



Ricerca di Sistema elettrico

Testing di elettrolizzatori a carbonati fusi su scala di laboratorio

M. Della Pietra, L. Della Seta, S. Frangini, C. Paoletti, F. Santoni

TESTING DI ELETTROLIZZATORI A CARBONATI FUSI SU SCALA DI LABORATORIO

M. Della Pietra, L. Della Seta, S. Frangini, C. Paoletti, F. Santoni

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: 1.2 Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti

Work package: 3 Power to gas

Linea di attività: 3.52 Realizzazione e testing di elettrolizzatori a carbonati fusi su scala di laboratorio

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Luca Turchetti ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	6
1.1 ELETTROLISI AD ALTA TEMPERATURA.....	6
1.1.1 <i>Celle elettrolitiche a carbonati fusi (MCEC): principi di funzionamento</i>	9
1.1.2 <i>Stato dell'arte</i>	11
1.1.3 <i>Meccanismi di degrado di celle a carbonati fusi</i>	13
1.1.4 <i>Integrazione della Tecnologia MCC in un impianto di raffinazione del petrolio</i>	14
1.2 ELETTROLISI A BASSA TEMPERATURA.....	17
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	19
2.1 PARTE SPERIMENTALE: ATTIVITÀ ELETTROLISI AD ALTA TEMPERATURA (MCEC).....	19
2.2 PARTE SPERIMENTALE: ATTIVITÀ ELETTROLISI A BASSA TEMPERATURA.....	24
2.3 RISULTATI: ATTIVITÀ ELETTROLISI ALTA TEMPERATURA (MCEC).....	27
2.3.1 <i>Risultati della prima campagna sperimentale: Long Term test</i>	28
2.3.2 <i>Risultati della seconda campagna sperimentale: Integrazione della MCEC in un impianto di raffineria del petrolio</i>	31
2.4 RISULTATI: ATTIVITÀ ELETTROLISI BASSA TEMPERATURA.....	35
3 CONCLUSIONI.....	41
4.1 CONCLUSIONI ELETTROLISI AD ALTA TEMPERATURA.....	41
4.2 CONCLUSIONI ELETTROLISI A BASSA TEMPERATURA.....	42
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	42

Sommario

Il presente documento sintetizza obiettivi e risultati delle attività svolte nella linea di attività LA 3.52 "Realizzazione e testing di elettrolizzatori a carbonati fusi su scala di laboratorio". Il lavoro sperimentale è stato articolato seguendo due strategie di funzionamento: la prima (e più matura tecnologicamente) è stata quella di testare il funzionamento reversibile di celle a carbonati fusi allo stato dell'arte, la seconda (a maturità tecnologica più bassa) è stata quella di abbassare la temperatura di funzionamento dell'elettrolizzatore per ottenere flussi di idrogeno più puri possibile. Le campagne sperimentali effettuate hanno consentito di testare efficacemente le celle di elettrolisi in condizioni di lavoro rilevanti, sia in test di lunga durata, sia nella prospettiva di integrazione con impianti reali.

Per quanto riguarda le attività relative alla "elettrolisi in carbonati fusi ad alta temperatura", sono state portate avanti due campagne sperimentali, che si avvalgono dei risultati ottenuti nei primi due anni di attività, dove sono stati identificati i diversi parametri critici per l'utilizzo delle celle a carbonati fusi in modalità inversa. Sulla base di tali studi, in una prima campagna sono state ottimizzate le condizioni operative, al fine di effettuare un nuovo test di lunga durata (1000 h) in condizioni rilevanti di esercizio. I test di lunga durata in modalità elettrolisi, relativamente ai quali la letteratura è estremamente carente (se non quasi assente), sono di fondamentale importanza, perché permettono di validare sperimentalmente l'effettiva performance degli elettrolizzatori e del processo di produzione di idrogeno. Inoltre, lo studio dei meccanismi di degrado nel tempo consente di comprendere quali sono le principali criticità, permettendo in un futuro di predisporre opportune contromisure.

L'idea della seconda campagna sperimentale nasce dall'interesse di avere degli studi applicativi, ovvero studi che analizzino l'integrazione della tecnologia all'interno di applicazioni reali, in settori strategici. Ad oggi, ci sono diversi lavori che analizzano l'integrazione della tecnologia a carbonati fusi in modalità Fuel Cell (MCFC) a livello di sistema, come l'integrazione in impianti di biomasse o di turbine a gas [1,2] e come abbattitori di CO₂ proveniente da processi di combustione [3,4], ma anche in combinazione con altri processi di cattura della CO₂ come il *Calcium Looping* [5,6]. Invece, sono ancora pochi gli studi che analizzano l'integrazione della tecnologia dei carbonati fusi in modalità elettrolisi per supportare la decarbonizzazione di quei settori "hard to abate", come la raffinazione del petrolio. Tale settore utilizza l'idrogeno come materia prima in diversi processi di lavorazione, generalmente producendolo in loco, tramite un processo di reforming del gas naturale. Al fine di analizzare l'integrazione della tecnologia MCC operante in modalità elettrolisi in un impianto di *Steam Methane Reforming* all'interno di una raffineria, è stata ideata la seconda campagna sperimentale che utilizza condizioni di composizione reali in uscita dall'impianto di reforming per valutare le performance sperimentali di celle da 3 cm² di area attiva. I risultati sperimentali ottenuti da questa seconda campagna sono stati utilizzati per mettere a punto un modello prestazionale ad hoc volto a valutare la fattibilità dell'integrazione della tecnologia MCEC in un processo industriale quale quello di una raffineria. In questo report viene riportata la parte sperimentale dello studio, mentre per la parte simulativa si rimanda all'articolo pubblicato da Monforti Ferrario et al. [7]. I risultati sperimentali ottenuti da queste campagne sperimentali sono essenziali non solo per validare sperimentalmente le performance di celle a carbonati fusi operanti in modalità elettrolisi, confrontando i risultati ottenuti con quelli riportati in bibliografia, ma anche per lo studio dell'integrazione della tecnologia in contesti industriali rilevanti.

Per quanto riguarda le attività relative alla "elettrolisi in carbonati fusi a bassa temperatura", a causa di problemi di corrosione dei materiali, la cui soluzione si è rivelata più complessa del previsto, si è ritenuto di non adottare la classica struttura delle celle a combustibile (cella planare a strati sottili con assemblato membrana/elettrodi) per realizzare il prototipo di cella elettrolitica. Piuttosto, al fine di raccogliere dati utili a studiare sia il processo, che aspetti legati alla corrosione, è stata realizzata una cella caratterizzata da classico design a vasca compartimentata, nella quale, all'interno dei sali fusi, sono immersi gli elettrodi e, parzialmente, una lamina metallica utilizzata come separatore. Di conseguenza, anche la potenza della cella sviluppata, pari a 2 W, è inferiore a quanto previsto in fase di progetto.

Elettrodi, contenitore e separatore metallico sono stati realizzati in materiale sufficientemente resistente alla corrosione da carbonati fusi. In particolare, tenendo conto dei risultati ottenuti nella LA 3.45, sono stati

utilizzati elettrodi in spugna metallica di Nickel per il catodo e di lega Inconel 625 per l'anodo. Si è comunque reso necessario adottare delle misure di protezione per limitare la corrosione anodica dell'Inconel 625, materiale non totalmente stabile nei carbonati fusi specialmente in condizioni di polarizzazione anodica spinta. La protezione del materiale si è ottenuta utilizzando un anodo sovradimensionato rispetto al catodo al fine di ridurre significativamente la densità di corrente che fluisce attraverso l'anodo e, di conseguenza, la sua corrosione. Il contenitore è stato invece realizzato in titanio, che, in accordo con i risultati della LA 3.45 ha mostrato avere un'ottima stabilità chimica in carbonati fusi intorno ai 500°C. Infine, il separatore metallico è stato realizzato in lega intermetallica ferro-alluminio, notoriamente di buona resistenza alla corrosione da carbonati fusi.

Con la cella prototipale realizzata, è stata condotta una campagna di prove sperimentali nell'intervallo di temperature fra 480 e 550°C, per verificare la possibilità di produrre idrogeno puro da elettrolisi del vapore in elettrolita di carbonato fuso. I risultati ottenuti hanno indicato che è possibile produrre idrogeno puro operando limitatamente a potenziali compresi fra 1.1 e 1.4 V, in quanto a potenziali superiori si innescano reazioni aggiuntive di co-elettrolisi della CO₂, con conseguente formazione di syngas piuttosto che di idrogeno puro. L'efficienza di corrente (Faradaica) misurata al potenziale termoneutro (1.3 V), ovvero nella zona di sola elettrolisi del vapore, è risultata essere dell'86 % a 500 °C. Si ritiene che questo dato, oltre ad essere affetto da inevitabili errori di misura, sia influenzato anche da possibili reazioni di corrosione anodica e da processi di ricombinazione di H₂ e O₂, che, allo stato attuale di sviluppo del prototipo, non si possono escludere, dato che i due compartimenti di cella non sono perfettamente separati.

1 Introduzione

La presente LA si sviluppa a partire dai risultati ottenuti nelle LA 3.41 e 3.45 relativamente ai due approcci considerati per il processo di produzione di idrogeno mediante elettrolisi del vapore in carbonati fusi con lo scopo finale di testare le MCFC in modalità inversa operanti in condizioni rilevanti di esercizio.

1.1 Elettrolisi ad alta temperatura

Nel testo definitivo del Piano Nazionale Integrato per l'Energia e il Clima (PNIEC) pubblicato nel Dicembre 2019 [8] è chiara l'intenzione di concorrere ad un'ampia trasformazione dell'economia, nella quale la decarbonizzazione, l'economia circolare, l'efficienza e l'uso razionale ed equo delle risorse naturali rappresentano insieme obiettivi e strumenti per un'economia più rispettosa delle persone e dell'ambiente.

In questo ambito è stata colta l'opportunità di definire una strategia a lungo termine, che indichi le misure e gli obiettivi per perseguire le finalità individuate nel settore delle tecnologie energetiche, considerando il 2030 come una tappa intermedia verso una decarbonizzazione profonda del settore energetico che è prevista invece entro il 2050, integrando la variabile ambiente nelle altre politiche pubbliche.

L'obiettivo è quello di creare le condizioni di sistema affinché la partecipazione dell'industria e dei centri di ricerca pubblici e privati italiani ai futuri programmi di ricerca, previsti sia dal SET Plan/ Horizon Europe che da Mission Innovation, sia più ampia e meno frammentata, proponendosi efficacemente per un ruolo più incisivo che raccolga maggiori successi di quanto non sia avvenuto in passato.

Il PNIEC è uno dei pilastri del percorso di decarbonizzazione dell'Italia, il cui obiettivo è sviluppare una strategia ambientale fino al 2030 coerente con il precedente obiettivo dell'UE di riduzione di CO₂ del 40% entro il 2030; una versione aggiornata del PNIEC verrà rilasciata durante il 2022, tenendo in considerazione il contributo di queste linee guida in funzione degli obiettivi della Strategia a Lungo Termine. [9]

Il PNIEC delinea inoltre il ruolo dell'idrogeno nel raggiungimento dei suddetti obiettivi, e identifica il potenziale impiego dell'idrogeno in diversi settori energetici: il settore dei trasporti, ad esempio, con camion e treni a celle a combustibile e la gestione dell'*overgeneration* elettrica, con applicazioni di stoccaggio basate sull'idrogeno.

Appare, dunque, chiaro che nel panorama energetico nazionale sia da ritenere interessante stimolare la ricerca verso i potenziali benefici dell'integrazione dei sistemi elettrici e gas tramite le tecnologie power-to-gas (PtG).

Il PtG sfrutta la conversione da energia elettrica in energia chimica sotto forma di idrogeno gassoso prodotto da un elettrolizzatore (nella variante P2H - *Power to Hydrogen*), oppure, in una seconda opzione nota come PtM (*Power to Methane*), sotto forma di metano sintetico.

Sulla scia del crescente impegno nel settore idrogeno determinato dalle strategie Europee e nazionali, è sempre più diffuso l'interesse per le applicazioni degli impianti *Power-to-Hydrogen* (P2H), nei quali l'energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili viene impiegata per la produzione di idrogeno tramite elettrolisi. Gli elementi primari della tecnologia (Figura 1) sono l'impianto di generazione elettrica da fonte rinnovabile (es. eolico, solare, da biomasse, ecc...) e il sistema di elettrolisi per la produzione di idrogeno a partire da elettricità e acqua, a cui si aggiungono, a seconda delle applicazioni, eventuali unità di compressione e di accumulo.

L'energia elettrica utilizzata per la scissione dell'acqua, può provenire da un collegamento dedicato con un impianto a rinnovabili o più in generale dalla rete elettrica, con scambio virtuale con fonti rinnovabili e con l'eventuale svolgimento di servizi ancillari di supporto alla regolazione della rete, grazie alla possibilità di operare come carico controllabile.

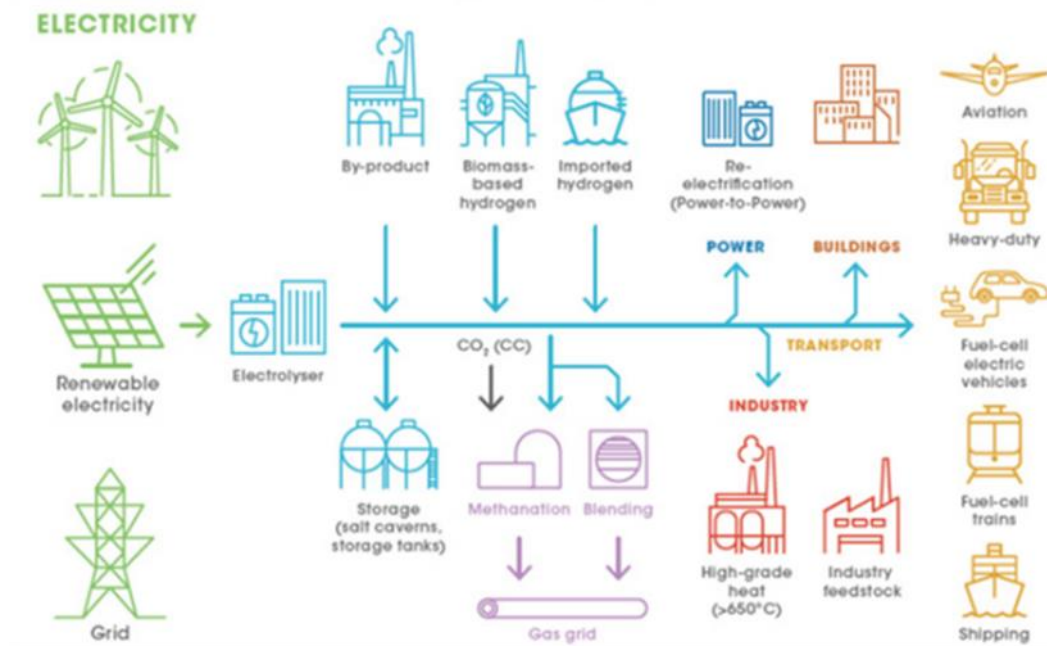


Figure 1 Schema della filiera tecnologica del PtG e le applicazioni finali dell'idrogeno [8]

L'idrogeno rinnovabile, così prodotto, rappresenta un vettore energetico privo di carbonio ed altamente flessibile, che può essere accumulato in varie forme e destinato – sfruttando il disaccoppiamento temporale tra produzione e utilizzo – ad applicazioni potenzialmente molto variegata quali il settore dei trasporti o dell'industria, della *power generation* (con generatori elettrici o cogeneratori convenzionali o a *fuel cell*) o degli usi residenziali termici ed elettrici; sia in forma pura sia tramite miscelazione con il gas naturale, oppure previa trasformazione in altri “*e-fuels*” (ad es. tramite metanazione o conversione in combustibili liquidi, con riutilizzo di CO₂ proveniente da altre fonti, secondo schemi anche denominati “*power-to-X*”). La tecnologia P2H consente infatti di accoppiare in modo flessibile ambiti di produzione ed impiego dell'energia tra loro molti diversi (“*sector coupling*”), riversando il potenziale di decarbonizzazione dell'energia elettrica rinnovabile in vari settori altrimenti non facilmente raggiungibili.

L'idrogeno può supportare la decarbonizzazione dei settori “*hard to abate*” caratterizzati da un'alta intensità energetica e dalla mancanza di soluzioni scalabili di elettrificazione. Due di questi sono i settori di chimica e raffinazione di petrolio, in cui l'idrogeno è già impiegato come materia prima sia nella produzione di prodotti chimici di base come l'ammoniaca e il metanolo sia in una serie di processi di raffinazione.

L'idrogeno è principalmente prodotto in loco nella sua forma “grigia”, cioè dal gas naturale usando *Steam Methane Reformers* – SMRs. Questo processo non è a emissioni zero, le sue emissioni per kg di idrogeno grigio prodotto vanno dai 7 ai 9 kg CO₂ / kg H₂: per decarbonizzarlo, un progressivo passaggio all'idrogeno a basse emissioni di carbonio costituirebbe una valida alternativa. La produzione attuale si attesta intorno a 0,5 Mton H₂ / anno, pertanto il settore è uno dei più promettenti in cui iniziare a usare l'idrogeno low carbon e sviluppare il mercato. [9]

Negli ultimi anni in Europa sono stati avviati diversi progetti per sperimentare l'idrogeno *low carbon* nelle raffinerie e negli impianti chimici, con un forte impulso guidato principalmente dalla volontà di contribuire agli obiettivi nazionali per l'ambiente e ai relativi finanziamenti messi a disposizione a livello europeo e nazionale.

La portata dei progetti è ancora piccola se confrontata all'ammontare totale di idrogeno necessario per uno stabilimento medio, ma si prevede che molti di questi progetti saranno totalmente operativi nei prossimi anni. Un progetto europeo attivo sull'argomento è il progetto REFHYNE (*Clean Refinery Hydrogen for Europe*), il quale prevede la produzione tramite un elettrolizzatore PEM da 10 MW di 1300 t di H₂ all'anno.

In questo progetto, di durata 5 anni (2018-2022), l'idrogeno decarbonizzato verrà utilizzato nei processi del ciclo produttivo di una grande raffineria in Renania (Germania), gestita da Shell Deutschland Oils. Attualmente è stato finanziato anche un follow-up di questo progetto, chiamato REPHYNE II, che prevede l'installazione di un impianto da 100 MW PEM per la produzione di idrogeno verde. L'impianto che sarà operativo per il 2024, rappresenta ad oggi il più grande impianto per la produzione di H₂ verde in Europa.

Nonostante gli sforzi nazionali e internazionali verso la produzione di H₂ verde, ad oggi, come riportato in Figura 2 (a) solamente il 4% dell'idrogeno viene prodotto tramite elettrolisi utilizzando elettrolizzatori alcalini e PEM ed il motivo è dovuto agli elevati costi di investimento e di esercizio (ci vogliono 5kWh per produrre 1 m³ di idrogeno a pressione ambiente) degli elettrolizzatori in commercio. Inoltre la produzione di Idrogeno verde tramite elettrolisi richiede che le fonti energetiche utilizzate siano rinnovabili e questo rappresenta un altro elemento che incrementa notevolmente il costo di produzione di H₂ tramite queste tecnologie.

Attualmente la maggior parte dell'idrogeno viene prodotto a partire da combustibili fossili, in particolare tramite lo steam-reforming del gas naturale. Benché questo processo produca il cosiddetto "idrogeno grigio", ovvero la produzione accoppiata di H₂ e CO₂, è dal punto di vista economico il più vantaggioso, sia perché la tecnologia su cui si basa è matura e consolidata nei paesi industrializzati, sia perché il gas naturale ha un basso costo e quindi permette di produrre idrogeno a costi più bassi rispetto agli elettrolizzatori.

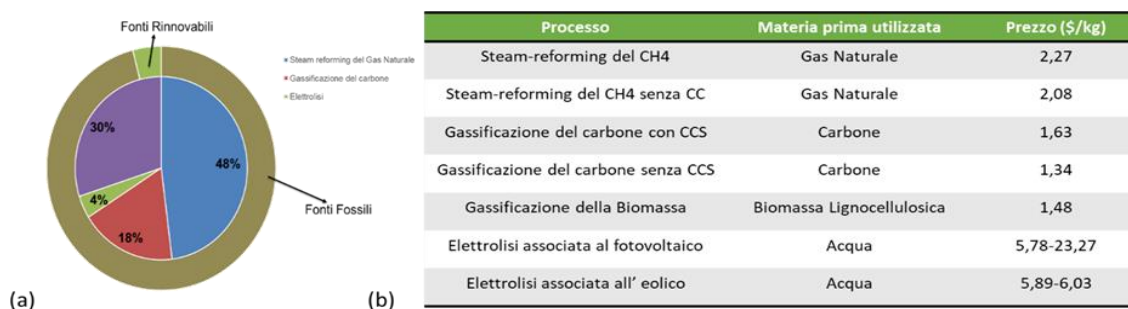


Figure 2 Produzione di Idrogeno: In (a) un diagramma a torta delle tecnologie utilizzate per la produzione di idrogeno e in (b) la tabella dei costi di produzione dell'idrogeno a seconda dei processi produttivi scelti.

Come si può vedere nella tabella riportata nella Figura 2 (b), il costo di produzione dell'idrogeno da elettrolisi rinnovabile è mediamente 3 volte di più rispetto a quello prodotto da fonti fossili.

Secondo un rapporto pubblicato nel 2020 dall'IRENA (Agenzia Internazionale delle energie rinnovabili) [10] l'idrogeno prodotto con elettricità da fonti rinnovabili (solare ed eolico), benché oggi non sia competitivo con le altre tecnologie basate su combustibili fossili potrebbe diventarlo entro il 2030.

A rendere possibile questo allineamento dei costi di produzione dovrebbero essere il calo dei costi dell'energia fotovoltaica ed eolica, necessarie per alimentare in maniera rinnovabile i processi produttivi dell'idrogeno, e le migliori prestazioni ed economie di scala per gli elettrolizzatori.

Per raggiungere questi risultati ed ovviare ai limiti tecnico-economici presenti nell'elettrolisi dell'acqua a temperatura ambiente, la ricerca si è spinta, specialmente nell'ultimo decennio, nell'investigare i fenomeni legati all'elettrolisi ad alta temperatura del vapore. Questo processo infatti permette di scindere la molecola d'acqua utilizzando un minore quantitativo di energia elettrica, che viene ad essere compensata con calore sviluppato durante il processo.

La tecnologia attualmente più diffusa per la produzione di idrogeno ad alta temperatura è quella degli elettrolizzatori ad ossidi solidi (SOEC) che sono intrinsecamente più efficienti dal punto di vista elettrico grazie al fatto che funzionano a temperature elevate (700-900 ° C).

Utilizzando gli elettrolizzatori SOEC i costi energetici di conversione dell'elettricità si abbassano sensibilmente (3.5 kWh per produrre 1 m³ di idrogeno a pressione atmosferica). Fornendo inoltre calore dall'esterno (calore industriale di scarto o di origine rinnovabile) per produrre il vapore necessario agli elettrolizzatori è possibile diminuire ulteriormente i costi energetici per la produzione di idrogeno. Ci sono tuttavia delle sfide tecnologiche che gli elettrolizzatori SOEC devono ancora superare per poter ambire a diventare prodotti commerciali al pari degli elettrolizzatori a bassa temperatura.

L'elettrolisi ad alta temperatura tuttavia non è ad esclusivo appannaggio degli elettrolizzatori ad ossidi solidi. Le celle a carbonati fusi (MCFC), infatti, essendo celle a combustibile ad alta temperatura, hanno la possibilità di operare in modalità reversibile, esattamente come le SOFC, parleremo in questo caso di celle elettrolitiche a carbonati fusi (MCEC). A differenza di altre tecnologie elettrochimiche, le *Molten Carbonate Cells* (MCC) hanno una capacità operativa unica come CCS (*Carbon Capture and Storage*) per la cattura e lo stoccaggio della CO₂. Infatti, le reazioni elettrochimiche, descritte nel paragrafo successivo, che avvengono all'interno dell'MCFC (ma anche nell'MCEC) comportano la migrazione di ioni CO₂³⁻ e la concentrazione della CO₂ da un elettrodo all'altro.

Negli ultimi anni lo sviluppo di processi di elettrolisi/co-elettrolisi in carbonati fusi sta riscuotendo un interesse sempre crescente in campo energetico/ambientale per la produzione di idrogeno, combustibili gassosi e cattura/conversione della CO₂ con elettricità di origine rinnovabile. Questo rende la tecnologia a carbonati fusi particolarmente appetibile sia per decarbonizzazione settori come la raffinazione e il settore chimico che in vista di una produzione distribuita di idrogeno, agendo contestualmente da "bilanciatore" della rete elettrica nella prospettiva di una maggiore penetrazione delle FER non programmabili.

1.1.1 Celle elettrolitiche a carbonati fusi (MCEC): principi di funzionamento

Al fine di una migliore comprensione del lavoro svolto, si ritiene utile riassumere in breve alcuni aspetti relativi che sia al funzionamento che allo stato dell'arte delle celle elettrolitiche a carbonati fusi.

Le MCEC si basano sulla tecnologia già conosciuta e commercializzata delle MCFC, per le quali unità fino a 3,7 MW sono attualmente vendute sul mercato mondiale e diverse centrali elettriche da 10-60 MW sono già state installate in tutto il mondo.

I materiali utilizzati sono principalmente Nichel (Ni) all'anodo, e Ossido di Nichel (NiO) per il catodo, mentre l'elettrolita è costituito da una miscela eutettica di Litio e Potassio Carbonato, (Li / K)₂CO₃ o carbonato di litio e sodio, (Li / Na)₂CO₃. L'elettrolita è normalmente trattenuto in una matrice porosa di Litio alluminato in fase gamma (γ-LiAlO₂), che ha inoltre la funzione di separare la porzione dove sono contenuti i gas ossidanti da quella dove è contenuto il combustibile. Alle temperature di esercizio che corrispondono a 650°C, la miscela di sale carbonato è liquida e ha un'alta conducibilità che permette la migrazione degli ioni tra i due elettrodi, rendendo così possibili le reazioni di ossidoriduzione che generano come prodotto l'energia elettrica nella modalità MCFC e l'idrogeno nella modalità MCEC.

La principale differenza tra le MCFC e MCEC è nella direzione della reazione di ossidoriduzione, in quanto il principio di funzionamento di un elettrolizzatore è l'inverso di una cella a combustibile. Nella Figura 3, sono schematizzate le reazioni che si verificano all'interno di una MCEC (a) e di un MCFC (b).

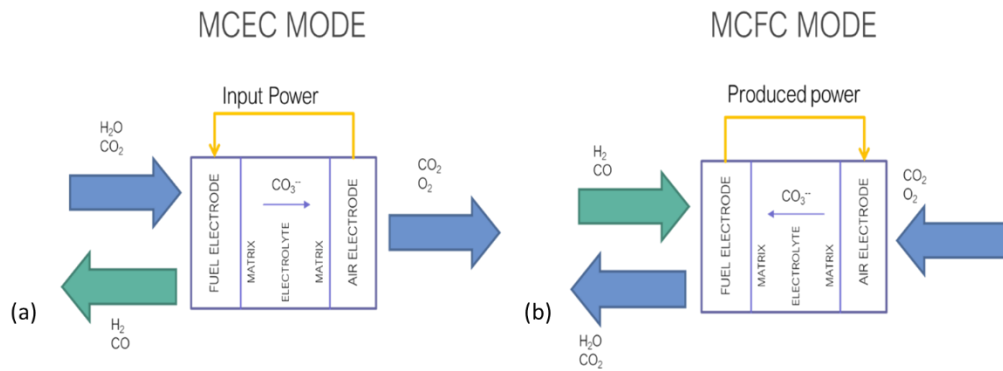


Figura 3 Schema delle due possibili modalità di operazione delle Celle a Carbonati Fusi: in (a) le operazioni che avvengono in una MCEC e in (b) quelle che avvengono in MCFC.

Quando si utilizzano le celle a carbonati fusi in modalità elettrolitica, al catodo, dove avviene la produzione di idrogeno e che da ora in poi chiameremo dunque fuel electrode (Fe), vengono mandati vapore e anidride carbonica. La reazione di elettrolisi dell'acqua è dunque la seguente:

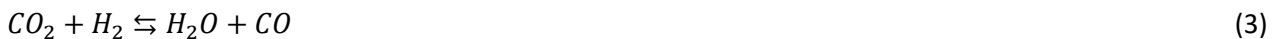


Dalla reazione riportata nell' Eq. [1] si evince immediatamente come il ruolo dell'anidride carbonica sia cruciale essendo a tutti gli effetti un reagente, permettendo la produzione degli ioni di carbonato, rendendo, quindi, possibile l'elettrolisi del vapore.

Benché quella riportata nell' Eq.1 sia la principale reazione che avviene al *fuel electrode*, vi è la possibilità che l'anidride carbonica reagisca elettrochimicamente per produrre monossido di carbonio attraverso la seguente reazione:



Inoltre nelle condizioni di elettrolisi, vi è un'altra reazione chimica che può avvenire al *fuel electrode*, ovvero la reazione di *Reverse Water Gas-Shift* (RWGS) che porta alla formazione di acqua e monossido di carbonio.



La produzione chimica di monossido di carbonio (Eq.3) rispetto alla produzione elettrochimica (Eq.2) risulta più favorita, sia per le temperature di operazione che per la presenza di Nichel come catalizzatore. Essendo una reazione catalitica, va tenuto presente che la RWGS ha luogo principalmente all' interno dell'elettrodo catodico di Nichel, dove si forma l'idrogeno, e un fattore decisivo è il tempo di residenza dei gas all' interno della sua struttura porosa nel determinare l'efficienza del processo di elettrolisi del vapore ovvero va ad incidere sulla quantità di idrogeno perso a causa della RWGS. Per quanto riguarda la temperatura, la Figura 4 mostra chiaramente che la costante di equilibrio della RWGS diminuisce fortemente con la temperatura. A 500°C, il valore della costante è 0.2, che è circa due volte e mezzo inferiore del valore di 0.5, a 650°C indicando che la reazione si sposta a sinistra ovvero la formazione di CO si riduce sensibilmente con il diminuire della temperatura.

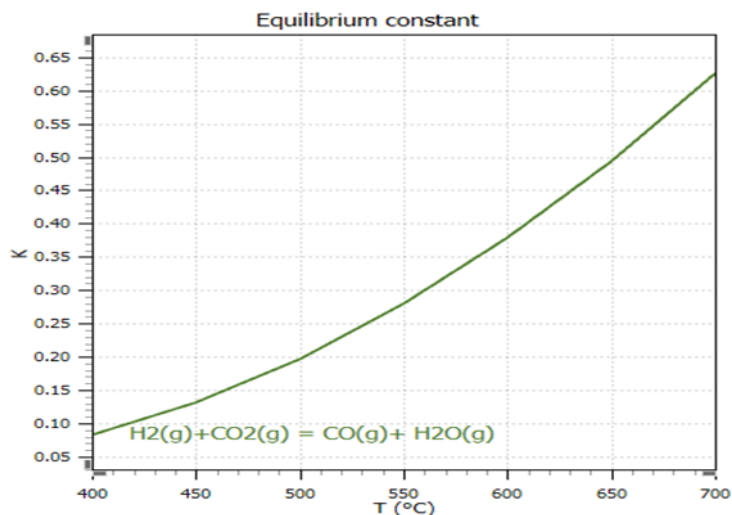


Figure 4 Costante di equilibrio della reazione di Reverse Gas Shift in funzione della temperatura.

Gli ioni carbonato formatasi nell' Eq.1 vengono condotti attraverso l'elettrolita per ossidarsi sulla superficie anodica, producendo anidride carbonica e ossigeno (per questo motivo l'anodo verrà menzionato da ora in avanti come *oxygen electrode* (Oe) seguendo la reazione:



Sebbene nell'*oxygen electrode* non sarebbe strettamente necessario inviare un flusso di gas dall'esterno, in quanto l'unico reagente necessario alla reazione sono gli ioni carbonato, un piccolo flusso di gas viene sempre inviato, generalmente aria miscelata con una piccola quantità di anidride carbonica, per poter rimuovere i gas che si formano ed evitare la degradazione dell'elettrodo.

1.1.2 Stato dell'arte

Negli ultimi anni lo sviluppo di processi di elettrolisi, per la produzione di idrogeno, e della co-elettrolisi, ovvero la produzione di una miscela di idrogeno e monossido di carbonio, -il cosiddetto *syngas*, in carbonati fusi sta riscuotendo un interesse sempre crescente in campo energetico/ambientale per la produzione di idrogeno, combustibili gassosi e cattura/conversione della CO₂ con elettricità di origine rinnovabile. Con riferimento alla recente letteratura, le più importanti linee di ricerca sull'elettrolisi a carbonati fusi sono state riassunte nella Figura 5.

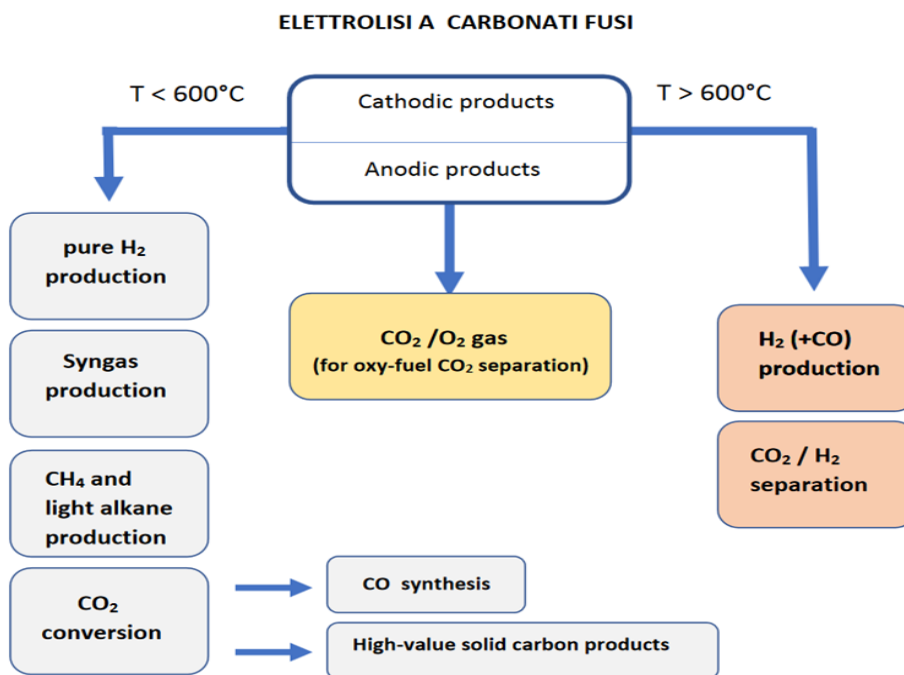


Figura 5 Linee di ricerca sull' elettrolisi a carbonati fusi

Come mostrato in Figura 5 le linee di attività di ricerca sono state suddivise in due filoni a seconda della temperatura. I processi di elettrolisi a $T > 600^{\circ}\text{C}$ si basano su una tecnologia commercialmente matura come quella delle celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC), che vanta impianti multi-MW installati nel mondo (unico caso tra le fuel cell) e un background in termini di know-how molto importante. Tuttavia, solamente nell'ultimo decennio si è iniziato a studiare il comportamento delle MCFC operanti in modalità elettrolitica MCEC (Molten Carbonate Electrolysis Cell) per la generazione di idrogeno e/o syngas. Il motivo di questo interesse è dovuto al fatto che le celle a carbonati fusi possono essere operate in modalità reversibile (alternando cioè produzione di elettricità e produzione di idrogeno) senza andare a modificare in maniera sostanziale l'hardware dell'intero sistema, traducendosi dunque in una semplificazione impiantistica notevole per future applicazioni industriali.

L'integrazione della tecnologia a carbonati fusi operante in modalità inversa in settori come quello della raffinazione del petrolio o dell'industria chimica potrebbe portare ad accelerazione del loro processo di decarbonizzazione. Ad oggi ci sono diversi studi che analizzano l'integrazione della tecnologia a carbonati fusi in modalità Fuel Cell (MCFC) a livello di sistema come integrazione in impianti di biomasse o di turbine a gas [4,5] e come abbattitori di CO_2 in cui i fumi vengono alimentati all'OE, e quindi separati all'uscita FE in diverse condizioni operative [6,7], ma anche in combinazione con altre tecnologie come il Calcium Looping [8,9]. Ma per ciò che concerne l'integrazione della tecnologia in modalità elettrolisi, la letteratura risulta ancora scarsa.

A causa della diminuzione di conducibilità dell'elettrolita, le MCEC sono poco indicate per operare a temperature al di sotto dei $600\text{-}610^{\circ}\text{C}$. Molte ricerche degli ultimi anni appaiono pertanto rivolte allo sviluppo di nuove tecnologie a carbonati fusi, indipendenti dalla architettura MCFC, più flessibili e versatili, con estese e svariate applicazioni energetiche.

I processi di elettrolisi a $T < 600^{\circ}\text{C}$ (elettrolisi non-MCEC) vengono studiati in diversi settori importanti, quali la generazione di idrogeno puro, syngas, metano e idrocarburi saturi leggeri, e la conversione della CO_2 in CO o in prodotti carboniosi solidi ad alto valore aggiunto (ad. es, nanotubi di carbonio, nano polveri ad altissima area superficiale).

Attualmente, la ricerca nel settore dell'elettrolisi in carbonati fusi non-MCEC si trova in generale ancora in uno stato di bassa maturità rispetto ai processi più tradizionali di elettrolisi, quali ad esempio quelli che

utilizzano i sistemi ad ossidi solidi (SOEC). La maggior parte degli studi sono, finora, stati dedicati ad approfondire aspetti di base e generali dei processi presi in esame, quali ad esempio l'ottimizzazione delle condizioni operative o della composizione elettrolitica ovvero lo sviluppo e la caratterizzazione di nuovi materiali funzionali (elettrodi anodici) e strutturali che garantiscano un'adeguata resistenza alla corrosione salina nella fascia di temperatura considerata (450-650°C). La progettazione di celle di elettrolisi efficienti, di lunga durata e le problematiche relative allo scale-up di cella sono argomenti di importanza essenziale per valutare la maturità tecnologica, sebbene ancora scarsamente trattati dalla letteratura.

Al fine di colmare questi gaps finora espressi e poter raggiungere un livello di maturità della tecnologia tale da potersi allineare alle altre tecnologie protagoniste della produzione idrogeno, un'analisi delle performance e dei principali meccanismi di degrado dei componenti critici di cella viene riportato qui di seguito.

1.1.3 Meccanismi di degrado di celle a carbonati fusi

Principali meccanismi di degrado a carico dell'elettrodo anodico: L'anodo sia per il suo potenziale più negativo sia per l'ambiente riducente dovuto ai gas che lo alimentano, non è il comparto maggiormente imputabile nei fenomeni di degrado delle celle a carbonati fusi. Tuttavia, un metallo come il nichel nel tempo, alle alte temperature di operazione potrebbe deformarsi. Questo fenomeno è chiamato scorrimento, dall'inglese *creep*. Per ovviare a questo fenomeno viene aggiunto al nichel una certa percentuale in peso di Cr o Al (dal 5 al 10 %). Queste leghe mostrano una migliore resistenza allo scorrimento, anche se va detto che nel caso della lega Nichel-Cromo, il cromo reagisce con il litio dell'elettrolita formando LiCrO_2 . Questo fenomeno consuma nel tempo l'elettrolita e causa un calo delle prestazioni nel tempo, mentre l'utilizzo della lega nichel-alluminio non crea perdita di elettrolita.

Principali meccanismi di degrado a carico dell'elettrodo catodico: Il principale problema a carico del catodo è la dissoluzione del catodo all'interno dell'elettrolita. Questo è un problema di primaria importanza, infatti lo ione nichel disciolto (Ni^{2+}), dopo aver saturato l'elettrolita in prossimità del catodo, migra verso l'anodo dove, incontrando un ambiente riducente (H_2), precipita come nichel metallico (Ni^0). Il processo, consente lo stabilirsi di un gradiente di concentrazione stazionario di Ni^{2+} , promuovendo la continua diffusione dello ione nichel dal catodo all'anodo e, quindi, la continua dissoluzione del catodo. Il nichel metallico, precipitando continuamente sull'anodo, forma dendriti che compromettono le prestazioni della cella. Inoltre, i dendriti, crescendo continuamente, possono raggiungere il catodo e cortocircuitare la cella. Per minimizzare la dissoluzione del catodo si può agire sull'elettrolita, sul catodo o sulle condizioni operative. La solubilità del catodo dipende dall'acidità e, quindi, dalla composizione dei carbonati nell'elettrolita. Utilizzando un elettrolita composto da una miscela di K_2CO_3 e Li_2CO_3 si può ottenere un valore di acidità che minimizza la dissoluzione di NiO, ma non la elimina completamente. Inoltre un altro fattore su cui si può agire per ridurre questo fenomeno è la riduzione della pressione parziale dell'anidride carbonica, ma purtroppo basse pressioni parziali di CO_2 , anche se riducono sensibilmente la velocità di dissoluzione di NiO influenzano negativamente la cinetica catodica. L'utilizzo di una adeguata pressione parziale di CO_2 (0,15 – 0,20 atm) consente di minimizzare la dissoluzione di NiO senza compromettere le prestazioni della cella.

Un ultimo metodo per minimizzare la dissoluzione del catodo si basa l'utilizzo di catodi innovativi, come ad esempio miscele di NiO con altri ossidi, quali ossido di magnesio o ossidi di ferro che ostacolano la sua dissoluzione, oppure catodi costituiti da materiali alternativi quali LiFeO_2 o LiCoO_2 che non siano solubili nei carbonati fusi.

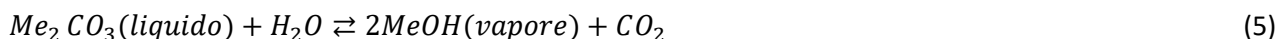
Principali meccanismi di degrado a carico dell'elettrolita: La composizione elettrolitica influenza la resistenza interna di cella, la cinetica catodica, la corrosione dei materiali metallici di cella, e il tasso di perdita degli elettroliti. Per questo la scelta dell'elettrolita e la sua gestione è di fondamentale importanza per le prestazioni di cella e per la loro durata di vita.

Come già detto nel paragrafo precedente la dissoluzione del NiO catodico dipende fortemente dalle proprietà acido/base dei carbonati dell'elettrolita e quindi la loro scelta e gestione è di fondamentale importanza per ridurre questo fenomeno.

Un altro problema a carico dell'elettrolita, che si presenta a densità di corrente elevate, è la segregazione dei cationi al confine con i due elettrodi. Infatti la diversa motilità dei cationi nelle miscele eutettiche Li/K porta ad una non uniformità di distribuzione all'interno dell'elettrolita la quale comporta un cambiamento delle proprietà fisiche del materiale. Inoltre il potassio tende a migrare a ridosso del lato catodico, ed il suo accumulo in quel punto provoca una maggiore dissoluzione del NiO.

Ma il principale problema a carico dell'elettrolita che comporta una riduzione delle prestazioni di cella rimane la sua perdita nel tempo. Questa può avvenire a causa di diversi fenomeni, di cui i più comuni sono la sua reazione con il materiale degli elettrodi, e la sua vaporizzazione. Il primo fenomeno oltre alla perdita dell'elettrolita può portare alla formazione di composti corrosivi con un'alta resistenza elettrica, che aumentano notevolmente la resistenza interna della cella.

Nella seconda modalità, la temperatura influisce fortemente sulla perdita di carbonato per evaporazione. Questo fenomeno è inevitabile e viene fortemente accelerato in presenza di ambienti gassosi umidi come quelli che sono naturalmente presenti in un processo di elettrolisi del vapore. La perdita di elettrolita per evaporazione avviene, infatti, principalmente attraverso la reazione del sale con vapore come segue:



dove Me=Li, Na o K. Trascurando il Li che è scarsamente volatile, la Figura 7 riporta gli equilibri vapore di idrossido- liquido di carbonato calcolati con il software HSC Chemistry 10 per il Na e K nell'intervallo di temperatura 450-700°C. Appare evidente che il carbonato di sodio è molto meno volatile del carbonato di potassio. Più importante ancora è il fatto che la volatilità dei carbonati alcalini in generale diminuisce significativamente al diminuire della temperatura per cui a 500°C la volatilità dell'elettrolita scende di 4-5 ordini di grandezza rispetto, per esempio, alle temperature tipiche in cui opera una cella a carbonati fusi ordinaria, ovvero a 650°C. Ciò indica che la perdita di elettrolita per evaporazione si riduce a valori trascurabili qualunque sia l'elemento alcalino presente se l'elettrolisi del vapore viene condotta a temperature intorno a 500°C.

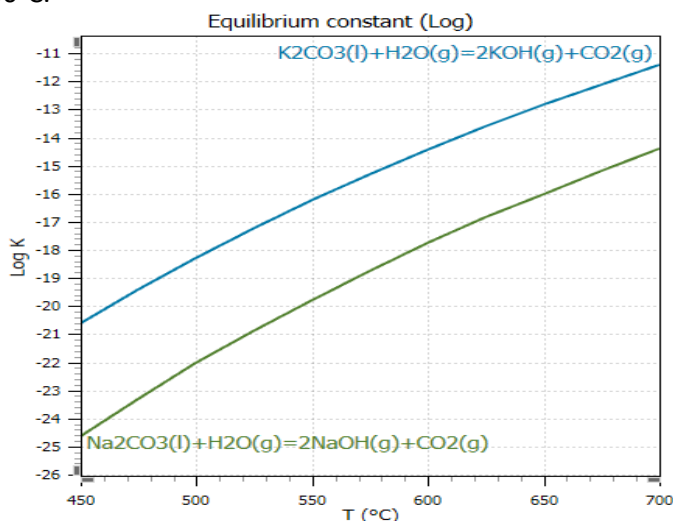


Figure 6 Volatilità del carbonato di sodio e di potassio per reazione con vapore e formazione di idrossido gassoso in funzione della temperatura.

Un meccanismo utilizzato per arginare questo fenomeno a temperature operative di utilizzo delle celle a carbonati fusi (650°C) e cercare di diminuire il degrado di cella è l'aumentare la pressione parziale della CO₂, cercando quindi di inibire la reazione che porta all'evaporazione dei carbonati.

1.1.4 Integrazione della Tecnologia MCC in un impianto di raffinazione del petrolio.

Nonostante in questo report sia riportata solo la parte sperimentale dello studio di integrazione di una MCEC all'interno di una raffineria di petrolio, riteniamo importante dare al lettore delle informazioni riguardanti l'impianto oggetto di studio, poiché è indispensabile per poter capire e apprezzare le scelte sperimentali portate avanti in questo terzo anno.

La raffineria di petrolio analizzata in questo studio è localizzata nel centro Italia, ed è stata già utilizzata per studi di integrazione con la tecnologia MCC, come riportato in bibliografia [11]. La capacità della raffineria è di circa 3,9 Mt di greggio l'anno, per la principale produzione di propano, benzina, cherosene e diesel. Tale raffineria utilizza Idrogeno in diverse fasi della raffinazione il quale viene prodotto tramite un'unità di *Steam Methane Reforming* a partire dal gas naturale.

Lo *Steam Reforming* si basa sulla reazione catalitica tra vapore e idrocarburi, principalmente metano, come è riportato nell'equazione 5, la quale porta alla formazione di H₂ e CO. Tale reazione è altamente endotermica ($\Delta H_r=206$ kJ/mol), richiede quindi una notevole quantità di calore per poter avvenire, infatti viene condotta a temperature elevate, intorno a 800-850°C.



Generalmente in seguito allo *Steam reforming* il CO che viene prodotto reagisce con il vapore acqueo in un reattore di *Water Gas Shift* (WGS), per produrre un'ulteriore quantità di H₂, come riportato nell'equazione 7. A differenza della prima equazione, la reazione di WGS è leggermente esotermica, e quindi cede calore, per questo motivo viene condotta a temperatura più bassa (200-300°C).



L'unità analizzata presenta una portata nominale di circa 10.000 Nm³/h di H₂, ottenuta tramite SMR utilizzando quasi 2.500 Nm³/h di gas naturale.

Nella Figura 7, è riportato lo schema di processo della produzione d'idrogeno nell'impianto studiato e nella Figura 8 è riportato lo stesso impianto con l'integrazione di una MCEC.

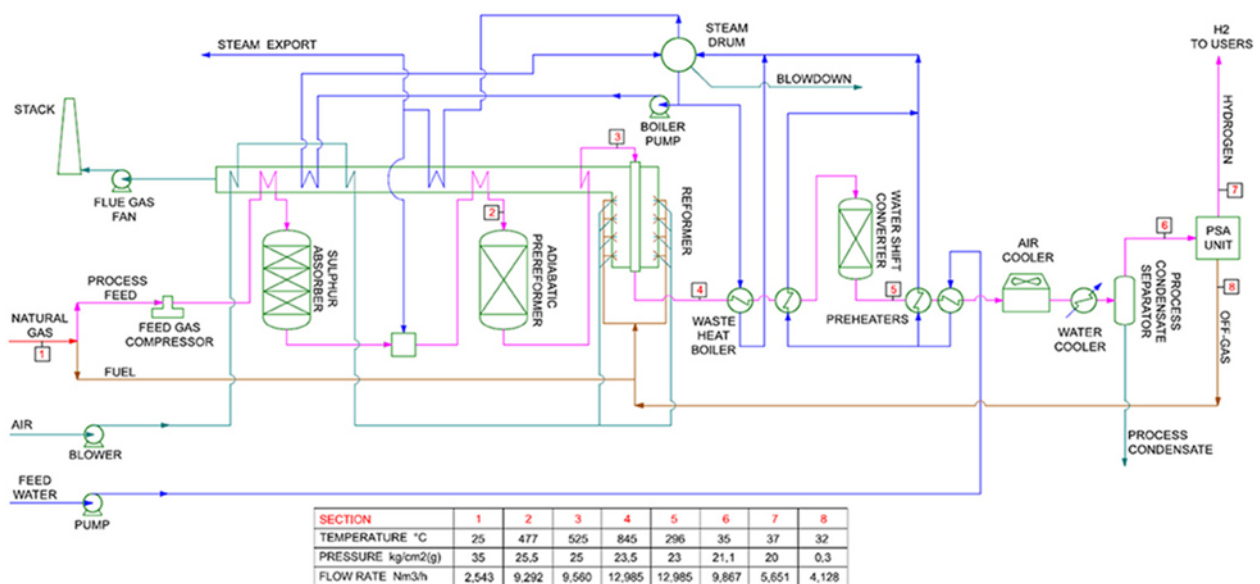


Figure 7 Schema di processo della produzione di Idrogeno tramite Steam Reforming del Metano all'interno dell'impianto di raffinazione studiato.

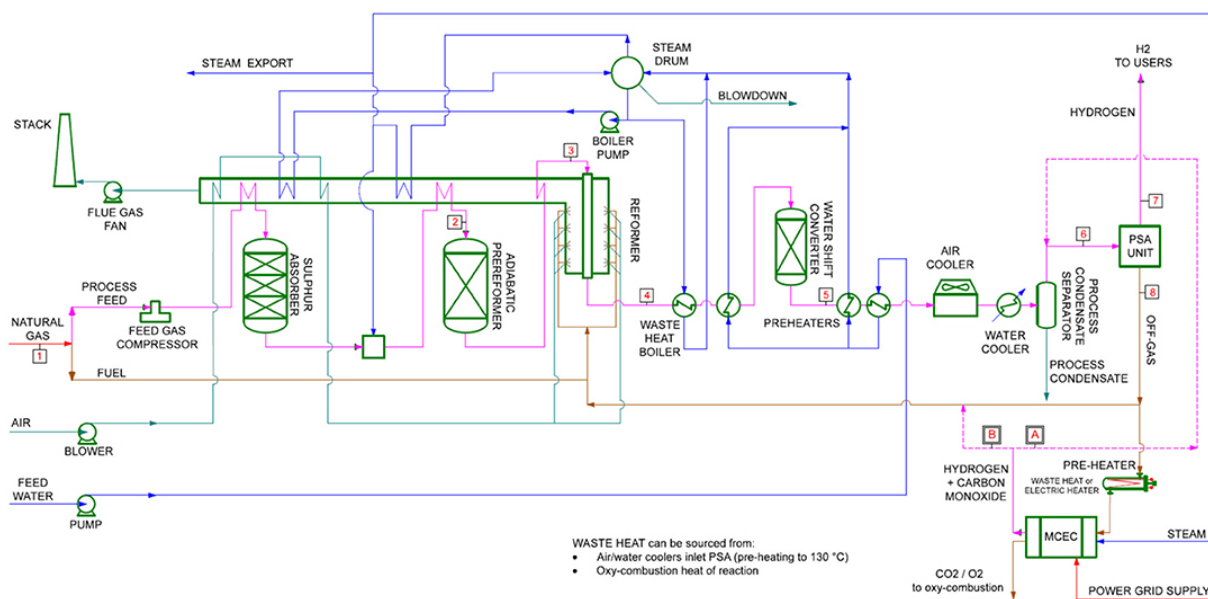


Figure 8 Schema di processo della produzione d'idrogeno per Steam reforming con l'integrazione della MCEC nell'impianto di raffinazione studiato.

La conversione del gas naturale in idrogeno, avviene tramite diverse fasi, la prima delle quali è la pulizia del metano di rete da composti solforati, i quali inquinano il catalizzatore di reforming. Per questo il gas viene fatto passare attraverso un reattore di *clean-up*, il quale contiene materiale adsorbente in grado di legare selettivamente i composti dello zolfo e rimuoverli dal flusso di gas. Tale flusso viene poi miscelato con il vapore e subisce il processo di *steam reforming*, che avviene in due fasi: prima in un Pre-reformer ($t=500-550\text{ }^{\circ}\text{C}$) e poi successivamente nel Reformer ($t=800-850\text{ }^{\circ}\text{C}$). Il gas in uscita, nella composizione riportata nell'equazione 6, viene raffreddato a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, ed inviato al reattore di WGS, per la conversione della CO in H_2 e CO_2 , in modo da aumentare la resa di H_2 nel gas.

Il flusso finale è composto principalmente da idrogeno, ma contiene anche CO_2 (circa il 17,5%), e in misura minore CH_4 e CO, i quali devono essere rimossi. A tal fine viene utilizzato un sistema di separazione fisico *Pressure Swing Absorber* (PSA). Tale sistema permette di avere un'efficienza di separazione volumetrica pari al 77% per l'idrogeno puro di grado 99,99 mol%, ottenendo $5.651\text{ Nm}^3/\text{h}$ di H_2 puro con una quantità trascurabile di CH_4 ($<0,01\%$ in moli). Mentre il Gas di scarico della PSA, che è una miscela ricca in CO_2 e H_2 , ed in minor concentrazione CH_4 e CO, viene inviato, nell'impianto tradizionale mostrato nella figura 7, alla camera di combustione del reformer per fornire il calore necessario a sostenere il processo di reforming.

Nell'integrazione con la MCEC, mostrata nella Figura 8, il gas di scarico in uscita dalla PSA, ricco di CO_2 , viene inviato al *fuel electrode*, e integrato con vapore, il quale viene prelevato dall'impianto stesso, al fine di arrivare ad un rapporto equimolare per la reazione di elettrolisi riportata nell'equazione 1. Il riscaldamento del gas di scarico alla temperatura di esercizio dell'MCEC ($650\text{ }^{\circ}\text{C}$) è ottenuto sfruttando le fonti di calore disponibili o tramite un riscaldatore elettrico dedicato. Mentre per l'*Oxygen Electrode* della cella a combustibile non vi è nessuna rigorosa indicazione di composizione. All'uscita di tale elettrodo, secondo l'equazione 4, si avrà una miscela di gas concentrata (66%/34% CO_2/O_2), la quale può essere inviata insieme ad un'esigua quantità di gas naturale in un reattore di ossicombustione, al fine di ottenere una maggiore concentrazione della CO_2 in uscita.

L'integrazione di MCEC in un impianto di SMR ha un duplice ruolo: (A) aumentare la resa in H_2 dell'intero sistema, producendo una quantità aggiuntiva di H_2 ottenuta dal ricircolo al PSA; (B) ridurre la portata del gas di scarico al combustore migliorando l'LHV poiché H_2 e CO sostituiscono la CO_2 . Come effetto collaterale, l'integrazione dell'unità MCEC può anche fornire ulteriori vantaggi come: (C) maggiore concentrazione della CO_2 all'uscita dell'OE dopo un'ulteriore separazione tramite ossicombustione; (D) migliore gestione termica dell'impianto.

1.2 Elettrolisi a bassa temperatura

Per quanto riguarda la produzione di idrogeno via elettrolisi del vapore in carbonati fusi “a bassa temperatura”, lo scopo principale del terzo anno di attività è stata la realizzazione prototipale di una cella elettrolitica (qualche Watt di potenza) ed il suo utilizzo in una campagna sperimentale dimostrativa. Con il termine “bassa temperatura” si intende l’utilizzo dei carbonati fusi per lo sviluppo di tecnologie elettrochimiche a temperature significativamente più basse (<600°C) di quelle tradizionalmente usate nella tecnologia delle celle a combustibile a carbonati fusi (620-650°C).

I materiali selezionati per la realizzazione di una cella resistente alla corrosione sono stati scelti sulla base dei risultati ottenuti nelle precedenti LA. In particolare, la cella è stata allestita in un contenitore di titanio utilizzando nickel e una superlega di nickel (Inconel 625) per il catodo e l’anodo, rispettivamente. Lo scopo principale della campagna sperimentale è stato quello di verificare le migliori condizioni operative per produrre idrogeno puro analizzando in particolare l’effetto della temperatura e del voltaggio di cella. Le stime di efficienza del processo sono state ottenute misurando l’idrogeno prodotto a 500°C a 1.3V (potenziale termoneutro). Gli studi effettuati hanno anche permesso di evidenziare la presenza di reazioni di co-elettrolisi (vapore + CO₂) nei carbonati fusi che iniziano a potenziali superiori a 1.4V.

Data la sua notevole importanza pratica [12], alcuni concetti di termodinamica utili a meglio comprendere il significato di potenziale termoneutro vengono qui di seguito descritti.

Nella sua forma più ovvia, la decomposizione o elettrolisi dell’acqua avviene facendo scorrere della corrente elettrica attraverso due elettrodi immersi in un elettrolita acquoso. La reazione di elettrolisi può essere descritta come segue:



L’ energia totale (elettrica + termica) necessaria per condurre l’elettrolisi è correlabile all’ entalpia di formazione (ΔH_f) come segue:

$$\Delta H_f = \Delta G_f + T\Delta S_f \quad (9)$$

dove ΔG_f è la frazione di energia elettrica e $T\Delta S_f$ è la frazione di energia termica da fornire alla reazione in quanto il processo di elettrolisi è endotermico ovvero una parte di energia deve essere assorbita prendendola dall’ ambiente circostante per bilanciare la frazione $T\Delta S_f$. Per fare in modo che la temperatura resti costante sarà necessario quindi fornire anche questa energia e il voltaggio corrispondente prende il nome di potenziale termoneutro (V_{tn}).

In particolare, il potenziale o voltaggio termoneutro è definibile come il minimo voltaggio necessario per far funzionare un elettrolizzatore a temperatura costante in condizioni adiabatiche ed è esprimibile come segue:

$$V_{tn} = \Delta H_f / nF \quad (10)$$

Dove F è la costante di Faraday e n il numero di elettroni coinvolti nella reazione. Così, ad esempio, osservando la Figura 9, si vede che il valore del potenziale termoneutro è pari a 1,48V a 50°C e scende a 1,276V a 500°C se si assume come reagente l’acqua in forma di vapore. Tuttavia, in uno scambiatore di calore se si considera anche l’energia necessaria da fornire per generare il vapore a 100°C partendo da acqua in fase liquida (calore latente di evaporazione) è da tener presente che il potenziale termoneutro rimane a circa 1,48V anche 500°C ovvero cambia molto poco con la temperatura. Da tutte queste considerazioni, si evince che il potenziale termoneutro è una grandezza termodinamica, strettamente dipendente dalle condizioni operative quali, principalmente, temperatura e pressione. Inoltre, il suo valore assoluto dipende anche dal fatto se si tiene conto o meno del calore latente di evaporazione dell’acqua nei calcoli.

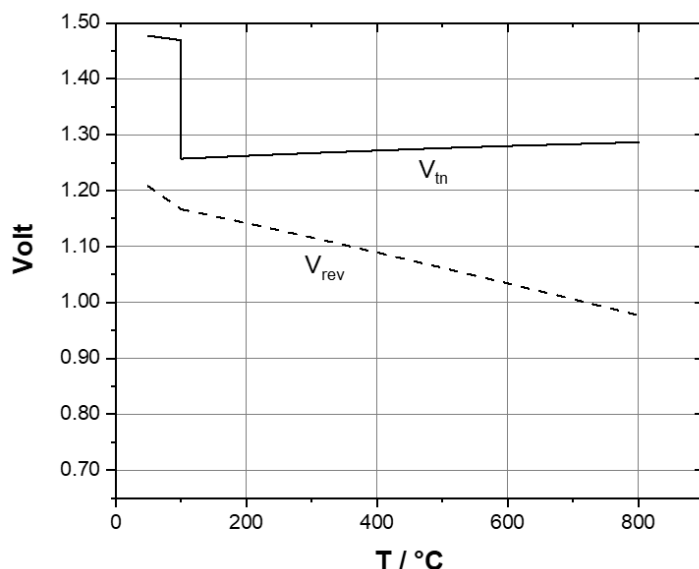


Figura 9 Andamento di V_{tn} e V_{rev} con la temperatura

Al contrario, se durante l'elettrolisi si fornisce solo la frazione strettamente necessaria di energia, ovvero solo la frazione elettrica (ΔG_f), la temperatura di cella ovviamente non si mantiene costante. La quantità minima di energia elettrica da fornire per dare inizio all'elettrolisi è correlata all'energia di Gibbs dalla seguente relazione:

$$V_{rev} = \Delta G_f / nF \quad (11)$$

dove ΔG_f è l'energia libera di Gibbs e gli altri simboli hanno lo stesso significato dato in precedenza. In condizioni standard, il valore V_{rev} è pari a 1,21V a 50°C e 1,06V a 500°C (vedi Figura 9). Ciò conferma la convenienza ad operare l'elettrolisi dell'acqua ad elevate temperature.

Oltre quelle dovute alla endotermicità della reazione, in un elettrolizzatore reale subentrano altre perdite energetiche correlate alla polarizzazione degli elettrodi e all'elettrolita che si comporta come un carico ohmico. Si definisce pertanto potenziale operativo (V_{op}) la somma:

$$V_{op} = V_{rev} + \eta_a + \eta_c + R_\Omega \quad (12)$$

dove η_a e η_c sono rispettivamente i potenziali di polarizzazione anodica e catodica, e R_Ω rappresenta la resistenza ohmica dell'elettrolita. L'efficienza elettrica di un elettrolizzatore (ϵ) viene normalmente definita come:

$$\epsilon = V_{tn} / V_{op} \quad (13)$$

Considerando che nei processi commerciali di elettrolisi utilizzati oggi dall'industria (processi a bassa temperatura, < 100°C), si opera tipicamente a potenziali 1.6-2.0 Volt, ovvero a potenziali superiori al potenziale termoneutro, le efficienze sono sempre inferiori a 1 attestandosi a valori compresi fra 0.9 e 0.75. Efficienze superiori a 1 sono possibili lavorando a potenziali inferiori al potenziale termoneutro. Ovviamente riducendo il potenziale operativo si riduce anche la corrente di elettrolisi, quindi il vantaggio pratico di operare in condizioni di massima efficienza va a scapito delle cinetiche di reazione. Tuttavia, nei sistemi di elettrolisi ad alta temperatura la corrente di elettrolisi si mantiene sufficientemente alta anche a potenziali prossimi a V_{tn} grazie ad una ridotta perdita di energia per polarizzazione elettrodica. Ad esempio, una cella di elettrolisi ad ossidi solidi può lavorare con correnti sufficientemente alte (1.0-1.5 A/cm²) a potenziali 1.3-1.4 Volt (700-800°C), traducendosi in efficienze comprese fra 1 e 0.9 (ponendo $V_{tn} = 1.29V$) [13].

Il significato di potenziale termoneutro può essere compreso anche con l'aiuto della seguente Figura 10, nella quale si riporta il calore assorbito o prodotto da una cella elettrochimica operante nelle due modalità di elettrolizzatore o di cella combustibile (processo inverso all'elettrolisi) in funzione del voltaggio applicato, dei contributi termici di reazione e infine del carico ohmico. Come si vede in figura, il processo in una cella a combustibile risulta essere sempre esotermico in quanto l'effetto Joule (carico ohmico) si somma alle reazioni elettrodiche, anch'esse esotermiche. Anche nell'elettrolisi abbiamo produzione di calore per effetto Joule. Tuttavia, le reazioni elettrodiche sono in questo caso endotermiche. Pertanto, esiste un valore di potenziale caratteristico (potenziale termoneutro) in coincidenza del quale il flusso netto di calore è pari a zero in quanto il calore esotermico prodotto dall'effetto Joule controbilancia esattamente il calore assorbito dalle reazioni elettrodiche.

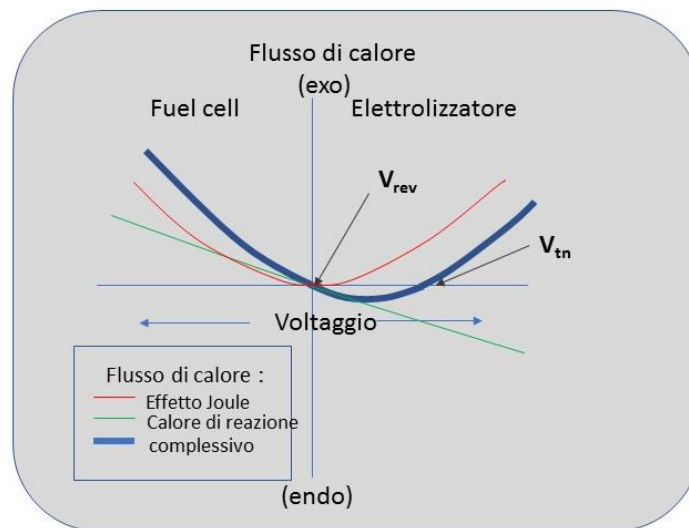


Figura 10 Andamento schematico del comportamento termico di una cella elettrochimica operante nelle due opposte modalità di cella a combustibile e di elettrolizzatore. In evidenza il significato del potenziale termoneutro (V_{tn}) in una cella di elettrolisi.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Per chiarezza di esposizione, la parte sperimentale delle due attività di elettrolisi ad alta temperatura (MCEC) e di elettrolisi a bassa temperatura viene descritta separatamente.

2.1 Parte Sperimentale: attività elettrolisi ad alta temperatura (MCEC)

Le attività sperimentali previste per la terza annualità sono state svolte utilizzando celle bottone di 3 cm² di superficie attiva testate nel banco prova mostrato nella Figura 11.

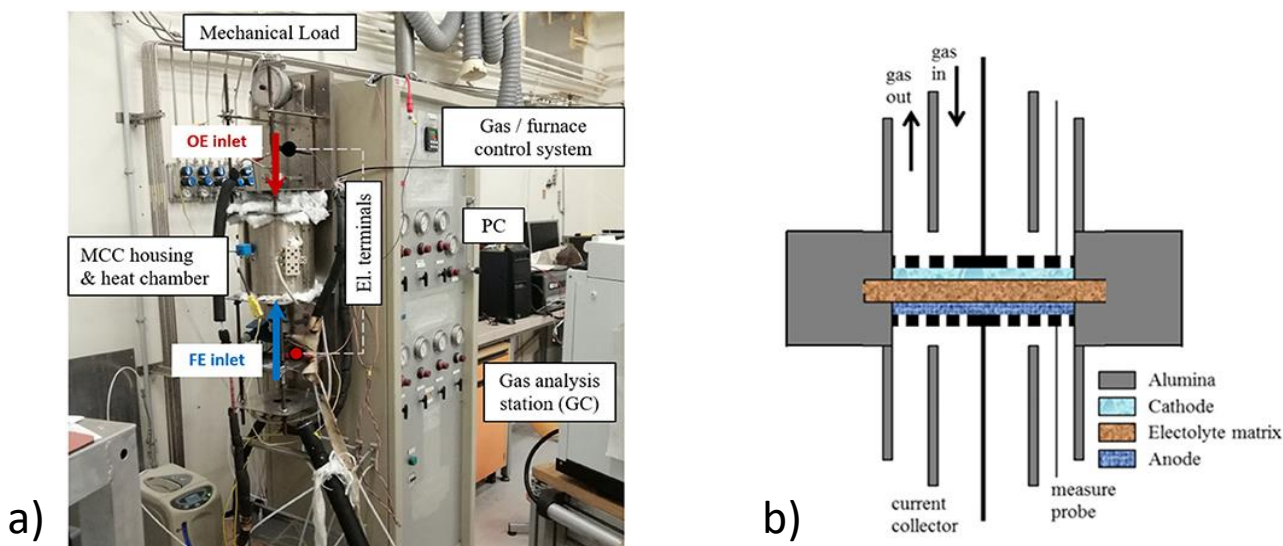


Figure 10 In a) immagine reale del banco prova per celle bottone utilizzato nella campagna sperimentale ed in b) immagine schematica del banco in configurazione aperta

La cella viene riposta all' interno di un housing ceramico e poi posizionato all' interno del forno tubolare, che La temperatura della cella viene mantenuta a 650°C durante tutta l'intera campagna sperimentale ed è poi monitorata utilizzando due termocoppie di tipo K, una situata all' interno del forno e una direttamente sulla cella in modo da verificare eventuali differenze di temperatura tra l'interno e l'esterno della cella.

Il banco è attrezzato con flussimetri Bronkhorst® (Serie EL-FLOW-Modello: F-201CV) che regolano le portate in ingresso alla cella per tutti i gas ad eccezione dell' acqua che viene alimentata utilizzando un flussimetro per liquidi (Modello L23) ed un sistema di evaporazione e miscelazione controllata (CEM), sempre dalla stessa ditta. L'idrogeno viene alimentato da un elettrolizzatore DBS NMH2 1.000 in loco.

Le linee di gas in ingresso ai due elettrodi sono riscaldate e la loro temperatura è monitorata tramite due termocoppie di tipo K, così da essere sicuri che l'acqua presente nelle linee rimanga allo stato gassoso evitando in questo modo condense che possono provocare misurazioni errate.

Un carico meccanico posizionato sopra la cella genera una pressione di 2.0 bar che la comprime assialmente. Questo è necessario per garantire un buon contatto tra i componenti della cella stessa e assicurare la tenuta dei gas alimentati ai compartimenti anodico e catodico. Tutti questi componenti e parametri sono controllati e monitorati da un software personalizzato *LabView*.

Per il monitoraggio delle performance elettrochimiche della cella invece sono stati utilizzati rispettivamente:

- Un alimentatore *BK Precision* (modello: BK9115) ed un carico elettronico *BK Precision* (modello: BK8601) in grado di imporre una corrente continua variabile per monitorare la risposta in voltaggio della cella ed ottenere curve di polarizzazione sia in modalità *fuel cell* che in modalità elettrolisi.
- La tensione dai due elettrodi è stata misurata utilizzando un multimetro ad alta precisione *Hewlett-Packard 3478A*.
- Un frequenzimetro *Solartron SI-1287* in grado di imporre al sistema cella un segnale sinusoidale di tensione con ampiezza 10mV e frequenza variabile nel range dai 100kHz ai 10mHz è stato utilizzato per ottenere spettri di impedenza elettrochimica (EIS) della cella.

L'analisi della composizione in uscita è stata effettuata utilizzando un gascromatografo *Clarus 680 GC-PerkinElmer*, (Figura 12) prelevando il gas attraverso una linea di campionamento da 1/16" situata all'interno dell'uscita FE. Il gas viene prelevato dalla cella ad intervalli di tempo prestabiliti e in quantità talmente piccole (5 ml/min) da permettere di mantenere le prestazioni di cella stabili durante le analisi gascromatografica del gas in uscita dal Fuel Electrode.

Il gas cromatografo è dotato di colonne specifiche (Hayesep Q e Molecular Sieve5A) per i composti studiati e un rivelatore di conducibilità termica (TCD) per la loro rivelazione. Il rivelatore utilizzato è un detector universale in grado di individuare i composti studiati con un limite di rivelabilità pari a 10 ppm.

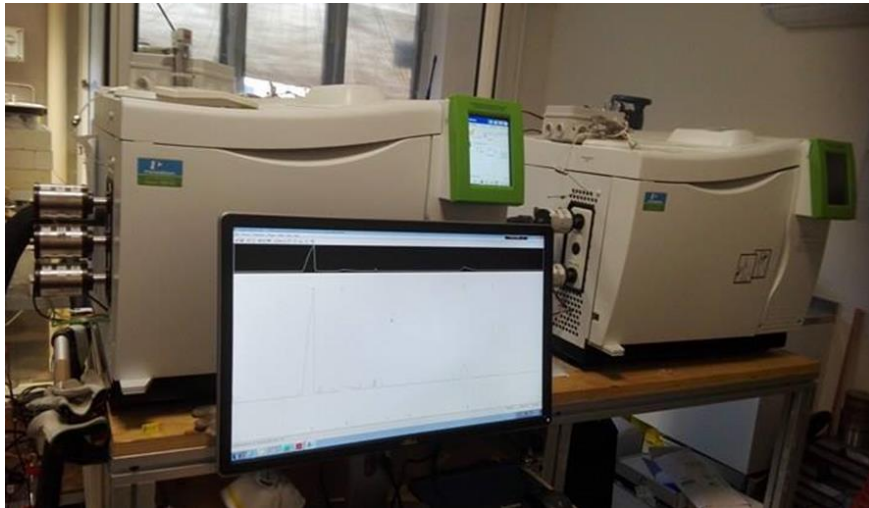


Figure 11 Gas Cromatografo Clarus 680 della Perkinelmer, utilizzato per l'analisi della composizione durante la campagna sperimentale.

I materiali per l'assemblaggio delle celle a bottone da 3 cm² sono stati forniti dal laboratorio di celle a combustibile del Centro di ricerca KIST a Seoul in Sud Corea e sono riassunti nella Tabella 1. Gli elettrodi sono costituiti, al *fuel electrode*, da una lega di Ni con un 5% di Alluminio (Al), necessario a dare stabilità meccanica all'elettrodo; mentre all' *oxygen electrode* da una lega di NiO con il 2% di Litio.

L'elettrolita della cella è costituito da una miscela eutettica di sali alcalini carbonati, generalmente composta dal 62% di carbonato di litio (LiCO₃), e il 38% di carbonato di potassio (KCO₃). A temperatura ambiente la miscela di carbonati si presenta allo stadio solido ma alle alte temperature operative diventa liquida, ed è caratterizzata da un'elevata conducibilità ionica (CO₃²⁻). I carbonati sono contenuti da una matrice costituita di litio alluminato in fase gamma che è estremamente porosa e permette l'impregnazione da parte dell'elettrolita una volta diventato liquido. La matrice porosa è un elemento fondamentale del sistema 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. Una matrice porosa LiAlO₂ viene utilizzata per contenere l'elettrolita e supportare la cella. Gli strati di elettrolita e matrice sono stati assemblati tra i due elettrodi e inseriti tra i due collettori di corrente come mostrato nella Figura 11.

Tabella 1 Caratteristiche dei materiali utilizzati per la MCEC

Fuel Electrode	
Materiale elettrodo	Ni+ 5% wt Al
Spessore [mm]	Ni
Porosità [%]	0,6-0,7
Materiale collettore di corrente	55-60
Oxygen Electrode	
Materiale elettrodo	NiO+2% wt Li
Spessore [mm]	0.7
Porosità [%]	60-65

Fuel Electrode	
Materiale elettrodo	Ni+ 5% wt Al
Materiale collettore di corrente	Acciaio Inossidabile 316 L
Elettrolita	
Materiale	Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃
Mole Ratio	68:32
Matrice	
Materiale	γ- LiAlO ₂
Spessore [mm]	1.2

Le attività di questo terzo anno hanno lo scopo di testare le celle a carbonati fusi in modalità inversa in condizioni rilevanti di esercizio. A tal fine sono state portate avanti due campagne sperimentali, che si avvalgono entrambe delle conoscenze ottenute nei primi due anni di attività dove sono stati identificati i diversi parametri critici per l'utilizzo delle celle a carbonati fusi in modalità inversa. Sulla base di tali studi, in una prima campagna è stato portato avanti un test di lunga durata, ottimizzando le condizioni operative rispetto a quelle utilizzate nel secondo anno di progetto.

Come per il test di lunga durata effettuato durante il secondo anno di attività, sono state utilizzate due composizioni di gas in ingresso alla cella durante la campagna sperimentale, riportate entrambe nella Tabella 2. La prima, definita come "Composizione di Riferimento", è stata utilizzata durante la prima settimana dopo lo start-up della cella, ed è stata necessaria per poter rendere stabile la cella prima di iniziare il vero e proprio test di lunga durata.

La seconda composizione, riportata in tabella come "Composizione Operativa", è la composizione studiata durante il test di lunga durata in elettrolisi. La scelta di questa composizione è frutto del compromesso tra la necessità di mantenere un'atmosfera riducente al *fuel electrode* e quella di ricircolare meno idrogeno possibile. Per questo motivo si è deciso di simulare un ricircolo dell'idrogeno pari al 10% considerando che valori inferiori (5%) si sono dimostrati parzialmente insufficienti nelle precedenti campagne sperimentali.

Mentre al lato dell'Oxygen Electrode, non ci sono delle indicazioni stringenti per la composizione, ma si è deciso di utilizzare una miscela arricchita di CO₂ e O₂, rispettivamente 66:34, cercando sempre di simulare condizioni reali di funzionamento e quindi ricircolando i gas prodotti nel *oxygen electrode* stesso.

Tabella 2 Composizioni utilizzate durante la campagna sperimentale per il test di lunga durata

Long term test- Composizione di Riferimento						
T=650°C	Fuel Electrode (FE)			Oxygen Electrode (OE)		
	Portata totale: 150 ml/min			Portata totale: 200 ml/min		
Gas composition	H ₂	CO ₂	H ₂ O	CO ₂	N ₂	O ₂
Frazione Molare [%]	64	16	20	30	55	15
Portata [ml/min]	96	24	30	60	110	30
Long term test- Composizione Operativa						
T=650°C	Fuel Electrode (FE)			Oxygen Electrode (OE)		
	Portata totale: 75 ml/min			Portata totale: 100 ml/min		
Gas composition	H ₂	CO ₂	H ₂ O	CO ₂	O ₂	
Frazione Molare [%]	10	45	45	66	34	
Portata [ml/min]	7,5	33,75	33,75	66	34	

La cella durante il test di lunga durata è stata mantenuta ad una temperatura di 650°C ed è stata alimentata con una corrente iniziale di 150 mA/cm² (I=0,45 A) sia durante la fase di stabilizzazione di cella, che durante il test di lunga durata.

Il monitoraggio è stato effettuato ad intervalli di tempo regolari tramite curve di polarizzazione (IV) e tramite l'analisi gascromatografica della composizione in uscita per poter valutare il degrado di cella nel tempo.

La seconda campagna sperimentale si è invece focalizzata su uno studio sperimentale/simulativo che analizza l'integrazione di un sistema MCEC in un impianto di raffineria di petrolio. Nella campagna sperimentale, riportata nelle Tabelle 3 e 4, la composizione utilizzata al *Fuel Electrode* si basa su dati reali del gas di scarico ottenuti all'uscita del PSA, integrato con il vapore aggiuntivo per ottenere un rapporto equimolare H₂O: CO₂, tale da permettere il processo di Elettrolisi, come riportato nell' Equazione 1.

Nei test descritti nelle Tabelle 3 e 4 vengono utilizzate due diverse portate totali di FE (150 e 100 ml/min), indicate come Caso di Studio 1 e 2. Per ciascun caso, sono state studiate tre diverse composizioni all' OE mantenendo una portata totale costante di 200 ml/min. Tali composizioni denominate rispettivamente: (1) Composizione Standard (CO₂/O₂/N₂ 30/15/55%), (2) Composizione Arricchita (CO₂/O₂/N₂ 66/34/0%) e (3) Composizione Diluita (CO₂/O₂/N₂ 15/7,5/55%), hanno il fine di studiare l'effetto della composizione dell'OE sulle performance di cella.

In questo lavoro, gli effetti di una composizione catodica arricchita/diluita sono studiati sia in modalità MCFC che MCEC.

Tabella 3 Composizione del Caso di Studio 1 con portata al FE pari a 150 ml/min (3 NI/h cm²)

Test Case 1									
T=650°C		Fuel Electrode (FE)					Oxygen Electrode (OE)		
		Portata totale: 150 ml/min					Portata totale: 200 ml/min		
Gas composition		H ₂	CO ₂	CH ₄	CO	H ₂ O	CO ₂	O ₂	N ₂
I Composizione Standard	Frazione Molare [%]	31	29	10	1	29	30	15	55
	Portata [ml/min]	46.5	43.5	15	1.5	43.5	60	30	110
II Composizione Arricchita	Frazione Molare [%]	31	29	10	1	29	66	34	0
	Portata [ml/min]	46.5	43.5	15	1.5	43.5	132	68	0
III Composizione Diluita	Frazione Molare [%]	31	29	10	1	29	15	7.5	77.5
	Portata [ml/min]	46.5	43.5	15	1.5	43.5	30	15	156

Tabella 4 Composizione del Caso di Studio 2 con portata al FE pari a 100 ml/min (2 NI/h cm²)

Test Case 2									
T=650°C		Fuel Electrode (FE)					Oxygen Electrode (OE)		
		Portata totale: 100 ml/min					Portata totale: 200 ml/min		
Gas composition		H ₂	CO ₂	CH ₄	CO	H ₂ O	CO ₂	O ₂	N ₂
I Composizione Standard	Frazione Molare [%]	31	29	10	1	29	30	15	55
	Portata [ml/min]	46.5	43.5	15	1.5	43.5	60	30	110
II Composizione Arricchita	Frazione Molare [%]	31	29	10	1	29	66	34	0
	Portata [ml/min]	46.5	43.5	15	1.5	43.5	132	68	0
III Composizione Diluita	Frazione Molare [%]	31	29	10	1	29	15	7.5	77.5
	Portata [ml/min]	46.5	43.5	15	1.5	43.5	30	15	156

Il fattore di utilizzo elettrochimico $UF_{f,e}$ del combustibile è dato dal rapporto tra la velocità di reazione del reagente, funzione del carico di corrente (A) come definito dalla legge di Faraday, e i reagenti nel combustibile in ingresso, come mostrato nell' equazione 14.

Tuttavia nelle MCC oltre alle reazioni elettrochimiche intervengono anche altre reazioni chimiche concorrenti quali la WGS e la RWGS, per questo il fattore di Utilizzo totale del carburante ($UF_{f,tot}$), calcolato solo su CO_2 e H_2O , mostrato nell' equazione 15 tiene conto sia della conversione elettrochimica che chimica dei reagenti. Quindi l' utilizzo del combustibile chimico, sarà uguale alla differenza tra $UF_{f,e}$ e $UF_{f,tot}$, come riportato nell' equazione 16.

$$UF_{f,e} = \frac{Q_{CO_2r} + Q_{H_2O_r}}{Q_{CO_2,in} + Q_{H_2O,in}} = \frac{\frac{1}{2F} + \frac{1}{2F}}{Q_{CO_2,in} + Q_{H_2O,in}} \quad (14)$$

$$UF_{f,tot} = \frac{(Q_{CO_2,out} - Q_{CO_2,in}) + Q_{H_2O,out} - Q_{H_2O,in}}{Q_{CO_2,in} + Q_{H_2O,in}} \quad (15)$$

$$UF_{f,ch} = UF_{f,tot} - UF_{f,e} \quad (16)$$

2.2 Parte Sperimentale: attività elettrolisi a bassa temperatura

Il sale utilizzato per le prove elettrochimiche è costituito dalla miscela eutettica di carbonato Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 (43.5-31.5-25.0 mol %) che è stata preparata seguendo le procedure descritte nel report del primo anno di attività.



Cella di elettrolisi



Figura 13 – Foto della cella di elettrolisi assemblata e dei contenitori di titanio (interno) e di acciaio inox (esterno).

Il prototipo di cella di elettrolisi è stato costruito utilizzando un contenitore cilindrico di titanio (diametro 100mm, altezza 90mm). Per evitare perdite accidentali di elettrolita fuso, la cella viene inserita in un contenitore esterno in acciaio inox e chiusa ermeticamente con un coperchio in acciaio inox smaltato nella sua parte interna (Figura 13).

Gli elettrodi ad elevata superficie elettrodica sono stati realizzati in spugna metallica di forma planare e spessore 1.6 mm. Il materiale usato per le spugne è costituito da Nickel (produttore: GoodFellow) e lega Inconel 625 (produttore: Alantum GmbH), rispettivamente, per il catodo e l'anodo.

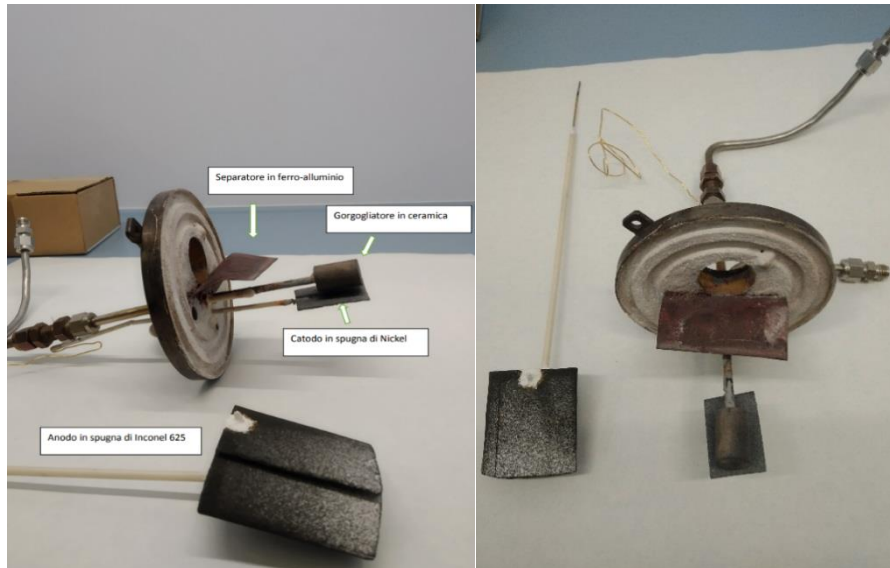


Figura 14 – Elettrodi con parti della cella di elettrolisi

La Figura 14 mostra i principali componenti della cella dopo un test di elettrolisi. I componenti visibili nella foto sono i due elettrodi, il gorgogliatore cilindrico in ceramica e la lamina di ferro-alluminio utilizzata come separatore. Si può osservare in particolare l'assenza di corrosione visibile nell'anodo in spugna di Inconel 625, suggerito anche dal colore bianco del sale intrappolato nell'elettrodo. Una leggera patina di corrosione si osserva invece sulla superficie del separatore di ferro-alluminio. La distanza media fra gli elettrodi, una volta posizionati nella cella, è di circa 4 cm. In una tipica cella combustibile questa distanza è di circa 40-50 volte inferiore. Pertanto, è da attendersi un valore di resistenza interna di cella (resistenza ohmica) significativamente più alta che in una classica cella a combustibile.

Dalle analisi al SEM (vedi la successiva sezione Risultati e Discussione) la spugna metallica di nickel ha una densità dei pori 60 ppi (*pores per inch*, unità di misura comunemente usata nei materiali spugnosi) corrispondente ad una area superficiale di circa $25-30 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$, mentre quella di Inconel 625 ha una densità di 80 ppi corrispondente a circa $40 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ di area superficiale. L'elettrodo di nickel ha un volume di 2 cm^3 con una conseguente superficie elettrodica stimata di 50 cm^2 . L'elettrodo di Inconel 625 occupa un volume di ca. 25 cm^3 , che si traduce in una superficie elettrodica stimata di ca. 1000 cm^2 . Come descritto nel rapporto di attività del secondo anno, l'Inconel 625 è resistente alla corrosione da carbonato fuso solo in condizioni di libera immersione o di scarsa polarizzazione anodica. Pertanto, come strategia di protezione dalla corrosione, si è utilizzato un anodo di Inconel 625 sovradimensionato (area superficiale 20 volte superiore a quella catodica) per poter operare in condizioni di minima polarizzazione anodica e conseguentemente anche di minima densità di corrente di corrosione.

Il gas catodico (CO_2 oppure $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$) viene introdotto nella cella facendolo gorgogliare attraverso un diffusore cilindrico poroso posto in prossimità del catodo. Il diffusore in ceramica è a porosità molto fine in modo da disperdere il gas nel fuso sotto forma di microbolle.

La cella viene riempita con 800 grammi di carbonati e poi riscaldata inserendola in un forno tubolare a pozzetto. Gli elettrodi e il gorgogliatore vengono inseriti nella cella durante il riscaldamento e precisamente dopo che il sale contenuto nella cella ha raggiunto il suo punto di fusione (ca. 400°C). Dopodiché la cella viene chiusa con il coperchio di acciaio e il gas di reazione fatto fluire. Un separatore costituito da lega intermetallica ferro-alluminio resistente alla corrosione è fissato sulla testa del reattore e si trova parzialmente immerso nel sale per separare il compartimento catodico da quello anodico. Una termocoppia, inserita nel sale fuso, misura la temperatura del sale durante le prove.

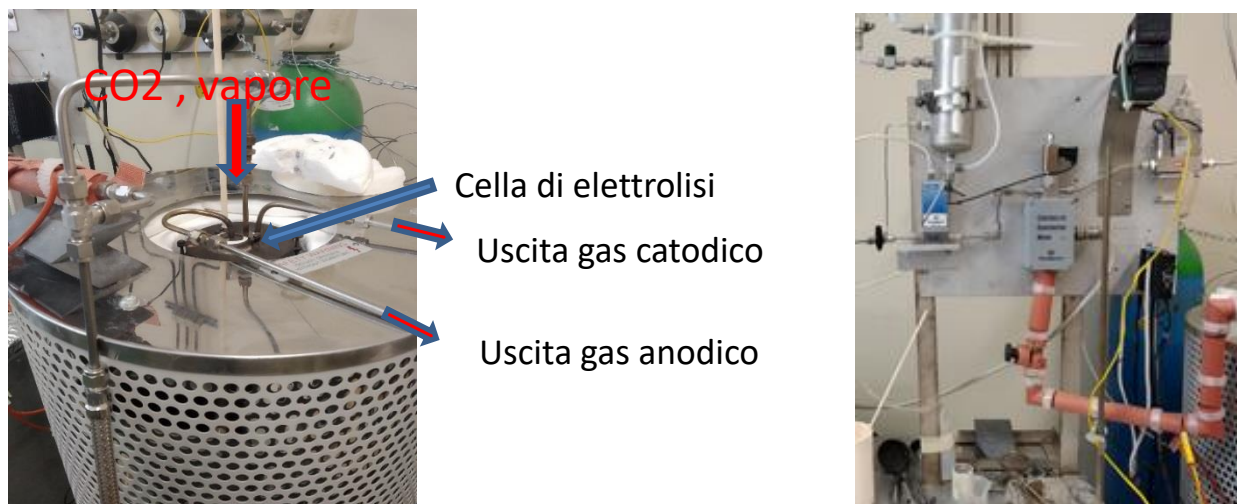


Figura 15 – Cella di elettrolisi inserita nel forno (a sinistra) e sistema di miscelazione/evaporazione dell’acqua (Bronkhorst) montato su pannello (a destra).

Tutte le misure sono state eseguite nell’ intervallo di temperature compreso fra 480 e 550°C e a pressione atmosferica utilizzando due tipi di gas catodico: CO₂ pura e una miscela di CO₂-vapore con rapporto di concentrazione 1:1 ovvero con pressione del vapore uguale a 0.5 atm. La miscela di gas-vapore 1:1 è stata ottenuta con l’utilizzo di regolatori massici di portata per CO₂ e acqua liquida collegati ad un sistema di miscelazione ed evaporazione dell’acqua a temperatura controllata Bronkhorst (Figura 15). Il flusso di CO₂ è stato fissato a 30 ml/min per la quasi totalità delle prove. Come già discusso nel rapporto del secondo anno di attività, la presenza di vapor acqueo promuove la trasformazione di una parte di carbonato in idrossido. Per motivi termodinamici, il carbonato di litio ha una maggior tendenza rispetto al carbonato di sodio e potassio a trasformarsi nel corrispondente idrossido in presenza di vapor acqueo. Pertanto, la figura seguente (Figura 16) riporta la concentrazione teorica massima di idrossido nel carbonato fuso a 500°C e 550°C in termini di idrossido di litio ed in funzione del rapporto CO₂/H₂O. I calcoli termochimici sono stati eseguiti con il programma HSC Chemistry 10. Come si può osservare in Figura 16, nelle condizioni di elettrolisi scelte (temperatura compresa fra 500 e 550°C; PCO₂/PH₂O=1) la quantità massima di idrossido di litio presente in moli nel carbonato varia fra 0.5 e 1%.

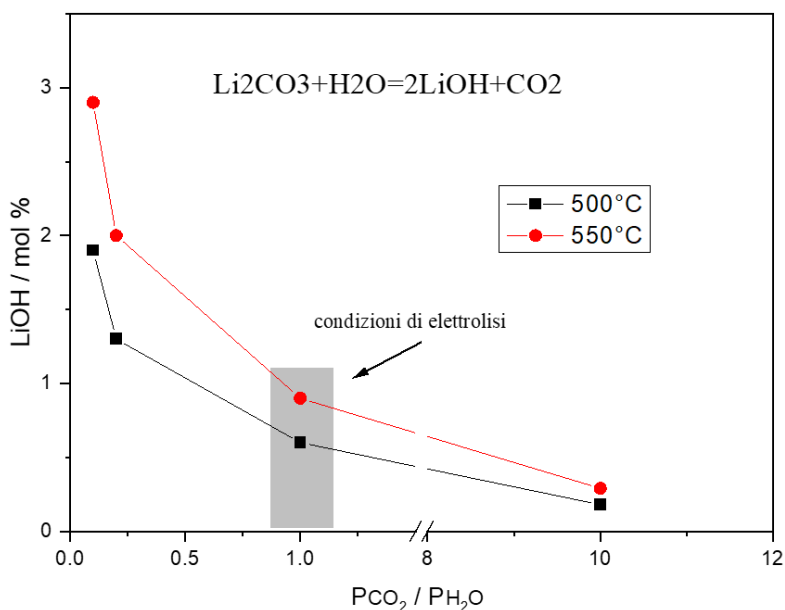


Figura 16 – Concentrazione teorica di idrossido di litio in carbonato fuso in funzione di PCO₂/PH₂O, calcolata a 500°C e 550°C.

Il processo di elettrolisi è stato studiato riportando su un grafico la corrente di elettrolisi contro il potenziale applicato agli elettrodi nell' intervallo 0.8-1.7 Volt. Le curve tensione / corrente (IV) sono state acquisite a varie temperature comprese fra 480°C e 550°C. Ad ogni cambio di temperatura, la cella viene mantenuta per almeno mezz' ora sotto l'azione del flusso dei gas prima di iniziare le prove di elettrolisi. La tensione è stata applicata con un alimentatore da banco programmabile Manson (Modello HCS -3402, 1-32VDC, 20A), misurando la corrente con un multimetro digitale Fluke (Modello 77 III) per circa 60 secondi prima di prenderne il valore.

La Tabella 5 riporta la composizione chimica della lega Inconel 625.

Tabella 5 – Composizione chimica della lega Inconel 625.

Legna	Composizione (wt %)													
	Ni	Cr	Fe	Si	Mn	C	Cu	S	Mo	Co	Nb+Ta	Al	Ti	Al+Ti
IN625	58.0	21.5	5.0	0.50	0.50	0.10	--	0.015	9.00	1.0	3.650	0.40	0.4	0.80

L' efficienza del processo (in termini di efficienza faradica o di corrente) è stata valutata a 1.3Volt ovvero in corrispondenza del potenziale termoneutro prelevando il gas in uscita dalla zona catodica della cella a 500°C e analizzandone il contenuto in idrogeno. Il gas in uscita è stato fatto passare attraverso una colonna contenente Drierite (solfato di calcio) per la rimozione del vapor acqueo. Mediante una pompa peristaltica, il gas aspirato dalla colonna è stato poi raccolto in una sacca di campionamento di 600 ml (gas bag). Il gas raccolto è stato successivamente analizzato utilizzando lo stesso gas cromatografo descritto nella sezione precedente.

La Figura 17 riporta un diagramma schematico del *setup* sperimentale realizzato per la raccolta e analisi del gas catodico in uscita dalla cella di elettrolisi.

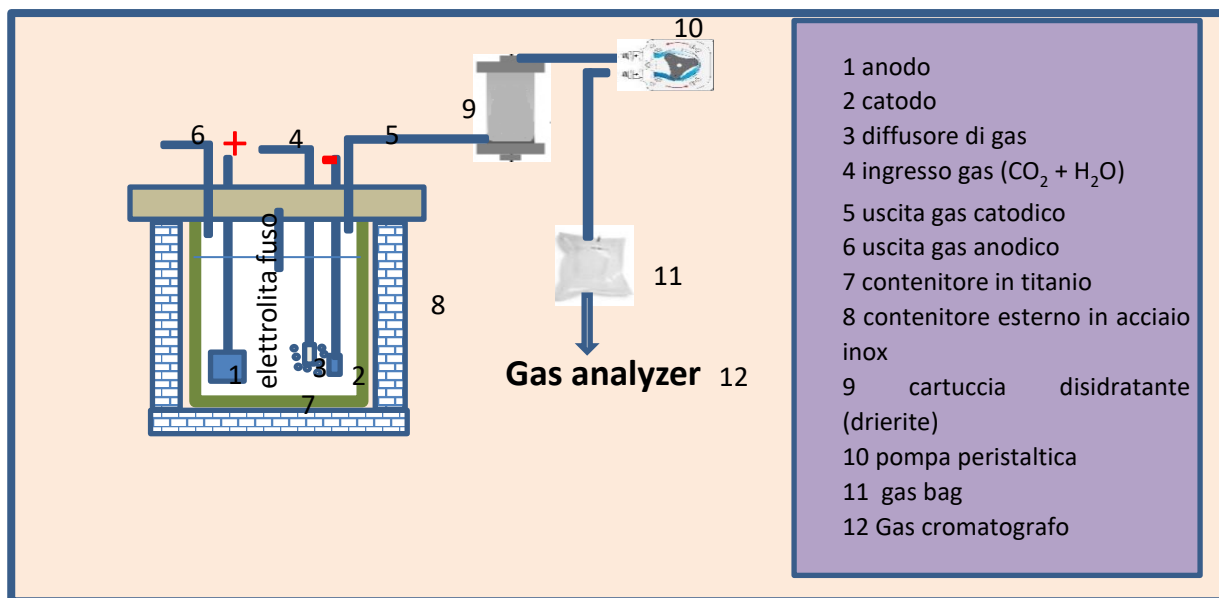


Figura 17 – Diagramma schematico del setup sperimentale realizzato per la raccolta e analisi del gas prodotto dalla reazione catodica.

2.3 Risultati: attività elettrolisi alta temperatura (MCEC)

Sono di seguito descritti i risultati ottenuti nelle due diverse campagne sperimentali oggetto della presente linea di attività

2.3.1 Risultati della prima campagna sperimentale: Long Term test.

In Figura 18 sono riportate le curve di polarizzazione ottenute utilizzando la composizione di riferimento nella prima settimana successiva allo start-up di cella. La cella è stata mantenuta ad una corrente costante di 100 mA/cm² (I=0,3A). Come è evidente nella Figura le performance di cella migliorano fino alle 144 h, dopo di che rimangono costanti. A questo punto si è deciso di iniziare il test di lunga durata utilizzando la composizione operativa.

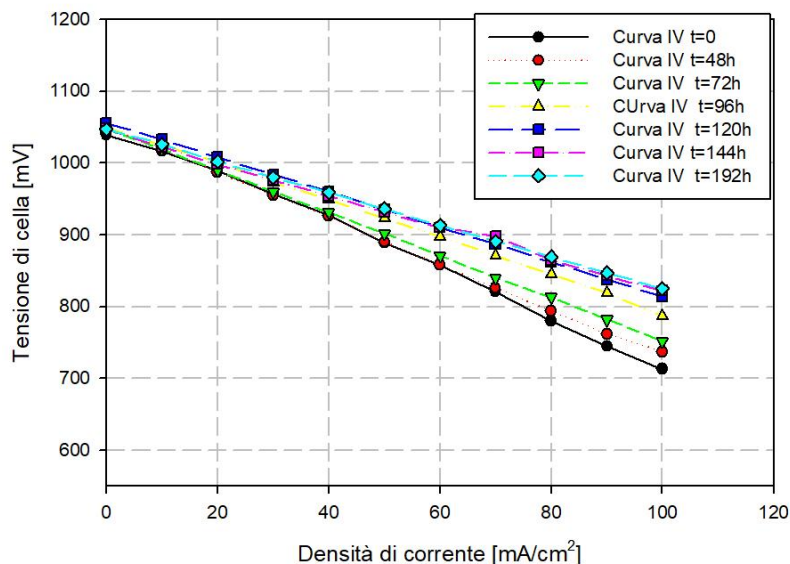


Figure 12 Curve di polarizzazione ottenute utilizzando la composizione di riferimento durante la prima settimana dopo lo start-up di cella.

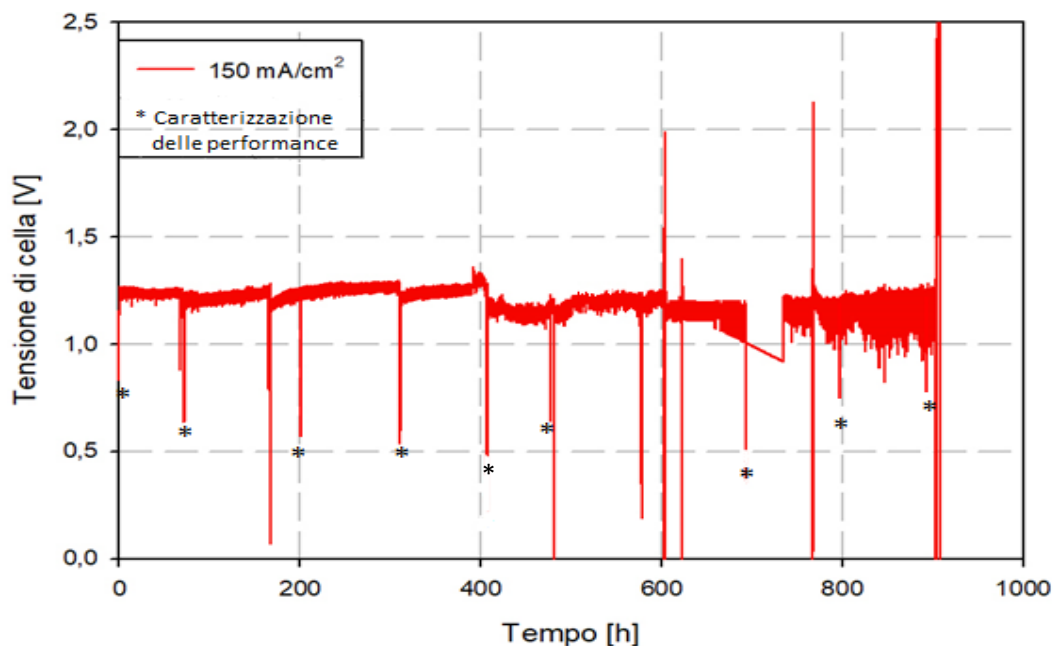


Figure 13 Variazione della tensione di cella durante il test di lunga durata.

Una volta impostata la composizione operativa scelta per effettuare il test di lunga durata si è constatata una inevitabile drastica riduzione della tensione a circuito aperto (OCV) dovuta alla netta diminuzione di reagenti (H_2) nel *fuel electrode*.

Dopo di che è stata applicata una densità di corrente alla cella pari a -150 mA/cm^2 ($I=0,45A$), la quale è stata mantenuta costante per tutta la durata del test. La Figura 19 mostra le performance ottenute durante il test, graficate come andamento del voltaggio di cella in funzione del tempo.

Nel grafico i picchi indicati con gli asterischi sono dovuti a dei piccoli periodi in cui è stato interrotto il test per permettere la caratterizzazione delle performance di cella. Queste interruzioni venivano effettuate ad intervalli di tempo regolari, ovvero circa ogni 100h di test.

La tensione di cella inizialmente aumenta in maniera graduale passando da 1.23 a 1.30 V nelle prime 400h, come si può vedere nella Figura 20, che riporta un ingrandimento delle prime 650 h del test, per poi migliorare abbassandosi sino ad arrivare e stabilizzarsi intorno ad un voltaggio che varia da 1,17-1,2 V. Questo periodo di stabilità si è protratto sino alle 720 ore, dove si è verificato un malfunzionamento del software di controllo della cella, che permetteva l'ingresso dei reagenti al *fuel electrode*. La cella è stata messa prontamente in OCV fino a che non si è risolto il problema. Successivamente alla cella è stata applicata nuovamente una densità di corrente pari a -150 mA/cm^2 ($UF_{f,e}=5\%$). Il voltaggio misurato è stato di 1.22 V, e da quel momento la tensione è cominciata nuovamente a salire gradualmente.

Inoltre dopo, questo periodo si sono iniziati a notare delle fluttuazioni nella tensione di cella probabilmente dovuti ad una cattiva diffusione dei componenti generata dalla perdita di siti attivi nel tempo.

Questo ha determinato un aumento della concentrazione di acqua e anidride carbonica nel *fuel electrode* provocando una maggiore competizione tra le specie per raggiungere i siti attivi che risultano minori in numero. In generale, questi fattori denotano un aumento delle perdite per concentrazione (η_{conc}).

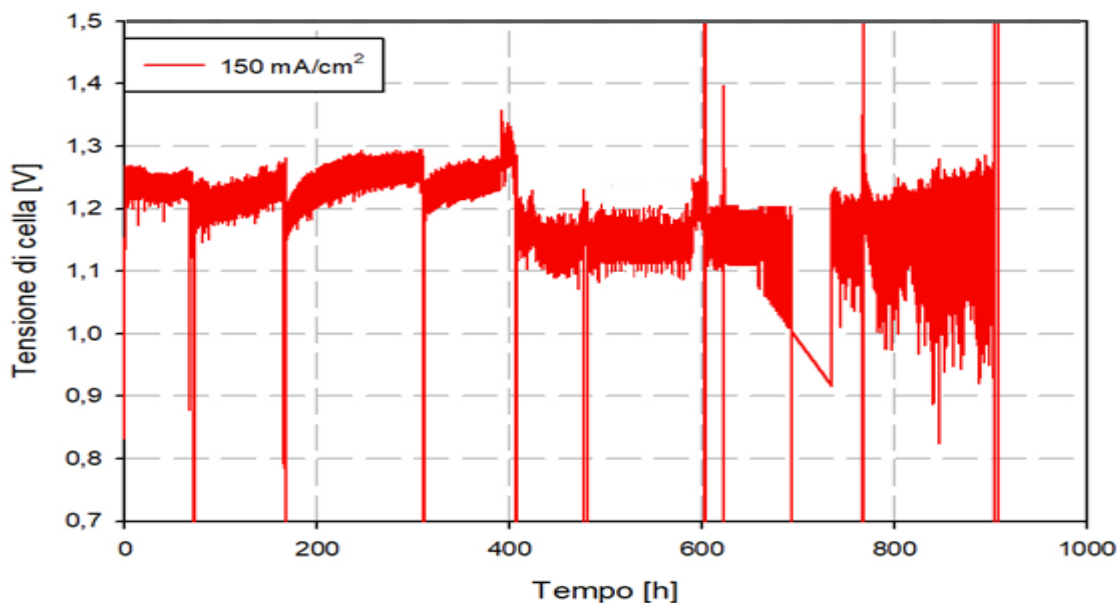


Figure 20 Variazione della tensione di cella nelle prime 650 ore del test.

Superate le 900 ore di test lo stesso problema si è ripresentato, provocando un danneggiamento talmente importante da non permettere più di continuare il test.

La velocità di aumento della tensione, nel range di tempo in cui la cella risulta essere stabile ovvero dalle 400 alle 720 ore, risulta essere $0,1 \text{ mV/h}$. Tale tasso di degrado risulta migliore di quello ottenuto da Hu et al.[14], i quali hanno portato avanti un test di lunga durata (2165h) su una cella bottone da 3 cm^2 di area attiva in modalità elettrolisi, e il cui il degrado di cella era calcolato da $0,2$ a $0,6 \text{ mV/h}$.

Il basso tasso di degrado che si è ottenuto in questo test, soprattutto in paragone con i valori riportati in letteratura, permette di valutare sperimentalmente la bontà delle performance di elettrolizzatori a carbonati fusi e validare tale tecnologia per la produzione di idrogeno.

Nella Figura 21, sono riportate le curve di polarizzazione ottenute ogni 100h durante il test di lunga durata.

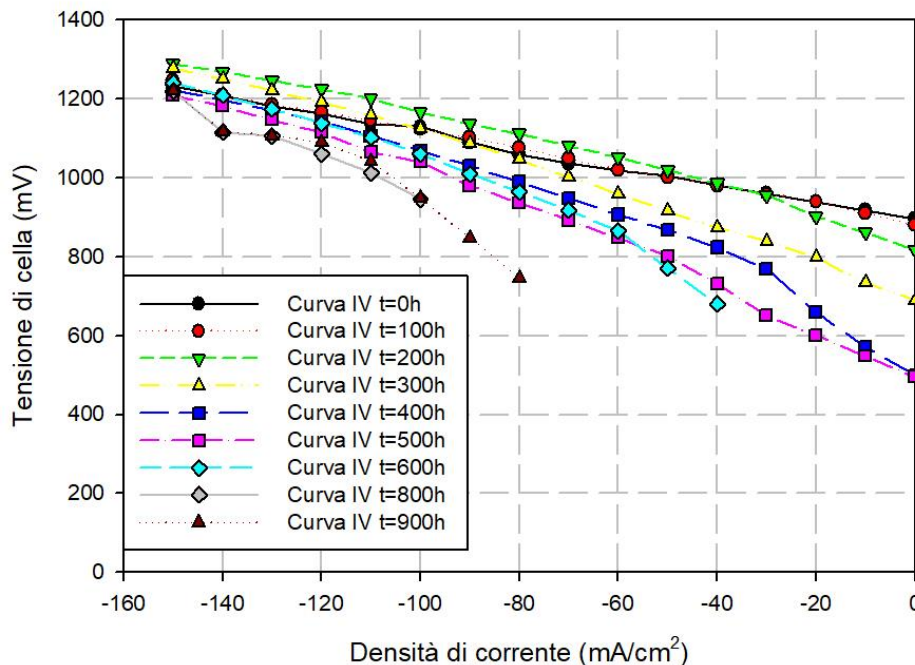


Figure 21 Curve di polarizzazione effettuate durante il test di lunga durata in modalità elettrolisi

Le curve di polarizzazione graficate rispecchiano l’andamento del test di lunga durata mostrato nelle figure precedenti mettendo però in evidenza come a basse densità di corrente le performance elettrochimiche subiscano un peggioramento molto più marcato nel tempo. Questo effetto è ascrivibile all’atmosfera scarsamente riducente che si viene a creare nel fuel electrode mitigata ad alte densità di corrente per via della produzione di H₂.

Nella Figura 22, sono mostrate le analisi di composizione che sono state effettuate durante il test ad intervalli di tempo di circa 100 h l’uno dall’ altra quando alla cella era applicata una densità di corrente pari a -150 mA/cm².

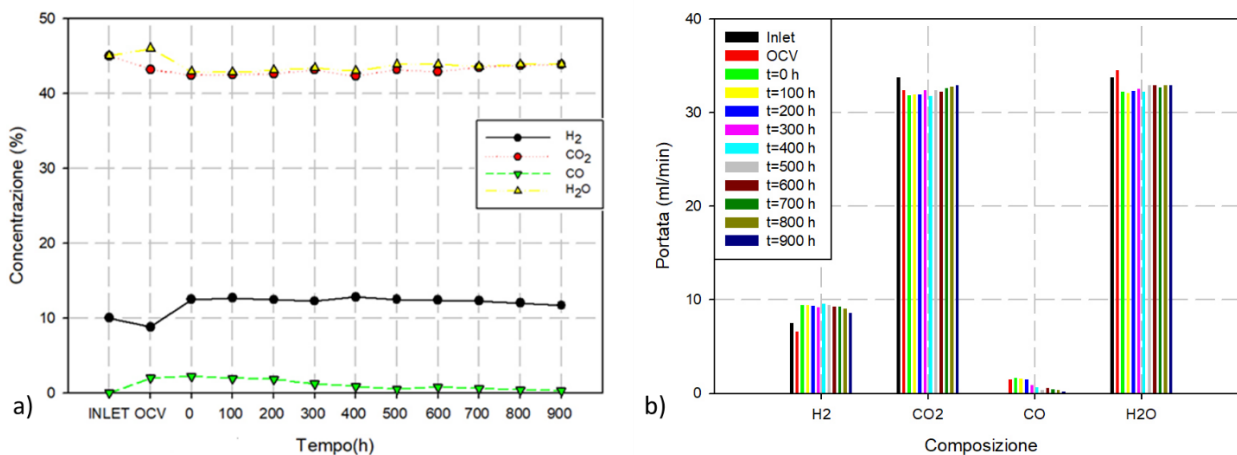


Figure 22 Risultati dell’analisi di composizione: in a) i trend percentuale dei vari composti in funzione del tempo, e in b) le portate dei vari composti misurate ogni 100h di test.

Più precisamente, nella Figura 22 a) è mostrato l'andamento percentuale per ciascun composto al trascorrere del tempo di test, mentre nella Figura 22 b) sono riportati gli istogrammi che mostrano le portate misurate in ml/min per ciascun composto, ottenute ogni 100 ore di test.

Guardando gli istogrammi, si nota una differenza nella portata dei diversi composti che fanno parte della miscela, tra la composizione di *Inlet*, ovvero la composizione in ingresso al *fuel electrode*, e la composizione ottenuta dall'analisi gas cromatografica in condizioni di OCV in uscita dallo stesso. Si può notare una diminuzione dell' H_2 e della CO_2 e un contestuale aumento della quantità di acqua e del monossido di carbonio. L'andamento mostrato, è chiaramente dovuto all'instaurarsi della reazione di RWGS (equazione 3) che era attesa alle temperature a cui opera la cella. Comparando i valori di portata misurati per la CO in OCV (barra rossa) e al tempo $t=0h$ (barra verde), ovvero la prima analisi di composizioni effettuata all'inizio del test di lunga durata, quando alla cella era stata applicata una densità di corrente pari a -150 mA/cm^2 , si nota che i valori sono simili, rispettivamente 1,5 ml/min e 1,65 ml/min. Indicando che la produzione di CO è prevalentemente prodotta per via chimica all'interno della cella, tramite la reazione di RWGS.

Inoltre al tempo $t=0$ si nota in entrambi i grafici, un aumento della concentrazione di H_2 , ed un contemporaneo decremento della CO_2 e dell' H_2O , come previsto dalla reazione di elettrolisi riportata nell'Equazione 1. Tale produzione d'idrogeno, rimane pressoché costante, come è ben osservabile nell'andamento della sua curva nel grafico 22 a), sino alle 700 h, dopo di che si nota un leggero decremento. Gli andamenti delle curve della CO_2 e dell' H_2O sono completamente sovrapponibili, tranne che nel caso dell'OCV, mostrando un leggero incremento nella parte finale del test.

Particolare è il comportamento della CO durante il test di lunga durata. Infatti la CO che al tempo $t=0$ ha una portata pari a 1,65 ml/min, diminuisce gradualmente con il progredire del test, sino ad arrivare ad un valore di 0,22 ml/min nel test effettuato a 900 h.

Tale riduzione, è frutto probabilmente di più fenomeni. Prima di tutto possono essere intercorsi durante il test dei meccanismi di disattivazione dei siti attivi del *fuel electrode* per via di una ossidazione del Ni dovuta all'elevata frazione molare di acqua, comportando una diminuzione della conversione di H_2 e CO_2 in CO e H_2O . Questa ipotesi è corroborata dalla concomitante diminuzione delle performance elettrochimiche della cella e della produzione di CO col progredire dell'esperimento.

2.3.2 Risultati della seconda campagna sperimentale: Integrazione della MCEC in un impianto di raffineria del petrolio.

Nella Figura 23 sono riportate le curve di potenza e di polarizzazione ottenute nella seconda campagna sperimentale. La curva che si trova nella porzione di densità di corrente positiva si riferisce alla cella operante in modalità *fuel cell*, mentre la curva che si trova nella porzione di densità di corrente negativa, si riferisce alla modalità elettrolisi.

In particolare la Figura 23 (a) mostra un confronto tra le curve di polarizzazione ottenute nelle due condizioni studiate, mentre nella Figura 23 (b) viene mostrata la densità di potenza (mW/cm^2) in funzione della densità di corrente.

Come mostrato dalle curve di polarizzazione, la diminuzione della portata all'*FE* non crea nessuna variazione nelle performance di cella in modalità elettrolisi, mentre nella modalità cella a combustibile, l'effetto della portata al *fuel electrode* è più marcato. Infatti si notano delle prestazioni migliori nel Caso di Studio 1 rispetto al 2, attribuibili al fatto che vi è una maggior quantità di combustibile (H_2) per la reazione elettrochimica dovuta alla maggiore portata in ingresso, questo va a diminuire le perdite per concentrazione che si hanno a valori di densità di corrente elevati.

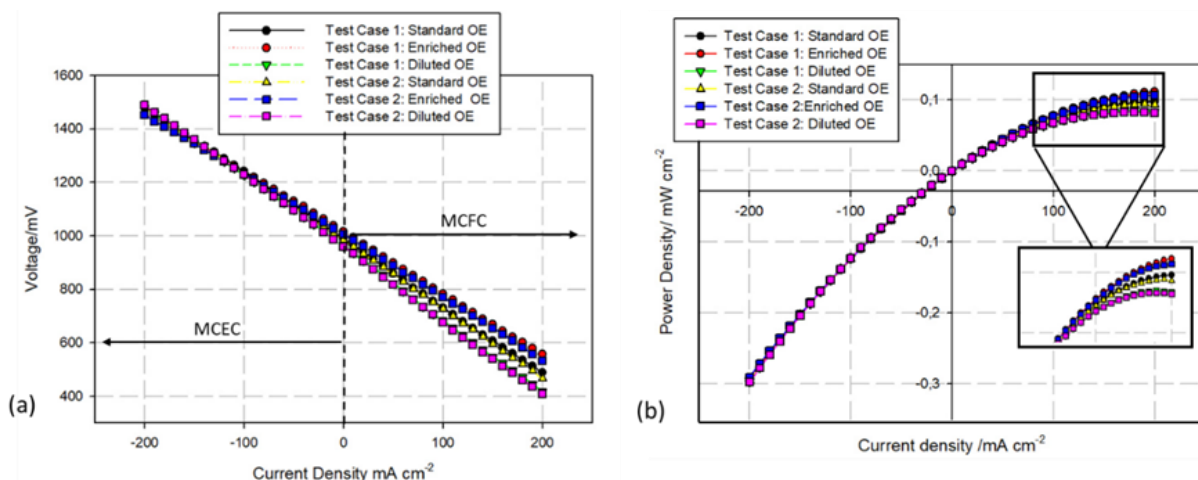


Figure 14 Curve di polarizzazione (a) e di potenza (b) per la cella studiata in modalità MCFC e MCEC.

Lo stesso comportamento può essere osservato nell' andamento delle curve di potenza mostrate in Figura 23 (b), in cui le curve in modalità elettrolisi nei due casi studiati si sovrappongono, mentre in modalità cella a combustibile vi è un miglioramento delle curve ottenute con le composizioni del Caso di Studio 1 rispetto al 2.

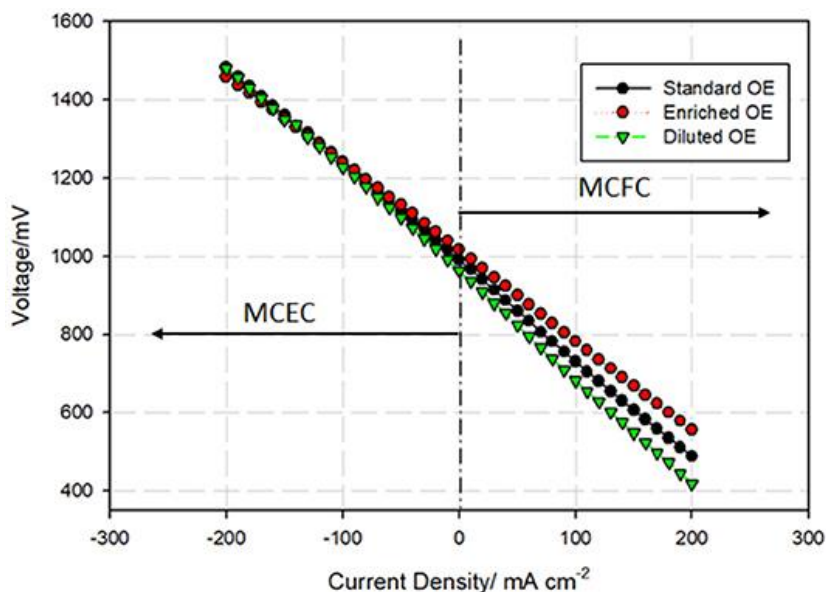


Figure 24 Curve di polarizzazione ottenute con diverse composizioni all' OE

La Figura 24 mostra le curve di polarizzazione ottenute per le diverse composizioni all' *Oxygen electrode* nel Caso di Studio 1. I risultati ottenuti da tali variazioni nei due casi studiati sono molto simili, ed al fine di evitare ridondanza nelle immagini, si è deciso di mostrare soltanto le curve del primo caso studio. Come è evidente, le prestazioni in modalità MCEC rimangono le stesse, confermando che i gas OE e le loro variazioni non influenzano le reazioni elettrochimiche in questa modalità, ma sono forniti solo al fine di spazzar via gas formati dalla reazione elettrochimica, ed evitare il degrado dell'elettrodo.

Mentre nella modalità *fuel cell*, la situazione è completamente diversa, infatti la reazione di elettroriduzione avviene in corrispondenza dell'*Oxygen Electrode*, per questo le prestazioni della cella in modalità MCFC

migliorano con l'aumento percentuale di O₂ e CO₂, all' elettrodo OE. In entrambi i casi studiati, l'aumento medio di tensione tra OE Standard e OE arricchito è circa il 7% (c.a 50 mV) mentre l'aumento di tensione media tra l'OE Diluito e quello Arricchito è circa il 15% (c.a 110 mV).

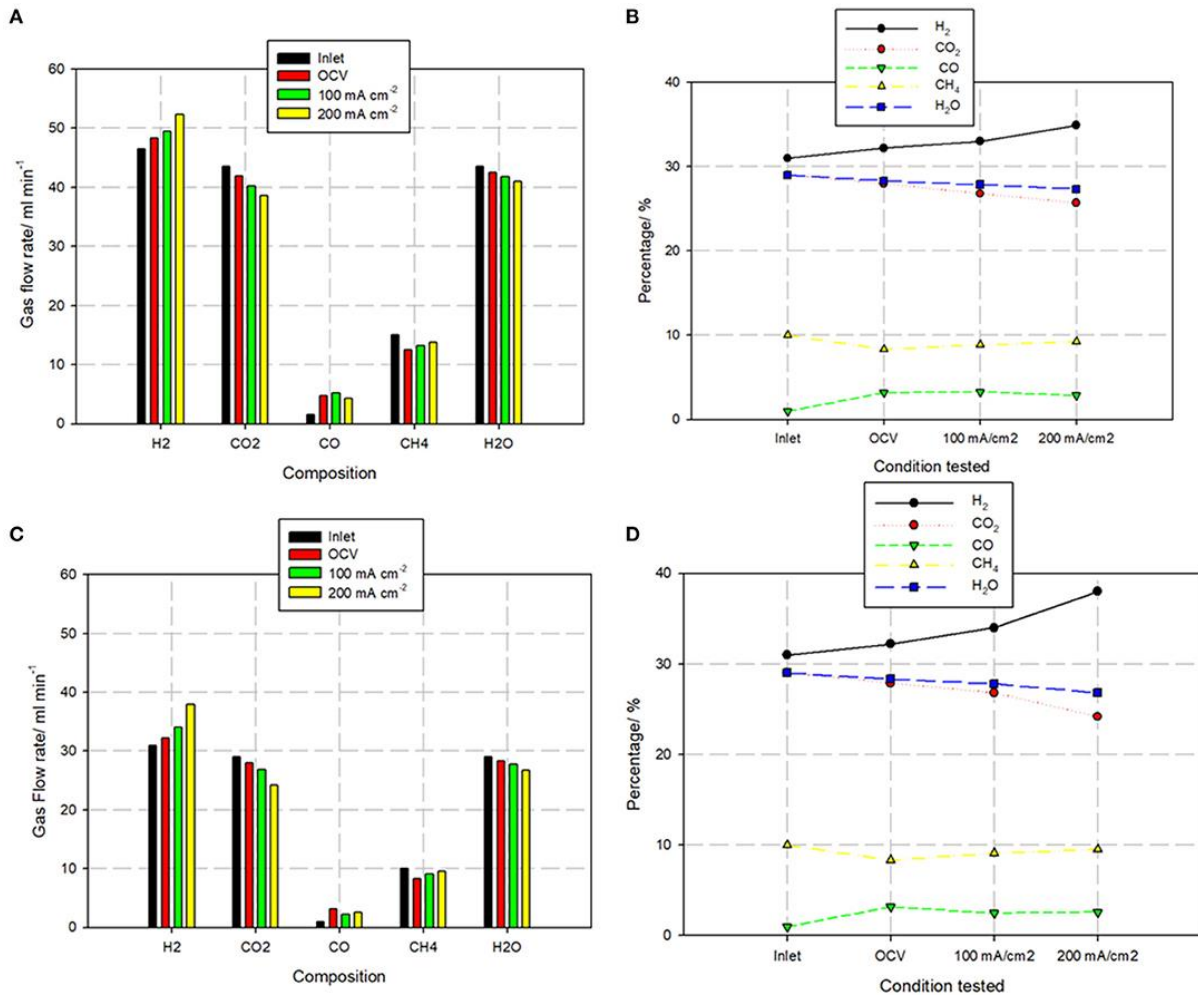


Figure 25 Analisi di composizione nel Caso di Studio 1 (A-B) e nel Caso di Studio 2 (C-D)

I risultati di composizione ottenuti con l'analisi gascromatografica per i due Casi studio sono presentati in Figura 25. Nelle Figure 25A, e 25C sono riportati gli istogrammi che identificano le portate misurate in ml/min per ciascun composto nelle diverse condizioni studiate. Mentre, nelle Figure 25B, e 25D, l'andamento percentuale per ciascun composto è mostrato come variazione nelle condizioni di prova. È importante sottolineare che i risultati ottenuti per ciascuna condizione testata utilizzando le composizioni OE Standard, OE Diluito e OE Arricchito sono pressoché identici, e per questo motivo viene presentato un solo set di dati, a ulteriore conferma che la modalità MCEC non è influenzata da variazioni nella composizione dell'OE, come già visto per le curve IV in Figura 24.

Gli istogrammi mostrati nelle figure 25A e 25C mostrano variazioni simili nelle portate dei vari componenti tra il gas di Inlet (barra nera) e il gas misurato nell'uscita FE nella condizione OCV (barra rossa). In particolare, si nota un incremento di H₂ e CO mentre CO₂, H₂O e CH₄ diminuiscono leggermente. In particolare, l'aumento della CO in condizioni di OCV era prevedibile sulla base sia per l'utilizzo di Ni al FE, sia sulla base della temperatura a cui opera la cella (650°C). Tale aumento si sviluppa a causa dell'azione concomitante di due reazioni: la reazione RWGS e la reazione SMR. La prima reazione (Equazione3) porta alla produzione chimica

di CO e H₂O consumando CO₂ e H₂. Nella seconda (Equazione 6), il CH₄ reagisce con l'acqua per produrre H₂ e CO. Inoltre, non è possibile escludere la presenza della reazione WGS (Equazione 7) che segue generalmente la reazione SMR portando alla formazione di H₂ e CO₂.

Con l'aumento della densità di corrente, l'andamento di H₂ aumenta e, allo stesso tempo, si ha un decremento lineare di H₂O e CO₂, come mostrato nelle Figure 25B e 25D, come previsto dalla reazione di elettrolisi mostrata nell'equazione 1. È evidente che l'incremento di H₂ (come anche il decremento di CO₂ e H₂O) nel Test Case 1 è meno marcato rispetto a quello misurato nel Test Case 2 per il fatto che l'Utilizzo del combustibile ($UF_{f,tot}$) è inversamente proporzionale alla portata del reagente, come descritto nell'equazione (15). L' $UF_{f,tot}$ ottenuto sperimentalmente nel caso studio 1, dove la portata totale di FE corrisponde a 150 ml/min, è compreso tra 5–8% (100 mA/cm²), ed è pari a 10,29% (200 mA/cm²) mentre nel Caso Studio 2, dove la portata totale di FE è 100 ml/min, $UF_{f,tot}$ è compreso tra 9–12% (100 mA/cm²) e 16,5% (200 mA/cm²). L' $UF_{f,tot}$ ottenuto sperimentalmente risulta di circa il 20-30% superiore all' $UF_{f,e}$ teorico, e (Equazione 14) a causa delle concomitanti reazioni di conversione chimica.

Va notato che ci sono delle leggere variazioni di concentrazione di CO e CH₄ (dell'ordine di <5 ml/min) tra le due condizioni studiate, le quali possono essere riconducibili ad inevitabili errori di misura dovuti sia allo strumento che alla configurazione ad elettrodo aperto della cella bottone, la quale non garantisce un flusso di uscita del gas perfettamente. Per entrambi i test effettuati, i risultati dell'analisi del gas non sono influenzati dalla densità di corrente di esercizio, ottenendo valori simili rispetto a quanto misurato in OCV, a conferma che la conversione chimica (reazioni RWGS e SMR) non è influenzata dal carico di corrente. In particolare, l'andamento quasi costante della CO conferma che la conversione elettrochimica della CO₂ nella CO non si verifica nelle condizioni studiate.

Nella Figura 26 sono mostrati la produzione di H₂ (a) e il consumo di CO₂-H₂O (b) in funzione del fattore di utilizzo del combustibile. L'andamento della concentrazione di H₂ (linea blu) nella Figura 26A mostra che la produzione di H₂ aumenta linearmente all'aumentare del fattore di utilizzo come previsto. Allo stesso modo, la tendenza di CO₂ e H₂O (rispettivamente linee nere e verdi) nella Figura 26B diminuisce all'aumentare del fattore di utilizzo. Sia per la produzione di H₂, (a) che per le velocità di reazione dei reagenti (b) le misurazioni sperimentali (punti rossi) mostrano valori più elevati rispetto alla velocità di reazione teorica (punti neri) a causa delle reazioni di conversione chimica simultanee.

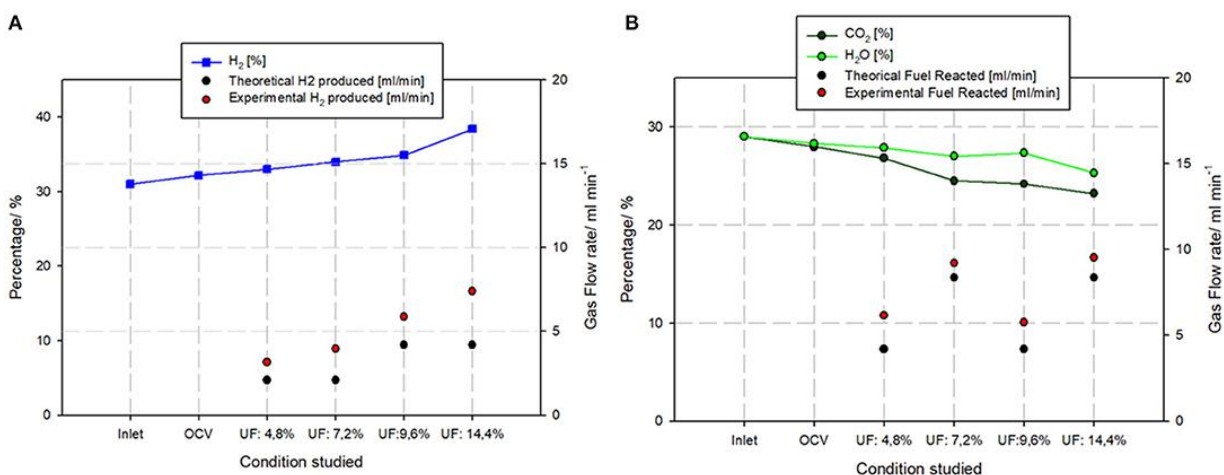


Figure 15 La produzione di H₂ (a) e il consumo dei reagenti (b) nelle diverse condizioni operative.

I dati chimici ed elettrochimici ottenuti in questa campagna prove sono stati utilizzati per mettere a punto un modello di prestazioni ad hoc, volto a valutare le prestazioni di un sistema che integra uno stack MCEC da 1 MWe all' interno dell'impianto di Steam Reforming della raffineria oggetto di studio.

2.4 Risultati: attività elettrolisi bassa temperatura

La struttura e la morfologia degli elettrodi di spugna metallica e del diffusore cilindrico in materiale ceramico poroso (micro-gorgogliatore) sono visibili in Figura 27 e Figura 28. Le immagini sono state ottenute con un SEM (Tescan, Modello Vega 3) tramite l'utilizzo del rilevatore ad elettroni secondari. La Figura 27 riporta le immagini degli elettrodi e mostrano in ambedue i casi una struttura porosa a celle aperte, ma con una dimensione media dei pori diversa nei due casi. La dimensione media dei pori è ca. 600-700 μm nel Nickel usato come catodo corrispondente ad un valore di porosità 60 ppi. La dimensione media dei pori è invece ca. 450 μm nella lega Inconel 625, usata come anodo, corrispondente a ca. 80 ppi.

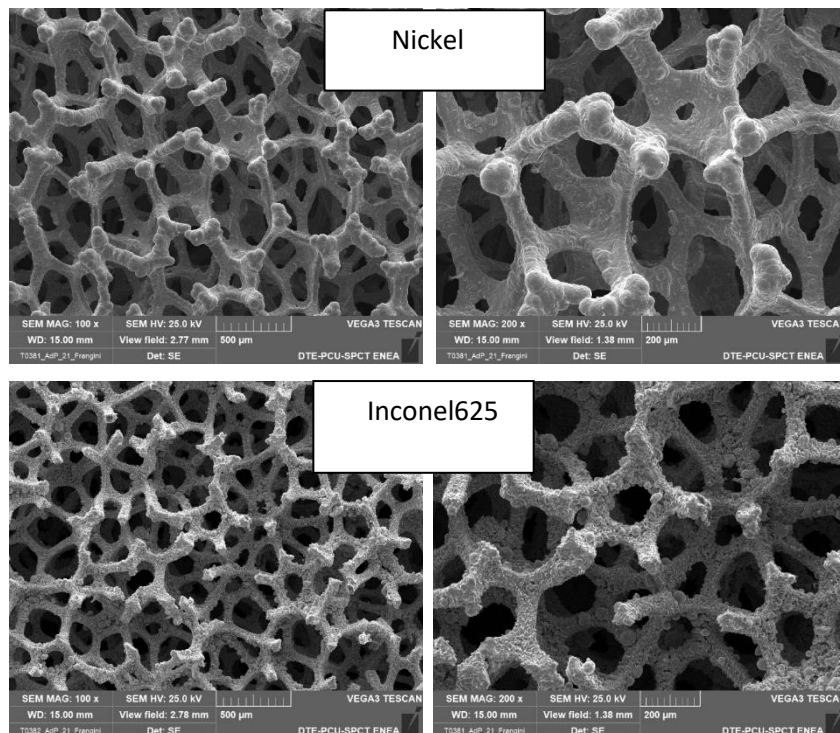


Figura 27 – Immagini SEM a due diversi ingrandimenti degli elettrodi in spugna metallica utilizzati per le prove di elettrolisi. In alto, la struttura del Nickel; in basso, la struttura dell' Inconel 625.

La figura seguente (Figura 28) riporta la struttura porosa del diffusore cilindrico in ceramica (micro-gorgogliatore) e la mappatura degli elementi principali che costituiscono la ceramica. La presenza di pori di dimensioni estremamente ridotte indica che le dimensioni delle microbolle di gas che si vengono a formare sono intorno a 100-150 μm . Il materiale appare formato da grani di allumina tenuti insieme da legante vetroso in silice (*glass-bonded alumina*).

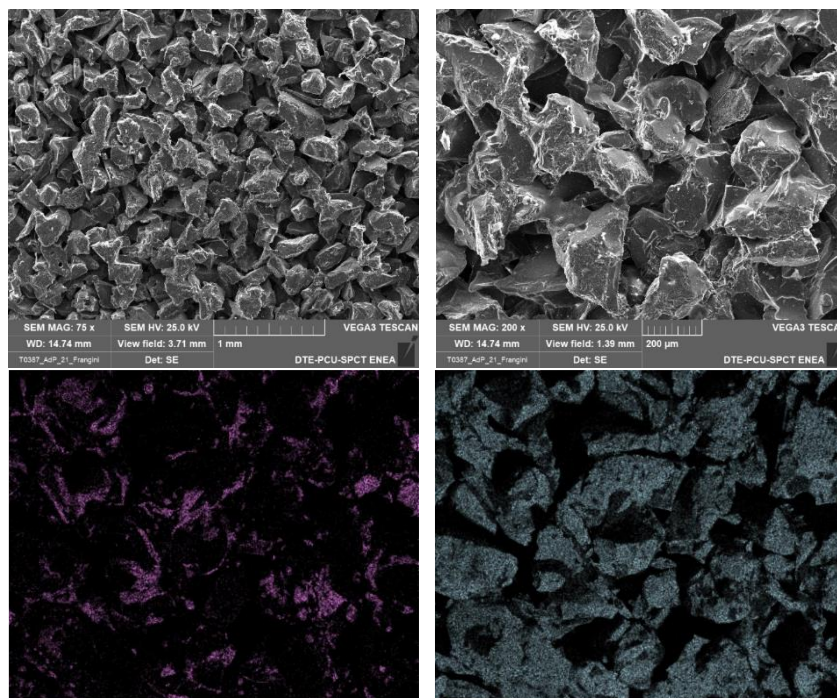


Figura 28 – Immagini SEM (sopra) e mappatura degli elementi Si e Al (sotto) del diffusore cilindrico in ceramica (micro-gorgogliatore). La dimensione media dei pori è di circa 100-150 μm.

La Figura 29 riporta le curve tensione-corrente in carbonato fuso a varie temperature comprese fra 480°C e 550°C in ambiente di CO₂+vapore. La densità di corrente riportata in ordinata in questo e nei successivi grafici è sempre riferita alla superficie elettrodica del catodo (50 cm²).

In generale, si possono individuare tre zone caratteristiche nei grafici delle curve tensione-corrente. Una prima zona, al di sotto del potenziale termodinamico di elettrolisi V_{rev} (ovvero sotto 1V), in cui la corrente rimane praticamente costante (zona priva di reazioni di elettrolisi). Una seconda regione, caratterizzata dall’inizio della reazione di elettrolisi del vapore con conseguente aumento della corrente che cresce in maniera proporzionale alla tensione applicata (zona di elettrolisi del vapore). Una terza zona oltre 1.4V, in cui il significativo aumento della pendenza suggerisce che dopo questo potenziale il ruolo della CO₂ nel carbonato fuso cambia radicalmente trasformandosi da gas inerte a gas elettro-riducibile dando luogo a formazione di CO come ulteriore prodotto di reazione (zona di co-elettrolisi CO₂-H₂O).

Per quanto riguarda l’effetto della temperatura, nella zona di co-elettrolisi (1.4-1.7V) si può osservare che la corrente aumenta regolarmente con la temperatura, mentre nella zona di elettrolisi del vapore (1.0-1.4V) la corrente ha un massimo intorno a 500°C, poi tende a diminuire per poi di nuovo aumentare oltre i 540°C. Questo effetto può essere visto meglio con l’aiuto della Figura 30, dove si riporta l’effetto del potenziale e della temperatura sul valore della corrente prodotta a 1.2V e a 1.6V, rispettivamente nella zona di elettrolisi e di co-elettrolisi. In generale, si osserva che la corrente di co-elettrolisi (a 1.6V) aumenta regolarmente con la temperatura, mentre il comportamento della corrente di elettrolisi del vapore (a 1.2V) è alquanto diverso. In questo caso, infatti, partendo da 480°C si vede che la corrente aumenta con la temperatura fino a raggiungere un massimo intorno ai 500°C. Aumentando ancora la temperatura, la corrente di elettrolisi entra in una zona dove diminuisce di un circa 20 % fino a 530°C. Oltre questa temperatura, la corrente tende ad aumentare di nuovo fino a 540°C per poi mostrare un plateau fra 540 e 550°C. Ritornando alla Figura 29, è anche interessante osservare il comportamento anomalo della corrente a 480°C e, in parte, anche a 490°C. A 480°C, l’elettrolisi del vapore richiede un potenziale minimo di 1.2V, con la corrente che rimane comunque sempre bassa rispetto a quella osservabile alle temperature successive. Inoltre, sia a 480 che a 490°C si osserva una bassa corrente di co-elettrolisi, suggerendo una drastica riduzione della reattività elettrochimica della CO₂ quando la temperatura scende sotto i 500°C.

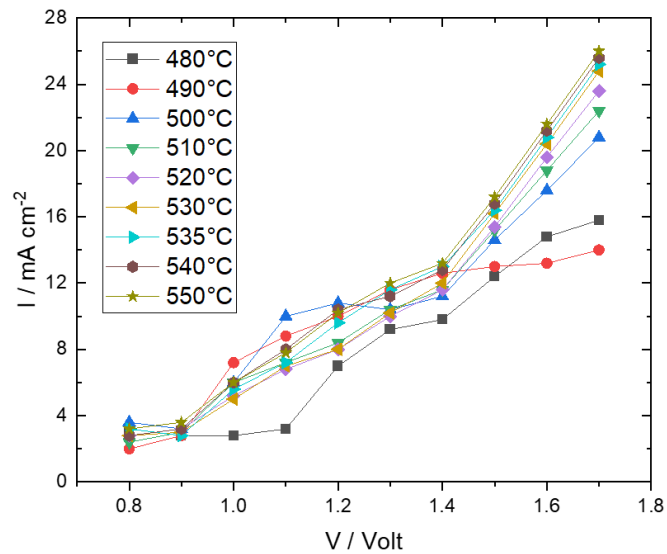


Figura 29 – Curve tensione/corrente in carbonato fuso ternario a varie temperature fra 480°C e 550°C. Flusso $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 30 + 30$ ml/ min.

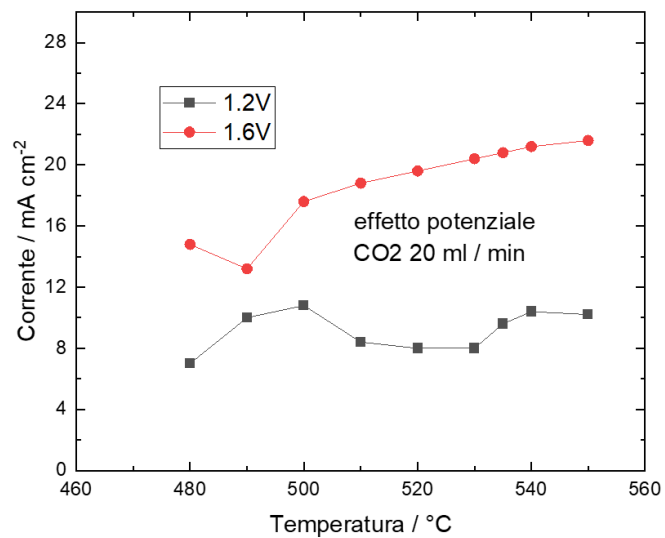


Figura 30 – Curve tensione / corrente in funzione della temperatura a due diversi valori di tensione applicata. Flusso $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 30 + 30$ ml/ min.

La Figura 31 riporta l'andamento della corrente di elettrolisi del vapore a 1.2V in funzione del tempo, a 500°C. Come si può osservare, la corrente decade di circa un 20 % nel primo minuto, ma poi rimane stabile per il restante tempo (20 minuti) indicando assenza di degradazione o corrosione dei materiali elettrodi durante il passaggio della corrente di elettrolisi.

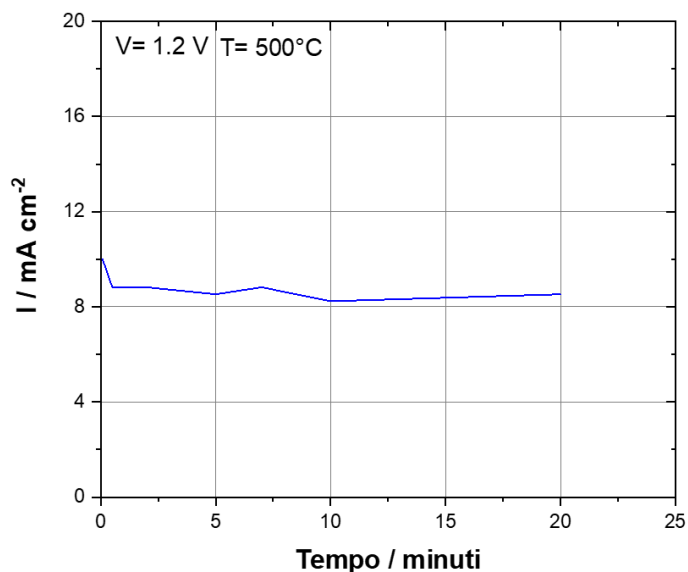


Figura 31 – Misura della corrente di elettrolisi in funzione del tempo ad una tensione applicata di 1.2V e a 500°C. Flusso CO₂ +H₂O = 30 + 30 ml/ min.

La figura successiva (Figura 32) mostra l’andamento della curva tensione/corrente a 500°C in due distinte condizioni di flusso dei gas reagenti (CO₂+H₂O=30+30 ml/min e 60+60 ml/min). Dall’ analisi del grafico, appare evidente che la velocità di flusso del gas reagenti non ha praticamente nessun effetto sulla corrente di elettrolisi sia nella zona di sola elettrolisi del vapore (1.1V-1.4V) sia nella zona di co-elettrolisi (V>1.4V). Questo indica che nelle condizioni di cella l’equilibrio gas-liquido è talmente veloce che il flusso dei gas non influenza la concentrazione dei reagenti al catodo e di conseguenza la produzione di idrogeno o la co-produzione di idrogeno e monossido di carbonio (syngas).

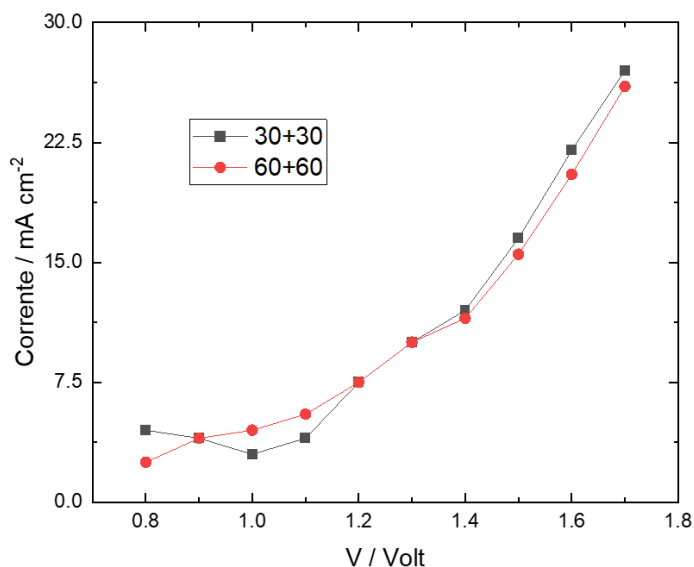


Figura 32 – Curve tensione / corrente a 500°C in due diverse condizioni di flusso dei gas reagenti CO₂+H₂O, in ml/ min.

Come riportato in precedenti studi [15], l’effetto anomalo della temperatura sull’ elettrolisi del vapore come già descritto nella Figura 30, può essere spiegato ipotizzando che il meccanismo di formazione dell’idrogeno nei carbonati cambi nell’ intervallo di temperature analizzato. Va considerato, infatti, che nei carbonati, lo ione idrogeno, che si scarica al catodo non si trova libero come protone, ma è presente sotto forma di ione bicarbonato oppure di ione idrossido. A temperature inferiori a 500-510°C, la specie protonata stabile è lo

ione bicarbonato che quindi è la specie che si scarica preferenzialmente al catodo, mentre a temperature superiori il bicarbonato diventa instabile trasformandosi in ione idrossido. Di conseguenza, a partire da 510°C la produzione di idrogeno avviene attraverso un sempre crescente coinvolgimento dello ione idrossido nel meccanismo di reazione. Le reazioni di formazione dell'idrogeno nei due casi possono essere riassunte come segue:

meccanismo a bicarbonato (480-510°C):



meccanismo a idrossido (>510°C):



L'efficienza faradica del processo è stata stimata raccogliendo ed analizzando il gas prodotto dalla reazione catodica a 500°C e a 1.3Volt ovvero in corrispondenza del potenziale termoneutro. L'efficienza (η) del processo è stimabile mediante la seguente equazione:

$$\eta = \frac{\text{volume di idrogeno prodotto}}{\text{volume di idrogeno calcolato}} \quad (19)$$

Il volume di idrogeno calcolato è determinabile applicando le leggi di Faraday sull'elettrolisi, ipotizzando che la corrente di elettrolisi venga utilizzata solo per produrre idrogeno (assenza di reazioni secondarie) ovvero:

$$n = I \Delta t / zF \quad (20)$$

dove n = numero di moli prodotte; I = corrente (Ampere); Δt = tempo (secondi); z =valenza degli ioni ovvero numero di cariche trasferite per ione; F = costante di Faraday pari a 96486 Coulomb.

Il volume occupato dall'idrogeno è stato quindi calcolato assumendo che il comportamento di H_2 sia quello di un gas ideale in condizioni standard (1 mole=22400 ml).

Sperimentalmente, a $V=1.3$ Volt è stata misurata una corrente totale di 260 mA alla quale va sottratta circa 60 mA di corrente di fondo. Pertanto la corrente netta di elettrolisi è stata di 200 mA. In un minuto vengono quindi prodotte teoricamente $6 \cdot 10^{-5}$ moli corrispondenti ad un volume occupato di 1.4 ml. Il gas è stato raccolto nella gas bag (600 ml) in tre minuti e mezzo. Ciò corrisponde ad un volume calcolato di 4.9 ml.

Il cromatogramma riportato in Figura 33 mostra solo la presenza di H_2 e CO_2 . L'assenza di monossido di carbonio può essere spiegata considerando che in questa configurazione di cella il contatto fra gas catodico prodotto e l'elettrodo di nickel (ottimo catalizzatore per la reazione di reverse gas shift: $H_2+CO_2=H_2O+CO$) è insignificante a differenza di quanto avviene in una classica cella a combustibile a carbonati fusi dove i tempi di contatto sono lunghi e la reazione di reverse gas shift procede rapidamente all'interno della struttura porosa dell'elettrodo potendo raggiungere anche conversioni di equilibrio. Nel presente caso, infatti, i prodotti di reazione, appena formati, si staccano subito dall'elettrodo e quindi la formazione di CO è probabilmente inibita a causa di una mancata azione dell'elettrodo/catalizzatore.

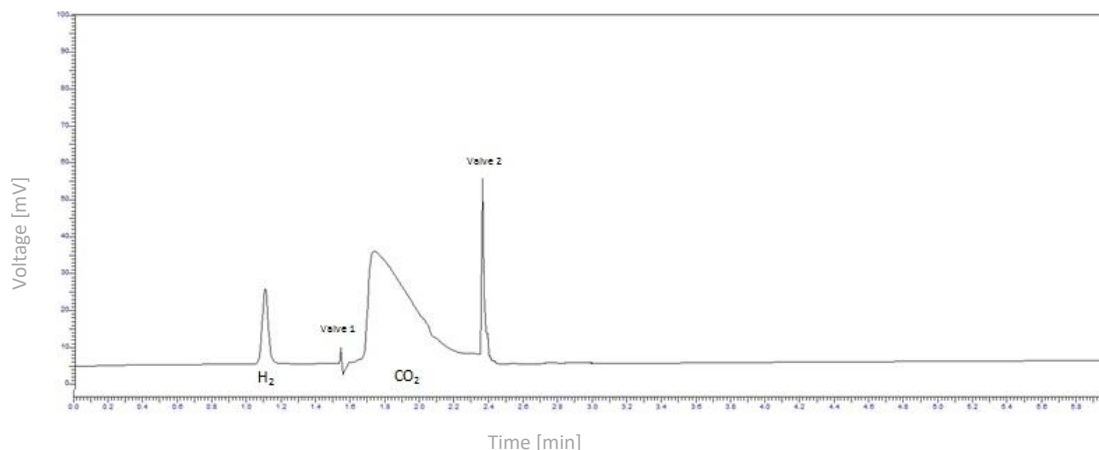


Figura 33 – Gas-cromatogramma del gas di reazione catodico raccolto a 500°C a 1.3V (potenziale termoneutro) con una gas bag.

La concentrazione misurata di idrogeno è pari a 0.7 %. Questa concentrazione corrisponde ad un volume occupato di circa 4.2 ml. L'efficienza del processo è pertanto: $\eta = 4.2 / 4.9 = 86 \%$.

È possibile che il dato di efficienza sia influenzato da probabili reazioni di corrosione dell'anodo e da processi di ricombinazione di H₂ e O₂ che non si possono escludere considerando che i due compartimenti non sono perfettamente separati nella cella sperimentale. Questo dato di efficienza tuttavia è sufficiente per indicare che un processo elettrolitico a carbonati fusi può essere utilizzato per produrre idrogeno puro con elevata efficienza in condizioni di potenziale termoneutro e di temperature intorno a 500°C.

A completamento degli studi condotti, al termine delle prove di elettrolisi, il flusso di vapore è stato interrotto, mantenendo però costante il flusso della CO₂. Questo al fine di rimuovere la presenza di acqua dal sale e osservare l'effetto della disidratazione sulla corrente. La Figura 34 riporta le curve tensione-corrente dopo 3h di disidratazione, a 500°C. In generale, si osserva una graduale diminuzione della corrente sia nella zona di elettrolisi del solo vapore (1.1V-1.4V) sia nella zona di co-elettrolisi (V>1.4V). Una significativa diminuzione di corrente si osserva nella zona di elettrolisi, mentre la diminuzione della corrente nella zona di co-elettrolisi appare semplicemente dovuta ad un minor contributo della reazione di formazione dell'idrogeno alla corrente totale. Il processo di completa rimozione di acqua tramite flussaggio di CO₂ è notoriamente lento richiedendo molte ore di trattamento (circa 10-20 ore). Una disidratazione molto più veloce si otterrebbe con CO in quanto il potere disidratante di quest'ultimo è circa 1000 volte superiore a quello della CO₂ [16]. In ogni caso, anche se la disidratazione non è completa in 3h, il grafico è utile nel mostrare ancor più chiaramente che la CO₂ diventa elettrochimicamente attiva a partire da 1.4V.

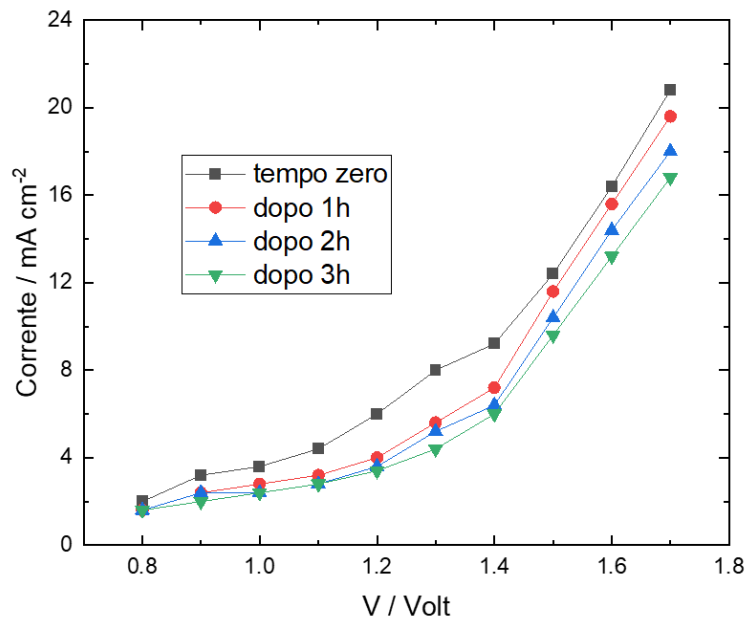


Figura 34 – Corrente di elettrolisi misurata a 500°C durante disidratazione del sale per 3h. Flusso CO₂ = 30 ml/min.

In definitiva, i risultati della sperimentazione forniscono chiare indicazioni su come condurre l'elettrolisi nei carbonati quando lo scopo sia di massimizzare la produzione di idrogeno puro. In particolare, l'elettrolisi dovrebbe essere condotta in una finestra di potenziale compresa fra 1.1V e 1.4V ovvero appare opportuno condurre l'elettrolisi controllando il potenziale piuttosto che la corrente, sebbene quest'ultima prassi sia molto più comune nei processi industriali. Poiché la reattività elettrochimica della CO₂ diminuisce rapidamente sotto i 500°C, anche la temperatura di processo dovrebbe essere attentamente controllata e possibilmente mantenuta quanto più possibile nell'intervallo 490-500°C. Il tempo di contatto ovvero la velocità di flusso dei gas di reazione nella cella di elettrolisi appare un altro parametro fondamentale per il controllo della purezza dell'idrogeno prodotto, sebbene questo argomento richieda uno studio più approfondito di quanto si sia potuto fare in questa sede.

3 Conclusioni

4.1 conclusioni elettrolisi ad alta temperatura

Le due campagne sperimentali portate avanti nella presente linea di attività hanno messo in evidenza come l'elettrolisi ad alta temperatura in carbonati fusi abbia delle potenzialità nel panorama della decarbonizzazione tramite stoccaggio dell'energia.

In particolare, la campagna sperimentale di lunga durata ha permesso di raccogliere dati significativi per quanto riguarda la fattibilità di operare un dispositivo MCEC in condizioni rilevanti di funzionamento per circa 1000 ore. I risultati del test hanno messo in evidenza come le performance elettrochimiche siano stabili nel tempo raggiungendo l'ottimo intorno alle 400 ore sotto carico e come la produzione di idrogeno sia rimasta costante durante le 1000 ore di test. I risultati hanno anche mostrato come la produzione di CO avvenga esclusivamente per via chimica all'interno del *fuel electrode* e che può essere fortemente inibita da una riduzione dei siti attivi probabilmente dovuta a delle parziali riossidazioni causate dall'alto contenuto di vapore in ingresso all'elettrodo.

Nella seconda campagna sperimentale, invece, si è investigata l'applicazione di una MCEC integrata con uno SMR in un sito di raffinazione reale. I risultati hanno mostrato che è possibile fare un retrofit dell'impianto esistente aumentando la resa di H₂ del reformer e riducendo le emissioni di gas serra dovute alla combustione dell'*off gas* per fornire potenza termica al reattore di reforming.

4.2 Conclusioni elettrolisi a bassa temperatura

Le attività svolte durante il terzo anno del progetto hanno permesso di realizzare un prototipo di cella di elettrolisi. La cella elettrolitica è stata utilizzata per lo svolgimento di una campagna di prove sperimentali allo scopo di definire le migliori condizioni operative per la produzione elettrolitica di idrogeno puro in carbonato fuso a temperature significativamente più basse di quelle tradizionalmente utilizzate nella tecnologia delle celle a combustibile a carbonati fusi.

I risultati ottenuti possono essere riassunti come segue:

- La produzione di idrogeno puro tramite elettrolisi in carbonati fusi è fattibile purché si operi in un ristretto intervallo di potenziale e precisamente fra 1.1 V e 1.4 V e possibilmente a temperature non superiori a 490-500°C.
- Il tempo di contatto appare un parametro decisivo in quanto lunghi tempi di contatto dei gas catodici con l'elettrodo di nickel favoriscono la formazione di CO attraverso la reazione di Reverse Gas Shift.
- Sopra i 500°C e a potenziali superiori a 1.4 V intervengono nel processo inevitabili reazioni aggiuntive di elettrolisi dovute alla CO₂. In tali condizioni di co-elettrolisi, si ha preferenzialmente formazione di miscele idrogeno-monossido di carbonio (syngas) piuttosto che di idrogeno puro.
- La velocità di produzione di idrogeno nella zona di sola elettrolisi del vapore (1.1 V – 1.4 V) ha un massimo intorno a 500-510°C per poi decrescere e risalire di nuovo dopo i 540°C.
- Dall'analisi dei gas prodotti dalla reazione, il processo di produzione di idrogeno nella zona di elettrolisi del solo vapore (1.3 V) avviene con efficienza di corrente elevata, stimabile intorno all'86 %.
- Titanio e lega Inco625 appaiono sufficientemente resistenti alla corrosione da carbonati fusi nelle condizioni operative scelte, mentre la lega ferro-alluminio mostra segni di deterioramento da corrosione, seppure a livelli che appaiono accettabili.

In conclusione, appare possibile produrre idrogeno puro in carbonati fusi, in particolare sotto determinate condizioni di temperatura e attraverso una opportuna progettazione della cella elettrolitica e dei flussi dei gas al fine di ridurre al minimo i tempi di contatto fra elettrodo e gas catodici prodotti.

Riferimenti bibliografici

1. M. Spinelli, M.C. Romano, et al. "Application of molten carbonate fuel cells in cement plants for CO₂ capture and clean power generation", *Energy Proc*, 63 (2014), 6517–6526.
2. G. Rinaldi, D. McLarty, J. Brouwer, A. Lanzini, and M. Santarelli, "Study of CO₂ recovery in a carbonate fuel cell tri-generation plant", *J. Power Sour.*, 284 (2015), 16–26.
3. U. Desideri, S. Proietti, G. Cinti, P. Sdringola, and P. Rossi, "Analysis of pollutant emissions from cogeneration and district heating systems aimed to a feasibility study of MCFC technology for carbon dioxide separation as retrofitting of existing plants" *Int. J. Greenh. Gas Control*. 5 (2011), 1663–1673.
4. U. Desideri, S. Proietti, P. Sdringola, G. Cinti, and F. Curbis, "MCFC-based CO₂ capture system for small scale CHP plants", *Int. J. Hydrog. Energy*, 37 (2012), 19295–19303.
5. M. Della Pietra, M. Santarelli, S. Stendardo, S. McPhail, J. P. Perez-Trujillo and F. Elizalde-Blancas, "Integration of a calcium looping process (CaL) to molten carbonate fuel cells (MCFCs), as carbon concentration system: first findings", *J. CO₂ Util.*, 25 (2018), 14-21.
6. A. De Silvestri, S. Stendardo, M. Della Pietra, and D. Borello, "Decarbonizing cement plants via a fully integrated calcium looping-molten carbonate fuel cell process: assessment of a model for fuel cell performance predictions under different operating conditions". *Int. J. Hydrog. Energy*. 46 (2021), 14988-15007.
7. A. Monforti Ferrario, F. Santoni, M. Della Pietra, M. Rossi, N. Piacente, G. Comodi, L. Simonetti, "A System Integration Analysis of a Molten Carbonate Electrolysis Cell as an Off-Gas Recovery System in a Steam-Reforming Process of an Oil Refinery" *Front. Energy Res*. 9 (2021), 1-19.
8. MiSe_Piano Nazionale Integrato per l'energia ed il clima- Dicembre 2019- https://www.mise.gov.it/images/stories/documenti/PNIEC_finale_17012020.pdf.

9. Mise, Strategia Nazionale Idrogeno Linee Guida Preliminari, [http://www.mise.gov.it/images/stories/documenti/Strategia Nazionale Idrogeno Linee guida pr eliminare nov20.pdf](http://www.mise.gov.it/images/stories/documenti/Strategia_Nazionale_Idrogeno_Linee_guida_pr_eliminari_nov20.pdf).
10. IRENA, 2019, Power-to-Hydrogen Innovation. [https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2019/Sep/IRENA Power-to Hydrogen Innovation 2019.pdf](https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2019/Sep/IRENA_Power-to-Hydrogen_Innovation_2019.pdf).
11. G. Comodi, M. Renzi, and M. Rossi, "Energy efficiency improvement in oil refineries through flare gas recovery technique to meet the emission trading targets", *Energy*, 109 (2016), 1–12.
12. A. Godula-Jopek, "Hydrogen Production: by Electrolysis", Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2015.
13. A. Hauch, R. Küngas, P. Blennow, A.B. Hansen, J.B. Hansen, B.V. Mathiesen, M.B. Mogensen, "Recent Advances in Solid Oxide Cell Technology for Electrolysis", *Science*, 370 (2020), 6118.
14. L. Hu, G. Lindbergh, C. Lagergren, "Performance and Durability of the Molten Carbonate Electrolysis Cell and the Reversible Molten Carbonate Fuel Cell", *J. Phys. Chem. C.*, (2016), 1-27.
15. S. Frangini, C. Felici, P. Tarquini, "A Novel Process for Solar Hydrogen Production based on Water Electrolysis in Alkali Molten Carbonates", *ECS Transactions*, 22 (2014), 13-25.
16. P.K. Lorenz, G.J. Janz, "Electrolysis of Molten Carbonates: Anodic and Cathodic Gas-evolving Reactions", *Electrochimica Acta*, 15 (1970), 1025-1035.