



Ricerca di Sistema elettrico

Studio dell'integrazione di cicli *Calcium Looping* (CaL) con processi *Power-to-Gas* (PtG) per la decarbonizzazione flessibile del settore termoelettrico ed industriale

Marco Tripodi, Domenico Borello, Stefano Stendardo

STUDIO DELL'INTEGRAZIONE DI CICLI CALCIUM LOOPING (CaL) CON PROCESSI *POWER-TO-GAS* (PtG) PER LA
DECARBONIZZAZIONE FLESSIBILE DEL SETTORE TERMOELETTRICO ED INDUSTRIALE

Marco Tripodi¹, Domenico Borello¹, Stefano Stendardo²

¹ Dipartimento di Ingegneria Meccanica ed Aeronautica dell'Università degli Studi di Roma *Sapienza*

² Dipartimento di Tecnologie Energetiche, ENEA

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto B.2: Polo Tecnologico del Sulcis: Tecnologie e Metodologie 'Low Carbon' e Edifici ad energia quasi zero(nZEB)

Parte A1: Tecnologie per impiantistica energetica 'Low carbon'

Obiettivo c.2: Applicazione del processo di 'Calcium Looping' nell'industria di potenza ed 'energy intensive'

Task.3 Studio dell'integrazione di Cicli Calcium Looping con processi PowerToGas

Responsabile del Progetto: Dr.ssa Franca Rita Picchia, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 CAMPAGNA SPERIMENTALE.....	6
2.1 PRINCIPALI REAZIONI ELETTROCHIMICHE.....	6
2.2 TECNICHE E STRUMENTI DI ANALISI.....	6
2.2.1 <i>Curve di polarizzazione</i>	7
2.2.2 <i>EIS (Electrum Impedance Spectrum)</i>	8
2.3 MATERIALI.....	8
2.4 AVVIAMENTO DELLA CELLA ELETTROLITICA.....	10
2.4.1 <i>Equipaggiamento e setup</i>	10
2.5 CONDIZIONI SPERIMENTALI.....	11
2.6 RISULTATI SPERIMENTALI.....	12
2.6.1 <i>Analisi EIS (Electrum Impedance Spectrum)</i>	12
2.6.2 <i>Curve di polarizzazione</i>	13
3 FORMULAZIONE E VALIDAZIONE SPERIMENTALE DI UN MODELLO DI ELETTROLIZZATORE.....	15
3.1 FORMULAZIONE DEL MODELLO.....	15
3.1.1 <i>Bilancio di massa</i>	15
3.1.2 <i>Calcolo delle resistenze di cella</i>	17
3.1.3 <i>Prestazioni della cella</i>	18
3.2 VALIDAZIONE DEL MODELLO.....	19
3.2.1 <i>Resistenza Ohmica</i>	20
3.2.2 <i>Polarizzazione anodica</i>	20
4 CATTURA DELLA CO ₂ IN UN CEMENTIFICIO CONVENZIONALE E SUA VALORIZZAZIONE ATTRAVERSO UN PROCESSO DI POWER TO GAS.....	23
4.1 LE TECNOLOGIE DI CATTURA E STOCCAGGIO DELL'ANIDRIDE CARBONICA.....	24
4.2 IL PROCESSO DI CALCIUM LOOPING (CAL).....	25
4.3 DESCRIZIONE DEL CEMENTIFICIO CONVENZIONALE.....	25
4.4 DIGESTIONE ANAEROBICA.....	26
4.4.1 <i>Produzione biologica di metano</i>	28
4.4.2 <i>Zeoliti/Carboni attivi</i>	29
4.5 ANALISI ENERGETICA.....	29
4.5.1 <i>Pannelli fotovoltaici ed elettrolizzatore</i>	29
4.5.2 <i>Solar Multiple (SM)</i>	30
4.6 ANALISI PARAMETRICA.....	31
5 CONCLUSIONI.....	34

Sommario

Un possibile uso della di CO₂, alternativo allo stoccaggio geologico definitivo, è la produzione di combustibile attraverso la sua reazione con idrogeno prodotto da un eccesso di energia da fonte rinnovabile. Tale processo denominato Power to Gas (PtG) viene qui proposto per la produzione di CH₄ da una corrente di CO₂ catturata in un processo di produzione del cemento mentre l'idrogeno verrà prodotto attraverso un elettrolizzatore a carbonati fusi (MCEC).

Il lavoro è stato diviso in due parti: la prima basata sulla formulazione e validazione sperimentale di un modello MCEC, la seconda in cui viene utilizzato tale modello in un bilancio di materia ed energia in un processo Power to Gas (PtG). In particolare, il processo PtG è stato applicato ad un cementificio in cui viene utilizzato il processo di Calcium Looping (CaL) per la cattura della CO₂ ed il suo successivo utilizzo per la produzione di metano attraverso la reazione con H₂ da MCEC. In particolare è stato ottimizzato l'intero processo CaL/PtG applicato ad un cementificio da 3000 tonnellate di cemento /giorno al fine di definire il volume di CH₄ prodotto annualmente da un digestore alimentato da FORSU e la taglia minima di un elettrolizzatore asservito ad un complesso di 64 utenze residenziali. Parte della corrente di CO₂ catturata dal cementificio verrà a supporto della produzione costante di metano.

1 Introduzione

Il riscaldamento globale è ormai inequivocabile, ogni anno si registrano temperature medie mondiali che superano quelle dell'anno precedente. Una diretta conseguenza sono i cambiamenti climatici che stanno interessando e interesseranno sempre di più tutto il mondo. È ormai assodato che il riscaldamento globale è strettamente connesso con l'aumento negli ultimi due secoli delle emissioni, dovute all'attività umane, di gas serra, in particolare di CO₂.

Pertanto, al fine di ridurre al minimo le possibilità dell'aumento della temperatura media globale al di sotto di 2°C rispetto ai valori pre-industriali (1990), come si sono impegnati ad attuare le nazioni che hanno sottoscritto l'Accordo di Parigi, è necessario un aumento dell'uso delle energie rinnovabili, delle tecnologie di cattura e stoccaggio della CO₂ (CCS) e un aumento dell'efficienza energetica, per ridurre al minimo le emissioni globali di gas serra.

Un possibile uso della di CO₂, alternativo allo stoccaggio geologico definitivo, è la produzione di combustibile attraverso la sua reazione con idrogeno prodotto da un eccesso di energia da fonte rinnovabile. Tale processo denominato Power to Gas (PtG) viene qui proposto per la produzione di CH₄ da una corrente di CO₂ catturata in un processo di produzione del cemento mentre l'idrogeno verrà prodotto attraverso un elettrolizzatore a carbonati fusi (MCEC).

Le reazioni elettrochimiche considerate nel modello sono le seguenti:

Reazione catodica: $H_2O + CO_2 + 2e^- \rightarrow H_2 + CO_3^{2-}$

Reazione anodica: $CO_3^{2-} \rightarrow CO_2 + \frac{1}{2}O_2$

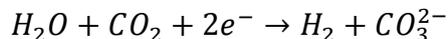
La prima parte di questo lavoro è basata sulla formulazione e l'implementazione di un componente elettrochimico per processi di elettrolisi. Il modello così formulato è stato infine validato attraverso una serie di campagne sperimentali per calcolare le perdite ohmiche e di polarizzazione sia catodica che anodica. Nel modello le perdite ohmiche sono rappresentate tramite una relazione derivata da analisi sperimentali ottenute eseguendo EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) tramite l'apparecchiatura dedicata con la quale è possibile individuare l'impedenza della cella inviandole dei segnali a varie frequenze da 10 mHz a 10 kHz con una ampiezza di 10 mV. La cella utilizzata ha svolto un test di lunga durata (circa 1000h) in funzionamento inverso MCEC per verificare le condizioni operative stabilite. Le perdite per polarizzazione anodica è dovuta alla diffusione della CO₂ e degli ioni di ossigeno mentre le perdite per polarizzazione catodica dipendono dalla frazione molare media di idrogeno al catodo.

Nella seconda parte del lavoro si è cercato di ottimizzare l'efficienza complessiva del processo PtG integrando il processo di metanazione all'interno di un digestore. In questo caso si è pensato di utilizzare un digestore anaerobico per produrre una parte del metano richiesto dal processo produttivo. La parte restante del metano è prodotta sempre all'interno del digestore, di seguito indicato semplicemente come metanatore, grazie all'iniezione dell'idrogeno fornito dall'elettrolizzatore sfruttando un particolare tipo di batteri appartenenti alla famiglia degli "Archaea" che producono metano alle temperature di 35-40°C. Il metanatore è stato alimentato anche con una corrente gassosa con diversi contenuti di anidride carbonica catturata in un cementificio attraverso l'integrazione di un processo di Calcium Looping (CaL).

2 Campagna sperimentale

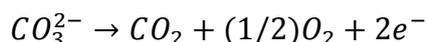
2.1 Principali reazioni elettrochimiche

La reazione di elettrolisi dell'acqua nelle MCEC che avviene all'elettrodo in Ni (catodo) è la seguente:



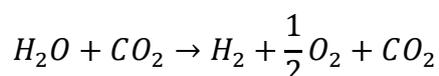
In questa cella quindi l'anidride carbonica deve essere presente nella miscela in ingresso perché è un reagente che permette di produrre gli ioni di carbonato e viene consumata durante l'elettrolisi.

La reazione elettrochimica che invece coinvolge l'elettrodo in NiO, (anodo della MCEC) è la seguente:



Nell'anodo viene prodotta una mole di CO₂ per ogni mole di ione CO₃²⁻ che viene consumato.

Quindi la reazione complessiva di una MCEC è:



In Figura 1 viene riportato uno schema di elettrolizzatore a carbonati fusi con le relative reazioni elettrochimiche che avvengono al lato anodico e catodico.

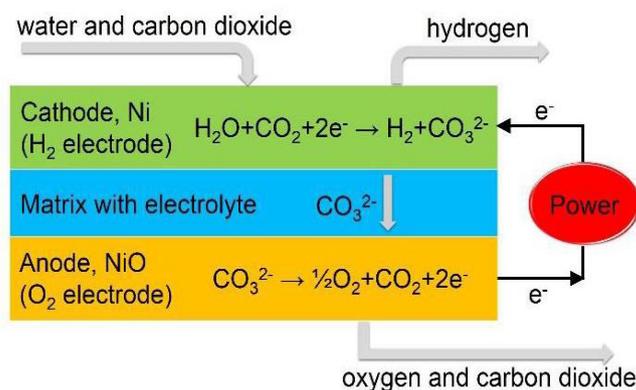
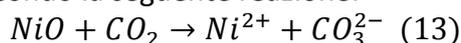


Figura 1 Schema semplificato di un MCEC

Dalla reazione complessiva si evince che è necessario fornire continuamente alla MCEC una quantità di H₂O pari a quella consumata dall'elettrolisi e di CO₂ pari alla differenza tra quella inviata all'elettrodo in Ni e quella prodotta all'elettrodo in NiO.

Durante il normale funzionamento l'elettrolita nelle celle a carbonati viene consumato a causa della corrosione e della evaporazione rendendosi necessario un suo continuo rabbocco. Generalmente, questa operazione viene fatta tramite una tubazione ausiliaria che permette di inviare alla cella i sali allo stato solido (in polvere) tramite un flusso di gas. Questo fenomeno può portare alla riduzione della vita utile della cella.

L'elettrodo in ossido di nickel (anodo) è solubile nell'elettrolita; il Ni reagisce con l'anidride carbonica e forma ioni di Ni secondo la seguente reazione:



Gli ioni di Ni migrano attraverso la matrice provocando il cortocircuito della cella. La dissoluzione dell'elettrodo in NiO è uno dei fattori che limitano la vita utile della cella nei sistemi in pressione. Per ridurre tale fenomeno, la ricerca sta focalizzando i propri sforzi nello studio sperimentale di una diversa composizione dell'elettrolita ed un diverso materiale per l'elettrodo.

2.2 Tecniche e strumenti di analisi

La tensione della cella è diversa da quella ideale a causa dei fenomeni di polarizzazione che nel caso delle fuel cells (FCs) comportano una riduzione della tensione mentre nel caso degli

elettrolizzatori (ECs) comportano una sovratensione a causa del cambiamento del verso della corrente. Queste perdite sono principalmente dovute a tre fattori distinti: perdite “ohmiche” dovute al trasporto degli ioni e degli elettroni, perdite di attivazione o “cinetiche” e perdite per concentrazione dovute al “trasferimento di massa”. Le prestazioni delle celle sono valutate tramite i due strumenti mostrati di seguito.

2.2.1 Curve di polarizzazione

Le curve di polarizzazione (o curve I-V) sono lo strumento più utilizzato per caratterizzare il funzionamento delle celle. La curva I-V permette di individuare le irreversibilità nelle diverse condizioni operative e quindi definire la zona di lavoro della cella. La potenza elettrica fornita alla cella elettrolitica viene controllata regolando il valore della corrente inviata da un generatore esterno. Facendo variare il valore della corrente si ottiene la curva I-V, come mostrato in Figura 2.

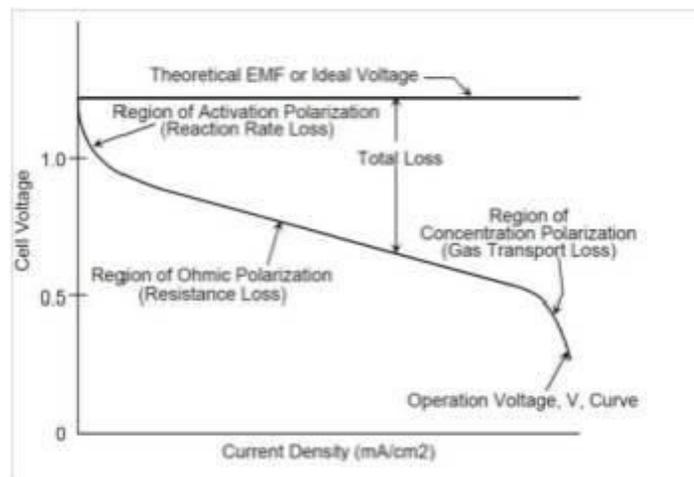


Figura 2 Curva di polarizzazione indicante le regioni in cui ciascuna perdita è predominante

Anche se la Figura 2 si riferisce al funzionamento diretto (FC), le regioni di riferimento sono le stesse anche nel caso di funzionamento del componente elettrochimico da elettrolizzatore. Le curve di polarizzazione permettono di ottenere utili informazioni sullo stato di salute della cella e dei suoi componenti:

- Un OCV minore di quello teorico denota una imperfetta tenuta dei gas da parte del sistema. Deviazioni fino ad un 5% dal valore teorico di OCV sono accettabili.
- La pendenza nella parte delle basse densità di corrente è dovuta alle perdite per attivazione: queste sono dovute alla ridotta cinetica delle reazioni che hanno luogo sulla superficie degli elettrodi. Nelle celle ad alta temperatura queste perdite sono trascurabili.
- La parte centrale della curva ha un andamento lineare che può essere ricondotto alle perdite Ohmiche. Queste dipendono principalmente dai materiali che compongono la cella e dal loro accoppiamento. Sono influenzate notevolmente dalla fase di assemblaggio della cella. La distribuzione dell'elettrolita influenza notevolmente il valore di tali perdite.
- La parte finale della curva rappresenta le perdite associate al trasporto dei gas all'interno della struttura porosa della cella (anodo e catodo). Sono dovute al rapido consumo dei reagenti agli elettrodi a causa delle reazioni elettrochimiche, c'è una perdita dovuta all'impossibilità di mantenere la concentrazione media iniziale dei gas da parte del materiale circostante. Le celle non devono lavorare in tale regione per evitare la rapida degradazione dei materiali componenti.

2.2.2 EIS (Electrum Impedance Spectrum)

L'Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) è una tecnica utile per comprendere il funzionamento ed il buon funzionamento delle celle. La tecnica EIS studia la risposta di un dispositivo elettrochimico all'applicazione di un segnale periodico in corrente alternata (AC) a diverse frequenze. A differenza delle curve di polarizzazione l'EIS permette di distinguere il valore di impedenza associabile ad ogni processo come quello dovuto al trasporto di cariche, al trasporto di massa, alla distribuzione dell'elettrolita e alle resistenze di membrana. L'EIS permette di separare e quantificare le tre maggiori cause di perdita menzionate nelle curve I-V. Di seguito in Figura 3 viene mostrato lo spettro tipico di un EIS per una MCEC in un diagramma di Nyquist.

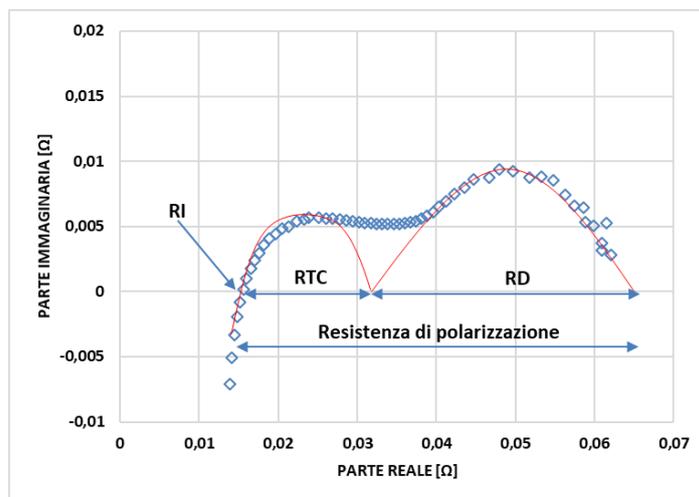


Figura 3 Spettro EIS MCEC, con i contributi di resistenza interna (RI), resistenza di trasferimento delle cariche (RTC) e resistenza di diffusione (RD)

È possibile distinguere tre contributi principali alla resistenza di polarizzazione:

1. Resistenza Interna (RI): è la resistenza ohmica dell'elettrolita (numero reale puro), è rappresentata dall'intercetta tra lo spettro EIS e l'asse reale (asse x).
2. Resistenza di trasferimento delle cariche (RTC): è dovuta al passaggio di cariche dall'elettrolita all'elettrodo; questo fenomeno dipende da diversi fattori ed è rappresentato nel diagramma di Nyquist da un arco nella regione delle alte frequenze (10000-10 Hz).
3. Resistenza di diffusione (RD): questo tipo di perdite sono dovute alla difficoltà che incontrano i reagenti (gas ed elettrolita) nel diffondere all'interno degli elettrodi e far avvenire le reazioni in presenza dei catalizzatori (posti sugli elettrodi); questo fenomeno è rappresentato dalla curva nella regione delle basse frequenze (10-0.01 Hz).

2.3 Materiali

L'elettrolita della cella è costituito da una miscela eutettica di sali alcalini carbonati di litio 62% LiCO_3 , e 38% potassio KCO_3 che inizialmente si presentano allo stato solido ma quando diventano liquidi, alle alte temperature 450°C , sono caratterizzati da un'elevata conducibilità ionica (CO_3^{2-}). I carbonati sono trattenuti da una matrice costituita da litio gammalluminato che è estremamente porosa e permette il passaggio dell'elettrolita quando diventa liquido. La matrice porosa è un elemento fondamentale della cella ed è anche uno dei più critici poiché deve mantenere le sue caratteristiche di porosità ad alte temperature e garantire la resistenza meccanica per mantenere separati i due elettrodi. I pori della matrice devono essere completamente riempiti dall'elettrolita durante il funzionamento per ridurre al minimo il fenomeno di cross over dei gas. Gli elettrodi

porosi sono costituiti all'anodo (FC) da una lega di Ni con un 10% di Cr per evitare creep, stress meccanici e sinterizzazione dell'anodo; mentre al catodo (FC) da una lega di NiO con il 2% di litio. Gli elettrodi sono separati dalla matrice porosa che contiene l'elettrolita. Quest'ultimo permette di condurre gli ioni dal catodo all'anodo e di isolare elettricamente i due comparti elettrodi mantenendone la continuità chimica, evitando il contatto tra combustibile ed agenti ossidanti. Si nota che i collettori di corrente sono corrugati. Essi devono essere corrugati per rompere il flusso e permettere ai gas di diffondersi omogeneamente. In figura si può vedere la disposizione degli strati componenti la cella. Le principali condizioni operative sono riportate in Tabella 1 sono riportati i principali materiali utilizzati nella costruzione della cella elettrolitica

Tabella 1 Condizioni operative durante l'avviamento della campagna sperimentale

Componenti singola cella	Caratteristiche
Telaio della cella Dimensioni [cm x cm] Materiale	13 x 13 SUS-316L Alluminato
Collettore di corrente anodico Dimensioni [cm x cm] Materiale	9 x 9 Ni
Collettore di corrente catodico Dimensioni [cm x cm] Materiale	9 x 9 SUS-316L
Elettrodo Anodico Materiale Spessore [mm] Porosità	$Ni + 5\%_{wt} Al$ 0.69 55-60%
Elettrodo Catodico Materiale Spessore [mm] Porosità	NiO Litiato 0.70 60-65%
Elettrolita Materiale	$(Li/K)CO_3^{2-}$ (rapporto molare 62:38)
Matrice Materiale Spessore [mm]	$\gamma-LiAlO_2$ 2 x 0.3

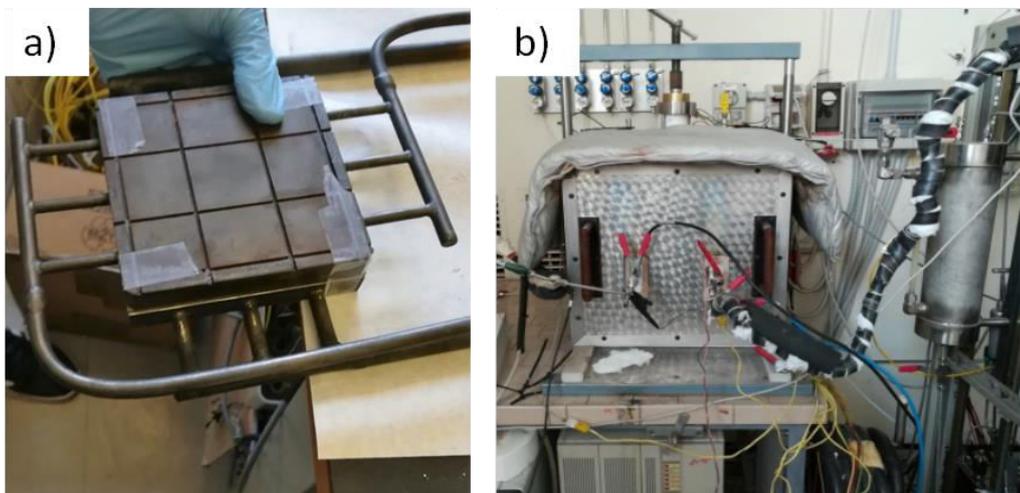


Figura 4 (a) Assemblaggio dei due elettrodi in una singola cella elettrolitica, (b) banco prova utilizzato per la campagna sperimentale di elettrolisi

2.4 Avviamento della cella elettrolitica

La prima fase della campagna sperimentale consiste nel montaggio della cella ovvero la preparazione dei collettori di corrente anodica e catodica per alimentare la cella. Questi devono essere tagliati a misura per essere alloggiati all'interno della sede preposta. La pasta elettrolitica, composta da una miscela in opportune proporzioni di etanolo e sale, viene applicata sul collettore di corrente catodico perché viene posto sopra quello anodico. Tra anodo e catodo viene posta una matrice di litio gammalluminato caratterizzata da una elevata porosità ed infine i telai porta celle chiudono il sistema. La matrice deve essere sufficientemente resistente per contrastare gli stress meccanici e termici dovuti al funzionamento e mantenere sigillato il sandwich evitando fuoriuscite di gas. Durante il pretrattamento (superati i 450°C) l'elettrolita fonde e per gravità permea il catodo attraversa la matrice e raggiunge l'anodo. La procedura di start up è riassunta Tabella 2. Inizialmente viene inviato azoto al lato anodico per evitare che si verifichino reazioni di combustione. La cella viene inserita in un forno ceramico per portarla alla temperatura operativa di circa 650°C e viene messa sotto un carico meccanico intorno ai 220-230 kg, con un pistone idraulico al fine di evitare fuoriuscite di gas attraverso i bordi della cella. In figura è mostrato il forno ceramico in cui viene inserita la cella. La cella inizialmente viene avviata nella modalità di fuel cell (funzionamento diretto) finché non raggiunge lo stato stazionario e poi verrà avviata come elettrolizzatore semplicemente invertendo le alimentazioni elettriche e le composizioni degli elettrodi (si scambiano i ruoli gli elettrodi passando dal funzionamento diretto a quello inverso). Variando le composizioni all'anodo e al catodo e la temperatura della cella varia l'OCV (Open Circuit Voltage).

Tabella 2 Principali condizioni operativi durante la fase di avviamento

T	Rampa e/o durata	Anodo	Catodo
25-100°C	25°C/h per 3h	32 ml/min N ₂	912 ml/min Aria
100°C	1h	"	912 ml/min Aria 16 ml/min CO ₂ 96 ml/min N ₂
100-410°C	4.7°C/h per 66h	"	"
410°C	24h	"	"
410-450°C	20°C/h per 2h	"	51 ml/min Aria 16 ml/min CO ₂ 912 ml/min N ₂
450°C	21h	"	"
450-460°C	12°C/h per 50 min	"	"
460-510°C	12°C/h per 4h e 10 min	0.64 ml/min H ₂ 0.32 ml/min CO ₂ 31.04 ml/min N ₂	"
510°C	8h	3.2 ml/min H ₂ 0.32 ml/min CO ₂ 28.48 ml/min N ₂	9.79 ml/min O ₂ 9.79 ml/min CO ₂ 959.42 ml/min N ₂
510°C	4h	"	19.78 ml/min O ₂ 9.79 ml/min CO ₂ 949.63 ml/min N ₂
510°C	4h	"	48.95 ml/min O ₂ 9.79 ml/min CO ₂ 920.26 ml/min N ₂
510-650°C	9.6°C/h, 14h e 35 min	"	97.9 ml/min O ₂ 9.79 ml/min CO ₂ 871.31 ml/min N ₂

2.4.1 Equipaggiamento e setup

L'impianto utilizzato per eseguire le prove sperimentali è composto dal forno cubico che ha lo scopo di mantenere a 650°C la cella, un insieme di flussimetri per fissare i flussi dei gas da inviare ad anodo e catodo. L'acqua sotto forma di vapore necessaria alla MCEC viene prodotta tramite il CEM (Controlled Evaporative Mixer), che permette di regolare la quantità di vapore inviata al catodo. L'acqua deve essere priva di sali per evitare incrostazioni ed ostruzioni del CEM perciò viene usata acqua distillata. La tensione della cella viene misurata ai due elettrodi ed il suo valore viene processato dal dispositivo Agilent Technologies DC Electronic Loads N33000A (usando impulsi remoti) che permettono di definire e misurare anche la corrente nel circuito. I gas sono monitorati grazie ai Bronkhorst Digital Mass Flow Controllers che sono stati scelti per la loro accuratezza e per la loro capacità di essere gestiti dal programma attraverso una semplice porta seriale del PC. In Figura 4 è mostrato lo schema di impianto della cella utilizzato nel laboratorio.

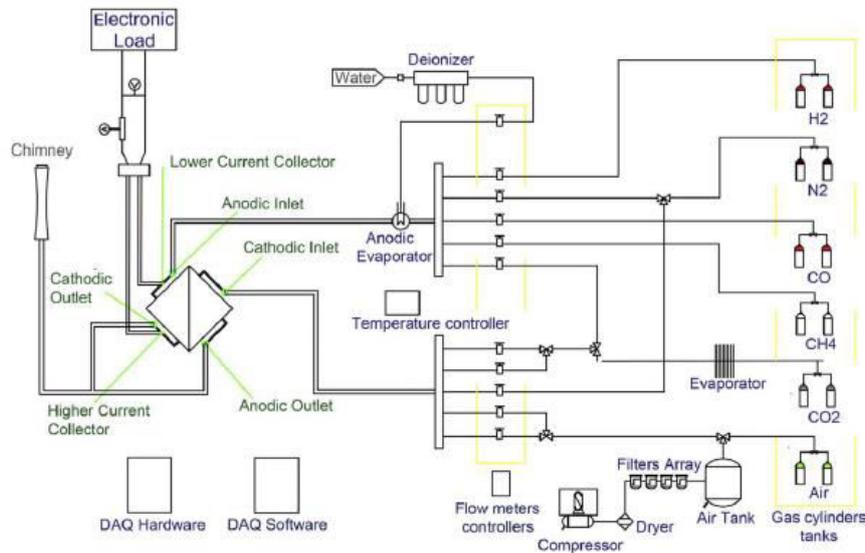


Figura 5. Schema di impianto della singola MCEC, utilizzato nel laboratorio

2.5 Condizioni sperimentali

La temperatura della cella per tutta la durata delle prove è stata mantenuta a valori intorno ai 650°C che risultano essere ottimali per il funzionamento della cella, in particolare per la conducibilità dell'elettrolita. L'aumento di temperatura nella cella da un lato risulta benefico in quanto comporta un miglioramento in termini termodinamici: si riduce l'energia di attivazione, migliora la conducibilità ionica dell'elettrolita e si riduce la resistenza interna della cella. Dall'altro se aumenta troppo l'elettrolita può evaporare e questo potrebbe danneggiare la cella ed inoltre si riduce la OCV. La cella inizialmente è stata fatta funzionare in modalità diretta (FC) finché non ha raggiunto le condizioni stabili ed è stato possibile cominciare la prova facendola funzionare in modo inverso (EC) inviando del vapore acqueo al catodo. La composizione chimica iniziale dei gas in ingresso alla cella durante la fase di elettrolisi, indicata come condizione di riferimento (STD WET Condition) è riportata in Tabella 3:

Tabella 3. Condizioni di riferimento MCEC

[%]	H ₂	H ₂ O	CO ₂	N ₂	O ₂
Anodo	0	0	25	50	25
Catodo	25	25	25	25	0

Il flusso totale al catodo è di 330 [ml/min], quello all'anodo è di 660 [ml/min]. Durante questa prima fase della prova è stato monitorato l'OCV per verificare il corretto funzionamento della cella fino ad ottenere un valore stabile. Essendo presente una discreta quantità di acqua nell'andamento della tensione a vuoto si notano ad intervalli regolari delle cadute di tensione

dovute ad accumuli di acqua all'interno della cella che vengono scaricati e progressivamente la cella recupera il suo OCV. Bisogna evitare che la cella si riempia di acqua altrimenti si potrebbero formare delle ostruzioni che non permettono il corretto efflusso dei gas e verrebbe drasticamente ridotta la sua vita utile. Inizialmente al catodo viene inviato azoto che facilita il funzionamento della cella poiché riduce le probabilità di avere combustione dovuta alla eventuale presenza di ossigeno al catodo per possibili fenomeni di cross-over. In condizioni operative, al catodo viene inviata una piccola percentuale di idrogeno per evitare danni alla cella in OCV quando la reazione di elettrolisi non avviene dato che non viene fornita energia elettrica dall'esterno. All'anodo invece viene inviata aria arricchita con piccole quantità di anidride carbonica che permette di ridurre il fenomeno di dissoluzione dell'elettrodo in NiO dovuto alla reazione di riduzione del NiO in Ni metallico (reazione 10). Il flusso totale al catodo resta di 330 [ml/min], mentre quello all'anodo è stato raddoppiato a 1320 [ml/min] questo per migliorare il funzionamento della cella sotto carico; in OCV non cambia nulla. La composizione chimica dei gas in ingresso alla cella nelle condizioni operative scelte sono:

[%]	H ₂	H ₂ O	CO ₂	N ₂	O ₂
Anodo	0	0	5	75	20
Catodo	5	47.5	47.5	0	0

Tabella 4. Condizioni Operative MCEC

La composizione anodica è povera di CO₂ così come quella catodica è povera di H₂ questo perché si assume che la cella abbia il compito di produrre un gas combustibile più ricco in H₂. Queste composizioni rispecchiano le condizioni operative in cui probabilmente si potrebbero trovare delle MCEC con il compito di produrre un combustibile.

2.6 Risultati sperimentali

La cella utilizzata è stata sottoposta a diverse campagne di lunga durata (fino a circa 1000h) in funzionamento MCEC per verificare le condizioni operative stabilite nel paragrafo precedente. Questo test ha permesso, tramite le curve di polarizzazione e gli EIS di individuare l'evoluzione delle prestazioni della MCEC nel tempo.

2.6.1 Analisi EIS (Electrum Impedance Spectrum)

Dagli spettri EIS sono state evidenziate Figura 8 le variazioni della resistenza di polarizzazione dovute ai fenomeni di degradazione della cella. Gli spettri risultano essere fortemente oscillanti nella zona delle basse frequenze a causa della presenza di notevoli quantità di acqua. Come si può notare c'è un aumento della resistenza di polarizzazione complessiva della cella a causa della degradazione. Ulteriori analisi andranno svolte per comprendere in modo più approfondito le leggi che governano la degradazione delle MCEC ed introdurle nel modello.

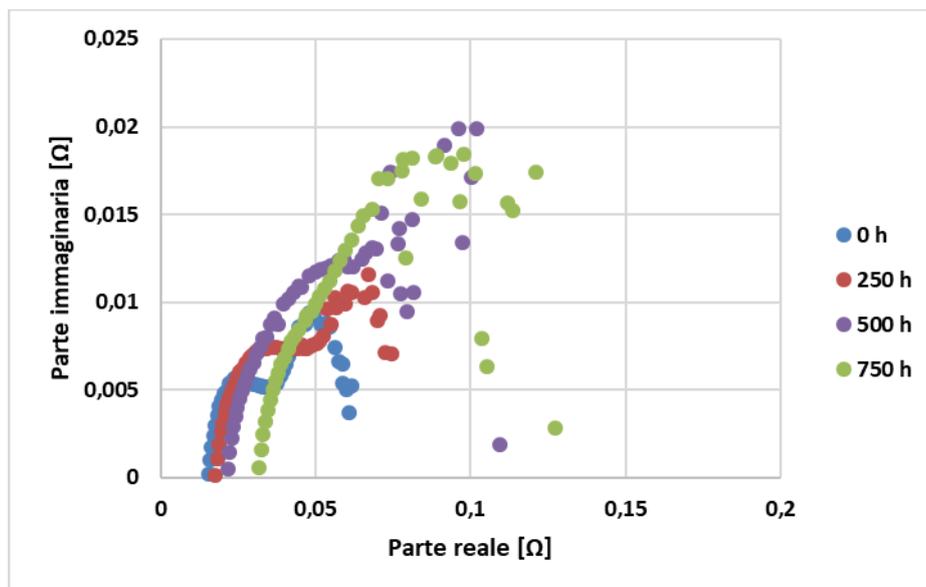


Figura 6 Evoluzione temporale della resistenza interna alla single cell

2.6.2 Curve di polarizzazione

Nella Figura 9 sono mostrate le curve di polarizzazione ottenute sperimentalmente variando la corrente inviata alla cella. Queste curve sono costruite al fine di comprendere il funzionamento della cella dal punto di vista elettrico e chimico. In ascissa è presente la densità di corrente in $[\text{mA}/\text{cm}^2]$ ed in ordinata la tensione della cella $[\text{V}]$. La misura sperimentale viene eseguita tramite un dispositivo che permette di variare la corrente richiesta alla cella, che funge da carico e viene monitorata la tensione assunta da quest'ultima alle varie densità di corrente di imposte. Le misure sono fatte ogni $10 [\text{mA}/\text{cm}^2]$, mantenendo la composizione operativa scelta. Si può notare che la tensione cui si porta la cella tende ad aumentare nel tempo a conferma di quanto ricavato dagli EIS, ovvero l'incremento della resistenza di polarizzazione si traduce in un incremento della sovratensione della cella che ne impedisce il funzionamento a elevati valori di densità di corrente. Questo fenomeno limita la potenza che può essere inviata alla MCEC a causa della maggiore velocità di degradazione degli elettrodi che porta alla riduzione della vita utile della cella. Nelle condizioni operative si nota una cinetica di reazione ridotta all'elettrodo in Ni per gas di alimentazione poveri di H_2 . L'incremento della resistenza interna è imputabile al non perfetto grado di riempimento dell'elettrolita soprattutto dell'elettrodo in NiO. Durante le prove è stato reintrodotta dell'elettrolita e si è notato un miglioramento delle prestazioni ciò conferma che parte dell'elettrolita deve essere reinserito dopo un certo numero di ore di funzionamento in elettrolisi a causa della sua asportazione da parte delle reazioni che occorrono nell'elettrodo in NiO. Nelle curve I-V si nota un incremento delle sovratensioni a parità di corrente inviata alla cella e questo sta a significare che la resistenza di polarizzazione della cella è aumentata come confermato dagli spettri EIS mostrati di seguito. Il miglioramento delle prestazioni della cella sotto carico all'aumentare della portata anodica. In particolare, si nota una riduzione della tensione cui si porta la cella a parità di densità di corrente fornita, questo si traduce in una minore potenza assorbita effettivamente dalla cella. Questo fenomeno positivo è confermato dalle curve sperimentali mostrate e risulta più rilevante soprattutto ad elevate densità di corrente.

Curve di polarizzazione

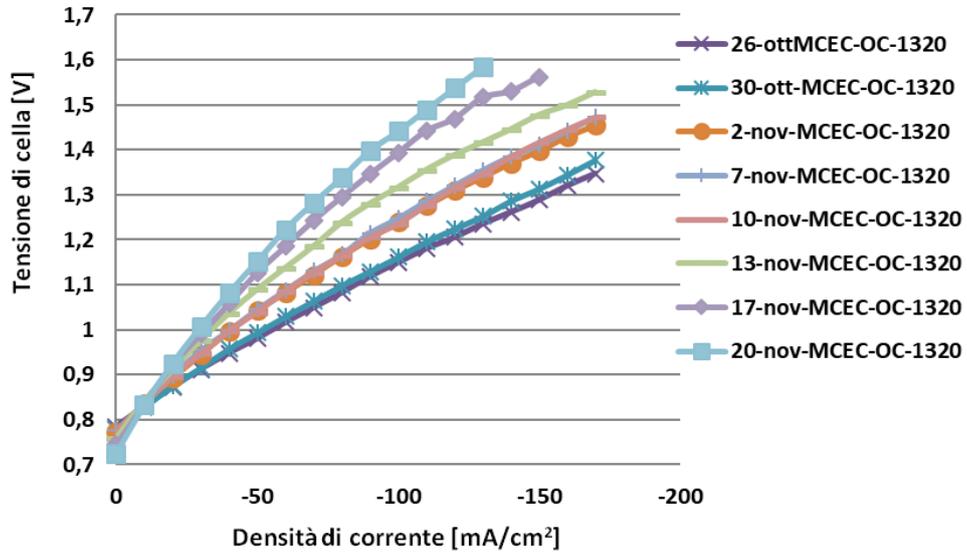


Figura 7 Evoluzione temporale curve di polarizzazione MCE

3 Formulazione e validazione sperimentale di un modello di elettrolizzatore

3.1 Formulazione del modello

La cella è stata rappresentata tramite un modello zero-dimensionale sviluppato al fine di comprendere gli effetti che i diversi parametri hanno sulla tensione e sulle prestazioni di una cella elettrolitica a carbonati fusi (MCEC). Il modello permette di calcolare anche la densità di potenza, le perdite ed il calore generato dalla cella.

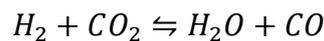
Per semplificare la modellazione della MCEC sono state fatte le seguenti ipotesi:

- Il sistema opera in condizioni stazionarie, l'energia cinetica e potenziale e le variazioni nella composizione chimica del fluido di lavoro sono trascurate.
- La cella è isoterma.
- Le reazioni di separazione considerate sono all'equilibrio.
- Le temperature di ingresso e di uscita di catodo e anodo sono uguali.
- Le pressioni totali di ingresso ed uscita dell'anodo e del catodo sono uguali.
- Gli ioni CO_3^{2-} sono i portatori delle cariche elettriche.

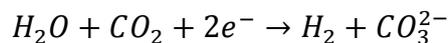
3.1.1 Bilancio di massa

Le reazioni elettrochimiche considerate nel modello sono le seguenti:

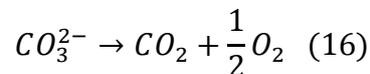
Reverse Water Gas Shift (RWGS):



Reazione catodica:



Reazione anodica:



La densità di corrente elettrica nelle MCEC è dovuta al trasporto degli elettroni nelle reazioni elettrochimiche e può essere espressa con la seguente equazione:

$$j_c = \frac{n_e \cdot 2z \cdot F}{A} = \frac{I}{A} \quad \left[\frac{mA}{cm^2} \right]$$

dove

- n_e indica il numero elettroni coinvolti nella reazione di dissociazione dell'acqua, pari a 2;
- $2z$ è la portata molare degli elettroni reagiti;
- F la costante di Faraday 96487 [C/mol];
- A indica l'area attiva della cella in [cm²].

Dato che $2z$ indica il numero di moli che sono consumate nella cella dal lato catodico in cui avviene l'elettrolisi dell'acqua, esprime la somma delle moli di CO_2 e H_2O che reagiscono al catodo. Essendo la reazione isometrica le moli di CO_2 e di H_2O che reagiscono sono uguali quindi:

$$2z = \frac{I}{2F} \left[\frac{mol}{s} \right] \quad z = \frac{I}{4F} \left[\frac{mol}{s} \right]$$

Nel processo chimico che ha luogo al catodo comprende anche la reazione di RWGS poiché in uscita dalla cella si ha del CO che viene prodotto proprio dalla RWGS, che consuma parte dell'idrogeno prodotto. La costante di equilibrio della RWGS è stata ricavata come l'inverso di quella della WGS. La costante di equilibrio della WGS varia con la temperatura con una legge logaritmica

$$\log K_{eqWGS} = AT^4 + BT^3 + CT^2 + DT + E$$

$$K_{eqRWGS} = 10^{\log K_{eqRWGS}} = \frac{[P_{H_2}] * [P_{CO_2}]}{[P_{H_2O}] * [P_{CO}]}$$

La costante di equilibrio della RWGS è ottenuta con la seguente relazione:

$$K_{eqRWGS} = \frac{[P_{CO}] * [P_{H_2O}]}{[P_{CO_2}] * [P_{H_2}]} = \frac{1}{K_{eqWGS}}$$

I parametri da A ad E per il calcolo della costante di equilibrio sono riportate nella Tabella 5:

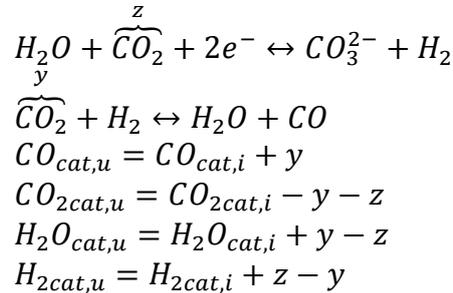
Tabella 5 Parametri per il calcolo della costante di equilibrio della reazione di water gas shift (WGS)

Costanti WGS	Valori (Bossel, 1992)
A	$5.47 * 10^{-12}$
B	$-2.574 * 10^{-8}$
C	$4.6374 * 10^{-5}$
D	$-3.91500 * 10^{-2}$
E	13.209723

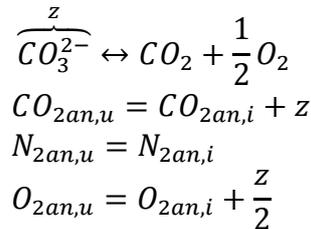
Dove con $P_i [Pa]$ vengono indicate le pressioni parziali dei singoli componenti. Le pressioni parziali vengono calcolate sfruttando la legge di Dalton, ovvero supponendo che ciascun gas occupi tutto il volume a disposizione come se fosse presente da solo. Ad esempio, per l' H_2 $P_{H_2} = \left(\frac{n_{H_2,cat,i}}{n_{tot,cat,i}}\right) * P_{cat} [Pa]$, ovvero il prodotto tra la frazione molare del componente considerato e la pressione totale al catodo o anodo rispettivamente a seconda del componente.

I bilanci di massa di anodo e catodo sono:

CATODO:



ANODO:



In cui i simboli chimici rappresentano il numero di moli dei componenti corrispondenti e y indica l'incognita. La densità di corrente, quindi z, sono considerati come valori in ingresso noti.

Sostituendo questi valori nella costante di equilibrio della RWGS si ottiene:

$$K_{eqRWGS} = \frac{[P_{CO}] * [P_{H_2O}]}{[P_{CO_2}] * [P_{H_2}]} = \frac{[CO_{cat,i} + y] * [H_2O_{cat,i} + y - z]}{[CO_{2cat,i} - z - y] * [H_{2cat,i} + z - y]}$$

Risolviendo questa equazione di secondo grado si ottiene il valore di y da mettere nel bilancio di massa del catodo:

$$y = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

dove a, b, c hanno i seguenti valori:

$$a = 1 - K_{eqRWGS}$$

$$b = CO_{cat,i} + H_2O_{cat,i} + K_{eqRWGS} \cdot CO_{2cat,i} + K_{eqRWGS} \cdot H_{2cat,i}$$

$$c = z(K_{eqRWGS} \cdot H_{2cat,i} - K_{eqRWGS} \cdot CO_{2cat,i} - CO_{cat,i}) + z^2 K_{eqRWGS} + CO_{cat,i} \cdot H_{2O_{cat,i}} - K_{eqRWGS} \cdot CO_{2cat,i} \cdot H_{2cat,i}$$

Da questi parametri si nota la dipendenza della soluzione y dalla temperatura (che influenza la K_{eqRWGS}), dalla composizione di ingresso catodica, e dalla corrente di carico (z). Dall'equazione di secondo grado si ottengono due soluzioni di cui solo una è consistente con i risultati sperimentali. Noto il valore di y si può facilmente ricavare la composizione dei gas in uscita al catodo e all'anodo della cella. Dal modello è stato possibile ricavare le curve di polarizzazione variando la corrente di carico, mentre sperimentalmente la corrente veniva variata da 0 (circuito aperto) a 150 [mA/cm²], in 15 passi uguali.

3.1.2 Calcolo delle resistenze di cella

Assumendo che la cella operi in condizioni di equilibrio termodinamico la tensione a vuoto è pari al potenziale reversibile della cella. Il potenziale all'equilibrio (E_{Eq}) della cella è calcolato tramite le frazioni molari dei gas ed il potenziale standard utilizzando l'equazione di Nerst :

$$E_{Eq} = E^0 - \frac{RT}{n_e F} * \ln \left[\frac{y_{H_2,cat} (y_{O_2,an})^{\frac{1}{2}} y_{CO_2,an}}{y_{H_2O,cat} y_{CO_2,cat}} \right] [V]$$

Dove y_i indicano le frazioni molari dei gas mentre i pedici "cat", "an" indicano rispettivamente catodo e anodo. E^0 è il potenziale standard della cella e può essere calcolato così:

$$E^0 = \frac{\Delta G}{n_e F} [V]$$

ΔG rappresenta la variazione di energia libera di Gibbs, che dipende dalla temperatura $T(K)$ operativa della MCEC, e può essere calcolata con la seguente relazione:

$$\Delta G = \Delta G_0 - 48.996 \cdot T - 2.474 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 \quad \left[\frac{kJ}{kg} \right]$$

Con $\Delta G_0 = 243730 \left[\frac{kJ}{kg} \right]$.

Il potenziale di Nerst nel caso dell'elettrolisi è destinato ad aumentare a causa delle sovratensioni dovute alle perdite per polarizzazione della cella. Queste perdite sono rappresentate nella figura 7 ed in letteratura sono suddivise in tre contributi principali:

- Perdite per attivazione
- Perdite ohmiche (resistenza interna della cella)
- Perdite per concentrazione che si evidenziano ad alti valori della densità di corrente della cella

Le perdite per attivazione sono legate alla cinetica delle reazioni che avvengono all'interno della cella ed esprimono la perdita di potenziale dovuta all'energia necessaria per attivare le reazioni. Queste perdite sono significative a bassi valori di corrente e possono essere dedotte dall'equazione di Tafel:

$$\eta_{att} = a + b \ln(j) [V]$$

Le perdite per concentrazione sono dovute a fenomeni di diffusione e sono ottenute attraverso la cinetica. Le perdite ohmiche invece seguono una dipendenza con legge lineare in funzione della corrente:

$$\eta_{ohm} = R_{ohm} \cdot j [V]$$

La tensione effettiva della cella può essere ottenuta con la seguente relazione (cambio segno alle perdite perché nel funzionamento inverso cambio segno alla corrente, ma stesso modello):

$$V_{cella} = E_{Eq} + R_{tot} \cdot j \quad [V]$$

$R_{tot} [\Omega \cdot cm^2]$ indica la resistenza complessiva della cella e j , $[A/cm^2]$, è la densità di corrente applicata alla cella dal carico esterno. Questa assunzione permette di ricavare dai dati sperimentali il valore della resistenza di polarizzazione. Infatti, la pendenza delle curve I-V ottenute durante gli esperimenti sulla singola cella rappresenta la R_{tot} .

Il modello cinetico utilizzato suddivide la resistenza totale nel seguente modo:

$$R_{tot} = R_{ohm} + R_{an,O_2(CO_2)} + R_{anCO_2(H_2O)} + R_{cat,H_2} \quad [\Omega \cdot cm^2]$$

Nel modello vengono trascurate le perdite per attivazione poiché i risultati sperimentali confermano che la loro incidenza sulle perdite totali non è rilevante. Il primo termine rappresenta la resistenza interna della cella.

Il secondo $R_{an,O_2(CO_2)}$ ed il terzo $R_{anCO_2(H_2O)}$ addendo rappresentano la resistenza di polarizzazione anodica che dipendono dalle pressioni parziali di O_2 e CO_2 . In letteratura sono descritti due possibili percorsi per l'evoluzione dell'ossigeno: il Peroxide (POP) ed il superoxide (SOP) paths. Nel modello proposto in letteratura è stato utilizzato il SOP, perché permetteva di ottenere un migliore accostamento ai dati sperimentali. Nel modello la dipendenza dall' O_2 viene considerata nel secondo addendo mentre quella dalla CO_2 nel terzo. L'ultimo addendo rappresenta la resistenza per polarizzazione catodica, che dipende dalla frazione molare dell' H_2 . Il modello scelto in questo lavoro utilizza la seguente formulazione cinetica semi-empirica:

$$R_{tot} = P_1 \cdot \exp\left(\frac{P_2}{T}\right) + \frac{P_3 \cdot T \cdot \exp\left(\frac{P_4}{T}\right)}{p \cdot \ln\left[\left(1 - \frac{1.5}{1+\theta}\right) \cdot (y_{CO_2} + y_{H_2O} \cdot \theta)\right]^{-1}} + P_5 T \cdot \exp\left(\frac{P_6}{T}\right) p^{-0.25} \cdot y_{O_2}^{-0.75} \cdot y_{CO_2}^{0.5} + \frac{P_7 \cdot T \exp\left(\frac{P_8}{T}\right)}{p \ln(1 + y_{H_2})} \quad [\Omega \cdot cm^2]$$

Dove i coefficienti P_n sono coefficienti empirici riportati di seguito:

$$\begin{aligned} P_1 &= 0.016461 [\Omega \cdot cm^2] \\ P_2 &= 3054 [K] \\ P_3 &= 3.2 \cdot 10^{-6} [\Omega \cdot cm^2 K^{-1} \cdot atm] \\ P_4 &= 2743 [K] \\ P_5 &= 4.5 \cdot 10^{-9} [\Omega \cdot cm^2 K^{-1} \cdot atm^{0.5}] \\ P_6 &= 10036 [K] \\ P_7 &= 3.4 \cdot 10^{-9} [\Omega \cdot cm^2 K^{-1}] \\ P_8 &= 9362 [K] \\ \theta &= 0.16 [-] \end{aligned}$$

Sono stati eseguiti degli esperimenti al fine di adattare il modello alla cella utilizzata cambiando alcuni valori dei parametri cinetici al fine di considerare le reazioni che avvengono nella MCEC.

3.1.3 Prestazioni della cella

La potenza elettrica fornita alla MCEC viene espressa attraverso la seguente formula:

$$P_{elMCEC} = V_{cella} \cdot I_{cella} \cdot \varepsilon [W]$$

Dove con ε è stato indicato il rendimento del convertitore CC-CA. Si è considerato $\varepsilon=0.98$. Le reazioni che occorrono in una singola cella non sono mediamente esotermiche ma endotermiche. Durante le prove sperimentali è stato evidenziato un valore della tensione della cella, quindi di corrente fornita ad essa, in corrispondenza del quale si verifica la termoneutralità ovvero il bilancio tra il calore richiesto dalle reazioni che occorrono nella cella durante il suo funzionamento inverso e il calore generato da quest'ultima per effetto Joule. Superato tale valore

si è notato un incremento della temperatura della cella quindi nel complesso la cella risulta essere esotermica nelle condizioni operative considerate nel modello.

La potenza termica generata dalla cella per effetto Joule viene calcolata come il prodotto tra la sovratensione della cella, rispetto al suo OCV, e la corrente inviata ad essa. Vengono considerate tutte le perdite di polarizzazione e non solo quella ohmica poiché se viene considerata solo quest'ultima risulta impossibile raggiungere la termoneutralità che invece è stata ottenuta sperimentalmente. Con questo tipo di modello termico è possibile ottenere la termoneutralità con valori di densità di corrente simili a quelli ottenuti sperimentalmente ($i \cong 100 \frac{mA}{cm^2}$):

$$Q_{cella} = I \cdot (V_{cella} - E_{eq}) \quad [W]$$

Ulteriori studi e analisi sono necessari per validare il bilancio termico della cella.

Il calore generato dalle reazioni elettrochimiche è stato calcolato sfruttando la variazione di entalpia della cella e moltiplicandola per la sua temperatura media (T_m):

$$Q_{reazioni} = T_m \cdot \Delta S_{tot} \quad [W]$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{an} + \Delta S_{cat} \quad \left[\frac{W}{K} \right]$$

$$\Delta S_{an} = \sum_{j=1}^{n,an} (s_{j,u} - s_{j,i}) = (s_{CO_2,an,u} - s_{CO_2,an,i}) + (s_{N_2,u} - s_{N_2,i}) + (s_{O_2,u} - s_{O_2,i}) \quad \left[\frac{W}{K} \right]$$

$$\Delta S_{cat} = \sum_{j=1}^{n,cat} (s_{j,u} - s_{j,i}) = (s_{CO_2,cat,u} - s_{CO_2,cat,i}) + (s_{CO,u} - s_{CO,i}) + (s_{H_2O,u} - s_{H_2O,i}) + (s_{H_2,u} - s_{H_2,i}) \quad \left[\frac{W}{K} \right]$$

Dove n,an e n,cat indicano il numero di componenti in anodo e catodo mentre s_j indicano l'entropia dei componenti e la differenza è calcolata tra uscita ed ingresso. L'entropia dei componenti, sia anodici che catodici, è calcolata con la seguente relazione termodinamica:

$$\Delta s_j = s_j^0(T_{j,u}) - s_j^0(T_{j,i}) - R \cdot y_j \cdot \ln \left(\frac{p_{j,u}}{p_{j,i}} \right) = -R \cdot n_j \cdot \ln \left(\frac{p_{j,u}}{p_{j,i}} \right) \quad \left[\frac{W}{K} \right]$$

In cui con s_j^0 sono indicati i valori dell'entropia standard, che dipendono solo dalla temperatura, quindi essendo il modello isoterma $T_{j,u} = T_{j,i}$ quindi si elidono. R è la costante universale dei gas perfetti $R=8.314$ [kJ/(kmolK)]; n_j è la portata molare del gas j [kmol/s]; p_j rappresenta la pressione parziale del gas j .

Quindi la potenza termica prodotta dalla cella effettivamente è:

$$Q_{tot} = Q_{reazioni} + Q_{cella} \quad [W]$$

È stato calcolato anche il fattore di utilizzo di CO_2 e H_2O . Il fattore di utilizzo della CO_2 (U_{CO_2}) è definito come il rapporto tra la portata molare di CO_2 che viene trasferita attraverso la cella sotto forma di ioni carbonato CO_3^{2-} e la portata di CO_2 in ingresso al catodo:

$$U_{CO_2} = 1 - \frac{n_{CO_2,usc}}{n_{CO_2,ing}} \quad [-]$$

Stesso ragionamento per il calcolo del fattore di utilizzo dell'acqua (U_{H_2O}):

$$U_{H_2O} = 1 - \frac{n_{H_2O,usc}}{n_{H_2O,ing}} \quad [-]$$

Il fattore di utilizzo del combustibile U_{fuel} è definito come il rapporto tra la quantità di acqua e anidride carbonica inviata al catodo che ha reagito e quella inviata:

$$U_{fuel} = 1 - \frac{n_{H_2O,usc} + n_{CO_2,usc}}{n_{H_2O,ing} + n_{CO_2,ing}} \quad [-]$$

3.2 Validazione del modello

Il modello consiste nell'equazione cinetica, dedotta attraverso considerazioni termodinamiche e cinetiche e con otto parametri (P_i) identificati sperimentalmente.

3.2.1 Resistenza Ohmica

Le perdite ohmiche dipendono principalmente dai materiali con cui sono fatte le celle e dalla loro conducibilità ionica e dall'assemblaggio della cella. Sono dovute principalmente a questi fattori:

- Passaggio degli elettroni all'interno degli elettrodi porosi e dei collettori di corrente
- Resistenza di contatto dovuta alla difficoltà di aderenza tra i collettori di corrente e gli elettrodi
- Resistenza dell'elettrolita al passaggio degli ioni CO_3^{2-}

Nel modello le perdite ohmiche sono rappresentate tramite una relazione derivata da analisi sperimentali ottenute eseguendo EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) tramite l'apparecchiatura dedicata con la quale è possibile individuare l'impedenza della cella inviando dei segnali a varie frequenze da 10 mHz a 10 kHz con una ampiezza di 10 mV. La resistenza interna della cella corrisponde all'intersezione con l'asse delle ascisse del grafico ottenuto con l'EIS. In questo modo si può separare la resistenza interna (resistenza ohmica), dalle perdite per polarizzazione anodica e catodica. Tale valore varia con la composizione chimica dei gas entranti nella cella e con la sua temperatura. Si nota che la resistenza non è influenzata notevolmente dalla composizione dei gas dell'elettrodo in NiO. Secondo la resistenza ohmica può essere ricavata con la seguente relazione:

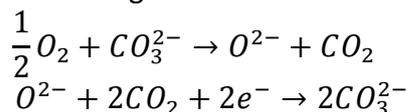
$$R_{ohm} = P_1 \cdot \exp\left(\frac{P_2}{T}\right) \quad [\Omega \cdot cm^2]$$

Dato che R_{ohm} e la temperatura sono note, fissando il valore di P_2 (che è funzione dell'elettrolita) per semplificare la procedura, è possibile calcolare il valore di P_1 per ogni EIS. Il valore di P_1 utilizzato nel modello è la media dei valori di P_1 ricavati in questo modo ed è pari a 0.016461 $[\Omega \cdot cm^2]$.

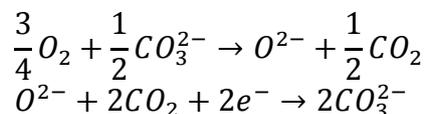
3.2.2 Polarizzazione anodica

La polarizzazione anodica è dovuta alla diffusione della CO_2 e degli ioni di ossigeno. Il termine $R_{an,O_2(CO_2)}$ sintetizza il meccanismo di riduzione dell'ossigeno che può seguire due percorsi distinti:

1. Peroxide path (POP) composto dalle seguenti reazioni:



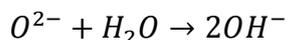
2. Superoxide path (SOP) costituito invece da:



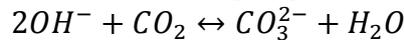
In entrambi i casi il limite viene imposto dalla diffusione degli ioni di ossigeno, nel modello viene utilizzato il modello SOP. La resistenza catodica dovuta all'ossigeno è espressa con la seguente relazione, in cui vengono considerate le frazioni molari medie, tra i valori in ingresso ed in uscita all'anodo, di ossigeno e anidride carbonica:

$$R_{an,O_2(CO_2)} = P_5 \cdot T \cdot \exp\left(\frac{P_6}{T}\right) \cdot p^{-0.25} \cdot y_{O_2}^{-0.75} \cdot y_{CO_2}^{0.5} \quad [\Omega \cdot cm^2]$$

Il terzo termine della relazione (15) $R_{anCO_2(H_2O)}$ rappresenta la resistenza di polarizzazione anodica dovuta all'eventuale presenza di acqua all'anodo. Il vapore infatti può accettare ioni di ossigeno con la seguente reazione:



Dove lo ione O^{2-} deriva dal SOP. Se questa reazione è più veloce di quella dell'ossigeno con CO_2 allora parte degli ioni seguono questa reazione e si formano ioni OH^- che reagiscono con l'anidride carbonica secondo la seguente reazione dando luogo agli ioni carbonato:



È possibile assumere che solo una parte dell'acqua che viene inviata al catodo reagisca con la CO_2 considerando la frazione θ che varia tra 0 ed 1. Il suo valore è 0.16. La resistenza anodica aggiuntiva dovuta al processo esposto è ottenuta con la seguente relazione:

$$R_{anCO_2(H_2O)} = \frac{P_3 \cdot T \cdot \exp\left(\frac{P_4}{T}\right)}{p_{an,ing} \ln \left[\left(1 - \left(\frac{1.5}{1+\theta} \right) \cdot (y_{CO_2} + y_{H_2O} * \theta) \right)^{-1} \right]} \quad [\Omega \cdot cm^2]$$

Le perdite per polarizzazione catodica dipendono dalla frazione molare media di idrogeno al catodo ed è esprimibile con una relazione di questo tipo:

$$R_{catH_2} = \frac{P_7 \cdot T \exp\left(\frac{P_8}{T}\right)}{p \ln(1 + y_{H_2})} \quad [\Omega \cdot cm^2]$$

Quindi, la resistenza complessiva della cella è ottenuta con la relazione:

$$R_{tot} = R_{tot} = R_{ohm} + R_{an,O_2(CO_2)} + R_{anCO_2(H_2O)} + R_{cat,H_2} =$$

$$= P_1 \cdot \exp\left(\frac{P_2}{T}\right) + \frac{P_3 \cdot T \cdot \exp\left(\frac{P_4}{T}\right)}{p \cdot \ln \left[\left(1 - \left(\frac{1.5}{1+\theta} \right) \cdot (y_{CO_2} + y_{H_2O} * \theta) \right)^{-1} \right]} + P_5 T \cdot \exp\left(\frac{P_6}{T}\right) p^{-0.25} \cdot y_{O_2}^{-0.75} \cdot y_{CO_2}^{0.5} +$$

$$\frac{P_7 \cdot T \exp\left(\frac{P_8}{T}\right)}{p \ln(1 + y_{H_2})} \quad [\Omega \cdot cm^2]$$

La resistenza di polarizzazione è esprimibile con la seguente relazione:

$$R_{pol} = R_{an,O_2(CO_2)} + R_{anCO_2(H_2O)} + R_{cat,H_2}$$

$$= \frac{P_3 \cdot T \cdot \exp\left(\frac{P_4}{T}\right)}{p \cdot \ln \left[\left(1 - \left(\frac{1.5}{1+\theta} \right) \cdot (y_{CO_2} + y_{H_2O} * \theta) \right)^{-1} \right]} + P_5 T \exp\left(\frac{P_6}{T}\right) p^{-0.25} \cdot y_{O_2}^{-0.75}$$

$$\cdot y_{CO_2}^{0.5} + \frac{P_7 \cdot T \exp\left(\frac{P_8}{T}\right)}{p \ln(1 + y_{H_2})}$$

I valori di P_2 , P_4 , P_6 , P_8 , P_3 , P_5 , P_7 sono presi dalla letteratura. Il valore di P_1 è ricavato dagli EIS con il metodo su esposto. I parametri utilizzati sono riportati nella tabella

Tabella 6 Valori dei coefficienti sperimentali per il modello cinetico dall'adattamento dei dati e dalla letteratura

Parametro	Valori ottenuti	Modello
P_1 [$\Omega \cdot cm^2$]	0.016461	0.016461
P_2 [K]	3054	3054
P_3 [$\Omega \cdot cm^2 K^{-1} atm$]	$4.74201 \cdot 10^{-6}$	$3.2 \cdot 10^{-6}$
P_4 [K]	2743	2743
P_5 [$\Omega \cdot cm^2 K^{-1} atm^{0.5}$]	$8.68 \cdot 10^{-9}$	$4.5 \cdot 10^{-9}$
P_6 [K]	10036	10036
P_7 [$\Omega \cdot cm^2 K^{-1}$]	$4.39166 \cdot 10^{-9}$	$3.4 \cdot 10^{-9}$
P_8 [K]	9362	9362

Di seguito sono mostrati i grafici ottenuti dal confronto tra il modello ed i risultati sperimentali:

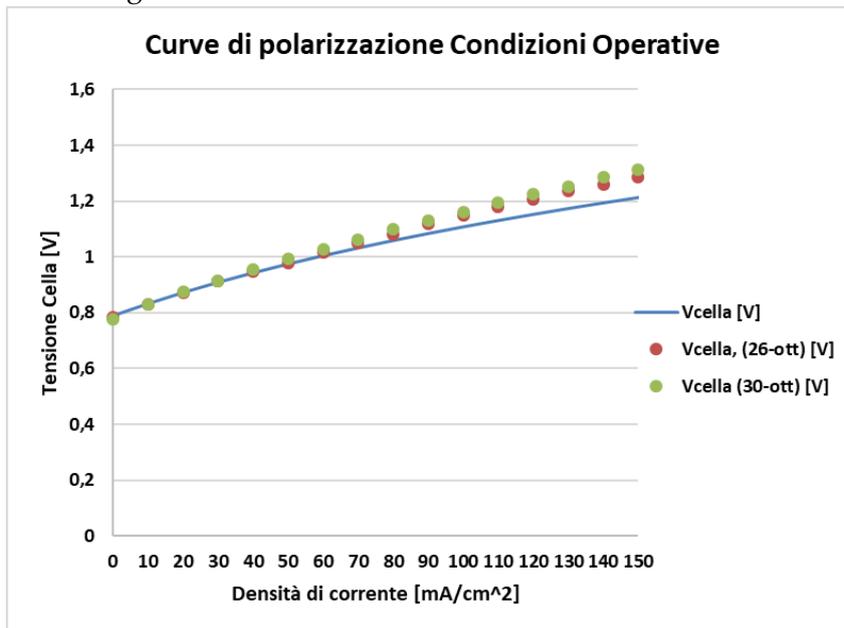


Figura 8 Curve di polarizzazione. Valori sperimentali (punti) confrontate con il modello (linea continua) per diverse condizioni di funzionamento.

Si nota che il modello non si discosta molto dai valori sperimentali, infatti l'errore medio rispetto ai valori sperimentali, con i parametri adattati, risulta essere dell'ordine del 2,5% garantendo una buona approssimazione dei dati corroborando il modello. L'errore commesso con il modello risulta essere maggiore per valori elevati della densità di corrente. Questo è dovuto al fatto che quando le celle operano con elevate correnti sono meno stabili e la ripetibilità dei test è meno affidabile.

4 Cattura della CO₂ in un cementificio convenzionale e sua valorizzazione attraverso un processo di *Power to Gas*

Il cemento è il legante essenziale nel calcestruzzo, che è il materiale da costruzione fondamentale per le infrastrutture della nostra società in tutto il mondo. È secondo soltanto all'acqua in quantità di volumi utilizzati ogni anno. Si prevede, inoltre, che la domanda di questo materiale vada a crescere nei prossimi anni, in particolare nei paesi in via di sviluppo, man mano che la loro modernizzazione e crescita proseguono. Nel processo produttivo del cemento si genera anche la CO₂, portando l'industria del cemento ad essere responsabile di circa il 5% delle attuali emissioni globali di CO₂ prodotte dall'uomo. Circa il 60% di queste sono intrinseche nel processo produttivo, in quanto derivano dalla calcinazione del carbonato di calcio, la restante parte proviene dal consumo di combustibile utilizzato per fornire calore al processo; oltre a queste vi sono le emissioni indirette dovute al consumo di energia elettrica. Inoltre, l'industria del cemento consuma all'incirca il 12-15% dell'energia destinata al settore industriale. Sono già stati compiuti sforzi significativi per ridurre i consumi e le emissioni di CO₂ nel settore del cemento, ad esempio: aumentando l'efficienza energetica mediante l'applicazione di una metodologia di produzione a secco e della pre-calcinazione; utilizzando combustibili alternativi, come vari rifiuti solidi e tipologie di biomassa; sostituendo le materie prime con altri materiali come il calcestruzzo riciclato, le scorie di altoforno o le ceneri. Nonostante gli sforzi compiuti finora, la riduzione delle emissioni di CO₂ non sono sufficienti per conseguire gli obiettivi preposti dall'Accordo di Parigi. In Figura 9 viene riportato lo schema Power to Gas (PtG) proposto in questa attività. Il caso residenziale preso in oggetto è costituito da un complesso esistente di 64 utenze che impegnano una potenza elettrica di 3 kW ciascuna.

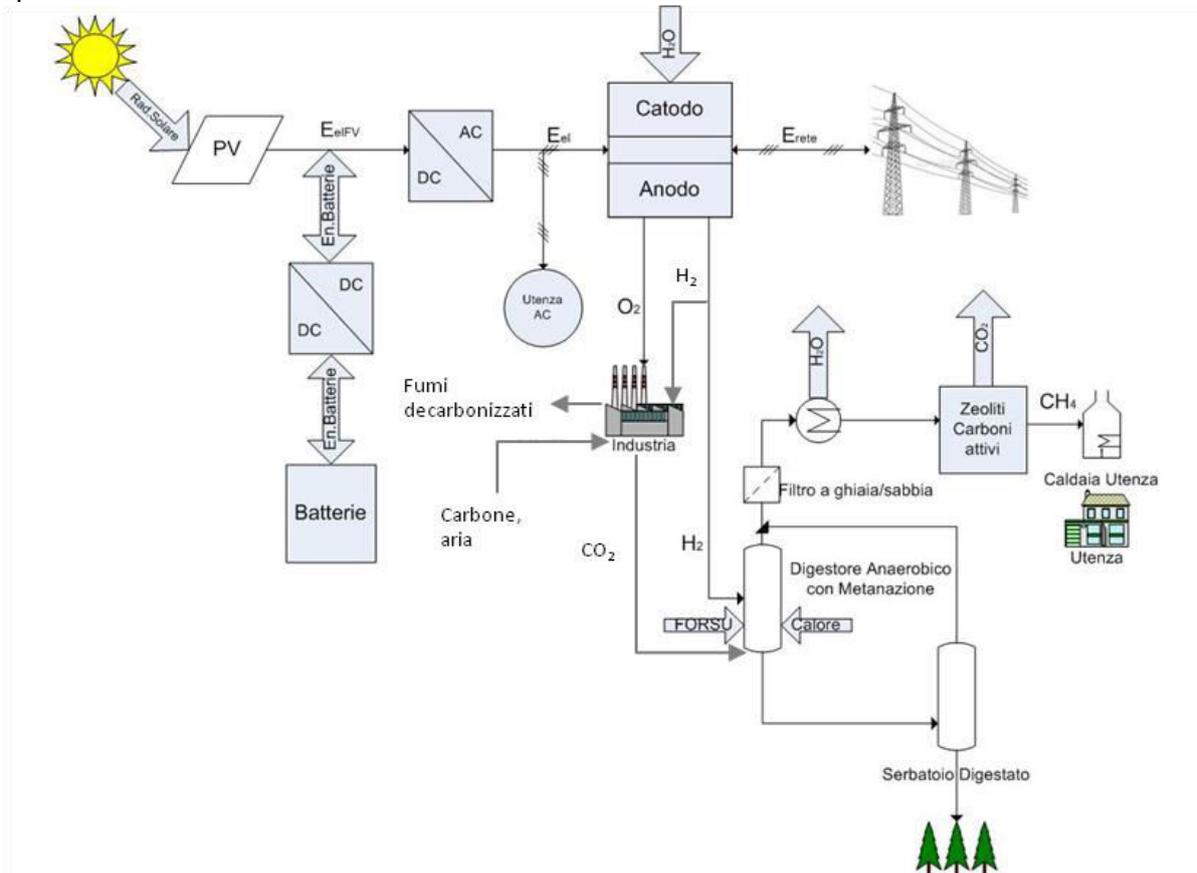


Figura 9 Processo integrato di elettro-idrogeno generato attraverso elettrolizzatore, polo industriale energivoro (cementificio, acciaieria) e metanatore

Ogni utenza ha la sua caldaia a metano indipendente. L'obiettivo dell'analisi è stato quello di decarbonizzare sia il complesso residenziale che il sito industriale utilizzando le tecnologie disponibili commercialmente ed eseguire un semplice bilancio energetico ed economico delle soluzioni proposte. Come esempio di sito industriale è stato scelto un cementificio per la produzione di 1 Mt_{cemento}/anno. Inoltre utilizza un processo a secco per la produzione del clinker. Il rapporto clinker/cemento che è stato utilizzato è 0.77. Il processo di decarbonizzazione del cementificio avviene attraverso un processo di Calcium Looping. Il modello del cementificio che fornisce la corrente di CO₂ è riportato nella sezione 4.3 mentre il modello dell'elettrolizzatore che fornisce la corrente di idrogeno è stato ampiamente dettagliato nella prima parte di questo rapporto. Si è pensato di installare un campo FV con delle batterie al litio al fine di coprire la maggior parte dei consumi elettrici delle utenze. Per soddisfare le richieste termiche delle utenze si è deciso di inserire un digestore anaerobico per produrre il metano di cui hanno bisogno le singole utenze. Per sfruttare al massimo l'energia elettrica prodotta dall'impianto FV sono state installate anche delle celle alcaline al fine di produrre idrogeno che permette di aumentare la produzione di biogas del digestore (PtG). Le celle alcaline permettono di produrre idrogeno nei momenti in cui è disponibile energia in eccesso dai pannelli fotovoltaici, quando le batterie sono cariche come verrà specificato nei paragrafi successivi. Il PtG verrà utilizzato per produrre metano, sempre nei momenti di bassa richiesta dell'energia e maggiore produzione dall'impianto fotovoltaico, fungendo da ulteriore sistema di stoccaggio rispetto alle batterie quando queste risultano essere cariche.

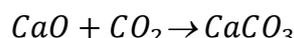
4.1 *Le tecnologie di cattura e stoccaggio dell'anidride carbonica.*

La cattura e lo stoccaggio dell'anidride carbonica (carbon capture and storage CCS) è un processo che consiste nella separazione della CO₂ da miscele gassose (e.g. fumi di combustione, gas combustibili), nel suo trasporto in un luogo di stoccaggio e nel confinamento a lungo termine.

Esistono diversi tipi di sistemi di cattura della CO₂: pre-combustione, ossi-combustione e post-combustione. La scelta del sistema di cattura dipende principalmente dalla concentrazione dell'anidride carbonica, dalla pressione di esercizio dell'impianto. Nel processo di pre-combustione il combustibile viene convertito in un gas di sintesi (syngas) prima della combustione, tramite un processo di gassificazione o reforming. Il syngas prodotto è una miscela essenzialmente di idrogeno (H₂), monossido di carbonio (CO) e anidride carbonica (CO₂). Nel caso di gassificazione di combustibili solidi (e.g. biomassa e carbone) il syngas potrebbe essere composto anche da CH₄; l'anidride carbonica viene, quindi, separata e il syngas ottenuto viene mandato in combustione. Questo tipo di tecnologia è già ampiamente applicata nella produzione di fertilizzanti e nella produzione di idrogeno. Invece l'ossi-combustione consiste semplicemente nella sostituzione dell'aria di combustione con ossigeno puro. Si produce così un gas combusto altamente concentrato di CO₂. Una parte di questo gas viene fatto ricircolare per moderare la temperatura della fiamma, mentre il resto viene lavorato e stoccato. L'inconveniente principale di questa tecnica è l'elevato consumo di energia per la produzione di ossigeno puro, che avviene in un'unità di separazione dell'aria (air separation unit ASU). Infine le tecnologie di post-combustione catturano l'anidride carbonica dai gas di combustione. La cattura può avvenire attraverso membrane polimeriche, solventi liquidi o solidi, o tramite liquefazione criogenica. Allo stato dell'arte le tecnologie di post-combustione principali sono: il Vacuum Pressure Swing Adsorber (VPSA), l'utilizzo delle ammine e il Calcium Looping (CaL). In questo rapporto verrà preso in considerazione la tecnologia del Calcium Looping (CaL) per la decarbonizzazione di un impianto convenzionale per la produzione di 3000 t cemento / d.

4.2 Il processo di Calcium loopig (CaL)

Il Calcium Looping (CaL) è un processo (vedi Figura 10) che permette di separare l'anidride carbonica all'interno di una miscela di gas, solitamente prodotti di combustione di combustibili fossili o da gas combustibili, utilizzando un sistema a due reattori generalmente a letto fluido accoppiati DBFB (Dual Bubbling Fluidized Beds), uno operante a 600-700°C in cui avviene la cattura della CO₂ (carbonatore), l'altro a temperature comprese tra 750-950°C dedicato alla rigenerazione o calcinazione del sorbente (calcinatore). Nel carbonatore viene utilizzato come sorbente il calcare calcinato (CaO), in fase granulare così da massimizzare la superficie di contatto con i gas, per catturare la CO₂ tramite la reazione chimica che porta alla formazione del carbonato di calcio (CaCO₃). La CO₂ viene 'catturata' dal CaO, attraverso la reazione seguente formando CaCO₃:



Come risultato viene prodotto un gas povero di CO₂ che può essere rilasciato in atmosfera. Il carbonato formato viene mandato al rigeneratore in cui avviene la reazione inversa a quella di carbonatazione e che porta alla decomposizione del CaCO₃ in CaO e CO₂. Per riscaldare e calcinare il sorbente esausto (CaCO₃) fino alla temperatura di rigenerazione viene, generalmente, effettuata una combustione con ossigeno.

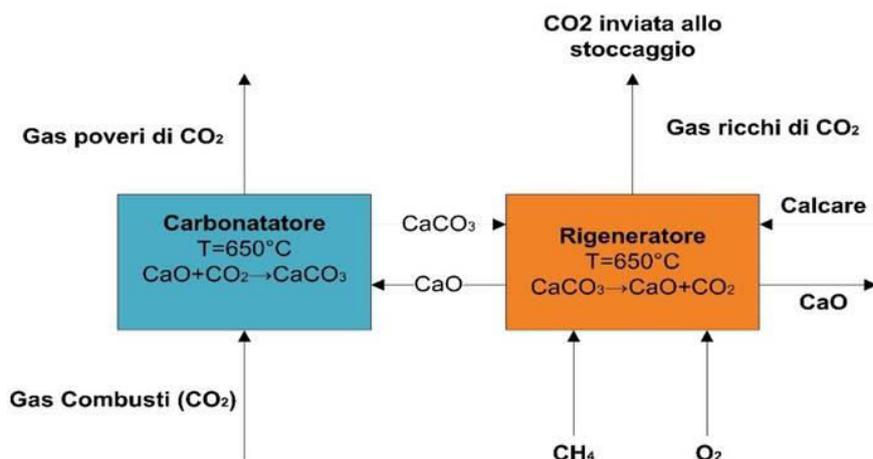


Figura 10 Schema semplificato di un processo di Calcium Looping per la di cattura della CO₂ da fumi di combustione

Date le alte temperature in gioco nel processo esotermico di carbonatazione e/o del calore sensibile della corrente gassosa ricca di CO₂ in uscita dal processo di rigenerazione è possibile produrre vapore ad alte temperature o per recuperi termici in un processo industriale. Questo permette di ottenere dei benefici dalla cattura della CO₂ riducendo le inevitabili perdite di efficienza energetica dovuta al processo di rigenerazione ad alta temperatura. La perdita di efficienza complessiva del processo di Calcium Looping è compresa tra il 4-7% (incluso la compressione della CO₂) che risulta essere molto minore a confronto con gli altri processi di cattura della CO₂.

4.3 Descrizione del cementificio convenzionale

Il cementificio convenzionale da 1 milione di tonnellate anno è stato precedentemente formulato nel rapporto ¹. Per semplicità si riporta in Figura 11 il modello analizzato nell'annualità precedente.

¹ Ruffo A, De Silvestri A, Stendardo S, Borello D "Applicazione del processo di Calcium Looping e di un modulo C3 alla decarbonizzazione del processo di produzione del cemento: confronto con altre tecnologie CCS"

La portata di CO₂ catturata attraverso il processo CaL è di circa 126 t/h. Tale portata viene utilizzata come fonte di carbonio nel processo PtG descritto in Figura 9.

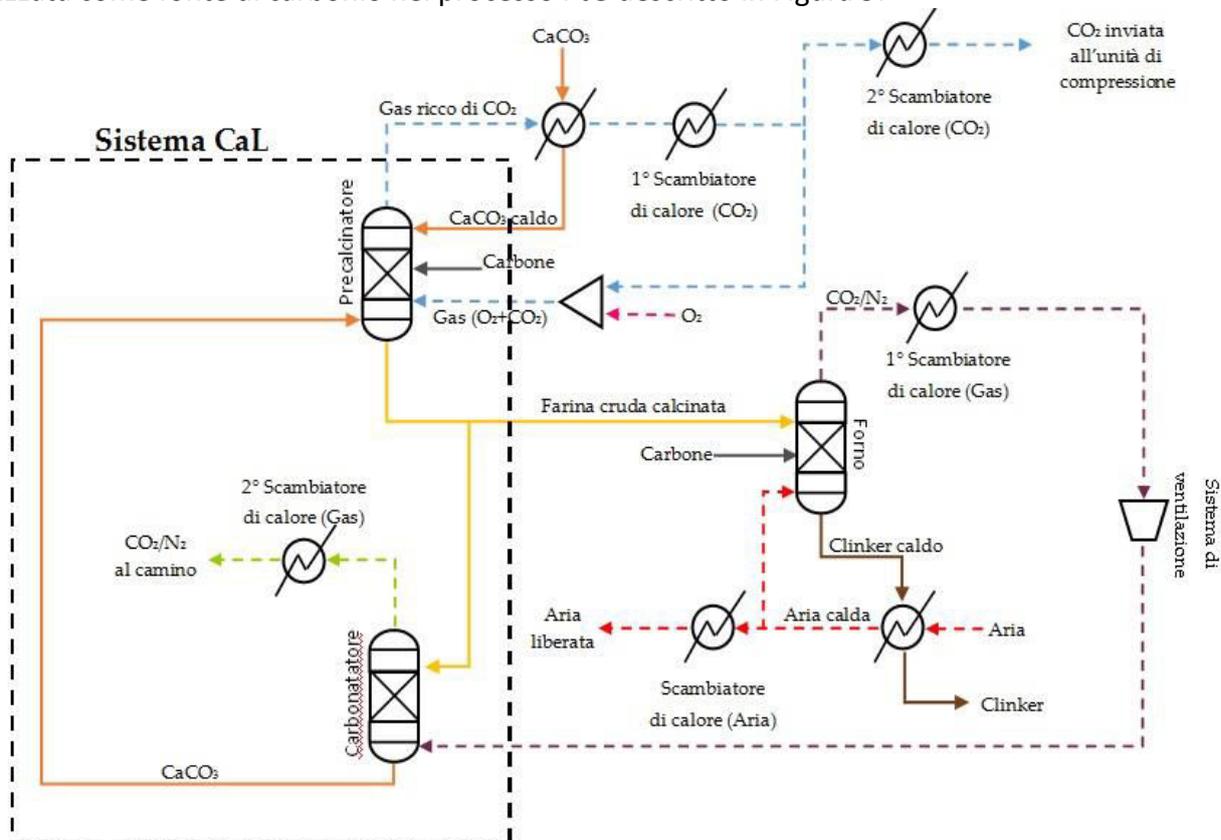


Figura 11 Schema a blocchi di un processo di produzione del cemento integrato ad'unità CaL ². Parte della corrente di CO₂ alimenta il digestore per la produzione di metano.

4.4 Digestione anaerobica

La digestione anaerobica è un processo biologico (vedi Figura 9) di degradazione della biomassa che avviene grazie all'attività di microrganismi che utilizzano la biomassa come fonte di accrescimento e sostentamento e come fonte di carbonio per la produzione di nuove cellule. È un processo che avviene in assenza di ossigeno in cui la biomassa viene digerita producendo biogas. I composti chimici presenti nel biogas sono essenzialmente: CH₄, CO₂, NH₃, H₂O, H₂S ed altri in quantità trascurabili; il metano (55-65%) e l'anidride carbonica (25-30%) sono quelli percentualmente maggiori. I microrganismi impiegati nella digestione anaerobica sono classificati in base all'intervallo di temperatura in cui essi possono sopravvivere:

- Temperatura inferiore a 25°C: organismi psicrofili;
- Temperatura compresa tra 25 e 40°C: organismi mesofili;
- Temperatura compresa tra 40 e 60°C: organismi termofili;
- Temperatura superiore a 60°C: organismi stenotermofili.

La digestione anaerobica avviene in tre fasi: idrolisi, che consiste nel mescolamento e scioglimento della biomassa nell'acqua; fermentazione (o acidogenesi) consistente nella formazione di composti organici solubili e acidi organici; metanogenesi, la quale rappresenta la conversione, operata dai batteri, degli acidi organici in metano e biossido di carbonio. Il processo dipende principalmente,

² Ruffo A, De Silvestri A, Stendardo S, Borello D "Applicazione del processo di Calcium Looping e di un modulo C3 alla decarbonizzazione del processo di produzione del cemento: confronto con altre tecnologie CCS"

oltre che dalla temperatura del substrato, dal tempo di permanenza del substrato nel digestore (età del fango) e dall'acidità (pH) del substrato. Tali parametri possono variare in un range molto ristretto altrimenti la colonia di batteri rischia di ridurre la sua producibilità o addirittura di morire. I tempi di residenza variano in funzione della temperatura del substrato e di conseguenza del tipo di batteri utilizzati; i tempi si riducono all'aumentare della temperatura. Se il processo è condotto in condizioni mesofile i tempi di residenza sono compresi tra 15-30 giorni, in condizioni termofile scendono a valori tra 10 e 25 giorni, in condizioni psicrofile i tempi di residenza aumentano a 45-60 giorni. Tanto più i parametri menzionati sopra si avvicinano ai valori ottimali tanto più la produzione di biogas si avvicinerà a quella massima teorica. Le biomasse utilizzabili sono svariate. Quelle che verranno utilizzate nell'analisi proposta sono le biomasse disponibili all'interno del comprensorio e nelle vicinanze ovvero FORSU (Frazione Organica dei Rifiuti Solidi Urbani) e i residui vegetali derivanti dalla cura dei giardini e della vegetazione presente nel comprensorio che fungono da co-substrato e permettono di aumentare la resa di biogas complessiva. Per produrre tutto il metano di cui necessitano le utenze il digestore ha bisogno di una quantità di FORSU elevata che viene fornita oltre che dalle utenze anche dalle utenze fuori dal comprensorio che si trovano nelle vicinanze. Il vantaggio di usare la FORSU sta nel non dovere pagare il substrato essendo un rifiuto, in modo conservativo nell'analisi economica successiva non è stato considerato il costo del substrato ma, in realtà dato che viene smaltito un rifiuto probabilmente sarà fornito un compenso per la digestione della FORSU. L'impianto di digestione anaerobica ha come obiettivo quello di mantenere i parametri operativi del processo più possibile vicini ai valori ottimali. L'impianto comprende un serbatoio dove è contenuta la biomassa solida (vegetale e FORSU) che viene inviata al digestore. All'interno del digestore è presente un sistema di movimentazione e miscelazione meccanico che ha il compito di rimuovere continuamente la biomassa in modo da favorire la digestione e la produzione di biogas. È presente anche un sistema di riscaldamento per mantenere la temperatura del digestore all'interno dell'intervallo di funzionamento ottimale. Il biogas prodotto viene raccolto all'interno di un apposito sistema di stoccaggio che può essere posto sul tetto del digestore. È presente anche un serbatoio per lo stoccaggio della biomassa digerita che viene rimossa dal digestore. Come co-substrato sono stati utilizzati anche fanghi aerobici provenienti dal trattamento di acque reflue. Il digestore può essere orizzontale o verticale a seconda delle dimensioni. I digestori orizzontali sono utilizzati per volumi compresi tra 50 e 150 m³ mentre quelli verticali per volumi tra 300 e 1500 m³. Nel caso proposto se il digestore viene alimentato solo dai rifiuti prodotti dal comprensorio il volume del digestore risulta essere molto minore di quello minimo disponibile, pertanto si è pensato di alimentare il digestore anche con i rifiuti organici prodotti dai ristoranti e dai supermercati presenti nelle zone limitrofe al comprensorio, come detto sopra. Il digestore orizzontale è solitamente installato direttamente nel luogo in cui è richiesto in un unico pezzo pertanto le sue dimensioni sono limitate dalle condizioni del percorso e dal regolamento stradale. Invece quelli verticali sono costruiti direttamente nel luogo in cui vengono installati e risultano meno costosi poiché utilizzano materiali più economici e richiedono un know-how tecnologico minore rispetto a quelli orizzontali. Il biogas prodotto nel caso dei digestori ad asse orizzontale deve essere accumulato all'esterno del digestore mentre in quelli verticali il serbatoio del biogas sta sul tetto del digestore ed è incorporato in esso. Per determinare il volume del digestore si è utilizzata la seguente relazione:

$$V_d[m^3] = \left(f_{orsu} \left[\frac{m^3}{anno} \right] + c_s \left[\frac{m^3}{anno} \right] \right) * \frac{t_{perm}[giorni]}{365 \left[\frac{giorni}{anno} \right]}$$

In cui t_{perm} indica il tempo di permanenza in giorni affinché venga digerita completamente la sostanza introdotta nel digestore. Analogamente si ricava il volume del serbatoio che dovrà contenere il digestato:

$$V_{dd}[m^3] = \left(forsu_{\left[\frac{m^3}{anno}\right]} + cs_{\left[\frac{m^3}{anno}\right]} \right) * \frac{t_{dep}[mesi]}{12_{\left[\frac{mesi}{anno}\right]}} - V_d[m^3]$$

In cui t_{dep} rappresenta il tempo in cui deve rimanere nel serbatoio il materiale digerito in modo che venga completata l'eventuale post digestione. Nei digestori orizzontali il substrato entra da un lato ed esce, al termine del processo di digestione, dal lato opposto. Un vantaggio di tale tipologia di digestori è che gli strati di substrato non si mescolano orizzontalmente ma solo verticalmente. In questo modo sono garantite migliori condizioni igienico-sanitarie ed anche rese di biogas maggiori. Il processo di digestione anaerobica può essere continuo, semicontinuo o discontinuo. Nel processo continuo il substrato viene immesso con continuità nel digestore in modo che il livello resti costante. Il continuo flusso in entrata ed in uscita comporta la possibilità di avere nel serbatoio contenente il digestato parte di substrato ancora non perfettamente digerita, perciò spesso la digestione continua nel serbatoio di stoccaggio. Per tale motivo il serbatoio è a tenuta ermetica per evitare fuoriuscite dell'eventuale biogas prodotto durante la post digestione. In questo tipo di processo passata una fase iniziale di avviamento della digestione la produzione di biogas si mantiene costante nel tempo. Questo impianto può comprendere anche un solo digestore, senza bisogno di altri digestori che lavorino alternativamente come nel caso del processo discontinuo. Per questo motivo, il processo continuo rappresenta la soluzione più conveniente per impianti di piccola taglia. Il biogas prodotto deve essere trattato prima di poter essere utilizzato poiché contiene al suo interno sostanze incombustibili o particolarmente pericolose per il processo di combustione. Si esegue un processo di filtrazione con filtri a sabbia o a ghiaia per eliminare eventuali solidi in sospensione o schiume derivanti dal processo di digestione. Segue un processo di deumidificazione poiché il biogas prodotto esce a 35-40°C con un elevato grado di umidità. Per ridurre al minimo la percentuale di acqua è necessario inviare il biogas ad un impianto di condensazione che permetta la raccolta dell'acqua contenuta in esso. Infine, è necessario un processo di desolfurazione per eliminare il solfuro di idrogeno eventualmente presente (H_2S) (fino ad un massimo dell'1%), che ha un elevato potere corrosivo che potrebbe danneggiare la caldaia o i dispositivi che utilizzano tale gas. La desolfurazione può essere eseguita aggiungendo aria nella parte superiore del digestore in modo che i batteri di ossidazione possano convertire il solfuro in zolfo che cadrà nel digestore stesso come zolfo elementare. Se la quantità di aria introdotta è corretta si può eliminare fino al 95% del solfuro contenuto nel biogas; viceversa se viene immessa aria in eccesso si possono avere esplosioni dovute alla miscelazione del biogas (combustibile) con aria contenente ossigeno (comburente) oltre alla possibile formazione di acido solforico. Per questo tale operazione deve essere eseguita con estrema cautela. Il solfuro di idrogeno è un combustibile per questo lo si fa reagire con aria. Nota la produzione media annuale di rifiuti organici e la quantità di co-substrato da inviare al digestore si ricava la produzione di biogas annuale tramite la seguente relazione:

$$V_{biogas}\left[\frac{m^3}{anno}\right] = forsu_{\left[\frac{kg}{anno}\right]} \cdot SS_{forsu[\%]} \cdot SO_{forsu[\%ss]} \cdot RB_{forsu} + cs_{\left[\frac{kg}{anno}\right]} SS_{cs[\%]} SO_{cs[\%ss]} RB_{cs}$$

Della sostanza inserita solo una parte reagisce quella organica (SO) riferita alla sostanza secca del materiale da digerire. Nella relazione a seconda del tipo di sostanza inserita si avranno delle percentuali diverse, RB indica la resa di biogas in $m^3/anno$ della sostanza immessa.

4.4.1 Produzione biologica di metano

Al processo di digestione anaerobica sopra descritto viene associato un elettrolizzatore alcalino che produce idrogeno che viene inviato direttamente al digestore anaerobico senza dovere installare un sistema di accumulo dell'idrogeno prodotto. L'elettrolizzatore, invece, verrà alimentato solo quando la produzione eccede l'energia richiesta dall'utenza e le batterie risultano completamente cariche, quindi l'elettrolizzatore permette di avere un ulteriore grado di libertà nell'accumulare energia elettrica dai pannelli fotovoltaici differendo nel tempo la disponibilità dell'energia accumulata grazie alla produzione di di metano. Il digestore viene dimensionato in modo che produca tutto il metano richiesto dalle utenze senza avere bisogno dello stoccaggio di H₂ e CO₂. La produzione di CH₄ del digestore viene incrementata inviandogli direttamente l'idrogeno prodotto dalle celle alcaline. Questo tipo di sistema sfrutta i batteri metanigeni, appartenenti alla famiglia degli "Archaea", che permettono di produrre metano alle temperature di 35-40°C. In accordo con quanto riportato in letteratura, introducendo nel digestore idrogeno aumenta la produzione di biogas. In questo modo si semplifica notevolmente l'impianto nel suo complesso. Il concetto del power to gas risulta ancora valido ma nell'ottica innovativa di effettuare direttamente nel digestore il processo di upgrading del biogas aumentando la quantità di metano prodotta ed eliminando i sistemi di cattura della CO₂ ed il reattore di metanazione.

4.4.2 Zeoliti/Carboni attivi

Per purificare il metano prodotto sia con le zeoliti che con i carboni attivi si utilizza la tecnica dell'adsorbimento e del desorbimento. Il processo di adsorbimento con le zeoliti naturali coinvolge solo la CO₂ e non c'è alcuna interazione con il metano, così che è possibile inviare direttamente il biogas prodotto dal digestore, dopo averlo trattato opportunamente, senza la necessità di avere un ulteriore processo di separazione intermedio.

4.5 Analisi energetica

Il pacco batterie mostrato in Figura 9 viene caricato quando la produzione dai pannelli supera le richieste dell'utenza mentre si scaricheranno quando i pannelli non producono abbastanza energia elettrica (di notte, basso irraggiamento o in presenza di cielo coperto e di nuvole). Le batterie hanno una capacità massima che non deve essere superata quindi un primo limite da imporre è SoC_{max} (State of Charge)=1 ed hanno anche un limite inferiore oltre cui bisogna evitare di scaricare le batterie per non ridurne la vita utile, SoC_{min}=SoC_{soglia}. Questo valore dipende dal tipo di batterie scelte, con le batterie attualmente disponibili è possibile raggiungere valori molto bassi, al variare di tale valore ovviamente varierà l'intervallo operativo di funzionamento delle batterie come "volani elettrici". Se le batterie sono cariche l'energia elettrica prodotta in eccesso è inviata all'elettrolizzatore finché non viene superata la sua taglia. Se è disponibile ancora dell'energia questa sarà inviata alla rete. Ovviamente quando le batterie sono scariche e non viene prodotta abbastanza energia dai pannelli la parte mancante è assorbita dalla rete.

4.5.1 Pannelli fotovoltaici ed elettrolizzatore

Per il dimensionamento dei pannelli fotovoltaici è stata scelta come Energia Incidente (EI) di riferimento un valore di circa 850 W/m². La relazione utilizzata per il dimensionamento della superficie captante totale del campo è la seguente:

$$S = \frac{P_m}{\eta_{campoFV} * EI_{design}} [m^2]$$

Dove $\eta_{campoFV}$ è pari a circa 0.16 ed è stato ricavato come prodotto del rendimento dei pannelli ($\eta_{m,pannelli} = 0.19$ sono stati utilizzati pannelli commercialmente disponibili al Si monocristallino) e di quello degli organi ausiliari necessari al funzionamento del campo FV e delle perdite caratteristiche dei pannelli fotovoltaici (per i dettagli vedi Tabella 7).

Tabella 7 Dati tecnici dell'impianto FV

Rendimento medio pannelli FV	0.19
Temperatura [-]	0.06
Riflessione [-]	0.03
Sporcamento [-]	0.01
Livello irraggiamento [-]	0.02
Mismatching [-]	0.01
Ohmiche lato CC-CA [-]	0.02
Rendimento Inverter [-]	0.99

I principali parametri operativi dell'elettrolizzatore sono mostrati in Tabella 8:

Tabella 8 Principali parametri operativi dell'elettrolizzatore

Consumo elettrolizzatore [kWh/Nm³]	4.25
Densità H2 [kg/Nm³]	0.09
PCI H2 [kWh/Nm³]	3
Rendimento metanatore	0.75

4.5.2 Solar Multiple (SM)

Le dimensioni e la potenza elettrica prodotta dall'impianto fotovoltaico (FV) viene solitamente determinata definendo un parametro specifico chiamato Solar Multiple (SM). È definito come il rapporto tra la potenza prodotta dal campo FV nelle condizioni di design scelte (quella massima), e quella richiesta dall'utenza mediamente:

$$SM = \frac{P_{elDesign}}{Pm_{utenza}} \quad [-]$$

La potenza di design si riferisce alla potenza elettrica prodotta dai pannelli fotovoltaici il 21 giugno alle 12:00, nella località scelta (Roma). La Figura 12 mostra una rappresentazione grafica del SM. La linea orizzontale rappresenta la potenza elettrica media richiesta dall'utenza che deve essere fornito durante il giorno. La potenza elettrica prodotta dai FV è zero durante le ore notturne ed ha un andamento parabolico durante le ore del giorno. Un campo solare con un SM=1 fornisce la potenza richiesta dall'utenza quando la Radiazione Solare Diretta eguaglia quella di design. Questa condizione si verifica raramente quindi è necessario scegliere un SM maggiore di 1 ed inserire un sistema di stoccaggio se possibile. La figura mostra una rappresentazione grafica del SM. La linea orizzontale rappresenta la potenza elettrica media richiesta dall'utenza che deve essere fornito durante il giorno. La potenza elettrica prodotta dai FV è zero durante le ore notturne ed ha un andamento parabolico durante le ore del giorno. Un campo solare con un SM=1 fornisce la potenza richiesta dall'utenza quando la Radiazione Solare Diretta eguaglia quella di design. Questa condizione si verifica raramente quindi è necessario scegliere un SM maggiore di 1 ed inserire un sistema di stoccaggio se possibile.

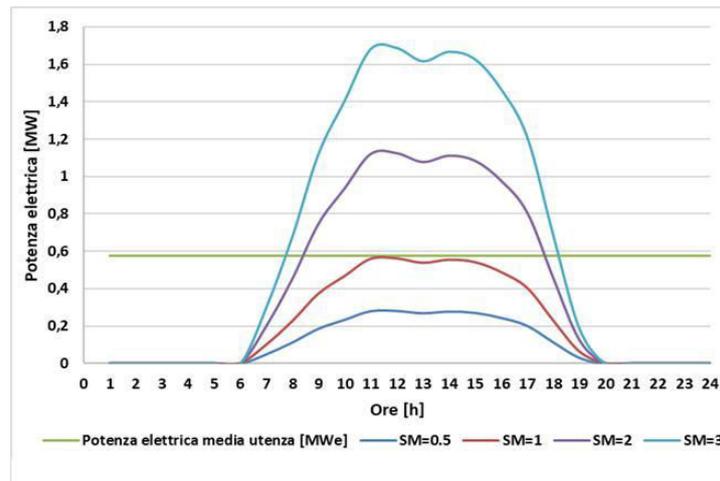


Figura 12 Potenza raccolta dal campo FV variando il SM

Si suppone di avere circa 42 moduli fotovoltaici da 13 kWp. Il consumo di energia elettrica al giorno per le 64 utenze è riportato Figura 13. La potenza media impegnata è di circa 63 kW.

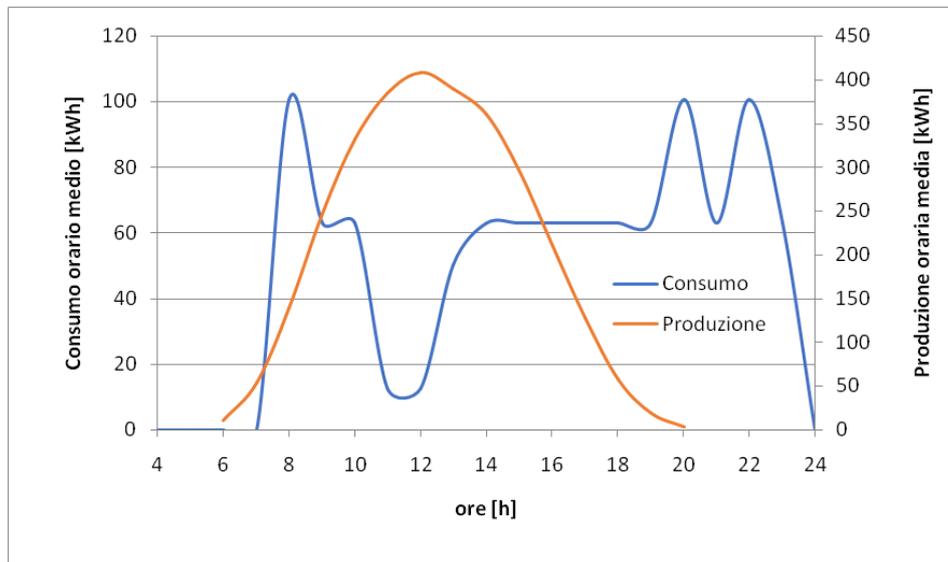


Figura 13 Consumo medio orario di energia elettrica

I consumi annuali di gas naturale e di energia elettrica stimati per il complesso residenziale di 64 unità immobiliari sono riportati in Tabella 9:

Tabella 9 Consumo annuale di metano ed energia elettrica

(V_{CH4tot}) Consumo annuale gas totale [Nm ³ /anno]	104027
(E_{eltot}) Energia Elettrica Utenze [kWh/anno]	368864

4.6 Analisi parametrica

Nella Tabella 10 nella Tabella 11 vengono riportati i principali risultati del bilancio di materia ed energia del processo come riportato in Figura 9. Il parametro SH (*storage hours*) rappresenta le ore di autonomia elettrica mentre SM (*solar multiple*) è un parametro definito come il rapporto tra la potenza prodotta dal campo FV nelle condizioni di design scelte (quella massima), e quella richiesta dall'utenza.

Tabella 10 Effetto del parametro SH ed SM sul volume di metano prodotto. Energia elettrica prelevata dalla rete: 25% fabbisogno elettrico.

	Caso 1	Caso 2	Caso 3
Energia prodotta [kWh]	719037	521323	440659
Energia fornita alle batterie (carica) AC [kWh]	131387	149298	154133
Energia dalle batterie (scarica) AC [kWh]	87960	100515	107222
Energia elettrica all'elettrolizzatore [kWh]	299371	184223	116500
Energia assorbita dalla rete [kWh]	92372	92220	92164
Energia fornita alla rete [kWh]	99747	11673	548
Portata media H2 prodotto [m³/h]	32.9	27.8	23.7
Volume digestore [m³]	134.4	134.4	134.4
Taglia elettrolizzatore [kW]	188	188	188
Volume CH4 [m³/anno]	17464	10747	6796
SM [-]	7.24	5.25	4.44
SH [-]	8	10	12

Tabella 11 Effetto del parametro SH ed SM sul volume di metano prodotto. Energia elettrica prelevata dalla rete: 20% fabbisogno elettrico.

	Caso 4	Caso 5	Caso 6
Energia prodotta [kWh]	1143329	740025	573765
Energia fornita alle batterie (carica) AC [kWh]	131079	153749	165828
Energia dalle batterie (scarica) AC [kWh]	90323	105539	115236
Energia elettrica all'elettrolizzatore [kWh]	606261	383525	228041
Energia assorbita dalla rete [kWh]	73901	73683	73774
Energia fornita alla rete [kWh]	201349	13109	42
Portata media H2 prodotto [m³/h]	53.7	43.9	33.8
Volume digestore [m³]	134.4	134.4	134.4
Taglia elettrolizzatore [kW]	310	310	310
Volume CH4 [m³/anno]	35367	22373	13303
SM [-]	11.51	7.45	5.78
SH [-]	8	10	12

Le prime tre alternative proposte in Tabella 10 sono caratterizzate dall'aver un SM minore rispetto alle successive (a parità di SH) mostrate in Tabella 11 ed una taglia delle celle più ridotta a causa della minore quantità di energia in eccesso disponibile. Nelle soluzioni riportate in Tabella 11 avendo, queste, un SM più alto sarà disponibile una quantità di energia maggiore che si traduce in una taglia maggiore dell'elettrolizzatore che permette di produrre, a parità di SH, una notevole quantità di metano aggiuntiva all'interno del metanatore. Si vede come all'aumentare della taglia del pacco batterie (proporzionale al parametro SH) la portata di H2 prodotta dall'elettrolizzatore diminuisce insieme alla portata di metano che viene prodotta dal digestore. Ovviamente la quantità di energia elettrica fornita alla rete, all'aumentare del parametro SH, diminuisce mentre il parametro SM diminuisce.

Le soluzioni prospettate in Tabella 10 e Tabella 11 possono essere ulteriormente ottimizzate annullando la quantità di energia elettrica in eccesso e che viene fornita alla rete. Ad esempio La Tabella 12 mostra il confronto tra la soluzione impiantistica SM=7,24 ed SH=8 riportata in Tabella 10 con un'analogia soluzione che pur basandosi sugli stessi valori per i parametri SM ed SH

ottimizzi l'autoconsumo. Come si vede annullando la quantità di energia trasferita alla rete, la portata di H₂ prodotta dall'elettrolizzatore passa da circa a 33 m³/h a 44 m³/h. La taglia dell'elettrolizzatore, di conseguenza, aumenta da 188 kW a più di 400 kW.

Tabella 12 Effetto della taglia dell'elettrolizzatore sull'energia elettrica fornita alla rete.

	Caso 1	Caso 7
Energia prodotta [kWh]	719037	719037
Energia fornita alle batterie (carica) AC [kWh]	131387	131387
Energia dalle batterie (scarica) AC [kWh]	87960	87960
Energia elettrica all'elettrolizzatore [kWh]	299371	399141
Energia assorbita dalla rete [kWh]	92372	92372
Energia fornita alla rete [kWh]	99747	0
Portata media H₂ prodotto [m³/h]	32.9	43.9
Volume digestore [m³]	134.4	134.4
Taglia elettrolizzatore [kW]	188	412
Volume CH₄ [m³/anno]	17464	23284
SM [-]	7.24	7.24
SH [-]	8	8

5 Conclusioni

La prima parte di questo rapporto è basata sulla formulazione e l'implementazione di un modello per la simulazione di componente elettrochimico per processi di elettrolisi. Il modello così formulato è stato validato attraverso una serie di campagne sperimentali per calcolare le perdite ohmiche e di polarizzazione sia catodica che anodica ottenendo una buona sovrapposizione tra dati sperimentali e risultati numerici. Nel modello le perdite ohmiche sono state rappresentate tramite una relazione derivata da analisi sperimentali ottenute eseguendo EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) tramite l'apparecchiatura dedicata con la quale è possibile individuare l'impedenza della cella inviandole dei segnali a varie frequenze da 10 mHz a 10 kHz con una ampiezza di 10 mV. La cella utilizzata ha svolto un test di lunga durata (circa 1000h) in funzionamento inverso MCEC per verificare le condizioni operative stabilite. Le perdite per polarizzazione anodica è dovuta alla diffusione della CO₂ e degli ioni di ossigeno mentre le perdite per polarizzazione catodica dipendono dalla frazione molare media di idrogeno al catodo. Nella seconda parte del lavoro si è cercato di utilizzare il modello MCEC ed integrarlo in un modello per la simulazione di un sistema per la decarbonizzazione di un cementificio attraverso un processo CaL. La CO₂ così catturata viene utilizzata per la produzione di metano attraverso un processo di Power to Gas. L'obiettivo della seconda parte del rapporto è stato quello di ottimizzare l'efficienza complessiva del processo PtG integrando il processo di metanazione all'interno di un digestore. In questo caso si è pensato di utilizzare un digestore anaerobico per produrre una parte del metano richiesto da 64 utenze residenziali. Sono stati simulati sette diversi casi. Le prime tre soluzioni (caso 1-2-3) prevedono che l'energia elettrica prelevata dalla rete sia il 25% del fabbisogno elettrico delle unità residenziali mentre nei casi 4-5-6 tale percentuale scende al 20%. I primi sei casi possono essere ottimizzati riducendo a zero l'energia elettrica trasferita alla rete elettrica. Come esempio sono state calcolate le prestazioni del caso 1 in cui l'autoconsumo viene massimizzato annullando la quantità di energia elettrica alla rete elettrica. Le nuove prestazioni riportate nel caso 7 mostrano come riducendo la quantità di energia elettrica alla rete, la portata di idrogeno e metano prodotte aumentano insieme alla taglia dell'elettrolizzatore.