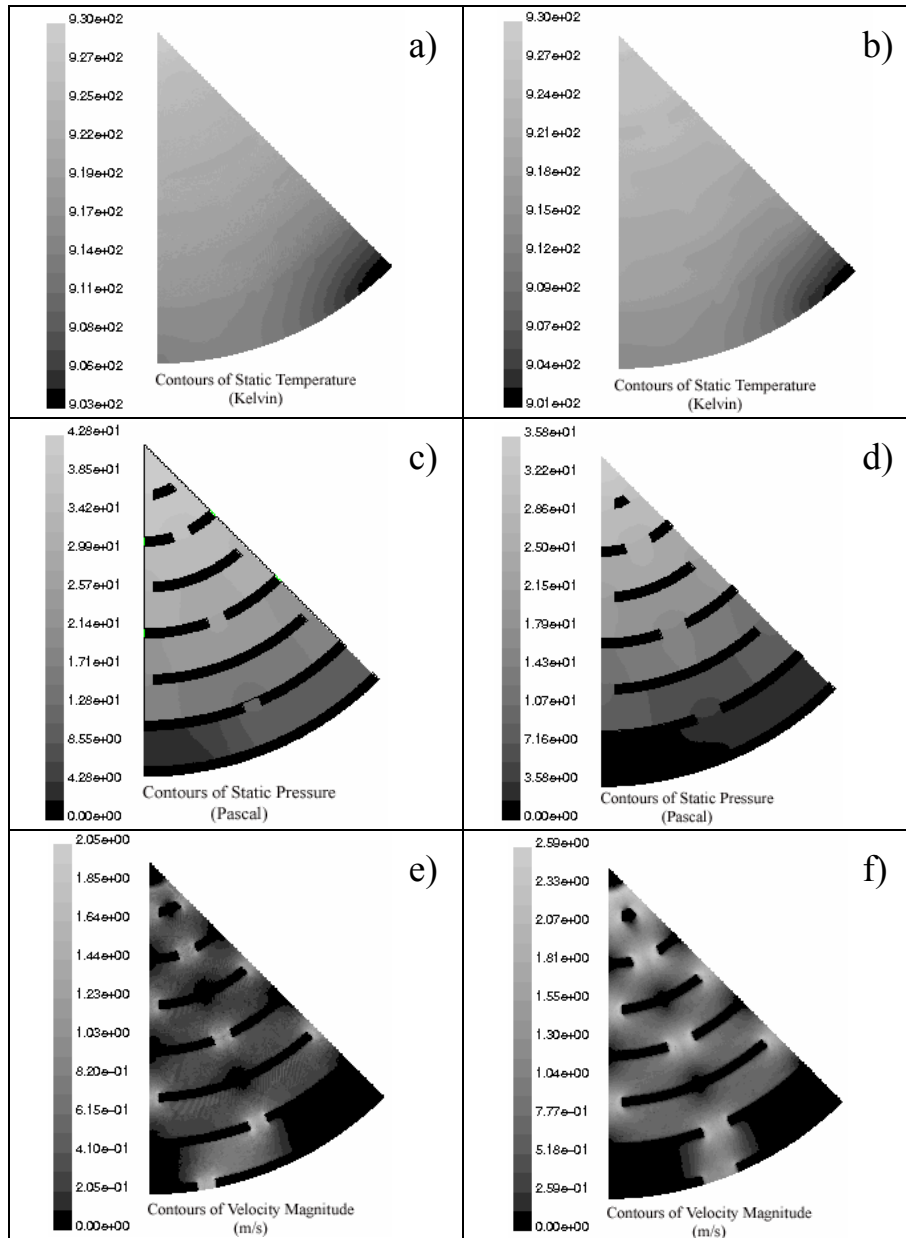


Figura 3: (a) profilo di temperatura gas anodici; (b) profilo di temperatura gas catodici; (c) profilo di pressione gas anodici; (d) profilo di pressione gas catodici; (e) profilo di velocità gas anodici; (f) profilo di velocità gas catodici.

La generazione e l'assorbimento di energia, specie chimiche e massa all'interno della cella sono state simulate mediante l'introduzione nel modello di pozzi e sorgenti. In Figura 2 è rappresentato l'intero dominio di calcolo. Sfruttando la simmetria del sistema di distribuzione è stato simulato un settore pari ad un ottavo di cella. Il dominio di calcolo è stato suddiviso in 2506861 volumi di controllo di tipo tetraedrico. Sono state imposte le seguenti condizioni al contorno:

- per la semiapertura di ingresso all'unità di reforming compresa nel dominio di calcolo si è imposto un flusso in massa di  $1.515 \times 10^{-6}$  kg/s, pari ad un ottavo di quello relativo all'intera cella;
- la composizione della miscela è stata individuata mediante le frazioni in massa dei due componenti riportate in Tabella 1;

- temperatura di ingresso di combustibile e ossidante rispettivamente pari a 873K e 823K; nel lato catodico, è stato imposto un flusso di massa in ingresso pari a  $1.236e-5$  kg/s e  $6.18e-6$  kg/s (1/12 ed 1/24 del flusso totale), rispettivamente per l'apertura di alimentazione intera e la semi apertura comprese nel dominio di calcolo (Figura 2);
- in entrambi gli ingressi catodici si è considerata la composizione gassosa definita dalle seguenti frazioni in massa:  $O_2=0.141$ ;  $CO_2=0.232$ ;  $H_2O=0.026$  (vedi Tabella 1);
- la pressione in uscita agli esausti anodico e catodico è stata imposta pari a quella atmosferica.

A titolo di esempio si riportano in Figura 3 gli andamenti simulati dei profili di temperatura, pressione e velocità relativi al comparto anodico superiore (lato anodo) ed al comparto catodico inferiore (lato catodo). La temperatura dei gas mostra in entrambi i vani un andamento radiale con una variazione uniforme limitata in un intervallo di circa 30K. Il valore più elevato della temperatura si ha nella zona centrale della cella in corrispondenza del foro di ingresso gas (930K); il valore più basso (circa 900K sia per i gas anodici che catodici) si ha nella porzione esterna della cella in corrispondenza delle aperture di scarico, per la presenza, nella zona esterna dei comparti adiacenti, delle aperture di ingresso dei gas di alimentazione. L'andamento della pressione dei gas è in entrambi i comparti (anodico e catodico) radiale, con il valore più elevato nella parte centrale della cella (ingresso dei gas). La differenza di pressione nel comparto catodico è più bassa che in quello anodico, a causa della minor portata di gas. La presenza del reforming interno (che assorbe parte del calore sviluppato dalle reazioni elettrochimiche) consente infatti di impiegare per il raffreddamento della cella un flusso di ossidante ridotto. Gli andamenti della velocità mostrano che il flusso dei gas anodici e catodici segue il percorso di progetto. I risultati ottenuti forniscono dunque indicazioni sul comportamento termofluidodinamico dell'unità elementare, verificando la compatibilità delle soluzioni adottate (geometria e sistema di distribuzione dei gas). Le simulazioni hanno inoltre verificato la validità di altre scelte progettuali:

- ridotte differenze di temperatura tra i diversi punti della cella, requisito che consente di evitare la concentrazione dei fenomeni di degrado nelle zone più calde che provocherebbe una riduzione della vita dello stack;
- efficacia dell'integrazione termica tra la sezione elettrochimica e quella di reforming;
- il sistema di distribuzione interno della cella consente di mantenere la differenza di pressione tra il lato anodico e quello catodico della cella entro valori tali da evitare il cross over dei gas (Freni et al., 1994).

## 7. CONCLUSIONI

Nel presente lavoro è proposto il progetto di una cella a combustibile MCFC di piccola taglia di concezione originale. Ai fini del dimensionamento della cella, caratterizzata da geometria a simmetria cilindrica, sono state calcolate le portate dei gas e le relative composizioni per diversi reparti della cella elementare. I valori calcolati hanno permesso di individuare che il rendimento elettrico teorico della cella è pari a 0.427 ed è necessario impilare 38 celle per ottenere una potenza elettrica di 3kW.

L'efficacia delle soluzioni progettuali adottate, le prestazioni della cella (quali temperature, pressioni, velocità e portate) sono state valutate con numerose simulazioni numeriche mediante l'ausilio di un codice di calcolo ai volumi finiti. Sviluppi futuri della ricerca prevedono: la valutazione energetica ed economica dell'impiego della cella proposta per il fabbisogno elettrico e termico di utenze domestiche; la realizzazione di un prototipo per la verifica sperimentale delle soluzioni progettuali adottate e l'integrazione con sistemi ad assorbimento.

## 8. LISTA DEI SIMBOLI

<i>Simbolo</i>	<i>Unità</i>	<i>Descrizione</i>
$\Delta E$	J	Variazione di energia interna tra prodotti di reazione e reagenti
$\Delta g_{(T)}^0$	J/mole	Variazione di energia libera standard di reazione
F	C/mole	Costante di Faraday
$F_{CH_4}$	moli/s·m <sup>2</sup>	Portata molare di metano all'ingresso dell'unità di reforming
$h_p, h_r$	J/mole	Entalpia molare del prodotto p-esimo, del reagente r-simo
$n_p, n_r$	moli	Numero di moli del prodotto p-esimo, del reagente r-simo
$k_{ref}, k_{sr}$	atm <sup>2</sup>	Costante di equilibrio della reazione di reforming, di shift reaction
n	adimensionale	Numero di elettroni
P	atm	Pressione
$P_{i,a}, P_{i,c}$	atm	Pressione parziale del gas i-esimo nel reparto anodico, catodico
$P.C.I.-CH_4$	J/mole	Potere calorifero inferiore del metano
$q_{el}, q_{ref}, q_{sr}$	J/mole	Calore prodotto dalla reazione elettrochimica, di reforming, di shift reaction
$R_{ohm}$	$\Omega m^2$	Impedenza dovuta alla polarizzazione ohmica
S	m	Superficie di un elettrodo
$U_{CH_4}$	adimensionale	Grado di utilizzazione del metano = rapporto tra la portata molare di metano trasformata nel reformer e quella in ingresso al reformer
$U_{CO}$	adimensionale	Grado di utilizzazione del monossido di carbonio = rapporto tra la portata molare di CO consumata dalla shift reaction e quella prodotta dalla reazione di reforming
$U_{H_2}$	adimensionale	Grado di utilizzazione dell'idrogeno
$U_{O_2}$	adimensionale	Grado di utilizzazione dell'ossigeno = rapporto tra le moli di ossigeno consumate dalla reazione elettrochimica catodica e quelle introdotte con l'alimentazione catodica nell'unità di tempo
$w_{el}$	J/mole	Lavoro elettrico prodotto
$w_{pv}$	J	Lavoro meccanico
$Z_a, Z_c$	$\Omega m^2$	Impedenza dovuta alla polarizzazione di attivazione, di concentrazione

### Bibliografia

Hishinuma Y., Kunikata M. (1997): "Molten carbonate fuel cell power generation systems", Energy Conversion and Management 38, Issue: 10-13, pp. 1237-1247.

IPASS (2003): "Dispositivo termoelettrochimico a carbonati fusi per la generazione contemporanea di elettricità e calore a geometria cilindrica", Ministero dell'Industria, del Commercio e dell'Artigianato, Brevetto PG2003A0019.

Koh J., Seo H., Yoo Y., Lim H. (2002): "Consideration of numerical simulation parameters and heat transfer models for a molten carbonate fuel cell stack", Chemical Engineering Journal, 87.

Freni S., Aquino M., Passalacqua E. (1994): "Molten carbonate fuel cell with indirect internal reforming", Journal of Power Sources, 52.

Hou K., Hughes R. (2001): "The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O catalyst", Chemical Engineering Journal, 82

Fluent Incorporated (1998): "Fluent 5 User Guide".

### ABSTRACT

Molten Carbonate Fuel Cells (MCFC) work at very high temperatures (600-700°C); thus, MCFC are characterized by high energy conversion efficiency. However, only large size MCFC (100kW-10MW power range) are actually realized, both for economic and technical reasons. An original small size MCFC is here proposed (Patent PG2003A0019, IPASS, 2003). The proposed cell thermofluidodynamical performances have been analyzed by means of numerical simulations through a volume finite code. Simulations results allowed to verify the suitability of the proposed cell design solutions.